



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y
Nanoquímica

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

**ESTUDIO DE MATERIALES BASADOS EN GRAFENO PARA
SU USO EN BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE**

***STUDY OF GRAPHENE-BASED MATERIALS FOR USE IN LITHIUM-
SULFUR BATTERIES***

Doctorado en Química Fina

Directores:

Dr. Julián Morales Palomino

Dr. Álvaro Caballero Amores

Memoria de Tesis Doctoral presentada por:

ALMUDENA BENÍTEZ DE LA TORRE

Para aspirar al grado de “Doctora por la Universidad de Córdoba”

Córdoba, septiembre de 2018

TITULO: *Estudio de materiales basados en grafeno para su uso en baterías de litio-azufre*

AUTOR: *Almudena Benítez de la Torre*

© Edita: UCOPress. 2018
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

[https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/
ucopress@uco.es](https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es)



TÍTULO DE LA TESIS:

ESTUDIO DE MATERIALES BASADOS EN GRAFENO PARA SU USO EN BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE

“STUDY OF GRAPHENE-BASED MATERIALS FOR USE IN LITHIUM-SULFUR BATTERIES”

DOCTORANDO/A: Almudena Benítez de la Torre

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

Dña. Almudena Benítez de la Torre (Licenciada en Química) ha llevado a cabo con éxito el desarrollo de la Tesis Doctoral ***“Estudio de materiales basados en grafeno para su uso en baterías de Litio-Azufre”***, bajo la dirección de los doctores abajo firmantes en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química.

La doctoranda ha experimentado una formación continua tanto en la práctica experimental como en la discusión de los resultados obtenidos. Los objetivos marcados tanto en el plan de investigación (Proyecto de Tesis Doctoral) como en el plan de formación (dentro del Programa de Doctorado en Química Fina) se han cumplido de manera sobresaliente, obteniendo resultados relevantes que han dado lugar a la publicación de cuatro artículos científicos en revistas

internacionales de prestigio (más uno adicional en preparación) y comunicaciones en congresos y reuniones científicas (12). En base a esta producción y a la normativa reguladora de los estudios de Doctorado, la Tesis Doctoral se presenta en la modalidad de Compendio de Publicaciones.

Adicionalmente, como complemento a su formación investigadora, la Lcda. Benítez de la Torre realizó una estancia investigadora en un laboratorio de una institución europea de prestigio; Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, Università di Ferrara (Italia).

En nuestra opinión, la memoria que se presenta reúne los requisitos necesarios para optar al grado de Doctor (con mención internacional) por la Universidad de Córdoba.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 04 de septiembre de 2018

Firma de los directores



Fdo.: Julián Morales Palomino Fdo.: Álvaro Caballero Amores

“Debemos tener perseverancia y, sobre todo, confianza en nosotros mismos”

Marie Curie

“No debemos tener miedo a equivocarnos, hasta los planetas chocan y del caos nacen las estrellas”

“Un día sin reír es un día perdido”

Charles Chaplin

Agradecimientos

Quiero comenzar dando las gracias a mis directores de Tesis, al Dr. Julián Morales (Catedrático de Universidad) y al Dr. Álvaro Caballero (Profesor Titular), no sólo por darme la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral, sino también por acompañarme en este camino, ayudándome a crecer personal y profesionalmente. A ambos mi más sincero agradecimiento por vuestra dedicación en este trabajo, por permitirme aprender de vuestro amor a la investigación y a la enseñanza y, sobre todo por la confianza depositada en mí durante estos años.

En segundo lugar, quiero agradecer al Dr. Jusef Hassoun (Profesor de la Universidad de Ferrara) por enseñarme y motivarme día a día, por implicarse al máximo en la investigación que pude desarrollar en su grupo de Electroquímica y por valorar siempre mi trabajo y esfuerzo. Ese 'Brava' me sacaba mi mejor sonrisa. Por supuesto, también agradecer al resto de componentes del departamento, en especial a: Daniele Di Lecce, Vittorio Marangón, Giulia Gasparro, Vincenzo Gancitano, ShuangYing y Daniele Campanella. Gracias por hacerme sentir como en casa.

Por supuesto, extendo mi agradecimiento a todos los profesores del departamento de Química Inorgánica con los que año tras año hemos compartido cenas de Navidad, comidas de Feria, celebraciones de Tesis y demás eventos; gracias por tener siempre una palabra agradable hacia mí: Julia Barrios, M^a Ángeles Ulibarri, Cristi, Ivana, Carlos Pérez, Jesús Santos, José María, Lourdes, Mercedes, Fabiano, José Luis Tirado, Pedro Lavela, Ricardo, Gregorio y en especial a Luis Sánchez y Manolo Cruz quienes en la línea de materiales de construcción iniciaron mi curiosidad por la

Agradecimientos

investigación y me hicieron sentir como un miembro más del departamento, dejando atrás mi rol de estudiante en Química. Muchas gracias a todos.

En estos años de aprendizaje he tenido el placer de colaborar con otros grupos de investigación de la Universidad de Córdoba, siempre dispuestos a enseñarme y compartir; Químico-Físicos, Agrónomos, Ingenieros y Orgánicos habéis sido piezas clave para el desarrollo de este trabajo. Sería imposible nombraros a todos, porque necesitaría muchas páginas; ¡Tenéis un equipazo! Gracias por dejarme formar parte de él.

Agradecer al personal de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba y al Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), dirigido por D. Francisco Romero, donde he podido realizar muchas síntesis de materiales y su caracterización. Al Catedrático D. Enrique Rodríguez Castellón de la Universidad de Málaga, y también al Profesor D. Jesús Canales Vázquez, de la Universidad de Castilla La Mancha.

No puedo olvidarme de M^a Carmen Mohedano y José Espino quienes siempre están ahí para facilitar el trabajo de todos, ayudando, dando ideas, reparando y facilitando las jornadas de trabajo. ¡Muchas Gracias! Aprovecho para agradecer a todo el personal del edificio Marie Curie, a sus conserjes y personal de limpieza por el interés que han mostrado en mi; sus charlas amenizan las tardes y se aprende de ellas.

A las distintas instituciones que han hecho posible la financiación de este trabajo: Junta de Andalucía (Grupo FQM-175), Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyectos: MAT2014-55907-R y MAT2017-87541-R) y a la ayuda predoctoral concedida por el MINECO en

el año 2015 (BES-2015-071519). A la empresa *Grabat Energy* por confiar en mi y permitirme formar parte de su grupo de profesionales.

En esta etapa, he conocido a bellísimas personas que me han aportado valores, ánimos, alegrías y risas en todo momento. Siempre he contado con esa mano amiga que me ha ayudado cuando lo he necesitado. Algunos siguen estando aquí, otros se han ido marchando y otros vendrán en mi lugar. Pero absolutamente todos habéis dejado una huella imborrable de vuestro paso. Primeramente, echando la vista atrás recordar de quienes he aprendido cuando yo era la última de la cola: Rafa Trócoli y M^a Ángeles, Chari y Arrebola, Isa Mármol y Rafa Sugránéz, Pepi, Carlos y Óscar; con vosotros tuve la primera toma de contacto durante mi beca de colaboración aprendiendo a manejarme sólo por el laboratorio, superando el nerviosismo de enfrentarme por primera vez a equipos nuevos y pudiendo presenciar los logros, tan merecidos, de cada uno de vosotros. Jose Balbuena, entramos prácticamente a la vez en el grupo FQM-175 y aún seguimos literalmente codo con codo. Uno de mis grandes apoyos, a quien le puedo contar todo y cuya opinión y recomendaciones tengo en cuenta dentro y fuera del `cuartichí'; muchos éxitos en la vida. Noelia, hace ya 12 años que te conozco, hemos compartido aula durante la carrera y formado equipo durante el máster, pero fue realmente durante los años de tesis cuando más he podido aprender de ti, hasta el punto de que has llegado a ser mi primera jefa; enhorabuena por tu evolución. Rafa Pérez, quien empezó con nosotros demasiado prudente, resultando a veces complejo comprenderte con tu exquisito vocabulario, pero ahora ya estás hecho a nosotros y nosotros a ti; gracias por todos los favores. Adrián Pastor, la energía que derrochas no la quema ni los partidos de fútbol ni las voces haciendo <El bicho>, hablar contigo

Agradecimientos

siempre es un cambio de aires; mucho ánimo en tu tesis. Fernando Luna, ese chico inquieto que habla a voces, pero al que realmente si falta un día se le echa de menos. Valórate de verdad porque eres un encanto. Mi Celi, C. Hernández-Rentero, mi compañera de congresos, de confesiones y de risas. Una charla contigo sirve para olvidarse de cualquier problema; lograrás lo que te propongas porque eres una crack. Kleesito, que te puedo decir a ti `mi arma´, sin lugar a duda si alguien sabe sacar una risa verdadera en mi, ese eres tú, el mejor profesor de inglés y chico latino. Marta Cabello, lo empezamos juntas, lo sufrimos juntas y es el momento de disfrutar la recompensa. Karima, mi chica argelina y amiga. Pilar Diaz, siempre recordaré esos viajes a Madrid y esas cañas que nos alegraban los días. Rubén, ese buen fichaje madrileño-montillano. Marina López (UAL) y Bárbara, mis amigas ferrarenses. Quiero extender este agradecimiento al resto de doctores y becarios del departamento; así como a las personas que hicieron su estancia aquí y, por supuesto a los estudiantes a los que he podido enseñar e iniciar en la investigación. Gracias a todos por los buenos gestos que siempre he recibido de vosotros: Candela, Maika, M^a José, Naci, Carmen, José Ramón, Dani, Saúl, Rocío, Tesio, Soumeya, Abir, Fredy, Marcos, Juanlu, Isabel, Sergio, Sandra, Javi y Ángel.

A mis amigas de siempre: Laura, Maribel, Marta, Cris, Paula, Violeta y Cristina; y también a sus respectivas parejas. Chicas realmente es una suerte teneros en mi vida. Tengo la gran suerte de haberos conocido y de poder rodearme de unas personas tan sabias, cultas, guapas y elegantes. Valéis mucho, os quiero pequeñas.

Mi agradecimiento más efusivo a toda mi familia, en especial a mi **madre** quien me aguanta más que nadie, una mujer fuerte y comprometida con los demás que siempre está ahí para todo. Hermanita

desde peque he sentido admiración por ti, eres la mejor hermana del mundo. A mi hermana y mi cuñado, **Victoria** y **Alberto**, gracias por apoyarme en todo momento y por devolver la alegría a esta familia cuando en 2016 nació mi hombrecito, nuestro **Rubén**. Sobri tú ni te das cuenta ahora, pero una tarde jugando contigo en el parque me divierte más a mi que a ti y me hace desconectar al 100 % de todo. Os quiero con locura a los 4.

Esta Tesis te la dedico muy especialmente a ti **papá**, a la persona que más ha confiado en mí y más orgulloso se ha sentido siempre de mis logros en el ámbito académico. Ojalá pudiera devolver el tiempo para verte de nuevo, darte un abrazo y nunca soltarte. Comprendo que llegó tu tiempo, pero ha sido el golpe más duro de mi vida. Sabes que vives dentro de mi y yo siento que día a día sigues protegiendo a `tu chica´ desde la distancia. Cuando me toque partir espero verte allí; mientras me conformaré con imaginarte en cada luna llena. Te quiero.

Finalmente, gracias a todos los Amaro-Gahete por preocuparse tanto de mi en esta etapa y por alegrarse de cada meta que alcanzaba. Y por supuesto, gracias a ti **Juan**, a mi compañero de viaje, de ilusiones y de vida. Sin ti no hubiera podido entregar a tiempo esta Tesis. Cada tarde de consejos, cada vez que me has consolado, ayudado y calmado. No tengo palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mi... nunca olvidaré cada viaje a Ferrara (que no han sido pocos), ni los días de 12 horas en el laboratorio preparando materiales, ni tu paciencia conmigo. Eres el pilar fundamental que me mantiene en pie; crees en mí hasta cuando yo estoy a punto de derrumbarme y me levantas haciéndome sentir que puedo con todo. Contigo puedo ser tal y como soy en todo. Muchas gracias por estar ahí siempre y por quererme tanto. Te quiero infinitísimo Juan.

Contents

Preámbulo	I
Preamble	VII
Capítulo 1 <i>Introducción</i>	1
1.1. Baterías para almacenamiento de energía	4
1.1.1. Fundamento de una batería	5
1.1.2. Antecedentes	8
1.1.3. Baterías Litio-ión frente Baterías Litio-Azufre	13
1.2. Baterías Litio-Azufre	15
1.2.1. Progreso de las baterías Litio-Azufre	16
1.2.2. Fundamento de las baterías Litio-Azufre	19
1.2.3. Limitaciones de las baterías Litio-Azufre	24
1.2.4. Estudios en baterías Litio-Azufre	29
1.2.4.1. Materiales anódicos	29
1.2.4.2. Electrolitos	32
1.2.4.3. Separadores	50
1.2.4.4. Colectores de corriente	53
1.2.4.5. Materiales catódicos	54
1.3. Materiales catódicos basados en grafeno para baterías de Litio-Azufre	63
1.3.1. Desarrollo de materiales basados en Grafeno	63
1.3.2. Principales métodos de síntesis de Grafeno	66
1.3.2.1. Métodos de preparación de Grafeno 2D	68
1.3.2.2. Métodos de preparación de Grafeno 3D	69
1.3.3. Sistemas de almacenamiento de energía basados en Grafeno tridimensionales	72

1.3.4. Estrategias para el uso de Grafeno en el cátodo de las baterías Litio-Azufre.....	76
1.3.4.1. Grafeno recubierto de azufre	77
1.3.4.2. Impregnación de S elemental en la matriz de grafeno	78
1.3.4.3. Partículas de azufre envueltas en grafeno	79
1.3.4.4. Azufre capturado en hidrogel de grafeno.....	80
1.3.4.5. Papel de grafeno/azufre auto-soportado.....	81
1.4. Materiales catódicos basados en carbones activados para baterías Litio-Azufre.....	83
1.4.1. Desarrollo de carbones activados	83
1.4.2. Principales métodos de preparación de carbones activados	85
1.4.2.1. Activación física (térmica)	86
1.4.2.2. Activación química.....	86
1.4.3. Uso de carbones activados en baterías de Litio-Azufre	87
1.5. Materiales anódicos alternativos para baterías de Litio-Azufre ..	91
1.5.1. Desarrollo de Materiales anódicos alternativos al Litio metálico.....	92
1.5.1.1. Ánodos basados en carbón.....	93
1.5.1.2. Ánodos basados en silicio.....	94
1.5.1.3. Ánodos basados en estaño.....	96
1.5.1.4. Ánodos basados en otras aleaciones	97
1.6. Referencias.....	99
Capítulo 2 <i>Objetivos e Hipótesis</i>	123
2.1. Marco y contexto	125
2.2. Justificación.....	126
2.3. Objetivos	128
Chapter 2 <i>Objectives & Hypotheses</i>	141
2.1. Framework & context.....	143
2.2. Justification	144

2.3. Objetivos	146
Capítulo 3 <i>Materiales y Métodos</i>	159
3.1. Preparación de muestras.....	162
3.1.1. Síntesis de óxido grafitico	163
3.1.2. Síntesis de grafenos tridimensionales	165
3.1.3. Síntesis de carbón activado procedente de biomasa	169
3.1.4. Síntesis de materiales catódicos	171
3.1.5. Síntesis de materiales anódicos	173
3.2. Caracterización química, estructural, textural y morfológica de las muestras.....	175
3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD).....	175
3.2.2. Espectroscopía Raman.....	178
3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	182
3.2.4. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	185
3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	193
3.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	196
3.2.7. Análisis Elemental (EA).....	198
3.2.8. Análisis Termogravimétrico (TGA)	199
3.2.9. Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX)	202
3.2.10. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	204
3.3. Preparación de los electrolitos.....	206
3.4. Preparación de los electrodos.....	208
3.5. Preparación de celdas Litio-Azufre	211
3.6. Caracterización electroquímica.....	213
3.6.1. Voltametría Cíclica (CV).....	214
3.6.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	216
3.6.3. Ciclaje galvanostático	218
3.7. Referencias.....	221
Chapter 4 <i>Results and Discussion</i>	223

4.1. A Lithium-Ion Battery using a 3 D-Array Nano-structured Graphene–Sulfur Cathode and a Silicon Oxide-Based Anode.	225
4.1.1. Introduction	226
4.1.2. Results and Discussion.....	228
4.1.3. Conclusions	245
4.1.4. Experimental.....	246
4.1.5. References.....	252
Appendix I: Supplementary Information	255
Appendix II: Selected properties of Li/S cells made from different 3D graphene nanosheets	264
4.2. Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution.....	267
4.2.1. Introduction	268
4.2.2. Experimental.....	272
4.2.3. Results and Discussion.....	278
4.2.4. Conclusions	294
4.2.5. References.....	296
Appendix III: Selected properties of Li/S cells made from different N-doped graphene nanosheets.....	305
4.3. The role of current collector in enabling the high performance of Li/S battery.....	309
4.3.1. Introduction	310
4.3.2. Experimental.....	312
4.3.3. Results and Discussion.....	314
4.3.4. Conclusions	325
4.3.5. References.....	326
Appendix IV: A comparative study of Al and C paper substrates as current collectors for Li/S batteries.....	328
4.4. Physical activation of graphene: an effective, simple and clean procedure for obtaining microporous graphene for high-performance Li/S batteries	337

4.4.1. Introduction	338
4.4.2. Experimental	341
4.4.3. Results and discussion	345
4.4.4. Conclusions	360
4.4.5. References	361
Appendix V: Supplementary Information	367
4.5. Almond Shell as a Microporous Carbon Source for Sustainable Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries	371
4.5.1. Introduction	372
4.5.2. Experimental	377
4.5.3. Results and Discussion	381
4.5.4. Conclusions	395
4.5.5. References	396
Capítulo 5 Resumen General	403
Chapter 5 Overall Summary	417
Capítulo 6 Conclusiones Globales	431
Chapter 6 Global Conclusions	439
Anexo I Producción Científica	447
I.I: Publicaciones en Revistas Científicas	449
I.II: Comunicaciones en Reuniones Científicas	454
I.III: Movilidad	458
I.IV: Participación en Proyectos de Investigación	459

Preámbulo

Antes de la Revolución Industrial (1760-1840), las necesidades energéticas de la sociedad eran modestas. Para el calor, confiábamos en el sol y la madera seca quemada en el fuego. Para el transporte, en los músculos de los animales y en el poder del viento que impulsaba las velas de nuestras embarcaciones. Para el trabajo, se recurría a los animales para las actividades que requerían más esfuerzo físico y al uso del agua y el viento con el fin de propulsar las máquinas sencillas que molían el grano o bombeaban nuestra agua. La evolución de la máquina de vapor se fomentó durante el siglo XVIII, siendo muy importantes las mejoras incorporadas por Thomas Newcomen y James Watt. Las máquinas de vapor pronto alimentaron locomotoras, fábricas e instalaciones agrícolas. El carbón también se usó para calentar edificios y convertir hierro en acero. En 1880, el carbón impulsó una máquina de vapor unida al primer generador eléctrico del mundo. La planta de Thomas Edison en la ciudad de Nueva York proporcionó luz eléctrica por primera vez.

Desde el descubrimiento del fuego hasta la civilización moderna, la energía ha jugado un papel fundamental en la vida de las personas. Su importancia ha llegado a tal extremo que, en la sociedad actual, la disponibilidad de energía está fuertemente ligada con el bienestar, la economía, la salud y hasta con la esperanza de vida. A lo largo de los años, los combustibles fósiles han sido las fuentes de energía líderes para satisfacer nuestro creciente consumo energético mundial. En la **Figura I**, se aprecia claramente cómo la mayoría de la energía que consumimos hoy en día es de origen fósil: Petróleo, Carbón y Gas Natural. Es bien sabida la

problemática ambiental que conlleva el empleo de este tipo de combustibles, debida principalmente a su combustión, la cual genera contaminantes como los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno (NO_x) monóxido de carbono, dióxido de carbono (conocido como el gas responsable del efecto invernadero), hidrocarburos volátiles y partículas que afectan a la calidad de aire dando lugar al smog fotoquímico, hollín y lluvia ácida, y por lo tanto suponen un riesgo para la salud del ser humano, animales y plantas.

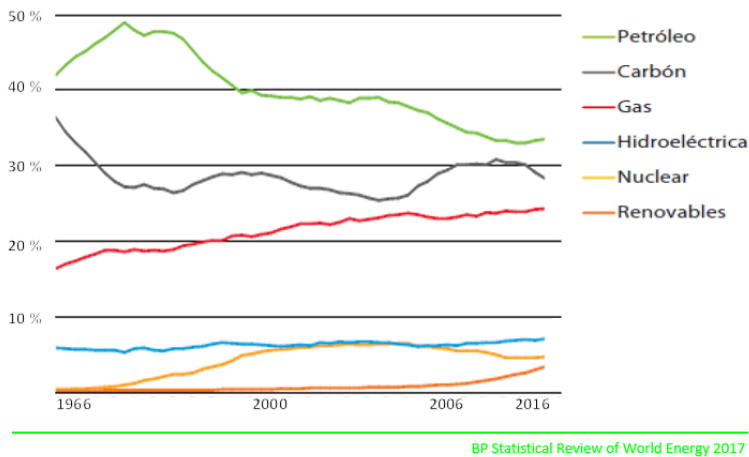


Figura I. Contribuciones al consumo de energía primaria mundial [BP Statistical Review of World Energy 2017]

Otro factor importante para tener a cuenta es que las reservas de combustibles fósiles son limitadas y tenemos que plantearnos los recursos energéticos de los que dispondrán las nuevas generaciones. Las energías renovables como solar y eólica son una solución, pero se trata de fuentes de energía intermitentes, por lo que debemos hacer generalmente uso de sistemas de almacenamiento energético para su consumo.

El sector donde más energía se consume en España es el transporte, con un 42 % para el año 2015 como puede observarse en la

Figura II. Existen diferentes modos de almacenar la energía útil para este ámbito, como son en los combustibles líquidos que usamos a diario (gasolina, diesel o gas natural comprimido), combustibles gaseosos como el H₂ que se utiliza en las celdas de combustible o mediante baterías que nos permiten convertir energía química en energía eléctrica.

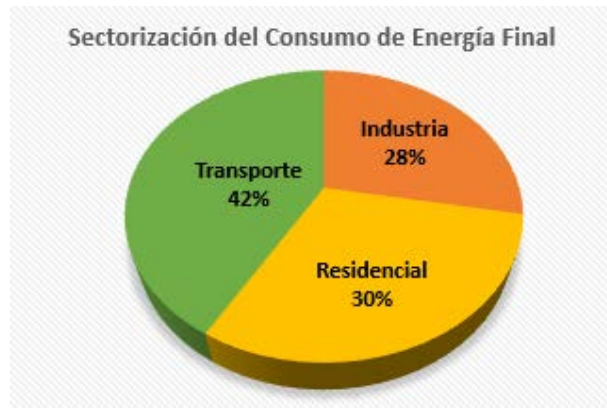


Figura II. Sectorización del consumo de energía final en España para el año 2015 [BP Statistical Review of World Energy 2017].

El continuo crecimiento de las emisiones de CO₂, sigue siendo una realidad que supone una gran preocupación. El uso eficiente de fuentes de energía renovables y el reemplazo de motores de combustión interna con motores eléctricos para el desarrollo de vehículos sostenibles, como vehículos híbridos (HEV), vehículos híbridos enchufables (PHEV) y, en última instancia, vehículos completamente eléctricos (EV), son objetivos cruciales para nuestra sociedad. Todos estos vehículos requieren una fuente de energía a bordo para alimentar el motor eléctrico. De las posibles opciones, la más adecuada que se ha encontrado son las baterías recargables, es decir, dispositivos portátiles capaces de entregar la energía química almacenada como energía eléctrica con alta eficiencia de conversión y sin emisiones gaseosas. Las baterías de litio son

particularmente atractivas a este respecto, debido al alto valor de densidad energética que poseen. Sin embargo, las prestaciones de las actuales baterías de Litio-Ión (LIB) no pueden competir con la autonomía de los vehículos convencionales basados en combustibles fósiles.

Una tecnología muy prometedora es la batería de Litio-Azufre (Li-S), sistema que funciona con un proceso electroquímico de dos electrones, liberando una capacidad específica teórica de 1675 mAh g⁻¹ y un voltaje de trabajo de 2.1 V. La densidad de energía teórica de 2600 Wh kg⁻¹, es decir, casi un orden de magnitud mayor que la de baterías LIBs convencionales. Además, el azufre es un elemento abundante en la naturaleza y, es considerado como un material benigno con el medio ambiente en comparación con los materiales utilizados en las baterías LIBs.

En esta memoria de Tesis Doctoral se presenta el desarrollo de electrodos para baterías Li-S de alto rendimiento. El estudio se ha basado principalmente en el análisis de mezclas de materiales carbonosos y azufre (C-S). Especial atención se les ha prestado a los materiales basados en grafeno, un compuesto de interés creciente en un amplio abanico de desarrollos tecnológicos. Para su síntesis se han empleado métodos solvotermales, reduciendo la complejidad de los habituales procesos industriales de fabricación de este material. Como alternativa al grafeno también se ha planteado el uso de carbones derivados de biomasa, potenciando la sostenibilidad de la batería mediante el uso de subproductos, en este caso, de la industria agroalimentaria.

Adicionalmente, en un intento de superar los problemas intrínsecos de seguridad de estas baterías, debidos al uso de litio metálico como ánodo, se han desarrollado electrodos negativos alternativos al Li.

El silicio se ha empleado como base de estos ánodos más seguros, demostrando ser una alternativa viable al litio. Esta búsqueda ha sido complementada con el estudio de electrolitos diseñados para mitigar la peligrosidad habitual de las baterías basadas en litio con solventes orgánicos. Los nuevos electrolitos estudiados, combinados con el resto de los componentes optimizados, han confirmado su potencial como sustitutos más seguros de los electrolitos comerciales inflamables.

Esta labor ha supuesto un amplio trabajo de caracterización de materiales, analizando todas las muestras y compuestos sintetizados mediante diferentes técnicas, tanto analíticas, físico-químicas, estructurales o morfológicas: difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido y transmisión, microanálisis de energía dispersiva de rayos X, análisis elemental, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía UV-visible, análisis termogravimétrico e isosterias de adsorción/desorción de nitrógeno.

La gran afinidad del azufre por los materiales carbonosos sintetizados, especialmente en el caso de los grafenos, así como la sinergia con el resto de los componentes optimizados, ha permitido desarrollar baterías Li-S con excelentes propiedades de ciclaje, altas densidades de energía, seguras, económicas y benignas con el medio ambiente.

Preamble

Before the Industrial Revolution (1760-1840), the energy needs of society were modest. For heat, we relied on the sun and dry wood burned in the fire. For transportation, in the muscles of the animals and in the power of the wind that propelled the sails of our boats. For work, animals were used for the activities that required more physical effort and the use of water and wind that propelled the simple machines that ground our grain and pumped our water. The evolution of the steam engine was promoted during the 18th century, being the adaptations of Thomas Newcomen and James Watt very important to improve it. The steam engines were soon powering locomotives, factories and agricultural facilities. Coal was also used to heat buildings and melting iron into steel. In 1880, coal powered a steam engine linked to the world's first electric generator. The Thomas Edison plant in New York City provided electricity for the first time.

From the discovery of fire to modern civilization, energy has played a fundamental role in the lives of people. Its importance has reached such an extreme that, in today's society, the availability of energy is strongly linked to well-being, economy, health and even life expectancy. Over the years, fossil fuels have been the leading energy sources to meet our growing global energy consumption. In **Figure I**, most of the energy we consume today is of fossil origin: Oil, Coal and Gas. The environmental problems associated with the use of this type of fuels, due mainly to its combustion, is well known, which generates pollutants such as sulfur oxides, nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide, carbon dioxide (known

as gas responsible for the greenhouse effect), hydrocarbons and particles that affect air quality leading to photochemical smog, soot and acid rain, and therefore pose a risk to the health of humans, animals and plants.

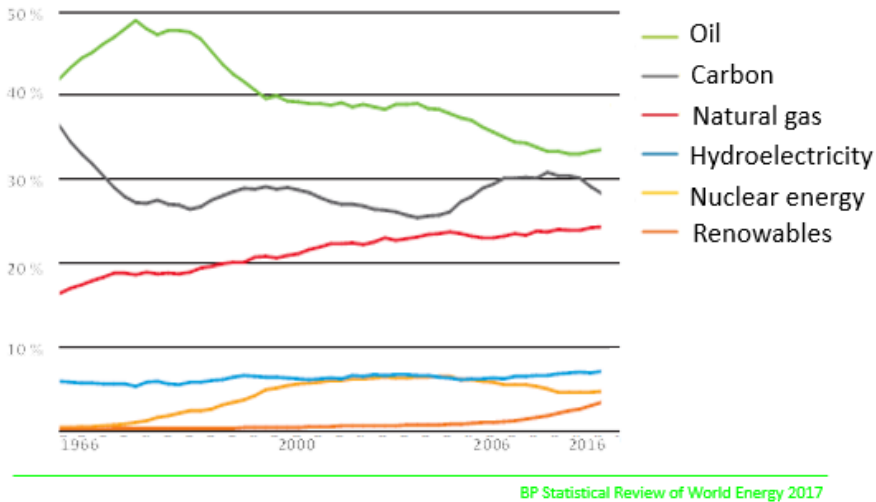


Figure I. Shares of global primary energy consumption [BP Statistical Review of World Energy 2017]

Another important factor to consider is that fossil fuels are finite, that is, they have their limit and we must consider how the new generations will sustain themselves energetically in the future. One solution is the contribution of renewable energies such as solar and wind, but it is intermittent energy sources, so we must make use of energy storage systems when it is not possible to produce directly from the renewable source.

The sector where energy is most consumed in Spain is transport, with 42 % for 2015 as can be seen in **Figure II**. There are different ways of storing useful energy for this area, such as in the liquid fuels we use daily (gasoline or compressed natural gas), gaseous fuels such as H₂ that is used

in fuel cells or by electrochemical cells that allow us to store chemical energy to later convert it into electrical energy.

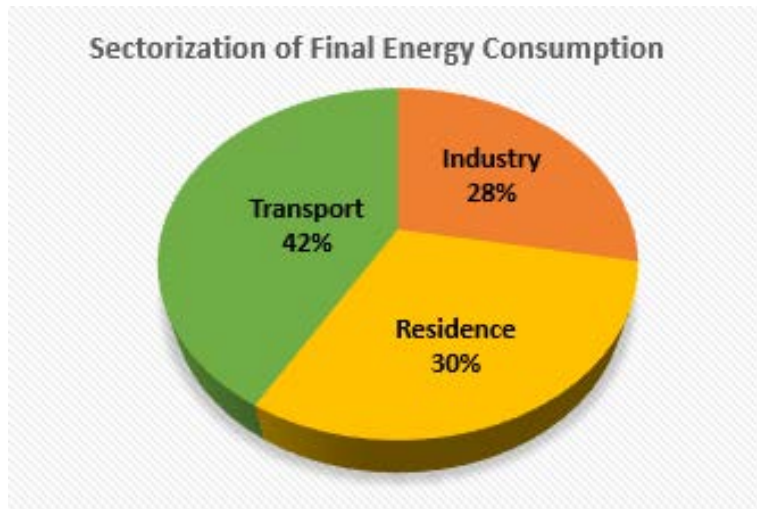


Figure II. Sectorization of final energy consumption in Spain for the year 2015 [BP Statistical Review of World Energy 2017].

The continuous growth of CO₂ emissions continues to be a reality that is a major concern. The efficient use of renewable energy sources and the replacement of internal combustion engines with electric motors for the development of sustainable vehicles, such as hybrid vehicles (HEV), plug-in hybrid vehicles (PHEV) and, ultimately, fully electric vehicles (EV), are crucial objectives for our society. All these vehicles require an on-board power source to power the electric motor. Of the possible options, the most suitable one that has been found are the rechargeable batteries portable devices capable of delivering the stored chemical energy as electrical energy with high conversion efficiency and without gaseous emissions. Lithium batteries are particularly attractive in this regard, due to the high energy density value they possess. However, the performance

of current Lithium-Ion (LIB) batteries can not compete with the autonomy of conventional fuel-based vehicles.

A very promising system is the lithium-sulfur battery (Li-S), which works with a two-electron electrochemical process, releasing a specific capacity of 1675 mAh g⁻¹ and a working voltage of 2.1 V. It leads to a density of theoretical energy of 2600 Wh kg⁻¹, that is, almost an order of magnitude greater than that of conventional LIBS. In addition, sulfur is abundantly available in nature and often considered as a benign material with the environment compared to the heavy metals used in the LIBs.

In this doctoral thesis, electrodes are developed for Li-S batteries based mainly on graphene and sulfur composites (G-S), using solvothermal methods as a technique for the synthesis of the conductive matrix. All the samples were characterized by different techniques: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, elemental analysis, energy dispersive X-ray analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-vis spectroscopy, thermogravimetric analysis and nitrogen adsorption/desorption measurements.

The great affinity of the sulfur for the graphene synthesized allowed the development of batteries with good cycling properties, high energy densities, safe, economical and benign with the environment.

Capítulo 1

Introducción

En el informe, titulado '*World and European Energy and Environment Transition Outlook*' (WETO-T) publicado en 2011 por la Comisión Europea [1], se evalúa el impacto de los pronósticos individuales de energía, el progreso de la tecnología energética y los indicadores de cambio climático sobre el futuro de los sistemas mundiales de energía para el año 2050.

Según las proyecciones efectuadas, durante el período 2000-2030 la demanda mundial de energía aumentará a un ritmo aproximado del 1.8 % anual.

Los resultados revelan que los combustibles fósiles dominan el sistema de energía. La mayoría de las tecnologías de energía, plantas de energía, calderas y sistemas de tracción necesitan combustibles fósiles. El predominio de los combustibles fósiles en el mundo continuará haciéndose sentir en los próximos treinta años si no se adoptan políticas y medidas eficaces para invertir esta tendencia.

A pesar de que el creciente uso de la energía renovable ayuda a reducir la dependencia de las fuentes tradicionales, también presenta otros problemas tales como su carácter intermitente y dependiente de factores estacionales, la integración segura y sin problemas en la red eléctrica y el requerimiento de sistemas de almacenamiento medioambientalmente responsables que permitan optimizar su uso en periodos de menor actividad [2].

La forma más apropiada de almacenamiento energético en términos de densidad de energía son los sistemas electroquímicos. Para este propósito, las baterías se han convertido en el foco de atención de numerosos estudios científicos en los últimos años como se muestra en la **Fig. 1.1**.

Fig. 1.1. Análisis bibliométrico del tema `batteries` desde 1990.

1.1. Baterías para almacenamiento de energía

Las baterías tienen un gran potencial para convertirse en una tecnología líder aplicada como almacenamiento de energía sostenible. Con el fin de cumplir este objetivo, los futuros esfuerzos en investigación deben abordar la optimización de las tecnologías

para las baterías existentes y el desarrollo de nuevos materiales que proporcionen alta densidad de potencia y energía para una amplia gama de aplicaciones.

Las siguientes secciones presentan los principios de funcionamiento de las baterías y una visión general de los avances que han llevado al desarrollo de la tecnología de baterías más popular de la actualidad: la batería Litio-Ión.

1.1.1. Fundamento de una batería

Una celda electroquímica es un dispositivo de almacenamiento de energía que convierte la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica a través de una reacción redox. Un ejemplo común de celda electroquímica es la pila, que es una celda galvánica o voltaica (denominada en honor de Luigi Galvani y Alessandro Volta, respectivamente) simple, mientras una batería eléctrica consta de varias celdas conectadas en serie o paralelo.

La unidad primaria de una batería es una celda individual que alberga dos electrodos que contienen diferentes materiales activos redox. El contacto iónico entre los electrodos está asegurado por un electrolito, mientras que el contacto electrónico se evita mediante un separador. Los dos electrodos de una celda se distinguen por asignarles una polaridad positiva o negativa, dependiendo de la magnitud del potencial de cada electrodo. En la semicelda anódica ocurren los procesos de oxidación, mientras que

en la semicelda catódica tiene lugar la reducción. Los componentes básicos y el funcionamiento de una celda se representan en la Fig. 1.2.

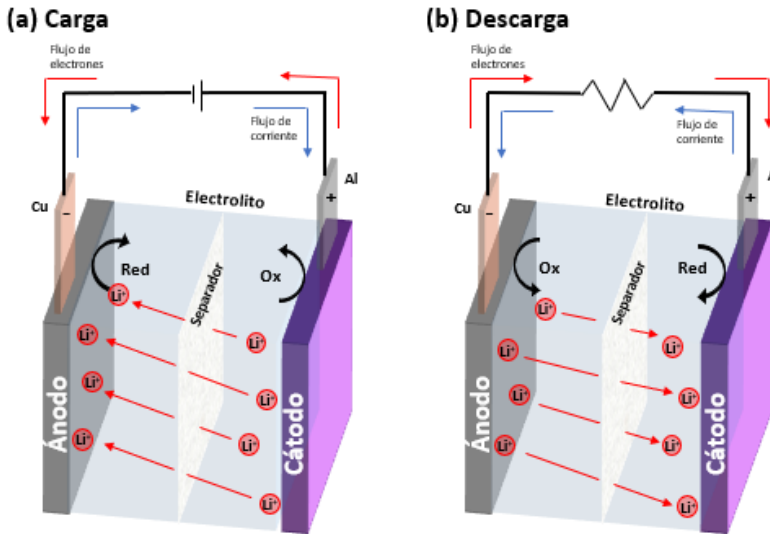


Fig. 1.2. Componentes y modo de operación en (a) carga y (b) descarga para una batería recargable de Li.

Según la *Comisión Electroquímica Internacional*, el término batería puede usarse para referirse a una celda individual [3]. Esta práctica es muy común y en esta Tesis Doctoral el término batería se usará tanto para una celda individual como para una disposición de celdas, a menos que se indique lo contrario. Por otro lado, los términos 'pila' y 'batería' suelen usarse indistintamente en el lenguaje coloquial, aunque la *Real Academia Española* en las acepciones de ambos términos denomina 'pila' al dispositivo en el que la energía química se transforma en eléctrica [4], es decir la reacción electroquímica ocurre espontáneamente, y 'batería' a

aquella que acumula energía durante la carga y la restituye en la descarga [5]. La diferencia entre una celda electroquímica individual y una batería se observa en la **Fig. 1.3**.

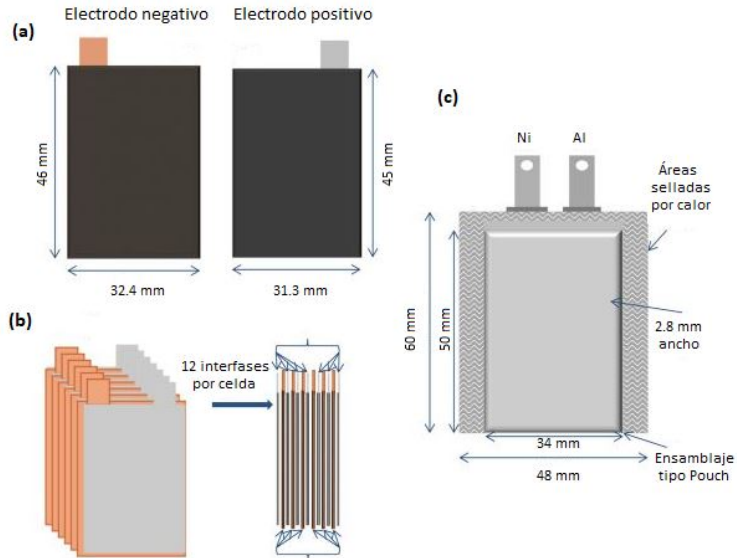


Fig. 1.3. Esquema de (a) los electrodos de una celda electroquímica, (b) el ensamblaje de celdas y (c) una batería recargable tipo 'pouch cell'. Adaptada de [6].

Esta diferenciación terminológica puede aclararse a través de la clasificación de las celdas electroquímicas en dos categorías:

1. *Celdas primarias*, baterías no recargables o pilas, las cuales transforman la energía química en energía eléctrica de manera irreversible, ya que los materiales electródicos cambian de manera no reversible durante la descarga.

2. *Celdas secundarias*, baterías recargables o simplemente baterías, caracterizadas por la reversibilidad de sus reacciones electroquímicas mediante el suministro de energía eléctrica a la

celda, hasta el restablecimiento de su composición original, ofreciendo la opción de usarlas para varios ciclos de carga y descarga antes de reemplazarlas.

1.1.2. Antecedentes

A lo largo de los años, las baterías primarias han proporcionado la energía necesaria para una amplia variedad de aplicaciones estacionarias y portátiles, como dispositivos electrónicos, de asistencia médica, juguetes, equipamiento militar y otras muchas aplicaciones. Las baterías primarias son fáciles de usar y reemplazar, son asequibles, y se pueden adaptar a la aplicación. La **Tabla 1.1** presenta una lista de las principales baterías primarias desarrolladas y comercializadas desde la década de 1950.

Tabla 1.1. Principales características de las baterías primarias más utilizadas. Adaptada de [7].

Tipo de batería	Reacción Electroquímica	Voltaje (V)	Capacidad específica (Ah kg ⁻¹)	Energía específica (Wh kg ⁻¹)
Alcalina	$Zn + MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$	1.50	224	336
Zn / Ag ₂ O	$Zn + Ag_2O + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2Ag$	1.60	180	288
Zn / aire	$Zn + 1/2O_2 \rightarrow ZnO$	1.65	820	1353
Li / (CF) _n	$nLi + (CF)_n \rightarrow nLiF + nC$	3.10	706	2189
Li / MnO ₂	$Li + MnO_2 \rightarrow LiMnO_2$	3.50	286	1001

La primera pila eléctrica fue dada a conocer al mundo por Alessandro Volta en 1800 [8]. Se trataba de una serie de pares de discos de zinc y de cobre, separados unos de otros por trozos de una tela impregnada en una solución de NaCl. El zinc ha sido el material anódico más utilizado para baterías primarias acuosas

debido a su rendimiento electroquímico práctico, su abundancia y su bajo costo. Mejoras en el diseño de la batería y en la combinación de ánodos de zinc con diversos materiales catódicos y electrolitos fueron realizadas y patentadas por G. Leclanché en 1866 [9], dando lugar al desarrollo de baterías comercialmente exitosas, como la alcalina o la batería de óxido de plata.

Las baterías primarias de metal de litio aprovechan el fuerte carácter reductor y el bajo peso del litio, que se traduce en altas densidades de energía y potencia específicas. Debido a la alta reactividad del litio con el agua, las baterías de litio requieren solventes no acuosos. Estos solventes tienden a pasivar la superficie del ánodo y protegerlo contra corrosión, proporcionando estabilidad a la celda.

Hasta la fecha, la batería alcalina MnO_2 es la más exitosa entre las baterías primarias comerciales. Avances considerables en los materiales y en el diseño de las baterías primarias han llevado a un aumento en la densidad de potencia y a mejoras en la vida útil y seguridad. Aunque las baterías primarias se han convertido en un producto esencial en la vida diaria, el desarrollo más rápido de las baterías recargables en los últimos años ha proporcionado sistemas más atractivos en términos de rendimiento energético y eficiencia.

A diferencia de las baterías primarias, las baterías recargables se pueden restaurar de manera segura un amplio número de veces a un estado activo y útil. Esta notable

característica se traduce en una mayor vida útil y en la posibilidad de utilizar baterías recargables como acumuladores que pueden almacenar y entregar energía cuando otra fuente de energía no está disponible o es insuficiente para satisfacer la demanda. La **Tabla 1.2** enumera algunas de las principales baterías secundarias desarrolladas desde el siglo XIX.

Tabla 1.2. Principales características de las baterías secundarias más utilizadas. Adaptada de [10].

Tipo de batería	Reacción Electroquímica	Voltaje (V)	Capacidad específica (Ah kg ⁻¹)	Energía específica (Wh kg ⁻¹)
Plomo-ácido	$Pb + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2.10	120	252
Ni-Cd	$Cd + NiOOH + 2H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1.35	181	244
Ni-MH	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$	1.35	178	240
Li-ión	$Li_xC_6 + Li_{(1-x)}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2 + C_6$	3.7	158	585

La primera batería recargable fue la batería de plomo-ácido inventada por G. Planté en 1859 [11]. En sus primeros años, la batería de Planté se recargó con baterías primarias, pero el desarrollo del dinamo y varias modificaciones de diseño y mejoras de esta batería permitieron su implantación en vehículos de motor de combustión interna donde la batería se utilizaba, y todavía se utiliza, para fines de arranque, iluminación e ignición (*SLI*). El mayor inconveniente de la batería de plomo-ácido para aplicaciones portátiles es su gran peso, lo que limita su densidad de energía. A pesar de esa desventaja, las baterías de plomo-ácido se usan

ampliamente para alimentar pequeños vehículos de servicio eléctrico y para sistemas de respaldo (*SAI o UPS*).

Para lograr una energía específica más alta que la batería de plomo-ácido, diferentes pilas recargables con electrolitos alcalinos y cátodos a base de níquel se desarrollaron a partir de 1899 gracias al descubrimiento del científico sueco W. Jünger [12]. La batería de níquel-cadmio (Ni-Cd) ofrece ventajas sobre sus antecesoras de níquel-hierro y níquel-zinc, y fue un éxito comercial. Sin embargo, los efectos negativos a largo plazo del cadmio en la salud humana y en el medio ambiente plantearon inquietudes sobre la producción, uso y eliminación de las baterías de Ni-Cd. Además, el llamado 'efecto memoria' es una de las principales limitaciones en el rendimiento de estas baterías, ya que limita el voltaje de carga y la capacidad si la batería no estaba completamente descargada previamente a su carga.

Un sucesor del sistema basado en Ni-Cd es la batería de níquel-metal hidruro (Ni-MH), en la cual un hidruro de metal con hidrógeno adsorbido constituye el ánodo. Las baterías de Ni-MH proporcionan mayor densidad de energía y presentan menos efecto de memoria que las baterías de Ni-Cd. Hoy en día, los sistemas de baterías de Ni-MH proporcionan la densidad de energía, vida útil del ciclo y seguridad requerida para los vehículos eléctricos híbridos (HEV), como se muestra en la **Fig. 1.4**. Actualmente, el éxito del vehículo eléctrico (EV) está fuertemente influenciado por la disponibilidad de baterías recargables de mayor rendimiento

basadas en materiales ligeros. Baterías recargables a base de litio son uno de los candidatos más fuertes para permitir el transporte eléctrico.

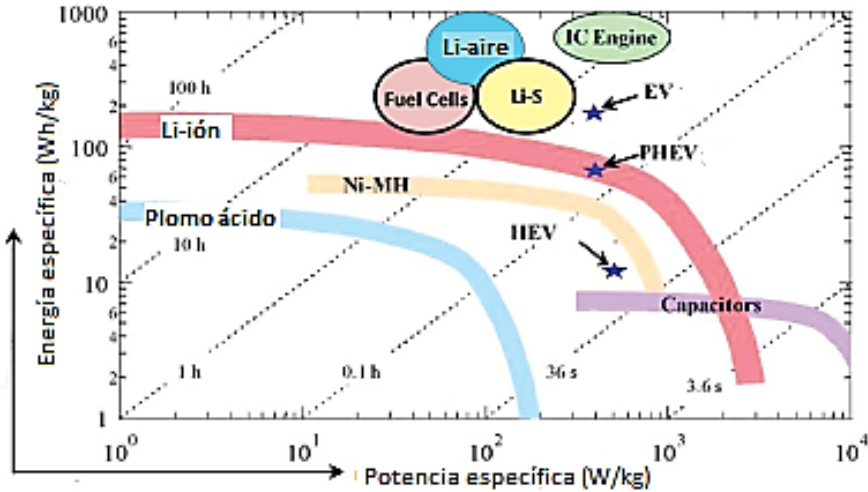


Fig. 1.4. Estudio de los sistemas de almacenamiento de energía empleados para aplicaciones en los distintos tipos de vehículos eléctricos. Modificada de [13].

En 1980 se hicieron pruebas con los primeros modelos de baterías de litio recargables y se incorporaron nuevos mecanismos y materiales (como la inserción de litio en grafito), aunque éstas nunca se llegaron a desarrollar. Posteriormente, se empezaron a investigar las baterías de litio basadas en iones de litio y, en 1991 la empresa Sony comercializó por primera vez la batería de Li-ión recargable [14]; y desde ese momento, muchos otros fabricantes empezaron también a producirlas.

1.1.3. Baterías Litio-ión frente Baterías Litio-Azufre

Hoy en día, el sistema de almacenamiento de energía más popular, eficiente y que existe en numerosos dispositivos del mercado son las baterías de Li-ión. En un primer momento esta tecnología solamente se utilizaba en aplicaciones pequeñas como teléfonos móviles, ordenadores portátiles o reproductores de música, pero más tarde, y gracias a su compacta forma, las baterías de Li-ión se empezaron a aplicar en la industria automovilística, en la intralogística, en usos militares e, incluso, en satélites espaciales. De esta forma, su alto rendimiento y fiabilidad permiten que esta tecnología se pueda aplicar en sectores y aplicaciones muy diversas.

La batería de Litio-ión casi ha alcanzado el rendimiento máximo teórico esperado, es decir, una densidad energética de aproximadamente 250 Wh kg^{-1} [15]. Sin embargo, este valor puede ser insuficiente para nuevas aplicaciones como vehículos totalmente eléctricos, que requieren un alto almacenamiento de energía para extender el rango de conducción del automóvil entre cargas. En este campo, el objetivo último es dotar al vehículo eléctrico de una autonomía como mínimo similar a la actual del vehículo de combustión, así como posibilitar la recarga del vehículo en el mismo tiempo que se tarda en llenar un depósito de combustible. Entre los diversos sistemas propuestos para igualar este desafiante objetivo, las baterías de Litio-Azufre (Li-S) representan posiblemente la solución más prometedora.

Estos sistemas emergentes, adecuados para lograr una densidad de energía práctica superior a 400 Wh kg^{-1} , presentan además un bajo costo y un impacto ambiental modesto [16]. El progreso reciente ha conducido a avances de gran relevancia para la batería de Litio-Azufre, pero muchos esfuerzos todavía se requieren para utilizar estos prometedores sistemas en la práctica. Durante los últimos años se han realizado numerosos estudios para abordar diversos problemas que afectan a la celda, como la corta vida del ciclo, la seguridad, la polarización y las reacciones que tienen lugar en la celda debido a la disolución de los polisulfuros intermedios en el electrolito.

Este fenómeno, conocido como *'efecto shuttle'*, es un cortocircuito electroquímico debido a la migración de las especies de polisulfuro entre los electrodos a lo largo de los procesos de carga, lo que conduce a la pérdida de material activo, una disminución crítica de la eficacia coulombica y un rápido desvanecimiento de la capacidad [17]. Para mitigar estos problemas se han propuesto recientemente mejoras en la morfología del cátodo de azufre [18], en la naturaleza química [19] y la composición del electrolito [20], así como estableciendo una configuración adecuada de la celda [21]. Estas modificaciones han dotado a la batería de Litio-Azufre de altos rendimientos, en comparación con la batería de Litio-ión, lo que sugiere que esta tecnología es muy adecuada para su uso en aplicaciones más avanzadas y con superiores requerimientos energéticos [22].

Se necesita una clara comprensión de la química y electroquímica de la batería de Li-S para abordar los problemas y desafíos de esta prometedora innovación.

1.2. Baterías Litio-Azufre

La tecnología Li-S es realmente competente en términos de densidad energética, con un valor teórico de 2600 Wh kg^{-1} calculado en base a un ánodo de Litio y un cátodo de Azufre, aumentando considerablemente la energía de las baterías Li-ión comerciales (180 Wh kg^{-1} para $\text{LiCoO}_2/\text{Grafito}$) [23-26]. En la práctica está estimado que este sistema pudiera alcanzar densidades de energía entre $500\text{-}700 \text{ Wh kg}^{-1}$ [27,28], tres veces mayor que las baterías Li-ión comerciales, como se muestra en la **Fig 1.5**. Adicionalmente, el azufre presenta una serie de ventajas importantes de cara a su comercialización para aplicaciones como vehículos eléctricos, ya que no es tóxico, su coste es bajo y es un elemento abundante. Por tanto, podría proporcionar una autonomía estimada de entre $500\text{-}800 \text{ km}$ para vehículos eléctricos [22,23,25].

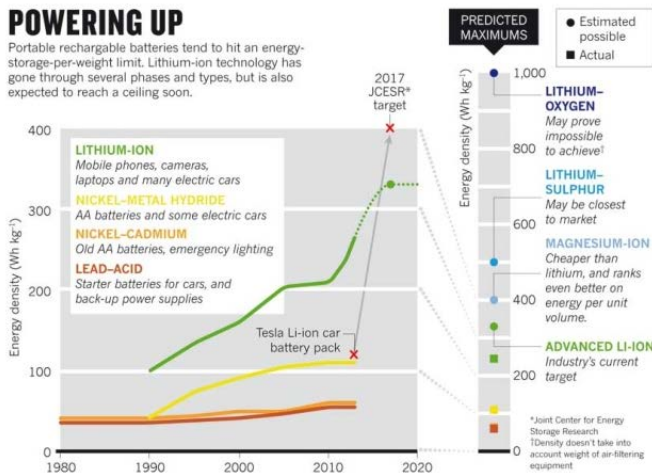


Fig. 1.5. Análisis de las densidades de energía prácticas de los distintos tipos de baterías desde 1980 a 2020; y sus posibles aplicaciones en el mercado [15].

1.2.1. Progreso de las baterías Litio-Azufre

Su descubrimiento data de 1962 cuando Herbet y Ulam presentaron por primera vez el concepto de cátodo de azufre [29]. Los electrolitos utilizados eran especies de perclorato, iodato, bromato o clorato alcalino disueltos en una amina alifática primaria, secundaria o terciaria. Más tarde en 1966, Rao [30] patentó una batería metal-azufre de alta densidad de energía con un electrolito orgánico. Los electrolitos utilizados en la patente consistían en uno o más solventes de carbonato de propileno, γ -butirolactona, dimetilformamida y dimetil sulfóxido. En 1967, desde el 'Argonne National Laboratory' (USA) se desarrolló un sistema Li-S de alta temperatura mediante el uso de Li y S fundidos como electrodos [31]. En los años siguientes, el grupo de E. Peled evaluó el

comportamiento electroquímico de cátodos de azufre en electrolitos orgánicos a temperatura ambiente, dando una nueva visión del mecanismo redox relacionado con el disolvente y sentando las bases para adaptar los componentes electrolíticos adecuados en actividades de investigación posteriores [32-34]. Lo que realmente marcó un importante desarrollo en este tipo de baterías fue el cambio de los electrolitos anteriormente mencionados por los basados en dioxolano, siendo estos últimos los más utilizados en la actualidad.

Desde su origen, las baterías Li-S fueron consideradas muy prometedoras para almacenamiento de energía portátil. Sin embargo, su investigación cesó en 1990 debido a la irrupción de las baterías Li-ión, las cuales eran más estables electroquímicamente y tenían una mayor vida útil. Pero a partir del año 2000, debido al rápido desarrollo de tecnologías como transporte eléctrico, almacenamiento de energía estacionaria y aplicaciones militares, fueron necesarias baterías con una alta capacidad de almacenamiento energético [25], lo que provocó el resurgir del estudio de la tecnología Li-S. En la **Figura 1.6** se muestra el incremento en el número de publicaciones durante el siglo XXI, debido al interés que ha despertado en los científicos la tecnología de los sistemas Li-S.

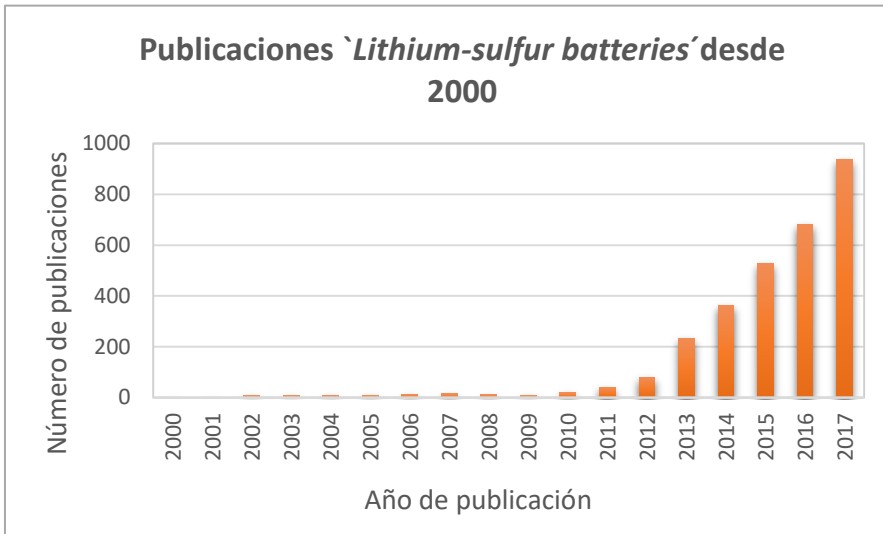


Fig. 1.6. Análisis bibliométrico del tema `Lithium-sulfur batteries` en los últimos años.

Otro notable avance en el desarrollo de baterías Li-S a temperatura ambiente se realizó a través de un nuevo diseño del cátodo en 2009, cuando el grupo de Linda Nazar fue pionero en el desarrollo de carbones mesoporosos altamente ordenados para encapsular el azufre, mejorando la capacidad y vida útil de las baterías [35]. La matriz conductora de carbono mesoporoso limita con precisión el crecimiento de nanofilamentos de azufre dentro de sus canales y genera un contacto eléctrico esencial con el azufre de naturaleza aislante. Sólo un año después, Sion Power [36] anunció el uso en pruebas de este tipo de baterías en un dispositivo conocido como *Zephyr*. Se trataba de un vehículo aéreo no tripulado (VANT) alimentado por energía solar, donde las baterías Li-S patentadas por esta empresa habían permitido superar 336

horas (14 días) de vuelo continuo, rompiendo el récord mundial de duración de vuelo no tripulado [37].

Se han realizado importantes mejoras desde entonces, incluyendo un notable aumento en el ciclo de vida de las baterías Li-S como desarrollaremos en el punto 1.2.4 de esta memoria.

1.2.2. Fundamento de las baterías Litio-Azufre

Una celda de Li-S es un dispositivo de almacenamiento de energía química para su conversión en energía eléctrica a través de la reacción reversible entre el litio y el azufre. En la configuración convencional, una batería de Li-S está constituida por un ánodo de litio metálico, un cátodo composite de azufre y un electrolito orgánico impregnado en un papel separador que separa ambos electrodos. Un esquema de los componentes en una celda y su modo de operación en carga y descarga se muestran en la **Figura 1.7**.

A diferencia del mecanismo de intercalación topotáctica de las baterías litio-ión, el azufre ortorrómbico, la forma más estable de S elemental, experimenta reacciones multi-electrónicas con el Li metal durante la descarga, que implican la ruptura del enlace S-S [37,38], como se ilustra en la **Figura 1.8**.

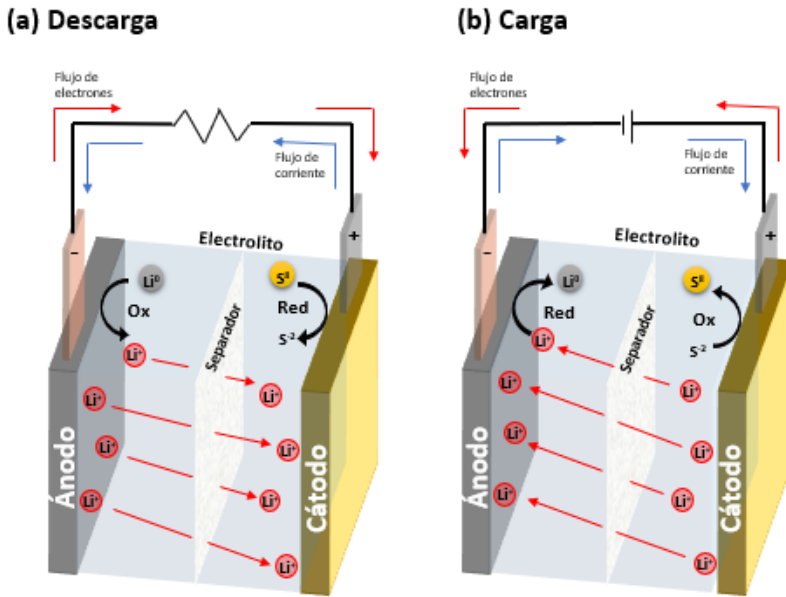


Fig. 1.7. Componentes y modo de operación en (a) descarga y (b) carga para una batería Litio-Azufre.

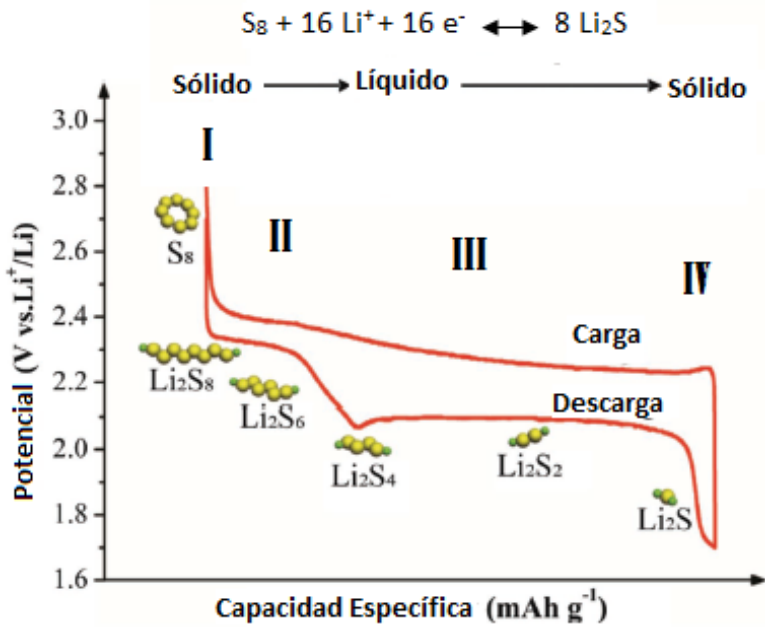
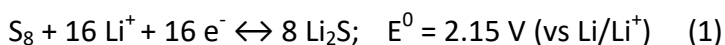


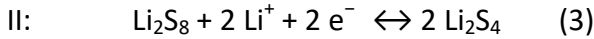
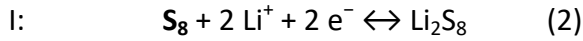
Fig. 1.8. Perfil de carga y descarga para una batería Litio-Azufre. Modificada de [38].

Suponiendo la conversión completa a sulfuro de litio (Li_2S), la reacción redox general (1) se puede describir de la siguiente manera:

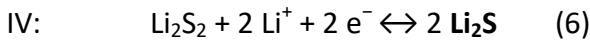
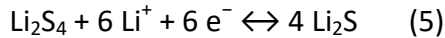
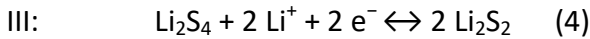


Debido a que el azufre se encuentra en estado cargado en el momento de su montaje, la celda comienza a operar descargando. Durante la reacción de descarga, el litio metal se oxida en el electrodo negativo para producir iones de litio y electrones. Los iones de litio producidos se mueven al electrodo positivo a través del electrolito, mientras los electrones viajan al electrodo positivo a través del circuito eléctrico externo y, por lo tanto, se genera una corriente eléctrica. El azufre se reduce para producir sulfuro de litio al aceptar los iones de litio y electrones en el electrodo positivo (ver **Fig 1.7**). Las reacciones que ocurren durante la descarga se dan a continuación, y las reacciones durante la carga tendrán lugar de manera reversible y en sentido contrario a la descarga.

La reacción electroquímica entre el S elemental y los iones de litio es un proceso de varios pasos, ya que involucra a diferentes especies intermedias, en general, polisulfuros de litio (Li_2S_x). En una prueba estándar, en los perfiles de descarga aparecen dos mesetas en valores próximos a 2.3 y 2.1 V, respectivamente (ver **Fig 1.8**). A un voltaje aproximado de 2.3 V tiene lugar la reducción del azufre elemental a polisulfuros de litio de alto orden, también llamados polisulfuros de cadena larga (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$), como muestran las reacciones (2) y (3).



Además, otra meseta más prolongada debido a la cinética lenta de la reacción aparece a valores de potencial más bajos (≤ 2.1 V) y se corresponde con la reducción de los polisulfuros de alto orden a polisulfuros de litio de bajo orden (Li_2S_x , $1 < x < 4$) y sulfuro de litio (Li_2S), como muestran las reacciones (4), (5) y (6).



De acuerdo con estas reacciones, deberemos tener en cuenta que para considerar una batería como tecnología Li-S es necesario disponer de una fuente de azufre en el cátodo y un suministrador de iones litio en el ánodo. Hasta la fecha, se han investigado dos configuraciones diferentes de celdas Li-S [39], dependiendo de dónde se encuentran las fuentes de litio, como se muestra esquemáticamente en la **Fig. 1.9**. Ambas configuraciones pueden emplear electrolitos líquidos o sólidos. En la configuración más común investigada hasta ahora, el electrodo negativo es litio metálico y el electrodo positivo es azufre elemental, como se comentó anteriormente.

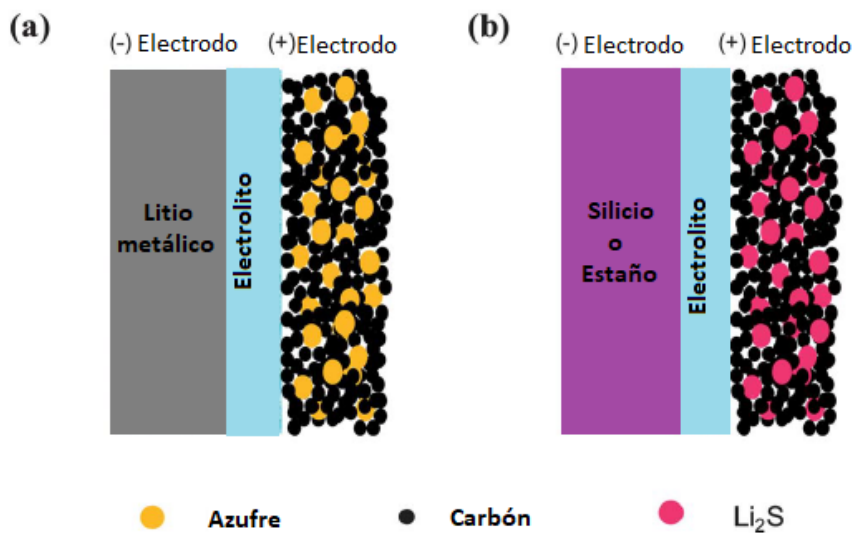


Fig. 1.9. Esquema de las dos configuraciones iniciales para baterías Litio-Azufre. Modificada de [39].

Cuando se usa como electrodo positivo azufre prelitado (por ejemplo, Li_2S) otros materiales electródicos de alta capacidad (por ejemplo, compuestos de silicio o basados en estaño que pueden formar aleaciones con litio) se usan como electrodo negativo y se caracterizan por presentar una mayor seguridad [40,41]. En esta configuración, debido a que el electrodo positivo está en el estado completamente descargado (Li_2S), la celda necesita cargarse primero. Después de la primera carga, la celda se comporta de la misma manera que las baterías de litio que usan azufre elemental como material de partida.

En contraste con las baterías Li-ión comerciales, la electroquímica de la batería Li-S, habilitada por una reacción redox de dos electrones, dota a los dos electrodos con altas capacidades teóricas (3860 mAh g^{-1} para Li y 1675 mAh g^{-1} para S), compensando

así la deficiencia en la tensión de trabajo promedio (~2.1 V frente a los 3.7 V suministrados por la celda Li-ión). Estos valores confieren una elevada energía específica para este tipo de baterías [23-25,28,35,42]. Sin embargo, la electroquímica propia de este sistema conlleva notables problemas consigo que dificultan la aplicación práctica de la batería Li-S.

1.2.3. Limitaciones de las baterías Litio-Azufre

Aunque la batería de Li-S tiene ventajas considerables, todavía padece de una serie de problemas que han dificultado su aplicación práctica. A continuación, se citan los factores más importantes que influyen en el rendimiento electroquímico de las celdas:

a) *Formación y disolución de polisulfuros de litio y su alta movilidad en los electrolitos comunes ('Efecto Shuttle')*.

Las propiedades de solubilidad y transporte de polisulfuros de litio en el electrolito pueden influir significativamente en la utilización electroquímica de azufre. Esta influencia afecta negativamente a propiedades relevantes de la batería como la capacidad de descarga, las capacidades obtenidas a distintas velocidades de ciclaje (*'rate capability'*) y el ciclo de vida de las baterías de litio-azufre. El principal impedimento proviene de la disolución de polisulfuros de litio de alto orden (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$), formados en las primeras etapas del proceso de descarga descritas en las reacciones (2) y (3). Los aniones de polisulfuro disueltos

pueden difundirse a través del separador poroso hasta el electrodo negativo y experimentar reacciones químicas con el litio metal. Este proceso migratorio lleva a la pérdida de azufre del electrodo positivo, a la corrosión del litio y a la autodescarga [43,44]. Estos problemas hacen que la optimización tanto del electrodo como del electrolito sea muy importante para las baterías de litio-azufre de alto rendimiento.

El *'Efecto Shuttle'* es el principal mecanismo de deterioro de las baterías de litio-azufre. Se deriva de la disolución y difusión de polisulfuros que son propensos a reaccionar con el ánodo de litio y, por lo tanto, se reducen a polisulfuros de bajo orden. Los polisulfuros de cadena corta migran de nuevo al cátodo y se recargan a polisulfuros de alto orden. Este efecto describe el fenómeno de que parte de los polisulfuros disueltos se transportan y convierten constantemente entre los dos electrodos, lo que hace que el proceso de carga vacile en la región de la meseta inferior y se prolongue significativamente, produciendo una baja eficiencia coulombica como se muestra en el ejemplo de la **Figura 1.10**. Este importante efecto degrada de manera considerable la batería. Sin embargo, se ha comprobado que la incorporación de aditivos en el electrolito como sales de litio de bajo coste, especialmente LiNO_3 , puede crear una película de pasivación en el ánodo de litio que es propicia para suprimir las reacciones superficiales e inhibir el efecto shuttle [45-48].

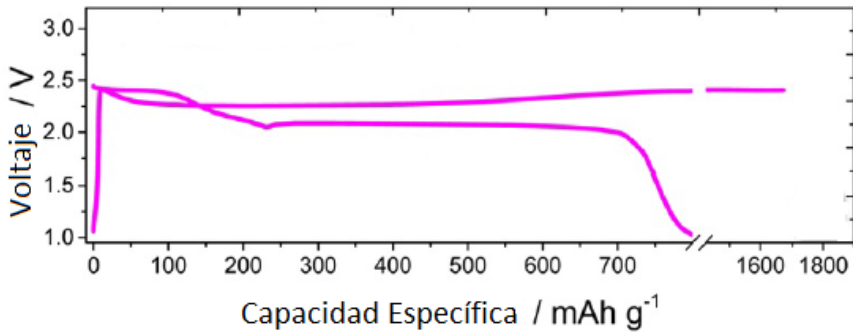


Fig. 1.10. Perfil de voltaje para una batería Litio-Azufre afectada por el efecto *Shuttle*. Modificada de [49].

b) La naturaleza aislante del azufre y de algunas especies intermedias (Li_2S_2 , Li_2S).

La baja conductividad eléctrica tanto del azufre ($5 \cdot 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) como de los polisulfuros de litio generados durante la descarga, a menudo conduce a un pobre comportamiento electroquímico y velocidades de ciclaje limitadas, por lo que se requiere un contacto íntimo con materiales conductores [50,51]. Así mismo, la capacidad teórica no se logra alcanzar debido a la limitada utilización de azufre, a pesar de que se suele añadir un aditivo conductor eléctrico (negro de humo, generalmente). Además, la cinética electroquímica se ve afectada por la gran resistencia del electrodo, lo que conduce a una gran polarización y a una *'rate capability'* inferior. Por lo tanto, para mejorar la cinética de los electrodos, mejorar la ciclabilidad y reducir la pérdida de energía asociada con los sobrepotenciales de carga y descarga, a menudo se introducen carbones porosos como matriz conductora

con una gran área superficial en los electrodos positivos. Debe tenerse en cuenta que tanto los carbones porosos como otros aditivos son importantes para lograr altos valores de energía y potencia específica con una vida útil razonable.

c) Cambio de volumen y morfología del electrodo de azufre durante el ciclaje.

Debido a la diferencia entre la densidad del azufre (2.07 g cm^{-3}) y la del producto formado al final del proceso de descarga, Li_2S , (1.66 g cm^{-3}) [52,53], el material activo del cátodo experimenta una notable expansión de aproximadamente el 79 % de su volumen tras la reacción con el Li. Este proceso puede provocar que el Li_2S se pulverice y pierda su contacto eléctrico con el resto de los materiales del cátodo, así como con el sustrato o el colector de corriente donde se soporta. A medida que la fracción de "S sin contacto" aumenta en el material del cátodo, se observa una disminución importante de la capacidad durante el ciclaje. Evitar la aglomeración de partículas de azufre durante el ciclaje es difícil independientemente de la morfología inicial de los electrodos. Este problema es crucial en las baterías de Li-S a nivel práctico, ya que la variación drástica de volumen de los electrodos puede provocar serios problemas de seguridad, llegando a observarse el hinchamiento de la celda.

d) El uso de litio metálico como ánodo en las baterías de Li-S.

Se trata de un problema importante debido a las inquietudes de seguridad que surgen de la formación de dendritas de litio durante el ciclaje. El litio crecido en esta morfología durante el proceso de carga puede penetrar el separador, llegar a contactar con el electrodo positivo y provocar un cortocircuito en la celda. Este contacto inesperado entre los electrodos, además de volver inservible la batería, produce un incremento térmico súbito en el interior de la celda. Este aumento de la temperatura es suficiente para generar la evaporación de los solventes empleados en el electrolito, aumentando la presión en el interior hasta que supera el límite que soporta la carcasa externa, provocando por consiguiente la explosión de la batería. Una forma de evitar este problema de seguridad en las celdas de Li-S es usar un material anódico de gran capacidad que no sea litio metálico elemental. Algunos investigadores han estudiado esta posibilidad fabricando una novedosa batería libre de litio metálico que consiste en un ánodo de nanoalambre de silicio y un cátodo composite de carbón mesoporoso/Li₂S, con alta energía específica teórica [40].

Se han llevado a cabo algunas estrategias efectivas para abordar estos problemas relacionados con las baterías Li-S. En el siguiente apartado se muestran sistemáticamente los roles y la efectividad de estas estrategias en el cátodo de S, el ánodo de Li y el electrolito.

1.2.4. Estudios en baterías Litio-Azufre

Como se mostraba en la **Fig. 1.6**, en los últimos cinco años, el número de publicaciones sobre baterías Li-S ha aumentado notablemente. En los siguientes apartados se hace una revisión de las investigaciones más significativas en este campo englobadas en la búsqueda de soluciones a los problemas previamente descritos para esta tecnología.

1.2.4.1. Materiales anódicos

El ánodo es una parte esencial del sistema de baterías Li-S porque la estabilidad del ánodo determina la continuidad del ciclaje a largo plazo de las celdas. El litio metálico puede ser el ánodo menos utilizado para las baterías comerciales de litio-ión y, sin embargo, es el que usa mayoritariamente en las baterías de Li-S debido a su bajo potencial y alta capacidad, que conduce a una alta densidad de energía. Sin embargo, tal como se ha descrito, el litio metálico es inestable en contacto con electrolitos orgánicos, lo que dificulta la seguridad de las baterías recargables basadas en este metal. A continuación, se analiza el estado y las limitaciones de los ánodos de litio metálico, y en el apartado 1.5. se detallarán los ánodos alternativos que se están analizando en la actualidad. Aunque el litio metálico tiene una alta capacidad teórica de 3860 mAh g^{-1} , presenta inconvenientes como la formación de dendritas y la baja eficiencia del ciclaje, que influyen negativamente en la estabilidad y seguridad de las baterías de litio recargables [54].

Además, la formación de dendritas está en relación directa con la inestabilidad de la capa de pasivación (capa SEI `Solid Electrolyte Interphase´) formada en el ánodo de litio metálico [54,55].

Una capa SEI inestable no puede soportar los cambios de forma y volumen del electrodo de litio durante el ciclaje, lo que lleva a la deposición no uniforme de litio, dando como resultado la formación de dendritas de litio, como se muestra en la **Figura 1.11**. Además, la descomposición de la SEI da como resultado la exposición de la superficie de litio fresco a las reacciones de electrolitos y parásitos para formar una nueva capa SEI, que disminuye la eficiencia del ciclaje del litio [54].

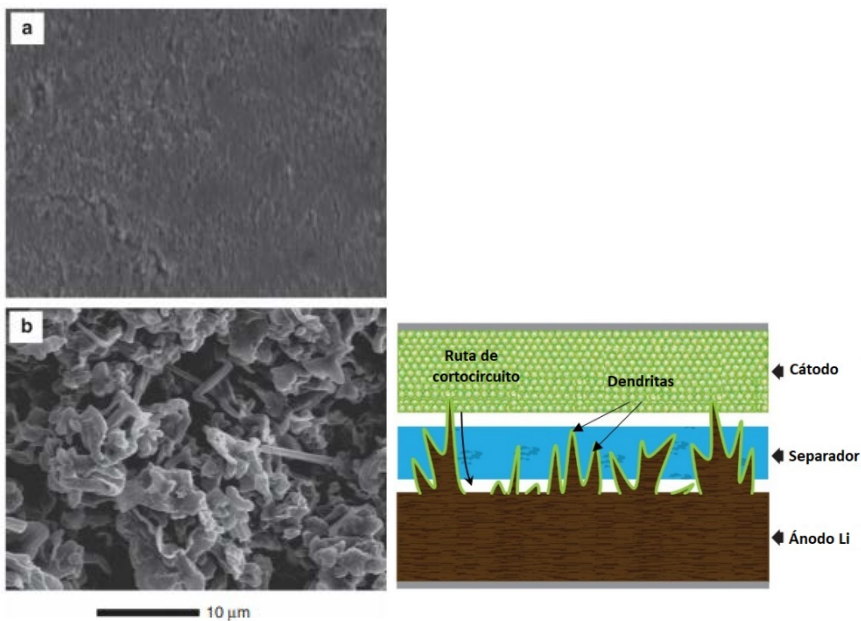


Fig. 1.11. Caracterización morfológica de la superficie de Litio tras 100 ciclos de carga/descarga usando un electrolito (a) con adición de Li_2S_8 (0.18 M) y LiNO_3 (5 % peso), y (b) adición únicamente de LiNO_3 (5 % peso).
Modificada de [56].

En contraste con las baterías de litio-ión, en las celdas de Li-S encontramos los polisulfuros intermedios disueltos en un electrolito orgánico, causando reacciones parásitas más severas en la superficie del litio metálico. En consecuencia, la conservación de una capa de pasivación estable es más difícil en las baterías de Li-S [44,46,57]. Por lo tanto, a nivel práctico se requiere un exceso de litio para acoplarse con el cátodo de azufre, lo que disminuye la densidad de energía real de las baterías Li-S.

La fiabilidad del ánodo del litio metal depende significativamente de la estabilidad de su capa de pasivación, que podría mejorarse mediante el cambio de los disolventes electrolíticos y la introducción de aditivos. Además, las innovaciones en la configuración de electrodos y celdas podrían ser enfoques factibles para realizar ánodos de litio metálico seguros para baterías Li-S. Por ejemplo, Ji y col. [58] describieron un colector de corriente para este ánodo basado en papel de fibra de carbono anisotrópico, espacialmente heterogéneo, con la incorporación de una fina capa de SiO_2 . El SiO_2 depositado se convirtió posteriormente en SiC mediante una reacción magnesiotérmica. Los colectores de corriente diseñados se caracterizaron por estar libres de dendritas mediante observación ex situ usando microscopía electrónica (SEM) después de una deposición de litio profunda. En este sentido, las láminas de grafeno podrían prepararse como colectores de corriente 3D y usarse para aumentar el área de superficie del

ánodo, reduciendo así la densidad de corriente efectiva y suprimiendo el desarrollo de las dendritas de litio [59].

1.2.4.2. Electrolitos

En una batería, el electrolito es el medio a través del cuál los iones se transportan del electrodo positivo al negativo y viceversa. Los electrolitos contienen iones libres que actúan como conductores eléctricos. Es posible distinguir entre electrolitos en soluciones iónicas, electrolitos fundidos y electrolitos sólidos, según la disposición de los iones.

El electrolito es uno de los principales responsables del tiempo de vida de una batería Li-S, por tanto, debe cumplir con una serie de requisitos [60]:

a) La necesidad de una alta conductividad iónica en la temperatura de operación de la batería.

b) Estabilidad química en el intervalo de voltaje de trabajo.

Una de las principales diferencias entre los electrolitos utilizados en baterías Li-S con respecto a los utilizados en baterías Li-ión, reside en la estabilidad química dentro de la ventana de potencial de trabajo. En las baterías Li-S esta ventana se centra en un voltaje medio de 2.5 V frente a los 4 V de las baterías Li-ión. Este menor potencial de la celda se convierte en una ventaja, permitiendo la posibilidad de utilizar un mayor rango de disolventes.

c) Una buena solubilidad de los polisulfuros de bajo orden (Li_2S_x , $x < 4$), producidos en la reacción electroquímica de la batería y preferiblemente una limitada solubilidad de polisulfuros de alto orden (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$), que puedan migrar hacia el ánodo y reaccionar con éste de forma parásita.

Entre los electrolitos utilizados en las baterías Li-S podemos distinguir electrolitos líquidos, electrolitos poliméricos y sólidos inorgánicos [61]:

A. Electrolitos líquidos

Dado que el voltaje de funcionamiento de una batería Li-S es inferior a 3 V, la alta estabilidad oxidativa no es una propiedad esencial a la hora de diseñar el electrolito. Asimismo, la corrosión electroquímica del colector de corriente de aluminio no es una preocupación. Sin embargo, la compatibilidad con el Litio metal en términos de reacciones químicas y electroquímicas es un requisito para el buen funcionamiento de la batería Li-S. Estos requisitos han alentado a muchos investigadores a elegir éteres como solventes y bis-trifluorometanosulfonimida de Litio (LiTFSI) o trifluorometanosulfonato de Litio (LiCF_3SO_3 , Li[OTf]) como las sales primarias de Litio, cuyas fórmulas se muestran en la **Figura 1.12**. La baja volatilidad, inflamabilidad y toxicidad son propiedades favorables para garantizar la seguridad de las baterías de alta densidad energética.

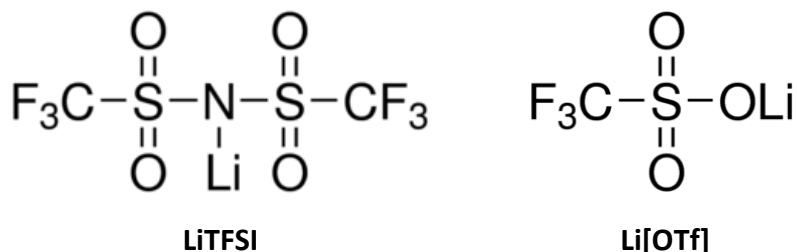


Fig. 1.12. Sales de litio más comunes en los electrolitos de baterías Li-S.

A continuación, se describirán los electrolitos líquidos más utilizados en las baterías Li-S.

- Electrolitos basados en solventes orgánicos
 - **Solventes de carbonatos**

Los solventes de carbonatos como carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dimetilo (DMC) se usan comúnmente en baterías de Li-ión. Proporcionan una efectiva pasivación del electrodo negativo, alta conductividad iónica y una amplia estabilidad electroquímica (fórmulas mostradas en **Fig. 1.13**). Sin embargo, son químicamente incompatibles con la mayoría de los cátodos de azufre. Los carbonatos pueden reaccionar con polisulfuros de baja solubilidad mediante un posible ataque nucleofílico en los átomos de carbono del grupo éter o carbonilo en las moléculas de carbonato durante el primer proceso de descarga, provocando la pérdida del material activo catódico.

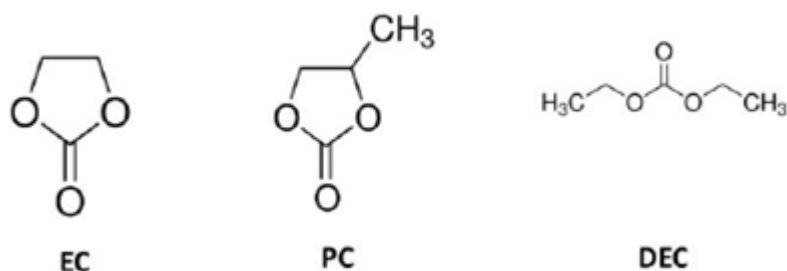


Fig. 1.13. Solventes de carbonatos más comunes en baterías.

La degradación de electrolitos basados en carbonato y la pérdida de azufre activo conducen a la disminución repentina de capacidad de las baterías de Li-S [62,63]. Sin embargo, los electrolitos basados en carbonato pueden usarse ocasionalmente si el azufre está fuertemente confinado en un material huésped nanoporoso [64-70] o inmovilizado covalentemente en un compuesto polimérico [71-76].

- **Solventes de éteres**

En vista de la fuerte reactividad nucleófila de los aniones de polisulfuro hacia los solventes de carbonato en la mayoría de los composites catódicos, electrolitos basados en éteres se han investigado como candidatos potenciales para las baterías de Li-S. Aunque los éteres no se han usado ampliamente en baterías de Li-ión, debido a la descomposición oxidativa del éter a altos potenciales (~ 4.0 V frente a Li/Li⁺), sí pueden operar en baterías Li-S a sus potenciales normalmente inferiores (< 3.0 V frente a Li/Li⁺) y son mucho más estables que los carbonatos [32,77]. Éteres tanto lineales como cíclicos, de cadena corta y poliméricos como 1,2-

Dimetoxietano (DME) [78], tetrahidrofurano (THF) [79,80], 1,3-Dioxolano (DOL) [78,34], tri-etilenglicol dimetil éter (TEGDME) [51,52,81,82], diglima (DEGDME) [78], éter parcialmente silanizado [83] y polietilenglicol dimetil éter (PEGDME) [77,84] han sido explorados como solventes electrolíticos para baterías Li-S (Ver Fig. 1.14). Se ha demostrado que los electrolitos que tienen en su formulación DME aseguran una reacción redox completa, y si se complementa con DOL, se favorece la disolución de los polisulfuros en la meseta superior [46].

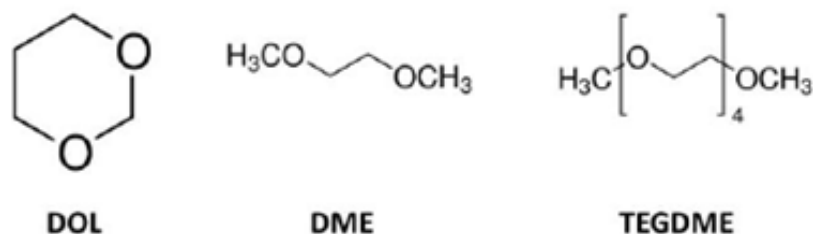


Fig. 1.14. Solventes de éteres más comunes en baterías Li-S.

En comparación con los éteres de moléculas pequeñas, los análogos de cadena larga son más adecuados para baterías de Li-S ya que tienen puntos de ebullición e inflamación elevados, baja o nula flamabilidad y fuerte resistividad a altos potenciales oxidativos. Barchasz y col. encontraron que, en una serie de electrolitos basados en éter con varias estructuras, el solvente TEGDME proporcionó un mejor rendimiento electroquímico en este tipo de baterías. Esto se debe a que el TEGDME contiene un mayor número de átomos de oxígeno en la estructura de glima que otros

disolventes, es decir, solubiliza y disocia bien las sales de litio y los compuestos de polisulfuro [77].

Sin embargo, cuando se usa un solo disolvente, es difícil satisfacer los requisitos básicos de un electrolito líquido para baterías de Li-S. Actualmente lo más común es utilizar una mezcla de estos solventes, combinando una buena solubilidad de polisulfuros y una baja viscosidad, ya que una alta viscosidad del electrolito puede provocar la formación de una capa pasivante en la superficie del electrodo de azufre debido a la baja difusión de los polisulfuros. Electrolitos formados por mezclas (binarias o ternarias) como DOL:DME [85], DOL:TEGDME [86-89], THF:DOL:tolueno [85], DME:DOL:DEGDME [78] y DME:DOL:TEGDME [90], también se han considerado como posibles candidatos para su uso en baterías Li-S.

➤ Electrolitos basados en solventes iónicos

• **Líquidos iónicos apróticos**

Estos electrolitos son líquidos a temperatura ambiente y están compuestos por completo de iones. Muchas de sus propiedades, incluida la volatilidad despreciable, la baja inflamabilidad, la alta estabilidad térmica, la conductividad aceptable y una amplia ventana de potencial electroquímico, han promovido el uso de líquidos iónicos como electrolitos para mejorar la seguridad de la batería secundaria de Li-ión [91,92]. A diferencia de los solventes moleculares, las propiedades solventes de estos líquidos se rigen por la interacción de cationes y aniones, como las

fuerzas Coulombicas, las fuerzas de van der Waals y los enlaces de hidrógeno, así como su propia naturaleza química hacia los solutos. El comportamiento de solvatación único de los líquidos iónicos es otra propiedad importante para los electrolitos de baterías Li-S, donde las solubilidades de los polisulfuros de azufre y litio afectan el rendimiento de la batería. Se ha encontrado que ciertos electrolitos líquidos basados en iones suprimen la solubilidad de todas las especies activas redox (S_8 y Li_2S_x) además de tener una conductividad de los iones Li^+ aceptable. Un electrolito basado en líquidos iónicos fue utilizado por primera vez por Yuan y col. [93], en 2006. Lograron una ciclabilidad mejorada con un electrolito que consta de 1 M bis- (trifluorometano-sulfonil) amida [TFSI] en N-metil-N-butilpiperidinio, y sugirió que la supresión de la disolución de polisulfuro representaba un mejor rendimiento de la batería. Varios estudios también se han centrado en líquidos iónicos apróticos tales como, pirrolidinio e imidazolio con aniones [TFSI] como disolventes alternativos a los solventes moleculares volátiles. Los resultados sugieren que estos electrolitos son inhibidores efectivos de la disolución de polisulfuros [94-97]. La solubilidad de saturación de Li_2S_x , para las fórmulas nominales de Li_2S_8 , Li_2S_4 y Li_2S_2 , fue generalmente mayor para polisulfuros de cadena larga, y la concentración de saturación del más soluble (Li_2S_8) fue de 3 órdenes de magnitud inferiores a las de un electrolito orgánico, por ejemplo, 0.98 M LiTFSI (Ver **Fig. 1.15.a**).

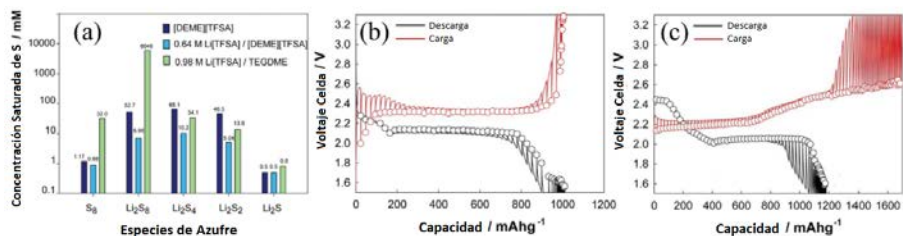


Fig. 1.15. (a) Concentración saturada de azufre de las distintas especies de S, y perfiles galvanostáticos en baterías Li-S con (b) 0.64 M LiTFSI/[DEME][TFSI] y (c) 0.98 M LiTFSI/TEGDME. Modificada de [61].

Es importante comprender el mecanismo de disolución de Li_2S_x en líquidos iónicos para optimizar los electrolitos de la batería Li-S. La notable insolubilidad en un electrolito basado en líquidos iónicos ha sido explicada por Park y col. en términos de la baja capacidad de donador de las soluciones electrolíticas [98]. Similar a otras sales de Li usadas en electrolitos no acuosos, la disolución del Li_2S_x iónico está dominada por la solvatación de iones Li^+ con moléculas de electrolitos. Vale la pena señalar que los líquidos iónicos basados en [TFSI] se han utilizado en la mayoría de los estudios, aunque se encuentran disponibles muchos otros. Esto es probablemente debido a su baja viscosidad, conductividades más altas y compatibilidades con el ánodo de Litio metal. Sin embargo, la naturaleza débilmente coordinada de $[\text{TFSI}]^-$ es la clave para suprimir la disolución de Li_2S_x en el electrolito y permitir una operación exitosa de la batería. En la curva de descarga de dos pasos, la primera tensión de meseta (~ 2.2 V) de los electrolitos líquidos iónicos basados en [TFSI] es ligeramente menor que los electrolitos orgánicos de TEGDME (~ 2.4 V), como se muestra en la **Figura 1.15.b,c**. Esto se debe probablemente a los diferentes

mecanismos de reducción de $S_8 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2S_8$ en estos electrolitos. Esto es, una reacción de sólido a sólido tiene lugar en el electrolito iónico basado en [TFSI] y la reducción de intermedios (Li_2S_x) puede acomodarse como un sólido dentro del composite catódico [98]. Los productos de reducción de Li_2S_8 están menos estabilizados en la forma sólida que en la forma solvatada, por lo tanto, el potencial de reducción se vuelve más negativo en el electrolito iónico. Por la misma razón, el voltaje de oxidación fue mayor y no se observó aumento de voltaje al final de la carga en electrolitos iónicos basados en [TFSI].

- **Líquidos iónicos solvatados**

Estos electrolitos consisten en líquidos iónicos apróticos y sales de Litio, y sufren de bajas conductividades iónicas y bajos números de transferencia de Li^+ . Estas desventajas surgen debido a que dos cationes (un catión orgánico y otro Li^+) están presentes en el mismo electrolito y dan lugar a una alta viscosidad. Existe un interés particular en los complejos fundidos que consisten en mezclas equimolares 1:1 de LiTFSI y triglima o tetraglima. Los complejos equimolares de sal de Li-glima muestran un comportamiento similar al de los líquidos iónicos, como una alta estabilidad térmica, baja volatilidad y una amplia ventana electroquímica. Por lo tanto, se atienden como una nueva clase denominada líquidos iónicos solvatados [99].

- **Mezclas de solventes líquidos iónicos-orgánicos**

A pesar de las grandes ventajas que derivan de las propiedades de solvatación de los líquidos iónicos con respecto a la inhibición de la disolución de Li_2S_x , el lento transporte de Li^+ causado por la alta viscosidad intrínseca de los líquidos iónicos ha sido reconocido como un serio inconveniente de este tipo de electrolitos. Esto evita el rápido proceso de carga/descarga de las baterías Li-S con altas densidades de corriente, dando como resultado una alta polarización de la celda [98,100]. La mezcla de electrolitos apróticos basados en líquidos iónicos con solventes de éter de baja viscosidad (volátiles) puede ser una aproximación para mejorar la conductividad y las propiedades de transporte de Li^+ , mientras se mantiene el efecto solvente único de los líquidos iónicos sobre la supresión de la disolución de Li_2S_x . Esto fue logrado por Wang y col. en su trabajo [101], donde consiguieron una compensación entre la solubilidad y la velocidad de difusión de Li_2S_x en mezclas de DME de baja viscosidad, que pueden solubilizar Li_2S_x , y [PP13] [TFSI], en el que Li_2S_x apenas se disuelve. Una relación de composición apropiada de DME/[PP13] [TFSI] mixto proporcionó una gran capacidad, una alta eficacia coulombica, una mejor retención de la capacidad y una disminución del 'efecto shuttle'. En las primeras investigaciones sobre mezclas de solventes orgánicos y líquidos iónicos para baterías Li-S, los líquidos iónicos fueron los componentes minoritarios del electrolito y estuvieron presentes como aditivos [102,103].

➤ Electrolitos concentrados

La conductividad de los electrolitos que contienen sal de litio primero aumenta y luego disminuye cuando la concentración de sal de litio aumenta progresivamente. La aparición de un valor máximo generalmente se explica de la siguiente manera: a bajas concentraciones de sal, el número de iones disociados aumenta con la concentración de sal; en consecuencia, la conductividad iónica aumenta hasta que alcanza el máximo. Posteriormente, un aumento adicional en la concentración de sal da como resultado una mayor agregación de iones y una mayor viscosidad del medio conductor, lo que reduce el incremento del número de iones libres y la movilidad iónica simultáneamente [104]. Se espera que las soluciones electrolíticas altamente concentradas que tienen composiciones muy similares a solvatos de líquidos iónicos tengan beneficios termodinámicos y cinéticos para mitigar la disolución de polisulfuro del cátodo por el llamado efecto ión común y la alta viscosidad del electrolito, atrayendo esta vía una atención considerable para baterías Li-S en los últimos años [105-111].

➤ Aditivos para electrolitos

Además de los solventes que ayudan a disolver las sales de Li y transportar iones de Li^+ , los aditivos en los electrolitos juegan un papel muy importante en las baterías de Li-S. Aunque estén presentes en pequeña cantidad, los aditivos pueden modificar significativamente las propiedades más relevantes del electrolito,

tales como la conductividad iónica, la viscosidad y la humectabilidad, así como la interfaz entre el electrolito y los electrodos, desempeñando de esta manera un papel significativo en el rendimiento electroquímico de las baterías Li-S. Varios tipos de aditivos, incluyendo moléculas orgánicas [85,112], líquidos iónicos [113] y sales de litio [114,115], se han usado para proteger los electrodos de litio formando una película protectora en su superficie, mitigar el *'efecto shuttle'*, mejorar las capacidades retardantes de llama de los electrolitos, etc.

- **Nitrato de Litio**

Uno de los aditivos más utilizados en electrolitos para baterías Li-S es la sal LiNO_3 . Se ha confirmado que es capaz de modificar la interfaz electrodo-electrolito y formar in situ una capa de pasivación SEI estable en la superficie del ánodo de litio como se muestra en la **Figura 1.16** [45-47,116-122]. Esta película protectora mejora de manera efectiva la estabilidad del ánodo de Li y suprime el efecto redox de los polisulfuros y la autodescarga [123], mejorando las capacidades, los rendimientos durante el ciclaje y las eficiencias coulombicas de las baterías Li-S [116,119,121].

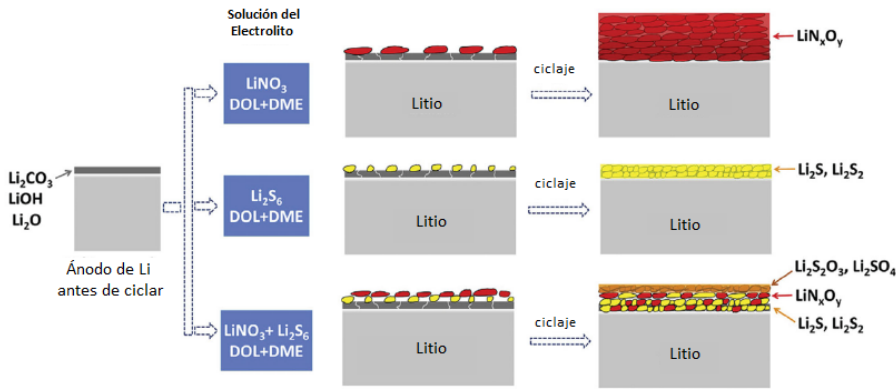


Fig. 1.16. Esquema de la formación de la película superficial protectora en el ánodo de Litio en diferentes electrolitos. Modificada de [120].

- **Polisulfuros**

Las especies de Li_2S_x de cadena larga se han usado a menudo como aditivos en electrolitos orgánicos. Esta estrategia tiene como objetivo eliminar la formación perjudicial de los intermedios de Li_2S_x insolubles como Li_2S_2 y Li_2S y promover la formación de una película de pasivación altamente protectora sobre la superficie del ánodo del Litio metálico [124,125]. Esta vía está relacionada con el control de la desproporción de Li_2S_x en el electrolito, y es crucial para diseñar electrolitos tipo *catolito* como se mostraba en la **Figura 1.16**. Aunque se cree que la presencia de especies disueltas de Li_2S_x causa reacciones parásitas en el ánodo de Litio metal, muchos estudios han demostrado que tales especies juegan un papel vital en la formación de una capa SEI robusta en el ánodo [48,125-127].

- **Pentasulfuro de fósforo**

Más recientemente se ha introducido el uso de P_2S_5 como un nuevo aditivo para electrolitos de éter orgánico TEGDME en baterías Li-S [128,129]. Al igual que la sal $LiNO_3$, el compuesto P_2S_5 puede reaccionar con el Li metal para formar una capa de pasivación suave y densa entre el ánodo de Li y el electrolito, lo que impide que los polisulfuros accedan y reaccionen con el ánodo, tal como demostraron Liang y col. [128]. Los análisis de DRX y Raman confirmaron que la capa de pasivación formada está compuesta principalmente de Li_3PS_4 , un conductor superiónico que es altamente conductor de los iones Li^+ . El aditivo P_2S_5 puede reaccionar con Li_2S y Li_2S_2 para formar complejos que son solubles en disolventes orgánicos. Esta solución química indudablemente ayuda a prevenir la precipitación de Li_2S/Li_2S_2 y facilitar las reacciones redox electroquímicas.

Basado en la idea de que el P_2S_5 puede reaccionar con Li_2S en electrolitos basados en éter [128], Manthiram y col. utilizaron recientemente este aditivo electrolítico para activar las partículas de Li_2S comercialmente disponibles a gran escala [129]. Se sabe que el uso de cátodos basados en Li_2S acoplados con ánodos libres de Li (por ejemplo, Si, Sn o ánodos basados en carbono) pueden abordar las inestabilidades y preocupaciones de seguridad sobre los ánodos de Li metálico, pero la carga inicial a menudo necesita una alta tensión de corte de aprox. 4.0 V para superar la gran barrera de potencial de las partículas de Li_2S .

- **Retardantes de llama**

Además de la formación de dendritas de Li, que podrían causar cortocircuitos y eventualmente peligros de explosión, las baterías de Li-S basadas en electrolitos líquidos orgánicos también padecen otros problemas graves de seguridad: las mezclas de azufre y carbono conductivo son combustibles y, en particular, electrolitos líquidos como carbonatos o éteres tienen puntos de inflamación y de ebullición bajos y son altamente volátiles e inflamables, lo que los hace térmicamente inestables y propensos a la ignición o explosión.

Para abordar estos problemas, Wang y col. reportaron mejoras en baterías de Li-S basadas en un composite peroxiacetil nitrato pirolizado y azufre (pPAN-S) con electrolitos no inflamables [130-132]. En estas celdas, pPAN, que tiene un valor de índice de oxígeno limitado, sirve como un excelente retardante de llama para el azufre en el composite pPAN-S [132]. Los electrolitos no inflamables se obtuvieron mediante la adición de varios aditivos ignífugos que contienen fósforo, como dimetil metilfosfonato [130], fosfito de trifenilo [131] y fosfito de tris (2,2,2-trifluoroetilo) (TTFP) [132] a electrolitos de carbonato altamente inflamables. Posiblemente el resultado más impresionante se obtuvo cuando el TTFP se agregó a EC/DMC. La presencia de un 10 % en peso de TTFP puede disminuir enormemente el tiempo de autoextinción. Incrementar aún más la concentración de TTFP a relaciones

superiores al 10% en peso retarda o incluso elimina la inflamabilidad de las soluciones de electrolitos.

- **Mediadores redox**

Los mediadores redox (RM) son parejas redox reversibles que pueden someterse a electrooxidación (reducción) en la superficie del electrodo y posteriormente se difunden al material activo para someterse a reacciones químicas de reducción y oxidación, respectivamente, mejorando significativamente la transferencia de electrones del material activo al electrodo [133]. Los mediadores redox se pueden clasificar en tres tipos: $E_{RM} < E_{Li_2S}$ (cobaltoceno), $E_{RM} \approx E_{Li_2S}$ (dibenzencromio) y $E_{RM} > E_{Li_2S}$ (decametilferroceno, Lil y ferroceno). Como era de esperar, el tercer caso, que tiene un potencial reversible mayor que el potencial de oxidación del material activo, funciona bien para mejorar el uso de los cátodos de Li_2S . Los electrodos de Li_2S activados por ferroceno, Lil y decametilferroceno presentan mesetas de bajo potencial a potenciales aproximados de 3.4, 2.9 y 2.9 V (frente a Li/Li^+), respectivamente. Los electrolitos que contienen estos aditivos mostraron retenciones de capacidad superiores a las soluciones estándar sin aditivos.

- **Electrolitos acuosos**

Los electrolitos acuosos baratos y no combustibles pueden ofrecer una batería de Li-S altamente segura y de bajo costo [134-136]. Además, los electrolitos acuosos generalmente tienen

conductividades iónicas de uno o dos órdenes de magnitud más altas que las de los electrolitos orgánicos. Sin embargo, es necesario abordar dos cuestiones antes del uso directo de electrolitos acuosos.

En primer lugar, la reacción redox electroquímica del azufre (o su especie de polisulfuro reducido) en medios acuosos es totalmente diferente de la reducción de azufre en electrolitos orgánicos [137]. En segundo lugar, hay que tener en cuenta la menor estabilidad termodinámica del agua, y por lo tanto la ventana electroquímica más estrecha (1.23 V).

B. Electrolitos poliméricos

Alternativamente, se usan electrolitos poliméricos para abordar el problema del *efecto shuttle* en baterías Li-S. Generalmente, los electrolitos poliméricos pueden clasificarse en dos categorías: electrolitos poliméricos sólidos (EPS) y electrolitos plastificados o poliméricos en gel (EPG).

Los EPSs son sistemas electrolíticos de polímeros libres de solventes en los que las sales de Li se disuelven en polímeros de alto peso molecular, sin ningún componente líquido. La conducción de iones de litio generalmente se logra a través de movimientos segmentarios locales del polímero [138]. Comparado con los electrolitos líquidos convencionales, los EPSs tienen ventajas tales como propiedades mecánicas favorables, facilidad de fabricación en películas delgadas, formación de una interfaz estable con Li metal y,

si el módulo del polímero es lo suficientemente alto, prevención de la formación de dendritas [121,139-146]. Los poliéteres, especialmente el poli (óxido de etileno) (PEO) y sus derivados, son anfitriones poliméricos apropiados para los EPSs en baterías de Li-S.

Los EPGs son mejores que las EPSs en términos de alcanzar altas conductividades, al tiempo que conservan las ventajas de los electrolitos poliméricos para baterías de Li-S [75,146-155]. En los EPGs, grandes cantidades de electrolitos líquidos se inmovilizan mediante una matriz polimérica; la matriz de polímero proporciona resistencia mecánica y el electrolito no acuoso convencional integrado es responsable de las propiedades electroquímicas. Esta estructura especial de gel reduce el contenido cristalino del polímero huésped y, simultáneamente, aumenta la conductividad iónica al reducir la barrera potencial al movimiento iónico y la concentración de portadores de carga iónica.

Los EPGs se forman hinchando una membrana de polímero preparada (normalmente de alta porosidad) con un electrolito líquido gelificante que contiene un disolvente de molécula pequeña y una sal de litio. Los EPGs con altas conductividades iónicas ($>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) se pueden obtener plastificando matrices poliméricas con carbonatos orgánicos como EC, PC, DMC y DEC. Las matrices poliméricas se basan típicamente en materiales tales como poli (fluoruro de vinilideno) (PVdF) [156,157], poli (fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP) [158,148], poli

(metacrilato de metilo) (PMMA) [147,154,149] y PEO [146,150,151,155].

C. Electrolitos sólidos inorgánicos

Los electrolitos sólidos inorgánicos tienen números de transferencia de iones Li^+ cercanos a la unidad y pueden bloquear físicamente la disolución y difusión de polisulfuros, suprimir la formación de dendritas de litio [159] y evitar las fugas, la volatilización y la inflamabilidad de los electrolitos [160]. Varios conductores inorgánicos de iones de litio, como $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ [161], $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ [162-166], tio-LISICON [167,168], $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) [169], $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [170], Li_3PS_4 [113,170,171] y LiBH_4 [172] han sido explorados como electrolitos en estado sólido.

El principal inconveniente de estos electrolitos es que poseen una menor conductividad que los electrolitos líquidos y a temperatura ambiente dan una respuesta electroquímica muy deficiente. Se requieren temperaturas altas ($T > 70\text{ }^\circ\text{C}$) para que presenten una moderada respuesta electroquímica [173].

1.2.4.3. Separadores

Las membranas separadoras en las baterías permiten el paso de los iones y bloquean los electrones para lograr un proceso de carga/descarga reversible, evitando al mismo tiempo el contacto directo entre los electrodos del ánodo y el cátodo.

Existen varios parámetros del separador que determinan la capacidad de transporte de iones, como el grosor, la porosidad y el tamaño de poro de la membrana, y, lógicamente, estas propiedades tienen un impacto directo en el rendimiento de la batería. La resistencia y la flexibilidad mecánicas también son esenciales para proteger al separador de perforaciones y de pérdidas de propiedades. En la mayoría de los casos, las membranas separadoras para baterías Li-S son membranas porosas tradicionales fabricadas a partir de poliolefinas, tales como polipropileno (PP), polietileno (PE), así como fibras de vidrio. Tal como se ha descrito, las especies de polisulfuros pueden disolverse en los electrolitos líquidos, difundirse a través de estas membranas separadoras, reaccionar con el ánodo de Li metal, y llevar a cabo el proceso *'shuttle'* entre el ánodo y el cátodo. La pérdida inducida por el movimiento del material activo conduce a una caída de la capacidad durante el ciclo, lo que resulta en una baja eficiencia coulombica y un ciclo de vida corto. Para superar este punto perjudicial, se han desarrollado en los últimos años algunos separadores funcionales. Estos separadores avanzados se pueden clasificar en general en dos clases: membrana permselectiva de cationes [153,174-178] y membrana híbrida con capa adicional para acomodar los polisulfuros [179-185].

Estos separadores bifuncionales no solo sirven como una barrera de electrones y conductor iónico, sino que también tienen la capacidad de suprimir la difusión de polisulfuros. A este respecto,

se espera que la difusión del polisulfuro se localice en el lado del cátodo y, por lo tanto, los separadores bifuncionales suelen mostrar una mayor eficiencia coulombica y un buen rendimiento del ciclo en las baterías Li-S. Por ejemplo, Jin y col. desarrollaron una película gruesa (50 μm) de Nafion litiado como separador funcional para baterías Li-S. Los grupos $-\text{SO}_3^-$ en los canales de Nafion permiten que el ión Li^+ se difunda libremente a través del separador, mientras que el movimiento del polisulfuro cargado negativamente se inhibe debido a la repulsión electrostática [175].

Otro enfoque se centra en combinar el separador con una capa adicional de materiales bloqueadores como el grafeno [181,182], nanotubos de carbono de varias capas [180], carbón Super P [184,185] o Al_2O_3 [178,183]. Estas capas son capaces de atrapar material activo dentro del cátodo y asegurar una mayor ciclabilidad a largo plazo. Particularmente, cuando se recubrió con grafeno un separador polimérico, el separador híbrido resultante se pudo usar directamente como anfitrión catódico para formar un prototipo de batería Li-S flexible con excelentes propiedades mecánicas y sin usar un colector de corriente metálico. Otra ventaja fue que la membrana pudo funcionar como barrera para retardar la difusión del polisulfuro mejorando la estabilidad de la batería de Li-S [182].

A pesar del gran potencial que ofrecen estos separadores funcionales, el bajo coste y fácil preparación de los separadores

convencionales en el rendimiento de Li-S los sigue manteniendo como los separadores más empleados en este tipo de baterías.

1.2.4.4. Colectores de corriente

El colector de corriente es un componente básico de cualquier batería en la que se empleen materiales en polvo. Éstos han de ser conformados sobre un soporte que le confiera estabilidad, rigidez y al mismo tiempo, le facilite la conducción de electrones desde o hacia el circuito externo al que esté conectada la batería. En las baterías Li-ion, los materiales estándar comercialmente para este fin son el aluminio y el cobre, usados como colectores para el cátodo y ánodo respectivamente. Ambos se utilizan en forma de lámina de bajo espesor (entre 10-20 micras). En el caso de las baterías Li-S, por la propia configuración de las celdas, el ánodo no necesita este soporte colector, debido al uso habitual de litio metálico en forma laminada. Para el cátodo se emplea comúnmente el mismo soporte que en las baterías Li-ion, esto es, una lámina delgada de aluminio. Sobre esta lámina se soportan los composites basados en azufre que actuarán como material electroactivo de la batería, añadiendo aditivos como adhesivos (escribir los nombres y la abreviatura de PVDF, PTFE, CMC) o agentes conductores (negro de humo).

Entre varios factores, la naturaleza de este colector de corriente juega un papel importante en la determinación del rendimiento de la batería Li-S. Los sustratos a base de carbono han

ganado recientemente un creciente interés como alternativa al sustrato de aluminio convencional. Un ejemplo de este interés es el uso de telas o mallas de carbón como bases de electrodos en dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, tales como baterías Li-aire [186], baterías de flujo [187] o celdas de combustible [188].

Recientemente, Di Lecce y col. encontraron un efecto beneficioso en el uso de un colector de corriente basado en una tela de carbón en una batería de litio (Li/LiFePO₄). La capacidad liberada al usar este soporte en el electrodo superaba en más del 12% a la obtenida con un soporte tradicional de aluminio. Se sugiere la posibilidad de un mejor contacto eléctrico entre las partículas y una mayor interfase cátodo/electrolito, siendo la tela de carbón el origen de la mejora en el rendimiento de la celda [189]. Propiedades tales como su estructura superficial y porosidad han sido examinadas y correlacionadas con su respuesta electroquímica en baterías de Li-S, confirmándose esta mejora de rendimiento con una disminución de la resistencia de la interfase electrodo-electrolito promovida por el uso de sustrato a base de carbono [190].

1.2.4.5. Materiales catódicos

En las baterías de Li-S, las reacciones electroquímicas más complejas tienen lugar principalmente en el cátodo de azufre. El azufre no puede utilizarse individualmente como cátodo debido a

su naturaleza aislante y a la formación de polisulfuros de litio solubles. Por ello se requiere un segundo componente que actúe como matriz conductora que aloje al azufre, ejerciendo como anfitrión y formando el composite.

En general, un anfitrión de azufre debe cumplir varios requisitos esenciales:

1. *Alta afinidad con el azufre* para poder garantizar una incorporación estable.

2. *Alta conductividad eléctrica* para disminuir la resistencia interna de la batería y paliar los problemas de polarización.

3. *Microestructuras accesibles para el electrolito* para poder distribuir el azufre y atrapar los polisulfuros.

4. *Estructura estable* para soportar la tensión generada por la expansión y contracción del volumen.

Con el paso de los años, los cátodos de azufre se han diversificado y están involucrados diversos materiales, incluidos compuestos inorgánicos, polímeros y materiales carbonosos, así como sus híbridos.

1. Composite Compuesto Inorgánico-Azufre

Materiales inorgánicos, como óxidos metálicos, estructuras metalorgánicas (MOFs) y tamices moleculares mesoporosos, se emplean como compuestos anfitriones o aditivos en cátodos de baterías Li-S [191].

En primer lugar, se introdujeron partículas nanométricas de $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}$ como un aditivo para el negro de acetileno, un agente conductor ampliamente utilizado, en un intento de remediar su falta de área superficial [192]. Posteriormente, se amplió el rango de partículas de **óxidos metálicos** de tamaño nanométrico, incluyendo $\text{Mg}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}$, La_2O_3 , TiO_2 y Al_2O_3 [193-198]. Estas partículas de tamaño nanométrico, típicamente de 30-50 nm de tamaño, facilitan la utilización de azufre al aumentar el área superficial y suprimir la aglomeración de azufre. Además, pueden atrapar los polisulfuros producidos por absorción y, en cierta medida, catalizar la reducción de azufre.

La introducción de partículas de óxidos de tamaño nanométrico puede mejorar la capacidad suministrada y mejorar los rendimientos durante el ciclaje, pero reduce el contenido de azufre. En muchos casos, el contenido de azufre es inferior al 50% en peso, considerando toda la masa del cátodo, lo cual es una desventaja entérminos de densidad energética frente a las baterías Litio-ión convencionales.

Uno de los óxidos metálicos más estudiado ha sido el **TiO₂** mesoporoso [197,198]. Sin embargo, su baja área superficial y volumen de poro pueden absorber parcialmente una pequeña cantidad de azufre, lo que lo convierte en una desventaja. Una estrategia plausible es confinar el azufre dentro de una cámara hueca. Cui y col. desarrollaron una arquitectura *yolk-shell* para superar la expansión del volumen. Las nanopartículas de núcleo-

corteza de $\text{TiO}_2\text{-S}$ se sintetizaron primero y se disolvieron parcialmente remojando en solución, como se muestra en la **Figura 1.17** [199]. Esta estructura de diseño delicado permitió que la batería funcionara durante 1000 ciclos.

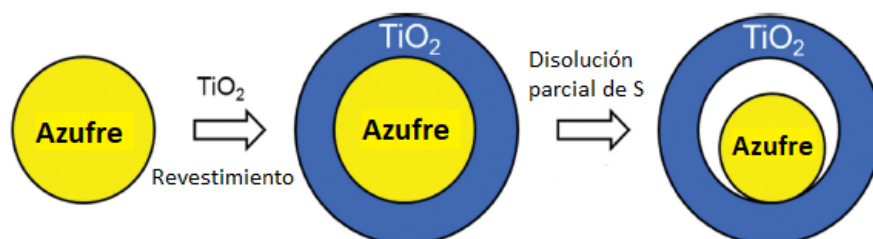


Fig. 1.17. Esquema de síntesis de composite $\text{TiO}_2\text{-S}$ con arquitectura yolk-shell. Modificada de [199].

Actualmente se ha prestado atención al uso de *metal-organic frameworks* (**MOFs**) en baterías Li-S. Las ventajas de los MOFs se pueden resumir en dos aspectos: su porosidad y su posibilidad de interacción con el azufre. La fuerte interacción con el polisulfuro debido a la polaridad en superficie que presentan se traduce en una retención de la migración de los polisulfuros [200-202].

Recientemente, ha destacado el uso de óxidos metálicos con buenas propiedades conductoras y con tendencia a interactuar fuertemente con los polisulfuros. Se trata de una fase Magnéli de óxido de titanio, Ti_4O_7 , la cual tiene una gran cantidad de átomos de titanio poco coordinados que son altamente afines a los polisulfuros (ver **Fig. 1.18**) y tiene una conductividad intrínseca de 2000 S cm^{-1} , que lo convierte en un prometedor anfitrión de azufre [203].

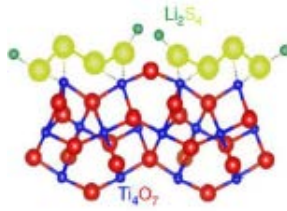


Fig. 1.18. Esquema de la interacción PS-Ti₄O₇. Modificada de [203].

2. Composite Polímero-Azufre

En las baterías Li-S, los polímeros pueden jugar otro papel que no sea únicamente su uso como aglomerante en los electrodos. Pueden ser utilizados como matriz en cátodos composites polímero-azufre.

Ya que los polímeros pueden ser sintetizados por métodos variados y el azufre debe ser sintetizado a baja temperatura, se han desarrollado una variedad de composites que tienen por objetivo la reducción de la disolución y del efecto *shuttle* de los polisulfuros, la mejora de la conductividad, así como el control de la morfología del electrodo.

Se han estudiado diferentes composites como S-Poliacrilonitrilo (S-PAN) [204,205], S-Polipirrol (S-PPy) [206,207] y S-Polianilina (S-PANI) [208,209]. Para el diseño de los composites de S-polímero se han empleado distintas estrategias para hospedar el S y confinar los polisulfuros. La más popular es la basada en el concepto *core-shell* [210], esquematizada en la Fig.1.19.a. Esta estrategia aporta mejoras en la conductividad y asegura una alta utilización del azufre. Además, las partículas que forman el core-

shell actúan como pequeños reactores para confinar los polisulfuros en su interior evitando la pérdida irreversible de material activo. Asimismo, la cubierta polimérica evita la aglomeración del azufre asegurando un contacto íntimo de éste con el polímero.

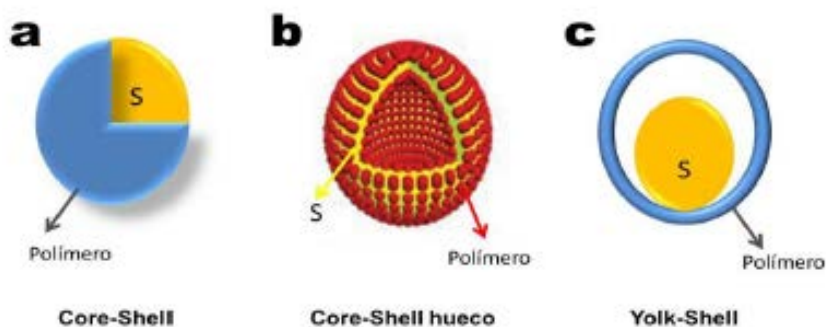


Fig. 1.19. Estrategias de síntesis para la obtención de composites S-polímero. Modificada de [211].

También han sido estudiadas modificaciones en la estrategia core-shell, como la síntesis de una cubierta polimérica hueca, mostrada en la **Fig.1.19.b**. Cui y col. aprovecharon el autoensamblaje de poli(vinilpirrolidona) (PVP) y azufre para preparar una micela vesicular. Como las partículas de azufre hidrófobas crecieron preferentemente en la parte hidrófoba de la PVP, las micelas resultantes exhibieron una estructura típica de núcleo-capa hueca. Esta cubierta permite amortiguar los cambios de volumen producidos durante el ciclaje de la batería [212].

Recientemente se está analizando otra modificación del core-shell conocida como *yolk-shell*, cuyo concepto se esquematiza en la **Fig.1.19.c**. En este caso, el espacio interior de la cubierta

polimérica es aún mayor, amortiguando en mayor medida los cambios de volumen producidos [211].

3. Composite Carbón-Azufre

La utilización de materiales basados en carbón está motivada principalmente por la conductividad, estabilidad química y adaptabilidad a diferentes procesos que presentan los carbones sólidos con hibridación sp^2 , exhibiendo una gran diversidad cristalina, distinta morfología, porosidad y textura. La optimización de estos parámetros resulta fundamental para un correcto rendimiento electroquímico cuando son utilizados como electrodos en baterías. Esta motivación ha promovido la síntesis de carbones con diferentes estructuras y porosidad, además de la elección de distintos precursores y diferentes condiciones de síntesis y posteriores activaciones.

Estas variedades de carbones son susceptibles de ser utilizados para alojar el azufre, proporcionar la conductividad necesaria y evitar la disolución del material activo. Carbones nanoestructurados porosos, con una elevada superficie específica y que permitan el acceso al azufre, resultan excelentes candidatos para su utilización en cátodos [213].

Los carbones nanoestructurados podemos clasificarlos según su dimensionalidad en: (i) 1D, como los nanotubos, nanohilos, nanofibras; (ii) 2D, como el grafeno o el óxido de grafeno y (iii) 3D, como aerogeles, esponjas y otras estructuras. Además, dentro de

estos carbones nanoestructurados podemos distinguir, en función de su porosidad y siendo D , el tamaño de poro: (i) carbones microporosos, $D < 2\text{nm}$, los cuales se ha demostrado que son ideales para acomodar e inmovilizar el material activo; (ii) carbones mesoporosos, $2\text{nm} < D < 50\text{nm}$, los cuales pueden mejorar la encapsulación de azufre ya que el tamaño de poro es pequeño o pueden mejorar el transporte de iones litio por el electrolito, así como aumentar la carga de azufre (*'sulfur loading'*) ya que el tamaño de poro es grande; (iii) carbones macroporosos $D > 50\text{nm}$, generalmente se trata de una red entrelazada de nanotubos de carbono (CNT) o nanofibras de carbono (CNF), y puede asegurar una buena inmersión electrolítica.

Según las categorías anteriores, los carbones mostrados en la **Fig.1.20**, y que se usan frecuentemente en composites carbón-azufre incluyen carbón microporoso [68,214], carbón mesoporoso [215,216], carbón poroso jerárquico [35,217,218], carbón negro [219], esferas de carbón huecas [220], CNT [221,222,223], CNF [224,225,226] y grafeno [227].

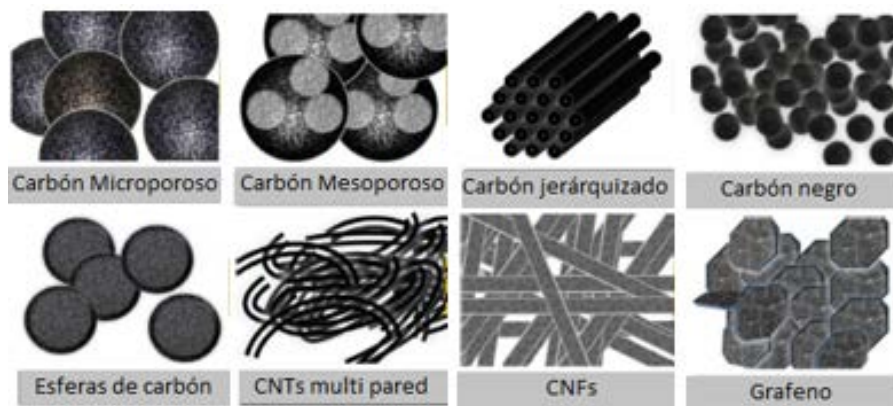


Fig. 1.20. Esquema de la morfología observada por SEM para los distintos tipos de carbones usados como matriz para alojar azufre. Modificada de [228].

1.3. Materiales catódicos basados en grafeno para baterías de Litio-Azufre

Dado que el principal objeto de la presente Tesis Doctoral es el estudio de diferentes tipos de grafenos como matriz en baterías Li-S, en apartados posteriores se describirá detalladamente su utilización en cátodos composites con azufre. Como punto introductorio a este material se iniciará comentando la importancia de los materiales grafénicos.

1.3.1. Desarrollo de materiales basados en Grafeno

El carbono es el cuarto elemento más abundante en el Universo. Este elemento es único, debido a que su estructura electrónica permite distintos tipos de hibridación para construir redes sp^3 , sp^2 y sp y, por lo tanto, formar alótopos estables más conocidos que en cualquier otro elemento (ver **Fig 1.21**). La forma alotrópica más estable de carbono es el grafito, mineral natural abundante y, junto con el diamante, se conoce desde la antigüedad. La principal diferencia entre el diamante y el grafito es que los enlaces del carbono presentan una hibridación sp^3 (tetraédrica) en el diamante y una hibridación sp^2 (trigonal) en el grafito.

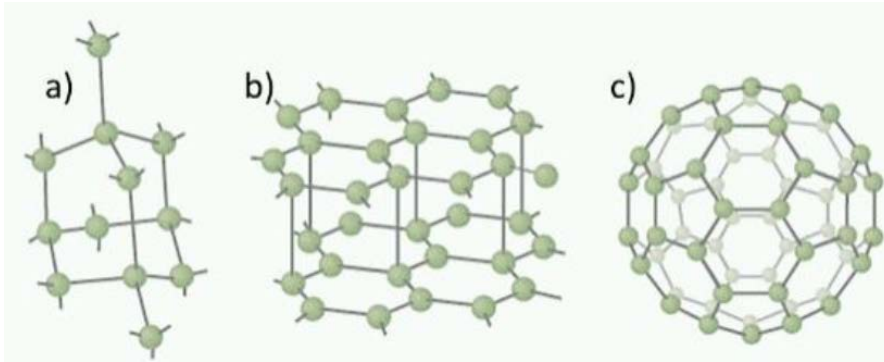


Fig. 1.21. Formas alotrópicas del carbono: a) diamante, b) grafito y c) fullereno C₆₀ [229].

El grafito es un material anisotrópico, lo cual quiere decir que sus propiedades, tales como térmicas y eléctricas, varían según la dirección en las que son examinadas. Por ejemplo, se considera un excelente conductor térmico y eléctrico en la dirección paralela a las capas de carbono debido al carácter metálico en el plano, mientras que exhibe mala conductividad en la dirección perpendicular a las capas debido a las interacciones débiles de van der Waals entre ellas [230]. Las capas simples de átomos de carbono fuertemente empaquetadas en una red cristalina de panel bidimensional (2D) se conocen como **grafeno**. Este nombre fue introducido por Boehm, Setton y Stumpp en 1994 [231].

El grafeno es un material que forma una red cristalina con forma de panal de abejas (hexagonal) y de un átomo de espesor. Es bidimensional (2D) debido a que presenta una hibridación sp^2 , dando como resultado que, por cada átomo de carbono, quede libre un electrón de su última capa de valencia, sin formar enlaces,

creando de esta forma una nube electrónica por toda la lámina del grafeno la cual le transfiere una estructura electrónica especial. Por lo tanto, puede llegar a ser mejor conductor que el cobre y necesita una menor cantidad de electricidad para transportar energía que la mayoría de los materiales empleados actualmente, como es el caso del silicio.

Durante varias décadas, el aislamiento de la monocapa de grafeno parecía ser imposible. Un importante paso en esta dirección fue realizado por un grupo de investigación en Manchester guiado por Andre Geim y Konstantin Novoselov en 2004 [232] que informaron de un método para la creación de grafeno de capa única sobre un sustrato de óxido de silicio exfoliando el grafito mediante escisión micromecánica (método de la cinta adhesiva). El grafeno exhibió sobresalientes propiedades estructurales [233], eléctricas [234] y mecánicas [235] (Ver **Tabla 1.3**). Seis años más tarde, Novoselov y Geim fueron honrados con el Premio Nobel de Física "por experimentos innovadores en relación con el grafeno de dos dimensiones". Desde entonces, se han ido desarrollando métodos diversos para la producción de monocapas de grafeno. Estos métodos se pueden dividir en diferentes categorías dependiendo del proceso químico o físico empleado para obtener el grafeno de una sola lámina.

Tabla 1.3. Propiedades del grafeno comparadas con las de otros materiales carbonáceos. Adaptada de [236].

Propiedades	Grafeno	Nanotubo de Carbon	Fullereno	Grafito
Dimensiones	2	1	0	3
Hibridación	sp ²	Mayoría sp ²	Mayoría sp ²	sp ²
Dureza	Más alta (por una sola capa)	Alta	Alta	Alta
Tenacidad	Flexible, elástico	Flexible, elástico	Elástico	Flexible, no elástico
Área superficial (m ² /g)	1500	1300	80-90	10-20
Conductividad eléctrica (S/cm)	2000	Depende de la estructura	10 ⁻¹⁰	Anisotrópico 2-3 x 10 ^{4*} , 6 [†]
Conductividad térmica (W/m K)	4840-5300	3500	0.4	Anisotrópico 1500-2000 [*] , 5-10 [†]

1.3.2. Principales métodos de síntesis de Grafeno

El método de la cinta adhesiva puede producir directamente grafeno de alta calidad, pero no es adecuado para la producción a escala industrial ya que se obtiene una cantidad muy pequeña. A causa de ello, se han desarrollado una amplia variedad de procesos para producir grafeno, generalmente obteniendo una mezcla de mono y multilaminas.

Para producir monolaminas de grafeno se suele emplear el crecimiento epitaxial [237], deposición química de vapor (CVD) [238], exfoliación en fase líquida [239], exfoliación química [240] y síntesis orgánica [241]. Entre estos métodos, la exfoliación química ha despertado gran interés porque no depende de equipos especiales y permite la preparación a mayor escala de óxido

grafítico (GO) con una alta densidad de grupos funcionales, lo que abre la posibilidad de introducir funcionalidades adicionales [242].

El principal problema a la hora de producir grafeno en masa es la agregación de las láminas. A no ser que se les separe lo suficiente, las monoláminas tenderán a formar aglomerados irreversibles o pueden llegar a reapilarse a través de interacciones de Van der Waals para formar grafito [243]. Aunque las sorprendentes propiedades del grafeno están asociadas a las monoláminas, hay una buena cantidad de aplicaciones en las que no es necesario tener un grafeno de alta calidad. Por ejemplo, se podrían utilizar películas de varias láminas de grafeno como electrodos.

Una de las técnicas más económicas para la producción de grafeno es la reducción del óxido grafítico. Los estudios sobre el óxido grafítico datan de la década de 1840 cuando C. Schafhaeutl en Alemania describió por primera vez la intercalación y exfoliación de grafito con ácido sulfúrico y ácido nítrico [244]. Este óxido grafítico se obtiene partiendo de grafito comercial y siendo tratado mediante el método descrito por W.S. Hummers [245]. Este método consiste en someter al grafito a un proceso de oxidación para romper las fuerzas intermoleculares mediante la incorporación de grupos funcionales.

Una vez preparado el óxido grafito, existen diversos métodos para llevar a cabo el proceso de reducción y obtener

nanoláminas de grafeno (GNS, de su acrónimo en inglés: *graphene-nanosheets*). Algunos de los más destacados son los procesos de reducción química, electroquímica, térmica, solvotermal, fotocatalizada y microbiana [246].

1.3.2.1. Métodos de preparación de Grafeno 2D

La *técnica de Langmuir-Blodgett*, se caracteriza por un enfoque comúnmente utilizado para depositar nanopartículas y macromoléculas en sustratos como películas delgadas con espesor controlado [247]. También se aplicó para preparar películas de grafeno transparentes adecuadas para aplicaciones optoelectrónicas. A diferencia de los electrodos transparentes tradicionales de ITO y FTO, las películas de grafeno se preparan en gran escala a bajo costo y son muy prometedoras en el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles.

La *técnica de capa a capa 'layer-by-layer'* ha sido ampliamente adoptada para fabricar películas multicapa con composición y arquitecturas variables. Las fuerzas impulsoras involucradas en el ensamblaje capa a capa generalmente incluyen interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno y enlaces covalentes. En base a las interacciones electrostáticas entre diferentes especies cargadas, se han fabricado numerosas películas multicapa [248]. La técnica de capa por capa también se extendió para preparar películas multicapa de óxido gráfitico reducido (GO_r) cargadas negativamente y nanopartículas inorgánicas.

La *deposición electroforética* es una técnica para depositar películas delgadas, impulsada por un campo eléctrico a través del movimiento de partículas coloidales cargadas hacia los electrodos con cargas opuestas [249]. Este método es fácil de escalar y adecuado para una amplia gama de partículas coloidales inorgánicas, poliméricas y compuestas, lo que conduce a un espesor de película controlado con precisión y una excelente uniformidad a altas tasas de deposición. La deposición electroforética no está restringida a sustratos bidimensionales, como se manifiesta por la deposición exitosa de GO en espuma de níquel tridimensional [250], y puede ampliarse para preparar películas compuestas de grafeno.

La *filtración a vacío*, tradicionalmente utilizada para preparar películas de papel a partir de nanomateriales inorgánicos con morfología de plaquetas, se aplicó por primera vez para preparar papel de grafeno que mantiene su estructura, sin necesidad de soportes, únicamente mediante la filtración de una dispersión acuosa de GO a través de un filtro de membrana porosa en 2007 [251].

1.3.2.2. Métodos de preparación de Grafeno 3D

Las láminas de grafeno 2D pueden ser modificadas químicamente integrándose en estructuras tridimensionales macroporosas a través de diversas técnicas de gelificación para formar geles a base de grafeno, que podrían denominarse

hidrogeles y aerogeles (esponjas o espumas). Estas redes 3D de geles a base de grafeno tienen fuertes resistencias mecánicas, altas conductividades eléctricas y una buena estabilidad térmica, química o electroquímica, que son propiedades atractivas para el almacenamiento de energía.

La *reducción hidrotérmica* de óxido grafitico permite preparar materiales de grafeno 3D, concretamente hidrogeles de grafeno. El método general consiste en el tratamiento hidrotérmico de una dispersión de GO (de concentración no superior a 2 mg mL^{-1}) a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas [252]. Al aumentar el tiempo de reducción, la proporción de oxígeno en GO disminuye gradualmente, y las estructuras conjugadas se restauran. El crecimiento hidrofóbico y las interacciones π - π entre las capas de GO conducen al autoensamblaje aleatorio de las láminas flexibles en conformaciones 3D, que eventualmente forman hidrogel con distribución del tamaño de poro desde el submicrómetro a unos pocos micrómetros [253].

La *reducción química* se caracteriza por la presencia de reactivos reductores, que incluyen ascorbato de sodio, ácido ascórbico, ácido yodhídrico, así como productos químicos que contienen azufre e hidroquinona. En general, compuestos que pueden promover la reducción y el autoensamblaje de GO en el hidrogel de grafeno en condiciones suaves ($\sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$) y en un tiempo de reacción más corto. Además, se puede emplear una combinación de funcionalización, liofilización y tratamiento de microondas para

preparar hidrogel de grafeno ultraligero. En este caso, primero se funcionaliza el GO y se ensambla el hidrogel en soluciones acuosas que contienen un reactivo reductor débil, por ejemplo, etilendiamina, y luego se aplica radiación de microondas para eliminar oxígeno de los grupos funcionales [254].

El *método dirigido por plantilla* proporciona un procedimiento para fabricar materiales de grafeno 3D con distribuciones de tamaño de poro bien controladas. Las plantillas de sacrificio comúnmente más usadas son poliestireno (PS) y partículas coloidales de sílice. El método de plantilla también se ha ampliado para preparar grafeno poroso dopado con nitrógeno y azufre mediante impregnación de soluciones que contienen GO, polivinilpirrolidona (PVP) y partículas de PS sulfonadas en espuma de níquel, seguido de una liofilización y calcinación en atmósfera de nitrógeno para eliminar la plantilla y los tensioactivos de PVP [255].

La *deposición química de vapor (CVD)* puede producir materiales de grafeno con una conductividad eléctrica más alta y menos defectos que los preparados a partir de métodos químicos húmedos. El metano se empleó por primera vez como el precursor de carbono para sintetizar materiales de grafeno 3D, utilizando espuma de níquel porosa con canales interconectados en 3D como sustrato. La espuma de grafeno resultante es monolítica con láminas de grafeno interconectadas en conformación 3D, y su densidad es tan baja como 5 mg cm^{-3} , comparable al aerogel más ligero ($2\text{-}3 \text{ mg cm}^{-3}$) [256]. Posteriormente, un estudio ha revelado

que esta espuma de grafeno se puede producir utilizando precursores de carbono más seguros y más baratos, como el etanol [257].

1.3.3. Sistemas de almacenamiento de energía basados en Grafeno tridimensionales

Tal como se describió al inicio de la memoria, hoy en día, la dependencia cada vez menor de los combustibles fósiles ha despertado un gran interés en el desarrollo de energías limpias y reciclables. Aparentemente, los logros alcanzados para el desarrollo de técnicas de conversión y dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica son insuficientes para satisfacer las necesidades actuales de la sociedad. Por ello, muchos esfuerzos se han centrado en el estudio de materiales tridimensionales basados en grafeno para conseguir esa meta gracias a las notables propiedades conocidas para estos materiales: una estructura porosa excepcional, una elevada área superficial, excelente conductividad electrónica y resistencia mecánica entre otras, permitiendo mejorar los sistemas de almacenamiento de energía existentes [258].

Las *baterías recargables de litio-ión* (LIB) se han utilizado ampliamente como una de las principales fuentes de energía en la sociedad moderna. La síntesis y diseño de nuevos materiales que puedan ser usados como electrodos es primordial para mejorar el comportamiento del almacenamiento de litio en estas baterías,

alcanzando mejores rendimientos, una excelente capacidad, una mejor eficiencia de carga y una larga vida útil [259]. Hasta ahora, varios materiales de carbono como nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, carbones mesoporosos y materiales basados en grafeno 2D se han desarrollado para este fin [260].

En los últimos años, los materiales basados en grafeno 3D como electrodos para LIBs han sido analizados en profundidad ya que su arquitectura tridimensional ofrece vías de transporte de electrones multidimensionales y minimiza las distancias de transporte entre el electrodo y el electrolito, lo que resulta en una mejora en el rendimiento de la velocidad y la estabilidad de la celda [261]. Además, para mejorar el rendimiento de las LIBs, materiales carbonosos, combinaciones metal/óxido metálico y sulfuros metálicos se pueden incorporar en la red de grafeno 3D de cara a formar composites para preparar el cátodo de LIBs [262]. Además de la aplicación en baterías de Li-ión, estos materiales están siendo considerados como posibles componentes electródicos para baterías Li-S y Li-O₂.

Las *baterías de litio-azufre* (Li-S) utilizan azufre como material activo catódico ya que su peso ligero y capacidad de reacción multielectrónica lo hace muy atractivo para este tipo de baterías. La combinación de este elemento con el grafeno en conformación 3D ha abierto una vía de interés a la hora de optimizar el cátodo de esta batería. Cabe destacar la preparación de una arquitectura jerárquica 3D de tipo sándwich compuesta por

composites de nanotubos de carbono/azufre y láminas de grafeno que exhibe una capacidad de 1396 mAh g^{-1} bajo una densidad de corriente de 335 mA g^{-1} [263]. Este exitoso rendimiento se debe principalmente a la función sinérgica del grafeno y el nanotubo de carbono. La estructura de red conductiva tridimensional obtenida no solo puede suministrar muchas rutas y canales para la transferencia de electrones y la difusión de iones, sino que también proporciona un fuerte confinamiento para los polisulfuros solubles y una amortiguación eficaz para la expansión volumétrica del cátodo S durante la descarga. Recientemente, Xi y col. [264] han preparado un cátodo formado por un composite de espuma de grafeno de pocas capas y azufre libre de aglomerante, obteniendo unos resultados prometedores.

Las *baterías recargables de litio-oxígeno* (Li-O_2) teóricamente pueden almacenar 5-10 veces más energía que las baterías de Li-ión actuales [265]. Sin embargo, el peróxido de litio insoluble (Li_2O_2) u óxido de litio (Li_2O) producido en el cátodo durante la descarga limita la velocidad de ciclaje, capacidad y ciclos de vida de las baterías de Li-O_2 . Por lo tanto, diseñar cátodos de carbón altamente efectivo es importante para obtener un alto rendimiento. Las espumas de grafeno libres de ligaduras también se han propuesto como electrodos para este tipo de baterías [266].

Los *supercondensadores* se pueden dividir en dos tipos según el mecanismo de almacenamiento de energía: los condensadores eléctricos de doble capa (EDLC) y los

pseudocondensadores. En ambos se producen fenómenos en superficie durante los procesos de carga y descarga, de modo que el rendimiento de los supercondensadores depende en gran medida de la superficie de los materiales. Las propiedades de enorme superficie y una alta conductividad del grafeno lo convierten en un medio ideal para aumentar la capacitancia tanto de los EDLC como de los pseudocondensadores [267]. Recientemente, los materiales de grafeno 3D con diversas morfologías, como hidrogeles y aerogeles (espumas o esponjas) han mostrado una gran potencialidad en estos dispositivos debido a la máxima exposición de las superficies al electrolito. Además, los materiales incorporados en la arquitectura, como los óxidos de metales de transición, los materiales carbonosos y los polímeros conductores [268], mejoran el rendimiento energético de los supercondensadores.

La *celda de combustible* es un dispositivo importante para la conversión y almacenamiento de energía, donde se genera electricidad al oxidar el combustible en el ánodo y reducir el oxígeno del aire en el cátodo. Se han dedicado considerables esfuerzos al diseño de celdas de combustible con una excelente densidad de energía, temperaturas de funcionamiento adecuadas y bajo impacto para el medio ambiente. El electrocatalizador es la clave para mejorar la reacción y hasta la fecha, los catalizadores basados en grafeno son una buena opción debido a la fantástica

conductividad, transparencia óptica y estabilidad térmica, óptica y electroquímica [260].

Adicionalmente al almacenamiento energético, este material también resulta de interés en dispositivos asociados a la conversión de energía. En este sentido, las *celdas solares* pueden convertir la energía solar en energía eléctrica y, por lo tanto, ha sido considerada como una de las soluciones más avanzadas para satisfacer los requisitos energéticos globales. Se ha demostrado que las celdas solares sensibilizadas con colorante (*DSSC*) son una de las opciones más efectivas debido a su buena eficiencia fotón-electricidad, los bajos costes de fabricación y el cómodo proceso de fabricación [269]. Recientemente, se ha demostrado que los materiales basados en grafeno 3D pueden reemplazar los contraelectrodos basados en Pt, mejorar el fotoanodo de TiO_2 y aumentar la estabilidad del disolvente electrolítico [270].

1.3.4. Estrategias para el uso de Grafeno en el cátodo de las baterías Litio-Azufre

En apartados anteriores de la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado la importancia del grafeno en las baterías Li-S, debido a las propiedades favorables que presenta este material en términos de conductividad, superficie específica, estabilidad térmica y electroquímica, entre otras. En esta sección, se destacan algunas de las estrategias más utilizadas para el uso catódico de materiales basados en grafeno en baterías Li-S.

1.3.4.1. Grafeno recubierto de azufre

Se ha demostrado que recubriendo la superficie del grafeno con azufre se consigue enriquecer el rendimiento electroquímico de las baterías de Li-S mejorando la cinética de transferencia de carga. Wang y col. [271] realizaron una simple mezcla mecánica de azufre elemental y grafeno y, posteriormente, calentaron para conseguir que el azufre recubriera al grafeno. Este proceso sencillo aumenta la capacidad de 800 mAh g⁻¹ a 1100 mAh g⁻¹. Sin embargo, no produce como resultado una distribución uniforme de azufre en el grafeno, de manera que el azufre no se acopla eficazmente al grafeno y se ha tenido que recurrir a un proceso donde intervenga un disolvente para hacerlo más efectivo [272].

Un composite de grafeno/azufre se ha preparado utilizando óxido de grafeno y compuestos que contenían azufre, como son el sulfito sódico (Na₂SO₃) y el sulfuro de sodio (Na₂S). Al reaccionar el óxido de grafeno con el S²⁻ se convierte en óxido de grafeno modificado con azufre. Con la adición de ácido sulfúrico se facilita la dispersión homogénea del azufre en la superficie del grafeno, mejorando el rendimiento de la batería. Sin embargo, el recubrimiento de grafeno con azufre no evita el *'efecto shuttle'*, ya que en este tipo de electrodos el azufre se expone al electrolito y se corre el riesgo de la disolución de los polisulfuros en el momento de la descarga, deteriorando así los ciclos de vida de la celda [272].

1.3.4.2. Impregnación de S elemental en la matriz de grafeno

El relleno con azufre elemental de los poros de la matriz de grafeno confina al azufre y los polisulfuros eficientemente en el interior del electrodo. Se han preparado composites de nanoláminas de grafeno exfoliadas y azufre (GNS-S) mediante mezcla mecánica y calentamiento. Posteriormente, se recubren con óxido de grafeno reducido (GO_r); para ello a una solución de GO se le añadió una suspensión de Na₂S₂O₃ en etanol y agua destilada, seguido de la adición de ácido clorhídrico. Se observaron los perfiles de carga y descarga con las dos mesetas típicas correspondientes a la formación de polisulfuros de cadena larga a 2.3 V y de cadena corta a 2.1 V. Sin embargo, la difusión de los polisulfuros solubles se vé retardada gracias a que el recubrimiento de GO_r tiene fuertes interacciones químicas con el azufre [273].

De manera similar, se ha demostrado que un composite de grafeno-azufre tipo sándwich con recubrimiento del polímero Nafión mejora la estabilidad durante el ciclaje y permite aumentar las velocidades a las que se ciclan las baterías de Li-S [274]. La estructura tipo sándwich es capaz de inmovilizar los polisulfuros solubles y amortiguar los cambios de volumen que ocurren durante el ciclaje de la celda.

1.3.4.3. Partículas de azufre envueltas en grafeno

Con el objetivo de encapsular a los polisulfuros, Wang y col. [275] propusieron un método para envolver partículas de azufre con grafeno. Las partículas de azufre se recubrieron con un surfactante que contiene polietilenglicol (PEG) y después se envolvieron con una mezcla de grafeno y carbón black. Primeramente, las partículas revestidas con un tensioactivo se fabricaron haciendo reaccionar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con HCl y Tritón X-100 como surfactante, el cual actúa como agente encapsulador limitando el tamaño de las partículas de azufre. Por otro lado, el carbón black se añadió a una suspensión de óxido gráfitico para incrementar la conductividad electrónica del composite final. Finalmente, las partículas submicrónicas de azufre se recubren luego con grafeno, de modo que este proceso hace posible que la estructura formada atrape a los polisulfuros solubles, a la vez que permite aumentar la conductividad eléctrica de las partículas de azufre.

Existe un método más sencillo para preparar partículas de azufre envueltas en grafeno usando un sistema de aceite/agua [276]. Para ello, se dispersa en ultrasonidos el GO en agua formando una suspensión acuosa y, seguidamente, se añade una solución en fase oleosa de azufre y disulfuro de carbono (CS_2). Después de la evaporación del CS_2 , se añade hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para reducir el GO a GOr, el cual envuelve finalmente a la partícula.

1.3.4.4. Azufre capturado en hidrogel de grafeno

Este método para atrapar los polisulfuros solubles fue estudiado con detenimiento por Ding y col. [277]. Estos investigadores fueron capaces de confinar los polisulfuros en los nanoporos que se forman en un hidrogel de grafeno. Este hidrogel es sintetizado mediante tratamiento hidrotérmico, donde el grafeno se autoensambla mediante interacciones de apilamiento π - π , dando lugar al hidrogel y formándose una red microporosa. El hidrogel, en forma de monolito, se remoja en una solución de KOH para llenar el espacio vacío. Tras el recocido a alta temperatura (800 °C) se obtiene un grafeno con conformación tridimensional, activado y con nanoporos. Se puede afirmar que el azufre no se absorbe en la superficie, sino que está perfectamente confinado dentro de los nanoporos. Por lo tanto, las reacciones electroquímicas entre los iones Li^+ y el azufre elemental podrían estar limitadas espacialmente a los nanoporos del grafeno. El buen contacto eléctrico del azufre con la matriz de grafeno conductora permite la transferencia rápida de electrones. Además, con esta propuesta se logra un fácil acceso al electrolito debido a la red porosa. Finalmente, la matriz de grafeno 3D puede amortiguar el cambio de volumen, evitando el aislamiento de materiales activos durante reacciones electroquímicas repetidas y proporcionando una elevada capacidad específica.

1.3.4.5. Papel de grafeno/azufre auto-soportado

Cualquier electrodo convencional está compuesto de materiales electroquímicamente activos y elementos inactivos tales como aglomerante y colectores de corriente. Sin embargo, el uso de componentes electroquímicamente inactivos reduce la densidad de energía global de la batería. Por lo tanto, es deseable desarrollar un electrodo libre de estos componentes.

Jin y col. desarrollaron un electrodo flexible de papel de grafeno/azufre estable por sí mismo mediante métodos químicos húmedos [278]. Inicialmente, las láminas de grafeno se dispersaron en agua desionizada por sonicación, luego se añadió $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y la mezcla resultante se filtró. Estos electrodos exhibieron una capacidad de descarga de 700 mAh g^{-1} durante el primer ciclo, y mantuvieron el 83 % de la capacidad inicial después de 100 ciclos a velocidad de 167.5 mA g^{-1} . La accesibilidad del electrolito en el material activo se mejora y el cambio de volumen durante el ciclaje puede ser acomodado por el gran volumen libre en el electrodo de papel. Nuevamente, la matriz de grafeno sirvió como soporte conductor para las partículas de azufre.

Entre las distintas estrategias comentadas anteriormente, la captura de azufre en el hidrogel de grafeno ha mostrado rendimientos electroquímicos prometedores en términos de capacidad y estabilidad del ciclaje, que son características importantes para aplicaciones prácticas; y por ello, se plantea como

una de las estrategias principales que se sigue en la presente Tesis Doctoral, persiguiendo la síntesis de los materiales catódicos basados en grafeno para baterías de litio-azufre.

Por otra parte, el bajo contenido de azufre en los composites sigue siendo problemático en aplicaciones prácticas porque da como resultado una baja densidad de energía volumétrica en las celdas. Por esta razón, a lo largo de este trabajo de investigación se ha procurado trabajar con un contenido de azufre superior al 50 % consiguiendo incluso rendimientos notables con porcentajes en torno al 70 %.

Creemos que las estructuras químicas y morfológicas del grafeno también son factores importantes para mejorar el rendimiento de las baterías Li-S. Es bien sabido que las aristas de la lámina de grafeno son muy reactivas y pueden promover la transferencia de electrones y la difusión del Li^+ , lo que puede mejorar significativamente el comportamiento de las celdas electroquímicas. Por ello, en este trabajo también se plantea el estudio de diseños apropiados en las estructuras de las láminas de grafeno para mejorar aún más la actividad electroquímica e incrementar las velocidades de ciclaje (*rate capability*) de las baterías Li-S.

1.4. Materiales catódicos basados en carbones activados para baterías Litio-Azufre

Adicionalmente, como alternativa a los materiales grafénicos también se ha planteado el uso de carbones derivados de biomasa, potenciando la sostenibilidad de la batería mediante el uso de subproductos, en este caso, de la industria agroalimentaria. Por ello, en la presente Tesis Doctoral se lleva a cabo un análisis de diferentes tipos de carbones activados como matriz en baterías Li-S.

1.4.1. Desarrollo de carbones activados

El carbón activo es un miembro de la familia de los carbones, donde todos provienen de fuentes orgánicas, pero obtenidos con diferentes procesos de carbonización y fabricación. Se trata de carbones desordenados preparados artificialmente que se caracterizan por poseer una estructura porosa muy evolucionada. Una estructura porosa en la que el sistema de microporos juega un papel fundamental confiriéndole una elevada superficie específica y capacidad de adsorción.

Su composición química consiste principalmente en carbono (> 85 %), pero puede contener también otros heteroátomos tales como hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno, etc [279]. Estos otros

elementos pueden proceder del propio material de partida o del tratamiento que se lleva a cabo para obtener el carbón activado a partir de dicho material.

El desorden de su estructura, ya comentado anteriormente, da lugar a una estructura interna constituida por poros de diferentes tamaños que se pueden clasificar de acuerdo con la IUPAC [280] en tres grupos: (i) microporos, cuando la anchura es menor que 2 nm, (ii) mesoporos, aquellos cuya anchura está comprendida entre 2 y 50 nm y (iii) macroporos, poros con anchuras mayores de 50 nm. Aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos, los meso y macroporos juegan un papel muy importante en este proceso debido a que sirven de camino del adsorbato hacia el interior de los microporos.

Las propiedades adsorbentes de los carbones activos no están únicamente determinadas por la estructura porosa del mismo, sino también por su naturaleza química. Los átomos de carbono situados en los bordes de los planos basales son carbonos insaturados, es decir, tienen pares de electrones libres. Estos sitios normalmente están unidos a heteroátomos, dando lugar a grupos funcionales superficiales que pueden modificar las propiedades adsorbentes del carbón activo (Ver **Fig. 1.22**). De estos grupos funcionales, los que contienen oxígeno son los más usuales.

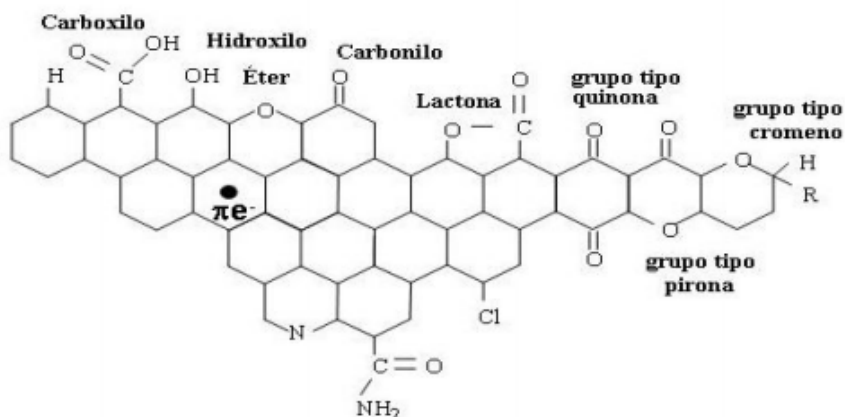


Fig. 1.22. Grupos oxigenados en la superficie de un carbón activado [279].

Debido al área relativamente elevada en los bordes de los planos de los carbones activados, estos presentan una fuerte propensión a quimisorber oxígeno. De este modo, este oxígeno quimisorbido puede disociarse en átomos que reaccionen químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales.

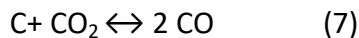
1.4.2. Principales métodos de preparación de carbones activados

El carbón activado no se encuentra como tal en la naturaleza, tiene que ser sintetizado. La porosidad de un carbón derivada de un sencillo proceso de carbonización no es suficiente para su uso en la mayoría de las aplicaciones y se requiere de un paso previo que mejore esta propiedad en los carbones obtenidos. Esto se hace de varias maneras que involucran la ampliación de la porosidad existente, modificaciones en la superficie de la porosidad y también la modificación del proceso de carbonización en sí.

Se utilizan dos procesos industriales para maximizar el potencial de adsorción de un material orgánico original, natural o sintético: la activación física y química.

1.4.2.1. Activación física (térmica)

Este método consiste en la modificación de un carbón, después de su producción, utilizando normalmente dos agentes gasificantes, dióxido de carbono y vapor de agua, ya sea solos o en conjunto. Estos agentes "extraen" átomos de carbono de la estructura del carbón poroso de acuerdo con las siguientes ecuaciones estequiométricas (7) y (8).



Los átomos de carbono pueden eliminarse dentro de los carbones porosos por gasificación a altas temperaturas, generalmente entre 800-900 °C. Las ecuaciones son sencillas, pero la cinética general y las características topográficas (anisotropía de reacción) contienen detalles adicionales que son relevantes para los procesos de activación. Este tipo de activación produce carbones activados con diferentes porosidades.

1.4.2.2. Activación química

En segundo lugar, se realizan otras modificaciones mediante la adición de agentes activantes como ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de cinc (ZnCl_2), hidróxido de potasio (KOH) o carbonato de

potasio (K_2CO_3). Se dice tradicionalmente que tales procesos de activación son *activaciones químicas*.

Es un proceso que transcurre generalmente en dos etapas [281]: (i) La primera etapa consiste en una impregnación del material precursor (biomasa) con una disolución concentrada de un agente químico activante, con el fin de incorporar el agente activante al precursor, (ii) la segunda etapa consiste en someter a la mezcla resultante de la primera etapa a un proceso pirolítico, en el cual se produce de manera simultánea la carbonización y la activación del material en atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno.

Aunque los tres agentes químicos producen un gran desarrollo de la microporosidad, existe una diferencia entre ellos: el agente KOH produce un ensanchamiento del tamaño de los microporos; el agente $ZnCl_2$ tiende a generar una microporosidad de tamaño uniforme y produce un pequeño desarrollo de la mesoporosidad. Mientras, el agente H_3PO_4 suele conducir a una distribución de tamaño de poros más heterogénea [282]. Estos efectos lógicamente son muy generalistas, y dependerán enormemente de la materia prima usada para fabricar el carbón activado.

1.4.3. Uso de carbones activados en baterías de Litio-Azufre

El carbón es el material utilizado por antonomasia para mejorar la conducción de electrones en electrodos de azufre debido

a su alta conductividad [283]. Es sabido que su morfología de partículas, el área de la superficie y el sistema de poros se pueden adaptar fácilmente, formando materiales como nanotubos, nanofibras, esferas o los grafenos descritos en el capítulo previo. El sistema de poros de estos materiales puede atrapar los polisulfuros en la batería Li-S, mitigando su disolución en el electrolito. Al mismo tiempo puede amortiguar los cambios de volumen provocados durante los procesos de reacción electroquímica. Aunque muchos de estos carbones exhiben un buen rendimiento electroquímico, su laboriosa, compleja y costosa preparación los hacen menos atractivos para la producción a gran escala y aplicación práctica.

Hoy en día, el modelo de desarrollo sostenible es un desafío social que está siendo cada vez más arraigado en nuestra sociedad. Una de las formas que existen en la actualidad para potenciar la sostenibilidad es reducir la cantidad de residuos generados que se deben eliminar, implementando procesos de valorización de estos residuos. Este hecho es debido principalmente al interés que suscita reducir simultáneamente la cantidad de residuos y el ahorro de otras materias primas. En este contexto, diversos investigadores han intentado utilizar carbón activado obtenido a través de procesos simples a partir de recursos renovables o residuos de biomasa. Algunos de estos materiales carbonosos se han propuesto como ánodos en baterías de iones de litio, como es el caso de los carbones obtenidos de azúcar, algodón, cacahuete, café, patata o plátano [284].

Recientemente, este tipo de carbones activos derivados de biomasa también se ha propuesto como una matriz de electrodos positivos en baterías de Li-S, utilizando materiales de partida tales como arroz [285], fruta de lichi [286] y champiñón [287]. Se obtuvieron resultados electroquímicos prometedores basándose en este enfoque. Estos carbones tienen las propiedades buscadas para las matrices de cátodo, en términos de composición química y textura [288].

La utilización de fuentes de alimentos para sistemas de almacenamiento de energía tiene el problema de desviar su uso primordial como alimento humano y/o animal, además de generar la necesidad de grandes extensiones de tierra cultivable para su producción. Un ejemplo de este problema es el controvertido uso de cultivos de maíz o caña de azúcar para la producción de biodiesel [289]. En este sentido, cabe destacar los intentos de preparar carbón activado a partir de componentes no comestibles de alimentos vegetales, dando a estos residuos un valor añadiendo y obteniendo un material de partida barato. A partir de estos residuos se puede obtener carbón de elevada área superficial específica ($200\text{-}2700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) y alta porosidad ($0.26\text{-}1.50\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) por simple activación y procesos de pirólisis. Las propiedades electroquímicas de estos materiales derivados de la biomasa en baterías Li-S son notables, mostrando generalmente capacidades por debajo de 1000 mAh g^{-1} . De especial interés son los resultados encontrados en el carbón derivado de la biomasa con morfología

microporosa (poros <2 nm) [290,291]. Los microporos pueden provocar interacciones fuertes entre los polisulfuros y las paredes de los poros de la matriz de carbón debido a la superposición de los potenciales de interacción adsorbato-adsorbente de ambos lados de los poros, reduciendo la disolución de polisulfuros de manera efectiva [292,293].

Esta línea de trabajo se considera de alto interés en zonas donde la producción agroalimentaria genera un volumen elevado de este tipo de residuos. Por ejemplo, en la región de Andalucía se ha analizado la posibilidad de usar carbones derivados de biomasa de la principal industria agroalimentaria: la producción de aceite de oliva. Moreno y col. [294] demostraron que a partir del hueso de oliva se pueden obtener carbones activados con un excelente rendimiento en cátodos de baterías Li-S. Bajo esta misma premisa, Hernandez-Rentero y col. [295] ampliaron este estudio a la región de Extremadura, usando uno de los residuos más abundantes de su industria agrícola: el hueso de cereza. La activación de este subproducto con ácido fosfórico generó carbones de porosidad dual (micro y meso), la cual permite un rendimiento destacado como matriz de electrodos positivos en baterías Li-S. Esta vía destinada al estudio de carbones derivados de biomasa sigue creciendo dado el alto número de subproductos aprovechables derivados de la industria agrícola.

1.5. Materiales anódicos alternativos para baterías de Litio-Azufre

En este apartado se va a realizar un estudio más detallado del ánodo que el planteado en apartados previos de la presente memoria (Ver punto *1.2.4.1. Materiales anódicos*).

En las baterías de Li-S, el ánodo de Li metal es altamente reactivo en el electrolito y reacciona fácilmente con los polisulfuros de litio solubles en el mismo, para formar una capa inestable de interfaz de electrolito sólido (SEI). Esta inestable SEI no puede evitar los cambios de volumen y forma del ánodo de litio durante el ciclaje y, por tanto, se produce un crecimiento dendrítico del litio. Además, se produce una disminución de la eficacia de la celda debido a la descomposición de la SEI, la exposición de la superficie de litio fresco al electrolito y las reacciones parasitarias que forman una nueva capa de SEI. De tal manera que para conseguir el éxito de las baterías Li-S también se debe mejorar la componente anódica de las mismas.

Se han realizado muchos esfuerzos para mejorar la estabilidad del ánodo de Li metal, como el diseño de nuevas configuraciones de celda y la introducción de capas de protección en la superficie del ánodo de litio. Pero la principal línea de

investigación se centra en encontrar materiales alternativos a la lámina de litio metal.

1.5.1. Desarrollo de Materiales anódicos alternativos al Litio metálico

Con motivo de los diferentes problemas que presenta el uso directo de litio metálico como ánodo de baterías de litio-azufre, aparte de investigar cómo proteger este componente de la celda, también se están explorando varios ánodos alternativos al Li metal en baterías de Li-S. Esto conlleva modificaciones en el diseño de la celda.

El sulfuro de litio (Li_2S) es uno de estos materiales y se usa frecuentemente como material activo en el cátodo para proporcionar una fuente de litio, mientras que en el ánodo se usa un material de intercalación. En algunos casos, también se investiga un ánodo de intercalación prelitiado para emparejar con un cátodo de azufre. Una desventaja de utilizar un ánodo de carbón de intercalación (principalmente grafito) es la disminución de la densidad de energía, ya que el potencial electroquímico de un ánodo de carbón intercalado es ligeramente mayor que el de Li metal y la capacidad teórica específica del ánodo de carbón es solo una décima parte de la suministrada por el Litio.

Ánodos basados en silicio (Si) y estaño (Sn) podrían proporcionar una densidad de energía más alta en comparación con los ánodos de grafito. Aún así el fallo de la batería debido a los

cambios de volumen significativos durante los procesos de ciclaje de estos ánodos debe abordarse con profundidad.

1.5.1.1. Ánodos basados en carbón

Los materiales basados en carbón, como el grafito u otras formas derivadas de su estructura, se usan ampliamente como materiales anódicos en las baterías convencionales de Li-ión. El principal problema del Li metal es su elevada reactividad al tratarse de un metal alcalino, y en consecuencia con un poder reductor muy fuerte (es el reductor más fuerte de la serie electroquímica de potenciales). Esta propiedad muy positiva para que la celda pueda alcanzar los valores más altos de energía tiene un inconveniente importante, especialmente de cara al consumidor, que es su seguridad. Cualquier desperfecto en la carcasa de la batería que implique la entrada de vapor de agua u oxígeno puede originar una explosión severa de la misma. Esta situación es el principal origen de buscar alternativas al Li metal como ánodo en este tipo de baterías. Los ánodos basados en carbón han demostrado una estabilidad de ciclaje aceptable, formando una capa SEI estable en la superficie durante los primeros ciclos [296].

Se ha intentado utilizar grafito comercial como ánodo, formando in situ sulfuro de litio/carbón microporoso ($\text{Li}_2\text{S}/\text{CM}$) como cátodo para la demostración de una celda completa Li-S [297]. El voltaje de descarga promedio de la celda completa de $\text{Li}_2\text{S}/\text{CM}$ -grafito es de alrededor de 1.6 V, y muestra una capacidad

estable de 600 mAh g^{-1} hasta 150 ciclos con una eficiencia coulombica cercana al 100 %. Se puede deducir que, aunque la batería Li-S con un ánodo de grafito ofrece una densidad de energía relativamente menor en comparación con la del ánodo de Li metal, es dos veces más alta que una batería convencional de litio-ión.

También se ha investigado un ánodo de carbón con base de grafito en una celda completa de Li-S con un electrolito consistente en 1M LiTFSI y 0.25M LiNO₃ en DOL/DME (1:1; v/v) [298]. En este caso se usaron esferas huecas de carbón como material catódico para alojar al S elemental. El ánodo basado en carbón se prelitó frente a Li metálico antes de su ensamblaje en la celda Li-S. Con esta estrategia se logran ciclos reversibles con una alta eficiencia coulombica, superior al 99 %, durante más de 550 ciclos, sin observar deterioros importantes en la celda.

1.5.1.2. Ánodos basados en silicio

El silicio también ha atraído la atención como material anódico en baterías Li-S. Comparado con el grafito, el Si puede ofrecer una densidad de energía mucho más alta dado que es capaz de suministrar una capacidad específica teórica de 4200 mAh g^{-1} , un orden de magnitud mayor que la del grafito comercial. Sin embargo, el principal desafío para el uso práctico del ánodo de Si proviene de su enorme cambio de volumen durante los procesos de inserción/desinserción de litio. Este problema podría mitigarse, hasta cierto punto, mediante el uso de Si nanoestructurado con un

espacio vacío en el que se pudiera acomodar el cambio de volumen [299].

Se han estudiado celdas completas de Li-S basadas en Si (SLS, de su acrónimo en inglés: Si-based Li-S) usando DOL como solvente del electrolito y LiNO_3 como aditivo. Estas celdas están constituidas por un cátodo composite de carbón negro/azufre y un ánodo de una película amorfa de Si [298]. Por otro lado, Cui y col. desarrollaron otra celda completa que constaba de un cátodo compuesto de Li_2S /carbón mesoporoso y un ánodo de nanohilos de Si [300]. El nanohilo de Si se hace crecer sobre un sustrato conductor y se emplea 1M LiTFSI en DOL/DME (1:1; v/v) como electrolito. Esta nueva celda es capaz de liberar una energía teórica específica de 1550 Wh kg^{-1} , es decir, cuatro veces más que la energía teórica específica de las baterías Li-ión existentes que se basan en un cátodo de LiCoO_2 y un ánodo de grafito (aprox. 410 Wh kg^{-1}). Más tarde, Hagen y col. han mejorado estos resultados con una batería que consiste en un ánodo formado por microhilos de Si prelitado y un cátodo de nanotubos de carbono con S infiltrado [301].

En una investigación paralela, Scrosati y sus colaboradores describieron una batería Li-S avanzada, libre de Li metal (Si-S), combinando un cátodo composite S-carbón de alta velocidad con un nanocomposite anódico de Si-carbón litiado [302]. Además, se ha investigado una batería con microesferas de Si/C prelitado como material anódico pudiendo entregar una alta capacidad específica

de descarga de 1457 mAh g^{-1} (basada en el cátodo de S) a una velocidad de 167.5 mA g^{-1} [303].

En base a las excelentes propiedades que ofrece el Silicio como material anódico, especialmente por su abundancia, seguridad y capacidad electroquímica, en la presente Tesis Doctoral se ha propuesto el estudio novedoso de un ánodo alternativo basado en un composite de óxido de Silicio y carbón ($\text{SiO}_x\text{-C}$).

1.5.1.3. Ánodos basados en estaño

El estaño (Sn) es un material que puede ofrecer una capacidad teórica específica de 990 mAh g^{-1} , por lo que podría ser un buen candidato como ánodo en baterías de Li-S. Siguiendo esta vía, se ha ensamblado un ánodo de Sn/C y un cátodo de $\text{Li}_2\text{S/C}$ en una batería Li-S con un electrolito polimérico generando una energía específica de $1100 \text{ Wh kg}_s^{-1}$ [304]. El uso del electrolito polimérico en lugar de un electrolito líquido convencional mejora la seguridad y el rendimiento de esta batería. Sin embargo, trabajando con este tipo de electrolito a velocidades altas, la capacidad disminuye constantemente; pero al volver a trabajar a velocidades más lentas, la capacidad se puede recuperar completamente.

Duan y col. han preparado una batería Li-S empleando un ánodo composite de Li/Sn-C y un cátodo de polisulfuro de carbón (*'carbine'*), usando como electrolito 1M LiPF_6 en EC/DEC (1:1; v/v). Esta batería ofrece una capacidad reversible de 500 mAh g^{-1} después de 50 ciclos a 200 mA g^{-1} [305].

1.5.1.4. Ánodos basados en otras aleaciones

Además de Si y Sn, otros ánodos basados en aleaciones como el boro (B), se han analizado como alternativas en los sistemas de baterías Li-S [306,307]. En comparación con el ánodo de Li metálico común, la aleación de Li-B mejora la prevención de la formación de dendritas, produciendo una menor impedancia que la presentada por la celda de Li metal. Es importante destacar que el armazón de la aleación de Li-B (similar a una esponja) se puede mantener durante el ciclaje, lo que resulta en una buena estabilidad durante el ciclaje.

Duan y col. [306] estudiaron el rendimiento de la aleación Li_7B_6 como ánodo en baterías de Li-S, obteniendo una eficiencia coulombica ligeramente mejorada respecto a la obtenida cuando se trabaja con un ánodo de Li metal puro. La superficie del ánodo de aleación Li_7B_6 sigue siendo lisa y uniforme tras el ciclaje, lo que indica la supresión efectiva de la formación de dendritas de Li.

Posteriormente, Zhang y col. [307] han estudiado las aleaciones de Li-B con diferentes contenidos de B en baterías Li-S. Encontraron resultados similares para la aleación Li_7B_6 usando un electrolito de 1M LiTFSI/DOL-DME con 0,4 M LiNO_3 respecto a lo reportado por Duan y col. Al cambiar el contenido de B (de 20 a 40% en peso) en las aleaciones de Li-B, ese aumento en el contenido de B conduce a una menor resistencia interfacial y una

mayor capacidad de descarga. Para este caso, la estructura completa del Li_7B_6 se mantiene tras el ciclaje.

1.6. Referencias

- [1] European Commission, 'World and European Energy and Environment Transition Outlook, Luxembourg, European Union, 2011. Disponible desde: https://ec.europa.eu/research/social-sciences/pdf/policy_reviews/publication-weto-t_en.pdf (Acceso 24 febrero 2018) ISBN 978-92-79-20044-1 doi:10.2777/5771.
- [2] C. Wadia, P. Albertus and V. Srinivasan, Resource Constraints on the Battery Energy Storage Potential for Grid and Transportation Applications. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1593-1598.
- [3] International Electrotechnical Commission, «Battery». *International Standard IEC 61204-7*, Suiza. **2006**.
- [4] Real Academia Española. «Pila». *Diccionario de la lengua española*. 23ª edición. España, **2014**.
- [5] Real Academia Española. «Batería». *Diccionario de la lengua española*. 23ª edición. España, **2014**.
- [6] S. E. Trask, Y. Li, J. J. Kubal, M. Bettge, B. J. Polzin, Y. Zhu, A. N. Jansen and D. P. Abraham, From coin cells to 400 mAh pouch cells: Enhancing performance of high-capacity lithium-ion cells via modifications in electrode constitution and fabrication, *J. Power Sources* **2014**, *259*, 233-244.
- [7] D. Linden, Primary Batteries-Introduction, Handbook of Batteries, Tercera edición, *McGraw-Hill*, USA, **2001**.
- [8] A. Volta, On the electricity excite by the mere contact of conducting substances of different kinds, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1800**, *90*, 403-431.
- [9] C. A. Vincent and B. Scrosati, Modern Batteries. Segunda Edición. *Elsevier*. Ltda Oxford, **1997**.
- [10] D. Linden and T. Reddy, Handbook of batteries, Tercera edición, *McGraw-Hill*. New York, **2002**.
- [11] G. Planté, Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance, *C.R. Acad. Sci.* **1860**, *50*, 640.
- [12] F. Beck and P. Rüetschi, Rechargeable batteries with aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2467-2482.
- [13] A. Arora, N. K. Medora, T. Livernois and J. Swart, Safety of Lithium-Ion Batteries for Hybrid Electric Vehicle. In: G. Pistoia (ed.), Electric and Hybrid Vehicles, Power Sources, Models, Sustainability, Infrastructure and the Market, *Elsevier B.V.*, UK, **2010**, *6*, 463-491.

- [14] T. Naguara and K. Tazawa, Lithium ion rechargeable battery, *Progress in Batteries & Solar Cells* **1990**, *9*, 209.
- [15] R. V. Noorden, The rechargeable revolution: A better battery, *Nature* **2014**, *507*, 26–28.
- [16] E. M. Erickson, C. Ghanty and D. Aurbach, New horizons for conventional lithium ion battery technology, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3313–3324.
- [17] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner and J. Janek, Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates, *J. Power Sources* **2014**, *259*, 289–299.
- [18] J. Zhang, Z. Dong, X. Wang, X. Zhao, J. Tu, Q. Su and G. Du, Sulfur nanocrystals anchored graphene composite with highly improved electrochemical performance for lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources* **2014**, *270*, 1–8.
- [19] H. Zhang, C. Liu, L. Zheng, F. Xu, W. Feng, H. Li, X. Huang, M. Armand, J. Nie, and Z. Zhou, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte, *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 529–538.
- [20] S. Chen, F. Dai, M. L. Gordin and D. Wang, Exceptional electrochemical performance of rechargeable Li-S batteries with a polysulfide-containing electrolyte, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3540–3543.
- [21] J. Liu, L. Yuan, K. Yuan, Z. Li, Z. Hao, J. Xiang and Y. Huang, SnO₂ as a high-efficiency polysulfide trap in lithium-sulfur batteries, *Nanoscale* **2016**, *8*, 13638–13645.
- [22] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber and J. Tübke, Lithium-Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401986.
- [23] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J. M. Tarascon, Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nature Materials* **2012**, *11*, 19-29.
- [24] A. Manthiram, Y. Fu and Y. S. Su, Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1125-1134.
- [25] S. Evers and L. F. Nazar, New Approaches for High Energy Density Lithium-Sulfur Battery Cathodes, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1135-1143.
- [26] B. C. Melot and J. M. Tarascon, Design and preparation of materials for advanced electrochemical storage, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1226-1238.
- [27] H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot and J. M. Tarascon, From biomass to a renewable Li_xC₆O₆ organic electrode for sustainable Li-ion batteries, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 348-355.
- [28] X. Ji and L. F. Nazar, Advances in Li-S batteries, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821-9826.
- [29] D. Herbert and J. Ulam, U.S. Patent 3043896, **1962**.
- [30] M. L. B. Rao, Organic Electrolyte Cells, U.S Patent 3413154, **1966**.

- [31] J. R. Birk and R. K. Steunenberg, New Uses of Sulfur, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *140*, 186–202.
- [32] H. Yamin and E. Peled, Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 281–287.
- [33] H. Yamin, J. Penciner, A. Gorenshtain, M. Elam and E. Peled, The electrochemical behavior of polysulfides in tetrahydrofuran, *J. Power Sources* **1985**, *14*, 129–134.
- [34] E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenshtein and Y. Lavi, Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1621–1625.
- [35] X. L. Ji, K. T. Lee and L. F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [36] Sion Power. Disponible desde: <http://www.sionpower.com/>. (Acceso 11 marzo 2018)
- [37] R. Chen, T. Zhao and F. Wu, From a historic review to horizons beyond: lithium-sulphur batteries run on the wheels, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 18–33.
- [38] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.-W. Wang, H.-M. Cheng and F. Li, More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606823–1606848.
- [39] M. K. Song, E. J. Cairns and Y. Zhang, Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2186–2204.
- [40] Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong and Y. Cui, New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1486–1491.
- [41] J. Hassoun and B. Scrosati, A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2371–2374.
- [42] Y. Yang, G. Zheng and Y. Cui, Nanostructured sulfur cathodes, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018–3032.
- [43] J. Shim, K. A. Striebel and E. J. Cairns, The lithium/sulfur rechargeable cell, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1321–A1325.
- [44] Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969–A1976.
- [45] S. S. Zhang, Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery, *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 344–348
- [46] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley and J. Affinito, On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694–A702.

- [47] S. S. Zhang, Effect of Discharge Cutoff Voltage on Reversibility of Lithium/Sulfur Batteries with LiNO_3 -Contained Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A920–A923.
- [48] M. Agostini, D. J. Lee, B. Scrosati, Y. K. Sun and J. Hassoun, Characteristics of Li_2S_8 -tetraglyme catholyte in a semi-liquid lithium-sulfur battery, *J. Power Sources* **2014**, *265*, 14–19.
- [49] L. Carbone, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum and J. Hassoun, Comparative Study of Ether-Based Electrolytes for Application in Lithium–Sulfur Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13859–13865.
- [50] Y.-J. Choi, K.-W. Kim, H.-J. Ahn and J.-H. Ahn, Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery, *J. Alloys Compd.* **2008**, *449*, 313–316.
- [51] S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Cho, S.W. Kim, E. Y. Chin and H. T. Kim, Rechargeable Lithium Sulfur Battery, II. Rate Capability and Cycle Characteristics, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A800–A805.
- [52] S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Cho, S.W. Kim, E. Y. Chin and H. T. Kim, Rechargeable Lithium Sulfur Battery, I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A796–A799.
- [53] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. J. Liu, H. L. Wang, H. J. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui and M. F. Toney, In Operando X-ray Diffraction and Transmission X-ray Microscopy of Lithium Sulfur Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6337–6343.
- [54] H. Kim, G. Jeong, Y.-U. Kim, J.-H. Kim, C.-M. Park and H.-J. Sohn, Metallic anodes for next generation secondary batteries, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9011–9034.
- [55] E. J. Peled, The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model, *Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047–2051.
- [56] W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang and Y. Cui, The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7436–7442.
- [57] J. Brückner, S. Thieme, F. Böttger-Hiller, I. Bauer, H. T. Grossmann, P. Strubel, H. Althues, S. Spange and S. Kaskel, Carbon-Based Anodes for Lithium Sulfur Full Cells with High Cycle Stability, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1284–1289.
- [58] X. Ji, D.-Y. Liu, D. G. Prendiville, Y. Zhang, X. Liu and G. D. Stucky, Spatially heterogeneous carbon-fiber papers as surface dendrite-free current collectors for lithium deposition, *Nano Today* **2012**, *7*, 10–20.
- [59] A. Zhamu, G. Chen, C. Liu, D. Neff, Q. Fang, Z. Yu, W. Xiong, Y. Wang, X. Wang and B. Z. Jang, Reviving rechargeable lithium metal batteries: enabling next-

- generation high-energy and high-power cells, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5701-5707.
- [60] J. Scheers, S. Fantini and P. Johansson, A review of electrolytes for lithium–sulfur batteries, *J. Power Sources* **2014**, *255*, 204-218.
- [61] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, Recent Advances in Electrolytes for Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 1500117-1500135.
- [62] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya and H. D. Abruña, Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25132-25137.
- [63] T. Yim, M.-S. Park, J.-S. Yu, K. J. Kim, K. Y. Im, J.-H. Kim, G. Jeong, Y. N. Jo, S.-G. Woo and K. S. Kang, Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li–S batteries, *Electrochim. Acta* **2013**, *107*, 454-460.
- [64] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo and L.-J. Wan, Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510-18513.
- [65] S. Zheng, P. Han, Z. Han, H. Zhang, Z. Tang and J. Yang, High performance C/S composite cathodes with conventional carbonate-based electrolytes in Li-S battery, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4842-4846.
- [66] Z. Zhang, Z. Li, F. Hao, X. Wang, Q. Li, Y. Qi, R. Fan and L. Yin, 3D Interconnected Porous Carbon Aerogels as Sulfur Immobilizers for Sulfur Impregnation for Lithium-Sulfur Batteries with High Rate Capability and Cycling Stability, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2500-2509.
- [67] H. B. Wu, S. Wei, L. Zhang, R. Xu, H. H. Hng and X. W. D. Lou, Embedding Sulfur in MOF-Derived Microporous Carbon Polyhedrons for Lithium–Sulfur Batteries, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10804-10808.
- [68] B. Zhang, X. Qin, G. Li and X. Gao, Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531-1537.
- [69] S. Zheng, Y. Chen, Y. Xu, F. Yi, Y. Zhu, Y. Liu, J. Yang and C. Wang, In Situ Formed Lithium Sulfide/Microporous Carbon Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10995-11003.
- [70] S. Xin, Y. X. Yin, L. J. Wan and Y. G. Guo, Encapsulation of Sulfur in a Hollow Porous Carbon Substrate for Superior Li-S Batteries with Long Lifespan, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 321-325.
- [71] S. S. Zhang, Understanding of Sulfurized Polyacrylonitrile for Superior Performance Lithium/Sulfur Battery, *Energies* **2014**, *7*, 4588-4600.
- [72] S. S. Zhang, *Energy Storage* **2013**, *1*, 10.

- [73] L. Wang, X. He, J. Li, M. Chen, J. Gao and C. Jiang, Charge/discharge characteristics of sulfurized polyacrylonitrile composite with different sulfur content in carbonate-based electrolyte for lithium batteries, *Electrochim. Acta* **2012**, *72*, 114-119.
- [74] L. Yin, J. Wang, F. Lin, J. Yang and Y. Nuli, Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6966-6972.
- [75] K. Jeddi, K. Sarikhani, N. T. Qazvini and P. Chen, Stabilizing lithium/sulfur batteries by a composite polymer electrolyte containing mesoporous silica particles, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 656-662.
- [76] A. Konarov, D. Gosselink, T. N. L. Doan, Y. Zhang, Y. Zhao and P. Chen, Simple, scalable, and economical preparation of sulfur-PAN composite cathodes for Li/S batteries, *J. Power Sources* **2014**, *259*, 183-187.
- [77] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux and F. Alloin, Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries, *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 737-743.
- [78] S. Kim, Y. Jung and H. S. Lim, The effect of solvent component on the discharge performance of lithium-sulfur cell containing various organic electrolytes, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 889-892.
- [79] R. Rauh, F. Shuker, J. Marston and S. Brummer, Formation of lithium polysulfides in aprotic media, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1761-1766.
- [80] R. Rauh, K. Abraham, G. Pearson, J. Surprenant and S. Brummer, A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 523-527.
- [81] H. Ryu, H. Ahn, K. Kim, J. Ahn, K. Cho and T. Nam, Self-discharge characteristics of lithium/sulfur batteries using TEGDME liquid electrolyte, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1563-1566.
- [82] H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, K.-K. Cho, T.-H. Nam, J.-U. Kim and G.-B. Cho, Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 201-206.
- [83] Y. Li, L. Wu, H. Zhan, Z. Song, L. Kong, Z. Li and Y. Zhou, Promising solvent of 12,12-diethyl-2,5,8-trioxa-12-silatetradecane for lithium secondary battery, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 753-756.
- [84] Y.-X. Wang, S.-L. Chou, H.-K. Liu and S.-X. Dou, The electrochemical properties of high-capacity sulfur/reduced graphene oxide with different electrolyte systems, *J. Power Sources* **2013**, *244*, 240-245.
- [85] J.-W. Choi, J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, H.-J. Ahn and K.-W. Kim, Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2075-2082.

- [86] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux and F. Alloin, Revisiting TEGDME/DIOX Binary Electrolytes for Lithium/Sulfur Batteries: Importance of Solvation Ability and Additives *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A430-A436.
- [87] D.-R. Chang, S.-H. Lee, S.-W. Kim and H.-T. Kim, Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium–sulfur battery, *J. Power Sources* **2002**, *112*, 452-460.
- [88] H. S. Kim and C.-S. Jeong, Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithium-sulfur Batteries, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 3682-3686.
- [89] H. S. Kim, T.-G. Jeong, N.-S. Choi and Y.-T. Kim, The cycling performances of lithium–sulfur batteries in TEGDME/DOL containing LiNO₃ additive, *Ionics* **2013**, *19*, 1795-1802.
- [90] T. J. Kim, B. O. Jeong, J. Y. Koh, S. Kim and Y. Jung, Influence of Electrolyte Composition on Electrochemical Performance of Li-S Cells, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 1299-1304.
- [91] M. Galinski, A. Lewandowski and I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567-5580.
- [92] A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601-609.
- [93] L. Yuan, J. Fng, X. Ai, Y. Cao, S. Chen and H. Yang, Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 610-614.
- [94] B. Guo, T. Ben, Z. Bi, G. M. Veith, X.-G. Sun, S. Qiu and S. Dai, Highly dispersed sulfur in a porous aromatic framework as a cathode for lithium–sulfur batteries, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4905-4907.
- [95] J. Wang, S. Chew, Z. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S. Ng, S. Chou and H. Liu, Sulfur–mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries, *Carbon* **2008**, *46*, 229-235.
- [96] X. G. Sun, X. Wang, R. T. Mayes and S. Dai, Lithium–Sulfur Batteries Based on Nitrogen-Doped Carbon and an Ionic-Liquid Electrolyte, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2079-2085.
- [97] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, J. Su, Y.-G. Guo and L.-J. Wan, High-safety lithium-sulfur battery with prelithiated Si/C anode and ionic liquid electrolyte, *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 58-61.
- [98] J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, Solvent Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Electrochemical Reactions in Lithium–Sulfur Batteries, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4431-4440.
- [99] C. A. Angell, Y. Ansari and Z. Zhao, Ionic Liquids: Past, present and future, *Faraday Disc.* **2012**, *154*, 9-27.

- [100] K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa and M. Watanabe, Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1304-A1310.
- [101] L. Wang and H. R. Byon, N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide-based organic electrolyte for high performance lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources* **2013**, *236*, 207-214.
- [102] S. Kim, Y. Jung and S.-J. Park, Effects of imidazolium salts on discharge performance of rechargeable lithium-sulfur cells containing organic solvent electrolytes, *J. Power Sources* **2005**, *152*, 272-277.
- [103] S. Kim, Y. Jung and S.-J. Park, Effect of imidazolium cation on cycle life characteristics of secondary lithium-sulfur cells using liquid electrolytes, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2116-2122.
- [104] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303-4418.
- [105] M. Cuisinier, P.-E. Cabelguen, B. Adams, A. Garsuch, M. Balasubramanian and L. Nazar, Unique behaviour of nonsolvents for polysulphides in lithium-sulphur batteries, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2697-2705.
- [106] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand and L. Chen, A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1481-1490.
- [107] E. S. Shin, K. Kim, S. H. Oh and W. I. Cho, Polysulfide dissolution control: the common ion effect, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2004-2006.
- [108] B. Wu, Q. Liu, D. Mu, Y. Ren, Y. Li, L. Wang, H. Xu and F. Wu, New Desolvated Gel Electrolyte for Rechargeable Lithium Metal Sulfurized Polyacrylonitrile (S-PAN) Battery, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28369-28376.
- [109] S. Urbonaitė and P. Novák, Importance of 'unimportant' experimental parameters in Li-S battery development, *J. Power Sources* **2014**, *249*, 497-509.
- [110] F. Wu, J. T. Lee, N. Nitta, H. Kim, O. Borodin and G. Yushin, Lithium Iodide as a Promising Electrolyte Additive for Lithium-Sulfur Batteries: Mechanisms of Performance Enhancement, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 101-108.
- [111] Y. Zhang, S. Liu, G. Li, G. Li and X. Gao, Sulfur/polyacrylonitrile/carbon multi-composites as cathode materials for lithium/sulfur battery in the concentrated electrolyte, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4652-4659.
- [112] J.-W. Choi, G. Cheruvally, D.-S. Kim, J.-H. Ahn, K.-W. Kim and H.-J. Ahn, Rechargeable lithium/sulfur battery with liquid electrolytes containing toluene as additive, *J. Power Sources* **2008**, *183*, 441-445.
- [113] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida and T. Shigematsu, Additive effect of ionic liquids on the electrochemical property of a sulfur composite electrode for all-solid-state lithium-sulfur battery, *J. Power Sources* **2014**, *269*, 727-734.

- [114] F. Wu, J. Qian, R. Chen, J. Lu, L. Li, H. Wu, J. Chen, T. Zhao, Y. Ye and K. Amine, An Effective Approach to Protect Lithium Anode and Improve Cycle Performance for Li–S Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 15542-15549.
- [115] S. Xiong, X. Kai, X. Hong and Y. Diao, Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium–sulfur batteries, *Ionics* **2012**, *18*, 249-254.
- [116] S. S. Zhang, New insight into liquid electrolyte of rechargeable lithium/sulfur battery, *Electrochim. Acta* **2013**, *97*, 226-230.
- [117] Y. V. Mikhaylik, US Patent, 7354680, **2008**.
- [118] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao and X. Hong, Properties of surface film on lithium anode with LiNO₃ as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries, *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 78-86.
- [119] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, F. Alloin and S. Patoux, New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell, *J. Power Sources* **2012**, *199*, 322-330.
- [120] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao and X. Hong, Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries, *J. Power Sources* **2014**, *246*, 840-845.
- [121] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, M. Wu, J. Jin, H. Zhang and X. Wu, Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with LiNO₃-modified electrolyte, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9839-9843.
- [122] R. Elazari, G. Salitra, Y. Talyosef, J. Grinblat, C. Scordilis-Kelley, A. Xiao, J. Affinito and D. Aurbach, Morphological and Structural Studies of Composite Sulfur Electrodes upon Cycling by HRTEM, AFM and Raman Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1131-A1138.
- [123] M. Kazazi, M. Vaezi and A. Kazemzadeh, Improving the self-discharge behavior of sulfur-polypyrrole cathode material by LiNO₃ electrolyte additive, *Ionics* **2014**, *20*, 1291-1300.
- [124] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, A. Guéguen, R. Dedryvère and J.-M. Tarascon, Li–S batteries: simple approaches for superior performance, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 176-182.
- [125] S. S. Zhang and J. A. Read, A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries, *J. Power Sources* **2012**, *200*, 77-82.
- [126] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao and X. Hong, On the role of polysulfides for a stable solid electrolyte interphase on the lithium anode cycled in lithium–sulfur batteries, *J. Power Sources* **2013**, *236*, 181-187.
- [127] S. Xiong, K. Xie, E. Blomberg, P. Jacobsson and A. Matic, Analysis of the solid electrolyte interphase formed with an ionic liquid electrolyte for lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources* **2014**, *252*, 150-155.

- [128] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney and C. Liang, Phosphorous Pentasulfide as a Novel Additive for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1064-1069.
- [129] C. Zu, M. Klein and A. Manthiram, Activated Li₂S as a High-Performance Cathode for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3986-3991.
- [130] F. Lin, J. Wang, H. Jia, C. W. Monroe, J. Yang and Y. NuLi, Nonflammable electrolyte for rechargeable lithium battery with sulfur based composite cathode materials, *J. Power Sources* **2013**, *223*, 18-22.
- [131] H. Jia, J. Wang, F. Lin, C. W. Monroe, J. Yang and Y. NuLi, TPPI as a flame retardant for rechargeable lithium batteries with sulfur composite cathodes, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7011-7013.
- [132] J. Wang, F. Lin, H. Jia, J. Yang, C. W. Monroe and Y. NuLi, Towards a Safe Lithium-Sulfur Battery with a Flame-Inhibiting Electrolyte and a Sulfur-Based Composite Cathode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10099-10104.
- [133] S. Meini, R. Elazari, A. Rosenman, A. Garsuch and D. Aurbach, The Use of Redox Mediators for Enhancing Utilization of Li₂S Cathodes for Advanced Li-S Battery Systems, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 915-918.
- [134] N. Li, Z. Weng, Y. Wang, F. Li, H.-M. Cheng and H. Zhou, An aqueous dissolved polysulfide cathode for lithium-sulfur batteries, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3307-3312.
- [135] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J.-B. Leriche and J.-M. Tarascon, An aqueous electrolyte rechargeable Li-ion/polysulfide battery, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9025-9029.
- [136] J. Shao, X. Li, L. Zhang, Q. Qu and H. Zheng, Core-shell sulfur@polypyrrole composites as high-capacity materials for aqueous rechargeable batteries, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1460-1464.
- [137] D. Peramunage and S. Licht, A Solid Sulfur Cathode for Aqueous Batteries, *Science* **1993**, *261*, 1029-1032.
- [138] F. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **1991**.
- [139] D. Marmorstein, T. Yu, K. Striebel, F. McLarnon, J. Hou and E. Cairns, Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 219-226.
- [140] J. Shin, K. Kim, H. Ahn and J. Ahn, Electrochemical properties and interfacial stability of (PEO)₁₀LiCF₃SO₃-TiO_{2n-1} composite polymer electrolytes for lithium/sulfur battery, *Mater. Sci. Eng. B* **2002**, *95*, 148-156.
- [141] S. Jeong, Y. Lim, Y. Choi, G. Cho, K. Kim, H. Ahn and K. Cho, Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 745-750.

- [142] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom and P. Kofinas, Anion Effects on Solid Polymer Electrolytes Containing Sulfur Based Ionic Liquid for Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A592-A597.
- [143] J. Hassoun and B. Scrosati, Moving to a Solid-State Configuration: A Valid Approach to Making Lithium-Sulfur Batteries Viable for Practical Applications, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5198-5201.
- [144] Y. Zhang, Y. Zhao, D. Gosselink and P. Chen, Synthesis of poly(ethylene-oxide)/nanoclay solid polymer electrolyte for all solid-state lithium/sulfur battery, *Ionics* **2015**, *21*, 381-385.
- [145] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom and P. Kofinas, Solid polymer electrolytes with sulfur based ionic liquid for lithium batteries, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9767 -9773.
- [146] J. Hassoun, Y.-K. Sun and B. Scrosati, Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 343-348.
- [147] K. Jeddi, Y. Zhao, Y. Zhang, A. Konarov and P. Chen, Fabrication and Characterization of an Effective Polymer Nanocomposite Electrolyte Membrane for High Performance Lithium/Sulfur Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1052.
- [148] J. Jin, Z. Wen, X. Liang, Y. Cui and X. Wu, Gel polymer electrolyte with ionic liquid for high performance lithium sulfur battery, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 604-607.
- [149] K. Jeddi, M. Ghaznavi and P. Chen, A novel polymer electrolyte to improve the cycle life of high performance lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2769-2772.
- [150] S. S. Zhang and D. T. Tran, How a gel polymer electrolyte affects performance of lithium/sulfur batteries, *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 296-302.
- [151] S. S. Zhang, A Concept for Making Poly(ethylene oxide) Based Composite Gel Polymer Electrolyte Lithium/Sulfur Battery, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1421-A1424.
- [152] M. Li, B. Yang, Z. Zhang, L. Wang and Y. Zhang, Polymer gel electrolytes containing sulfur-based ionic liquids in lithium battery applications at room temperature, *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 515-521.
- [153] Z. Jin, K. Xie and X. Hong, Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries using perfluorinated ionomer electrolyte with lithium sulfonyl dicyanomethide functional groups as functional separator, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8889-8898.
- [154] Y. Zhang, Y. Zhao and Z. Bakenov, A novel lithium/sulfur battery based on sulfur/graphene nanosheet composite cathode and gel polymer electrolyte, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 137.

- [155] S. S. Zhang and D. T. Tran, A simple approach for superior performance of lithium/sulphur batteries modified with a gel polymer electrolyte, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7383-7388.
- [156] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu and Y. Li, Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 499-502.
- [157] H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn and J.-Y. Lee, Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature, *J. Power Sources* **2006**, *153*, 360-364.
- [158] J. Shin, S. Jung, K. Kim, H. Ahn and J. Ahn, Preparation and characterization of plasticized polymer electrodes based on the PVdF-HFP copolymer for lithium/sulfur battery, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **2002**, *13*, 727-733.
- [159] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang and J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 513-537.
- [160] Z. Lin and C. Liang, Lithium-sulfur batteries: from liquid to solid cells, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 936-958.
- [161] N. Machida, K. Kobayashi, Y. Nishikawa and T. Shigematsu, Electrochemical properties of sulfur as cathode materials in a solid-state lithium battery with inorganic solid electrolytes, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 247-250.
- [162] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 701-705.
- [163] M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Sulfur-carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6055-6059.
- [164] M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati and J. Hassoun, A lithium-sulfur battery using a solid, glass-type $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$ electrolyte, *Solid State Ionics* **2013**, *244*, 48-51.
- [165] T. Yamada, S. Ito, R. Omoda, T. Watanabe, Y. Aihara, M. Agostini, U. Ulissi, J. Hassoun and B. Scrosati, All Solid-State Lithium-Sulfur Battery Using a Glass-Type $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$ Electrolyte: Benefits on Anode Kinetics, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A646-A651.
- [166] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Ichinose, T. Ozaki, Y. Togawa and S. Mori, Li_2S nanocomposites underlying high-capacity and cycling stability in all-solid-state lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 471-476.
- [167] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno and T. Tatsumi, All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte, *J. Power Sources* **2008**, *182*, 621-625.

- [168] M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi and R. Kanno, All-solid-state Li–sulfur batteries with mesoporous electrode and thio-LISICON solid electrolyte, *J. Power Sources* **2013**, *222*, 237-242.
- [169] Q. Wang, J. Jin, X. Wu, G. Ma, J. Yang and Z. Wen, A shuttle effect free lithium sulfur battery based on a hybrid electrolyte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21225-21229.
- [170] H. Nagata and Y. Chikusa, All-solid-state Lithium–Sulfur Batteries Using a Conductive Composite Containing Activated Carbon and Electroconductive Polymers, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1335-1336.
- [171] S. Kinoshita, K. Okuda, N. Machida, M. Naito and T. Sigematsu, All-solid-state lithium battery with sulfur/carbon composites as positive electrode materials, *Solid State Ionics* **2014**, *256*, 97-102.
- [172] A. Unemoto, S. Yasaku, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, M. Matsuo, T. Ikeshoji and S.-i. Orimo, Development of bulk-type all-solid-state lithium-sulfur battery using LiBH₄ electrolyte, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 083901.
- [173] T. Yamada, S. Ito, R. Omoda, T. Watanabe, Y. Aihara, M. Agostini, U. Ulissi, J. Hassoun and B. Scrosati, All solid-state lithium–sulfur battery using a glass-type P₂S₅–Li₂S electrolyte: benefits on anode kinetics, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A646-A651.
- [174] J.-Q. Huang, Q. Zhang, H.-J. Peng, X.-Y. Liu, W.-Z. Qian and F. Wei, Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium–sulfur batteries, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 347-353.
- [175] Z. Jin, K. Xie, X. Hong, Z. Hu and X. Liu, Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells, *J. Power Sources* **2012**, *218*, 163-167.
- [176] I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues and S. Kaskel, Reduced polysulfide shuttle in lithium–sulfur batteries using Nafion-based separators, *J. Power Sources* **2014**, *251*, 417-422.
- [177] M. Gu, J. Lee, Y. Kim, J. S. Kim, B. Y. Jang, K. T. Lee and B.-S. Kim, Inhibiting the shuttle effect in lithium–sulfur batteries using a layer-by-layer assembled ion-permselective separator, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 46940- 46946.
- [178] Liu, Z. Shan, K. Zhu, J. Du, Q. Tang and J. Tian, Sulfur electrode modified by bifunctional nafion/ γ -Al₂O₃ membrane for high performance lithium–sulfur batteries, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 85-93.
- [179] S. H. Chung and A. Manthiram, Bifunctional Separator with a Light-Weight Carbon-Coating for Dynamically and Statically Stable Lithium-Sulfur Batteries, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5299- 5306.
- [180] S.-H. Chung and A. Manthiram, High-Performance Li–S Batteries with an Ultra-lightweight MWCNT-Coated Separator, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1978-1983.

- [181] G. Zhou, S. Pei, L. Li, D. W. Wang, S. Wang, K. Huang, L. C. Yin, F. Li and H. M. Cheng, A graphene-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 625-631.
- [182] G. Zhou, L. Li, D. W. Wang, X. y. Shan, S. Pei, F. Li and H. M. Cheng, A Flexible Sulfur-Graphene-Polypropylene Separator Integrated Electrode for Advanced Li-S Batteries, *Adv. Mater.* **2014**, *27*, 641-647.
- [183] Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang and J. Li, Al₂O₃-coated porous separator for enhanced electrochemical performance of lithium sulfur batteries, *Electrochim. Acta* **2014**, *129*, 55-61.
- [184] H. Yao, K. Yan, W. Li, G. Zheng, D. Kong, Z. W. Seh, V. K. Narasimhan, Z. Liang and Y. Cui, Improved lithium-sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode-separator interface, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3381-3390.
- [185] H. Wei, J. Ma, B. Li, Y. Zuo and D. Xia, Enhanced Cycle Performance of Lithium-Sulfur Batteries Using a Separator Modified with a PVDF-C Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20276-20281.
- [186] J. Yuan, J. S. Yu, and B. Sundén, Review on mechanisms and continuum models of multi-phase transport phenomena in porous structures of non-aqueous Li-Air batteries, *Journal of Power Sources* **2015** *278*, 352-369.
- [187] M. H. Chakrabarti, N. P. Brandon, S. A. Hajimolana, F. Tariq, V. Yufit, M. A. Hashim and P. V. Aravind, Application of carbon materials in redox flow batteries, *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 150-166.
- [188] F. Lapique, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet and Y. Thomas, A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradations for improved membrane fuel cell durability, *Journal of Power Sources* **2016**, *336*, 40-53.
- [189] D. Di Lecce, L. Carbone, V. Gancitano and J. Hassoun, Rechargeable lithium battery using non-flammable electrolyte based on tetraethylene glycol dimethyl ether and olivine cathodes, *J. Power Sources* **2016**, *134*, 146-153.
- [190] L. Carbone, R. Verrelli, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum and J. Hassoun, Insight on the Li₂S electrochemical process in a composite configuration electrode, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2935-2943.
- [191] A. N. Arias, A. Y. Tesio and V. Flexer, Non-Carbonaceous Materials as Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165(1)*, A6119-A6135.
- [192] M. S. Song, S. C. Han, H. S. Kim, J. H. Kim, K. T. Kim, Y. M. Kang, H. J. Ahn, S. Dou and J. Y. Lee, Effects of Nanosized Adsorbing Material on Electrochemical Properties of Sulfur Cathodes for Li/S Secondary Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A791 – A795.

- [193] W. Zheng, X. G. Hu and C. F. Zhang, Electrochemical Properties of Rechargeable Lithium Batteries with Sulfur-Containing Composite Cathode Materials, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A364 – A367.
- [194] Y. Zhang, X. Wu, H. Feng, L. Wang, A. Zhang, T. Xia and H. Dong, Effect of nanosized $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ on electrochemical properties of Li/S rechargeable batteries, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1556-1559.
- [195] Y. J. Choi, B. S. Jung, D. J. Lee, J. H. Jeong, K. W. Kim, H. J. Ahn, K. K. Cho and H. B. Gu, Electrochemical properties of sulfur electrode containing nano Al_2O_3 for lithium/sulfur cell, *Phys. Scr.* **2007**, *2007*, 62.
- [196] K. Dong, S. Wang, H. Zhang and J. Wu, Preparation and electrochemical performance of sulfur-alumina cathode material for lithium-sulfur batteries, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 2079-2083.
- [197] B. Ding, L. Shen, G. Xu, P. Nie and X. Zhang, Encapsulating sulfur into mesoporous TiO_2 host as a high-performance cathode for lithium–sulfur battery, *Electrochim. Acta* **2013**, *107*, 78-84.
- [198] Q. Li, Z. Zhang, K. Zhang, L. Xu, J. Fang, Y. Lai and J. Li, Synthesis and electrochemical performance of TiO_2 –sulfur composite cathode materials for lithium–sulfur batteries, *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 2959-2965.
- [199] Z. W. Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P. C. Hsu and Y. Cui, Sulphur– TiO_2 yolk–shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium–sulphur batteries, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331-1336.
- [200] G. de Combarieu, M. Morcrette, F. Millange, N. Guillou, J. Cabana, C. P. Grey, I. Margiolaki, G. Férey and J. M. Tarascon, Influence of the Benzoquinone Sorption on the Structure and Electrochemical Performance of the MIL-53(Fe) Hybrid Porous Material in a Lithium-Ion Battery, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1602-1611.
- [201] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. L. Doublet, J. M. Grenèche and J. M. Tarascon, Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal–Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259-3263.
- [202] J. Zhou, R. Li, X. Fan, Y. Chen, R. Han, W. Li, J. Zheng, B. Wang and X. Li, Rational design of a metal–organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li–S batteries, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2715-2724.
- [203] Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier and L. F. Nazar, Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4759-4766.
- [204] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, A. Andresen and M. R. Buchmeiser, Structure-Related Electrochemistry of Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024-5028.

- [205] L. Wang, X. He, J. Li, J. Gao, J. Guo, C. Jiang and C. Wan, Analysis of the synthesis process of sulphur–poly(acrylonitrile)-based cathode materials for lithium batteries, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22077-22081.
- [206] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G. X. Wang, Z.P. Guo and H.K. Liu., Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4634-4638.
- [207] Y.-Z. Fu, Y-S. Su and A. Manthiram, Sulfur-Polypyrrole Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries, *J. Electrochem. Soc* **2012**, *159*, A1420-A1424.
- [208] F. Wu, J. Chen, L. Li, T. Zhao and R. Chen, Improvement of Rate and Cycle Performance by Rapid Polyaniline Coating of a MWCNT/Sulfur Cathode, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24411-24417.
- [209] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo and H. D. Abruna, Yolk–Shell Structure of Polyaniline-Coated Sulfur for Lithium–Sulfur Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16736-16743.
- [210] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen and T. Zhao, Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure: Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057-6063.
- [211] X. Fang and H. Peng, A revolution in electrodes: recent progress in rechargeable lithium–sulfur batteries, *Small* **2015**, *11*, 1488-1511.
- [212] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z. W. Seh, N. Liu and Y. Cui, High-performance hollow sulfur nanostructured battery cathode through a scalable, room temperature, one-step, bottom-up approach, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 7148-7153.
- [213] J. G. Wang, K. Xie and B. Wei, Advanced engineering of nanostructured carbons for lithium–sulfur batteries, *Nano Energy* **2015**, *15*, 413-444.
- [214] H. Ye, Y.-X. Yin, S. Xin and Y.-G. Guo, Tuning the porous structure of carbon hosts for loading sulfur toward long lifespan cathode materials for Li–S batteries, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6602-6608.
- [215] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J. G. Zhang, B. Schwenzer and J. Liu, Optimization of mesoporous carbon structures for lithium–sulfur battery applications, *J. Mater. Chem. A* **2011**, *21*, 16603-16610.
- [216] D. Li, F. Han, S. Wang, F. Cheng, Q. Sun and W. C. Li, High Sulfur Loading Cathodes Fabricated Using Peapodlike, Large Pore Volume Mesoporous Carbon for Lithium–Sulfur Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2208-2213.
- [217] C. Liang, N. J. Dudney and J. Y. Howe, Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4724-4730.
- [218] S.-R. Chen, Y.-P. Zhai, G.-L. Xu, Y.-X. Jiang, D.-Y. Zhao, J.-T. Li, L. Huang and S.-G. Sun, Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high

performances as cathode for lithium–sulfur battery, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9549-9555.

[219] S.-H. Chung and A. Manthiram, Low-cost, porous carbon current collector with high sulfur loading for lithium–sulfur batteries, *Electrochem. Commun.* **2014**, *38*, 91-95.

[220] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona and L. A. Archer, Porous Hollow Carbon@Sulfur Composites for High-Power Lithium–Sulfur Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6026-6030.

[221] Y.-S. Su, Y.-Z. Fu and A. Manthiram, Self-weaving sulfur–carbon composite cathodes for high rate lithium–sulfur batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14495-14499.

[222] J. Guo, Y. Xu and C. Wang, Sulfur-Impregnated Disordered Carbon Nanotubes Cathode for Lithium–Sulfur Batteries, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4288-4294.

[223] S.-C. Han, M.-S. Song, H. Lee, H.-S. Kim, H.-J. Ahn and J.-Y. Lee, Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Electrochemical Properties of Lithium/Sulfur Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A889-A893.

[224] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong and Y. Cui, Hollow Carbon Nanofiber-Encapsulated Sulfur Cathodes for High Specific Capacity Rechargeable Lithium Batteries, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4462-4467.

[225] L. W. Ji, M. M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E. J. Cairns and Y. G. Zhang, Porous carbon nanofiber–sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 5053-5059.

[226] M. Rao, X. Song and E. J. Cairns, Nano-carbon/sulfur composite cathode materials with carbon nanofiber as electrical conductor for advanced secondary lithium/sulfur cells, *J. Power Sources* **2012**, *205*, 474-478.

[227] C. X. Zu and A. Manthiram, Hydroxylated Graphene–Sulfur Nanocomposites for High-Rate Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1008-1012.

[228] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu and Y.-S. Su, Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11751–11787.

[229] Formas diferentes en las que se encuentra en carbono. Disponible desde: <https://fullerenos.wikispaces.com/>. (Acceso 13 mayo 2018)

[230] D.D.L. Chung, Review graphite, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475-1489.

[231] H.P. Boehm, R. Setton and E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1893-1901.

[232] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **2004**, *306*, 666-669.

[233] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* **2007**, *446*, 60–63.

- [234] N. Castro, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109.
- [235] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande and P. L. J. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets, *Vac. Sci. Technol.* **2007**, *25*, 2558–2561.
- [236] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerinia and B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nature materials* **2015**, *14*, 271-279.
- [237] P. W. Sutter, J. I. Flege and E. A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, *Nature materials* **2008**, *7*, 406-411.
- [238] C. Mattevi, H. Kim and M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3324-3334.
- [239] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, ... and J. J. Boland, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature nanotechnology* **2008**, *3*, 563-568.
- [240] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228-240.
- [241] J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, Graphenes as potential material for electronics, *Chemical reviews* **2007**, *107*(3), 718-747.
- [242] S. Park, and R. S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology* **2009**, *4*(4), 217-224.
- [243] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff, Graphene-based materials: graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906-3924.
- [244] C. Schafhaeutl, Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. *Advanced Synthesis & Catalysis* **1840**, *21*, 129-157.
- [245] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339-1339.
- [246] H. Gao and H. Duan, 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications, *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *65*, 404-419.
- [247] J. Y. Park and R. C. Advincula, Nanostructuring polymers, colloids, and nanomaterials at the air–water interface through Langmuir and Langmuir–Blodgett techniques, *Soft. Matter.* **2011**, *7*, 9829-9843.
- [248] H. R. Byon, S. W. Lee, S. Chen, P. T. Hammond and Y. Shao-Horn, Thin films of carbon nanotubes and chemically reduced graphenes for electrochemical micro-capacitors, *Carbon* **2011**, *49*, 457-467.
- [249] O. O. Van der Biest and L. J. Vandeperre, Electrophoretic deposition of materials, *Annual Review of Materials Science* **1999**, *29*, 327-352.

- [250] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, and Y. Ma, Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 3031-3035.
- [251] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. Dommett, G. Evmenenko, ... and R. S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* **2007**, *448*, 457-460.
- [252] Y. Xu, K. Sheng, C. Li and G. Shi, Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process, *ACS nano* **2010**, *4*, 4324-4330.
- [253] L. Zhang and G. Shi, Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 17206-17212.
- [254] H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi and Y. Qiu, Ultralight and highly compressible graphene aerogels, *Advanced materials* **2013**, *25*, 2219-2223.
- [255] Z. L. Wang, D. Xu, H. G. Wang, Z. Wu and X. B. Zhang, In situ fabrication of porous graphene electrodes for high-performance energy storage, *ACS nano* **2013**, *7*, 2422-2430.
- [256] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei and H. M. Cheng, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nature materials* **2011**, *10*, 424.
- [257] X. Cao, Y. Shi, W. Shi, G. Lu, X. Huang, Q. Yan, ... and H. Zhang, Preparation of novel 3D graphene networks for supercapacitor applications, *Small* **2011**, *7*, 3163-3168.
- [258] Y. Liu, J. Ma, T. Wu, X. Wang, G. Huang, Y. Liu, H. Qiu, Y. Li, W. Wang and J. Gao, Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2013**, *5*, 10018-10026.
- [259] C. Xu, B. Xu, Y. Gu, Z. Xiong, J. Sun and X. S. Zhao, Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1388-1414.
- [260] H. Chang and H. Wu, Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3483-3507.
- [261] X. Jiang, X. Yang, Y. Zhu, J. Shen, K. Fan and C. Li, In situ assembly of graphene sheets-supported SnS² nanoplates into 3D macroporous aerogels for high-performance lithium ion batteries, *J. Power Sources* **2013**, *237*, 178-186.
- [262] G. Zhou, F. Li and H. M. Cheng, Progress in flexible lithium batteries and future prospects, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1307-1338.
- [263] R. Chen, T. Zhao, J. Lu, F. Wu, L. Li, J. Chen, G. Tan, Y. Ye and K. Amine, Graphene-based three-dimensional hierarchical sandwich-type architecture for high-performance Li/S batteries, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4642-4649.

- [264] K. Xi, P. R. Kidambi, R. Chen, C. Gao, X. Peng, C. Ducati, S. Hofmann and R. V. Kumar, Binder free three-dimensional sulphur/few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5746-5753.
- [265] Z. L. Wang, D. Xu, J. J. Xu, L. L. Zhang and X. B. Zhang, Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li-O₂ Batteries. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*(17), 3699-3705.
- [266] W. Zhang, J. Zhu, H. Ang, Y. Zeng, N. Xiao, Y. Gao and Q. Yan, Binder-free graphene foams for O₂ electrodes of Li-O₂ batteries. *Nanoscale* **2013**, *5*(20), 9651-9658.
- [267] Y. Fang, B. Luo, Y. Jia, X. Li, B. Wang, Q. Song and L. Zhi, Renewing Functionalized Graphene as Electrodes for High-Performance Supercapacitors, *Advanced Materials* **2012**, *24*(47), 6348-6355.
- [268] H. Liu, Y. Wang, X. Gou, T. Qi, J. Yang and Y. Ding, Three-dimensional ... high-performance supercapacitor applications, *Mater Sci Eng B* **2013**, *178*, 293-298.
- [269] M. Grätzel, Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells, *Accounts of chemical research* **2009**, *42*(11), 1788-1798.
- [270] H. J. Ahn, I. H. Kim, J. C. Yoon, S. I. Kim and J. H. Jang, p-Doped three-dimensional graphene nano-networks superior to platinum as a counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Chemical communications* **2014**, *50*(19), 2412-2415.
- [271] J. Z. Wang, L. Lu, M. Choucair, J. A. Stride, X. Xu and H. K. Liu, Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*(16), 7030-7034.
- [272] H. Sun, G. L. Xu, Y. F. Xu, S. G. Sun, X. Zhang, Y. Qiu and S. Yang, A composite material of uniformly dispersed sulfur on reduced graphene oxide: Aqueous one-pot synthesis, characterization and excellent performance as the cathode in rechargeable lithium-sulfur batteries, *Nano research* **2012**, *5*(10), 726-738.
- [273] N. Li, M. Zheng, H. Lu, Z. Hu, C. Shen, X. Chang and Y. Shi, High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating, *Chemical Communications* **2012**, *48*(34), 4106-4108.
- [274] Y. Cao, X. Li, I. A. Aksay, J. Lemmon, Z. Nie, Z. Yang and J. Liu, Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries, *Physical chemistry chemical physics* **2011**, *13*(17), 7660-7665.
- [275] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson and H. Dai, Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability, *Nano letters* **2011**, *11*(7), 2644-2647.

- [276] F. F. Zhang, X. B. Zhang, Y. H. Dong and L. M. Wang, Facile and effective synthesis of reduced graphene oxide encapsulated sulfur via oil/water system for high performance lithium sulfur cells, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22(23), 11452-11454.
- [277] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, Q. Lai and X. Zhang, Chemically tailoring the nanostructure of graphene nanosheets to confine sulfur for high-performance lithium-sulfur batteries, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1(4), 1096-1101.
- [278] J. Jin, Z. Wen, G. Ma, Y. Lu, Y. Cui, M. Wu and X. Wu, Flexible self-supporting graphene-sulfur paper for lithium sulfur batteries, *Rsc Advances* **2013**, 3(8), 2558-2560.
- [279] M. Al Bahri, Preparación de carbones activados a partir de semillas de uva y aplicación al tratamiento de aguas, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, **2013**.
- [280] I.U.P.A.C. Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and surface chemistry, *Pure Appl Chem.* **1972**, 31, 578.
- [281] M. Molinasabio, F. Rodriguezreinoso, F. Caturla and M.J. Selles, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon* **1995**, 33(8), 1105-1113.
- [282] M. Molina-Sabio and F. Rodriguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, 241(1-3), 15-25.
- [283] S. Li, B. Jin, X. Zhai, H. Li and Q. Jiang, Review of Carbon Materials for Lithium-Sulfur Batteries, *ChemistrySelect* **2018**, 3(8), 2245-2260.
- [284] W. Y. Long, B. Z. Fang, A. Ignaszak, Z. Z. Wu, Y. J. Wang and D. Wilkinson, Biomass-derived nanostructured carbons and their composites as anode materials for lithium ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 7176-7190.
- [285] Y. Zhong, X. Xia, S. Deng, J. Zhan, R. Fang, Y. Xia, X. Wang, Q. Zhang and J. Tu, Popcorn inspired porous macrocellular carbon: rapid puffing fabrication from rice and its applications in Lithium-Sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1701110
- [286] Z. J. Sun, S. J. Wang, L. L. Yan, M. Xiao, D. M. Han and Y. Z. Meng, Mesoporous carbon materials prepared from litchi shell as sulfur encapsulator for lithium-sulfur battery application, *J. Power Sources* **2016**, 324, 547-555.
- [287] H. L. Wu, J. R. Mou, L. Zhou, Q. J. Zheng, N. Jiang and D. M. Lin, Cloud cap-like, hierarchically porous carbon derived from mushroom as an excellent host cathode for high performance lithium-sulfur batteries, *Electrochim. Acta* **2016**, 212, 1021-1030.
- [288] M. Liu, Y. Chen, K. Chen, N. Zhang, X. Q. Zhao, F. H. Zhao, Z. F. Dou, X. M. He and L. Wang, Biomass-derived activated carbon for rechargeable Lithium-Sulfur batteries, *Bioresources* **2015**, 10, 155-168.

- [289] H. B. Aditiya, T. M. I. Mahlia, W. T. Chong, H. Nur and A. H. Sebayang, Second generation bioethanol production: A critical review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *66*, 631-653.
- [290] J. Guo, J. Zhang, F. Jiang, S. Zhao, Q. Su and G. Du, Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium–sulfur batteries, *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 853-860.
- [291] K. Balakumar, R. Sathish and N. Kalaiselvi, Exploration of microporous bio-carbon scaffold for efficient utilization of sulfur in lithium-sulfur system, *Electrochim. Acta* **2016**, *209*, 171-182.
- [292] J. T. Lee, Y. Zhao, S. Thieme, H. Kim, M. Oschatz, L. Borchardt, A. Magasinski, W. I. Cho, S. Kaskel and G. Yushin, Sulfur-infiltrated micro- and mesoporous silicon carbide-derived carbon cathode for high-performance Lithium Sulfur batteries, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4573–4579.
- [293] G. Yushin, R. Dash, J. Jagiello, J. E. Fischer and Y. Gogotsi, Carbide-derived carbons: Effect of pore size on hydrogen uptake and heat of adsorption, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2288–2293.
- [294] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan and J. Morales, Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones, *Carbon* **2014**, *70*, 241-248.
- [295] C. Hernández-Rentero, R. Córdoba, N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Olivares-Marín and V. Gómez-Serrano, Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits, *Nano Research* **2018**, *11*(1), 89-100.
- [296] P. Verma, P. Maire and P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6332-6341.
- [297] S. Zheng, Y. Chen, Y. Xu, F. Yi, Y. Zhu, Y. Liu, J. Yang and C. Wang, In situ formed lithium sulfide/microporous carbon cathodes for lithium-ion batteries, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10995-11003.
- [298] R. Elazari, G. Salitra, G. Gershinsky, A. Garsuch, A. Panchenko and D. Aurbach, Rechargeable lithiated silicon–sulfur (SLS) battery prototypes, *Electrochem. Commun.* **2012**, *14*, 21-24.
- [299] X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M. J. Sailor, J. G. Zhang and J. Liu, Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4105.
- [300] Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong and Y. Cui, New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1486-1491.
- [301] M. Hagen, E. Quiroga-González, S. Dörfler, G. Fahrner, J. Tübke, M. J. Hoffmann, H. Althues, R. Speck, M. Krampfert, S. Kaskel and H. Föll, Studies on

- preventing Li dendrite formation in Li-S batteries by using pre-lithiated Si microwire anodes, *J. Power Sources* **2014**, *248*, 1058-1066.
- [302] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun and B. Scrosati, A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon-sulfur battery, *J. Power Sources* **2012**, *202*, 308-313.
- [303] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, J. Su, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, High-safety lithium-sulfur battery with prelithiated Si/C anode and ionic liquid electrolyte, *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 58-61.
- [304] J. Hassoun and B. Scrosati, A High-Performance Polymer Tin Sulfur Lithium Ion Battery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2371-2374.
- [305] B. Duan, W. Wang, A. Wang, Z. Yu, H. Zhao and Y. Yang, A new lithium secondary battery system: the sulfur/lithium-ion battery, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 308-314.
- [306] B. Duan, W. Wang, H. Zhao, A. Wang, M. Wang, K. Yuan, Z. Yu and Y. Yang, Li-B alloy as anode material for lithium/sulfur battery, *ECS Electrochem. Lett.* **2013**, *2*, A47-A51.
- [307] X. Zhang, W. Wang, A. Wang, Y. Huang, K. Yuan, Z. Yu, J. Qiu and Y. Yang, Improved cycle stability and high security of Li-B alloy anode for lithium-sulfur battery, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11660-11665.

Capítulo 2

Objetivos e Hipótesis

2.1. Marco y contexto

La presente memoria de Tesis Doctoral se encuadra en la línea de investigación de **“Materiales Avanzados para Baterías Recargables”** que se desarrolla en la actualidad en el grupo **FQM-175 “Química Inorgánica”** del **Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba**.

Los trabajos realizados, así como la presente memoria, han contribuido al desarrollo de los proyectos MAT2014-59907-R *“Grafeno como base de baterías avanzadas Li/S y Na/S para almacenamiento de energías renovables en redes eléctricas inteligentes”* y MAT2017-87541-R *“Avances en la tecnología de baterías Litio-Azufre: rendimiento, seguridad y sostenibilidad”*, financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad de España. Fundamentalmente, esta memoria se ha elaborado gracias a la ayuda predoctoral concedida por el MINECO en el año 2015 (BES-2015-071519), asociada desde su inicio al Proyecto MAT2014-59907-R, y con posterior adscripción al Proyecto MAT2017-87541-R desde su inicio del mismo. Los doctores Julián Morales Palomino y Alvaro Caballero Amores, directores de la presente Tesis Doctoral, actúan como investigadores principales de estos Proyectos, respectivamente.

La propuesta de la presente Tesis Doctoral, así como la de los Proyectos de I+D+i donde se engloba, se enmarca dentro de la

Estrategia Española de Ciencia y Tecnología y de Innovación, orientada a la búsqueda de soluciones orientadas a resolver uno de los principales retos de la sociedad española y mundial: **el futuro energético**. En este mismo sentido, la propuesta presentada en esta Tesis se ajusta a lo requerido en el marco del Programa Horizonte 2020 de la Unión Europea, adaptándose a los tres pilares de este Programa y abordando un tema claramente recogido en uno de sus retos sociales: **energía segura, limpia y eficiente**.

2.2. Justificación

El calentamiento global es una de las amenazas más serias en la sociedad actual. El continuo crecimiento de las emisiones de CO₂, se sigue debiendo principalmente a la quema de combustibles fósiles, actualmente la principal fuente de energía, pero con importantes incidencias medioambientales negativas. En la actualidad, el uso eficiente de fuentes renovables y el reemplazo de motores de combustión interna con motores eléctricos para el desarrollo de vehículos sostenibles son objetivos cruciales. De las posibles opciones, una de la más adecuada es el uso de baterías recargables, es decir, dispositivos portátiles capaces de entregar la energía química almacenada como energía eléctrica con alta eficiencia de conversión y sin emisiones gaseosas.

Las baterías de litio (LIB) son particularmente atractivas a este respecto debido al alto valor de densidad energética que poseen. Sin embargo, las baterías de Litio-Ión actuales con una densidad de energía entre 150-200 Wh kg⁻¹, no son capaces de alimentar los EVs para un rango de manejo comparable con los vehículos convencionales de gasolina o diésel.

En la búsqueda de alternativas, uno de los sistemas más prometedores que se plantea es la batería de Litio-Azufre (Li-S). Esta tecnología reúne perspectivas positivas tanto en rendimiento energético, sostenibilidad ambiental y coste económico. Sin embargo, la optimización del electrodo positivo de esta batería es uno de los puntos claves en la futura comercialización de ésta.

El azufre es un elemento capaz de reaccionar con el Li metálico para formar Li₂S, suministrando una capacidad teórica de 1675 mAh g⁻¹ y una energía específica de 2600 Wh kg⁻¹, valores notablemente superiores a los suministrados por las baterías Litio-Ión. El grafeno, gracias a sus especiales propiedades, viene apostando fuerte en diversas temáticas y debido a que se trata de un material ligero, buen conductor y con diversas morfologías, se considera un excelente candidato para ser estudiado e incorporado en el cátodo de las baterías de Li-S. Adicionalmente, para este fin no hay que descartar el uso de otros carbones con mejores prestaciones en cuanto a coste y sostenibilidad, por ejemplo, los carbones derivados de biomasa.

2.3. Objetivos

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral, así como el del grupo de investigación FQM-175 “*Química Inorgánica*”, en el que se ha llevado a cabo, es **mejorar el comportamiento electroquímico, la seguridad y la sostenibilidad de las baterías actuales desarrollando materiales avanzados con un alto rendimiento para ser utilizados en baterías Litio-Azufre**. La consecución de este objetivo se aborda desde dos puntos de vista. Por un lado, el académico, para comprender y estudiar los materiales desarrollados, sus propiedades y los cambios que experimentan. Por otro lado, se aborda con una perspectiva práctica, intentando desarrollar materiales avanzados susceptibles de ser analizados y escalados en baterías comerciales.

Esta memoria se centra en el estudio de materiales basados en grafenos tridimensionales producidos por vía hidrotermal mediante una síntesis asistida por microondas. Adicionalmente, como alternativa más sostenible y de menor coste, se plantea el uso de un material basado en carbón procedente de la reutilización de un residuo de biomasa obtenido de la cáscara de almendra. Una vez sintetizados los materiales se procede al análisis de sus propiedades físico-químicas, los fenómenos que experimentan y principalmente su actuación para la mejora de las propiedades electroquímicas del S en baterías recargables Litio-Azufre. Los objetivos específicos que

se persiguen, las hipótesis planteadas para alcanzarlos se describen a continuación:

1^{er} Objetivo

Mejorar el rendimiento electroquímico de las baterías Litio-Azufre mediante la utilización de materiales basados en grafeno como matriz conductora en el cátodo.

1^a Hipótesis

Debido a la naturaleza no conductora del azufre, se requiere la utilización de materiales carbonosos que actúen como matriz conductora de electrones. Basándose en las investigaciones descritas en el capítulo 1.3, la utilización de una matriz basada en grafeno podría ser una propuesta atractiva.

En este sentido, planteamos la utilización de materiales catódicos basados en grafeno, concretamente, de grafenos con conformación tridimensional (3D). Los materiales basados en grafeno como las nanoláminas de grafeno (GNS) conservan algunas de las sorprendentes propiedades que exhibe el grafeno monolaminar, presentando una elevada conductividad. Dado que las láminas de grafeno no se encuentran apiladas de manera totalmente ordenada, como en el grafito, es posible que el almacenamiento de iones Li^+ en estos materiales se haga en las dos caras de cada lámina individual de grafeno.

El grafeno puede actuar como matriz conductora y hospedador del azufre, permitiendo un contacto íntimo entre ambos elementos. De esta manera se pueden paliar problemas inherentes de las baterías Li-S, como la naturaleza no conductora del azufre y los cambios de volumen que sufre durante la reacción electroquímica.

La hipótesis planteada es eje central de esta memoria y se demuestra en la mayoría de los trabajos derivados de la Tesis Doctoral, descritos en las secciones 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4. En dichas secciones, se pone de manifiesto que el uso de materiales basados en grafenos tridimensionales (3DG) como material catódico permite obtener valores de capacidad específica elevados y estables, dando lugar a un amplio estudio en la síntesis de este material para mejorar sus propiedades electroquímicas y aumentar su uso en baterías recargables de Litio-Azufre.

2º Objetivo

Modificar las características de los grafenos 3D mediante su funcionalización química (dopaje con nitrógeno) y su posterior activación física con objeto de optimizar el rendimiento electroquímico.

2ª Hipótesis

La utilización de grafenos 2D, obtenidos a partir de óxido grafítico por métodos exfoliación térmica, ha sido ampliamente

estudiada como electrodos en baterías Li-S. El uso principalmente de métodos hidrotermales ha permitido la obtención de grafenos 3D con diversas morfologías y propiedades físico-químicas necesarias para obtener un buen contacto entre el grafeno y el azufre.

Una posible propuesta de avance consistiría en la síntesis y utilización de grafenos con conformación 3D, obtenidos mediante una síntesis solvotermal asistida por radiación microondas. Además, durante el proceso de síntesis, estos grafenos 3D han sido dopados con nitrógeno, utilizando urea como fuente de este elemento. Adicionalmente, estos grafenos dopados con N pueden ser sometidos a un proceso de post-activación de la superficie activa mediante un tratamiento con corriente gaseosa de CO₂ a alta temperatura. Estas modificaciones en la matriz deberían afectar al rendimiento electroquímico de los cátodos, ya que se generaría una mayor porosidad y, por tanto, se elevaría la superficie específica en los carbones. Este tratamiento de funcionalización podría derivar en estructuras porosas con mezclas de micro, meso y macroporos, aportando una mayor riqueza al material en términos de superficie específica y volumen de poro. Estos parámetros son imprescindibles para la obtención de valores de capacidad específica altos y estables en baterías Li-S.

Esta hipótesis se confirma en la mayor parte de los artículos derivados de la Tesis Doctoral, describiéndose detalladamente en las secciones 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4, donde la utilización de grafenos 3D,

funcionalizados y activados por métodos físicos, permiten realizar un estudio comparativo obteniéndose una notable respuesta de las celdas en todos los casos.

3^{er} Objetivo

Mejorar la estabilidad y propiedades de los cátodos implementando procesos avanzados de preparación de composites de grafeno-Azufre (G-S).

3^a Hipótesis

Para la preparación de composites G-S existen varias rutas de síntesis que permiten una adecuada encapsulación del S en la matriz de carbón, buscando siempre la mejor utilización y aprovechamiento del material activo. Los métodos de síntesis más estudiados han sido: (i) métodos de mezcla mecánica, (ii) métodos de tratamiento con calor, (iii) métodos in situ de preparación del S y (iv) métodos basados en el uso de disolventes. Esta última ruta de preparación de composites está basada en la preparación de una disolución de S que posteriormente es mezclada con el material carbonoso. Siguiendo una nucleación heterogénea, el S precipitado es fuertemente retenido o adsorbido en el substrato de carbón. El disolvente más utilizado es disulfuro de carbono (CS_2).

La propuesta que se plantea sería realizar una síntesis de los composites G-S utilizando un disolvente novedoso, como es el caso de la etilendiamina, y que permita mejor distribución del azufre en

el composite. El uso de un precursor de S-amina permitiría la obtención de nanopartículas de S, las cuales se podrían distribuir de manera homogénea en la superficie del grafeno, ocupando toda la porosidad interna del material.

La hipótesis planteada se demuestra en la mayoría de los trabajos derivados de la Tesis Doctoral, descritos en las secciones 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4. En dichas secciones, se pone de manifiesto que la preparación de cátodos composites de G-S preparados mediante la utilización de etilendiamina permite obtener partículas de S de tamaño nanométrico logrando una distribución del S en la matriz de grafeno mucho más homogénea. Esta característica propociona una mejora en el comportamiento electroquímico de las celdas de Li-S.

4º Objetivo

Optimizar el rendimiento de las celdas mediante la modificación de la configuración estándar del electrodo positivo.

4ª Hipótesis

Uno de los principales problemas que acortan el tiempo de vida de las baterías Li-S es la disolución de polisulfuros de litio en el electrolito orgánico (efecto Shuttle), provocando la pérdida progresiva del material electroquímicamente activo, el azufre. Consecuentemente, al perder parte de la materia activa el rendimiento de la batería decrece de manera progresiva. Además,

al emigrar hacia el ánodo reaccionan con el Li metal, deteriorando su respuesta electroquímica.

Aparte de la mejora comentada en los objetivos previos, debida a la utilización de una matriz conductora cuya estructura posea una combinación de distintos tipos de poros, en esta memoria se propone otra estrategia adicional para conseguir un buen contacto de los materiales que constituyen el cátodo y así, evitar la formación de los polisulfuros generados durante el proceso de ciclaje y la pérdida de material activo que puede disolverse en el electrolito. Entre varios factores, la naturaleza del colector de corriente juega un papel importante en la determinación del rendimiento de la batería Li-S. Los sustratos colectores a base de carbono (GDL, de su acrónimo en inglés: *Gas Diffusion Layer*) han ganado un creciente interés como alternativa al sustrato de aluminio convencional. La mejora del rendimiento de las celdas se atribuiría a una disminución de la resistencia de la interfase electrodo-electrolito promovida por el uso del soporte de carbón. Este efecto beneficioso se correlaciona con un mejor contacto de las partículas de material activo con el soporte y con una mayor impregnación de electrodo/electrolito debido a su microporosidad y naturaleza química.

Esta hipótesis se estudia con mayor detenimiento en uno de los artículos de la Tesis Doctoral, en la sección 4.3 donde se realiza un estudio comparativo en la configuración modificada de una batería Li-S, centrándose en la importancia que tiene el uso de un

colector de corriente de base de carbón (GDL) con respecto al estándar utilizado de aluminio. La elección de este nuevo sustrato mejora la eficiencia y la capacidad liberada por la celda de Li-S.

5º Objetivo

Mejorar la seguridad y estabilidad de las celdas mediante la utilización de electrolitos de bajo riesgo.

5ª Hipótesis

Uno de los posibles motivos de la lenta incorporación de una nueva tecnología de baterías en el mercado es el debido a los usuales problemas en la seguridad de las celdas. La actual polémica acerca de las baterías comerciales que se hinchan e incluso terminan ardiendo ha dado lugar a numerosos estudios de los constituyentes más peligrosos de las celdas electroquímicas.

La propuesta planteada en esta memoria para mejorar la seguridad de las celdas es el estudio de la modificación de los electrolitos utilizados. La posible estrategia para proteger el ánodo del metal litio implica la formación de una estable Interfase de Electrolito Sólido conductora de iones de litio (SEI), mediante la adición de agentes formadores de película a la disolución de electrolito. Se han logrado notables rendimientos mediante la adición de nitrato de litio (LiNO_3) a una solución formada por la disolución de la sal trifluorosulfonimida de litio (LiTFSI) en 1,3-dioxolano (DOL) y dimetil éter (DME). A pesar de la conductividad

iónica relevante y la adecuada formación de SEI, este electrolito es todavía causante de un problema de seguridad atribuido al uso de solventes altamente inflamables.

Esta hipótesis se plantea en uno de los artículos derivados de la Tesis Doctoral, en la sección 4.2, donde la utilización de un electrolito con base glima, concretamente la diglima (DEGDME) permite realizar un estudio detallado y comparativo con los electrolitos convencionales. Las soluciones basadas en glimas se caracterizan por una muy baja inflamabilidad. La baja resistencia de la interfase electrodo/electrolito, impulsada por un diseño mejorado del electrodo y un electrolito adecuado, se considera una de las principales razones del alto rendimiento que puede ser de interés para lograr una prometedora batería de Li-S.

6º Objetivo

Incrementar la seguridad de las celdas mediante la utilización de ánodos alternativos al Li metal durante el ensamblaje de celdas completas.

6ª Hipótesis

La configuración de las baterías Litio-Azufre convencionales está basada en la utilización de Li metálico como ánodo, lo que permite obtener altos valores de capacidad específica. Sin embargo, el uso de Li metal implica problemas de seguridad durante el ciclado de la batería. El Li tiene tendencia a crecer en forma de dendritas

que pueden producir problemas de estabilidad en las celdas, llegando incluso a cortocircuitarlas.

Por tanto, y para evitar estos problemas de seguridad, se propone la sustitución del ánodo de Li metálico por otro material con capacidad para almacenar Li de forma reversible. Esta innovación permitiría configuraciones de celda más sencillas y seguras. El electrodo alternativo actuaría como fuente de Li, eliminándose los inconvenientes del Li metal.

Esta hipótesis se desarrolla en uno de los artículos de la Tesis Doctoral, en la sección 4.1, donde se configura una batería Li-S libre de Li metálico, obteniendo excelentes resultados en un largo tiempo de vida de la batería. El material anódico alternativo que se plantea es un composite basado en carbón y Silicio que permite la aleación con Li ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$). Su preparación se lleva a cabo por el método sol-gel y posteriormente es litiado por tratamiento de contacto; este material muestra un rendimiento adecuado para su uso como electrodo negativo en celdas completas de Li-S.

7º Objetivo

Potenciar el carácter sostenible de las baterías Li-S mediante el uso de carbones derivados de biomasa.

7ª Hipótesis

El uso de los materiales carbonosos en procesos industriales ha ido progresivamente en aumento debido a las diferentes

características que presentan según su origen, de las que deriva la gran versatilidad de estos materiales. Se pueden encontrar así materiales carbonosos en aplicaciones que incluyen, desde procesos que requieren materiales de alta tecnología, hasta otros menos sofisticados en que actúan como adsorbentes y descontaminantes, pasando por aplicaciones en la industria electroquímica, como catalizadores, y soportes de catalizadores. Entre todos los materiales carbonosos, son los carbones activados unos de los que más destacados en el ámbito electroquímico debido a las buenas características que presenta su estructura, como son: el alto grado de porosidad y la elevada área superficial interna.

En esta memoria la propuesta planteada consistiría en el uso de carbones derivados de biomasa, concretamente de la cáscara de almendra, en lugar de carbones derivados de productos químicos (petroquímicos, principalmente). Este bio-producto de la industria alimentaria es el residuo generado tras la obtención de la almendra, fruto ampliamente producido en España y especialmente en Andalucía. Debido a las propiedades de su estructura, el uso de carbón activado mejoraría la conductividad y el rendimiento de las celdas, ya que la microporosidad que presenta el carbón permite que el electrolito alcance el azufre electroactivo y el contacto entre ambos se realice de manera más eficiente.

La hipótesis planteada se desarrolla en uno de los artículos de la Tesis Doctoral, en la sección 4.5, donde se busca una

revalorización de este residuo incorporándolo como matriz conductora en el electrodo positivo y produciendo así, una batería Li-S más sostenible.

8º Objetivo

Reducir el coste económico de la batería Li-S, mediante el uso de carbones activados derivados de residuos.

8ª Hipótesis

Existe una gran abundancia de carbones estudiados con diferentes morfologías, orígenes y excelentes propiedades electroquímicas. Sin embargo, para obtener estos materiales carbonosos, suelen ser necesarios costosos procesos de preparación o fuentes de carbono no sostenibles.

En este contexto, se plantea la utilización de carbón activado obtenido a través de procesos simples a partir de recursos renovables o residuos de biomasa. Estos carbones poseen las propiedades buscadas para las matrices de los cátodos en las baterías de Li-S, en términos de composición química y textura.

Un problema derivado del uso de carbones activados procedentes de la industria agroalimentaria para su aplicación como sistemas de almacenamiento de energía es que se puede llegar a desvirtuar su uso principal, que es como alimento humano y animal. Esta controversia ya se ha producido en otros campos investigadores, por ejemplo, en la producción de biocombustibles a

partir de cultivos como la soja o el maíz, compitiendo con la más necesaria producción alimentaria.

En esta memoria se sugiere la reutilización de un residuo no comestible procedente de biomasa sin aplicación industrial, como carbón activado obtenido a partir de una activación química sencilla y procesos de pirólisis, en lugar de carbones procedentes de síntesis complejas y materias primas de alto coste.

La hipótesis planteada se desarrolla en uno de los artículos de la Tesis Doctoral, en la sección 4.5, donde se prepara un carbón microporoso a partir de la cáscara de almendras mediante la activación con ácido fosfórico como base de un electrodo compuesto con azufre para actuar como cátodo en baterías Li-S.

Chapter 2

Objectives & Hypotheses

2.1. Framework & context

This Ph.D. Thesis is focussed on the research topic “**Advance materials for rechargeable batteries**” which is carried out in the **FQM-175** research group of **Inorganic Chemistry Department** at University of Córdoba.

The work carried out, as well as this memory, have contributed to the development of Projects MAT2014-59907-R "Graphene as a base for advanced Li/S and Na/S batteries for the storage of renewable energies in smart electric networks" and MAT2017-87541-R "Advances in Lithium-Sulfur battery technology: performance, safety and sustainability", financed by the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain. Fundamentally, this memory has been prepared thanks to the predoctoral support granted by MINECO in 2015 (BES-2015-071519), associated since its inception to Project MAT2014-55907-R, and with subsequent assignment to Project MAT2017-87541-R from the beginning of it. The doctors Julián Morales Palomino and Alvaro Caballero Amores, directors of the present Doctoral Thesis, act as principal investigators of these Projects, respectively.

The proposal of the present Doctoral Thesis, as well as that of the I+D+i Projects where it is included, is part of the Spanish Strategy of Science and Technology and Innovation, aimed at finding solutions aimed at solving one of the main challenges of the

Spanish and world society: the energy of the future. In this sense, the proposal presented in this Thesis is in line with what is required in the framework of the European Union's Horizon 2020 Program, adapting to the three pillars of this Program and addressing a theme clearly reflected in one of its social challenges: **safe, clean and efficient energy**.

2.2. Justification

Global warming is one of the most serious threats in today's society. The continuous growth of CO₂ emissions is still mainly due to the burning of fossil fuels and it is the main source of energy consumption. At present, the efficient use of renewable sources and the replacement of internal combustion engines by electric motors for the development of sustainable vehicles are crucial objectives. Of the possible options, one of the most appropriate is the use of rechargeable batteries, that is, portable devices capable of delivering stored chemical energy as electrical energy with high conversion efficiency and without gaseous emissions.

Lithium batteries (LIB) are particularly attractive in this respect due to the high value of energy density they possess. However, current Lithium-Ion batteries with an energy density between 150-200 Wh kg⁻¹ are not capable of feeding the EVs for a driving range comparable to conventional gasoline or diesel vehicles.

In the search for alternatives, one of the most promising systems is the lithium-sulfur battery (Li-S). This technology gathers positive perspectives both in energy efficiency, environmental sustainability and economic cost. However, the optimization of the positive electrode of this battery is a key point for its future commercialization.

Sulfur is an element capable to react reversibly with Li metal to form Li_2S , providing a theoretical capacity of 1675 mAh g^{-1} and a specific energy of 2600 Wh kg^{-1} , values significantly higher than those provided by Lithium-ion batteries. The use of graphene is gaining interest in various topics because it is a light and flexible material, good electronic conductor and can be prepared with different textures and morphologies. For this reason, it is a good candidate to confine S and participate as cathode of Li-S batteries.

2.3. Objectives

The main objective of this thesis, as well as that of the research group FQM-175 "Inorganic Chemistry", in which it has been carried out, is to ***improve the electrochemical behavior of current batteries by developing new advanced materials with high electrochemical performance to be used in Lithium-Sulfur batteries***. Two premises are considered to achieve this goal. The first one is of academic type, oriented to understand the role played by the different materials synthesized and characterized in the electrochemical behaviour of the battery. The second has a somewhat more practical orientation, trying to develop materials and proposals that may be helpful for a future commercialization of these batteries.

This memory focuses on the study of two types of materials, namely, a three-dimensional graphene produced hydrothermally by a microwave-assisted synthesis procedure and a carbon-based material coming from the almond shell. Once the materials are synthesized, we proceed to the analysis of their physical-chemical properties, the changes they experience and capabilities as S hosts for high performance Li-S batteries. The specific objectives pursued, the hypotheses proposed to reach them, as well as the sections of the memory where they are developed, are described below:

1st Objective

Improve the electrochemical performance of Lithium-Sulfur batteries by using graphene-based materials as a conductive matrix in the cathode.

1st Hypothesis

Due to the non-conductive nature of sulfur, the use of carbonaceous materials that act as an electron-conducting matrix is required. Based on the investigations described in chapter 1.3, the use of a graphene-based matrix could be an attractive proposition.

In this sense, we propose the use of graphene-based cathode materials, specifically, graphene with three-dimensional (3D) conformation. Graphene-based materials such as graphene nanosheets (GNS) retain some of the amazing properties exhibited by monolaminar graphene, exhibiting high conductivity. Since the graphene sheets are not stacked in a completely ordered manner, as in graphite, it is possible that the storage of Li^+ ions in these materials is done on both sides of each individual sheet of graphene.

Graphene can act as a conductive matrix and host of sulfur, allowing an intimate contact between both elements. In this way, inherent problems of the Li-S batteries can be mitigated, such as the non-conductive nature of the sulfur and the changes in volume suffered during the electrochemical reaction.

The proposed hypothesis is central to this report and is shown in most of the works derived from the Doctoral Thesis, described in sections 4.1, 4.2, 4.3 and 4.4. In these sections, it is revealed that the use of three-dimensional graphene-based materials (3DG) as cathode material allows to obtain high and stable specific capacity values, leading to a broad study in the synthesis of this material to improve its electrochemical properties and increase its use in rechargeable Lithium-Sulfur batteries.

2nd Objective

Modify the characteristics of 3D graphene by its chemical functionalization (doping with nitrogen) and its subsequent physical activation in order to optimize the electrochemical performance.

2nd Hypothesis

The use of 2D graphenes, obtained from graphitic oxide by thermal exfoliation methods, has been widely studied as electrodes in Li-S batteries. The use mainly of hydrothermal methods has allowed the obtaining of 3D graphene with diverse morphologies and physical-chemical properties necessary to obtain a good contact between graphene and sulfur.

A possible advance proposal would consist in the synthesis and use of graphene with 3D conformation, obtained by a solvothermal synthesis assisted by microwave radiation. In addition, during the synthesis process, these 3D graphenes have been doped

with nitrogen, using urea as the source of this element. Additionally, this graphene doped with N can be subjected to a process of post-activation of the active surface by a treatment with gaseous current of CO₂ at high temperature. These modifications in the matrix should affect the electrochemical performance of the cathodes, since a greater porosity would be generated and, therefore, the specific surface in the carbons would rise. This functionalization treatment could result in porous structures with mixtures of micro, meso and macropores, providing a greater richness to the material in terms of specific surface area and pore volume. These parameters are essential for obtaining high and stable specific capacity values in Li-S batteries.

This hypothesis is confirmed in most of the articles derived from the Doctoral Thesis, described in detail in sections 4.1, 4.2, 4.3 and 4.4, where the use of 3D graphene, functionalized and activated by physical methods, allows a comparative study to be obtained. a remarkable response from the cells in all cases.

3th Objective


Improve the stability and properties of the cathodes by implementing advanced processes for the preparation of graphene-sulfur composites (G-S).

3th Hypothesis

For the preparation of G-S composites there are several synthetic routes that allow an adequate encapsulation of the S in the carbon matrix, always looking for the best use and use of the active material. The most studied synthesis methods have been: (i) mechanical mixing methods, (ii) heat treatment methods and (iii) methods based on the use of solvents. This last route of preparation of composites is based on the preparation of a solution of S that is later mixed with the carbonaceous material. Following a heterogeneous nucleation, the precipitated S is strongly retained or adsorbed on the carbon substrate. The most commonly used solvents are carbon disulfide (CS_2), sodium sulfide (Na_2S) and water.

The proposal would be to make a synthesis of the G-S composites using a novel solvent, as is the case of ethylenediamine, and to allow better distribution of the sulfur in the composite. The use of an S-amine precursor would allow obtaining nanoparticles of S, which could be distributed homogeneously on the graphene surface, occupying all the internal porosity of the material.

The hypothesis proposed is shown in most of the works derived from the Doctoral Thesis, described in sections 4.1, 4.2, 4.3 and 4.4. In these sections, it is shown that the preparation of G-S composite cathodes prepared by the use of ethylenediamine makes it possible to obtain S-particles of nanometric size, achieving a distribution of S in the graphene matrix that is much more homogeneous. This characteristic provides an improvement in the electrochemical behavior of the Li-S cells.

 **4th Objective**

Optimize the performance of the cells by modifying the standard configuration of the positive electrode.

 **4th Hypothesis**

One of the main problems that shorten the life time of Li-S batteries is the dissolution of lithium polysulfides in the organic electrolyte (Shuttle effect), causing the progressive loss of the electrochemically active material, the sulfur. Consequently, by losing part of the active material, the battery's performance decreases progressively. In addition, when they migrate towards the anode, they react with Li metal, deteriorating their electrochemical response.

Apart from the improvement mentioned in the previous objectives, due to the use of a conductive matrix whose structure possesses a combination of different types of pores, this memory proposes another additional strategy to achieve a good contact of the materials that constitute the cathode and thus, avoid the formation of the polysulfides generated during the cycling process and the loss of active material that can dissolve in the electrolyte. Among several factors, the nature of the current collector plays an important role in determining the performance of the Li-S battery. Carbon-based collector substrates (GDL, from its acronym in English: Gas Diffusion Layer) have gained increasing interest as an alternative to conventional aluminum substrate. The improvement

of cell performance would be attributed to a decrease in the resistance of the electrode-electrolyte interface promoted by the use of carbon support. This beneficial effect is correlated with a better contact of the particles of active material with the support and with a greater electrode / electrolyte impregnation due to its microporosity and chemical nature.

This hypothesis is studied in more detail in one of the articles of the Doctoral Thesis, in section 4.3, where a comparative study is carried out in the modified configuration of a Li-S battery, focusing on the importance of the use of a solar collector. Coal base current (GDL) with respect to the standard used for aluminum. The choice of this new substrate improves the efficiency and capacity released by the Li-S cell.

5th Objective

Improve the safety and stability of the cells through the use of low-risk electrolytes.

5th Hypothesis

One of the possible reasons for the slow incorporation of a new battery technology in the market is due to the usual problems in the safety of the cells. The current controversy about commercial batteries that swell and even end up burning has led to numerous studies of the most dangerous constituents of electrochemical cells.

The proposal put forward in this report to improve the safety of the cells is the study of the modification of the electrolytes used. The possible strategy to protect the anode from the lithium metal involves the formation of a stable Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte Interface (SEI), by the addition of film-forming agents to the electrolyte solution. Significant yields have been achieved by the addition of lithium nitrate (LiNO_3) to a solution formed by the solution of the lithium trifluorosulfonimide salt (LiTFSI) in 1,3-dioxolane (DOL) and dimethyl ether (DME). Despite the relevant ionic conductivity and the proper formation of SEI, this electrolyte is still causing a safety problem attributed to the use of highly flammable solvents.

This hypothesis is raised in one of the articles derived from the Doctoral Thesis, in section 4.2, where the use of a glima-based electrolyte, specifically the diglyme (DEGDME), allows a detailed and comparative study with conventional electrolytes. Glimas-based solutions are characterized by very low flammability. The low resistance of the electrode / electrolyte interface, driven by an improved electrode design and an adequate electrolyte, is considered one of the main reasons for the high performance that may be of interest to achieve a promising Li-S battery.

6th Objective

Increase the safety of the cells by using alternative anodes to the metal Li.

6th Hypothesis

The configuration of conventional lithium-sulfur batteries is based on the use of metallic Li as an anode, which allows high specific capacity values to be obtained. However, the use of Li metal implies safety problems during the cycling of the battery. The Li metal tends to grow in the form of dendrites that can cause stability problems in the cells, even short circuiting them.

Therefore, and in order to avoid these safety problems, it is proposed to replace the metal Li anode with another material capable of reversibly storing Li. This innovation would allow simpler and safer cell configurations. The alternative electrode would act as a Li source, eliminating the drawbacks of Li metal.

This hypothesis is developed in one of the articles of the Doctoral Thesis, in section 4.1, where a Li-S battery is configured free of metallic Li, obtaining excellent results in a long life of the battery. The alternative anodic material that is proposed is a carbon-based silicon composite that allows the alloy with Li (Li_ySiO_x-C). Its preparation is carried out by the sol-gel method and subsequently it is lithiated by contact treatment; This material shows an adequate performance for its use as a negative electrode in complete Li-S cells.

7th Objective

Enhance the sustainable nature of Li-S batteries by using carbons derived from biomass.

7th Hypothesis

The use of carbonaceous materials in industrial processes has progressively increased due to the different characteristics they have according to their origin, from which the great versatility of these materials derives. Thus, carbonaceous materials can be found in applications that include, from processes that require high-tech materials, to others less sophisticated in that they act as adsorbents and decontaminants, passing through applications in the electrochemical industry, such as catalysts, and catalyst supports. Among all carbonaceous materials, activated carbons are some of the most outstanding in the electrochemical field due to the good characteristics of their structure, such as: the high degree of porosity and the high internal surface area.

In this report, the proposal would consist of the use of carbons derived from biomass, specifically almond shells, instead of carbons derived from chemical products (petrochemicals, mainly). This bio-product of the food industry is the waste generated after obtaining the almond, fruit widely produced in Spain and especially in Andalusia. Due to the properties of its structure, the use of activated carbon would improve the conductivity and the performance of the cells, since the microporosity presented by the

carbon allows the electrolyte to reach the electroactive sulfur and the contact between both is made more efficiently.

The proposed hypothesis is developed in one of the articles of the Doctoral Thesis, in section 4.5, where a reevaluation of this waste is sought by incorporating it as a conductive matrix in the positive electrode and thus producing a more sustainable Li-S battery.

8th Objective

Reduce the economic cost of the Li-S battery, using activated carbons derived from waste.

8th Hypothesis

There is a great abundance of carbons studied with different morphologies, origins and excellent electrochemical properties. However, to obtain these carbonaceous materials, expensive preparation processes or non-sustainable carbon sources are usually necessary.

In this context, the use of activated carbon obtained through simple processes from renewable resources or biomass residues is considered. These carbons possess the properties sought for the matrices of the cathodes in Li-S batteries, in terms of chemical composition and texture.

A problem derived from the use of activated carbons from the agri-food industry for their application as energy storage

systems is that their main use, which is as human and animal food, can be distorted. This controversy has already occurred in other research fields, for example, in the production of biofuels from crops such as soybeans or corn, competing with the most necessary food production.

In this report we suggest the reuse of a non-edible residue from biomass without industrial application, such as activated carbon obtained from a simple chemical activation and pyrolysis processes, instead of coals from complex synthesis and high-cost raw materials.

The proposed hypothesis is developed in one of the articles of the Doctoral Thesis, in section 4.5, where a microporous carbon is prepared from the almond shell by activation with phosphoric acid as the basis of an electrode composed with sulfur to act as cathode in Li-S batteries.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

En la presente Tesis Doctoral se pueden distinguir dos etapas comunes en la preparación de todos los materiales: la primera consistente en la síntesis previa del carbón que actuará como matriz conductora y, la segunda correspondiente a la obtención de composites azufre-carbón. De acuerdo con las premisas marcadas en el capítulo previo de la memoria, se ha llevado a cabo la preparación de grafenos con morfología tridimensional, implementando ligeras modificaciones entre los métodos de síntesis para mejorar las propiedades de la matriz. Adicionalmente, se estudia como alternativa un carbón activado derivado de biomasa, intentando potenciar la sostenibilidad de esta tecnología mediante la valorización de un subproducto agrícola, concretamente, cáscaras de almendras. En los métodos de síntesis se ha apostado por procedimientos de bajo coste, reduciendo los tiempos de preparación y las etapas necesarias, con criterios de una Química más Sostenible. Además, siguiendo los objetivos enmarcados en la línea de investigación en baterías del grupo FQM-175 "*Química Inorgánica*", para la preparación de los composites se han utilizado métodos sencillos y rápidos que permitan obtener compuestos con un alto rendimiento electroquímico. En el contexto del trabajo experimental se desarrolla una amplia caracterización estructural, morfológica, composicional y textural de los materiales, consiguiendo un extenso conocimiento de las muestras para poder establecer una correlación entre sus propiedades físico-químicas y su comportamiento electroquímico.

Los reactivos utilizados para las distintas síntesis son todos de calidad analítica y fueron suministrados por diferentes proveedores como Merck [1], Sigma-Aldrich [2] o Panreac [3].

En los procesos de síntesis de materiales o de preparación de electrodos, las diferentes etapas se llevan a cabo bajo temperatura ambiente, a no ser que se indique una temperatura específica controlada. Todas las pruebas electroquímicas de ciclaje galvanostático, ensayos potencioestáticos y medidas de impedancia fueron realizadas a temperatura ambiente. Además, las medidas electroquímicas se realizan por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

3.1. Preparación de muestras

Para cumplir los objetivos marcados inicialmente, han sido sintetizados los siguientes materiales de cara a ser empleados como electrodos en baterías de Litio-Azufre. Se sintetizaron los siguientes carbones:

- 1. Óxido grafítico a partir de grafito comercial*
- 2. Carbón activado procedente de biomasa (cáscara de almendras)*

Una vez sintetizado el óxido grafítico se somete a un proceso de reducción para obtener láminas de grafeno con conformación

tridimensional, y, tras la incorporación de ciertas modificaciones en el método de síntesis, se obtienen los siguientes grafenos:

3. *Grafeno tridimensional (3DG)*
4. *Grafeno 3D funcionalizado con nitrógeno (3DNG)*
5. *Grafeno 3D funcionalizado con nitrógeno y activado con CO₂ (α 3DNG)*

Tras la preparación de estos materiales, que serán utilizados como matriz conductora en el cátodo, se procede a la síntesis de los distintos composites con azufre que constituyen el material catódico para las baterías de Li-S:

6. *Composites de azufre con los distintos grafenos 3D sintetizados*
7. *Composite de azufre con carbón activado procedente de biomasa*

A continuación se detalla el proceso experimental seguido para cada una de las síntesis tanto de materiales carbonosos como de composites carbón-azufre.

3.1.1. Síntesis de óxido grafítico

Los métodos de preparación de grafenos 3D se realizaron a partir de hidrogeles utilizando como precursor el óxido grafítico. Por esta razón, este material fue el primer compuesto sintetizado.

El óxido grafítico se ha sintetizado mediante el método de Hummers modificado [1]. Para ello, en un vaso de 1 L, se agregan 3 g de grafito comercial (Merck), 70 mL de H_2SO_4 concentrado (98 %, Panreac) y 1.5 g de NaNO_3 (Sigma Aldrich). Se mantiene en agitación obteniendo una suspensión de color negro pálido y se coloca un baño de hielo para que la temperatura no suba de 20 °C mientras se añade lentamente 9 g de KMnO_4 (Sigma Aldrich). Una vez que se ha terminado de agregar, se retira el baño de hielo, se pone un baño de agua a 30-40 °C y se mantiene 30 minutos en agitación. Se observa la formación de una pasta. Se agregan 140 mL de agua destilada, provocando un ascenso rápido de la temperatura. Durante 15 minutos se controla la temperatura, manteniéndola a 90 °C. A continuación se adicionan 500 mL de agua destilada y seguidamente se añade lentamente 15 mL de H_2O_2 al 3 % (30 %, Panreac), lo cual provoca una efervescencia en la suspensión. Se observa que la mezcla se vuelve de color amarillo mostaza. Una vez que se deja enfriar la suspensión, se filtra a vacío lavando con 250 mL de una disolución acuosa de HCl al 10 % (98 %, Panreac). Mediante continuos ciclos de centrifugación y lavado con agua destilada se retiran las especies disueltas hasta que el agua de lavado tiene un pH neutro. Después, se seca el gel durante 12 horas a 60 °C en una estufa al aire. Finalmente, para homogeneizarlo se muele el material con la ayuda de un molino de alta energía con bolas de ágata, obteniendo el óxido grafítico buscado (\approx 3.5 g). El material obtenido fue denominado **GO** y su método de síntesis viene esquematizado en la **Fig. 3.1**. Mediante este tratamiento se

consigue: (i) separar las láminas de grafito y, por tanto, aumentar el espaciado interlaminar; y (ii) introducir grupos funcionales entre las láminas de la estructura.

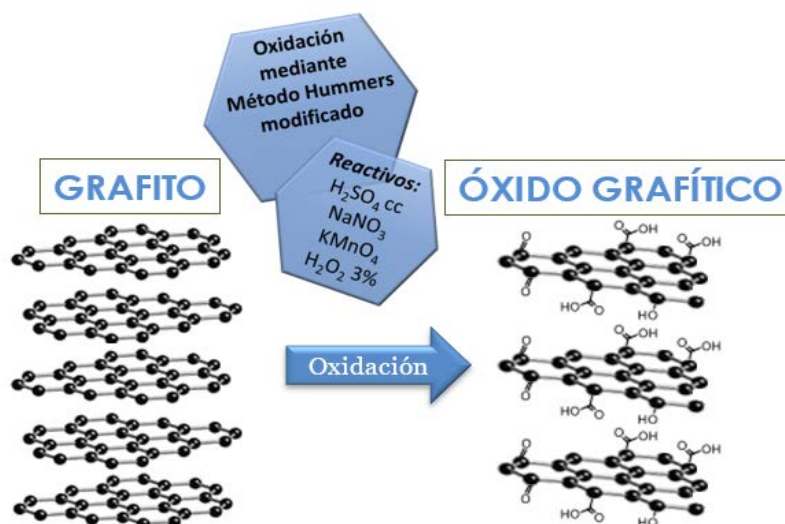


Fig. 3.1. Esquema para la síntesis de óxido grafítico.

3.1.2. Síntesis de grafenos tridimensionales

Una vez sintetizado el óxido grafítico se somete a una etapa de reducción para obtener láminas desordenadas de grafeno. Como se ha comentado en el apartado anterior, se busca trabajar con hidrogeles de grafeno los cuales van a adquirir una conformación tridimensional de láminas desordenadas y se denominarán grafenos 3D (**3DG**).

En la introducción de esta memoria se analizaban con detalle los distintos métodos de preparación de este tipo de grafeno (Ver punto 1.3.2.2. Métodos de preparación de Grafeno

3D). Concretamente, durante este trabajo, se han sintetizado tres grafenos 3D con ciertas distinciones entre ellos; pero todos comparten como nexo común el uso de una reducción hidrotermal asistida por radiación microondas y su posterior liofilización.

El procedimiento de síntesis se puede dividir en cinco etapas bien diferenciadas: (i) dispersión de GO; (ii) funcionalización; (iii) tratamiento con microondas; (iv) liofilización y (v) activación.

El primer paso, común a todas las síntesis es la *dispersión del óxido grafítico*. Para ello se preparan 50 mL de una suspensión acuosa de GO (2 mg mL^{-1}) y se mantiene durante 30-40 minutos en baño de ultrasonidos para evitar la formación de aglomerados.

La *funcionalización* que se ha llevado a cabo para estas muestras consiste en dopar con nitrógeno las láminas de grafeno utilizando urea. Con este objetivo, una vez que se tienen las partículas de GO bien dispersadas en agua, se añaden 360 mg de urea y se mantiene con una agitación constante durante 30 minutos para conseguir su total disolución y una buena homogeneización [2].

Posteriormente, se trasvasa la disolución a un autoclave de 100 mL de teflón y se realiza el *tratamiento de reducción por microondas* durante 6 horas en el caso de los grafenos sin funcionalizar, y durante 12 horas para los grafenos funcionalizados, a una temperatura de $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 650 W de potencia [3].

Transcurrido el tiempo necesario para que los autoclaves retornen a la temperatura ambiente, se abren los recipientes y se observa la formación de los hidrogeles. Éstos se someten a varios procesos de lavado con agua y se filtran. Finalmente, se congela el hidrogel a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que se pueda someter a un secado por liofilización (*Freeze-drying*) [4]. Las condiciones fijadas para el proceso de liofilización son diferentes dependiendo de la etapa que se esté llevando a cabo, como se muestra en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Etapas y condiciones del proceso de liofilización

<i>Etapas</i>	<i>Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Presión de vacío (mbar)</i>
Congelación	-70	1	0
Vacío	0	1	0.8
Calefacción	50	9	0.8
Parada	0	0	0

La *etapa de activación*, empleada como una de las modificaciones de la síntesis, consiste en un tratamiento térmico que se realiza en un horno tubular a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 3 horas con una rampa de temperatura de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y utilizando flujo de 50 mL min^{-1} de dióxido de carbono (CO_2) como agente activante de la porosidad del material [5].

En la **Tabla 3.2** se recogen las muestras sintetizadas y las etapas a las que se ha sometido cada una de ellas.

Tabla 3.2. Grafenos 3D sintetizados y etapas necesarias para su obtención.

Muestras	Grafeno 3D	Grafeno 3D dopado	Grafeno 3D activado
Acrónimo	3DG	3DNG	a3DNG
Dispersión de GO	✓	✓	✓
Funcionalización con N ₂	✗	✓	✓
Tratamiento con microondas	✓	✓	✓
Liofilización	✓	✓	✓
Activación con CO ₂	✗	✗	✓

En la Fig 3.2 se muestra el esquema de síntesis para cada uno de los grafenos sintetizados donde se puede observar las etapas en las que se han incluido modificaciones en el método de preparación.

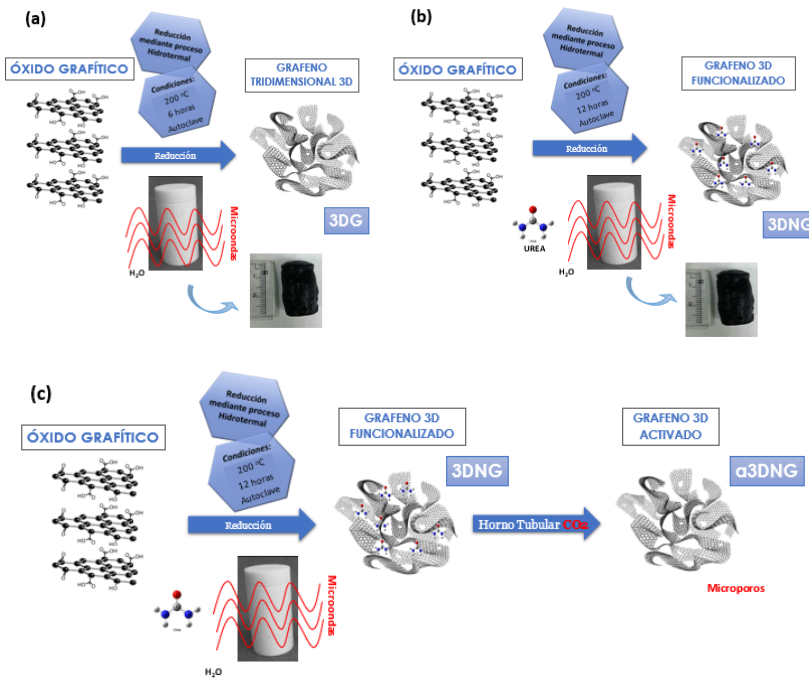


Fig. 3.2. Esquema para la síntesis de grafenos: (a) tridimensional; (b) 3D funcionalizado con nitrógeno; y (c) 3D funcionalizado y activado con CO₂.

3.1.3. Síntesis de carbón activado procedente de biomasa

Para la obtención del carbón activado procedente de biomasa, se utiliza un residuo no comestible de la industria agrícola, concretamente la cáscara de almendra. En este estudio, las cáscaras empleadas provienen de almendras de producción ecológica de la provincia de Córdoba. Las almendras se abren para separar el fruto y los trozos de cáscara se seleccionan para estudiar su valorización.

Con el objeto de eliminar cualquier impureza o suciedad del residuo, los trozos de cáscara de almendra se someten a un proceso de lavado con H_2SO_4 al 5 % en volumen durante 24 horas y con agitación magnética constante. Posteriormente, se elimina el ácido sulfúrico mediante sucesivos lavados con agua destilada hasta obtener un pH neutro y se seca en una estufa a 80 °C durante la noche.

Una vez limpio y seco el residuo, se muele en un molino de bolas (Restch PM100) para reducir el tamaño de partícula y hacer más efectivo el proceso de activación química. La molienda se realiza a 350 rpm durante 30 minutos; posteriormente se tamiza con el fin de discriminar aquellas partículas que no se hubieran disgregado completamente. A este material en polvo obtenido se le denomina AS (del inglés, almond shells).

Para el proceso de activación química se utiliza ácido fosfórico (H_3PO_4 , 80 %) como agente activante. Este ácido se pone en contacto con el residuo de almendra en relación 1:1 en peso

($H_3PO_4:AS$) durante 3 horas a 85 °C con agitación magnética. Seguidamente, se seca en estufa a 120 °C durante 24 horas, y después se homogeneiza con un mortero [6].

En el proceso de carbonización se estudian diferentes variables de operación: rampa de calcinación, temperatura objetivo y tiempo de carbonización. Los resultados experimentales demostrarán que la carbonización óptima es la realizada a 900 °C durante 4 horas con una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹, utilizando un flujo de nitrógeno de 50 mL min⁻¹ para operar en atmósfera inerte.

Finalmente, el carbón activado obtenido (ASC) se lava repetidas veces con agua destilada para neutralizar el material, se seca a 120 °C durante 12 horas y se muele en un mortero de ágata. En la **Fig. 3.3** se muestra el esquema de síntesis de este material.



Fig. 3.3. Esquema para la síntesis del carbón activado de cáscara de almendra.

3.1.4. Síntesis de materiales catódicos

Tras la síntesis de los grafenos con conformación tridimensional se procede a la preparación de la mezcla de estos grafenos con azufre para dar lugar a los composites que se utilizarán como cátodos en las celdas electroquímicas.

Todos los composites preparados en esta Tesis Doctoral han sido obtenidos mediante síntesis basada en disolventes, concretamente etilendiamina, a excepción del composite de carbón activado elaborado a partir del residuo procedente de biomasa que utiliza disulfuro de carbono (CS_2) como disolvente. Este tipo de síntesis se basa en la preparación de una disolución de S que posteriormente es mezclada con el material de carbón. Siguiendo una nucleación heterogénea, el azufre precipitado es fuertemente confinado en la matriz carbonosa.

- **Composites Grafeno 3D-Azufre**

Este método consiste en disolver 200 mg de azufre sublimado en 10 mL de etilendiamina anhidra (Sigma Aldrich) para formar la disolución precursora de azufre-amina. Por otra parte, 50 mg del grafeno tridimensional seleccionado se mezclan con 100 mL de agua desionizada y 10 mL de etanol absoluto (Panreac), dispersando la mezcla mediante un baño de ultrasonidos durante 30 minutos [7]. A continuación, el precursor de azufre-amina se trasvasa a un embudo de decantación y se hace gotear, en un tiempo de 3 minutos, sobre la dispersión de grafeno bajo agitación moderada y

constante. Este tiempo de goteo de 3 minutos, permite obtener nanopartículas de azufre de tamaño comprendido entre 5-15 nm. La solución se mantiene con la misma agitación durante 10 minutos adicionales, y después se filtra y se deja secar en estufa a 50 °C durante 12 horas. La **Fig. 3.4** resume el proceso de síntesis de los composites de grafeno 3D-azufre.

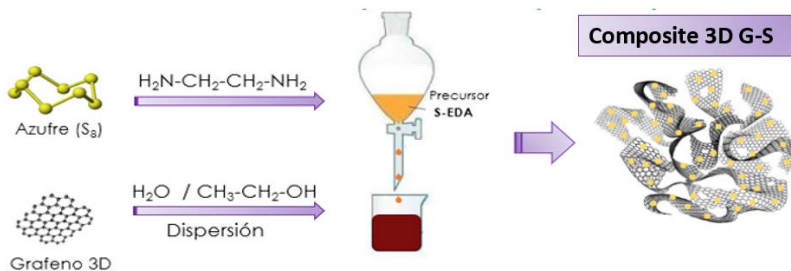


Fig. 3.4. Esquema para la síntesis del composite de Grafeno 3D-Azufre.

- Composite Carbón Activado prodecente de Biomasa-Azufre

Este método físico está basado en la disolución de azufre elemental en un disolvente orgánico, disulfuro de carbono (CS₂), y seguidamente su mezclado con el carbón activado. Las condiciones llevadas a cabo fueron las siguientes: 700 mg de azufre sublimado se disuelven en 5 mL de CS₂ mediante agitación magnética constante durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se añaden 300 mg del carbón activo derivado de la cáscara de almendra (ASC) y se mantiene la agitación durante 15 minutos [8]. La suspensión resultante se somete a un baño de ultrasonidos hasta lograr evaporar el disolvente por completo. Finalmente, el composite

obtenido se deja secar en estufa a 80 °C durante toda la noche. En la **Fig 3.5** se esquematiza este proceso de síntesis.



Fig. 3.5. Esquema para la síntesis del composite de Carbón activado de biomasa-Azufre.

3.1.5. Síntesis de materiales anódicos

Adicionalmente a los materiales sintetizados, en los estudios realizados en la presente Tesis se han utilizado otros materiales que han sido preparados en laboratorios de investigación de grupos colaboradores.

Ya que el objetivo principal de la Tesis Doctoral es el estudio de carbones en cátodos de baterías Li-S, para el estudio de celdas que utilizan un ánodo alternativo al Li metálico se ha utilizado un material anódico sintetizado por el grupo de investigación del *Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences* de la Universidad de Ferrara (Italia). A continuación, se describe su síntesis.

- Composite Silicio-Carbón

El composite basado en SiO_x fue sintetizado mediante el método sol-gel [9]. Para ello, 18 g de resorcinol y 58.5 g de formaldehído se mezclaron a temperatura ambiente. Después de la completa disolución del resorcinol, se añadieron 21 g de tetraetilortosilicato (TEOS). La solución obtenida se calentó a $70\text{ }^\circ\text{C}$, adicionando 2 mL de HCl 1M gota a gota para catalizar la reacción de gelificación. Transcurridos 5 minutos se obtuvo un gel homogéneo y de tonalidad rosa semitransparente. Este gel se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas observándose un cambio de coloración a tono naranja. Seguidamente, el gel se trocea y se lava repetidas veces con etanol para eliminar los restos de ácido. Finalmente, se calcina a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en una atmósfera 5 % Ar- H_2 . La granulometría de las partículas se redujo mediante un mortero, usando un sistema de tamizado con un tamaño de malla de $45\text{ }\mu\text{m}$. En la **Fig. 3.6** se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la preparación de este composite.

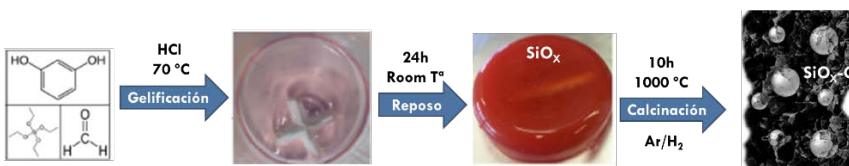


Fig. 3.6. Esquema para la síntesis del composite de Silicio-Carbón

3.2. Caracterización química, estructural, textural y morfológica de las muestras

Una vez sintetizadas todas las muestras se utilizan diferentes técnicas de caracterización para estudiar sus principales características y propiedades en términos de estructura: difracción de Rayos X (XRD), espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS); de textura y morfología: isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM); y de composición química: análisis elemental (EA), termogravimétrico (TGA), microanálisis de energía dispersiva de Rayos X (EDAX) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

Las técnicas empleadas en esta memoria, así como las condiciones en las que se ha operado con las mismas son descritas a continuación.

3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

- Fundamento de la técnica

La técnica de difracción de rayos X se basa en la incidencia de un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un determinado ángulo sobre la superficie plana de un sólido

crystalino. Esta interacción produce una dispersión de parte de este haz en todas las direcciones producto de los electrones que integran los átomos e iones, mientras que el resto del haz de rayos X puede dispersarse elásticamente en ciertas direcciones mediante interferencia constructiva, dando lugar al fenómeno físico de difracción. El fundamento de esta técnica se caracteriza principalmente por la disposición ordenada de los átomos en la estructura cristalina del material y queda regida por las condiciones establecidas por la Ley de Bragg [10]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Esta fórmula matemática refleja la relación entre el espaciado entre planos dentro de la red cristalina (d), la longitud de onda de los rayos X (λ) y el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión del material (θ), siendo n un número entero que indica el orden de la reflexión producida.

También se puede extraer del difractograma de rayos X el valor del tamaño de cristalito, esto es, el tamaño del dominio donde se difractan de manera coherente los rayos X. En la ecuación de Scherrer se relacionan, a través de la constante K que depende de la forma de los cristales, de nuevo la longitud de onda (λ) y el ángulo de difracción (θ) con la anchura de la semialtura (β) de la reflexión (hkl) para obtener el tamaño del cristalito (L):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Los materiales basados en grafeno, como las nanoláminas de grafeno, suelen mostrar solo un pico de difracción bien definido, aunque ancho, correspondiente al plano (002). Algunos autores han encontrado reflexiones del plano (100) [11] y otros la del plano (101) [12]. La anchura a la mitad del pico (002), llamada también FWHM por sus siglas en inglés, da una idea intuitiva del tamaño del cristalito en la dirección (001), de tal manera que cuanto mayor sea esta anchura, más pequeño será el cristalito y menor el número de láminas apiladas en esta dirección. En la **Fig. 3.7.a,b** se muestra el esquema del proceso de difracción y el equipo utilizado.

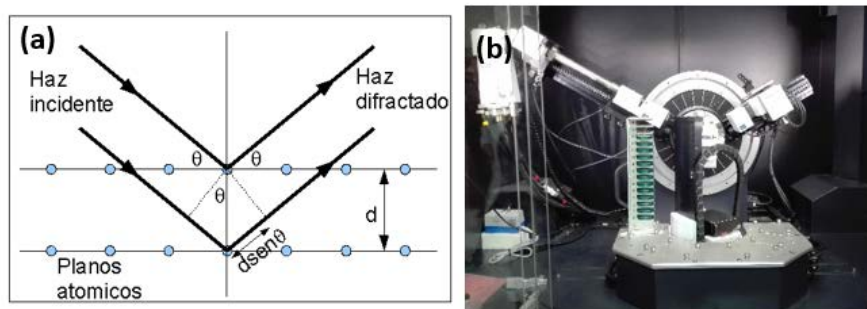


Fig. 3.7. (a) Esquema del proceso de difracción y (b) equipo XRD utilizado.

- Metodología experimental

Los difractogramas de rayos X han sido obtenidos con un difractómetro Bruker D8 Discover A25 perteneciente al Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN) de la Universidad de Córdoba, equipado con un monocromador primario de Germanio y una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registraron entre 5° y 80° (2θ), con

un tamaño de paso de 0.040° y una duración de 1.05 segundos por paso.

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

3.2.2. Espectroscopía Raman

- Fundamento de la técnica

La espectroscopía Raman es una técnica basada en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

El análisis mediante espectroscopia Raman se fundamenta en la incidencia de un haz de luz monocromática de frecuencia (ν_0) sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña experimenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia (ν_0) que la incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información relevante acerca del material. La luz dispersada que

presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, si proporciona información sobre la composición estructural de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman [13].

Esta técnica proporciona información química y estructural del material mediante el conocimiento de los modos vibracionales presentes en cada una de las muestras permitiendo trabajar en estado sólido o líquido. De esta forma, proporciona un análisis cualitativo de los componentes orgánicos o inorgánicos de una muestra, así como posibles estructuras que se presenten.

En el caso de carbones, la espectroscopía Raman puede aportar información referente a la estructura e incluso a sus propiedades electrónicas. Se presentan pocas señales vibracionales importantes en el intervalo de 1000–2000 cm^{-1} : los modos vibracionales más importantes son el G y el 2D, correspondientes a las señales observadas a 1580 cm^{-1} y a 2700 cm^{-1} , respectivamente. Otros dos picos pueden aparecer ocasionalmente, uno asignado a la vibración D (1350 cm^{-1}) y el otro a la vibración G* (2450 cm^{-1}). El modo vibracional G corresponde al estiramiento de todos los pares de enlaces de átomos sp^2 , tanto en los anillos como en las cadenas. Mientras que el modo vibracional D surge como resultado del modo de relajación de los átomos sp^2 en los anillos. Usualmente el modo vibracional D es una transición prohibida, pero en presencia de desorden la simetría se rompe y la transición es permitida. Los picos G y 2D cambian de forma y de posición en la medida en que cambia el número de láminas apiladas: si el pico 2D se puede ajustar a una

sola curva de Lorentz el material está compuesto de una sola lámina de grafeno. A mayor número de láminas se necesitan más curvas para hacer el ajuste. Sin embargo, en grafito desordenado donde las láminas están apiladas aleatoriamente con respecto al eje c, el ajuste puede hacerse con una sola curva de Lorentz pero el pico es más ancho. En monoláminas de grafeno el ancho del pico puede ser de 24 cm^{-1} , mientras que para el grafito desordenado puede oscilar de 45 a 60 cm^{-1} .

Otro parámetro a tener en cuenta, derivado del espectro Raman, es la relación de intensidades de los picos D y G (I_D/I_G), puesto que aporta información acerca del desorden estructural y la presencia de defectos en el carbón. Además, con este parámetro se puede obtener un valor del diámetro del cristalito (L_a), aplicando la ecuación de Cañádo y col., con $\lambda_{\text{láser}}$ como la longitud de onda del láser empleado [14]:

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_{\text{láser}}^4 \left(I_D / I_G \right)^{-1} \quad (3.3)$$

En la **Fig. 3.8.a,b** se muestran los mecanismos de difusión de Raman y Rayleigh, y el equipo utilizado.

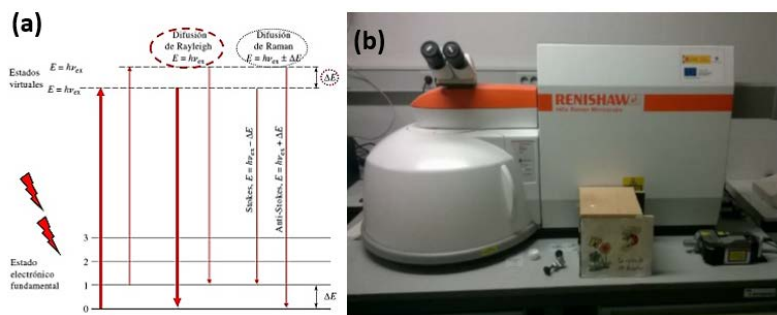


Fig. 3.8. (a) Mecanismos de difusión de Raman y Rayleigh, y (b) equipo Raman utilizado.

- Metodología experimental

Los espectros Raman de las muestras han sido registrados en un espectrómetro Raman Renishaw (InVia Raman Microscop) equipado con un microscopio Leica con varias lentes, monocromadores, filtros, un detector CCD y dos videocámaras. Los espectros fueron obtenidos por excitación con un láser de Nd:YAG (Neodimio:Granate de Aluminio de Itrio) que emite a 532 nm y una rejilla de 1200 líneas mm^{-1} . Este equipo pertenece al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

La potencia del láser fue ajustada a un 10 % con un tiempo de exposición de 15 segundos y un número total de acumuladas de 10, con el objetivo final de aumentar la relación señal/ruido. Previamente al análisis, las muestras se han pulverizado en un mortero de ágata hasta conseguir un tamaño de grano suficientemente pequeño. Una pequeña proporción de sólido así pulverizado es colocado sobre un portamuestras y extendido hasta conseguir que la superficie expuesta fuera plana y uniforme. Todos

los espectros fueron registrados en un rango de número de onda comprendido entre 500-3000 cm^{-1} .

3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

- Fundamento de la técnica

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial que permite obtener información tanto cualitativa como cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos y de las especies químicas en superficie de todos los elementos presentes, excepto H y He, con una capacidad de penetración de unos 10-12 nm (100-120 Å), lo que la hace una técnica superficial extremadamente sensible [15]. También proporciona información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados. La técnica también es denominada bajo las siglas ESCA (espectroscopía electrónica para el análisis químico).

Un espectro XPS puede también proporcionar información sobre el entorno químico de los elementos analizados, así como su estado de oxidación. El entorno químico de los átomos afecta a la fortaleza con la que los electrones están enlazados. Los átomos asociados con diferentes entornos químicos producen señales con pequeñas diferencias en las energías de enlace, las cuales se deben al grado de fortaleza del enlace químico. Los distintos estados químicos con energías similares pueden ser deconvolucionados

usando programas de ajuste de picos para dar el porcentaje de composición de cada estado.

Esta técnica está basada en hacer incidir una radiación de rayos X sobre la muestra. Parte de la energía inicial se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados. Este proceso se denomina efecto fotoelectrónico. El átomo excitado vuelve a su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos de las capas más internas. Para analizar el efecto fotoelectrónico cuantitativamente es necesario plantear la siguiente ecuación:

$$EB = hv - KE \quad (3.4)$$

En XPS las fuentes de rayos X más comunes son la de Al_{α} (1486.6 eV) y la de Mg_{α} (1253.6 eV). Cuando un fotón de energía (hv) interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace (EB), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética (KE).

En la **Fig. 3.9.a,b** se muestran el diagrama del proceso fotoelectrónico y el equipo utilizado.

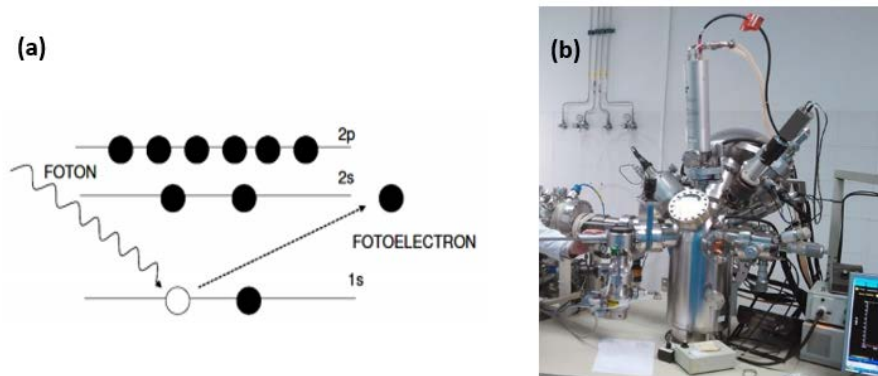


Fig. 3.9. (a) Diagrama del proceso fotoelectrónico y (b) equipo XPS utilizado.

- Metodología experimental

Los estudios de espectroscopía de rayos X de fotoelectrones (XPS) se realizaron mediante un espectrómetro Physical Electronic PHI 5700 utilizando una radiación monocromática de tanto de Mg como Al K_{α} para el análisis de las señales de nivel central de C1s, O1s, N1s y S2p con un detector multicanal hemi-esférico. Este equipo pertenece al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga. Los espectros de muestras en polvo se registraron con valores de energía de paso constante a 29.35 eV, usando un área de análisis circular de 200 μm de diámetro. Los espectros de fotoelectrones de rayos X obtenidos se analizaron con el software PHI ACCESS ESCA V6.0F y se procesaron usando el paquete Multipak 8.2B. Los valores de energía de unión se referenciaron a la señal C1s (284.8 eV). Para

determinar la energía de enlace se usaron las curvas de fondo de tipo Shirley y las curvas de Gauss-Lorentz.

3.2.4. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

- Fundamento de la técnica

La técnica de fisisorción de gases es la más habitual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaño de poros de materiales. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ mol⁻¹. Por ello, los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos.

Esta técnica es muy utilizada en las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales. Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros: superficie específica (S , m² g⁻¹), volumen acumulado de poro (V_p , cm³ g⁻¹), diámetro medio de poro (d_p , Å) y distribución de tamaño de poro ($dV_p/d d_p = f[d_p]$).

La interacción del gas con la superficie de un sólido produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas de gas adsorbidas (moles por gramo de adsorbente) y la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$

(donde, P = presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P_0 = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce un ciclo de histéresis debido a una interacción del adsorbato dentro de los poros del material.

La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción correspondientes a seis clases de sólidos diferentes [16]. Esta clasificación se basa en las diferentes interacciones que puede tener el sólido con el adsorbato y, por tanto, está relacionada con la porosidad del adsorbente. Los autores del método BET [17] propusieron una clasificación de las isotermas obtenidas, conocida como BDDT y se muestra en la **Fig. 3.10**.

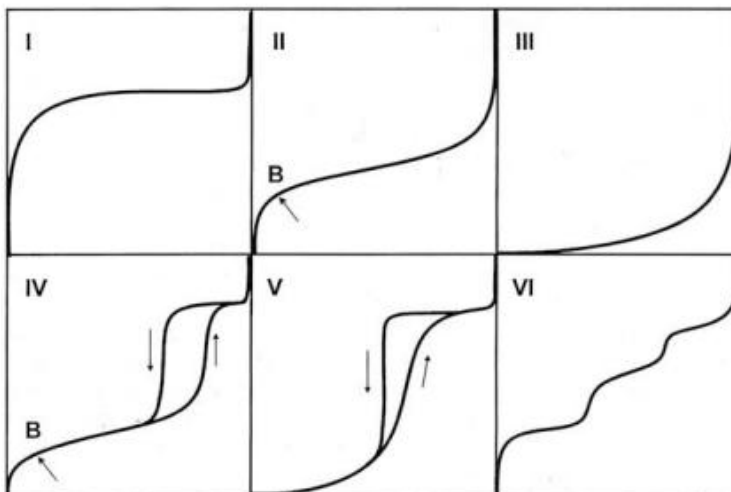


Fig. 3.10. Clasificación IUPAC de las isotermas de adsorción [16].

Las características más importantes de cada tipo de isoterma se resumen a continuación:

- *Tipo I*: o Langmuir tiene valor asintótico asociado a la monocapa, es característica de sólidos microporosos con un área superficial pequeña.
- *Tipo II*: o isoterma en forma de "S", es muy común en sólidos no porosos o materiales macroporosos y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricción. El punto de inflexión corresponde con el recubrimiento total de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapa.
- *Tipo III*: es típica de sistemas en los que las fuerzas de adsorción son relativamente débiles, son poco frecuentes.
- *Tipo IV*: es características de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Generalmente, experimenta un ciclo de histéresis asociado a esta condensación.
- *Tipo V*: es semejante al tipo III, diferenciándose en que la condensación capilar en los poros tiene lugar a mayores valores de P/P_0 .
- *Tipo VI*: representa la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa.

Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis. Éstas han sido clasificadas de acuerdo con la IUPAC en cuatro tipos que se muestran en la **Fig. 3.11**.

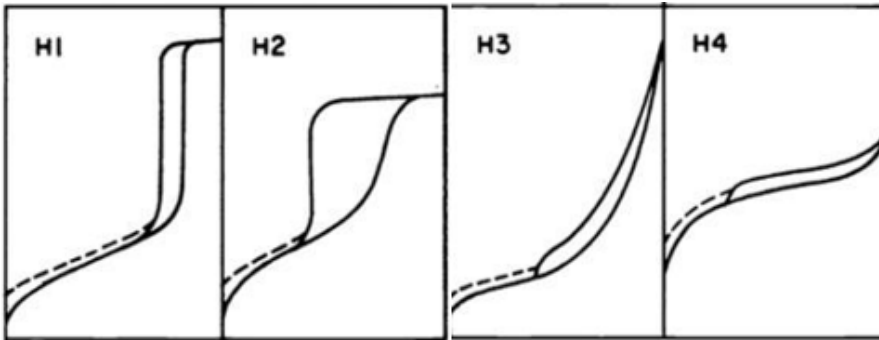


Fig. 3.11. Clasificación IUPAC de los tipos de histéresis [16].

- *Histéresis H1*: muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis se encuentra en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o agregados de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Se ha comprobado que este tipo de histéresis es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro. De ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativamente alta uniformidad de tamaño de poro y su conectividad superficial.

- *Histéresis H2*: presenta una rama de desorción completamente vertical y tiene forma triangular. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran el resultado de la

presencia de poros con bocas estrechas (“ink-bottle pores”). Además, este tipo H2 se observó en materiales con poros dispuestos como canales.

- *Histéresis H3*: este tipo de histéresis no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales que forman agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos.

- *Histéresis H4*: se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales asociándose a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

La forma de la isoterma obtenida para cada material puede proporcionar información acerca de la porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con este parámetro, tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución de tamaño de poros, etc. Entre ellos, el método BET para la obtención de la superficie específica, el método BJH para el volumen y distribución de tamaño de poros y los métodos DFT y t-plot para el análisis de sólidos microporosos son los más ampliamente utilizados.

- El **método BET** (Brunauer, Emmet y Teller) está basado en que, conocida la cantidad de gas absorbido necesario para formar una monocapa (y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas,

es posible estimar el área del sólido. Esta teoría considera que: No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial), no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y las fuerzas de condensación son activas en la adsorción. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, n_a , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \times \frac{P}{P_0} \quad (3.5)$$

donde C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de $P/n(P_0 - P)$ frente a la presión relativa obtenemos $1/Cn_a$ como ordenada en el origen y $(C-1)/Cn_a$ como pendiente. A partir de estos valores podemos calcular C y n_a .

- El **método BJH** (Barrer, Joyner y Halenda) es el más utilizado para el cálculo de volumen y distribución de mesoporos. Dicho método se desarrolla basándose en la ecuación de Kelvin (ecuación 3.6) y teniendo en cuenta los fenómenos de condensación capilar. La condensación capilar en mesoporos comienza a presiones relativas superiores a 0.4. Un aumento de la presión relativa provoca un aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma\omega_m \cos\theta}{RT r_c}\right) \quad (3.6)$$

donde r_c es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre láminas para los de tipo rendija, γ es la tensión superficial, ω_m es el volumen molar y θ el ángulo de contacto. Este método da valores de volumen de poro frente a tamaño de poro.

- El **método de la teoría de densidad funcional (DFT)** es el modelo que más se acerca al cálculo del volumen y distribución de tamaños de microporo. El modelo teórico no está limitado por el tamaño de poro, por lo que en la práctica puede ser utilizado desde los ultramicroporos hasta los macroporos, siendo la limitación inferior el tamaño de la molécula que actúa como adsorbato, y la limitación superior viene dada por la dificultad que presenta el llevar a cabo las medidas cerca del nivel de saturación. Este método ha adquirido una relevancia importante en los últimos años, sobre todo en el análisis de materiales microporosos, carbones, zeolitas, etc.

- El **método t-plot** está basado en la observación de que, para una serie de sólidos macroporosos, el volumen adsorbido por unidad de superficie (es decir, el espesor estadístico, t , de la capa adsorbida) frente a la presión sigue una curva independiente del sólido. Por lo tanto, representando el volumen adsorbido, V_{ads} , en un material con meso y/o macroporos frente a t , se obtiene una línea recta que pasa por el origen [18]. La pendiente m es directamente proporcional al área superficial A_s . Si hay microporos en la muestra, mientras se llenan progresivamente, la adsorción en la superficie disminuye y, por tanto, decrece la pendiente de la curva- t hasta que cuando ya están todos los microporos llenos, aparece una línea

recta con la pendiente correspondiente a la superficie externa. Si el sólido contiene mesoporos, se observa una desviación de la linealidad hacia arriba debido a la condensación capilar.

En la **Fig. 3.12** se muestra un esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido con un gas adsorbido y el equipo utilizado.

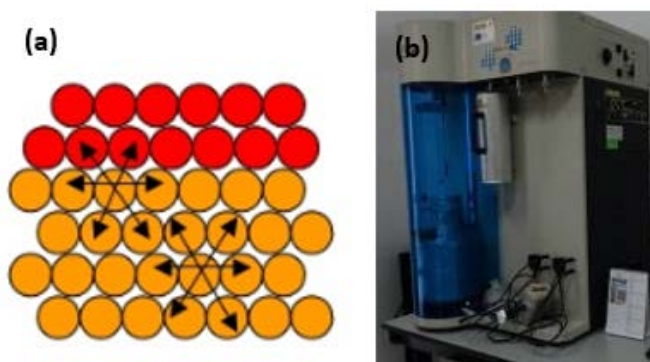


Fig. 3.12. (a) Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido (color naranja) con un gas adsorbido (color rojo), y (b) el equipo utilizado.

- Metodología experimental

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han determinado a la temperatura constante del nitrógeno líquido (77 K, -196 °C), utilizando dos equipos automáticos de adsorción-desorción de gases:

- Micromeritics ASAP 2020, perteneciente al grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.
- Quantachrome Instruments Autosorb iQ/ASiQwin, perteneciente al Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN) de la Universidad de Córdoba.

En ambos casos, previamente a las medidas, todas las muestras se desgasificaron a 0.1 Pa y una temperatura moderada. Las isotermas de adsorción obtenidas muestran la cantidad de N₂ adsorbido en función de la presión relativa (P/P_0). El cálculo del área superficial realizado por el equipo se hizo utilizando el método BET. Para la distribución del tamaño de poro, se han empleado los métodos DFT en el caso de los sólidos microporosos y el método BJH para los sólidos mesoporosos, asumiendo un modelo de poro cilíndrico, utilizando la rama de adsorción de la isoterma. Además, se ha empleado el método t-plot para el cálculo del volumen de micro y mesoporos de los sólidos empleados.

3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

- Fundamento de la técnica

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se emplea, principalmente, en la evaluación de la topología de materiales y de la morfología de partículas. Esta técnica se fundamenta en el bombardeo de un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío.

La interacción de los electrones incidentes con la materia genera una serie de emisiones (electrones secundarios, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, proporcionando información de gran relevancia

para la caracterización de la muestra. Cuando el haz primario de electrones entra en contacto con la superficie de la muestra, una parte de ellos es reflejada de la superficie, pero el resto penetra algunas capas atómicas, siguiendo una trayectoria muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Modulando la acción de estos electrones es posible obtener la imagen deseada de las partículas que conforman el material.

En SEM la imagen se forma a partir de los electrones secundarios de baja energía (< 50 eV) emitidos desde la superficie de la muestra. La variación de intensidad sobre la pantalla genera una sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada. La gran profundidad de campo y alta resolución permiten obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos hasta 200000 veces obteniendo, de esta manera, imágenes tridimensionales de la superficie del objeto.

La **Fig. 3.13** muestra un esquema del microscopio electrónico donde aparecen sus componentes principales y el equipo utilizado.

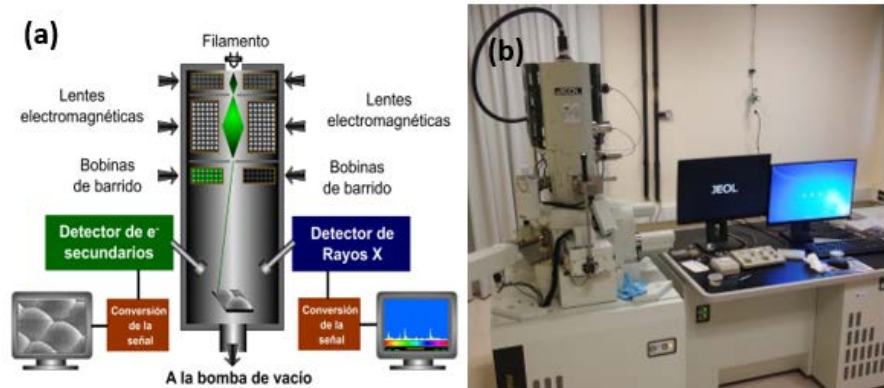


Fig. 3.13. (a) Esquema de un microscopio electrónico con sus componentes [19] y (b) el equipo SEM utilizado.

- Metodología experimental

La muestra se coloca en un portamuestras de bronce sobre un adhesivo conductor de doble cara. Las muestras se introducen en el equipo y se aplica vacío para evitar interferencias entre los electrones generados y la humedad o el aire. Se utilizaron dos microscopios para obtener las microfotografías que aparecen a lo largo de esta memoria:

- JEOL JSM 7800F, de los servicios centrales de apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, con voltaje de aceleración de 5.0 KV y con una distancia entre la muestra y el detector de 10.1 mm.

- Zeiss EVO 40, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica y al Departamento de Ciencias Químicas y Farmaceuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.

3.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

- Fundamento de la técnica

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se basa en irradiar con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme sobre la muestra, cuya energía está generalmente dentro del intervalo de 100-200 KeV. Una parte de estos electrones son transmitidos, otros son dispersados y, finalmente, otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos tales como emisión de luz, electrones Auger, rayos-X, etc.

En esta técnica, se emplea la transmisión/dispersión de los electrones para generar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, así como la emisión de rayos-X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (análisis EDX). Para que se pueda producir la transmisión de los electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea preparada en una capa delgada, es decir, transparente a los electrones, normalmente de un grosor inferior a 100 nm (cuanto menor es el espesor de la muestra, mejor calidad de imágenes se puede obtener). Mediante la irradiación con electrones a la muestra se obtienen imágenes con alta resolución espacial, siendo la resolución que actualmente se puede alcanzar en TEM menor que 0.1 nm.

La **Fig. 3.14** muestra un esquema del microscopio electrónico donde aparecen sus componentes principales y el equipo utilizado.

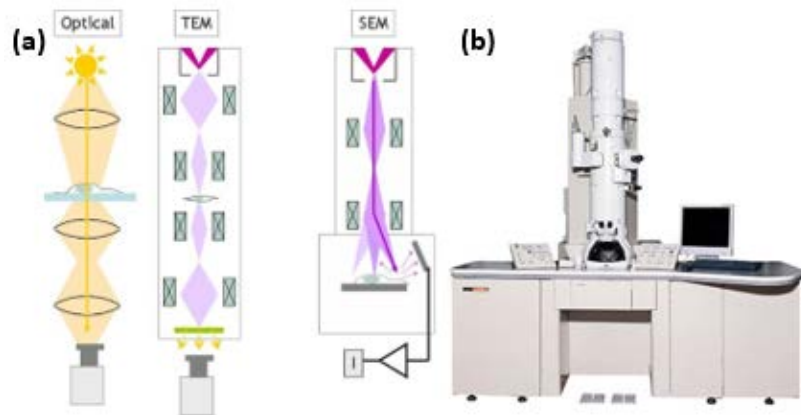


Fig. 3.14. (a) Comparación de la formación de la imagen en un microscopio de transmisión óptica, un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y un microscopio electrónico de barrido (SEM) [20]; y (b) el equipo TEM utilizado.

- Metodología experimental

Para la preparación de la muestra se utiliza n-hexano como dispersante y se mantiene 2-3 minutos sometido a ultrasonidos para evitar que las partículas se aglomeren. Después, se dejan caer un par de gotas de la dispersión sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón y se deja secar. En el caso de las muestras con azufre, para evitar la evaporación de éste se realiza el proceso directamente con la muestra en polvo molida. Se utilizaron dos microscopios para obtener las microfotografías que aparecen a lo largo de esta memoria:

- JEOL JEM 1400, de los servicios centrales de apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, y el voltaje de aceleración empleado fue de 80 kV.

- JEOL JEM 2100, perteneciente al Instituto de Energías Renovables y a la Escuela de Ingenieros Industriales de Albacete de la Universidad de Castilla-La Mancha, trabajando a una tensión de aceleración de 200 kV.

3.2.7. Análisis Elemental (EA)

- Fundamento de la técnica

Esta técnica es también conocida como análisis CNHS y está basada en el método Dumas para la determinación de elementos en base a un proceso de combustión. Para ello, una determinada cantidad de muestra es pesada en un crisol y se introduce en el horno de combustión del analizador junto con un determinado volumen de O₂. Los gases generados son arrastrados por una corriente inerte de He hasta una columna cromatográfica donde se procede a su separación y detección mediante un detector de conductividad térmica.

En la **Fig. 3.15** se muestran los elementos del proceso de análisis y el equipo utilizado.

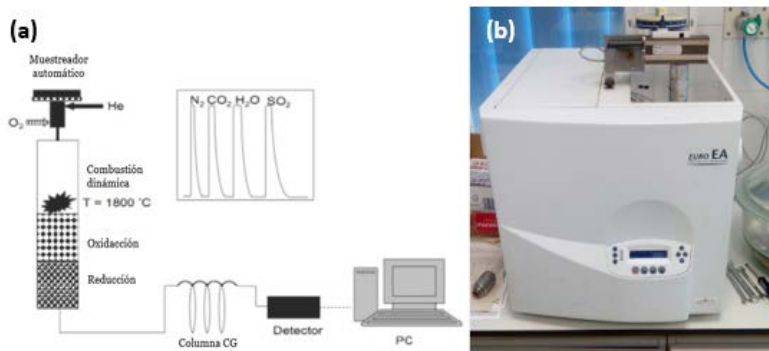


Fig. 3.15. (a) Esquema del proceso de análisis CNHS [21] y (b) el equipo EA utilizado.

- Metodología experimental

El instrumento empleado es un analizador elemental Eurovector EA 3000 con inyector automático, existente en la Unidad de Espectroscopia NIR/MIR del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. Este instrumento puede analizar de forma simultánea los elementos C, H, N y S. Antes de cada análisis se lleva a cabo un calibrado con una muestra patrón con porcentajes certificados de estos elementos, proporcionados por el propio fabricante. El programa usado para el análisis de los resultados es Callidus versión 2E3.

3.2.8. Análisis Termogravimétrico (TGA)

- Fundamento de la técnica

El análisis termogravimétrico es una técnica basada en el control de la masa de un sólido en función del tiempo, o de la temperatura, mientras es sometida a un programa de temperatura

controlado en una atmósfera específica. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, hidroscopticidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc.

El programa de temperatura puede consistir en mantener la temperatura constante (isotermo), calentar a velocidad constante, enfriar o cualquier combinación de ellos. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más utilizados son N₂, aire, O₂, Ar y CO₂. Una característica fundamental del TGA es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa, tales como descomposición, sublimación, reducción o absorción, mientras que no permite estudiar procesos como fusión, transiciones de fase, etc.

Esta técnica consiste en colocar la muestra pulverizada en el interior de una electrobalanza de alta sensibilidad, que está cerrada al ambiente. Una vez cerrada, se hace pasar un determinado flujo de gas a través de la muestra y se empieza a calentar mediante una rampa diseñada de temperatura. El instrumento puede constar de un ordenador que registra en continuo la temperatura, la pérdida de peso y el flujo de calor. Conforme ocurre algún proceso de tipo térmico que modifique el peso del sólido se observará una variación en la curva y un máximo o un mínimo en el flujo de calor (según lo absorba o lo desprenda en dicho proceso).

En la **Fig. 3.16** se muestra el ejemplo de un análisis termogravimétrico con las curvas TG y su derivada DTG; y el equipo utilizado.

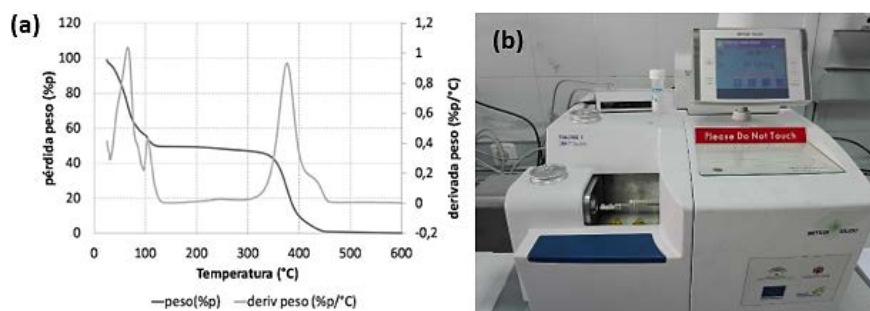


Fig. 3.16. (a) Curvas TG y DTG de una muestra problema y (b) el equipo TGA utilizado.

Los instrumentos comerciales actuales empleados en termogravimetría constan de cuatro partes: una balanza analítica de alta precisión, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. El sistema de purga permite, además, cambiar el gas de purga. El horno debe de constar de un buen sistema de aislamiento y el sistema debe permitir la purga del horno para prevenir la oxidación de la muestra.

- Metodología experimental

Las muestras se introducen en polvo, con pesos entre 10 y 20 mg, en un portamuestras de alúmina de 100 μL y se calientan en un rango de temperatura determinado y utilizando la rampa

deseada. En todos los análisis se mantiene fijo un flujo mínimo de nitrógeno (20 mL min^{-1}) para protección de la termobalanza. Antes de realizar las medidas se realiza un ensayo en blanco con el portamuestras vacío, que se considera la línea de base, la cual es sustraída posteriormente en todos los análisis.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo, perteneciente al grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.

Las condiciones empleadas en las medidas dependen de la muestra a analizar y del tipo de información que se pretende obtener. Por ello, estas condiciones son indicadas convenientemente en el capítulo para cada análisis realizado. De forma general, para la obtención del porcentaje de azufre en los composites, las experiencias se llevaron a cabo en atmósfera de N_2 (100 mL min^{-1}) en un rango de temperatura comprendida entre los 25 y 600 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} . Para la composición de las muestras de carbón, las experiencias se llevaron a cabo en atmósfera de O_2 (100 mL min^{-1}) en un rango de temperatura comprendida entre los 25 y 800 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} .

3.2.9. Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX)

- Fundamento de la técnica

La técnica de energía dispersiva de rayos X (EDAX) se basa en la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en una muestra, cuando ésta es excitada con un haz de electrones energéticos. Así, al incidir este haz sobre la superficie de un sólido, dichos fotones sufren procesos de dispersión inelástica, cediendo energía a electrones de átomos de la muestra y, por tanto, excitándolos hasta niveles superiores de energía. Estos niveles vacantes que se originan son ocupados por electrones de niveles superiores emitiéndose fotones de rayos X con una energía idéntica al salto energético entre ambos niveles (excitado y fundamental). Esta energía o longitud de onda del fotón es característica del átomo emisor y se determina, según la posición de los picos correspondientes a los rayos X. Se puede obtener la composición cualitativa de la muestra (elementos presentes), y por integración y tratamiento adecuado, la composición semicuantitativa de la misma. Esta técnica es considerada superficial (sensible a la composición en superficie), pero se puede controlar de una manera aproximada la profundidad del análisis, variando el potencial de aceleración aplicado al haz de electrones. Así cuanto mayor sea el potencial, más grueso es el volumen de muestra analizado (desde la superficie), con lo que se podrá decir que más detallado y preciso es el análisis.

- Metodología experimental

El equipo utilizado para ambos análisis fue el microscopio electrónico de barrido JSM-7800F (JEOL), de los Servicios Centrales

de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. Para el caso del EDX, el programa utilizado fue Aztec 3.0 SP2 con un voltaje de aceleración de 15 kV y una altura del detector de 10.1 mm, obteniéndose tanto determinación de elementos como imágenes de distribución espacial (mapeado) de los mismos.

3.2.10. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

- Fundamento de la técnica

La espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible mediante Reflectancia Difusa (UV-Vis), es una técnica que proporciona información estructural del material analizado, más que de propios enlaces específicos. Mediante esta técnica podemos obtener información sobre los electrones o los grupos que absorben la radiación o cromóforos, dándonos con ello una idea del tipo de compuesto que tenemos.

El fundamento de esta espectroscopía implica la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado. La longitud de onda de este tipo de radiación comprende entre 160 y 780 nm. La absorción de radiación UV-Vis por una especie se da en dos etapas: una excitación electrónica seguida de una relajación que se puede producir por emisión de calor, reacción fotoquímica o emisión de fluorescencia/fosforescencia.

Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas, ya que se superponen transiciones vibracionales y electrónicas. La

excitación corresponde a los electrones de enlace, por ello los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces.

En la **Fig. 3.17** se muestran los componentes que constituyen un espectrofotómetro de UV-visible y el equipo utilizado.

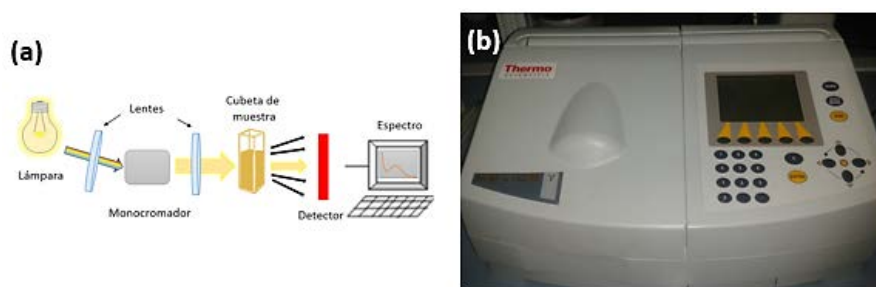


Fig. 3.17. (a) Componentes del espectrofotómetro de UV-visible y (b) el equipo utilizado

- Metodología experimental

Los espectros UV-Vis de las distintas muestras fueron realizados en un espectrofotómetro UV-Vis modelo Gamma Helius, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba. Para todas las muestras se ha realizado el análisis en la región comprendida entre 300 y 550 nm. El análisis de los espectros se completa con el software VISIONpro, suministrado por el fabricante del equipo.

3.3. Preparación de los electrolitos

Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando diferentes electrolitos. En cada sección del capítulo 4. (*Resultados y discusión*) se especifica el utilizado en cada trabajo. A continuación, se describe cómo han sido preparados cada uno de ellos y el pretratamiento realizado a los componentes que constituyen el electrolito. Todos los materiales empleados para la obtención de los electrolitos fueron de alta pureza y composición anhidra, suministrados por la empresa Sigma-Aldrich.

Previamente a la síntesis de los electrolitos, se debe eliminar la posible humedad que presenten tanto las sales que los constituyen como sus disolventes. En el caso de las sales de litio se emplearon el bis-(trifluorometano) sulfonimida de litio (LiTFSI) como componente principal y el nitrato de litio (LiNO_3) como aditivo. Ambas sales se sometieron a un exhaustivo proceso de secado, calentándolas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ a vacío durante 3 días. El pretratamiento de los disolventes orgánicos consiste en la eliminación de la humedad a través del uso de zeolitas de 5 \AA . Estas zeolitas antes de su uso deben ser completamente secadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ a vacío durante 3 días. Una vez secas, se pone en contacto el disolvente orgánico (DOL, DME o DEGDME) que se desea tratar con

un lecho de estas zeolitas. Se deja que las zeolitas absorban la humedad y se va controlando la disminución del contenido de agua con un equipo valorador Karl Fischer Titrator, Coulometer 899, Metrohm (usando Hydroanal como detector). Este proceso se repite varias veces utilizando nuevos lechos con zeolitas secas hasta que la humedad del disolvente sea inferior a 10 ppm.

Las formulaciones empleadas en los electrolitos que se utilizan a lo largo de toda la memoria han sido las siguientes:

I. 1 M de LiTFSI y 0.4 M de LiNO₃ se disuelven en una mezcla de 1,3-dioxolano (DOL) y 1,2-dimetoxietano (DME) en relación 1:1 (v/v).

II. LiTFSI (1 mol) y LiNO₃ (1 mol) se disuelven en una mezcla (1 kg) de 1,3-dioxolano (DOL) y 1,2-dimetoxietano (DME) en relación 1:1 (p/p).

III. Disolución comercial 1 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (EC/DMC, 1:1 p/p; LP30, BASF).

IV. 1 mol de LiNO₃ y 1 mol de LiTFSI se disuelven en 1 kg de dietilenglicol dimetiléter (DEGDME, (CH₃OCH₂CH₂)₂O).

Tanto el pretratamiento de los disolventes como la propia preparación de los electrolitos se lleva a cabo en el interior de una caja de guantes de atmósfera inerte (argón), equipada con control de la humedad ambiental.

Todos estos electrolitos se utilizaron dentro de la celda electroquímica mediante la impregnación de una membrana separadora de polietileno (PE, Celgard) cuya función es evitar el contacto directo de cátodo y ánodo, permitiendo el paso de los iones de litio a través de su porosidad. La membrana cuenta con un espesor de 25 micras y una porosidad del 39 %. Previo a su uso en la celda, el separador se troquea en discos de 18 mm de diámetro y se somete a secado a vacío a 80 °C durante 3 horas, con la ayuda de una estufa de vidrio con bomba de vacío (Buchi).

3.4. Preparación de los electrodos

Las muestras de composites con azufre obtenidas siguiendo los procesos de síntesis de los apartados 3.1.4 y 3.1.5 se mezclan con dos aditivos, uno aglomerante y otro conductor, con el fin de obtener la mezcla electródica. Como aditivo aglomerante se añadió fluoruro de polivinilideno (PVDF, Sigma Aldrich), cuyo objetivo es mejorar las propiedades mecánicas del electrodo y mantener las partículas unidas evitando la pulverización. El aditivo conductor añadido fue Carbon Black Super P (Timcal), para mejorar la conductividad electrónica de la mezcla.

La proporción en masa de los distintos componentes de la mezcla eléctrica son: 80 %, de composite C-S, 10 % de PVDF y 10 % Carbon Black Super P. Esta mezcla sólida se homogeniza en un mortero de ágata y posteriormente se añaden unas gotas de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP, Sigma Aldrich) como agente dispersante. Esta mezcla se deja en agitación para formar la suspensión espesa a la que denominamos *slurry*.

Los *slurries* obtenidos fueron depositados sobre distintos sustratos colectores. Para los materiales anódicos se utiliza un sustrato de cobre en lámina (MTI). Para los electrodos catódicos se han utilizados dos tipos de sustratos colectores, uno de ellos es a base de carbono (GDL, de su acrónimo en inglés: Gas Diffusion Layer, ELAT LT1400) y el otro sustrato empleado ha sido de aluminio (MTI), en láminas de 15 micras de espesor. Todos los *slurries* han sido depositados sobre el sustrato adecuado mediante la técnica de “*doctor blade*” o “*tape casting*”. En este proceso, se utiliza una cuchilla de altura regulable que permite depositar homogéneamente la mezcla eléctrica (*slurry*) a lo largo de todo el sustrato. Una vez depositado se deja secar en una estufa a 50 °C durante 12 horas para favorecer la evaporación del disolvente y eliminar la humedad superficial.

En la **Fig. 3.18** se muestra un esquema donde se detalla el modo de preparación de los electrodos.

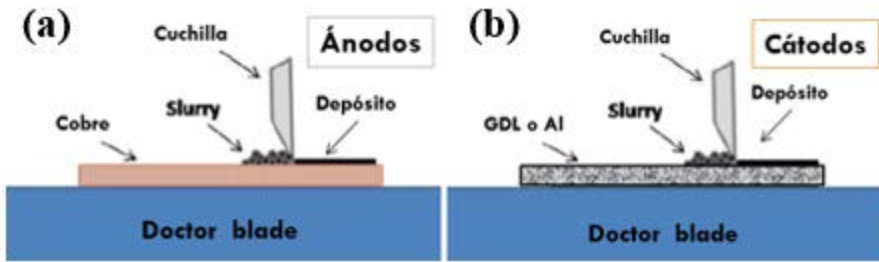


Fig. 3.18. Esquema de obtención de electrodos: (a) ánodo y (b) cátodo.

Para utilizar los materiales como electrodos, los depósitos se cortaron con una troqueladora en forma de discos de 13 o 14 mm de diámetro. Posteriormente, se someten a un secado a vacío a 45 °C durante 2 horas, con la ayuda de una estufa de vidrio con bomba de vacío (Buchi).

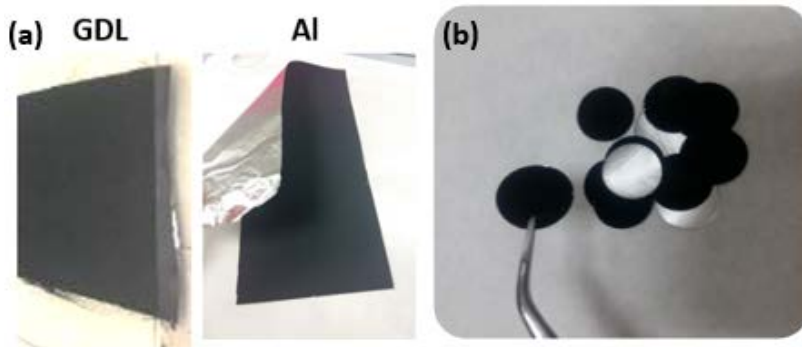


Fig. 3.19. (a) lámina de aluminio con el material electrodico depositado en Al y GDL y (b) electrodos cortados con un diámetro de 13-14 mm.

3.5. Preparación de celdas Litio-Azufre

Las celdas electroquímicas que han sido utilizadas a lo largo de toda la memoria son celdas tipo botón del modelo CR2032, con dimensiones estándares de 20 mm de diámetro y 3.2 mm de grosor. Este tipo de celdas, cuyos componentes se muestran en la **Fig. 3.20.a**, consisten en dos carcasas de acero, una superior y otra inferior, que actúan como colectores de corriente que se ajustan a un zócalo, mostrado en la **Fig. 3.20.b**, conectado equipo de medida. Ambas carcasas están aisladas por un aro de teflón que permite su unión y cierre hermético. Para una mejor conducción se utilizan dos discos de acero como colectores adicionales y un muelle de acero que fija la posición de los componentes internos.

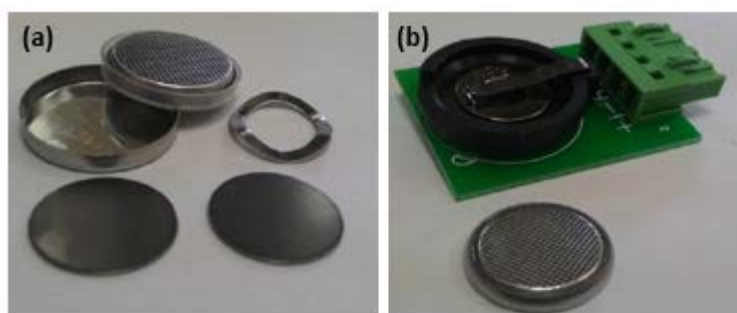


Fig. 3.20. (a) Componentes de la celda tipo botón CR2032 y (b) zócalo de conexión y celda ensamblada.

En contacto con la carcasa inferior se coloca el electrodo catódico seleccionado para la prueba, ya sea de composites de azufre con grafenos 3D o de carbón activado. A continuación, sobre el electrodo catódico se coloca la membrana separadora impregnada con la disolución de electrolito. Encima de la membrana se dispone el electrodo anódico. En la conformación tradicional se empleará un disco de 15 mm de litio metálico (MTI), mientras que en el diseño alternativo se usará el ánodo descrito en el capítulo 3.1.5. Una vez conformada la celda (Ver Figura 3.21.a), todo el conjunto se cierra con ayuda de una prensa adaptada para este tipo de baterías (Ver Figura 3.21.b). Los componentes de las carcasas de las celdas botón fueron suministrados por la empresa MTI [22].

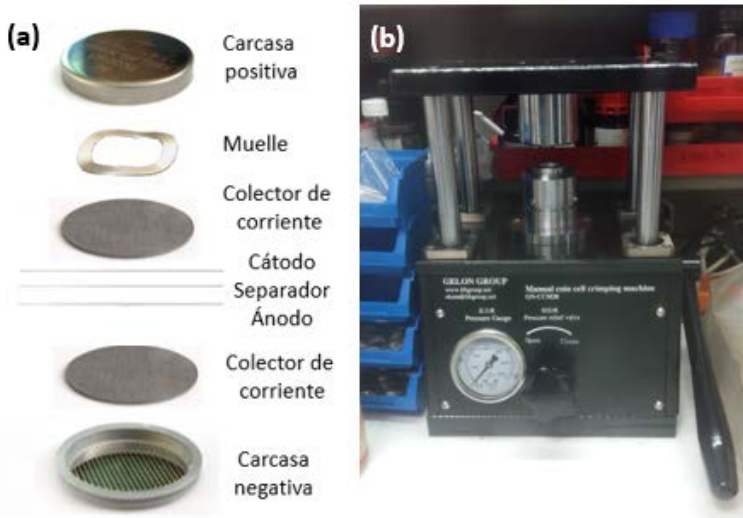


Fig. 3.21. (a) Conformación interna de la celda Li-S y (b) prensa hidráulica para cierre de baterías.

Las celdas para el estudio electroquímico se ensamblaron en una caja de guantes MBraun 150, con atmósfera controlada de argón. El sistema de catalizador y regeneración mantienen la caja con niveles de oxígeno y humedad por debajo de 10 ppm. En la **Fig. 3.22** se muestra la caja de guantes utilizada.



Fig. 3.22. Caja de guantes MBraun con atmósfera de argón.

3.6. Caracterización electroquímica

Las reacciones electroquímicas dependen de tres variables: Potencial (V), intensidad (A) y tiempo (s). En función de la variable que se pretenda modificar se estudiará la respuesta del material a dicho cambio. A continuación, se enumeran las técnicas que se han realizado a las celdas electroquímicas en la presente Tesis Doctoral.

3.6.1. Voltametría Cíclica (CV)

- Fundamento de la técnica

Se trata de una técnica potencioestática, también denominadas cronoamperométricas ya que la intensidad viene determinada como una función del tiempo. En estas técnicas se controla el voltaje de la celda electroquímica y se registra la variación de la intensidad de corriente.

La voltametría cíclica es el método más eficiente y versátil para el estudio de reacciones electródicas, ya que permite obtener resultados rápidos sobre el comportamiento reversible de los procesos redox. En esta técnica la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, como se muestra en la **Fig. 3.23**. El potencial varía linealmente desde V_0 hasta V_f , cuando se ha alcanzado este último, el barrido se invierte y el potencial vuelve hasta V_0 , este ciclo puede ser repetido tantas veces lo requiera la experiencia.

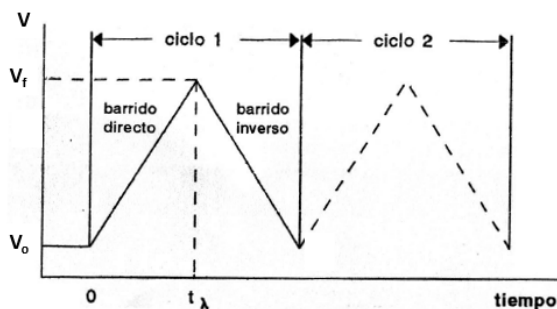


Fig. 3.23. Señal de excitación triangular potencial-tiempo usada en CV.

Al realizar un ciclo completo y representar la variación de intensidad respecto al potencial, obtenemos un voltamperograma que describe el perfil de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción).

- Metodología experimental

Los perfiles de voltametría cíclica se registraron dentro del rango de potencial entre 1.8 – 2.8 V (materiales catódicos) y 0.01 – 2.8 V (materiales anódicos) a distintas velocidades de escaneo: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 y/o 1.0 mV s^{-1} .

Los voltagramas realizados durante la memoria se han registrado en distintos equipos:

- Analizador VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR), perteneciente al Departamento de Ciencias Químicas y Farmaceuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.
 - Solartron 1286, perteneciente al grupo FQM-175 del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.
 - Autolab 51452 (PGSTAT 204) perteneciente al grupo FQM-175 del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.
- Para la realización de las medidas electroquímicas tanto de espectroscopía de impedancia (EIS) como de voltametría cíclica (CV) se ha utilizado el software Nova 2.1.3 suministrado por el fabricante del equipo.

La **Fig. 3.24** muestra uno de los equipos utilizados para la realización de las pruebas tanto de voltametría cíclica como de espectroscopía de impedancia electroquímica.

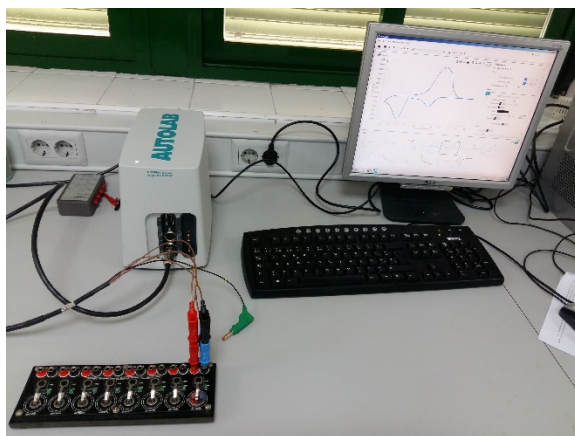


Fig. 3.24. Analizador Autolab utilizado para las medidas de CV y EIS.

3.6.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

- Fundamento de la técnica

La impedancia, Z , se define como la relación que existe entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema electroquímico. Los valores de impedancia se suelen presentar en formato de números complejos y se representan a través del diagrama de Nyquist, donde en el eje de abscisas se sitúan los valores de la componente real de la impedancia (Z') y en el eje de ordenadas los valores de la componente imaginaria con signo cambiado ($-Z''$).

Los diagramas de impedancia experimentales se ajustan matemáticamente a la representación de un circuito eléctrico equivalente, tal que la geometría del perfil puede descomponerse en parámetros con sentido físico. La **Fig. 3.25** muestra el circuito equivalente empleado en los ajustes realizados:

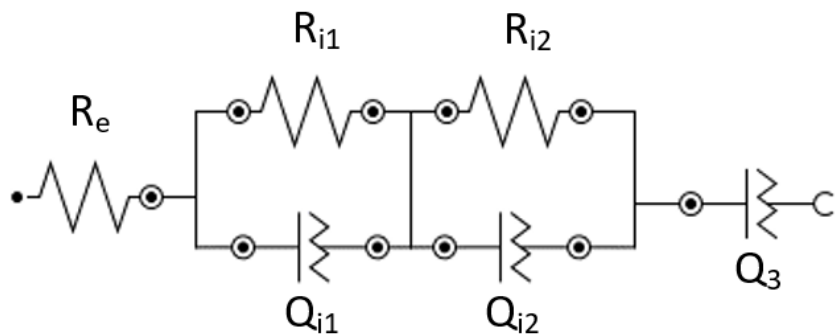


Fig. 3.25. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia.

- Metodología experimental

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica se han realizado aplicando una señal alterna de 10 mV entre el rango de frecuencia de 500 kHz a 0.1 Hz a las celdas. Se han empleado distintos equipos a lo largo de la presente Tesis:

- Analizador VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR), perteneciente al Departamento de Ciencias Químicas y Farmaceuticas de la Universidad de Ferrara, Italia. El ajuste de los circuitos se ha realizado con el paquete Boukamp [23].
- Analizador Autolab 71775 (PGSTAT30) perteneciente al Departamento de Química Física de la Universidad de Córdoba. Las

medidas de espectroscopía de impedancia (EIS) se realizaron con el software FRA versión 4.9.

3.6.3. Ciclaje galvanostático

- Fundamento de la técnica

En estas técnicas se controla la intensidad de la celda electroquímica y se registra la variación de potencial experimentado. A las técnicas galvanostáticas, también se les denomina técnicas cronopotenciométricas ya que el potencial viene determinado como una función del tiempo, aplicándole al electrodo de trabajo una corriente constante. La variación del voltaje real medido en la celda electroquímica, teniendo en cuenta las pérdidas por polarización existentes en la celda viene dada por:

$$\Delta E_{\text{celda}} = \Delta E_{\text{circuito abierto}} - \Delta E_{\text{polarización}} \quad (3.7)$$

donde $\Delta E_{\text{polarización}}$, representa las pérdidas por polarización debidas a la resistencia existente en la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito y la caída ohmica en la disolución de electrolito; $\Delta E_{\text{circuito abierto}}$, viene dado por la ecuación de Nernst:

$$\Delta E_{\text{circuito abierto}} = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reac}}} \quad (3.8)$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} \quad (3.9)$$

Las expresiones anteriores predicen una caída lineal del potencial de la celda con el tiempo de descarga cuando la concentración de productos y reactivos varía con el transcurso de la reacción.

Las baterías pueden fallar de forma prematura o mostrar una pérdida gradual de alguna de sus propiedades, en este segundo caso el tiempo de vida de la batería puede definirse como el tiempo total de su uso o bien por el número de cargas y descargas que ha realizado, es decir, por el número de ciclos electroquímicos.

En la presente Tesis Doctoral se han realizado diferentes medidas galvanostáticas de los electrodos como la capacidad liberada de la batería, en términos de capacidad gravimétrica (mAh g^{-1}) y el mantenimiento con el número de ciclos a diferentes densidades de corriente. Esta velocidad de corriente se referencia con la capacidad nominal del material activo, de forma que definimos la velocidad $1C$ como la corriente necesaria para liberar la capacidad nominal del material activo en una hora de descarga. Un valor importante que analizar se encuentra en la relación entre los valores de capacidad obtenidos en la carga y su respectiva descarga durante el ciclaje de la batería. Este cociente se conoce como “*eficiencia coulombica*”, y nos informa del grado de reversibilidad de las reacciones electroquímicas acaecidas durante los procesos de oxidación y reducción de los materiales activos de la celda.

- Metodología experimental

Las medidas galvanostáticas para las celdas electroquímicas estudiadas a lo largo de esta memoria se realizaron con una ventana de potencial entre 1.8 – 2.8 V y a distintas velocidades de

ciclaje en función del tipo de test al que se sometiera la celda. Los equipos potenciostatos-galvatostatos utilizados han sido:

- MACCOR series 4000, perteneciente al Departamento de Ciencias Químicas y Farmaceuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.
- Arbin BT2143, perteneciente al grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.

La **Fig. 3.26** muestra uno de los equipos utilizados para la realización de las pruebas de ciclaje galvanostático.



Fig. 3.26. Potenciostato-galvanostato Arbin BT2143 utilizado para las medidas galvanostáticas.

3.7. Referencias

- [1] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*(6), 1339-1339.
- [2] G. Zhou, E. Paek, G.S. Hwang and A. Manthiram, Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7760.
- [3] F.S. Al-Hazmi, G.H. Al-Harbi, G.W. Beall, A.A. Al-Ghamdi, A.Y. Obaid and W.E. Mahmoud, One pot synthesis of graphene based on microwave assisted solvothermal technique, *Synth. Met.* **2015**, *200* 54–57.
- [4] J. Luo, W. Zhong, Y. Zou, C. Xiong, and W. Yang, Preparation of morphology-controllable polyaniline and polyaniline/graphene hydrogels for high performance binder-free supercapacitor electrodes, *Journal of Power Sources* **2016**, *319*, 73-81.
- [5] N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Agostini and J. Hassoun, Lithium battery using sulfur infiltrated in three-dimensional flower-like hierarchical porous carbon electrode, *Materials Chemistry and Physics* **2016**, *180*, 82-88 M.
- [6] C. Hernández-Rentero, R. Córdoba, N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Olivares-Marín and V. Gómez-Serrano, Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits, *Nano Research* **2018**, *11*(1), 89-100.
- [7] H. Chen, C. Wang, W. Dong, W. Lu, Z. Du and L. Chen, Monodispersed sulfur nanoparticles for lithium–sulfur batteries with theoretical performance, *Nano letters* **2014**, *15*(1), 798-802.
- [8] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie and J. Liu, Optimization of mesoporous carbon structures for lithium–sulfur battery applications, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*(41), 16603-16610.
- [9] G. A. Elia and J. Hassoun, A SiO_x-Based Anode in a High-Voltage Lithium-Ion Battery. *ChemElectroChem* **2017**, *4*(9), 2164-2168.
- [10] D. Brandon and W. D. Kaplan, Microstructural characterization of materials 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, **2008**.
- [11] E. J. 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.* **2008**, *8*, 2277–2282.
- [12] Z. S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li and H. M. Cheng, Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion

batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3187–3194.

[13] J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, Graphene: fundamental and emergent applications, Elsevier Ltd. Oxford, **2013**.

[14] L. G. Caçado, A. Jorio and M. A. Pimenta, Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 064304.

[15] J.C. Vickerman, Surface Analysis. The principal Techniques, J. Wiley & Sons, **1997**.

[16] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin and K. S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press, **2013**.

[17] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* **1938**, *60*(2), 309-319.

[18] S. Gregg, K. Sing, Adsorption, surface area and porosity academic. New York **1982**, 242-245.

[19] Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS), Universidad Andrés Bello. Disponible desde: <http://quimica.unab.cl/wp-content/uploads/2014/10/construccion.gif> (Acceso 25 julio 2018).

[20] Ilustración realizada por: Opensource Handbook of Nanoscience and Nanotechnology. Disponible desde: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SimpleSEMandTEM.jpg> (Acceso 25 julio 2018).

[21] Ilustración realizada por: Eurovector EA 3000 Operator Manual, **2010**.

[22] MTI Corporation. Disponible desde: www.mtixtl.com (Acceso 28 julio 2018).

[23] B. A. Boukamp, A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 31-44.

Chapter 4

Results and Discussion

4.1. A Lithium-Ion Battery using a 3 D-Array Nano-structured Graphene–Sulfur Cathode and a Silicon Oxide-Based Anode.

Abstract

An efficient lithium-ion battery was assembled by using an enhanced sulfur-based cathode and a silicon oxide-based anode and proposed as an innovative energy-storage system. The sulfur–carbon composite, which exploits graphene carbon with a 3D array (3DG-S), was synthesized by a reduction step through a microwave-assisted solvothermal technique and was fully characterized in terms of structure and morphology, thereby revealing suitable features for lithium-cell application. Electrochemical tests of the 3DG-S electrode in a lithium halfcell indicated a capacity ranging from 1200 to 1000 mAh g⁻¹ at currents of C/10 and 1C, respectively. Remarkably, the Li-alloyed anode, namely, Li_ySiO_x-C prepared by the sol–gel method and lithiated by surface treatment, showed suitable performance in a lithium half-cell by using an electrolyte designed for lithium–sulfur batteries. The Li_ySiO_x-C/3DG-S battery was found to exhibit very promising properties with a capacity of

approximately 460 mAh g_S⁻¹ delivered at an average voltage of approximately 1.5 V over 200 cycles, suggesting that the characterized materials would be suitable candidates for low-cost and high-energy-storage applications.

Keywords: 3D-graphene; sulfur; solvothermal-microwave; silicon, Li-ion battery.

4.1.1. Introduction

Among the most abundant elements in the Earth's crust, sulfur and carbon represent very suitable candidates as electrode materials for new-generation energy-storage devices based on the lithium-conversion reaction.^[1] High energy and low cost are very attractive characteristics that, in principle, make sulfur an actual alternative for the lithium-insertion cathodes that are used in the most conventional and nowadays the most diffused lithium-ion batteries (LIBs).^[2] The latter system, which is well optimized and efficient, has a maximum energy density of approximately 250 Wh kg⁻¹,^[3] whereas lithium cells based on sulfur may theoretically reach a value higher than 1200 Wh kg⁻¹,^[4] which is suitable for applications in emerging and attractive fields, such as electric vehicles.^[5] Despite the remarkable potential, sulfur in lithium cell suffers from several drawbacks, such as low conductivity, which is reflected in a high polarization, and the formation of soluble that is, Li₂S₈ and Li₂S₆ polysulfides,^[6] which react with conventional electrolytes and, at the same time, migrate to the lithium anode

leading to a “shuttle reaction” strongly affecting cell efficiency and cycle life.^[7] Furthermore, the reaction of sulfur with lithium may proceed by the formation of insoluble and insulating species (e.g., Li_2S_4 , Li_2S_2 , and Li_2S) that precipitate at the electrode/electrolyte interface, leading to active mass loss, increased polarization, and finally to cell failure.^[8] These issues may be mitigated by the preparation of composite sulfur materials including carbon nanospherules,^[9] nanosheets,^[10] nanotubes,^[11] graphene,^[12] and other nanostructured inactive supports.^[13,14] In addition, the use of electrolytes characterized by low reactivity towards lithium and polysulfides, high conductivity, and relevant safety represents a further improvement in lithium–sulfur cells suitable for increasing cycle life, efficiency, and reliability.^[15–17] Ethers, glymes,^[18] and poly(ethylene oxide)^[19] are very promising solvents for achieving high-performance lithium–sulfur cells, whereas lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) and lithium trifluoromethanesulfonate (LiCF_3SO_3) show the best characteristics as electrolyte salts in terms of fast Li-ion transport and high conductivity.^[15] Despite the appealing features of Li/S batteries in terms of cost, environmental impact, and performance, their commercialization has been limited so far owing to issues related to the lithium-metal anode. Indeed, the use of lithium metal at the negative side may lead to safety issues associated with possible lithium dendrite growth, short circuit, and thermal runaway.^[3] Therefore, lithium-ion configuration may improve the cell cycle life and the performance by avoiding lithium dendrite formation and by

decreasing interfacial resistance, thereby increasing cell reliability.^[20] Indeed, lithium-ion anodes typically have higher chemical stability than lithium-metal electrodes and yield high-energy, safe, and low-costing lithium-ion sulfur cells.^[3] Accordingly, the safety and stability of the sulfur cell may be increased by replacing the lithium-metal anode by graphite,^[21,22] amorphous carbons,^[23] or lithium-alloying materials.^[19,24] Following this trend, we report herein a new promising battery formed by combining a sulfur–3D graphene composite cathode and a nanostructured silicon–carbon anode. The lithium-ion sulfur cell is investigated in terms of electrochemical characteristics in view of possible use as an advanced system for high energy-storage applications.

4.1.2. Results and Discussion

The structural, morphological, and textural properties of the sulfur-based cathode material are reported below (Figure 1), whereas those of the SiO_x-based anode may be found in our previous report.^[25] Figure 1 a shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of graphene oxide (GO), 3 D graphene (3DG), and the 3 D

graphene–sulfur composite (3DG-S), as well as the reference patterns of crystalline sulfur (PDF # 85-0799) and graphite (PDF # 75-1621). The XRD pattern of GO (bottom pattern in Figure 1a) reveals the (001) peak at $2\theta = 11.4^\circ$, which was already reported,^[26] and the absence of peaks due to the graphite phase.

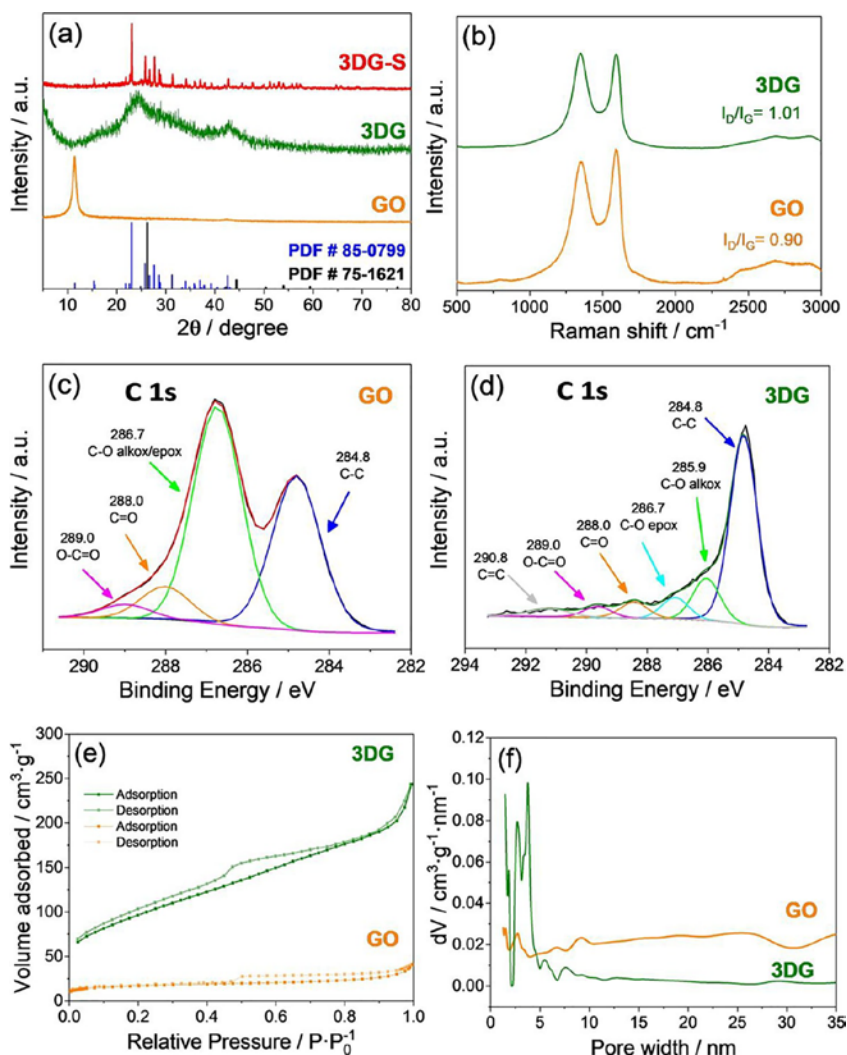


Figure 1. a) XRD patterns of GO (orange), 3DG (green), and 3DG-S composite (red). b) Raman spectra of GO (orange) and 3DG (green). X-ray

photoelectron spectra for the C 1s photoemission peak of the c) GO and d) 3DG samples. e) N₂ adsorption/desorption isotherms and f) pore-size distribution calculated through the DFT models of the GO (orange) and 3DG (green) samples.

On the other hand, the 3DG sample (intermediate pattern in Figure 1 a) shows very broad peaks at $2\theta = 26^\circ$ and 44° , attributed to the (002) and (100) diffractions of the graphite-like structure, respectively, thus suggesting high disorder in the stacking of the graphene nanosheets.^[27,28] As for the 3DG-S composite (top pattern in Figure 1a), the XRD pattern indicates well-defined peaks assigned to the orthorhombic sulfur polymorph (PDF # 85-0799), and these peaks almost completely mask the 3DG matrix reflections. The sulfur weight ratio in the composite was evaluated to be of the order of 65 % by thermogravimetric analysis (TGA; see the Supporting Information, Figure S1), which shows a one-step weight loss between $T = 150$ and 300°C , attributed to the evaporation of sulfur.^[9] Further details on the composite are revealed by the Raman spectra of GO and 3GD (Figure 1b), which show the D and G bands of carbon at approximately $\tilde{\nu} = 1350$ and 1590 cm^{-1} for both samples. The characteristic intensity ratio between the D and G bands (I_D/I_G) increases from 0.90 in GO (bottom curve in Figure 1b) to 1.01 in 3DG (top curve in Figure 1b), thus indicating a decrease in the average size of the sp^2 domains for the latter, and this is in line with the XRD results.^[29,30] Furthermore, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the sample (Figure 1c,d) allows evaluation of the solvothermal treatment effects on the

surface functional groups of the carbon matrix. The X-ray photoelectron spectra in the C 1s region of GO (Figure 1c) and 3DG (Figure 1d) were fitted by overlapped peaks attributed to the C—C bond (284.8 eV); the O—C bonds of the hydroxy (285.9 eV), epoxy (286.7 eV), carbonyl (288.0 eV), and carboxyl (289.0 eV) groups;^[31] and the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (wake-up; 290.8 eV).^[32] The contribution of each component is summarized in Table 1, which reveals significant deoxygenation for 3DG with respect to GO. Indeed, the data indicate a negligible contribution of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition and the hydroxy groups,^[33–35] as well as a strong signal at the binding energy of the epoxy group for GO and, by contrast, a large contribution of the C—C bond and minor surface functional groups for 3DG.

Table 1. Contributions of the different components used in fitting the C1s photoemission peak in the X-ray photoelectron spectra of GO (Figure 1 c) and 3DG (Figure 1 d).						
Sample	Contribution [%]					
	C—C 284.8 eV	C—O alkoxy 285.9 eV	C—O epoxy 286.7 eV	C=O carbonyl 288.0 eV	C—O carboxyl 289.0 eV	$\pi \rightarrow \pi^*$ 290.8 eV
GO	38.12	–	50.97	7.69	3.22	–
3DG	64.23	7.30	7.30	6.02	4.08	4.25

The effect of solvothermal treatment on the surface area and pore morphology was investigated by N₂ adsorption–desorption measurements. Figure 1e shows the related isotherms, having a type IV shape according to the BDDT classification and suggesting monolayer–multilayer and capillary condensation, owing to a mesoporous morphology. Despite the similar isotherm shapes,

significant differences are observed in the BET surface area and pore volume values of the samples (Table 2). The data indicate an increase in the estimated surface area and pore volume of the 3DG sample by a factor of approximately 6.3 if compared to the same values of the GO sample.

Table 2. Textural properties of GO and 3DG obtained by DFT modeling of their adsorption/desorption isotherms (Figure 1 e,f). ^[a]		
Sample	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	V_{T} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]
GO	52	0.06
3DG	348	0.38

[a] S_{BET} : BET surface area; V_{T} : pore volume.

In particular, the pore-size distributions (Figure 1f), according to the DFT models of the GO and 3DG samples, reveal mesopores of various sizes, mostly below 5 nm, as well as micropores of approximately 2 nm for the latter, whereas GO shows low porosity, which is indeed expected as a result of its low surface area. It is noteworthy herein that sulfur is expected to fill partially the pores of 3DG to enhance the cell performance of the 3DG-S material; however, a fraction of the active material may actually be located outside of the pores, as reported previously.^[36,37]

The morphologies and elemental compositions of the samples were detected by coupling scanning electron microscopy (SEM; Figure 2) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS; Figure 2). The SEM images of the GO material (Figure 2 a,b) reveal a morphology consisting of micrometric particles with various sizes

formed by stacked flakes. Solvothermal treatment modifies this morphology by exfoliation and assembly processes of the GO flakes, and this leads to a micrometric, three-dimensional network of randomly oriented, wrinkled graphene sheets, as shown by the SEM images of the 3DG sample (Figure 2 c,e,g). Furthermore, the micrographs of the 3DG-S composite (Figure 2 d,f,h,i) suggest the presence of smooth submicrometric particles of sulfur, which are also detected by the EDS maps in Figure 2 l,m, within and beside the graphene sheets, which partially hold the overall 3D morphology. Therefore, we can describe the 3DG-S material as a composite formed by partially graphitic, randomly oriented graphene sheets arranged into three-dimensional aggregates, the pores of which are filled by crystalline sulfur; furthermore, sulfur is located over the surface of the 3DG network. As already mentioned, such structural and morphological features are expected to ensure reversible sulfur reduction at high current rates.

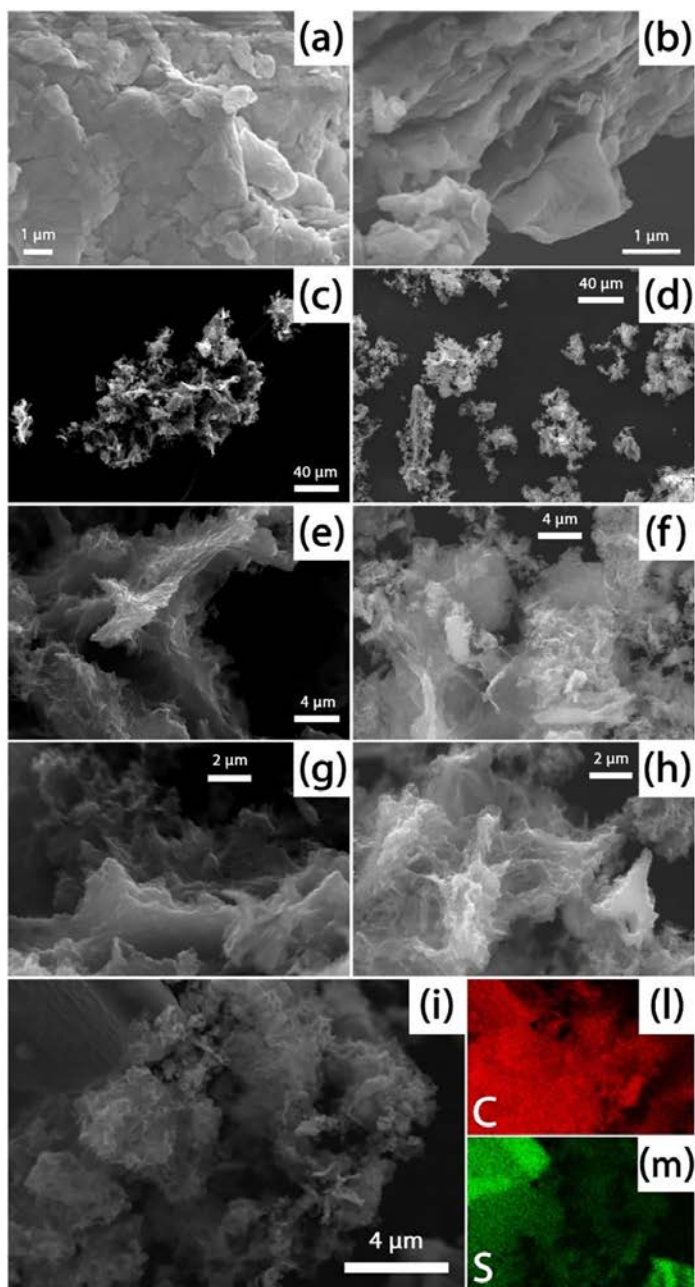
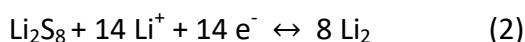
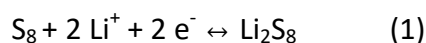


Figure 2. SEM images at various magnifications of a, b) GO, c, e, g) 3DG, and d, f, h) 3DG-S. i) SEM image and related SEM-EDS elemental maps of l) C and m) S for the 3DG-S composite.

The electrochemical behavior of the 3DG-S composite in a lithium half-cell was studied by combining voltammetry, impedance spectroscopy, and galvanostatic measurements. Figure 3a shows the voltammetry profiles upon six cycles of the lithium cell that uses the 3DG-S electrode. The figure clearly exhibits, an electrochemical response during the first discharge caused by the formation of long-chain (i.e., Li_2S_8 , Li_2S_6) and short-chain (i.e., Li_2S_4 , Li_2S_2 , Li_2S) polysulfides through two peaks occurring at 2.3 and 2.0 V, respectively.^[17] The reverse oxidation takes place through electrochemical processes between 2.2 and 2.5 V by merging the two peaks at 2.3 and 2.4 V. The 3DG-S electrode reacts by conversion,^[4] as reported below [Eqs. (1) and (2)]:



The two voltammetry peaks during charge and discharge observed in Figure 3a may therefore be justified by these two overall processes.

The subsequent cycles reveal a significant decrease in polarization of the long-chain polysulfide redox process (peaks around 2.4 V). This behavior, already reported for carbon–sulfur composites,^[17] is likely attributed to a decrease in electrode/electrolyte interface resistance, according to the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results shown in Figure S2. The spectra were recorded at the open-circuit voltage (OCV) of the

Li/3DG-S cell as well as after 6 and 11 cycles of voltammetry. The related Nyquist plots (see Figure S2) suggest a significant decrease in the interface resistance associated with the electrode/electrolyte interface as a result of cell cycling, as clearly indicated by the nonlinear least-squares (NLLS) analysis^[38] (Table S1). Therefore, the cyclic voltammetry (CV) and EIS data suggest reversible electrochemical processes with low electrode/electrolyte interface resistance. The rate capability of the cell is shown in Figure 3b, which reveals reversible capacities of 1176, 1109, 1048, 1017, 1004, and 1001 mAh g_S⁻¹ at current rates increasing from C/10 to C/8, C/5, C/3, C/2, and 1C, respectively (1C = 1675 mA g_S⁻¹) with a Coulombic efficiency higher than 99 %. Moreover, the cell exhibits the typical two-plateau voltage profile with values centered at 2.2 and 2.3 V, in agreement with the CV results, and low polarization even at increased currents, as shown by Figure S3. The remarkable stability of the 3DG-S material is suggested in Figure 3b by the recovery of 94 % of the initial capacity when the current is lowered back to C/10 at the 31st cycle. Galvanostatic tests at constant currents of C/3, C/2, and 1C were used to check the cell performance for 100 cycles. The related voltage profiles, shown in Figure 3c, reveal the above-mentioned two plateaus at approximately 2.3 and 2.1 V upon discharge and at approximately 2.2 and 2.4 V upon charge, as well as the expected decrease in capacity and a slight increase in polarization by raising the current. Accordingly, the Li/3DG-S cell delivers reversible capacities of 1350, 1270, and 1020 mAh g_S⁻¹ in the first cycle at rates of C/3, C/2, and 1C, respectively, whereas the

retained capacity after 100 cycles ranges from 70 to 80 % of the initial value, depending on the cycling rate (Figure 3d). Remarkably, the cell shows Coulombic efficiency values approaching 100 % after a few stabilization cycles, during which the solid–electrolyte interface (SEI) is formed, thereby suggesting a negligible shuttle process over the current range herein exploited. In this respect, our results are in agreement with the literature for comparable S-based materials. In particular, a graphene–sulfur–carbon nanofibers coaxial material containing 33 wt% S was reported to show a capacity of 1047 mAh g_S⁻¹ at a rate of 0.1 C, which decreased to 660 mAh g_S⁻¹ after 100 cycles.^[39] Morphology tailoring into graphene nanosheets entrapping sulfur with a final loading of 65 wt% may lead to reversible capacities of 1370, 1150, and 950 mAh g_S⁻¹ at current rates of C/5, C/2, and 1C, respectively,^[40] whereas the three-dimensional porous array of the graphene sheets may yield to carbon matrixes able to host into their pores large amounts of elemental sulfur (63 and 72 wt%) to deliver capacities ranging from 1100 to 1200 mAh g_S⁻¹ at a rate of C/2.^[41] Moreover, a graphene foam electrode with a high sulfur loading of approximately 10 mg cm⁻² was reported to show a capacity of 1000 mAh g_S⁻¹ at a rate of 0.9 C, which decreased to 450 mAh g_S⁻¹ after 1000 cycles.^[42] Recently, three-dimensional carbon–sulfur composite cathodes with high areal sulfur loading values of approximately 4 mg cm⁻² were described to exhibit a reversible capacity ranging from 900 to 1200 mAh g_S⁻¹ at a rate of approximately 0.1 C.^[43,44]

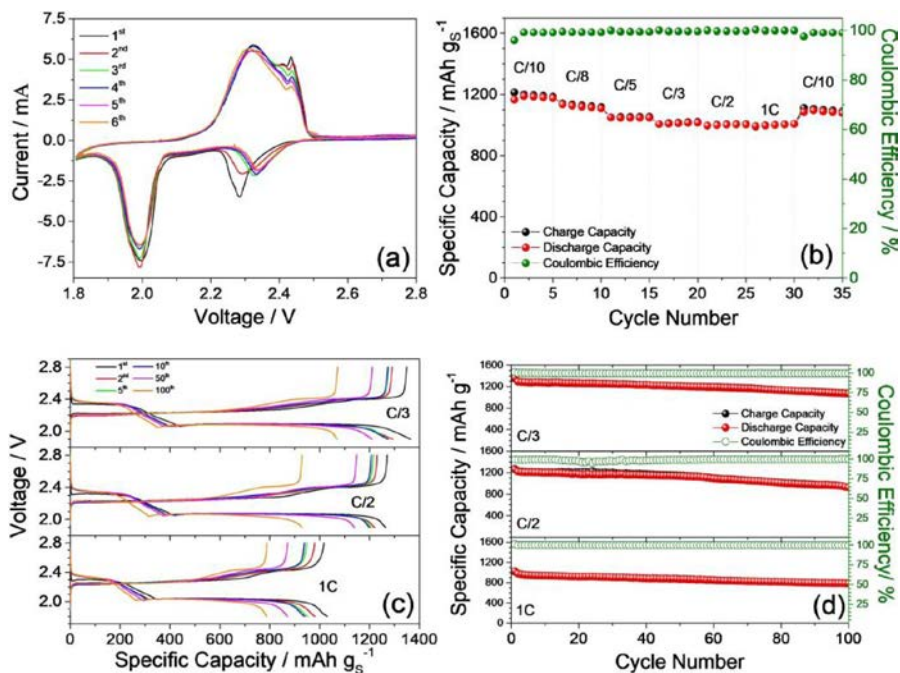


Figure 3. Electrochemical performance of the 3DG-S composite in a lithium cell with DOL/DME (1:1 w/w), 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, and 1 mol kg⁻¹ LiNO₃ electrolyte. a) Cyclic voltammetry profiles within the 1.8–2.8 V range with a scan rate of 0.1 mV s⁻¹ (see Figure S2 reporting the results of the EIS tests performed during the voltammetry test). b) Rate capability test in a lithium half-cell in terms of cycling behavior at rates of C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, and 1C (specific capacity on the left y axis and Coulombic efficiency on the right y axis; see Figure S3 for the related voltage profiles). Galvanostatic cycling tests in a lithium half-cell prolonged to 100 cycles at rates of C/3, C/2, and 1C in terms of c) voltage profiles and d) cycling behavior (specific capacity on the left y axis and Coulombic efficiency on the right y axis). Sulfur loading between 1.4 and 2.2 mg cm⁻². Cycling tests performed within the 1.8–2.8 V voltage range for the 1C rate and the 1.9–2.8 V range for all other C-rates.

Herein, we performed further cycling tests by increasing the sulfur mass loading from approximately 2.0 mg cm⁻² (tests in Figure 3) to 4.0 mg cm⁻² (see Figure S4). Figure S4 reveals only minor effects on the performance as a result of the loading increase, in

terms of both the voltage profiles (Figure S4a) and the cycling behavior (Figure S4b), that is, capacities of 1100 to 950 mAh g⁻¹ within the current rate range of C/10 to C/2. Despite the significant polarization observed at a rate of 1 C, owing to the relevant loading, it may be pointed out that the cell may still deliver approximately 800 mAh g⁻¹, thus suggesting that the 3DG-S composite could be a promising electrode material for lithium–sulfur cells. The cell recovers a capacity of 1050 mAh g⁻¹ as the current is lowered back to C/10 at the 31st cycle (Figure S4b), thus indicating remarkable stability.

The study herein reported belongs to a line of research, performed in our laboratory, focusing on full lithium-ion cells that employ S-based cathodes. Accordingly, we systematically investigated, in recent literature papers, the Li-ion cell characteristics by varying the electrode and electrolyte components.^[19,20,22,24,45–48] Such incremental studies surveyed the possibility of using sulfur–carbon and Li₂S–carbon composites in lithium-ion cells with liquid, gel, and polymer electrolytes, previously consisting of polyethylene oxide/alkyl carbonate mixtures^[45,46] and lately based on ether solvents capable of dissolving polysulfides.^[20,22] As for the lithium-ion anode, we already investigated alloy–carbon electrodes based on tin^[19,45,46,48] and silicon^[20,24,47] as well as conventional graphite.^[22] Therefore, we successfully improved the Li-ion sulfur battery performance in

terms of both reversible capacity and cycling behavior since initial work through optimization of the cell configuration.^[19, 20, 22, 24, 45–48]

The 3DG-S electrode was therefore studied in a new lithium-ion battery with a $\text{SiO}_x\text{-C}$ anode, characterized in our previous work by using a conventional carbonate electrolyte. Herein, we extended the study in an electrolyte designed for lithium–sulfur batteries, that is, based on 1,3-dioxolane (DOL), 1,2-dimethoxyethane (DME), LiTFSI, and LiNO_3 , and by adopting a lithiated configuration of the material ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$), which was obtained by chemical treatment of the electrode with lithium before use in the cell (see the Experimental Section for further details). This procedure, developed in our previous study,^[49] allows the anode to act as a lithium reservoir in an electrochemical system with a delithiated cathode and leads to efficient operation of the sulfur electrode in a metal-free, lithium-ion configuration, as demonstrated in previous papers.^[20,22,24] Thus, a $\text{Li}/\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ half-cell with the above-mentioned electrolyte was characterized by voltammetry (Figure S5a), impedance spectroscopy (Figure S5b), and galvanostatic cycling (Figure S5 c and Figure 4a). The voltammograms shown in Figure S5 a and the galvanostatic voltage profiles shown in Figure S5 c reveal a reversible electrochemical process mostly occurring below 1 V.

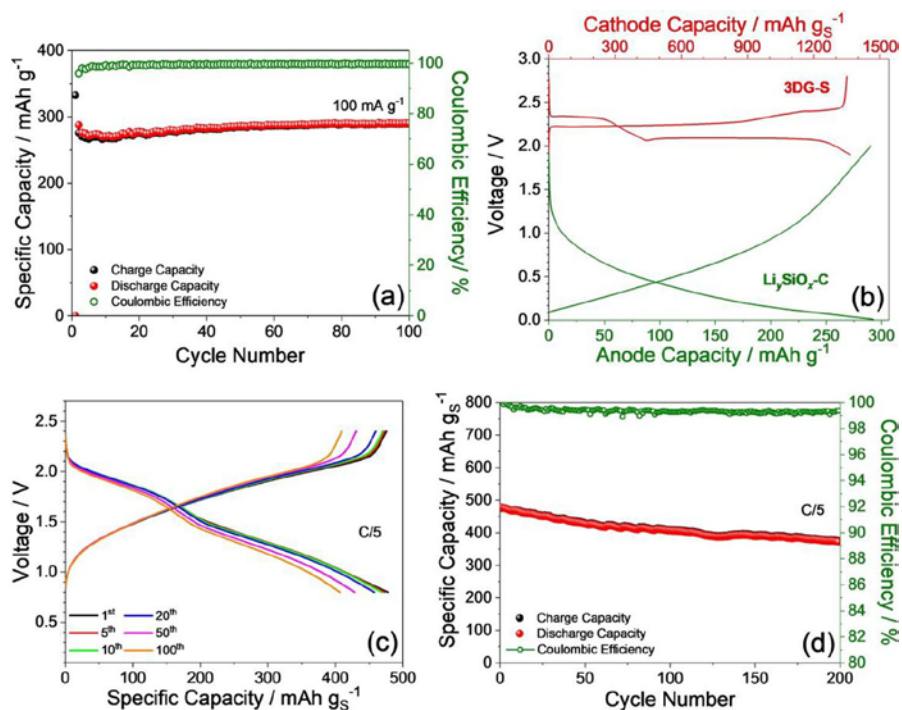


Figure 4. a) Galvanostatic cycling behavior of the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode in a lithium half-cell with DOL/DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, and 1 mol kg^{-1} LiNO_3 electrolyte at 100 mA g^{-1} within the 0.01–2.0 V voltage range (specific capacity on the left y axis and Coulombic efficiency on the right y axis; see Figure S5 reporting the related voltage profiles as well as further electrochemical tests on the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode). b) Voltage profiles of Li/ $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ and Li/3DG-S half-cells that use the DOL/DME (1:1 v/v), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, and 1 mol kg^{-1} LiNO_3 electrolyte cycled at 100 and 560 mA g^{-1} within the 0.01–2.0 and 1.9–2.8 V voltage ranges, respectively; the chart reflects the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}/3\text{DG-S}$ cell balance (N/P ratio), whereas the specific capacities (top and down side x axes) are normalized to the corresponding active material weight. Galvanostatic test of the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}/3\text{DG-S}$ full-cell at a rate of C/5 with respect to the cathode mass within the 0.8–2.4 V voltage range in terms of c) voltage profiles and d) cycling behavior (specific capacity on the left y axis and Coulombic efficiency on the right y axis).

The electrochemical impedance spectra were recorded at the OCV of the $\text{Li}/\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ cell as well as after 5 and 10 cycles of voltammetry. The related Nyquist plots shown in Figure S5b indicate a stable electrode/electrolyte interface both at the anode and at the cathode and a significant decrease in the cell resistance upon cycling, as confirmed by the results of the NLLS fit^[38] (Table S2). Such a suitable impedance response is reflected in the reversible operation of the cell, with specific capacity of 290 mAh g^{-1} and Coulombic efficiency higher than 99.5 % at the steady state (Figure 4a). Hence, the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}/3\text{DG-S}$ cell was assembled by setting a negative-to-positive (N/P) ratio of 1.07, as represented in Figure 4b, which reports the voltage versus specific capacity profiles of the cathode (top x axes) and anode (bottom x axes) in a lithium half-cell. The shapes of the two curves, normalized by taking into account the above N/P ratio, suggest voltage cutoffs ranging from 0 to 2.8 V to maximize the capacity of the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}/3\text{DG-S}$ full cell and a reasonably restricted range to enable its cycle life. It is noteworthy that the cell balance in terms of negative-to-positive ratio has a remarkable effect on cell performance and cycle life.^[3] In this work we assembled the lithium-ion sulfur cell by using only a slight excess of the anode capacity (N/P ratio 1.07), as typically performed in lithium-ion batteries to achieve high practical capacity and relevant stability. We should, however, mention that a different N/P ratio, carefully tuned up, may actually vary the lithium-ion sulfur cell voltage and its delivered capacity. Therefore, a decrease in the N/P ratio can theoretically increase the practical capacity of

the cell; however, this condition generally leads to a relevant decrease in cell stability owing to a leak in the lithium-ions reservoir by the effect of possible side reactions occurring at the lithiated anode during full-cell cycling. In addition, an excessive decrease in the N/P ratio, that is, to values lower than 1, is generally reflected in poor cycling stability, a reduction in the delivered capacity by the cathode, a decrease in the average cell voltage, and an increase in cell polarization owing to the relevant influence of the anode slope on the full-cell profile. In contrast, an increase in the N/P ratio possibly increases the capacity delivered from the cathode and ensures sufficient lithium-ion flow from the anode to the cathode, even in presence of side reactions, thus ensuring very stable cycling. However, the latter condition remarkably decreases the practical cell capacity, for which the mass of the anode is taken into account for proper evaluation of battery performance.^[3]

The innovative $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/3DG-S}$ cell, assembled in the charged state as a result of the electrode configuration, operates upon discharge through a lithium Li_ySiO_x dealloying reaction at the anode and conversion into lithium polysulfides at the cathode. Accordingly, the lithium-ion sulfur cell benefits from multiple-electron reactions and the expected low cost of the electrode materials.^[3] Therefore, this study may provide further insight into the electrochemistry of lithium-ion sulfur batteries. The cell was galvanostatically cycled at a rate of C/5 with respect to the cathode mass within 0.8 and 2.4 V. The first 100 cycles of this cell (Figure S6)

are considered the precycling step required to achieve steady-state conditions of the cell. During this step, the discharge capacity of the cell decreases from approximately 870 mAh g^{-1} , that is, a value expected by the restricted cutoff, to approximately 420 mAh g^{-1} , and the voltage shape changes mostly as a result of SEI film formation and side reactions leading to variations in the cell balance.^[22,24] After a few hours of rest, an amount of time suitable to achieve a stabilized SEI film at the electrode surface, the capacity recovers up to 480 mAh g^{-1} , and the cell reveals a remarkably reversible voltage shape (Figure 4c), reflecting a combination of the profiles of the anode and cathode (compare with Figure 4b). Thus, the cell appears to be characterized by two sloping plateaus upon discharge, occurring at approximately 1.9 and 1.3 V, and one voltage plateau upon charging, occurring between 1.2 and 2.0 V. Accordingly, the cell operates by an average voltage of 1.5 V and delivers a reversible, steady-state capacity of approximately 460 mAh g_s^{-1} with a Coulombic efficiency higher than 99 % over 200 cycles (Figure 4d). We also demonstrated elsewhere^[20] remarkable performance by combining a lithiated Si/SiO_x nanosphere anode with a dual-type cathode based on a sulfur-activated carbon composite and a catholyte solution, that is, a reversible capacity of 750 mAh g_s^{-1} at a rate of 1 C, which was retained at 86 % over 500 cycles with a Coulombic efficiency higher than 98 %. Both the former and the latter cells have a sulfur mass loading of approximately 1 mg cm^{-2} (see the Experimental Section for further results), and this leads to areal capacities of approximately 0.48 and

0.75 mAh cm⁻². On the basis of the cell voltage and the delivered capacity, the Li_ySiO_x-C/3DG-S cell is characterized by a theoretical energy density approaching 700 Wh kg_S⁻¹. Therefore, considering a correction factor of 1/3 that takes into account the contribution of the anode, the electrolyte, and the inactive components of typical cells, the estimated practical energy might exceed 220 Wh kg⁻¹, thus suggesting that the Li_ySiO_x-C/3DG-S array could be a very promising energy storage system. However, it should be pointed out that the actual energy density of practical batteries is strongly related to cell design and technological features.^[3]

4.1.3. Conclusions

A sulfur-carbon electrode (3DG-S) was synthesized, characterized, and investigated as the cathode in a lithium-ion cell in combination with a silicon-oxide, lithium alloying anode (Li_ySiO_x-C). The composite cathode was formed by a three-dimensional framework of randomly oriented graphene sheets with a partially graphitic structure hosting crystalline sulfur with a loading as high as 65 wt%, as revealed by diffraction, spectroscopy, N₂ adsorption, and microscopy techniques. Electrochemical investigations in a lithium half-cell indicated reactions at 2.3 and 2.0 V upon discharge and at 2.3 and 2.4 V upon charge, according to the reversible redox reaction of sulfur, and low resistance at the electrode/electrolyte interface. The electrode delivered large capacities ranging from 1200 to 1000 mAh g_S⁻¹ at increasing currents from C/10 to 1 C, that is, from 167.5 to 1675 mA g_S⁻¹, and showed suitable cycling stability

with high Coulombic efficiency. The chemically lithiated $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ anode was originally investigated in the same electrolyte solution adopted for lithium–sulfur cells. The lithium–alloy material delivered a specific capacity approaching 300 mAh g^{-1} with high efficiency at a voltage lower than 1 V and is therefore considered to be well suited for use as the anode in lithium-ion sulfur cells. The $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}/3\text{DG-S}$ full cell had a steady-state reversible capacity of approximately 460 mAh g_s^{-1} and an average working voltage of 1.5 V, which yielded a theoretical energy density approaching 700 Wh kg_s^{-1} . The battery reported herein belongs to a class of full lithium-ion sulfur cells studied in the laboratory by systematically varying the features of the electrode and electrolyte components^[20,22,24] to explore a vast range of promising high-energy, Li-metal-free, and low-costing batteries.

4.1.4. Experimental

Synthesis of graphite oxide

Graphite oxide (GO) was prepared by a modified Hummers method.^[50] In a typical synthesis, graphite powder (3 g; Merck), H_2SO_4 (70 mL; 98 %, Panreac), and NaNO_3 (1.5 g; Sigma–Aldrich) were added into a 1 L flask in an ice-water bath under continuous stirring. After 20 min, KMnO_4 (9 g; Sigma–Aldrich) was slowly added to keep the temperature of the suspension lower than $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Then, the reaction system was transferred to a $(35\pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ water bath and

was stirred for approximately 30 min until a thick paste was formed. Afterwards, deionized water (140 mL) was added, and the solution was stirred at (90 ± 5) °C for 15 min before more water (500 mL) was added. Subsequently, H₂O₂ (15 mL; 3 %, Sigma–Aldrich) was slowly added until a dark brown gel was formed, and this gel was filtered, centrifuged, and washed with 10 % aq. HCl (250 mL; obtained from HCl 37 % Panreac) and with water to reach a neutral pH. GO was finally obtained by drying at 60 °C in an oven for 12 h.

Synthesis of 3 D graphene (3DG)

A solvothermal technique was used to exfoliate and reduce graphite oxide in one step under microwave irradiation (Milestone flexiWAVE). In detail, an aqueous suspension of GO (40 mL, 2 mg mL⁻¹) was dispersed by ultrasonication for 1 h. Then, the solution was transferred into a 100 mL Teflon-lined autoclave and was put into a microwave oven at a power of 350 W and a temperature of 200 °C for 6 h to form a carbon monolith. After cooling, the monolith was filtered and washed with distilled water. The obtained hydrogel was cooled at -80 °C and dried in a freeze dryer (Telstar LyoQuest, Mod. 85). This sample is named 3DG.

Preparation of 3 D graphene–sulfur composite (3DG-S)

The 3DG sample was mixed with deionized water (100 mL) and dry absolute ethanol (10 mL; Panreac), and the mixture was then sonicated for 30 min to get a dispersion. Sublimed sulfur (200 mg; VWR Chemical) was added into anhydrous ethylenediamine

(10 mL; Sigma–Aldrich) to form a sulfur–amine precursor solution, which was then dropwise added into the 3DG dispersion within 3 min under magnetic stirring.^[51] The mixed solution was continuously stirred for 10 min, and then the final product (indicated by 3DG-S) was obtained through filtering, rinsing, and drying at 50 °C.

Preparation of SiO_x-based composite

The SiO_x-based composite was prepared by a sol–gel approach.^[25] Resorcinol (18 g) and formaldehyde (58.5 g) were mixed until a homogenous solution was obtained. Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 21 g) was added to the solution, which was then heated at 70 °C. 1 M aq HCl (2 mL) was then added dropwise to the heated solution to catalyze the formation of a pink semitransparent homogeneous gel. After aging for 24 h at room temperature, the gel was cut into pieces, washed with ethanol, and annealed at 1000 °C for 10 h under Ar-H₂ (5 %) flow to obtain a black powder, which was ground into a mortar.^[25]

Characterization of 3 D graphene and composite

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded with either a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer by using CuK_α radiation and a Ge monochromator for the GO sample or a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with CuK_α radiation and a graphite monochromator for the 3DG and 3DG-S samples. XRD analyses were performed within the 5–8° (2θ) range. Raman measurements

were performed through a Renishaw inVida Microscope equipped with a detector Renishaw CCD Camera (578 x 400) and a laser of 532 nm edge in line focus mode. The sulfur content was determined by thermogravimetric analysis (TGA) through a Mettler Toledo-TGA/DSC under a nitrogen atmosphere in the temperature range of 25 to 600 °C by using a ramp rate of 5 °C min⁻¹. Samples morphology was investigated with Jeol JSM-7800F and Zeiss EVO 40 scanning electron microscopes. SEM-EDS studies were performed by using the latter microscope equipped with a X-ACT Cambridge Instrument analyzer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed by using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with monochromatic MgK_α radiation and a multichannel detector. All spectra were fitted to Gauss–Lorentz curves to identify better the different functional group in each material. Specific surface area was determined with a Quantachrome Instruments Autosorb iQ/ASiQwin by using N₂ gas as adsorbate. Pore-size distribution was calculated by the density functional theory (DFT) method applied to the adsorption branch of the isotherms.

Electrode preparation

The negative and positive electrodes were prepared by mixing the active material with polyvinylidene difluoride (PVDF) (6020, binder, Solvay) and Super P carbon (conducting agent, Timcal) in a weight ratio of 8:1:1 and adding 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma–Aldrich) as the solvent. The resulting anode and cathode slurries were cast on either copper (MTI) or carbon cloth

(GDL ELAT LT1400) supports through a doctor blade (MTI). The electrode foils were dried for 3 h at 70 °C by using a hot plate and were cut into 14 mm disks (1.54 cm² geometric surface). The anode and cathode disks were dried under vacuum at 110 and 45 °C, respectively. The active material loading was 2.4 mg cm⁻² for the anode and between 1.4 and 2.2 mg_S cm⁻² for the cathode. Another 3DG-S composite electrode with high sulfur loading of 4.0 mg_S cm⁻² was prepared (see the Supporting Information for further details). Prior to use, the SiOx-C electrode was chemically prelithiated (Li_ySiOx-C) by surface treatment inside an Ar-filled glovebox (MBraun, H₂O and O₂ contents lower than 1 ppm).^[49] The electrode disk was placed in contact with a Li foil wet by a 1 m solution of LiPF₆ in ethylene carbonate/dimethyl carbonate (EC/DMC, 1:1 w/w; LP30, battery grade, BASF) and pressed at 2 kg cm⁻² for 3 h; afterwards, the electrode was washed with DOL and used.

Electrochemical measurements

CR2032 coin cells (MTI) were assembled inside an Ar-filled glovebox (MBraun, H₂O and O₂ contents lower than 1 ppm) by stacking the anode, polyethylene (Celgard) separator soaked by the electrolyte (30–80 mL), and cathode. A solution formed by dissolving LiTFSI (1 mol; Sigma–Aldrich) and LiNO₃ (1 mol; Sigma–Aldrich) in a 1:1 w/w mixture (1 kg) of 1,3-dioxolane (DOL, Sigma–Aldrich) and 1,2-dimethoxyethane (DME, Sigma–Aldrich) was used as the electrolyte in all the electrochemical tests. Lithium-metal disks were used as the anode for the tests in lithium half-cells.

Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} by using a VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR) analyzer. CV tests were performed within the 1.8–2.8 V range for the 3DG-S electrode and within the 0.01–2.8 V range for the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ one (see the Supporting Information for further details). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed by means of the same instrument during the CV scans by applying a 10 mV alternate signal between the frequency range of 500 kHz to 0.1 Hz to the cells. Nonlinear least-squares (NLLS) analysis of the EIS data was performed by means of the Boukamp package.^[38] Galvanostatic cycling measurements were performed through a MACCOR series 4000 battery test system. The capacity of half- and full-cells using 3DG-S was calculated by considering the sulfur mass and are indicated in mAh g_S^{-1} . Rate capability galvanostatic tests of the Li/3DG-S cells (using both low and high S loadings; see the Supporting Information for further details) were performed at rates of C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, and 1C (1C = 1675 mA g_S^{-1}). Cycling tests of the Li/3DG-S cells were also performed at constant currents of C/3, C/2, and 1 C rates over 100 cycles. All the cycling tests in the lithium half-cell of the 3DG-S electrode were performed within the 1.9–2.8 V range, except for the cycles at a rate of 1C, for which the discharge cutoff was lowered to 1.8 V. The $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode was studied in a lithium half- cell by galvanostatic cycling at 100 mA g^{-1} within the 0.01–2 V voltage range. A lithium-ion full cell was assembled by using a $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ anode with active material loading increased to

approximately 5 mg cm^{-2} and a 3DG-S cathode with sulfur loading decreased to approximately 1 mg cm^{-2} to obtain a negative-to-positive ratio of 1.07 taking into account a maximum cathode capacity of $1350 \text{ mAh g}_S^{-1}$ and a maximum anode capacity of 290 mAh g^{-1} (see the discussion). The full cell was galvanostatically cycled at a rate of C/5 with respect to the cathode within the 0.8–2.4 V voltage range. All the electrochemical tests were performed at $23 \text{ }^\circ\text{C}$. A scheme of the new lithium-ion sulfur full cell coupling the silicon oxide-based anode and the 3DG-S composite cathode is shown in Figure 5. The figure shows the electrochemical alloying process at the silicon oxide-based anode and the conversion reaction of the sulfur-based cathode studied in this work.

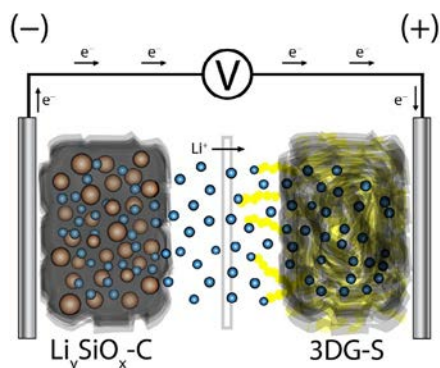


Figure 5. Schematic representation of the lithium-ion sulfur cell studied in this work.

4.1.5. References

- [1] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11751.
- [2] A. Manthiram, Y. Fu, Y.-S. Su, *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1125.
- [3] D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun, *Green Chem.* 2017, 19, 3442.
- [4] L. Carbone, S. G. Greenbaum, J. Hassoun, *Sustainable Energy Fuels* 2017, 1, 228.

- [5] D. Andre, S. Kim, P. Lamp, F. Lux, F. Maglia, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 6709.
- [6] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, Gangulibabu, A. Guéguen, R. Dedryvère, J. M. Tarascon, Energy Environ. Sci. 2013, 6, 176.
- [7] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, J. Electrochem. Soc. 2004, 151, A1969.
- [8] C. Li, Z. Xi, D. Guo, X. Chen, L. Yin, Small 2018, 14, 1701986.
- [9] J. Kim, D. J. Lee, H. G. Jung, Y. K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 1076.
- [10] J. Guo, J. Zhang, F. Jiang, S. Zhao, Q. Su, G. Du, Electrochim. Acta 2015, 176, 853.
- [11] L. Carbone, J. Peng, M. Agostini, M. Gobet, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun, ChemElectroChem 2017, 4, 209.
- [12] X. Wang, Z. Zhang, Y. Qu, Y. Lai, J. Li, J. Power Sources 2014, 256, 361.
- [13] X. Liang, A. Garsuch, L. F. Nazar, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 3907; Angew. Chem. 2015, 127, 3979.
- [14] N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Agostini, J. Hassoun, Mater. Chem. Phys. 2016, 180, 82.
- [15] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1500117.
- [16] M. Agostini, S. Xiong, A. Matic, J. Hassoun, Chem. Mater. 2015, 27, 4604.
- [17] L. Carbone, T. Coneglian, M. Gobet, S. Munoz, M. Devany, S. Greenbaum, J. Hassoun, J. Power Sources 2018, 377, 26.
- [18] L. Carbone, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 13859.
- [19] M. Agostini, J. Hassoun, Sci. Rep. 2015, 5, 7591.
- [20] S.-K. K. Lee, S.-M. M. Oh, E. Park, B. Scrosati, J. Hassoun, M.-S. S. Park, Y.-J. J. Kim, H. Kim, I. Belharouak, Y.-K. K. Sun, Nano Lett. 2015, 15, 2863.
- [21] F. Jeschull, D. Brandell, K. Edström, M. J. Lacey, Chem. Commun. 2015, 51, 17100.
- [22] M. Agostini, B. Scrosati, J. Hassoun, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1500481.
- [23] S. Thieme, J. Brueckner, A. Meier, I. Bauer, K. Gruber, J. Kaspar, A. Helmer, H. Althues, M. Schmuck, S. Kaskel, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 3808.
- [24] M. Agostini, J. Hassoun, J. Liu, M. Jeong, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, Y. K. Sun, B. Scrosati, ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 10924.
- [25] G. A. Elia, J. Hassoun, ChemElectroChem 2017, 4, 2164.
- [26] T. N. Blanton, D. Majumdar, Powder Diffr. 2013, 28, 68.
- [27] J.-Z. Wang, C. Zhong, S.-L. Chou, H.-K. Liu, Electrochem. Commun. 2010, 12, 1467.
- [28] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, H.-M. Cheng, ACS Nano 2010, 4, 3187.
- [29] O. A. Vargas C., Á. Caballero, J. Morales, Nanoscale 2012, 4, 2083.

- [30] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* 2007, 45, 1558.
- [31] A. Abouimrane, O. C. Compton, K. Amine, S. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 12800.
- [32] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 17009.
- [33] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, H. Seop Kim, *Sci. Rep.* 2015, 5, 10160.
- [34] C. Hernández-Rentero, O. Vargas, A. Caballero, J. Morales, F. Martín, *Electrochim. Acta* 2016, 222, 914.
- [35] J. Ederer, P. Janos̃, P. Ecorchard, J. Tolasz, V. Štengl, H. Benes̃, M. Perchacz, O. Pop-Georgievski, *RSC Adv.* 2017, 7, 12464.
- [36] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, *Carbon* 2014, 70, 241.
- [37] R. Chen, T. Zhao, J. Lu, F. Wu, L. Li, J. Chen, G. Tan, Y. Ye, K. Amine, *Nano Lett.* 2013, 13, 4642.
- [38] B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* 1986, 20, 31.
- [39] S. Lu, Y. Cheng, X. Wu, J. Liu, *Nano Lett.* 2013, 13, 2485.
- [40] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, Q. Lai, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 1096.
- [41] Y. Li, Z. Li, Q. Zhang, P. K. Shen, *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 4528.
- [42] G. Zhou, L. Li, C. Ma, S. Wang, Y. Shi, N. Koratkar, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, *Nano Energy* 2015, 11, 356.
- [43] L. Zhong, K. Yang, R. Guan, L. Wang, S. Wang, D. Han, M. Xiao, Y. Meng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 43640.
- [44] L. Yan, D. Han, M. Xiao, S. Ren, Y. Li, S. Wang, Y. Meng, *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 7015.
- [45] J. Hassoun, B. Scrosati, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 2371; *Angew. Chem.* 2010, 122, 2421.
- [46] J. Hassoun, Y. K. Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources* 2011, 196, 343.
- [47] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources* 2012, 202, 308.
- [48] N. Moreno, M. Agostini, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, *Chem. Commun.* 2015, 51, 14540.
- [49] J. Hassoun, K.-S. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3139.
- [50] Y. Xu, L. Zhao, H. Bai, W. Hong, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 13490.
- [51] H. Chen, C. Wang, W. Dong, W. Lu, Z. Du, L. Chen, *Nano Lett.* 2015, 15, 798.

Appendix I: Supplementary Information

Figure S1 shows the TGA trace of the 3DG-S sample, which has been performed to evaluate the sulfur loading in the composite, estimated to be of about 65 % taking into account the weight loss due to evaporation through one step, occurring between 150 and 300 °C (see corresponding differential curve, i.e., DTG, in Figure S1 inset).

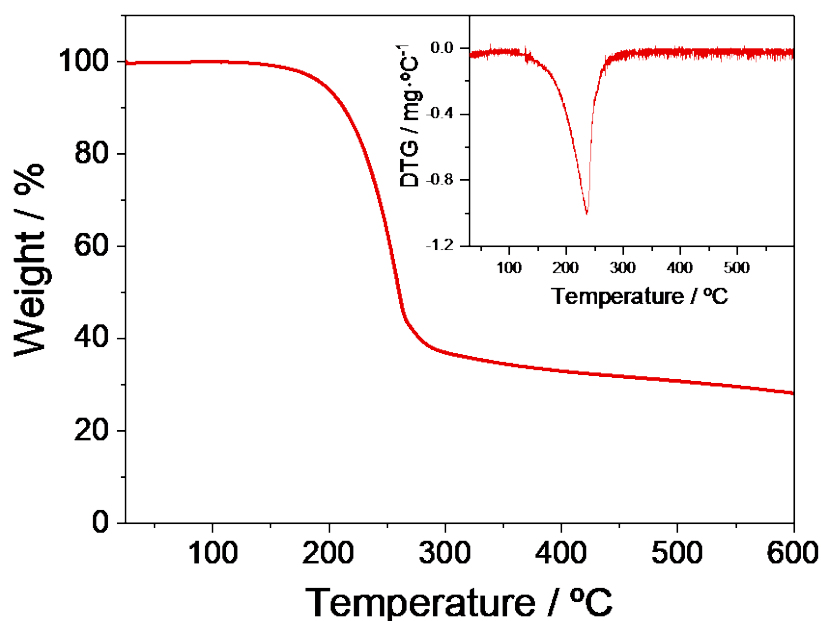


Figure S1. TGA under N₂ flow of the 3DG-S composite, and related DTG curve in inset.

Figure S2 shows the experimental and simulated Nyquist plots of EIS performed on a Li/ DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃/3DG-S cell upon cyclic voltammetry. The related voltammogram is reported in Figure 4a, and discussed in the Results and discussion section of the manuscript. The measurement

reveals fast charge transfer at the electrodes/electrolyte interface, and resistance decrease during cycling. Good overlapping of the experimental data with the simulated ones and low χ^2 values indicate the reliability of the NLLS fit.

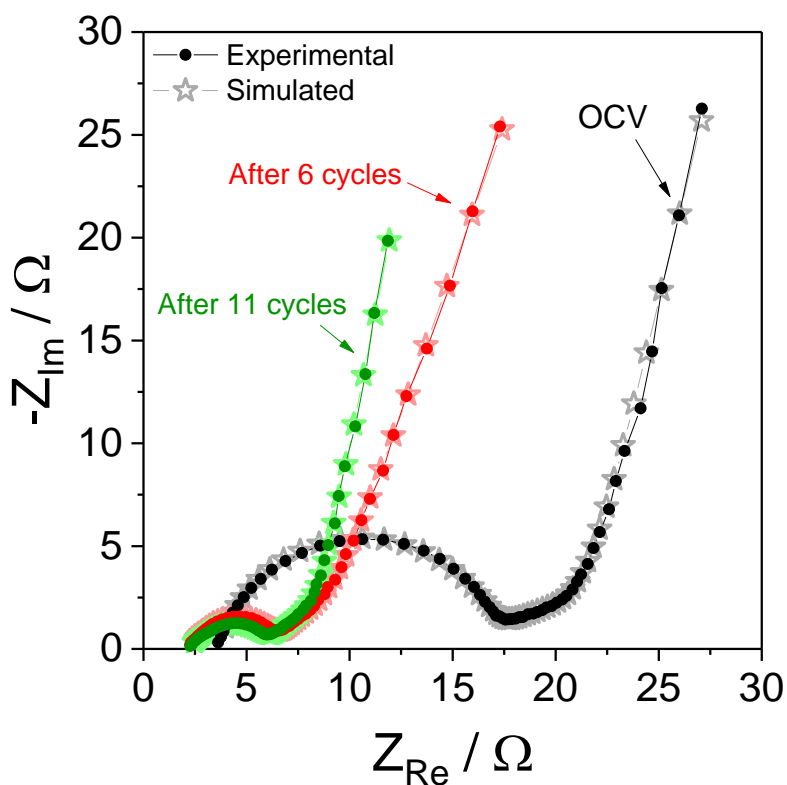


Figure S2. Experimental and simulated Nyquist plot of EIS of the Li/DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃/3DG-S cell at the OCV and upon a cyclic voltammetry test. Table S1 shows the results of the NLLS analysis.^[1] Figure 4a in the manuscript reports the related voltammetry profiles.

Table S1. Results of the NLLS analyses performed on the experimental EIS data of Figure S2.^[1]

3DG-S Cathode			
Circuit	$R_{el}(R_1Q_1)(R_2Q_2)Q_3$		
	R_1 / Ω	R_2 / Ω	χ^2
OCV	13.5 ± 0.2	4.2 ± 0.6	1.5×10^{-4}
After 6 cycles	4.28 ± 0.08	2.1 ± 0.2	6.9×10^{-5}
After 11 cycles	4.1 ± 0.1	1.9 ± 0.3	2.2×10^{-4}

Figure S3 shows the voltage profiles of the galvanostatic cycling tests performed at current rates increasing from C/10 to 1C (1C = 1675 mA g_S⁻¹) using the half-cell Li/DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃/3DG-S (see Figure 4b in Results and discussion section of the manuscript for corresponding cycling trend). The cell exhibits a limited polarization increase by currents rising.

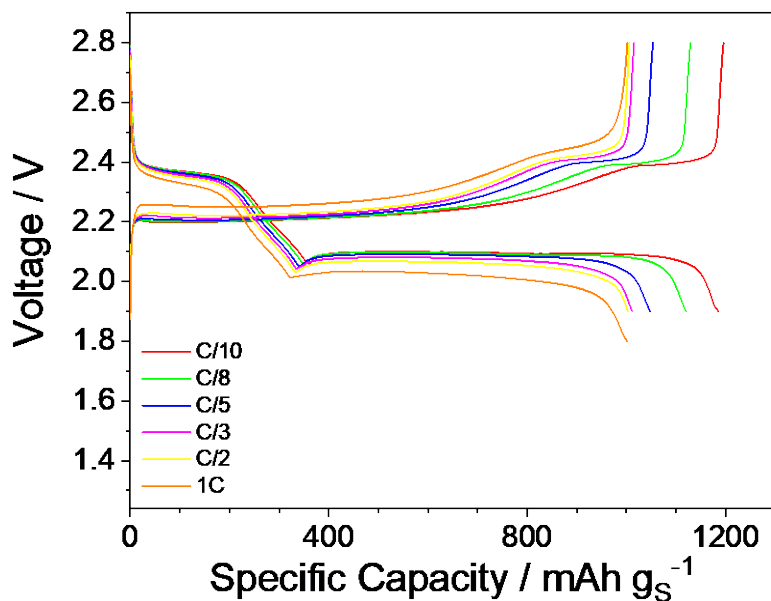


Figure S3. Voltage profiles at C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, and 1C rates of the 3DG-S composite in lithium half-cell with DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃ electrolyte (1C = 1675 mA g_S⁻¹; see the related cycling behavior in Figure 4b of the manuscript).

Figure S4 reports the rate performance of a 3DG-S electrode with a mass loading increased to 4.0 mg cm⁻². The rate capability test is studied by galvanostatic cycling within the current rate range between C/10 and 1C (1C = 1675 mA g_S⁻¹), and reveals relatively low cell polarization (panel a) and capacity of 1100, 1060, 1030, 980, 960, and 790 mAh g⁻¹ at C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, and 1C, respectively. The cell recovers a capacity of 1050 mAh g⁻¹ as the current is lowered back to C/10 at the 31st cycle (Figure S4b), thus suggesting remarkable stability.

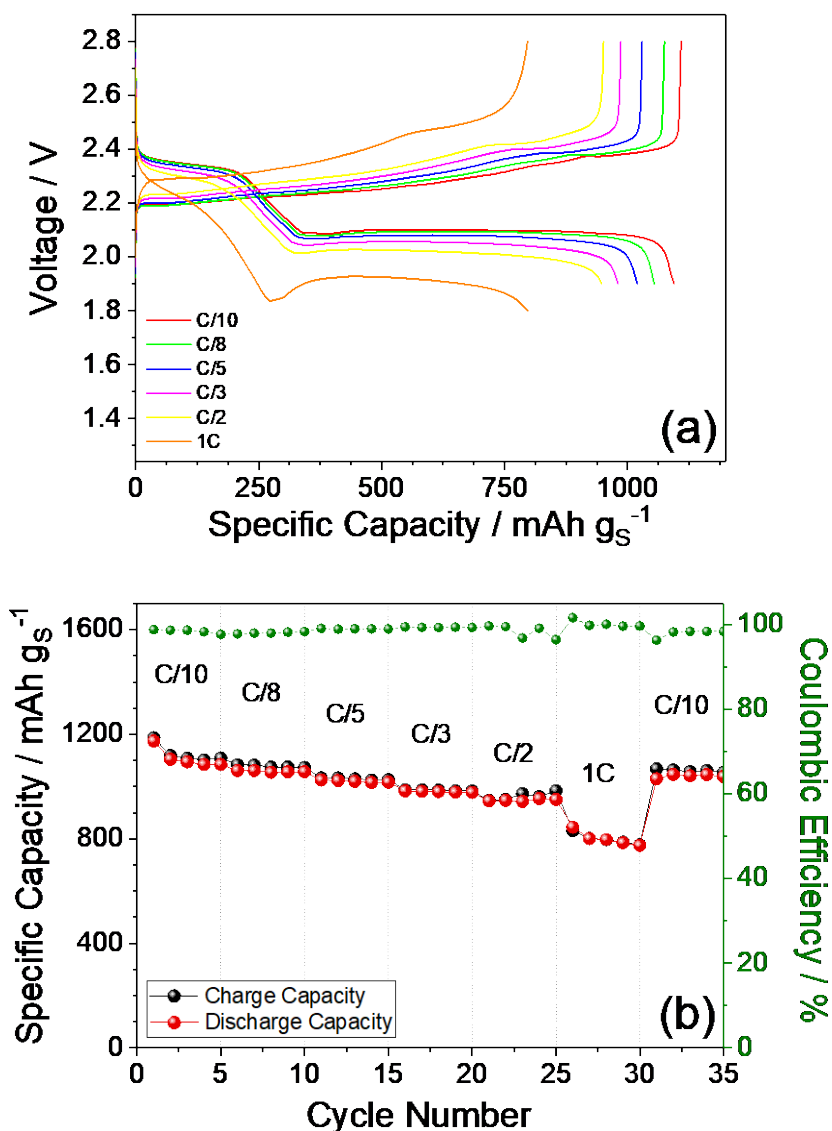
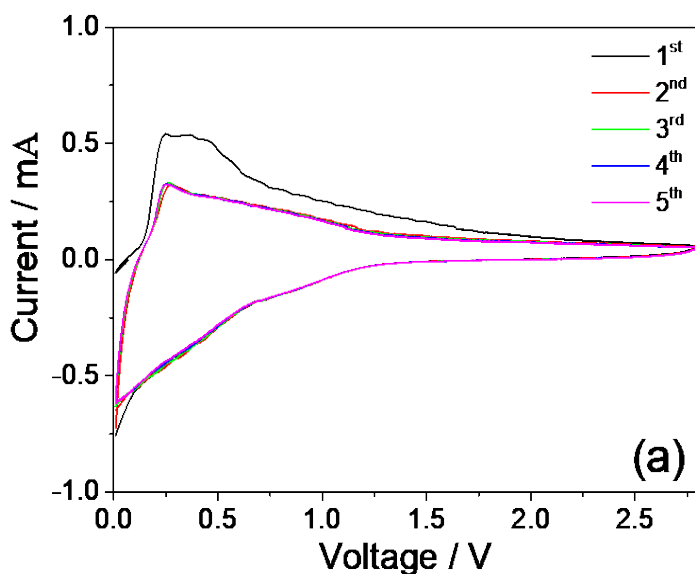


Figure S4. Rate capability test at C/10, C/8, C/5, C/3, C/2 and 1C rates of a 3DG-S composite electrode with sulfur loading of 4.0 mg cm⁻² in lithium half-cell using DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃ electrolyte (1C = 1675 mA g_S⁻¹). **(a)** Voltage profiles and **(b)** cycling behavior (specific capacity on the left y-axis, and Coulombic efficiency on the right y-axis).

The $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode has been studied in lithium half-cell using the DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} LiNO_3 electrolyte. Figure S5 shows the related results in terms of cyclic voltammetry, impedance spectroscopy recorded upon cycling, and voltage profiles by galvanostatic cycling (panels a, b and c, respectively). The cell, assembled in the fully-lithiated state, mostly operates below 1 V, through the reversible (de)lithiation of the Si-based alloy electrode with decreasing resistance after the OCV.



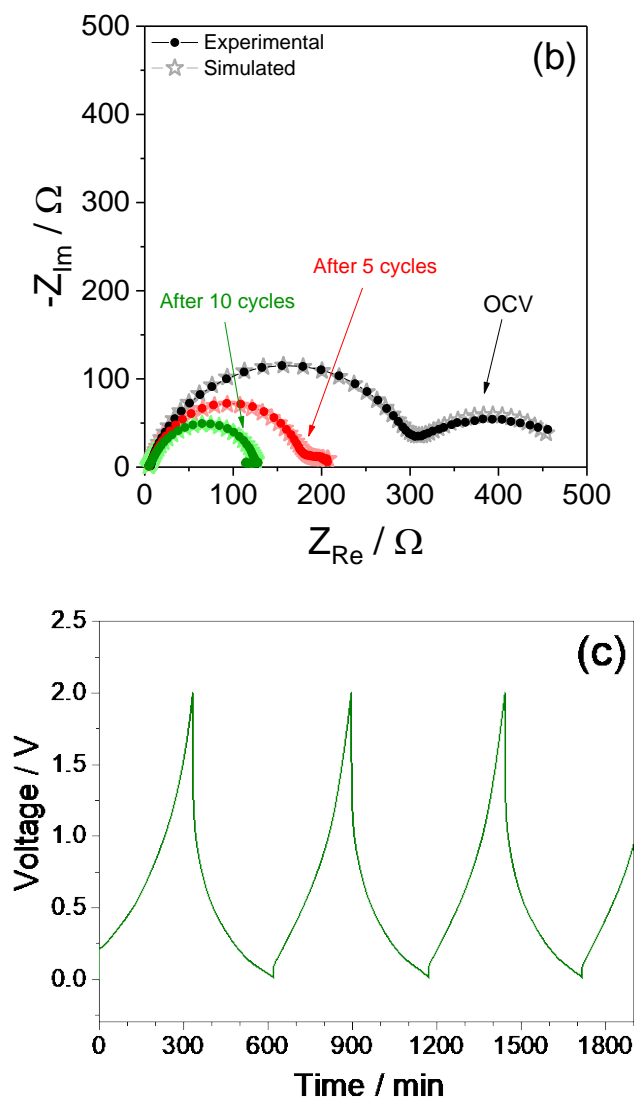


Figure S5. Electrochemical characterization of the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode in lithium half-cells using DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} LiNO_3 electrolyte. **(a)** Voltammograms within 0.01 – 2.8 V range with a scan rate of 0.1 mV s^{-1} . **(b)** Experimental and simulated Nyquist plot of EIS tests performed on the same cell upon cycling; Table S1 shows the results of the NLLS analysis.^[1] **(c)** Voltage profiles upon galvanostatic cycling of the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode in lithium half-cell at 100 mA g^{-1} within the 0.01 – 2.0 V voltage range (see the related cycling behavior in Figure 5d of the manuscript).

Table S2 shows the results of the NLLS analysis of the EIS data of Figure S5b. Good overlapping of the experimental data with the simulated ones and low χ^2 values indicate the reliability of the NLLS fit.

Table S2. Results of the NLLS analyses performed on the experimental EIS data of Figure. S5b.^[1]

Li_ySiO_x-C Anode			
Circuit	R_{el}(R₁Q₁)(R₂Q₂)		
	R₁ / Ω	R₂ / Ω	χ²
OCV	296 ± 2	183 ± 7	1.4 × 10 ⁻⁴
After 5 cycles	155 ± 3	80 ± 20	1.9 × 10 ⁻⁴
After 10 cycles	2.8 ± 0.6	120 ± 1	6.1 × 10 ⁻⁴

The Li_ySiO_x-C/3DG-S full-cell, assembled in the charged state, reported in Figure 5c, d of the manuscript, has been galvanostatic pre-cycled at a C/5 rate with respect to the cathode mass (1C = 1675 mA g_S⁻¹) within the 1 – 2.4 V range. Figure S6 shows the related voltage profiles (panel a) and cycling trend (panel b). After stabilization, the cell delivers a discharge capacity ranging between 400 and 500 mAh g_S⁻¹ with a Coulombic efficiency higher than 99%, though electrochemical processes centered at about 1.5 V.

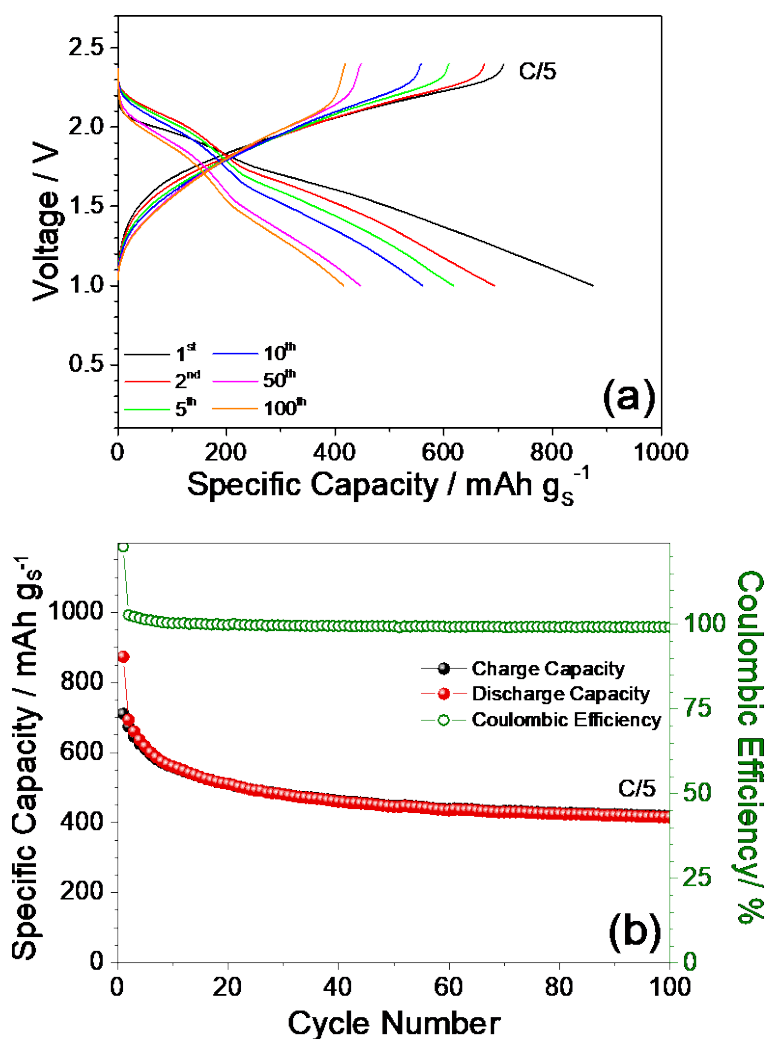


Figure S6. Galvanostatic pre-cycling of the Li_ySiO_x-C/3DG-S full-cell at a C/5 rate with respect to the cathode mass (1C = 1675 mA g_s⁻¹) within the 1 V – 2.4 V voltage range, in the DOL:DME (1:1 w/w), 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃ electrolyte, in terms of (a) voltage profiles and (b) cycling behavior over 100 cycles (specific capacity on the left y-axis and Coulombic efficiency on the right y-axis).

References

- [1] B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 31.

Appendix II: Selected properties of Li/S cells made from different 3D graphene nanosheets

Samples	S (wt %)	Rate (C)	Long Cycling		Rate Capability		Ref
			$C_{initial}$ $C_{100cycles}$ (mAh g ⁻¹)	$C_{5 cycles}$ $C_{100cycles}$ (mAh g ⁻¹)			
S-GS: Three-Dimensional Sulfur/Graphene Multifunctional Hybrid Sponges (autoclave)	80	0.1	513	520	-	-	[1]
3D GIM: 3D graphene-like material (with KOH)	62	0.5	1200	1050	-	-	[2]
	72	0.5	1100	970	-	-	
S-G: Sulfur-graphene (freeze drying)	70	0.5	1420	520	0.5	600	[3]
					1.0	470	
S/3D composite	73	0.1	1260	700	0.5	700	[4]
					1.0	550	
S-PDMS/GF: Sulfur-poly(dimethyl siloxane)/Graphene Foam	70	0.9	1000	1000	0.9	900	[5]
3D HIPG-900/S: 3D Hierarchically Interconnected Porous Graphene/Sulfur	65	1.0	900	750	0.5	900	[6]
					1.0	863	
GA/S: Graphene Aerogel/Sulfur	75	0.5	930*	500	0.5	630	[7]
					1.0	520	
HG/S: Three-dimensional graphene hollow spheres (with SiO ₂ spheres)	90	-	-	-	0.1	1200	[8]
		0.2	1180	1000	0.2	1100	
		0.5	1000*	800	0.5	1050	
		1.0	800*	700	1.0	900	
S/MEGO: Sulfur/Microwave expanded graphene oxide	70	0.5	600	430	0.5	600	[9]
					1.0	460	
3DG/S Microwave-assisted procedure	65	0.33	1350*	1070	0.1	1185	This work
					0.125	1115	
					0.2	1050	
					0.33	1009	
					0.5	1005	
					1.0	995	

*Previous activation

The electrochemical performance of our 3DG/S composite is among the best reported in the last few years for Li/S batteries based on this graphene morphology as shown in Appendix II. The criterium used to make this comparison has been to choose articles the experimental conditions of which are like those used in this report, so that the conclusions than can be drawn from the comparative results are reliable. Different criteria have been considered to facilitate a better comparison of our results with those reported in the literature. First, experimental conditions like to those used in this report have been chosen so that the conclusions of the comparative results are reliable. An S content higher than 60% has been considered, an acceptable value for an eventual scaling of the battery. Regarding the performance of the battery, a distinction has been made between the prolonged cycling behavior and the response of the electrode to changes in current densities (rate capability). in both conditions of measurement, the performnce of 3D graphene in Li / S cells studied in the present memory is comparable to that of 3D graphene obtained by more sophisticated and complex methods such as those in references [5], [6] and [9]. Call the attention the low capacity values measured in references [1] and [9], where procedures like to ours are used. In the case of the latter, the method used has also been a microwave oven and graphitic oxide as starting material. We do not have a satisfactory explanation for these values in our opinion anomalous since the synthesis of 3D graphene using this simple tool we believe is very valuable for this type of materials.

References

- [1] T.A. Zegeye S. Lu, Y. Chen, X. Wu, Z. Wang, Y. Li, Three-Dimensional Sulfur/Graphene Multifunctional Hybrid Sponges for Lithium-Sulfur Batteries with Large Areal Mass Loading, *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 4629.
- [2] Y. Li, Z. Li, Q. Zhang, P. K. Shen, Sulfur-infiltrated three-dimensional graphene-like material with hierarchical pores for highly stable lithium-sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 4528-4533.
- [3] H. Li, X. Yang, X. Wang, M. Liu, F. Ye, J. Wang, Y. Qiu, W. Li, Y. Zhang, Dense integration of graphene and sulfur through the soft approach for compact lithium/sulfur battery cathode, *Nano Energy*, **2015**, 12, 468-475.
- [4] X. Chunmei, W. Yishan, Z. Xuyang, W. Xiuli, D. Gaohui, Z. Jun, T. Jiangping, Sulfur/three-dimensional graphene composite for high performance lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources*, **2015**, 275, 22-25.
- [5] G. Zhou, L. Li, C. Ma, S. Wang, Y. Shi, N. Koratkar, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries, *Nano Energy*, **2015**, 12, 356-365.
- [6] W. Qian, Q. Gao, K. Yang, W. Tian, Y. Tan, C. Yang, H. Zhang, Z. Li, L. Zhu, 3D Hierarchically Interconnected Porous Graphene Containing Sulfur for Stable High Rate Li-S Batteries, *Energy Technol.*, **2016**, 4, 625-632.
- [7] J.Q. Huang, Z. Wang, Z.L. Xu, W.G. Chong, X. Qin, X. Wang, J.K. Kim, Three-Dimensional Porous Graphene Aerogel Cathode with High Sulfur Loading and Embedded TiO₂ Nanoparticles for Advanced Lithium-Sulfur Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 28663-28670.
- [8] Z. Wu, W. Wang, Y. Wang, C. Chen, K. Li, G. Zhao, C. Sun, W. Chen, L. Ni, G. Diao, Three-dimensional graphene hollow spheres with high sulfur loading for high-performance lithium-sulfur batteries, *Electrochem. Acta*, **2017**, 224, 527-533.
- [9] Z. Du, J. Xu, S. Jin, Y. Shi, C. Guo, X. Kong, Y. Zhu, H. Ji, The correlation between carbon structures and electrochemical properties of sulfur/carbon composites for Li-S batteries, *J. Power Sources*, **2017**, 341, 139-146

4.2. Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution.

Abstract

Herein we investigate a lithium sulfur battery suitably combining alternative cathode design and relatively safe, highly conductive electrolyte. The composite cathode is formed by infiltrating sulfur in a N-doped 3D graphene framework prepared by a microwave assisted solvothermal approach, while the electrolyte is obtained by dissolving lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide (LiTFSI) in diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME) and upgraded by addition of lithium nitrate (LiNO_3) as a film forming agent. The particular structure of the composite cathode, studied in this work by employing various techniques, well enhances the lithium-sulfur electrochemical process leading to very stable cycling trend and specific capacity ranging from 1000 mAh g^{-1} at the highest rate to 1400 mAh g^{-1} at the lowest one. The low resistance of the electrode/electrolyte interphase, driven by an enhanced electrode design and a suitable electrolyte, is considered one of the main

reasons for the high performance which may be of interest for achieving a promising lithium-sulfur battery. Furthermore, the study reveals a key bonus of the cell represented by the low flammability of the diglyme electrolyte, while comparable conductivity and interface resistance, with respect to the most conventional solution used for the lithium sulfur cell.

Keywords: 3D-graphene; Li-S battery; solvothermal microwave; nitrogen doping; low flammability.

4.2.1. Introduction

Continuously increasing energy demand leads to fossil fuels depletion with emission of greenhouse gases and pollutants, as well as to concerns on possible climate changes [1,2]. Hence, relevant research is now devoted towards the development of sustainable energy-storage systems for renewable sources and electric engines, such as the advanced lithium batteries [3]. Among them, the lithium-sulfur battery is one of the most attractive systems due to the remarkable energy density ensured by a multi-electron process delivering a theoretical specific capacity of 1675 mAh g^{-1} and occurring at about 2.1 V [4]. Therefore, the lithium-sulfur battery has a theoretical energy density of about 3600 Wh kg^{-1} (2600 Wh kg^{-1} referred to Li_2S), that is, almost one order of magnitude higher than that of conventional lithium-ion batteries [4–6]. However, this interesting system suffers from several drawbacks [7–9], such as the insulator character of sulfur, the dissolution of polysulfides

intermediates (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$) into the electrolyte during the electrochemical process, and their shuttle from the cathode to the anode leading to short-circuit and cell degradation [4]. Accordingly, the incorporation of sulfur into conductive carbonaceous matrixes has been widely investigated to ensure high current rates, and mitigate the polysulfide dissolution upon cycling [10–14]. Carbon materials with various structures, morphologies and porosities have been studied [12,14–17], including graphitic oxide (GO) and graphenes [18,19]. The use of carbon interlayers between separator and cathode as well as the design of advanced electrodes formed by elemental sulfur entrapped within carbon-nanotube-based scaffolds can inhibit the polysulfide dissolution and improve the cycle life [20]. Thus, separator modification by metal organic frameworks and multilayer cathode engineering have proven to enhance the cell performance, even in the lithium-ion configuration [21–23]. Furthermore, disordered conductive frameworks with controlled pore size distribution have been obtained by stacking graphene within a three-dimensional (3D) array [24], and proposed to accommodate sulfur for ensuring fast charge transfer with limited polysulfides dissolution [25,26]. Nitrogen incorporation in graphene foams has proven to limit the shuttle effect due to polysulfides adsorption over the carbon surface by pyridinic and pyrrolic functional groups [27,28], and to increase the electronic conductivity of graphene [29]. Possible strategy to protect the lithium-metal anode involves the formation of stable, lithium-ion conductive solid electrolyte interphase (SEI) by the addition of film-

forming agents to the electrolyte solution [30,31]. Thus, remarkable performances have been achieved by adding LiNO_3 to a solution formed by dissolving LiTFSI in 1,3-dioxolane (DOL) and dimethyl ether (DME) [32–34]. Despite the relevant ionic conductivity and the suitable SEI formation [33], this electrolyte suffers from a safety issue ascribed to the use of highly-flammable solvents. Glyme-based solutions are characterized by a lower flammability which allows their relatively safe use in lithium metal battery and, therefore, in Li-S cell [35,36]. However, the glyme with chemical formula $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ reveals higher viscosity than DOL and DME, thus lower conductivity and higher electrode/electrolyte interphase resistance, in particular by increasing n values [35,36]. A careful optimization of the electrolyte formulation is a crucial step to improve its stability, prevent the lithium dendrite growth, and avoid parasitic reduction of the dissolved lithium polysulfide at the anode side upon charge, thereby leading to enhanced performance and prolonged cycle life [4,37]. Accordingly, we have lately reported a comparative study of glyme-based electrolytes for lithium-sulfur batteries, which suggested solutions using the short-chain diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME, $n = 2$) and dissolving 0.4 mol kg^{-1} LiNO_3 , in view of a beneficial combination of suitable thermal stability, low viscosity, high conductivity and interface stability leading to promising cell behavior [35]. Following this trend, we have optimized and thoroughly characterized in a subsequent work a DEGDME-LiTFSI solution containing 1 mol kg^{-1} of

LiNO₃, thereby demonstrating improved reversible capacity and cycling stability [38].

Herein, we further enhance the lithium-sulfur cell by employing a composite cathode formed by elemental sulfur hosted in a 3D, N-doped graphene (3DNG-S) matrix [39,40], and the electrolyte solution combining DEGDME solvent with LiTFSI and LiNO₃ salts both in the 1 mol kg⁻¹ concentration. Structure, morphology, composition, and surface functional groups of the 3DNG-S cathode are carefully studied. Upon characterization of the electrochemical stability, rate capability, energy density and safety content, in terms of electrolyte flammability, we suggest the novel Li-S cell as sustainable high-energy storage system benefiting from the synergistic properties of cathode and electrolyte.

4.2.2. Experimental

Preparation of 3D N-doped graphene–sulfur composite (3DNG-S)

Graphite oxide precursor (GO) was synthesized from flaky graphite powder by a modified Hummers method [41]. Briefly, 3 g of graphite powder (Merck), 70 ml of H₂SO₄ (98%, Panreac) and 1.5 g of NaNO₃ (Sigma Aldrich) were put into a 1000 ml graduated beaker and stirred continuously in ice bath for 20 min. Then, an amount of 9 g of potassium permanganate was slowly added, and the solution was stirred in ice bath to keep the temperature lower than 20 °C. Afterwards, the solution was stirred in water bath at 35–40 °C for 30 min, further promoting the oxidation of graphite (mesothermal reaction stage). A volume of 140 ml of deionized water was added, and the suspension was heated up to 95 °C for 15 min (hyperthermal reaction stage). At the end of the hyperthermal reaction stage, 500 ml of deionized water was added. Therefore, a volume of 15 ml of H₂O₂ solution in water (3%, Sigma Aldrich) was slowly added to the suspension to obtain a dark brown gel. The product was filtered, centrifuged, and washed with 250 ml of a 10% aqueous solution of HCl (37%, Panreac). Then, the gel was washed until neutral pH to obtain a GO suspension, which was dried at 60 °C into an oven for 12 h.

N-doped graphene was obtained via microwave-assisted exfoliation and reduction of GO by using urea as a nitrogen source. A volume of 40 ml of an aqueous suspension of GO (2 mg ml⁻¹) was

dispersed through ultrasonication for 1 h, and then added with 370 mg of urea [42]. The suspension was transferred into a 100 ml Teflon-lined autoclave and put into a microwave oven (Milestone flexiWAVE) at power of 350 W and temperature of 200 °C for 12 h [43]. The autoclave was naturally cooled to obtain a carbon monolith which was dipped into distilled water, filtered and washed several times to remove the residual salts, and freeze-dried (Telstar Lyo Quest, Mod. 85) to obtain the 3D N-doped graphene (3DNG) monolithic sponge. The synthesis pathway of the 3DNG from graphite is schematically described in Fig. 1.

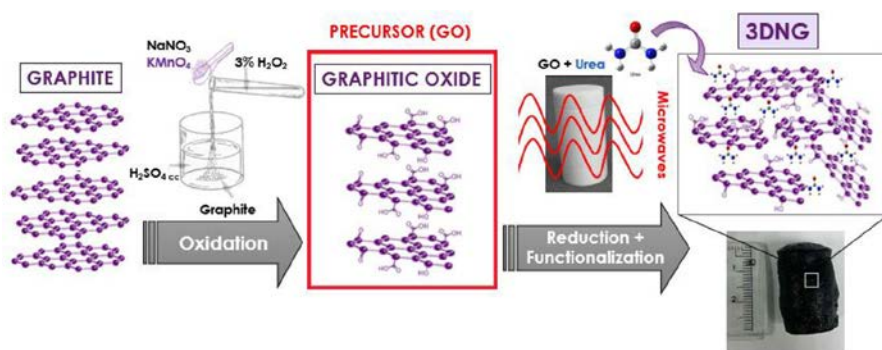


Fig. 1. Synthesis pathway of the 3DNG-S material, including a photograph of the 3DNG-S monolith after the microwave-assisted solvothermal treatment. See experimental section for samples' acronym.

3D N-doped graphene was mixed with 100 ml of deionized water and 10 ml of dry absolute ethanol (Panreac), and then sonicated for 30 min to get a dispersion. A quantity of 200 mg of sublimed sulfur (VWR Chemical) was added into 10 ml of anhydrous ethylenediamine (Sigma Aldrich) to form a sulfur-amine precursor solution, which was then drop-wisely added into the dispersion in 3

min under magnetic stirring [39]. The suspension was continuously stirred for 10 min, filtered, rinsed and dried at 50 °C to obtain the 3D N-doped graphene-sulfur (3DNG-S) composite.

Preparation of DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte

Diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME, anhydrous, (CH₃OCH₂CH₂)₂O, Sigma-Aldrich) was dried under molecular sieves (5 Å, Sigma-Aldrich) until the water content was below 10 ppm, as determined by 899 Karl Fischer Coulometer, Metrohm. Lithium bis (trifluoromethane)sulfonimide (LiTFSI, Sigma-Aldrich) and lithium nitrate (LiNO₃, Sigma-Aldrich) were dried under vacuum at 110 and 80 °C, respectively, for 3 days. The electrolyte was prepared by dissolving 1 mol of LiNO₃ and 1 mol of LiTFSI in 1 kg of DEGDME, and indicated by the acronym DEGDME-LiTFSI-LiNO₃.

A reference electrolyte formed following the same procedure, using as the solvents 1,3-dioxolane (DOL, anhydrous, C₃H₆O₂, Sigma-Aldrich), and 1,2-dimethoxyethane (DME, anhydrous, CH₃OCH₂CH₂OCH₃, Sigma-Aldrich) with 1:1 weight ratio was prepared and indicated with the acronym DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃. The electrolytes preparation was carried out in an argon-filled glove box with moisture and oxygen content lower than 1 ppm.

Materials characterization

XRD patterns were recorded with a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer using monochromatic Cu K_α radiation. The patterns were acquired within the 5–80° (2θ) range, using a step size of

0.015° and 0.1 s per step. Raman measurements were carried out with a Renishaw inVida Microscope equipped with a detector Renishaw CCD Camera (578 × 400) and a laser of 532 nm edge in line focus mode. The sulfur content was determined by thermogravimetric analysis with a Mettler Toledo-TGA/DSC under nitrogen atmosphere, heating the sample from 25 to 600 °C at 5 °C min⁻¹. Samples morphology was examined by a Zeiss EVO 40 and a Jeol JSM-7800F scanning electron microscopes (SEM). Energy dispersive X-ray spectra (EDS) were recorded through the microanalysis system of the latter microscope. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed through a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, using monochromatic Mg K_α radiation and a multichannel detector. All spectra were fitted to Gauss–Lorentz curves in order to better identify the different functional group in each material. Specific surface areas were determined with a Quantachrome Instruments Autosorb iQ/ASiQwin, using N₂ gas as adsorbate. Pore size distribution was calculated by the density functional theory (DFT) method applied to the adsorption branch of the isotherms.

Flammability tests were carried out on DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte and DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃ reference sample through direct contact with a butane flame, by changing the exposure time for the various samples of each electrolyte.

Cathode preparation, cell assembly and electrochemical characterization

The positive electrode was prepared by mixing the active material with a polymer binder (PVDF 6020, Solvay) and a conducting agent (Super P carbon, Timcal) according to the weight proportion of 80:10:10, and dispersing in agate mortar using a 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) solvent to form a dense, homogeneous slurry. The slurry was coated by doctor blade deposition on a gas diffusion layer (GDL ELAT LT1400) [44]. The electrode foil was dried for 3 h at 60 °C by using a hot-plate and cut into 14-mm disks (1.54 cm² geometric surface). Then, the electrode was dried under vacuum overnight at 45 °C. The active material loading was between 2.0 and 2.8 mg_s cm⁻².

Electrochemical measurements were performed using CR2032 coin-cells assembled inside an Ar-filled glovebox (MBraun, oxygen and moisture content lower than 1 ppm). A polyethylene membrane (Celgard) separator was used for all the electrochemical tests except the conductivity measurements. The ionic conductivities of DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte and DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃ reference were measured at room temperature by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on symmetrical stainless steel/stainless steel (SS/SS) cells employing a Teflon ring as the separator to fix the cell constant (4.0×10^{-2} cm⁻¹). EIS was carried out by applying an alternate voltage signal of 10 mV amplitude within the 500–1 kHz frequency range. Further EIS measurements were also performed on two symmetrical Li/ Li cells using DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte and DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃

reference, respectively, by applying an alternate voltage signal of 10 mV amplitude within the 500 kHz–1 Hz frequency range.

Li/DEGDME-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cells were assembled and studied by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic cycling. CV was performed at a scan rate of 0.1 mV s⁻¹ within the 1.8–2.8 V range. Impedance spectra were recorded at the open circuit voltage (OCV) condition, after 6 and after 12 CV cycles, by applying an alternate voltage signal of 10 mV amplitude within the 500 kHz–0.1 Hz frequency range. CV and EIS were carried out through a VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR, AMETEK) analyzer. Galvanostatic cycling tests were carried within the 1.9–2.8 V range with a MACCOR series 4000 battery test system. Rate capability tests were performed at C/10, C/8, C/5, C/3 and C/2 rates (1C = 1675 mA g_s⁻¹). Cycling tests were also performed at constant currents of C/5, C/3, and C/2 rates over 100 cycles with a previous activation at a C/20 rate (first cycle). Both specific capacity and current rate are referred to the sulfur mass in the positive electrode.

All the electrochemical tests were performed at room temperature (25 °C).

4.2.3. Results and Discussion

Important characteristics allowing the application of a carbon material in lithium-sulfur cell are represented by the high surface area, and the presence of a suitable porosity for efficiently hosting sulfur and increasing the electrode conductivity. Fig. 2a shows N₂-adsorption/ desorption isotherms of GO and 3DNG, both attributed to the IV type of the BDDT classification. The figure reveals a hysteresis loop typical of mesoporous materials with similar shape for 3DNG and GO, and a remarkably different surface area and pore volume for the two samples.

The estimated surface area and pore volume by BET method are 369 m² g⁻¹ and 0.36 cm³ g⁻¹ for 3DNG, and 56 m² g⁻¹ and 0.06 cm³ g⁻¹ for GO, respectively, thus indicating an increase of the two parameters by more than 6 times due to the microwave-assisted exfoliation and reduction. DFT model has been applied to calculate the pore size distribution of 3DNG as shown in Fig. 2a inset, which reveals three peaks ranging from 1.6 nm to 3.9 nm suggesting an interconnected pore system formed by micro and mesopores, while peaks in the pore size distribution of GO were hardly discernible (data not shown). Such a porous structure of 3DNG is expected to provide suitable sites for hosting sulfur. However, minor sulfur amount may be deposited outside the pores as evidenced by literature papers [45,46]. Further information on structure and composition of 3DNG is provided by coupling Raman and X-ray photoelectron spectroscopies (XPS). Fig. 2b reports the

comparison of the Raman spectra of bare graphite, GO and 3DNG samples. Graphite spectrum reveals the typical response, characterized by the G peak at 1590 cm^{-1} , ascribed to the stretching of sp^2 carbon bonds in both rings and chains, the 2D peak at $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, and a small D peak at about 1340 cm^{-1} attributed to the breathing modes of sp^2 atoms in rings activated by the presence of defects [47,48]. The conversion of graphite into GO and 3DNG leads to a remarkable reduction of the 2D and G bands, as well as to a significant increase of the D band. Therefore, XPS of GO and 3DNG reveals high ratio between D and G bands (I_D/I_G), which suggests formation of further defects due to the chemical treatment, subsequent exfoliation and reduction processes undergone by graphite [48]. Further differences between GO and 3DNG are observed by comparing the XPS responses reported in Fig. 2c. The XPS of GO shows two peaks, at 284.8 and 530.6 eV, attributed to C1s and O1s, respectively, while the one of 3DNG indicates the presence of a further peak at 399.6 eV attributed to N1s signal, hence confirming the actual inclusion of nitrogen in the carbonaceous material (3DNG) by the adopted synthetic pathway. The C1s peak of GO, magnified in Fig. 2d, has been fitted by four components centered at 284.8, 286.7, 288.0, and 289.0 eV, which are attributed to the C=C/C-C in aromatic rings, C-O alkoxy/epoxy, C=O, and O-C=O groups, respectively [49], being dominant the C-O signal as expected.

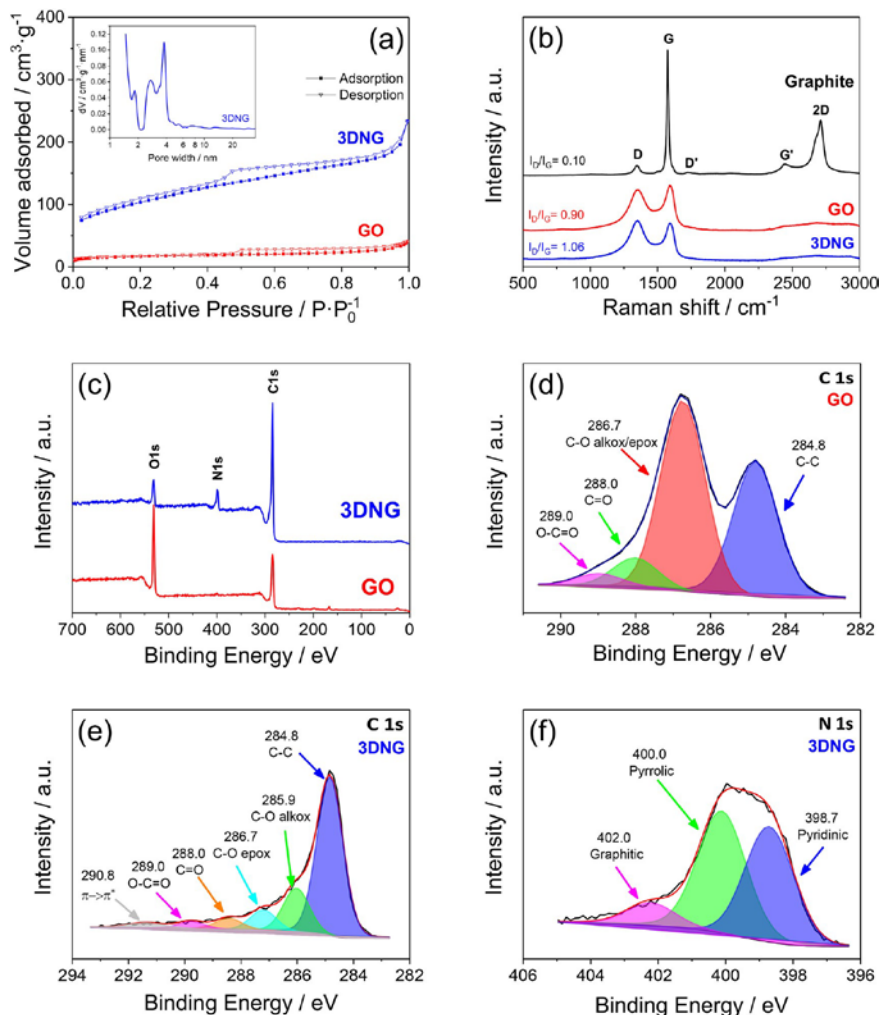


Fig. 2. (a) N_2 adsorption/desorption isotherms of GO and 3DNG samples; figure inset: pore size distribution calculated by the DFT model applied to 3DNG. (b) Raman spectra of graphite, GO and 3DNG. (c) XPS response of GO and 3DNG. (d) XPS response for the C 1s photoemission peak of GO. (e, f) XPS for the (e) C 1s photoemission peak and (f) N 1s photoemission peak of 3DNG sample. See experimental section for samples' acronym.

The 3DNG material shows a rather different C1s spectrum (Fig. 2e), characterized by a strong C=C/C–C contribution with respect to the other components, and by the presence of single

alkoxy and epoxy components as well as a very weak peak around 290.8 eV, assigned to a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition [50]. Accordingly, Table 1 compares the percent contribution of the C=C/C–C in aromatic rings, C–O alkoxy/epoxy, C=O and O–C=O groups as well as the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition to the C1s photoemission peak of GO and 3DNG. Therefore XPS evidences the remarkable effect on the surface functional groups of the solvothermal treatment, mostly leading to reduction. The N1s spectrum of 3DNG (Fig. 2f) has been fitted by three components with binding energies of 398.7, 400.0 and 402.0 eV, corresponding to pyridinic, pyrrolic and graphitic N, respectively [51]. The first two are the predominant forms, with contribution of 42.99 and 48.06%, respectively, whereas the graphitic form only represents the 8.96%.

Table 1. Percent contribution of the six components used in the fitting of the C1s photoemission peak of GO and 3DNG samples (see Fig. 2c–e and the related discussion).

Sample	C=C/C–C 284.8 eV	C–O alkoxy 285.9 eV	C–O epoxy 286.7 eV	C=O carbonil 288.0 eV	C–O carboxyl 289.0 eV	$\pi \rightarrow \pi^*$ 290.8 eV
GO	38.12%	–	50.97%	7.69%	3.22%	–
3DNG	63.21%	17.43%	8.14%	4.95%	3.13%	3.14%

The presence of functional groups involving pyridinic and pyrrolic nitrogen shown by XPS for the 3DNG sample is considered very advantageous characteristic, suitable for adsorbing lithium polysulfide [52] and enhancing the electrochemical characteristics of Li-S battery. Thus, the herein proposed 3DNG material has been

impregnated with sulfur to form a 3-dimensional N-doped graphene-sulfur composite (3DNG-S). Fig. 3a shows the XRD patterns of pristine 3DNG and 3DNG-S composite. The characteristic peak of GO occurring at about 11° (2θ) [53] is absent in the 3DNG pattern, thus suggesting exfoliation and reduction of GO during the solvothermal treatment. The resulting carbon matrix has a partially graphitic character, as revealed by the broad peak at 26° (2θ) related to the (002) diffraction of graphite, and shows a weak peak at about 44° (2θ), assigned to either (100) or (101) diffractions of graphene nanosheets [54]. The significant broadening of the peaks indicates a high disorder in the stacking of graphene nanosheets. On the other hand, the 3DNG-S composite exhibits well-defined peaks attributed to the orthorhombic sulfur (PDF # 85-0799), and a small shoulder between 20° and 30° (2θ) related to the 3DNG hosting framework. In particular, TGA suggests a sulfur mass loading in the composite of about 70%, revealed by a weight loss due to S evaporation observed in the $200\text{--}350^\circ\text{C}$ range (Fig. 2b, and the related inset showing the differential curve). Actually, the increase of sulfur loading represents a challenging goal for the development of lithium-sulfur cells able to ensure both high energy and relevant power. A recent work reported a similar composite cathode with a sulfur loading of 60 wt%, leading to a maximum S content of 4.0 mg cm^{-2} over the electrode geometric surface [55]. Furthermore, sulfur loadings of 60 and 66 wt% have been achieved using activated ordered mesoporous carbon and flower-like 3D carbon matrixes, respectively [15,36], while a reasonable S content of 4.0 mg cm^{-2}

and good performance have been recently reported for a carbon nanotube-sulfur electrode containing 60 wt% of sulfur [38]. On the other hand, further increase of sulfur loading and energy density may be possibly achieved by limiting negative effects on the electrode conductivity and cell polarization, as well as by adopting new strategies, such as the use of polysulfide containing electrolyte solutions [32].

The morphology of GO, 3DNG and 3DNG-S was examined by SEM (Fig. 3c–f). The smooth and thick flakes of pristine GO (Fig. 3c) turn into randomly crumpled sheets (Fig. 3 d, e) due exfoliation and layer assembly induced by the solvothermal process. Furthermore, panels f–j of Fig. 3 reveal a homogeneous distribution of C, O, S, and N over the disordered graphene array of 3DNG-S, as suggested by comparison of SEM image (panel f) and EDS maps (panels g–j). The TEM images at several magnifications, reported in panels k–p of Fig. 3, clearly show the remarkably different morphology of 3DNG (panels k–m) and 3DNG-S (panels n–p). Indeed, the single graphene sheets arranged into a 3D network in 3DNG (see panels k–m) are homogeneously covered and infiltrated by sulfur to form a smooth agglomerate in 3DNG-S (see panels n–p). Such an interconnected network is expected to ensure an efficient electron and ion transport through the composite, thereby leading to fast electrode charge transfer [25].

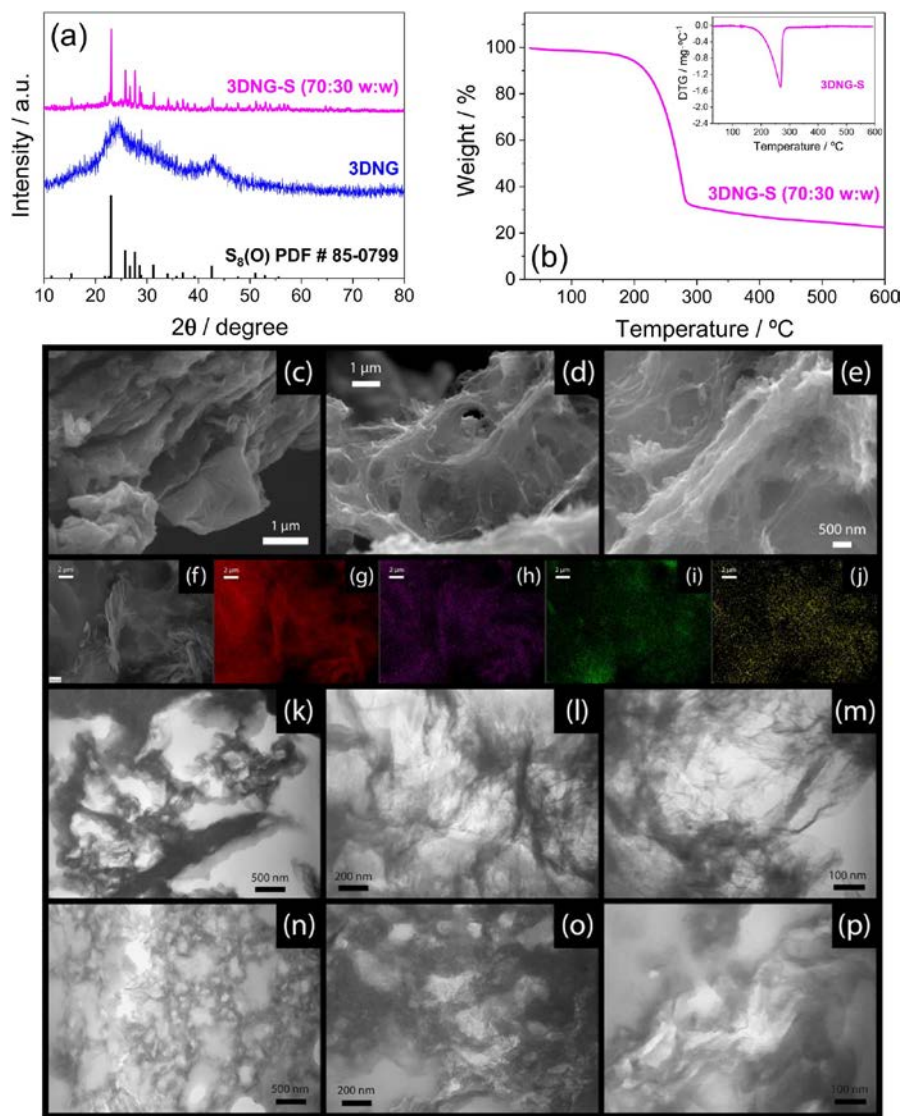


Fig. 3. (a) XRD patterns of the 3DNG and 3DNG-S samples; reference data sheet of crystalline S (PDF # 85–0799). (b) TGA trace of 3DNG-S composite under a N₂ flow upon heating at 5 °C min⁻¹; DTG curve in figure inset. (c-l) Electron microscopy analysis of the samples. In detail: (c-e) SEM images of (c) GO and (d, e) 3DNG; (f) SEM image and (g-j) related SEM-EDS elemental maps of (g) C, (h) O, (i) S and (j) N for the 3DNG-S composite; (k-p) TEM images at several magnifications of (k-m) 3DNG and (n-p) 3DNG-S. See experimental section for samples' acronym.

As above mentioned, literature works have demonstrated that nitrogen-doping can decrease the polysulfides dissolution into the electrolyte [4], thus improving the cathode performance. However, such an optimized material may be not sufficient for achieving high performances in a lithium sulfur cell which requires a suitable electrolyte, to form a stable and uniform SEI on the lithium-metal electrode, and prevent possible polysulfide shuttle [4]. Solutions of lithium salt (e.g., LiTFSI) in DOL and DME solvents, added by LiNO₃ as the film forming agent, have been widely proposed and studied in literature as the most suitable electrolyte media for Li/S cell. However, the volatility of these solvents causes relevant flammability of the electrolyte, thus posing some safety concern [56]. Therefore, we have selected herein an alternative, diglyme-based electrolyte, namely DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ [38], which has suitable electrochemical features for application in Li/S, such as comparable conductivity and interface resistance with respect to DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃, while a relevantly lower flammability as will be demonstrated hereafter. The composition in terms of chemical nature of the species and lithium salt concentration may actually affect electrolyte characteristics and cell performances. Accordingly, the LiTFSI concentration in ether-based solutions may modify the electrolyte decomposition pathways over the anode surface upon SEI formation and alter the Li⁺ solvation shell, with possible effects on the cell behavior [57]. In particular, high LiTFSI concentration and LiNO₃ addition may weaken the Li⁺-solvent interactions [58]. Furthermore, the increase of salt

concentration is expected to decrease the electrolyte flammability, although it may raise the viscosity and possibly lower the conductivity [59]. Herein, we have used DEGDME dissolving 1 mol kg⁻¹ of LiTFSI and 1 mol kg⁻¹ of LiNO₃ as electrolyte solution favorably combining high conductivity, moderate flammability, and suitable electrode interface.

Fig. 4 reports the Nyquist plots of EIS at room temperature for comparing the conductivity (panel a) and the interface resistance (panel b), as well as the flammability (panels c–f) of DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte and DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃ reference solution. The Nyquist plots of the two electrolytes in symmetrical blocking electrode cells, reported in Fig. 4a, show slightly higher resistance of the diglyme-based electrolyte with respect to the reference (see corresponding equivalent circuit in inset), thus lower value of the conductivity, which is calculated to be of $4.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ and $7.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, respectively. Furthermore, the impedance responses in symmetrical Li/Li cells reported in Fig. 4b suggest a suitable, lowly resistive Li/electrolyte interface for both electrolytes, characterized by high-frequency and a middle frequency semi-circles, which have been analyzed by NLLS fit [60] using the equivalent circuit shown in Fig. 4b inset. Despite the significant role of the electrolyte composition in determining the EIS response, we may reasonably attribute the high-frequency semicircle to the SEI at the electrode surface [61], while the middle-low-frequency spectrum either to charge transfer or to diffusion

processes [62], mostly depending on the frequency. Accordingly, considering the semicircles with frequency ranging from 500 kHz to about 100 Hz we have calculated SEI resistance values (R_{i1}) of $86 \pm 2 \Omega$ and $62 \pm 2 \Omega$ for DEGDM-LiTFSI-LiNO₃ and DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃, respectively. Furthermore, semicircles with frequency ranging from about 100 Hz to 1 Hz were attributed to the charge transfer process at the electrode/electrolyte interphase, with resistance of values (R_{i2}) of $100 \pm 10 \Omega$ and $71 \pm 7 \Omega$ for DEGDM-LiTFSI-LiNO₃ and DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃, respectively. Flammability tests have been carried out on both electrolytes (Fig. 4c–f), by exposing the samples to a butane flame. Fig. 4c reveals that DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃ directly ignites by exposure to flame with an immediate fire evolution, while DEGDM-LiTFSI-LiNO₃ does not show any sign of fire under the same condition (Fig. 4d).

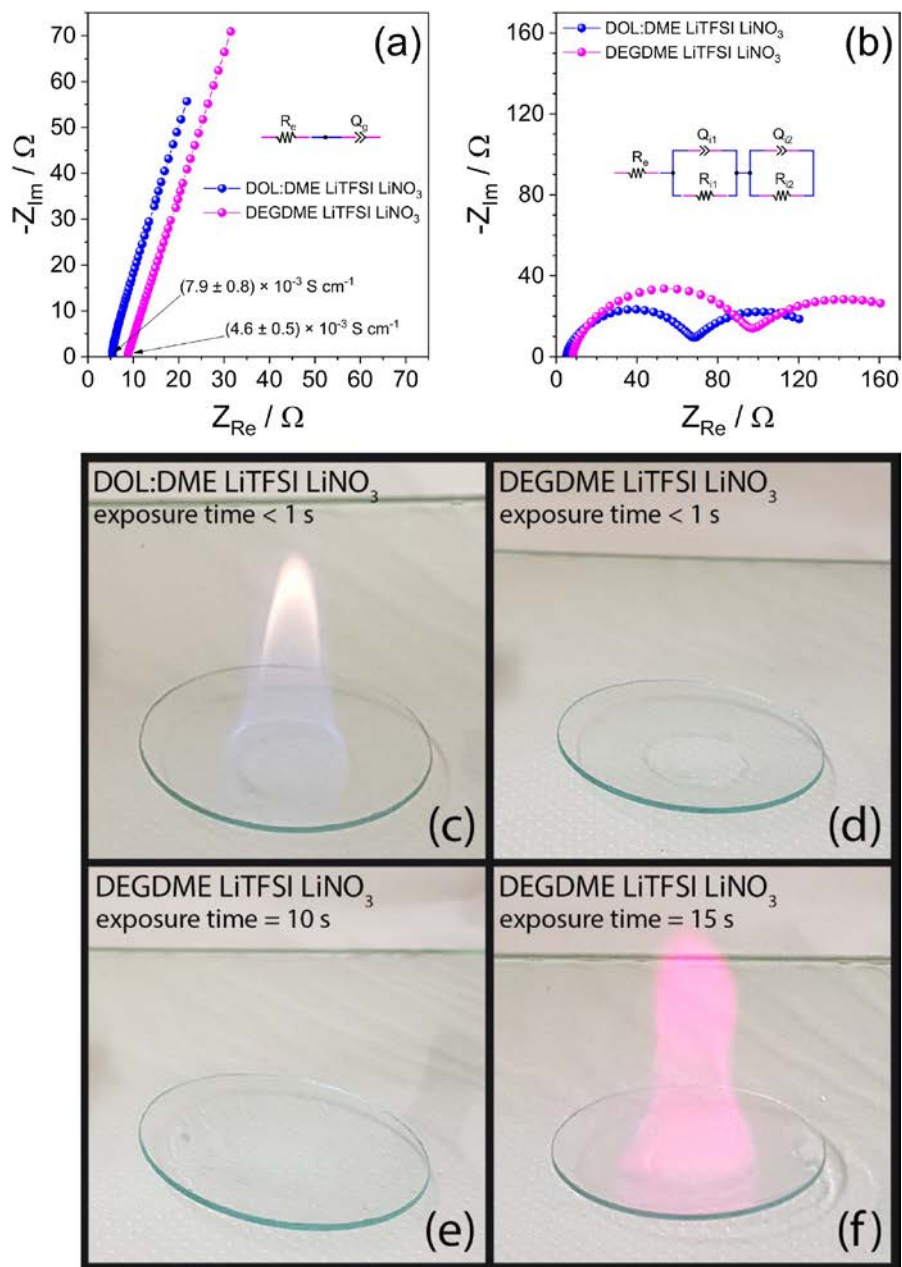


Fig. 4. (a, b) Impedance spectra of symmetrical (a) SS/SS and (b) Li/Li cells using DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte and DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃ reference solution; equivalent circuits used for NLLS fit [60] of the spectra are reported in inset; ionic conductivities are calculated by taking the EIS responses of panel a (see the experimental for further details). (c-f)

Flammability tests of (c) DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃ reference and (d-f) DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte through direct exposure to a butane flame. In detail: (c) flame evolution in DOL:DME-LiTFSI-LiNO₃ after exposure time < 1 s (direct ignition); (d, e) absence of flame in DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ after (d) exposure time < 1s and (e) exposure time = 10 s; (f) flame evolution in DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ after exposure time = 15 s. See experimental section for samples' acronym.

The absence of fire evolution and direct ignition of the diglyme-based electrolyte was already observed by our group in a previous work and confirmed herein by adopting the same experimental setup [38]. In this work we have further increased the exposure time to check electrolyte ignition limit which is determined by its vapor pressure within the adopted condition. Accordingly, Fig. 4e shows the absence of fire evolution by exposure of the DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte to flame prolonged to 10 s, while only after 15 s of exposure the electrolyte reveals fire evolution with a red-pink flame related to the optical emission of Li⁺, thus suggesting the evaporation of the solvent (Fig. 4f). The relevant stability and low flammability of the DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ as well as its high conductivity and low interface resistance suggest its full applicability in Li/S battery.

The 3DNG-S composite cathode has been therefore studied in the DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte by CV, as reported in Fig. 5a. The figure reveals two reduction peaks occurring at about 2.4 V and 1.9 V upon the first reduction scan, associated with the S conversion to long-chain (Li₂S_x, 6 ≤ x ≤ 8) and short-chain Li₂S₂/Li₂S (Li₂S_x, 1 ≤ x ≤ 4) lithium polysulfides, respectively [38,55]. Upon the

subsequent oxidation, a broad signal consisting of two overlapping peaks of different intensity occurs from 2.2 V to 2.6 V. The current peaks are positioned at 2.4 V and at 2.5 V, respectively, and are attributed to the conversion of lithium sulfide to soluble lithium polysulfides and to sulfur [63]. During subsequent cycles the potential of the oxidation peaks hardly varies, while that of the cathodic peaks shift to a higher value, that is, 2.43 V and 1.95 V, with consequent decrease of the cell polarization, thus suggesting a well reversible process and the formation of a stable and lowly resistive interphase [38,55]. The decreasing trend of the electrode/electrolyte interphase resistances upon cycling is confirmed by EIS measurements recorded at the OCV, after 6 and 12 voltammetry cycles. The related Nyquist plots (Fig. 5b–d) have been analyzed by NLLS method [60] using the equivalent circuits reported in figure insets. The spectra reveal the contribution of various cell features reflected into sub-circuits arranged in series, i.e., the high-frequency ohmic electrolyte resistance (R_e), parallel arrays of high-middle-frequency interphase resistances ($R_{i,n}$, with $n = 1, 2, 3$) and pseudo-capacitances ($Q_{i,n}$ with $n = 1, 2, 3$), and a low-frequency pseudo-capacitance accounting for either semi-infinite Li^+ diffusion or capacitive behavior of the cell [64–66]. Table 2 reports the interphase resistance values calculated by NLLS fit [60] and the related χ^2 , which is below 1×10^{-3} for all the analyses.

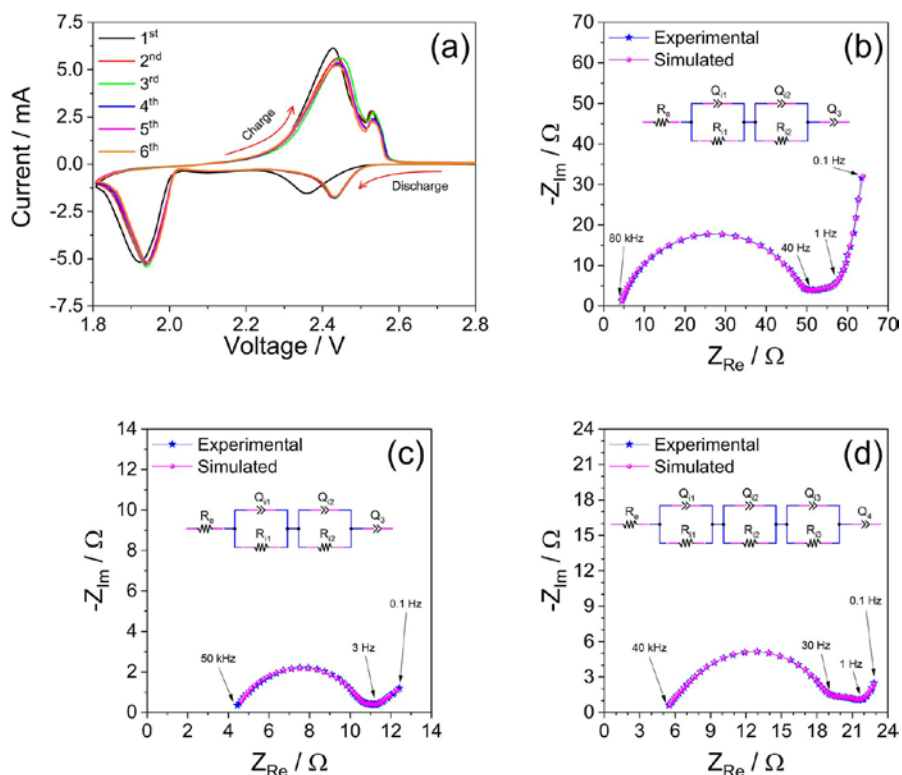


Fig. 5. (a) Cyclic voltammety of Li/DEGDME-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell at a scan rate of 0.1 mV s⁻¹. (b-d) Impedance spectra of the cell (b) at the OCV, (c) after 6 and (d) after 12 voltammety cycles; equivalent circuits used for NLLS fit [60] of the spectra are reported in inset. See experimental section for samples' acronym.

Moreover, panels b, c, and d of Fig. 5 indicate good agreement between simulated and experimental data, thus further confirming the accuracy of the NLLS analysis. The modeled sub-circuits reflect the contribution of both anode and cathode sides due to the two-electrode cell configuration adopted for the study, thereby providing useful information about the electrochemical stability of the DEGDME-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte towards lithium metal and 3DNG-S electrode. Accordingly, EIS

reveals a significant decrease of the overall electrode/electrolyte interphase resistances upon cycling, from about $55 \pm 4 \Omega$ at the OCV to $6.6 \pm 0.2 \Omega$ after 6 cycles; then, the resistance slightly increases to $16.4 \pm 0.8 \Omega$ after 12 cycles (corresponding CV profiles not shown).

Table 2. Results of NLLS analyses [60] performed on the impedance spectra of Fig. 4b–d, recorded upon cyclic voltammetry of the Li/DEGDME-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell at the OCV, after 6 and after 12 cycles. In detail: employed equivalent circuit, interphase resistance and χ^2 value of the fit. See experimental section for samples' acronym.

Cell condition	Circuit	R _{i1} / Ω	R _{i2} / Ω	R _{i3} / Ω	χ^2
OCV	R _e (R _{i,1} Q _{i,1})(R _{i,2} Q _{i,2})Q ₃	44.9 ± 1.0	10 ± 3	-	4.7 × 10 ⁻⁴
After 6 cycles	R _e (R _{i,1} Q _{i,1})(R _{i,2} Q _{i,2})Q ₃	6.29 ± 0.06	0.27 ± 0.14	-	4.6 × 10 ⁻⁵
After 12 cycles	R _e (R _{i,1} Q _{i,1})(R _{i,2} Q _{i,2})(R _{i,3} Q _{i,3})Q ₃	1.1 ± 0.2	12.4 ± 0.3	2.9 ± 0.3	1.6 × 10 ⁻⁵

The remarkable decrease of the cell impedance well justifies the decrease of the cell polarization observed by CV, and suggests a pre-cycling of the cell as suitable activation step for achieving high performances [38]. Furthermore, the low electrode/electrolyte impedance observed by the EIS tests, the complete overlapping of CV profiles after the first cycle, and the absence of relevant decay indicate for the Li/ DEGDME-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell a reversible process with enhanced stability and fast charge transfer. As above mentioned, these optimized electrochemical characteristics are herein attributed to the enhanced structure and morphology of

3DNG-S electrode, as well as to suitably high conductivity and film forming ability of the electrolyte.

The Li/DEGDME-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell is then studied by galvanostatic cycling at several currents, with the aim of evaluating the suitability of the system for energy storage. The rate capability test, performed with currents ranging from C/10 to C/2 (1C = 1675 mAh g_S⁻¹), is reported in Fig. 6 in terms of voltage profiles (panel a) and cycling trend (panel b). The cell voltage evolves by the two plateaus expected for the Li/S conversion process during galvanostatic charge and discharge, as already observed by CV tests (compare Fig. 6a with Fig. 5a), with relatively low cell polarization increasing from 0.15 V at C/10 to 0.26 V at C/2. Furthermore, the cycling response of Fig. 6b shows that the cell delivers a reversible capacity of about 1400, 1300, 1190, 1100 and 1050 mAh g_S⁻¹ at current rates of C/10, C/8, C/5, C/3, and C/2, and recovers a discharge capacity of about 1300 mAh g_S⁻¹ when the C-rate is lowered back to C/10 after the 25th cycle.

The Li/DEGDME-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell has been studied by prolonged cycling at constant currents of C/5, C/3 and C/2 (Fig. 6c, d) after a first-cycle activation cycle performed at C/20. Fig. 6c shows the voltage profiles of the 1st, 2nd, 5th, 10th, 50th and 100th cycles of the cells, while Fig. 6d reports the corresponding cycling trend. The cells exhibit discharge capacity of about 1050 mAh g_S⁻¹ at C/5 and C/3 rates, and 977 mAh g_S⁻¹ at C/2, a relevant retention of the voltage profile (Fig. 6c), and a Coulombic

efficiency approaching 100% (Fig. 6d). After 100 cycles all the cells remarkably evidence a capacity retention higher than 95%, which well confirms the enhanced electrode electrolyte interphase above discussed.

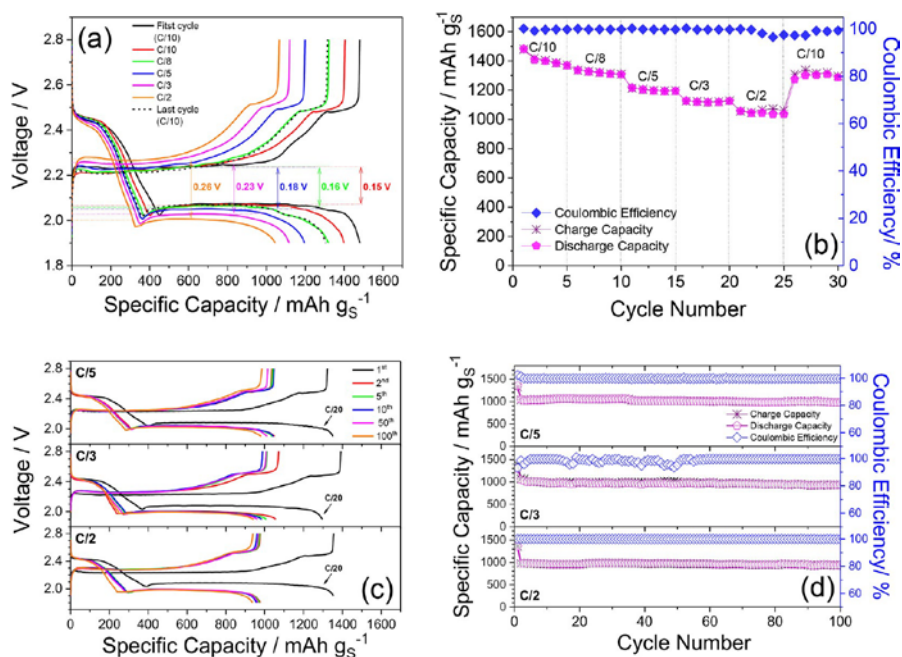


Fig. 6. (a, b) Rate capability test in terms of (a) voltage profile and (b) galvanostatic cycling behavior performed at C/10, C/8, C/5, C/3 and C/2 rates for the Li/ DEGDME-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell. (c, d) Galvanostatic tests at C/5, C/3 and C/2 in terms of (c) voltage profiles and (d) cycling behavior. Voltage range: 1.9–2.8 V. 1C = 1675 mA g⁻¹. See experimental section for samples' acronym.

4.2.4. Conclusions

A nitrogen-doped carbon material consisting of three-dimensional graphene array (3DNG) was prepared by simple microwave-assisted solvothermal pathway and used for homogeneously hosting crystalline sulfur and achieving a composite

cathode (3DNG-S) suitable for application in high performance lithium battery. Raman, XPS, TGA, SEM and TEM analyses indicated a cathode formed by a N-functionalized carbon matrix with low graphitic character and micro- and mesoporosity, which hosts large amount of crystalline sulfur, i.e., the 70 wt% of the composite. The resulting 3DNG-S composite was studied in lithium-metal cell with the DEGDM-E-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte solution. The diglyme electrolyte showed high conductivity (above 10⁻³ S cm⁻¹) and suitable electrode/electrolyte interface, revealed by electrochemical impedance spectroscopy, as well as remarkably low flammability compared to a reference electrolyte based on DOL and DME solvents. The complete overlapping of the voltammetry profiles and the low electrode/electrolyte impedance observed during CV tests suggested for the Li/DEGDM-E-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell a reversible process with enhanced stability and fast charge transfer upon the redox process. The Li/DEGDM-E-LiTFSI-LiNO₃/3DNG-S cell exhibited a very stable specific capacity of about 1000 mAh g_s⁻¹ with Coulombic efficiency approaching 100% within the C/5 – C/2 current range (1C = 1675 mAh g_s⁻¹), a capacity retention higher than 95%, and an excellent rate capability with maximum capacity of 1400 mAh g_s⁻¹. Such an electrochemical performance, which is characteristic of batteries based on N-doped graphene synthesized from GO [67–77], is enhanced in this work by further improving the electrode structure and morphology as well as by adoptin the DEGDM-E-LiTFSI-LiNO₃ electrolyte. Accordingly, the calculated energy density for the Li/DEGDM-E-LiTFSI-LiNO₃/

3DNG-S battery approaches 3000 Wh kg^{-1} with respect to the sulfur mass, which may lead to a practical energy density at C/2 rate of about 700 Wh kg^{-1} , estimated considering a correction factor of 1/3 that takes into account the contribution of anode, electrolyte and inactive components of typical cells [78]. These performances are considered well suitable for high and efficient energy-storage applications.

4.2.5. References

- [1] D. Larcher, J.-M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, U.S. Geological Survey, Nat. Chem. 7 (2014) 19–29, <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2085>.
- [2] P. Poizot, F. Dolhem, Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 2003, <http://dx.doi.org/10.1039/c0ee00731e>.
- [3] D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun, Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations, Green Chem. 19 (2017) 3442–3467, <http://dx.doi.org/10.1039/C7GC01328K>.
- [4] L. Carbone, S.G. Greenbaum, J. Hassoun, Lithium sulfur and lithium oxygen batteries: new frontiers of sustainable energy storage, Sustain. Energy Fuel. 1 (2017) 228–247, <http://dx.doi.org/10.1039/C6SE00124F>.
- [5] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage, Nat. Mater. 11 (2012) 19–29, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3191>.
- [6] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, Nanostructured sulfur cathodes, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3018, <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35256g>.
- [7] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: status, prospects and future, J. Power Sources 195 (2010) 2419–2430, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- [8] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su, Rechargeable lithium–sulfur batteries, Chem. Rev. 114 (2014) 11751–11787, <http://dx.doi.org/10.1021/cr500062v>.
- [9] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.-W. Wang, H.-M. Cheng, F. Li, More reliable lithium-sulfur batteries: status, solutions and prospects, Adv. Mater. 29 (2017) 1606823, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201606823>.

- [10] C. Zhang, H. Bin Wu, C. Yuan, Z. Guo, X.W. Lou, Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 9592–9595, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201205292>.
- [11] J. Hassoun, M. Agostini, A. Latini, S. Panero, Y.-K. Sun, B. Scrosati, Nickel-layer protected, carbon-coated sulfur electrode for lithium battery, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012), <http://dx.doi.org/10.1149/2.039204jes> A390.
- [12] J. Kim, D.J. Lee, H.G. Jung, Y.K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, An advanced lithium-sulfur battery, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1076–1080, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201200689>.
- [13] M. Agostini, J. Hassoun, A lithium-ion sulfur battery using a polymer, polysulfide-added membrane, *Sci. Rep.* 5 (2015) 7591, <http://dx.doi.org/10.1038/srep07591>.
- [14] L. Carbone, J. Peng, M. Agostini, M. Gobet, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun, Carbon composites for a high-energy lithium-sulfur battery with a glyme-based electrolyte, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 209–215, <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201600586>.
- [15] N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Agostini, J. Hassoun, Lithium battery using sulfur infiltrated in three-dimensional flower-like hierarchical porous carbon electrode, *Mater. Chem. Phys.* 180 (2016) 82–88, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.05.044>.
- [16] J. Guo, J. Zhang, F. Jiang, S. Zhao, Q. Su, G. Du, Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium-sulfur batteries, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 853–860, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.077>.
- [17] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, J. Canales-Vázquez, Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizers for lithium-sulfur cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 17332–17340, <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP02829E>.
- [18] H. Kim, H.-D. Lim, J. Kim, K. Kang, Graphene for advanced Li/S and Li/air batteries, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 33–47, <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA12522J>.
- [19] X. Yang, L. Zhang, F. Zhang, Y. Huang, Y. Chen, Sulfur-infiltrated graphene-based layered porous carbon cathodes for high-performance lithium-sulfur batteries, *ACS Nano* 8 (2014) 5208–5215, <http://dx.doi.org/10.1021/nn501284q>.
- [20] H.M. Kim, H.-H. Sun, I. Belharouak, A. Manthiram, Y.-K. Sun, An alternative approach to enhance the performance of high sulfur-loading electrodes for Li-S batteries, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 136–141, <http://dx.doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00104>.
- [21] M. Li, Y. Wan, J.K. Huang, A.H. Assen, C.E. Hsiung, H. Jiang, Y. Han, M. Eddaoudi,

- Z. Lai, J. Ming, L.J. Li, Metal-organic framework-based separators for enhancing Li-S battery stability: mechanism of mitigating polysulfide diffusion, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 2362–2367, <http://dx.doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00692>.
- [22] J. Ming, M. Li, P. Kumar, L.J. Li, Multilayer approach for advanced hybrid lithium battery, *ACS Nano* 10 (2016) 6037–6044, <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b01626>.
- [23] W. Wahyudi, Z. Cao, P. Kumar, M. Li, Y. Wu, M.N. Hedhili, T.D. Anthopoulos, L. Cavallo, L. Li, J. Ming, Phase inversion strategy to flexible freestanding Electrode :: critical coupling of binders and electrolytes for high performance Li – S battery, *Adv. Funct. Mater.* 1802244 (2018) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201802244>.
- [24] H. Gao, H. Duan, 2D and 3D graphene materials: preparation and bioelectrochemical applications, *Biosens. Bioelectron.* 65 (2015) 404–419, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.10.067>.
- [25] S. Lu, Y. Chen, X. Wu, Z. Wang, Y. Li, Three-dimensional sulfur/graphene multi- functional hybrid sponges for lithium-sulfur batteries with large areal mass loading, *Sci. Rep.* 4 (2015) 4629, <http://dx.doi.org/10.1038/srep04629>.
- [26] G. Zhou, L. Li, C. Ma, S. Wang, Y. Shi, N. Koratkar, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries, *Nanomater. Energy* 11 (2015) 356–365, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.025>.
- [27] A. Schneider, J. Janek, T. Brezesinski, Improving the capacity of lithium–sulfur batteries by tailoring the polysulfide adsorption efficiency of hierarchical oxygen/ nitrogen-functionalized carbon host materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 8349–8355, <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP08865A>.
- [28] J. Song, M.L. Gordin, T. Xu, S. Chen, Z. Yu, H. Sohn, J. Lu, Y. Ren, Y. Duan, D. Wang, Strong lithium polysulfide chemisorption on electroactive sites of nitrogen-doped carbon composites for high-performance lithium-sulfur battery cathodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 4325–4329, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201411109>.
- [29] T. Van Khai, H.G. Na, D.S. Kwak, Y.J. Kwon, H. Ham, K.B. Shim, H.W. Kim, Significant enhancement of blue emission and electrical conductivity of N-doped graphene, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17992, <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm33194b>.
- [30] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Recent advances in electrolytes for lithium-sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500117, <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201500117>.
- [31] M. Agostini, D.-J. Lee, B. Scrosati, Y.K. Sun, J. Hassoun, Characteristics of Li₂S₈- tetraglyme catholyte in a semi-liquid lithium–sulfur battery, *J. Power Sources* 265 (2014) 14–19, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.074>.

- [32] S.-K.K. Lee, S.-M.M. Oh, E. Park, B. Scrosati, J. Hassoun, M.-S.S. Park, Y.-J.J. Kim, H. Kim, I. Belharouak, Y.-K.K. Sun, Highly cyclable lithium–sulfur batteries with a dual-type sulfur cathode and a lithiated Si/SiO_x nanosphere anode, *Nano Lett.* 15 (2015) 2863–2868, <http://dx.doi.org/10.1021/nl504460s>.
- [33] M. Agostini, B. Scrosati, J. Hassoun, An advanced lithium-ion sulfur battery for high energy storage, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500481, <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201500481>.
- [34] S.-H. Chung, C.-H. Chang, A. Manthiram, A core–shell electrode for dynamically and statically stable Li–S battery chemistry, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3188–3200, <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE01280A>.
- [35] L. Carbone, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun, Comparative study of ether-based electrolytes for application in lithium-sulfur battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 13859–13865, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b02160>.
- [36] N. Moreno, M. Agostini, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, A long-life lithium ion sulfur battery exploiting high performance electrodes, *Chem. Commun.* 51 (2015) 14540–14542, <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC05162B>.
- [37] W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang, Y. Cui, The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7436, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8436>.
- [38] L. Carbone, T. Coneglian, M. Gobet, S. Munoz, M. Devany, S. Greenbaum, J. Hassoun, A simple approach for making a viable, safe, and high-performances lithium-sulfur battery, *J. Power Sources* 377 (2018) 26–35, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.079>.
- [39] H. Chen, C. Wang, W. Dong, W. Lu, Z. Du, L. Chen, Monodispersed sulfur nano- particles for lithium–sulfur batteries with theoretical performance, *Nano Lett.* 15 (2015) 798–802, <http://dx.doi.org/10.1021/nl504963e>.
- [40] C. Wang, H. Chen, W. Dong, J. Ge, W. Lu, X. Wu, L. Guo, L. Chen, Sulfur–amine chemistry-based synthesis of multi-walled carbon nanotube–sulfur composites for high performance Li–S batteries, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1202–1204, <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC47223J>.
- [41] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958), <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017> 1339–1339.
- [42] G. Zhou, E. Paek, G.S. Hwang, A. Manthiram, Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7760, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8760>.
- [43] F.S. Al-Hazmi, G.H. Al-Harbi, G.W. Beall, A.A. Al-Ghamdi, A.Y. Obaid,

W.E. Mahmoud, One pot synthesis of graphene based on microwave assisted solvothermal technique, *Synth. Met.* 200 (2015) 54–57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.12.028>.

[44] H.D. Shin, M. Agostini, I. Belharouak, J. Hassoun, Y.-K.K. Sun, High-power lithium polysulfide-carbon battery, *Carbon N. Y.* 96 (2016) 125–130, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.034>.

[45] R. Chen, T. Zhao, J. Lu, F. Wu, L. Li, J. Chen, G. Tan, Y. Ye, K. Amine, Graphene-based three-dimensional hierarchical sandwich-type architecture for high-performance Li/S batteries, *Nano Lett.* 13 (2013) 4642–4649, <http://dx.doi.org/10.1021/nl4016683>.

[46] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones, *Carbon N. Y.* 70 (2014) 241–248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.002>.

[47] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec,

D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.

[48] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electro-*n*-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.

[49] A. Abouimrane, O.C. Compton, K. Amine, S.T. Nguyen, Non-annealed graphene paper as a binder-free anode for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 12800–12804, <http://dx.doi.org/10.1021/jp103704y>.

[50] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ x-ray-based spectroscopies, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17009–17019, <http://dx.doi.org/10.1021/jp203741y>.

[51] H. Wang, Y. Wang, Y. Li, Y. Wan, Q. Duan, Exceptional electrochemical performance of nitrogen-doped porous carbon for lithium storage, *Carbon* 82 (2015) 116–123, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.041>.

[52] K. Han, J. Shen, S. Hao, H. Ye, C. Wolverton, M.C. Kung, H.H. Kung, Free-standing nitrogen-doped graphene paper as electrodes for high-performance lithium/dissolved polysulfide batteries, *ChemSusChem.* 7 (2014) 2545–2553, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201402329>.

[53] O.A. Vargas, Á. Caballero, J. Morales, Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted? *Nanoscale* 4 (2012) 2083, <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr11936f>.

[54] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, H.-M. Cheng, Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion

batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, *ACS Nano* 4 (2010) 3187–3194, <http://dx.doi.org/10.1021/nn100740x>.

[55] A. Benítez, D. Di Lecce, G.A. Elia, Á. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, A new lithium-ion battery using 3D-array nanostructured graphene-sulfur cathode and silicon oxide-based anode, *ChemSusChem* (2018), <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201800242>.

[56] Q. Pang, X. Liang, C.Y. Kwok, L.F. Nazar, Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes, *Nat. Energy* 1 (2016) 16132, <http://dx.doi.org/10.1038/nenergy.2016.132>.

[57] L.E. Camacho-Forero, T.W. Smith, P.B. Balbuena, Effects of high and low salt concentration in electrolytes at lithium-metal anode surfaces, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 182–194, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10774>.

[58] J. Ming, Z. Cao, W. Wahyudi, M. Li, P. Kumar, Y. Wu, J.Y. Hwang, M.N. Hedhili,

L. Cavallo, Y.K. Sun, L.J. Li, New insights on graphite anode stability in rechargeable batteries: Li ion coordination structures prevail over solid electrolyte interphases, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 335–340, <http://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01177>.

[59] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, Glyme- lithium salt equimolar molten mixtures: concentrated solutions or solvate ionic liquids? *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 11323–11331, <http://dx.doi.org/10.1021/jp307378j>.

[60] B.A. Boukamp, A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31–44, [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90031-7](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(86)90031-7).

[61] J. Conder, C. Villevieille, S. Trabesinger, P. Novák, L. Gubler, R. Bouchet, Electrochemical impedance spectroscopy of a Li–S battery: Part 1. Influence of the electrode and electrolyte compositions on the impedance of symmetric cells, *Electrochim. Acta* 244 (2017) 61–68, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.041>.

[62] L. Carbone, D. Di Lecce, M. Gobet, S. Munoz, M. Devany, S. Greenbaum, J. Hassoun, Relevant features of a triethylene glycol dimethyl ether-based electrolyte for application in lithium battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 17085–17095, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b03235>.

[63] L. Ji, M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E.J. Cairns, Y. Zhang, Porous carbon nanofiber–sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 5053, <http://dx.doi.org/10.1039/c1ee02256c>.

[64] L. Carbone, R. Verrelli, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum,

J. Hassoun, Insight on the Li₂S electrochemical process in a composite configuration electrode, *New J. Chem.* 40 (2016) 2935–2943, <http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ03402G>.

[65] D. Aurbach, Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *J. Power Sources* 89 (2000) 206–218, [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00431-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00431-6).

[66] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, X. Zhang, Encapsulating sulfur into hier-archically ordered porous carbon as a high-performance cathode for lithium-sulfur batteries, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 1013–1019, <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201202127>.

[67] T.A. Zegeye, M.-C. Tsai, J.-H. Cheng, M.-H. Lin, H.-M. Chen, J. Rick, W.-N. Su, C.-

F.J. Kuo, B.-J. Hwang, Controllable embedding of sulfur in high surface area nitrogen doped three dimensional reduced graphene oxide by solution drop impregnation method for high performance lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources* 353 (2017) 298–311, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.063>.

[68] Z.-Y. Sui, Q.-S. Yang, H.-Y. Zhou, X. Li, Y.-N. Sun, P.-W. Xiao, Z.-X. Wei, B.-H. Han, Nitrogen-doped graphene aerogel as both a sulfur host and an effective interlayer for high-performance lithium–sulfur batteries, *Nanotechnology* 28 (2017) 495701, <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aa91f1>.

[69] C. Wang, K. Su, W. Wan, H. Guo, H. Zhou, J. Chen, X. Zhang, Y. Huang, High sulfur loading composite wrapped by 3D nitrogen-doped graphene as a cathode material for lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 5018–5023, <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA14921H>.

[70] Z. Li, S. Deng, R. Xu, L. Wei, X. Su, M. Wu, Combination of nitrogen-doped graphene with MoS₂ nanoclusters for improved Li-S battery cathode: synthetic effect between 2D components, *electrochim. Acta* 252 (2017) 200–207, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.001>.

[71] M. Yu, J. Ma, M. Xie, H. Song, F. Tian, S. Xu, Y. Zhou, B. Li, D. Wu, H. Qiu, R. Wang, Freestanding and sandwich-structured electrode material with high areal mass loading for long-life lithium-sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602347, <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201602347>.

[72] L. Li, G. Zhou, L. Yin, N. Koratkar, F. Li, H.M. Cheng, Stabilizing sulfur cathodes using nitrogen-doped graphene as a chemical immobilizer for Li-S batteries, *Carbon* 108 (2016) 120–126, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.07.008>.

[73] F.-F. Zhang, C.-L. Wang, G. Huang, D.-M. Yin, L.-M. Wang, Enhanced electrochemical performance by a three-dimensional interconnected porous nitrogen-doped graphene/carbonized polypyrrole composite for lithium–sulfur batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 26264–26270, <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA02667B>.

- [74] K. Ding, Y. Bu, Q. Liu, T. Li, K. Meng, Y. Wang, Ternary-layered nitrogen-doped graphene/sulfur/polyaniline nanoarchitecture for the high-performance of lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem.* 3 (2015) 8022–8027, <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA01195G>.
- [75] Y. Qiu, W. Li, W. Zhao, G. Li, Y. Hou, M. Liu, L. Zhou, F. Ye, H. Li, Z. Wei, S. Yang, W. Duan, Y. Ye, J. Guo, Y. Zhang, High-rate, ultralong cycle-life lithium/sulfur batteries enabled by nitrogen-doped graphene, *Nano Lett.* 14 (2014) 4821–4827, <http://dx.doi.org/10.1021/nl5020475>.
- [76] Z. Wang, Y. Dong, H. Li, Z. Zhao, H. Bin Wu, C. Hao, S. Liu, J. Qiu, X.W. (David) Lou, Enhancing lithium–sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5002, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms6002>.
- [77] X. Wang, Z. Zhang, Y. Qu, Y. Lai, J. Li, Nitrogen-doped graphene/sulfur composite as cathode material for high capacity lithium–sulfur batteries, *J. Power Sources* 256 (2014) 361–368, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.093>.
- [78] J. Hassoun, K.-S. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, An advanced lithium ion battery based on high performance electrode materials, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3139–3143, <http://dx.doi.org/10.1021/ja110522x>.

Appendix III: Selected properties of Li/S cells made from different N-doped graphene nanosheets

Methods (from GO)	S (wt %)	S Loading (mg _s cm ⁻²)	Rate (C)	C_{initial} (mAh g _s ⁻¹)	C_{100cycles} (mAh g _s ⁻¹)	Ref
Autoclave 180 °C (12h) 600 °C (3h) + 900 °C (2h) in Ar. N source: NH ₃ , 850 °C (4h)	80	0.9 – 1.2	0.2	1042	920	[1]
			0.5	1000*	770	
Autoclave 180 °C (12h) N source: NH ₃ solution	59	0.6 – 0.8	0.2	1059	470	[2]
Autoclave 200 °C (20h) N source: thiourea	65	1.5 – 2.0	0.3	1320	650	[3]
Refluxed 90 °C. 800 °C in N ₂ N source: melamine resin	54	3.6	0.25	1130*	930	[4]
			0.5	1100*	830	
Calcined at 400 °C (2h) N source: NH ₃ gas flow	68	2.0	0.18	1200	880	[5]
			0.44	830	760	
Calcined at 800 °C (2h) N source: pyrrole	76	0.8 – 1.0	0.2	1200	926	[6]
			0.5	1125	850	
Calcined at 900 °C (2h) N source: dicyandiamide	66	-	0.5	1344	552	[7]
Calcined at 750 °C (30min) N source: NH ₃ gas flow	60	0.8	0.2	1167	870	[8]
Calcined at 750 °C (6h) N source: en	70	-	0.5	750	680	[9]
	60		0.2	820	780	
Autoclave 180 °C (12h) N source: urea	80	-	0.1	1268	764	[10]
Autoclave 200 °C (12h) N source: NH ₃ solution	86	1.0	0.35	1200*	800	[11]
Microwave-assisted treatment at 200 °C (12h) N source: urea	70	2.4	0.2	1050*	1000	This work
		2.8	0.33	1056*	950	
		2.4	0.5	977*	960	

*Previous activation

The electrochemical performance of our 3DNG/S composite is among the best reported in the last few years for Li/S batteries based on N-doped graphene synthesized from GO as shown in Appendix III. For a better comparison of our results with those reported in the literature, we have chosen the following criterium,

(i) from the data included in the articles the selected rates range between 0.2 and 0.5 C and regarding the cycle number up to one hundred; (ii) a brief description on the experimental conditions used for the preparation of the N-doped graphene and the N source chosen. The first observation is the difficulty to establish a clear correlation between these experimental conditions and the electrochemical response of the electrode. The GO calcination is not a critical factor for obtaining high capacity values. Neither the N source seems to significantly affect the electrode performance. The method proposed here for obtaining a N-doped graphene makes use of a simple tool, a microwave furnace, low temperature, 200 °C, and a cheap N source like urea, a chemical easily to handle. Its ability to confine S for Li/S batteries is outstanding as revealed by a high S content in the composite, a satisfactory S loading of the electrode and the excellent performance at low and moderate currents of the cell. These relevant properties are complementary with the use of DEGDME as solvent, less inflammable than DOL and DME solvents used in the articles cited in the Appendix II.

References

- [1] T.A. Zegeye, M.-C. Tsai, J.-H. Cheng, M.-H. Lin, H.-M. Chen, J. Rick, W.-N. Su, C.-F. J. Kuo and B.-J. Hwang, Controllable embedding of sulfur in high surface area nitrogen doped three-dimensional reduced graphene oxide by solution drop impregnation method for high performance lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources*, **2017**, 353, 298–311.
- [2] Z.-Y. Sui, Q.-S. Yang, H.-Y. Zhou, X. Li, Y.-N. Sun, P.-W. Xiao, Z.-X. Wei and B.-H. Han, Nitrogen-doped graphene aerogel as both a sulfur host and an effective

interlayer for high-performance lithium–sulfur batteries, *Nanotechnology*, **2017**, 28, 49.

[3] Z. Li, S. Deng, R. Xu, L. Wei, X. Su and M. Wu, Combination of Nitrogen-Doped Graphene with MoS₂ Nanoclusters for Improved Li-S Battery Cathode: Synthetic Effect between 2D Components, *Electrochem. Acta*, **2017**, 252, 200-207.

[4] M. Yu, J. Ma, M. Xie, H. Song, F. Tian, S. Xu, Y. Zhou, B. Li, D. Wu, H. Qiu and R. Wang, Freestanding and Sandwich-Structured Electrode Material with High Areal Mass Loading for Long-Life Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7, 11.

[5] L. Li, G. Zhou, L. Yin, N. Koratkar, F. Li and H.-M. Cheng, Stabilizing sulfur cathodes using nitrogen-doped graphene as a chemical immobilizer for LiS batteries, *Carbon*, **2016**, 108, 120-126.

[6] F.-F. Zhang, C.-L. Wang, G. Huang, D.-M. Yin and L.-M. Wang, Enhanced Electrochemical Performance by Three-Dimensional Interconnected Porous Nitrogen-Doped Graphene/Carbonized Polypyrrole Composite for Lithium-Sulfur Batteries, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 26264-26270.

[7] K. Ding, Y. Bu, Q. Liu, T. Li, K. Meng and Y. Wang, Ternary-layered nitrogen-doped graphene/sulfur/ polyaniline nanoarchitecture for the high-performance of lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 8022-8027.

[8] Y. Qiu, W. Li, W. Zhao, G. Li, Y. Hou, M. Liu, L. Zhou, F. Ye, H. Li, Z. Wei, S. Yang, W. Duan, Y. Ye, J. Guo and Y. Zhang, High-Rate, Ultralong Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-Doped Graphene, *Nano Lett.*, **2014**, 14, 4821-4827.

[9] Z. Wang, Y. Dong, H. Li, Z. Zhao, H. B. Wu, C. Hao, S. Liu, J. Qiu and X. W. Lou, Enhancing lithium–sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5002.

[10] 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*, **2014**, 256, 361-368.

[11] C. Wang, K. Su, W. Wan, H. Guo, H. Zhou, J. Chen, X. Zhang and Y. Huang, High sulfur loading composite wrapped by 3D nitrogen-doped graphene as a cathode material for lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 5018-5023.

4.3. The role of current collector in enabling the high performance of Li/S battery

Abstract

Among several factors, the nature of the current collector plays a significant role in determining the performance of Li/S battery. Carbon-based substrates gained recently increasing interest as alternative to conventional aluminum substrate. We show herein that cells based on sulfur-graphene composite reveal higher reversible capacity and lower polarization using carbon-based support rather than the typical aluminum current collector. The enhancement of cell performances is attributed to a decrease of electrode-electrolyte interphase resistance promoted by the use of carbon-support, as detected by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) upon cyclic voltammetry (CV). This beneficial effect is ascribed to an improved contact of the active material particles with the support, and to increased electrode/electrolyte wetting due to its porosity and chemical nature, which are detected by Hg porosimetry, N₂ adsorption/desorption isotherms, SEM and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Therefore, the results reported in this work may be of interest for setting-up the most suitable condition for achieving high performance Li/S battery.

Keywords: Carbon-support; lithium-sulfur; graphene; high-energy; battery.

4.3.1. Introduction

1- Lithium Sulfur battery: the characteristics

Lithium battery is one the most promising energy storage systems for a wide variety of applications, ranging from modern portable electronics, to renewable plants and electric vehicles.^[1-2] In this context, sulfur is gaining interest as electrode material due to its high theoretical specific capacity (1675 mAh/g) and energy density (2600 Wh/kg) provided by a multiple electron transfer between the light Li and S.^[3,4] Furthermore, sulfur is abundant, and characterized by low-cost and environmental sustainability.^[5-9] However, several issues, including capacity fading by cycling, low Coulombic efficiency and poor rate capability^[10] hindered wide diffusion of the Li/S battery. These drawbacks, mainly due to poor conductivity of S, polysulfide shuttling, and loss of active material,^[11] have been remarkably mitigated by moving to sulfur composite electrodes using a variety of carbons with different structures, textures and morphological characteristics,^[12] and including polar species such as transition metal oxides.^[13-15] Furthermore, electrolyte improvement^[16-19] and, more recently, the use of an interlayer located between the cathode and the separator containing the electrolyte^[20-22] have been proposed as suitable approaches for improving Li/S cell performances.

2- Lithium Sulfur battery: change of the electrode support

Very important factor influencing Li/S battery performance is the nature of the substrate used for the active material deposition, which actually improves the efficiency and the delivered capacity by the cell.^[23-25] Indeed, we have reported in previous works a variety of optimized sulfur composites benefitting of carbon nanotubes,^[23] and 3D-graphene with improved performances in terms of delivered capacity, rate capability and stability, which were well promoted by the employment of a carbon paper, i.e., a gas diffusion layer (GDL), rather than conventional aluminum as the electrode support. In this work we attempt to shed light on the reasons for the beneficial effect of the support by using a N-doped 3D-Graphene sulfur composite studied in our previous work^[25] in order to allow a full understanding of the optimal condition suitable for employing new and high performance sulfur electrodes in high-energy lithium battery.

4.3.2. Experimental

Electrode Preparation

N-doped 3D-graphene/S composite used as the cathode was prepared and characterized in a previous work.^[25] Briefly, 3D N-doped graphene was obtained from graphitic oxide prepared by a modified Hummers method,^[26] while sulfur was added from a sulfur-amine precursor solution,^[27] with a weight content of around 65%. The electrode is identified by the acronym 3DNG-S.^[25] Aluminum foil and carbon cloth were used as substrate for the composite deposition. Al foil of 15 μm thickness and carbon cloth (GDL ELAT LT1400W) were supplied by MTI Corp.

The electrodes were prepared by mixing the composites with PVDF (6020, binder, Solvay) and Super P carbon (conducting agent, Timcal) in the weight ratio of 8:1:1 and adding 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) as the solvent. The resulting slurry was cast on the respective substrates through a doctor blade (MTI) method. The electrodes were dried for 3 hours at 70 °C by using a hot-plate and cut into disks of 13-mm in diameter. The active material loading was between 1.5 and 2.0 mg cm^{-2}

Characterization techniques

SEM images were obtained with a JEOL JSM 7800F apparatus equipped with an X-max 150 microanalysis system. Specific surface area and pore volume were determined with a Micromeritics ASAP 2020 using N_2 gas as adsorbate. X-ray photoelectron spectroscopy

(XPS) was performed through a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, using monochromatic Mg K_{α} radiation and a multichannel detector. Spectra for the disc samples were recorded in the constant pass energy mode at 29.35 eV, using a 720 μm diameter analysis area. A mercury porosimeter Autoscan-60 Quantachrome, was used in the experiments of mercury intrusion. The values of surface tension and contact angle used in the computational program of the porosimeter were 0.480 N m^{-1} and 144° , respectively.

Electrochemical measurements

Electrochemical experiments were performed on CR2032 coin cells assembled inside an Ar-filled glove box (M-Braun 150 model) with Li metal foil as counter and reference electrode. The electrolyte was LiTFSI 1M (Sigma Aldrich), LiNO_3 1M (Panreac) in 1,3-dioxolane (DOL, Sigma Aldrich) and 1,2-dimethoxyethane (DME, Sigma Aldrich) (1:1 v/v) impregnated in a polyethylene membrane (Celgard) as separator. Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} within 1.8-2.8 V range using a Solartron SI 1236 Electrochemical Interface potentiostat-galvanostat. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed in an Autolab work station in the frequency range of 500 KHz to 0.1 Hz at a disturbance amplitude of 10 mV. Galvanostatic cycling measurements were conducted in a

voltage range of 1.8-2.8 V on an Arbin BT2143 battery test system. The specific capacity values were calculated based on the sulfur mass in the electrode.

4.3.3. Results and Discussion

The evaluation of the electrochemical performance of the electrodes was made by combining of cyclic voltammetry (CV), galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Fig. 1 (a, b) shows the CV curves of 3DNG-S using Al and GDL support, respectively. Both samples show during cathodic scan the two typical reduction peaks at about 2.3 and 2 V, corresponding to the conversion of S₈ ring to long-chain (Li₂S_x, 4 ≤ x < 8) and short chain (Li₂S_x, x =1,2) lithium polysulfides, which are reversed during anodic scan into merged peaks at potential higher than 2.2 V, by multiple step oxidation process of the polysulfides into sulfur.^[23-28] However, the cell using 3DNG-S cast into Al support (Fig. 1a) shows a different reaction kinetics, peak broadening, higher polarization, and lower current intensity with respect to the same sulfur composite cast onto GDL (Fig. 1b). This difference may be reasonably attributed to differences in conductivity and electrode wettability leading to higher charge transfer resistance between the two electrode configurations, as indeed well suggested by panels c and d of Fig. 1 reporting the EIS measurements recorded at OCV and after three voltammetric cycles. The two cells evidence a Nyquist plot containing a semicircles and a tilted line, which may be represented by a series of circuital elements including high-

frequency ohmic electrolyte resistance (R_e), high-middle-frequency interphase resistances (R_i) and pseudo-capacitances (Q_i), and a low-frequency pseudo-capacitance (Q_g) accounting for semi-infinite Li^+ diffusion and capacitive behaviour of the cell.^[29,30] The resistance values obtained by fitting the data using the equivalent circuit reported in the insets of Fig. 1c and Fig. 1d, respectively, and Boukamp tool^[31] are collected in Table 1. Beside the electrolyte resistance, which is typically constant for stable cells such as those reported by this work, significant differences between electrode/electrolyte interphase resistances are observed both at OCV and after three cycles. The electrode using Al support (Fig. 1c) shows an initial interphase resistance (R in Table 1) of about 40 Ω , which slightly increases to about 46 Ω upon cycles likely due to a solid electrolyte interphase (SEI) film consolidation.^[30] Remarkably lower interphase resistance ($R = 18 \Omega$) is observed for the 3DNG-S electrode using GDL support with respect to Al at the OCV (Fig. 1c). The resistance value becomes even lower after CV cycles of the 3DNG-S/GDL electrode (about 7 Ω), thus accounting for the low polarization observed in Fig. 1b, and for an activation process with a structural rearrangement of the electrode occurring by the ongoing of the electrochemical process.^[29] Further proof accounting for electrode enhancement by using GDL support with respect to Al may be given by the SEM image in Fig. 1e and Fig. 1f, respectively, which reveal some missing contact between active material and Al support upon cycling (inset Fig. 1f), while remarkable morphological retention of the electrode using GDL (inset Fig. 1e).

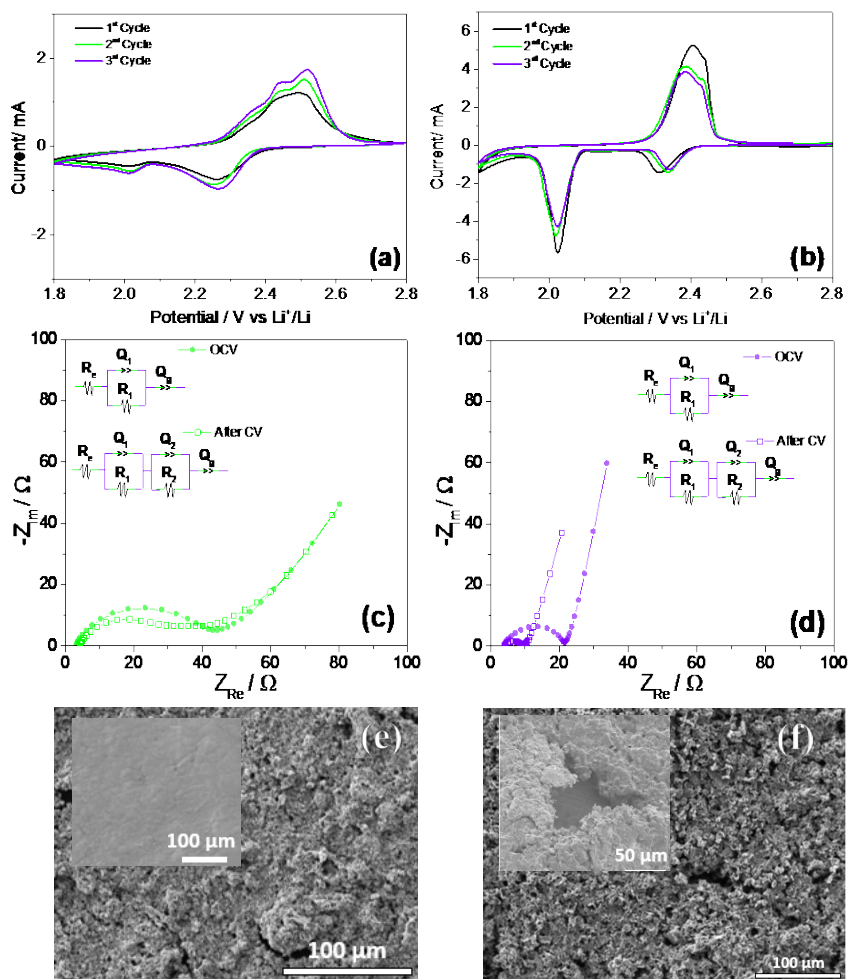


Figure 1. (a-b) Cyclic voltammety profiles within the 1.8 – 2.8 V range with a scan rate of 0.1 mV s^{-1} of Li / DOL, DME (1:1), LiTFSI (1M), LiNO₃ (1M) / 3DNG-S cells using Al (a) and GDL (b) support for the 3DNG-S electrode. (c-d) Nyquist plots of the cells using Al (c) and GDL (d) support for the 3DNG-S electrode before and after recording the CV curves (third cycle). (e-f) SEM images of the 3DNG-S electrodes coated on (e) GDL and (f) Al current collectors before cycling and, in inset, after cycling.

Table 1. Results of non-linear least square (NLLS) analyses^[31] performed on the impedance spectra of Fig. 1(c-d) of the Li / DOL, DME (1:1), LiTFSI (1M), LiNO₃ (1M) / 3DNG-S cells using Al (c) and GDL (d) support for the 3DNG-S electrode at the OCV and after 3 voltammetry cycles. In detail: employed equivalent circuit, interphase resistance and χ^2 value of the fit.

Cell condition	Circuit	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	R = R ₁ +R ₂ (Ω)	χ^2
3DNG-S/Al					
OCV	R _e (R _{i,1} Q _{i,1})Q _g	39.2 ± 0.7	-	39.2 ± 0.7	7.4 × 10 ⁻⁴
After CV	R _e (R _{i,1} Q _{i,1})(R _{i,2} Q _{i,2})Q _g	28.5 ± 1.7	17.6 ± 1.2	46.1 ± 2.9	1.1 × 10 ⁻⁴
3DNG-S/GDL					
OCV	R _e (R _{i,1} Q _{i,1})Q _g	18.2 ± 0.1	-	18.2 ± 0.1	1.8 × 10 ⁻⁴
After CV	R _e (R _{i,1} Q _{i,1})(R _{i,2} Q _{i,2})Q _g	2.0 ± 0.5	5.3 ± 0.3	7.3 ± 0.8	3.2 × 10 ⁻⁴

Figure 2 reports the steady state voltage profiles of Li/DOL, DME (1:1), LiTFSI (1m), LiNO₃ (1m)/3DNG-S cells using Al (a) and GDL (b) support. Both cells reveal the expected voltage signature, composed by two plateaus during discharge at about 2.3 and 2 V, and the corresponding plateaus during charge at about 2.2 V and 2.5 V, as already evidenced by cyclic voltammetry. The cell using the 3DNG-S on Al (Fig. 2a) shows satisfactory capacities of about 810, 770, and 700 mAh g⁻¹ at C/8, C/5 and C/3 rate, respectively (1C = 1675 mA g_S⁻¹) with a polarization lower than 0.4 V. These good performances are relevantly improved by the employment of GDL as the cathode support (Fig. 2b), achieving the remarkable

capacities of 1150, 1060, and 1000 mAh g^{-1} at C/8, C/5 and C/3 rate, respectively, and polarization lower than 0.2 V. It is worth mentioning that these performances are in line with our previous results on the 3DNG-S/GDL electrode using a different electrolyte media based on diglyme solvent.^[25]

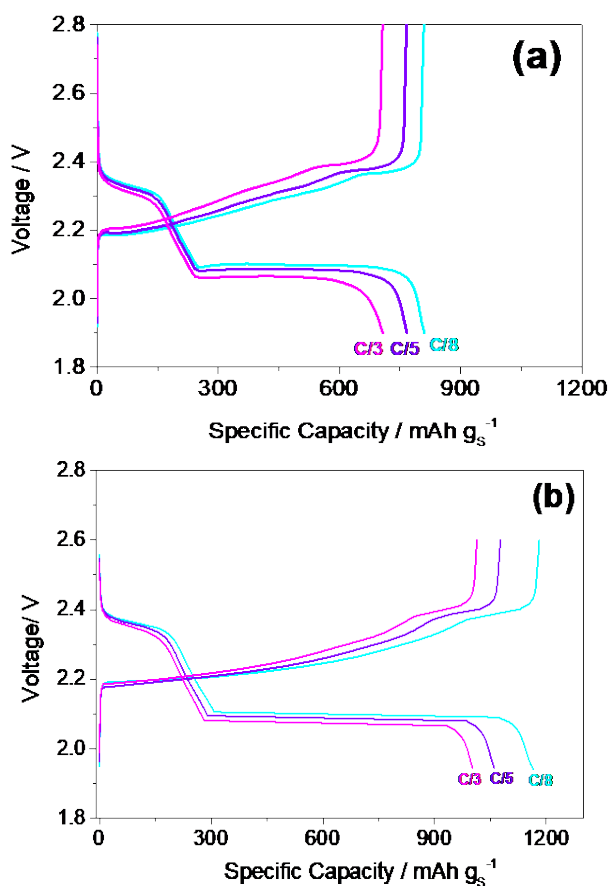


Figure 2 (a-b) Steady state galvanostatic cycling voltage profiles of a Li / DOL, DME (1:1), LiTFSI (1M), LiNO₃ (1M) / 3DNG-S cell using Al (a) and GDL (b) support for the 3DNG-S electrode at C/8, C/5 and C/3 rate (1C = 1675 mA g_s^{-1}).

The improved electrode performances promoted by the GDL substrate may be attributed favorable surface morphology, porosity and the suitable chemical nature of the support as herein demonstrated by SEM, XPS and porosimetry. Figure 3 shows the SEM images of GDL (a) and Al (b) supports, and of the corresponding 3DNG-S electrodes (panels c and d, respectively). The GDL support shows remarkable roughness and the presence of free space represented by fractures of about 25 μm located between compact carbon aggregates with a size of 250 μm , which represents a suitable characteristic for efficiently hosting the active material slurry (Fig. 3a); as expected, Al support reveals smooth surface and regular grooves mostly due to possible mechanical treatment (Fig. 3b). These differences are reflected into a more compact and uniform electrode using the GDL (Fig. 3c) with respect to that using Al which shows cracking and discontinuities (Fig. 3d).

The improved electrode characteristics observed by SEM may actually enhance the contact between sulfur and carbon particles in the slurry, thus accounting for the lower resistance and better performances in lithium cell, as observed in Fig. 1 and Fig. 2.^[32,33] Furthermore, detailed SEM images with increasing magnification (Fig. 3e, f) reveal the micrometric flakes of graphene containing sulfur, and super-P carbon which is one of the slurry components, that is, the electron conducting additive of the 3DNG-S electrode coated on GDL support.

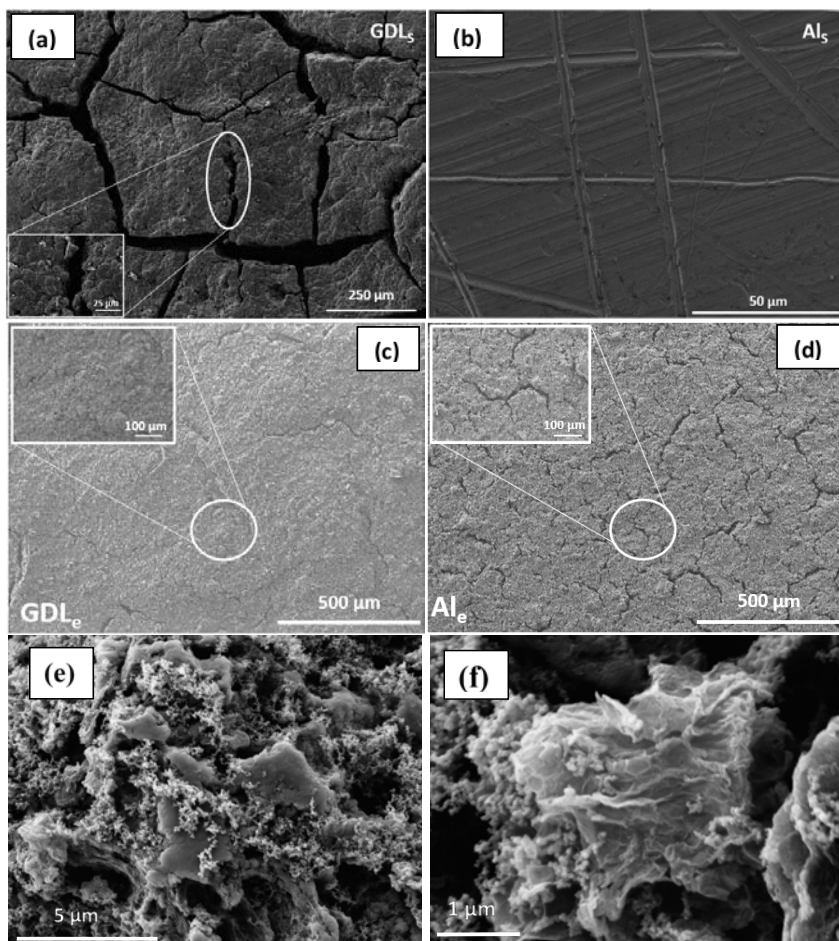


Figure 3. (a-d) SEM images at various magnifications of (a) GDL and (b) Al current collectors, and of the corresponding 3DNG-S electrodes (c-d, respectively). (e-f) SEM images with increasing magnification of the 3DNG-S material coated on the GDL support.

Figure 4 shows the N_2 -adsorption measurement of GDL support (a), Hg porosimetry (b, c) of AL and GDL supports, and XPS profile (d) of the GDL support. The N_2 adsorption/desorption isotherm (Fig. 4a) reveals a shape of type II and small hysteresis loop at a high relative pressure, above 0.9.^[34] The data analysis indicates a BET surface area of $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a pore volume of 0.04 cm^3

g^{-1} , and a small micropore area of $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ which is consistent with an essentially macroporous nature of the GDL support, and a thin layer coating of microporous carbon. The small hysteresis loop detected at high relative pressure (above 0.9) may be related to meso- macro-porous texture, which is further studied by Hg porosimetry. Macropore and mesopore volumes, V_{ma} and V_{me} , can be calculated by taking into account the trend of pore cumulative volume (V_{cu}) versus pore radius (r) reported in Fig. 4 b, according to the approximations $V_{\text{ma}} = V_{\text{cu}}$ (at $r = 250 \text{ \AA}$) and $V_{\text{me}} = V_{\text{cu}}$ (at $r < 20 \text{ \AA}$).^[35] The values of V_{ma} and V_{me} obtained for the GDL collector are of 0.298 and $0.0013 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively. The pore-size distribution (PSD) curve (i.e., $dV/d\log(r)$ vs. pore radius) reported in Fig. 4c reveals pore dimensions ranging from 0.1 and $10 \text{ }\mu\text{m}$ with a maximum at about $9 \text{ }\mu\text{m}$, which is in line with the SEM results (Fig. 3a). In contrast, Fig. 4(b, c) shows almost absence of porosity for Al as expected by the smooth surface of this support. In summary, we reasonably assume that the porous nature of GDL indicated by the above tests may enhance the 3DNG slurry characteristics with respect to the flat Al support, facilitate its impregnation by the electrolyte, and promote the Li/S reaction kinetics due to an improved charge- and electron-transfer at the electrode electrolyte interphase, as indeed observed in the electrochemical tests of Fig. 1. A further effect on the electrochemical reaction may be attributed to the chemical nature of the GDL which is revealed by XPS data of Fig. 4d. Besides the obvious presence of C (60.9%), the XPS detects also other elements such as F (38%), O (1%) and S

The optimal combination of 3DNG-S and GDL is reflected into the improved cell performance of Figure 5 which shows the voltage profile (a) and the cycling response (b) of the Li / DOL, DME (1:1), LiTFSI (1M), LiNO₃ (1M) / 3DNG-S battery at a C-rate of C/5 (1C = 1675 mA g_S⁻¹). The figure reveals a very stable capacity for over 150 cycles (Fig. 5b), with a steady state value approaching 1000 mAh g_S⁻¹, delivered at an average working voltage of 2.1 V (Fig. 5a), thus leading to a theoretical energy density of about 2100 Wh kg_S⁻¹, and a practical value, calculated by taking into account inactive components such as current collector and cell case, exceeding 600 Wh kg⁻¹.^[36] This excellent behavior is due to the synergic effect of an advanced sulfur composite benefitting of 3D graphene structure and nitrogen doping, i.e., 3DNG,^[25] and a porous support which enables the best performances of the latter, thus achieving the optimal condition for material operation in a high energy, and stable lithium-sulfur cell.

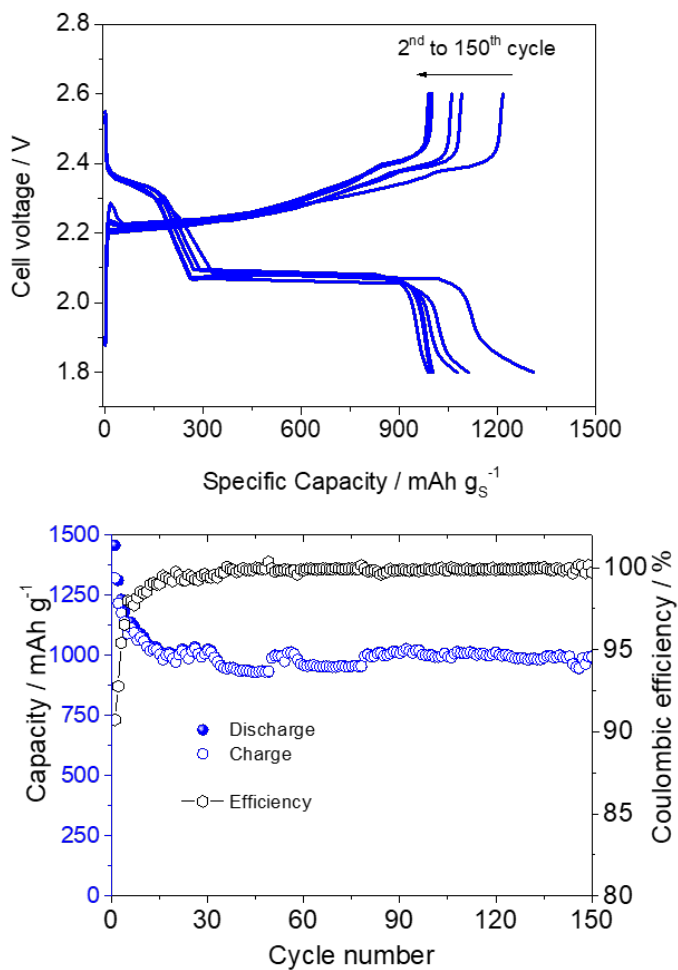


Figure 5 (a-b) Voltage profiles (a) and corresponding cycling trend with coulombic efficiency (b) of a Li / DOL, DME (1:1), LiTFSI (1m), LiNO₃ (1m) / 3DNG-S cell using GDL support for the 3DNG-S electrode at a current of C/5 (1C = 1675 mA g_s⁻¹).

4.3.4. Conclusions

In this work we have investigated the effects of the electrode support on the performances of an advanced sulfur-graphene composite (3DNG-S) in Li/S cell. Electrochemical techniques (CV, EIS) evidenced a decreased cell polarization and interphase resistance, and suggested improved kinetics of the Li/S redox process by changing the support from convention aluminum (Al) to a carbon-based gas diffusion layer (GDL). Carbon coated aluminum support has already been proposed for application in lithium battery due to improved conductivity and contact between support and active material [37]. However, this support differs only slightly with respect to aluminum in terms of porosity and ability for trapping polysulfide, since the carbon coating is generally constituted by a nanometric very thin layer of carbon rather than micrometric porous substrate of the GDL used in this work [38]. For this reason, we focused our attention herein on the analysis of the enhancement of sulfur electrode performances observed by using the GDL support compared to conventional Al. Electron microscopy (SEM), N₂-adsorption and Hg-porosimetry indicated that the macroporous texture of the carbon-based substrate, rather than flat aluminum, leads to homogeneous distribution of the active particles, optimal contact with the current collector, high ionic and electronic conductivity, and favorable electrode wettability.^[39] Furthermore, we have found possible positive influence on the electrochemical process of the chemical nature of the GDL, in which

functional atoms such as F are detected by XPS. These characteristics have been reflected into very stable and performing Li/S cell, with reversible capacity of about 1000 mAh g⁻¹ for over 150 cycles, and expected practical energy higher than 600 Wh kg⁻¹. The results suggested the use of the GDL as the preferred current collector in high performances lithium-sulfur battery.

4.3.5. References

- [1] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
- [2] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587-603.
- [3] B. Scrosati, J. Hassoun, Y. K. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287.
- [4] A. Manthiram, Y. Fu, Y. S. Su, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *46*, 1125-1134.
- [5] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018-3032.
- [6] R. Xu, J. Lu, K. Amine, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500408.
- [7] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D. W. Wang, H. M. Cheng, F. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606823.
- [8] H. J. Peng, J. Q. Huang, X. B. Cheng, Q. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700270.
- [9] T. O. Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M. F. Doherty, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, DOI: 10.1021/acsaem.7b00153.
- [10] A. Manthiram, Y. Fu, S. H. Chung, C. Zu, Y. S. Su, *Chem Rev.* *114*, 11751-11787.
- [11] Z. Zeng, X. Liu, *Adv. Mater. Interface* **2018**, *5*, 1701274.
- [12] Z. Li, Y. Huang, L. Yuan, Z. Hao, Y. Huang, *Carbon* **2015**, *92*, 41-63.
- [13] S. Evers and L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1135–1143.
- [14] Z. Li, J. Zhang, X. W. D. Lou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 12886–12890.
- [15] N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, *J. Power Sources* **2016**, *313*, 21–29.
- [16] Z. Lin, Z. Liu, N. J. Dudney, C. Liang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2829–2833.
- [17] M. Agostini, S. Xiong, A. Matic, J. Hassoun, *Chem. Mater.* **2015**, *29*, 4604-4611.
- [18] M. Liu, D. Zhou, Y. B. He, Y. Fu, X. Qin, C. Miao, H. Du, B. Li, Q. H. Yang, Z. Lin, T.S. Zhao, F. Kang, *Nano Energy* **2016**, *22*, 278-289.

- [19] K. Fua, Y. Gong, J. Daib, A. Gong, X. Hana, Y. Yaob, C. Wanga, Y. Wang, Y. Chen, C. Yanb, Y. Lib, E. D. Wachsmann, L. Hu, *PNAS* **2016**, *113*, 7094-7099.
- [20] G. Zhou, S. Pei, L. Li, D. W. Wang, S. Wang, K. Huang, L. C. Yin, F. Li, H. M. Cheng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 625-631.
- [21] J. Q. Huang, T. Z. Zhuang, Q. Zhang, H. J. Peng, C. M. Chen, F. Wei, *ACS Nano* **2015**, *9*, 3002-3011.
- [22] A. Wang, G. Xu, B. Ding, Z. Chang, Y. Wang, H. Dou, X. Zhang, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 1-8.
- [23] L. Carbone, T. Coneglian, M. Gobet, S. Munoz, M. Devany, S. Greenbaum, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2018**, *377*, 26-35.
- [24] A. Benítez, D. Di Lecce, G. A. Elia, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, *ChemSusChem*. **2018**, *11*, 1512-1520.
- [25] A. Benítez, D. Di Lecce, A. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2018**, *397*, 102-112
- [26] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339-1339.
- [27] H. Chen, C. Wang, W. Dong, W. Lu, Z. Du, L. Chen, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 798-802.
- [28] Y. S. Su, Y. Z. Fu, T. Cochell, A. Manthiram, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2985-2991.
- [29] L. Carbone, R. Verrelli, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2935-2943.
- [30] D. Aurbach, *J. Power Sources*, **2000**, *89*, 206-218.
- [31] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 31-44.
- [32] W. Wahyudi, Z. Cao, P. Kumar, M. Li, Y. Wu, M. N. Hedhili, T. D. Anthopoulos, L. Cavallo, L. Li, J. Ming, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 1802244.
- [33] M. Li, Y. Wan, J. K. Huang, A. H. Assen, C. E. Hsiung, H. Jiang, Y. Han, M. Eddaoudi, Z. Lai, J. Ming, L. J. Li, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2362-2367.
- [34] K. S. W. Sing, *Pure & Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201-2218.
- [35] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2942-2949.
- [36] J. Hassoun, K.-S. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3139-3143.
- [37] I. Doberdò, N. Löffler, N. Laszczynski, D. Cericola, N. Penazzi, S. Bodoardo, G.-T. Kim, S. Passerini, *J. Power Sources*, **2014**, *248*, 1000-1006.
- [38] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-F. Martin, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, *Electrochim. Acta*, **2016**, *211*, 697-703.
- [39] T.-G. Jeong, Y.-S. Lee, B. W. Cho, Y.-T. Kim, H.-G. Jung, K. Y. Chung, *J Alloys Compd* **2018**, *742*, 868-876.

Appendix IV: A comparative study of Al and C paper substrates as current collectors for Li/S batteries

Sulfur loading of the 3DNG-S composites determined from thermogravimetric measurements with a Mettler Toledo-TGA/DSC under nitrogen atmosphere were the same, 65.5 %, for the deposits on GDL and Al current collectors (see Figure 1).

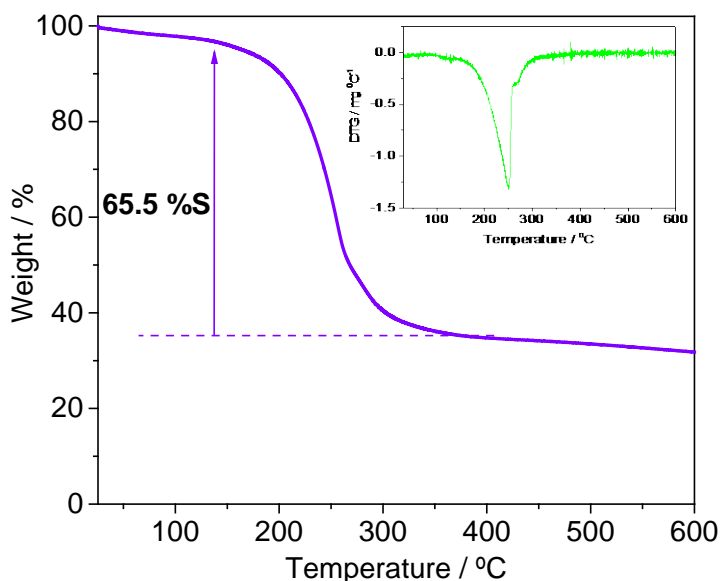


Figure 1. TGA under N_2 flow of the 3DNG/S composite, and related DTG curves in inset.

The electrodes were prepared by mixing the composites with PVDF (6020, binder, Solvay) and Super P carbon (conducting agent, Timcal) in the weight ratio of 8:1:1 and adding 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) as the solvent. The resulting slurry was cast on the respective substrates through a doctor blade (MTI) method. The electrodes were dried for 3 hours at 70 °C by using a hot-plate and cut into disks of 14-mm in diameter. The active

material loading was 1.0 and 1.5 mg cm⁻² for the Al and carbon paper-based substrates, respectively. From now on the electrodes were named Al_e and GDL_e.

The galvanostatic charge-discharge curves of the 1st, 2nd, 3rd, 5th, 10th, 50th, 100th and 150th cycles for the two electrodes recorded at C/5 are shown in Fig. 2 a (C = 1675 mAh g⁻¹). The cycling performance is shown in Fig. 2 b and for better comparison some values of the discharge capacity at different cycles have been included in Table 1. Although the average capacity loss of the electrodes on cycling was rather similar, 2.58 and 2.20 mAh g⁻¹ per charge/discharge cycle for the Al and GDL electrodes, respectively, the capacity values released by the GDL-based electrode were notably higher than those of the Al-based electrode, almost three times after the first cycles, once the cells are stabilized.

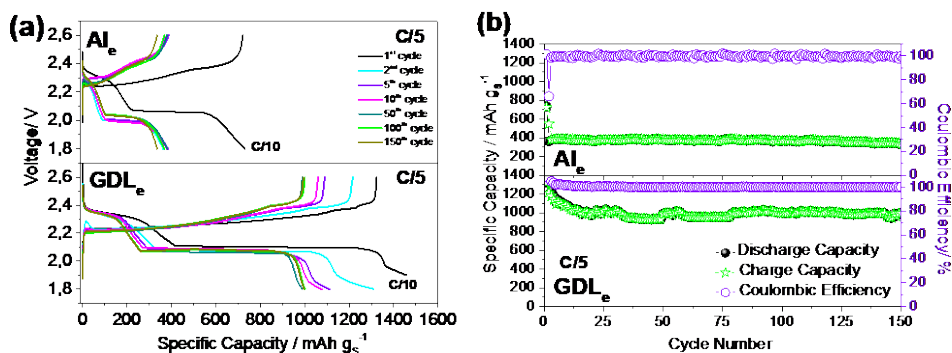


Figure 2. (a) Charge-discharge curves and (b) cycling performance of cells with Al_e and GDL_e electrodes at C/5 rate.

Table 1. Discharge capacity values delivered by the electrodes at different cycles (mAh g^{-1}). Current rate 0.2 C (167.5 mA g^{-1}).

Electrode	1 st	2 nd	50 th	100 th	150 th
Al _e	730	547	384	367	343
GDL _e	1322	1311	998	1002	991

The second test carried out to compare the different performance of both current collectors was their rate capabilities. This property was examined at current rates from 0.1 to 2C and as expected the discharge capacity values become lower as the current rate increases, Fig. 3. The average values of the discharge capacity for each rate are shown in Table 2. The performance of the GDL-based electrode clearly exceeds that of the Al-based electrode and differences between the capacity values become greater at higher rates. In fact, at 1C and 2C the Al electrode is unable to bear these working conditions and the delivered capacity insignificant.

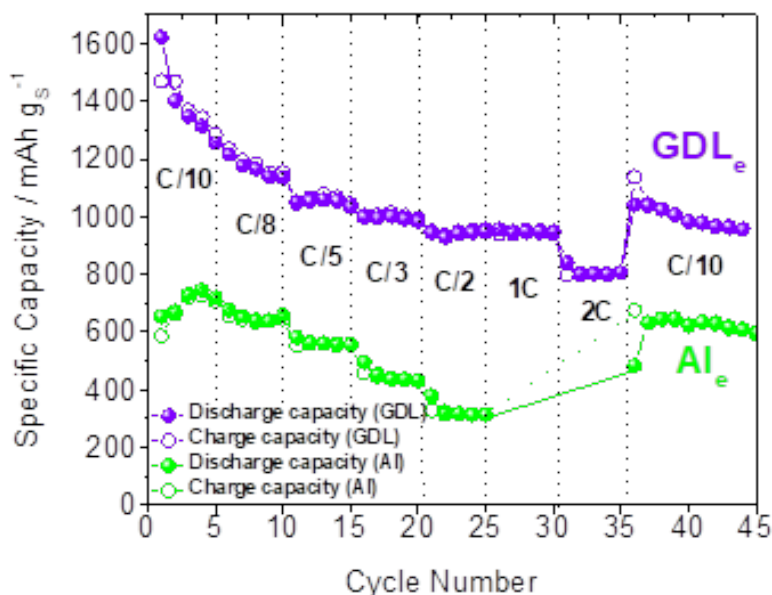


Figure 3. Rate capability of cells with Al_e and GDL_e electrodes.

Table 2. Discharge Average values of the discharge capacity (in mAh g⁻¹) and of the polarization between the charge and discharge curves (in V) at different rates

<i>Electrodes</i>		<i>C/10</i>	<i>C/8</i>	<i>C/5</i>	<i>C/3</i>	<i>C/2</i>	<i>1C</i>	<i>2C</i>	<i>C/10</i>
<i>Capacity</i>	<i>Al_e</i>	696	659	579	473	351	-	-	625
	<i>GDL_e</i>	1287	1185	1040	998	960	950	800	1020
<i>Polarization</i>	<i>Al_e</i>	0.19	0.20	0.22	0.34	0.45	-	-	-
	<i>GDL_e</i>	0.13	0.13	0.15	0.16	0.17	0.21	0.32	-

The discharge/charge profiles for the first cycle of each rate is shown in Figure 4. The polarization between the two profile is also shown in Table 2. For the GDL electrode, the polarization increases from 0.13 V at C/10 to 0.32 V at 2C. These values are notably lower than those of the Al-based electrode which ranges from 0.19 V at C/10 to 0.45 V at C/2. Even at C/2 the polarization is higher than that calculated for the GDL electrode at 2C.

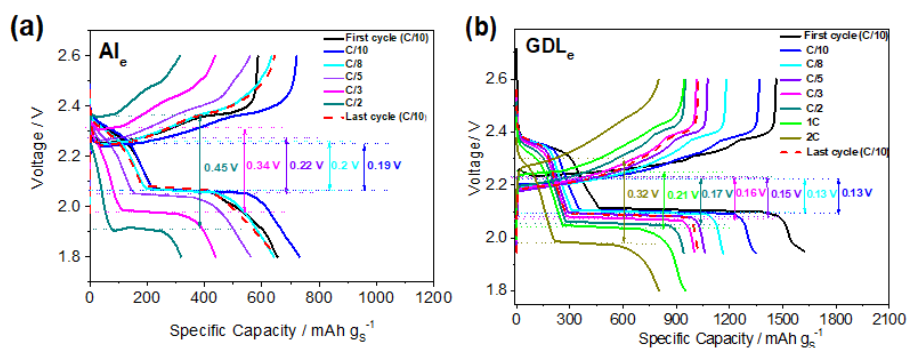


Figure 4. Voltage profiles at C/10, C/8, C/5, C/3 and C/2 rates of the 3DNG/S composite on **(a)** Al and **(b)** GDL (including 1C and 2C rates) current collectors.

The XPS spectrum of the Al collector recorded on the shiny face (the face in contact with the active material) is shown in Figure

5 a. Three elements, C, O and Al stand out at the level surface, the atomic concentration of which is 56.96, 28.85 and 12.04%, respectively. N and Si are also present but with much lower concentrations, hardly 1.24 and 0.9 %, respectively.

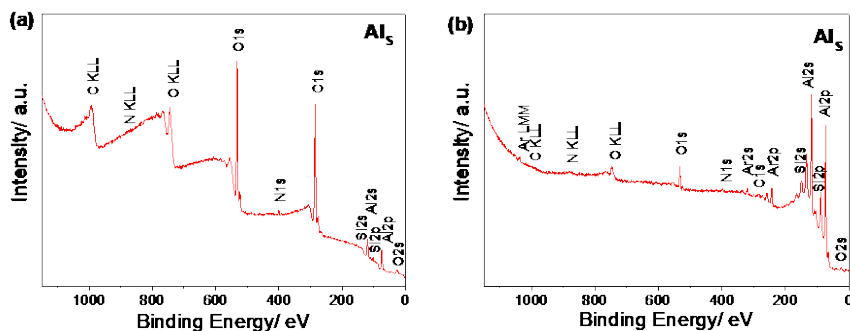


Figure 5. XPS survey of (a) pristine Al current collector and (b) after 14 min of sputtering.

Another significant observation concerns to the shape of the Al 2p photoemission peak which have two components, Fig. 6 a, with a BE of 71.4 and 74.3 eV, being the intensity of this last component much greater. These values are consistent with two chemical environments for the element, the Al itself and bound to oxygen as Al_2O_3 , respectively [1]. This means that the metal is coated with an oxide layer the thickness of which was calculated from XPS depth profile analysis. The evolution of the Al 2p signal with the sputtering time is shown in Fig. 6 b. The intensity of the high and low BE component decreases and increases with sputtering time, respectively.

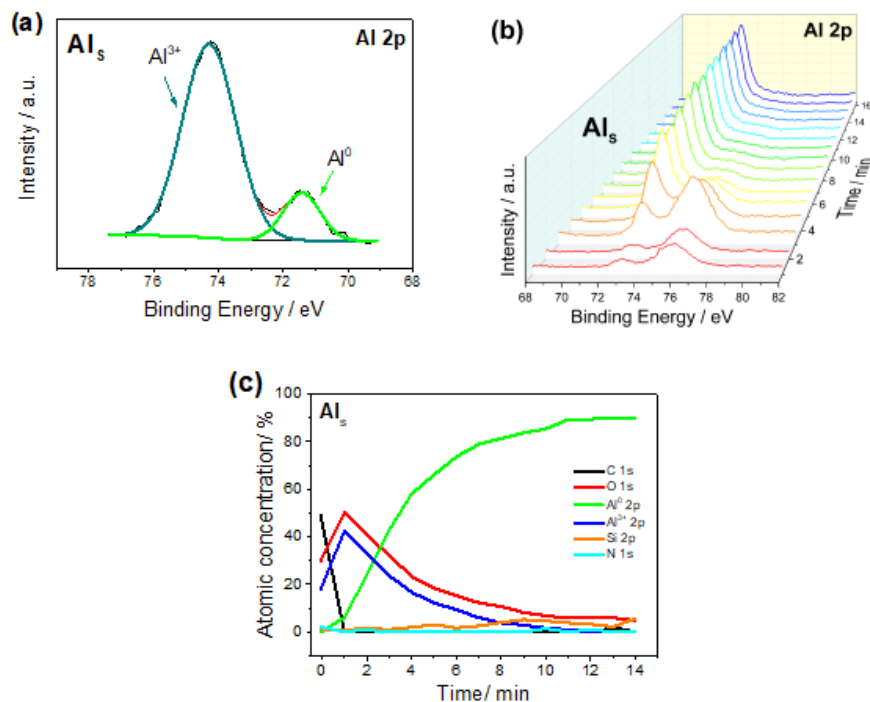


Figure 6. (a) XPS spectrum for the Al 2p photoemission peak. (b) Selected XPS spectra for Al 2p after different time of Ar ion sputtering. (c) Variation of the atomic concentration as a function of the sputtering time.

For comparison, we have included in Figs. 7 a, b the evolution of the C 1s and O 1s peaks with sputtering time. As can be seen, the C peak disappears after the first minutes of sputtering indicative that it is an adventitious carbon coming from the vacuum pumps. By contrast, the disappearance of The O 1s peak is much slower and even after 14 min of sputtering is still perceptible, Fig. 5 b. The evolution of the atomic concentration of O, Al^{3+} , Al^0 and N is shown in Fig. 6 c. These data can be used to approximately calculate the thickness of Al_2O_3 coating. Considering an etching rate of 5 nm/min for SiO_2 and the relative etch rate for Al_2O_3 is 0.5, the

thickness of the Al_2O_3 exceeds 20 nm. Furthermore, although Si and N are minority components, the BE of their 2p photoemission peaks in between 397-398 and 103-104 eV respectively, are consistent with the values on N and Si as nitrides and SiO_2 [1]. This means that to the insulating layer of Al_2O_3 would have to add layers of nitride and silica, also insulating but more difficult to quantify. In other words, The Al surface in contact with the active material is coated with an insulating layer of several tens of nm in thickness. The opposite face, less shiny, has the same elements except the amount of Si is somewhat higher. This signifies another energetic barrier for the electrons mobility to reach the battery terminal and therefore an evident contribution to the global battery resistance.

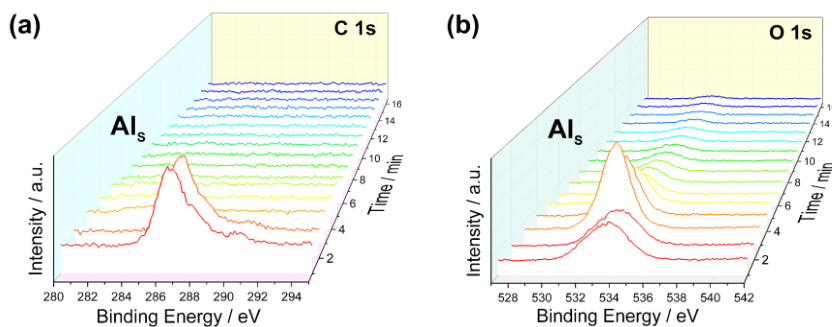


Figure 7. Depth profiles for **(a)** the C 1s and **(b)** O 1s photoemission peaks for Al current collector.

In summary, the textural properties of the substrate as discussed above play an outstanding role on the electrochemical performance of the electrode. We believe also that the Al_2O_3 layer that covers the surface of the Al film can also also a detrimental role

on the reversibility of the electrochemical reaction by increasing the cell resistance and thus leading to a worse cell performance. In fact, the coating of the Al film with a carbon layer is gaining attention as substrate for Li/S batteries.

References

[1] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie 1993.

4.4. Physical activation of graphene: an effective, simple and clean procedure for obtaining microporous graphene for high-performance Li/S batteries

Abstract

Graphene nanosheets are a promising scaffold to accommodate S for Li/S batteries. The nanosheet activation to induce a micropore system is a strategy frequently used to improve the battery performance. For this goal, the chemical activation methods dominate despite the need of multiple stages, which slow down the process in addition to making them tiresome. Here, a 3D N-doped graphene specimen was physically activated with CO₂, a clean and single step process. The a-3DNG/S composite exhibited outstanding electrochemical properties such as an excellent rate capability (1000 mAh g⁻¹ at 2C), high reversible capacity and cycling stability (average capacity ~ 800 mAh g⁻¹ at 1C after 150 cycles), values which exceed those measured in chemically activated graphene. Therefore, these results support the use of physical activation as a simple and efficient alternative to improve the

performance of carbons as an S host for high-performance Li-S batteries.

Keywords: Physical activation; 3D-graphene; solvothermal microwave synthesis; Li-S battery.

4.4.1. Introduction

Currently, there is a wide variety of commercial batteries in the market. One of the most promising types has been Li-ion batteries (LIBs), which are the most used in portable electronic devices. There is a great interest in the development of high energy and power density systems to achieve progress in hybrid or fully electric vehicles as well as in renewable energies. For these applications, Li-ion batteries present serious shortcomings, which is mainly a result of inherently limited energy being supplied to the chemical intercalation processes, which forms the basis of the electrochemical reaction [1,2]. Other reversible electrochemical reactions such as that between Li and S with a theoretical specific energy of 2600 Ah kg^{-1} gives rise to more than 2 times higher practical energy than that of commercial LIBs [3-5]. Nevertheless, Li-S batteries present some drawbacks such as (1) their low conductivity due to the insulating nature of sulphur; (2) changes in the structure of the materials and volume variations produced by the formed species during cycling; (3) formation of soluble polysulphides in the electrolyte giving rise to the well-known shuttle effect and, because of the latter, (4) the possible deposition of

insoluble polysulphides on the lithium surface. All these aspects generate an active material loss of the cathode, decreasing the performance of the cell in terms of efficiency and capacity values [3].

To address these challenges, various conducting matrices that manage to host sulphur and avoid the dissolution of the active material have been reported including the use of micro/mesoporous carbon [6-11], carbon nanotubes [12,13], graphitic oxide [14,15], and graphene sheets [16-19]. Graphene is an especially good candidate due to its excellent properties, which include a high theoretical surface area of $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [20] and an electrical conductivity allowing fast electron mobility ($\geq 15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [21]. However, the practical value of the surface area is lower due to the tendency of this material to agglomerate through strong π -stacking [22].

A 3D cross-linked network structure is a good alternative to avoid this rearrangement of the graphene sheets and to generate meso/macropores to improve the accessibility of the electrolyte solution to the cathode [23]. 3D graphene has been studied in previous works [24,25] and it has been proven that the electrochemical properties are improved when modifications are inserted into the structure. Doping graphene with heteroatoms (S, N, B and P) [26–28], particularly nitrogen, makes it possible to create electrochemically active sites to ensure a fast charge transfer and limit the dissolution of the polysulphides in the electrolyte; this

is owed to strong Li–N interactions. Another property that can be improved in terms of its behaviour in Li/S batteries is to generate a micropore system to enhance the polysulphide absorption and mitigate the shuttle effect. Activated carbons are commonly prepared either using physical or chemical activation methods. The chemical methods use different activating agents [29], the most common include phosphoric acid, zinc chloride, and potassium hydroxide. Although these agents offer some advantages such as more severe surface attacks that result in more porosity, the process that uses them is slow and tiresome as it requires multiple steps until the elimination of the clean and dried material. Conversely, physical activation is a one-step process, which requires oxidizing gases such as carbon dioxide or steam as the activating agent; for this reason, it is a cleaner and simpler method than that of chemical activation [30]. Chemical methods have used to carry out graphene activation to induce microporosity for improving its action in Li-S with promising results [31–37]. However, to our knowledge, no reports have been published on how physically activated graphene operates in Li-S batteries. In this context,

physically activated graphene performs better than that chemically activated in adsorption and catalytic processes [38].

Herein, a porous 3D N-doped graphene is used as an S host for Li-S batteries. It was synthesized by using a microwave furnace to exfoliate graphitic oxide (GO) in the presence of urea as the N source and subjected to further activation with CO₂. This created a multi-interconnected channel framework of micro-, meso- and macropores that is able to enhance both the cathode impregnation by the electrolyte and the ability to trap polysulphides. These beneficial properties are evidenced in an excellent performance of the Li-S cell made from this graphene-S composite that is comparable and even better than those reported in the literature made from chemically activated graphenes.

4.4.2. Experimental

Synthesis of activated 3D N-doped graphene (a3DNG)

An activated 3D N-doped graphene was prepared from pristine graphite flakes, which was oxidized to graphitic oxide (GO) using the modified Hummers method described in a previous work [39]. The 3D N-doped graphene matrix was synthesized with a microwave-assisted solvothermal technique. Urea was employed as a source of nitrogen and as a reducing agent for GO during the hydrothermal assembly process. In a typical procedure, an aqueous suspension of GO (40 mL, 2 mg mL⁻¹) was dispersed through ultrasonication for 1 h and then added with 370 mg of urea. The

suspension was transferred into a 100 ml Teflon-lined autoclave and put into a microwave oven (Milestone flexiWAVE) at a power of 350 W and temperature of 200 °C for 12 h. Then, the hydrogel was washed with distilled water and the wet hydrogel was freeze-dried (Telstar Lyo Quest, Mod. 85) to obtain the 3D N-doped graphene (3DNG) monolithic sponge [40]. Finally, the 3D N-doped graphene was activated by a thermal treatment in a tubular oven at 900 °C for 3 h with a ramp rate of 5 °C min⁻¹ using a flow of carbon dioxide (50 mL min⁻¹); this sample is known as a-3DNG. The synthesis pathway of the a-3DNG from graphitic oxide is schematically described in Figure 1.

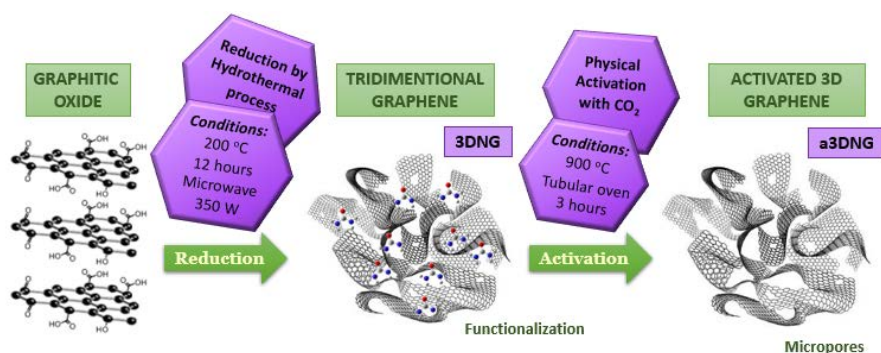


Figure 1. Scheme of the preparation of the 3D graphene activated with CO₂.

Synthesis of a-3DNG/S composite and electrode preparation

Sulphur impregnation was carried out by the method described by Chen et al. [41]. 200 mg of sublimed sulphur (VWR Chemical) was dissolved in 10 ml of ethylenediamine (Sigma Aldrich) and added drop by drop onto an aqueous solution with 100

ml of deionized water, 10 ml of dry absolute ethanol (Panreac), and the activated 3D N-doped graphene previously dispersed in an ultrasonic bath for 30 min to obtain the a3DNG-S composite, which will be used as cathodic material.

The electrode was prepared by mixing 80 wt% composite material, 10 wt% conducting agent (Super P carbon, Timcal) and 10 wt% binder of polyvinylidene difluoride (PVDF, Solvay) in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) to form the slurry. Subsequently, the slurry was pasted onto a carbon paper (GDL, ELAT LT1400W) and dried for 3 hours at 50 °C. The dry electrode was cut into disks 13 mm in diameter and the active material loading was between 1.2 – 2.0 mg cm⁻².

Characterization techniques

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out with a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer using monochromatic Mg K_α radiation and a multichannel detector. X-ray diffraction patterns (XRD) were obtained with a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer using monochromatic Cu K_α radiation. The patterns were recorded within the 5–80° (2θ) range, using a step size of 0.040° and 1.05 s per step. The Raman spectra were recorded under ambient conditions using a Renishaw in Via Microscope equipped with a detector Renishaw CCD Camera (578 × 400) and a laser of 532 nm edge in line focus mode. The UV/vis spectra were recorded with a Spectronic Gamma Helios instrument in a wavelength range of 300-550 nm. The nitrogen

adsorption/desorption data were obtained at the liquid nitrogen temperature (77 K) using a Micromeritics ASAP 2020 M apparatus. The samples were degassed at 150 °C under vacuum for 6 h prior to the measurement. Pore size distribution was calculated by the density functional theory (DFT) method applied to the adsorption branch of the isotherm. The total pore volumes were calculated from the amount adsorbed at a relative pressure (P/P_0) of 0.99 and micropore volume by the Dubinin-Raduskevich method [42]. The specific surface area was calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation. Thermogravimetric measurements were made using a Mettler Toledo-TGA/DSC under nitrogen atmosphere by heating the sample from 25 to 600 °C at 5 °C min⁻¹. Sample morphology was investigated with a JEOL JSM-7800F scanning electron microscope (SEM) and TEM images were obtained with a JEOL 2100 electron microscope operating at 200 kV and equipped with an Orius Gatan CCD camera.

Electrochemical measurements

Electrochemical experiments were performed on CR2032 coin-type test cells assembled in an argon-filled glovebox (M-Braun 150 model) with lithium metal as the counter and reference electrodes at room temperature. The electrolyte was 1 mol of LiTFSI (Sigma Aldrich), and 1 mol of LiNO₃ (Sigma Aldrich) in 1 kg of a 1:1 (w:w) mixture of 1,3-dioxolane (DOL, Sigma Aldrich) and 1,2-dimethoxyethane (DME, Sigma Aldrich) impregnated in a polyethylene membrane (Celgard) as the separator. Cyclic

voltammetry (CV) measurements were performed at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} by using a Solartron 1470 battery tester. CV tests were carried out within the 1.9–2.7 V range. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was recorded on an Autolab equipment in the frequency range of 500 kHz to 0.1 Hz at a disturbance amplitude of 10 mV. The analysis of the EIS data was carried out by means of FRA 4.9 software. Galvanostatic cycling measurements were conducted in a voltage range of 2.6–1.8 V on an Arbin BT2143 potentiostat–galvanostat system. The specific capacity values were calculated based on the sulphur loading in the electrode.

4.4.3. Results and discussion

The structural properties of activated graphene were examined by XRD, Raman spectroscopy, and XPS. The XRD pattern is shown in Fig. S1a. The pattern is typical for that of chemically prepared graphene, which corresponds with highly disordered graphite [43]. It contains a strong and wide peak at ca. $26.5^\circ 2\theta$ that is assigned to the (002) plane with a spacing of 3.54 \AA , which is notably higher than that of pristine graphite (3.38 \AA). The pattern also has a wide and less intense peak at ca. $43.5^\circ 2\theta$, where different planes with similar spacings appear with (101) being the more intense peak. The poor crystallinity is confirmed from TEM images as shown below. The CO_2 treatment hardly left a trace on the XRD pattern. After S impregnation, the characteristic peaks of orthorhombic sulphur are clearly detected in the composite. The Raman spectrum of graphene displays two well-known peaks at

1345 and 1591 cm^{-1} ; these are assigned to D and G bands, which correspond to the vibration of defects and of the C–C bonds in the carbon framework, respectively (Fig. S1b). The value of the I_D/I_G ratio (1.06), a parameter related to the disorder degree [44], hardly changes after the CO_2 treatment [45]. TG analysis was used to determine the S content in the composite (Fig. S2). The weight loss above 150 $^\circ\text{C}$ is assigned to S sublimation and the unique peak in the differential curve reveals that S is virtually lost in a single step.

Table 1. Atomic concentration of C, O, N (in %) obtained from XPS analysis.

Sample	C	O	N	C/O ratio
a-3DNG	91.18	5.52	3.30	16.51

The survey XPS scan is shown in Fig. S3. Three elements are the main components at the level surface, C, O and N, the content of which is exhibited in Table 1. The C 1s spectrum was fitted to six components (Fig. 2a) [46,47], whose contributions to the spectrum and their binding energies are shown in Table 2. There is some controversy concerning the accurate identification of C–N bonds by XPS when C–O bonds are also present. Hydroxyl, epoxy, ether and even carbonyl groups can overlap with C–N groups of different nature [48]; hence, the difficulty to differentiate between these chemical environments. We adopted the criterion not to assign a definite BE to the C–N bond but it must contribute to the intensities of some of the O-based functional groups discussed here. More

useful information on N is obtained from its 1s photoemission spectrum, which is fitted to three components corresponding to pyridinic, pyrrolic and graphitic nitrogen (Fig. 2b). Their contributions to the spectrum are shown in Table 3 [46]. The activation process not only decreases the N content but also affects the relative contributions of the three chemical environments, highlighting the increase of the graphitic N component at the expense of the pyrrolic N component [45].

Table 2. Contribution of the six components used in the fitting of the C 1s photoemission peak (in %). BE in eV.

	C=C/C-C	C-O alkoxy	C-O epoxy	C=O carbonyl	C-O carboxyl	$\pi \rightarrow \pi^*$
BE	284.8	285.9	286.7	288.0	289.0	290.8
a-3DNG	69.00	17.14	6.43	2.76	1.88	2.80

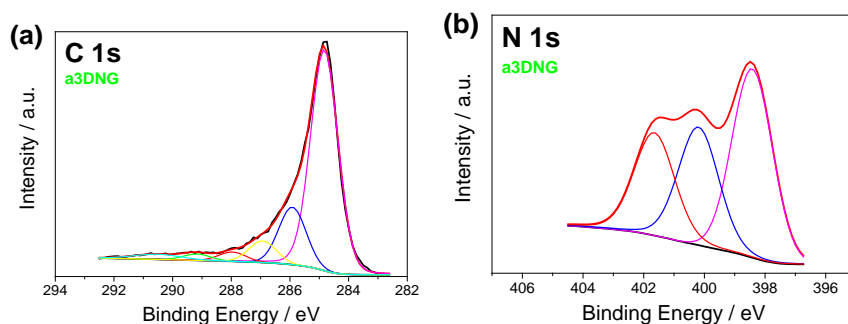


Figure 2. XPS spectra of a-3DNG (a) C1s; (b) N1s.

Table 3. Contribution of the three components used in the fitting of the N 1s photoemission peak (in %). BE in eV.

	Pyridinic N	Pyrrolic N	Graphitic N
BE	398.7	400.0	402.0
a-3DNG	44.54	28.44	26.0

The surface area and pore structure of graphene are properties that play a significant role in the electrochemical reaction of S with Li. These properties were determined from N₂ adsorption measurements. The adsorption/desorption isotherm of activated graphene is shown in Fig. 3. At low pressure ($P/P_0 \sim 0.2$), the isotherm shape is better fitted to type I in BDDT classification, which is typical of micropore solids. Furthermore, the shape to type IV, which is typical of monolayer-multilayer and capillary condensation as revealed by the hysteresis loop, the shape adopted by pristine graphene [45]. The activation with CO₂ causes a significant increase in both the BET surface area and pore volume. The former changes from 261 to 432 m² g⁻¹ and the pore volume from 0.29 to 0.53 cm³ g⁻¹. Micropore volume obtained from the Dubinin-Radushkevich model [42] is 0.17 cm³ g⁻¹; this is more than 30% of the total pore volume. The pore size distribution analysed by the DFT model is shown in Fig. S4. The pore size distribution ranges from 1 to 10 nm and confirms the micro and mesoporous properties of the synthesized graphene. After S impregnation, the isotherm shape changes to type II, a classification that is typical of non-porous solids. Both the surface area and pore volume undergo a

drastic decrease of $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively (see inset of Fig. 3).

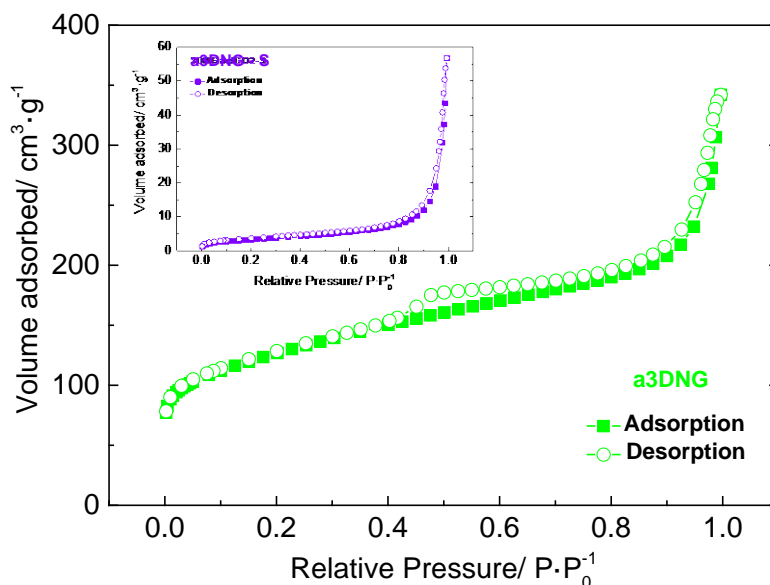


Figure 3. N_2 adsorption/desorption isotherms of a-3DNG. N_2 adsorption/desorption isotherms of a-3DNG/S is included in the inset.

The 3D morphology was confirmed by SEM and TEM images, which revealed a three-dimensional network of randomly oriented, wrinkled sheets. This structure is the result of the exfoliation and assembly processes undergone by the GO flakes during the microwave treatment (Figs. 4 a, b). The activation hardly affected the external sheet morphology; only at high magnifications, the carbonaceous skeleton of the activated sample is seen to be somewhat more ordered. In this sample, it is easier to locate areas with fringes of ca. 0.34 nm and assign them to (002) crystallographic planes (Fig. S5) than in pristine graphene. This higher degree of graphitization caused by the activation treatment would be also

consistent with the increase of graphitic N content as revealed by XPS data (see Table 3). After S impregnation, the graphene sheets maintain their corrugated morphology (Fig. 5 a and b). The high

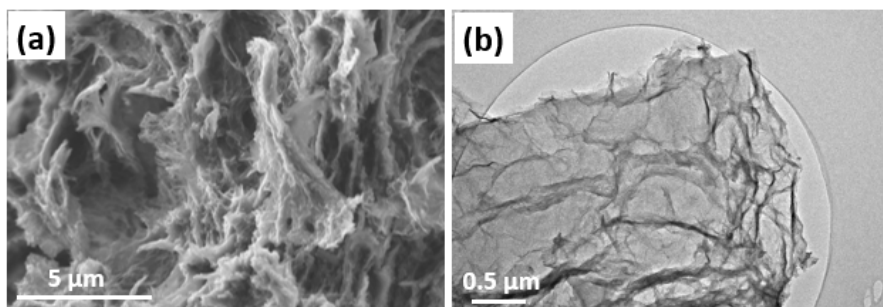


Figure 4. SEM **(a)** and TEM **(b)** images of a-3DNG.

magnification images clearly show the nanometric nature of S particles; the size of which is below 10 nm (Fig. 5c) and is consistent with the experimental conditions used for the impregnation [41]. The images also reveal that the S nanoparticles are crystalline, and the host matrix is highly disordered; this is in agreement with the XRD patterns (see Fig. S1a). Diffuse fringes ca. 3.8 Å in thickness can be observed in the image (Fig. 4c), which is consistent with the spacing of (222) planes. The blurring aspect of S fringes suggests that S nanoparticles are immersed in the graphene network. The EDX spectra were used to examine the element distribution in the composite (Fig. S6). The elemental mapping for the S, C, and N elements clearly reveals a homogeneous distribution.

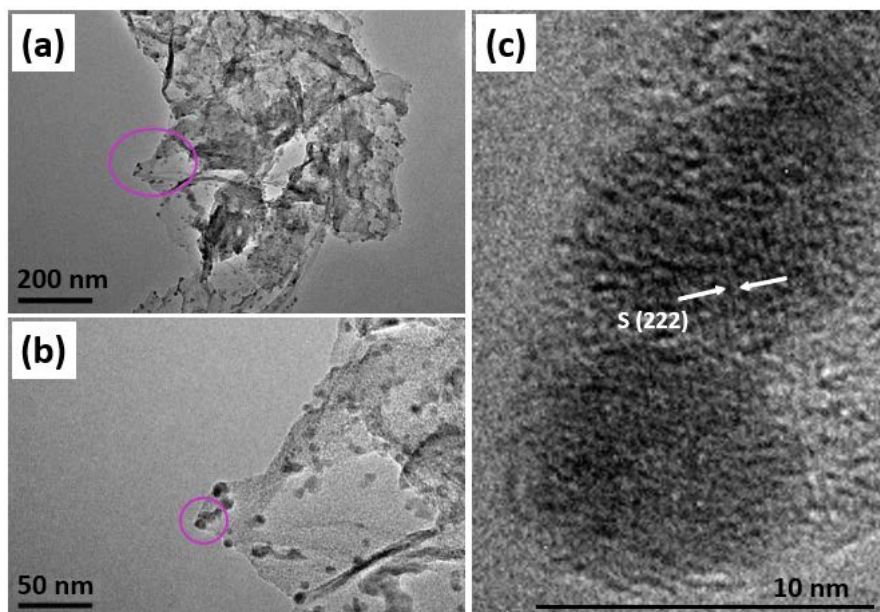


Figure 5. TEM images of a-3DNG/S composite obtained at different magnifications

The CV curves of the composite in the potential range of 1.9–2.7 V at a scanning rate of 0.1 mV s^{-1} during the first three cycles are shown in Fig. 6a. Two well-defined peaks observed at 2.37 and 2.03 V account for the S reduction, which occurs in two stages [49], the former corresponding to the formation of long-chain polysulphides (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$) and the latter to the reduction of these species to short-chain polysulphides ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$). The oxidation scan shows an asymmetric peak assigned to a slower kinetic conversion of Li_2S and Li_2S_2 into Li_2S_8 [50]. On cycling, the little changes in the curve profile is an indirect proof of the reversibility of the electrochemical reaction.

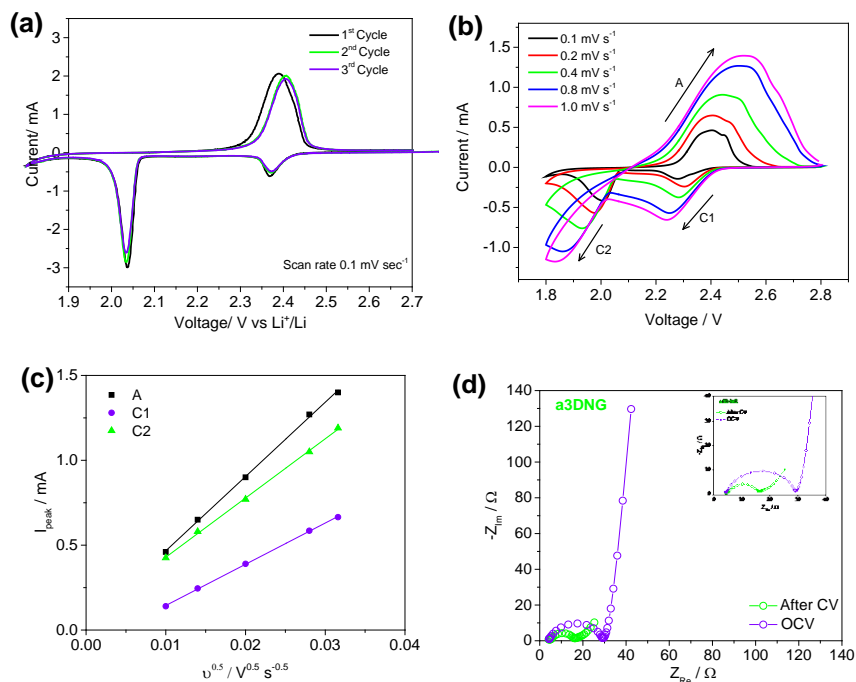


Figure 6. CV curves **(a)**, the rate-dependent CV and the corresponding variation of the peak current with the square root of the scan rate **(b)** and **(c)**, and EIS spectra **(d)** of the a-3DNG/S composite.

The lithium-ion diffusion coefficient D_{Li} of the cathode was calculated from CV measurements using the Randles-Sevcik equation:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{1/2} A D_{Li}^{0.5} v^{0.5} C_{Li} \quad (1)$$

where I_p is the peak current, n is the number of electron transfers in the reaction, A the electrode area, v the scanning rate, and C_{Li} the concentration of lithium ions in the electrolyte. Fig. 6b shows the CV curves of the electrode measured under different scanning rates ranging from 0.1 to 1.0 mV s⁻¹ between 1.8 and 2.8 V. The relationship of I_p and $v^{0.5}$ is shown in Fig. 6c. From the slope of these

plots and Eq. (1), the D_{Li} values of the two cathodic peaks at ~ 2.27 V (C_1) and 2.0 V (C_2) and the anodic peak at ~ 2.40 V (A) were 5.7×10^{-10} , 1.2×10^{-9} and 1.9×10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, respectively. These values are comparable with those calculated by Kim et al. [16] for organosulphur compounds able to deliver high capacities on extended cycling.

Further insights in the electrochemical process were obtained from EIS measurements recorded at OCV and after four voltammetric cycles. The Nyquist plots (Fig. 6b) show a semicircle in the in the high-medium frequency region related with the electrolyte resistance (R_e) and the charge transfer resistance (R_{ct}) of the electrode induced by the formation of an insulating layer of Li_2S [51]. The sloping straight line in the low-frequency region, known as the Warburg impedance, is ascribed to the Li-ion diffusion within the electrode [12]. The fitting results obtained from the equivalent circuit model shown in the inset to Fig. 6b. The electrolyte resistance hardly changed with cycling, $\sim 4.5 \Omega$, and the charge-transfer resistance decreased from 24.6 to 12.8 Ω . The low values together with of the R_{ct} suggest an easy charge carrier transportation of the electrochemical reactions of the C/S composite, corroborating the reversibility of the electrochemical reaction inferred from the CV curves.

The performance of the cell was studied under galvanostatic regime at different rates, from C/10 to 2C and steps of five cycles ($1\text{C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$). The first charge/discharge curve at each rate is

shown in Fig. 7a. The two-well resolved plateaus of the discharge process would be consistent with the two stages of the S reduction deduced from the CV curves. The two plateaus bring closer on charging the cell as a result of the strong polarization of the charge curve due to the sluggishness of the oxidation process. This feature is like that observed for the CV curves where the two oxidation peaks overlap exhibiting a rather broad and asymmetric signal as a result. The variation of the capacity values as a function of the number of cycles is shown in Fig. 7b. In general, the values decrease as current rate increases from 0.1 to 2C and average values vary from 1350 mAh g⁻¹ at C/10 to around 1000 mAh g⁻¹ at 2C, this later value unusual considering the high current rate. When the current rate is restored to C/10, the electrode recovers most of its capacity. This good performance was also observed for long-term cycling tests carried out at 0.5 and 1C after being activated at C/10 for one cycle, Fig. 7c. At C/5 the Li-S exhibit an initial discharge capacity of 1101 mAh g⁻¹ and 860 mAh g⁻¹ after 150 cycles with an average capacity of 977 mAh g⁻¹; at 1C these values were 824 and 737 mAh g⁻¹ and the average capacity of 777 mAh g⁻¹. In both tests the Coulombic efficiency approached to 100% after the first few cycles.

The effectiveness of graphene activation with CO₂ for Li/S batteries can be analysed by establishing a comparison with the observed behaviour for graphene chemically activated reported in the literature [31-37]. Some electrochemical properties, together

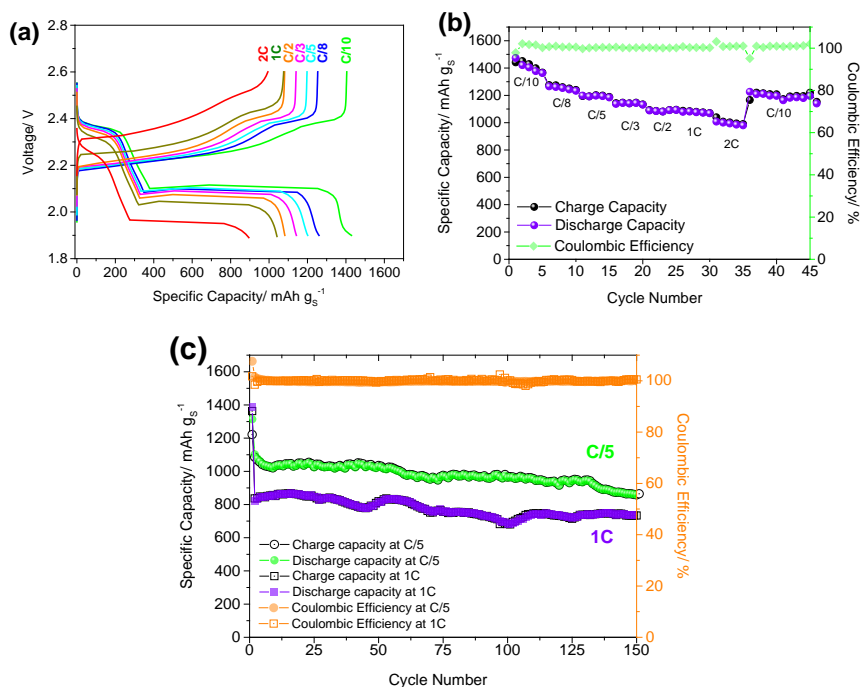


Figure 7. First galvanostatic discharge-charge curve at different rates **(a)**, rate performance **(b)** and cycling performance **(c)** of the cell made from the a-3DNG/S composite.

with the specific surface area (S_{BET}) and the sulphur content of the composite to make more reliable this comparison, are summarized in Table 4. To facilitate this comparison, the results of the electrochemical properties have been grouped in two blocks corresponding to long cycling and rate capabilities tests. A brief comment deserves the Peng et al. [32] report. These authors synthesized a microporous graphene using glucose a porogen species which undergoes a reduction process simultaneous to the GO reduction, method very different from the conventional ones where the surface is attacked by different chemical agents.

Moreover, the S content of the composite is rather low at 40% and the electrochemical information is quite limited; hence the difficulty for comparison. The other chemically activated graphenes by conventional procedures have similar S contents, a property that together with the S loading of the electrode may strongly affect the delivered capacity [52]. Of the composites listed in Table 4, only the one reported by Chen et al. [33] delivers higher capacity values than ours in the rate capability tests carried out under similar conditions. The rest performs worse. The outstanding properties of the composite described by Chen et. al. must be ascribed to its special configuration due to the sophisticated procedure used in the matrix carbon preparation (GO, polypyrrole synthesized in situ as carbon source, SiO₂ nanoparticles as the mesoporous guide, HF etching and KOH treatment). Regarding long cycling properties, the comparison is somewhat more problematic due to a greater variation in the number of cycles measured but the activation with CO₂ also is not detrimental either in relation to the capacity values or the capacity retention on cycling. At 0.2C, the capacity delivered by our composite is higher than that reported by Ding et al. [36] and like that of Xu et al. [35] obtained at the 60th cycle, which is the limit being tested (in this cycle our electrode delivers 1003 mAh g⁻¹). By contrast, the number of cycles tested by You et al. was notably higher at 600. The calculated value at the 150th cycle was around 940 mAh g⁻¹, which is somewhat higher than that obtained here. At 1C, the Cheng et al. electrode delivered the highest capacity, but the capacity of our electrode was higher than that of the rest, in

good agreement with the rate capability data already discussed. Two additional comments to the data collected in Table 4 are warranted. The first one concerns to the values of surface area as expected notably higher for the graphene activated by chemical methods but with significant differences between them. The data of Table 4 reveal the minor role played by the surface area in the electrode performance, as there is not a direct correlation between both properties. Secondly, in this comparison, it is more difficult to separate the role played by the doping elements in the graphene structure (N and S) as both elements have a strong tendency to enhance the interactions with polysulphides [53,54]. Although this question remains open, the doped graphene behaves better.

Table 4. Selected properties of Li/S cells made from graphenes activated by chemical methods. For comparison the same properties of our physically activated graphene are included.

Samples (Graphene source)	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	S wt %	Areal S loading (mg cm^{-2})	Long Cycling			Rate Capability		Ref	
				Rate (C)*	$C_{initial}$ ($mAh g_s^{-1}$)	C_{final} ($mAh g_s^{-1}$)	Cycle number	Rate (C)*		Capacity ($mAh g_s^{-1}$)
Hydrothermal reduction of GO with glucose as porogen	701	40	-	0.1	1160	900	150	0.1	1050	[31]
								3	710	
Hydrothermal reduction of GO activated with KOH	2500	68	0.7	0.5	900	640	100	0.5	950	[32]
								0.8	840	
								1	740	
								2	660	
Graphene@micro/mesoporous carbon layer activated with KOH	1558	74	0.9	1	1400	860	100	0.5	1300	[33]
								1	1200	
								2	1100	
Microwave exfoliated GO activated with KOH	2994	81	-	0.15	1020	670	100	0.1	730	[34]
				1	600	509	200	0.2	620	
								0.5	540	
								1	440	
N-, S-doped graphene activated with K_2CO_3	1012	72	1.5	0.2	1178	780	600	0.1	1200	[35]
								0.5	1090	
								1	980	
								2	800	
Hydrothermal reduction of GO activated with KOH	2313 (230) ⁺	67	-	0.2	1400	1007	60	-	-	[36]
				0.5	1143	740	100	-	-	
				1	927	685	100	-	-	
Chemical Reduction of GO functionalized with PAN and activated with $ZnCl_2$	1414	72	-	1.2	1150	700	120	0.3	1200	[37]
								0.6	1000	
								0.9	920	
								1.5	870	
								1.8	800	
N-doped graphene activated with CO_2	432 (261) ⁺	70	1.2–1.8	0.2	1101	870	150	0.1	1405	This work
								0.2	1197	
								0.33	1143	
				1	772	740	150	0.5	1096	
								1	1081	
								2	1000	

(*) C = 1675 $mAh g^{-1}$, (+) Non-activated

Post-mortem studies were carried out by SEM. The electrode image before cycling (Fig. S6a) shows a macroporous texture of the deposit, which is well adapted for an effective impregnation by the electrolyte. After cycling (Fig. S6b), the electrode maintained its integrity without chipping or loss of active material. In fact, the deposit is more compact, which improves the contact between the particles and facilitates the transport of the current carriers.

Different factors could explain the good performance of the a-3DGN/S composite. The first factor is the formation of a 3D interconnected network of micro-, meso- and macropores, which results from a combination of the synthesis procedure aimed to exfoliate the GO layers and the sheet self-assembly in a 3D framework followed by physical activation with CO₂ to induce the micropore system. These voids can store the S particles and trap the polysulphides originated during the electrochemical reaction. The adsorption properties of the a-3DNG matrix towards polysulphides (mainly Li₂S₄), prepared according to the previously reported literature [55], are shown in Fig. S8. The yellow colour of polysulphide disappeared upon contact with the carbon matrix. The Vis/UV spectrum gives further support to this observation since the peak at 420 nm (responsible of the yellow colour of polysulphide) had disappeared after contact of the carbon material with the polysulphide solution, confirming its good absorption ability to chemicals.

The second aspect is the presence of N in the graphene structure, which is the more commonly analysed doping element. This element is beneficial for enhancing both the conductivity and the polysulphide adsorption properties of pure graphene. The improvement in the conductivity is attributed to the graphitic nitrogen state [40], and the adsorption properties from the pyridinic and pyrrolic nitrogen states [41] as deduced from the N 1s photoemission peak. According to Table 3, the percentages of the three N states are significant and hence serve as evidence that both properties can improve. The third factor to be considered is the nanometric size of S particles, which is below 10 nm as revealed from HRTEM images. This very small particle size would increase the rate of the electrochemical reaction between S and Li, thus contributing to the good behaviour of the electrode at high current densities.

4.4.4. Conclusions

A hierarchically micro- meso- macroporous 3D-graphene doped with N has been successfully prepared through a solvothermal microwave treatment of GO together with urea as the N source followed by physical activation with CO₂ to generate a micropore texture. S was confined in the graphene framework as mono-dispersed nanoparticles via its solution in ethylenediamine; moreover, the method yielded a homogeneous distribution of the element in the resultant composite the content of which in sulphur is as high as 70 wt%. Used as the cathode in Li-S batteries, the

composite displays a high specific capacity, good rate capability, and cycling stability. This outstanding performance is ascribed to a 3D porous structure that is able to trap polysulphide, hindering their diffusion in the electrolyte and mitigating the shuttle effect as a result. Compared with chemically activated graphene, the performance of this physically activated graphene in Li-S batteries is superior. Bearing in mind that the physical activation methods are simpler, cleaner, and faster than chemical activation methods, they should gain relevance as a route to produce porous carbons for high-performance Li-S batteries.

4.4.5. References

- [1] Scrosati, B.; Hassoun, J.; Sun, Y.-K. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287-3295.
- [2] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- [3] Manthiram, A.; Fu, Y.; Chung, S.-H.; Zu, C.; Su, Y.-S. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11751-11787.
- [4] Rosenman, A.; Markevich, E.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Garsuch, A.; Chesneau, F. F. Review on Li-Sulfur Battery Systems: an Integral Perspective. *Adv. Energy Mater.*, **2015**. 10.1002/aenm.201500212.
- [5] Ely T. O.; Kamzabek, D.; Chakraborty, D.; Michael F. Doherty M. F. Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions. *ACS App. Energy Mater.* **2018**, *1*, 1783-1814.
- [6] Ji, X.; Lee K. T.; Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 500.
- [7] Jayaprakash, N.; Shen, J.; Moganty, S.S.; Corona, A.; Archer A. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5904–8.
- [8] Tao, X.; Chen, X.; Xia, Y.; Huang, H.; Gan, Y.; Wu, R.; Chen, F.; Zhang, W. Highly mesoporous carbon foams synthesized by a facile, cost-effective and template-

free Pechini method for advanced lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 3295-3301.

[9] Hernández-Rentero, C.; Córdoba R.; Moreno, N.; Caballero, A.; Morales, J.; Olivares-Marín, M.; Gómez-Serrano. Low-Cost Disordered Carbons for Li/S Batteries: A High-Performance Carbon with Dual Porosity Derived from Cherry Pits. *Nano Res.*, **2018**, *11*, 89-100.

[10] Chen, S.; Sun, B.; Xie, X.; Mondal, A. K.; Huang, X.; Wang, G. Multi-chambered micro/mesoporous carbon nanocubes as new polysulfides reservoirs for lithium–sulfur batteries with long cycle life. *Nano Energy*, **2015**, *16*, 268–280

[11] Moreno, N.; Caballero, A.; Hernan, L.; Morales, J.; Canales-Vazquez, J. Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizers for lithium–sulfur cells. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2014**, *16*, 17332-17340.

[12] Ahn, W.; Kim, K. B.; Jung, K. N.; Shin, K. H.; Jin, C. S. Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries. *J. Power Sources* **2012**, *202*, 394–399.

[13] Ye, X.; Ma, J.; Hu, Y.-S.; Wei, H.; Ye, F. MWCNTs porous microspheres with efficient 3D conductive network for high performance lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 775–780.

[14] Ji, L.; Rao, M.; Zheng, H.; Zhang, L; Li, Y.; Duan, W.; Guo, J.; Cairns, E. J.; Zhang, Y. Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells. *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522-18525.

[15] Moon, J.; Park, J.; Jeon C.; Lee, J.; Jo, I.; Yu, S. H.; Cho, S. P.; Sung, Y. E.; Hong, B. H. An electrochemical approach to graphene oxide coated sulfur for long cycle life. *Nanoscale*, **2015**, *7*, 132499-13255.

[16] Kim, H.; Lim, H. D.; Kima, J.; Kang, K. Graphene for advanced Li/S and Li/air batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 33-47.

[17] Raccichini, R.; Varzi, A.; Stefano Passerini, S.; Scrosati, B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.*, **2014**, *14*, 271-279.

[18] Xu, J.; Shui, J.; Wang, J.; Wang, M.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Jeon, I. Y.; Seo, J. M.; Baek, J. B.; Dai, L. Sulfur-Graphene Nanostructured Cathodes via Ball-Milling for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano*, **2014**, *8*, 10920-10930.

[19] Wei, M.; Yuan, P.; Chen, W.; Hu, J.; Mao, J.; Shao, G. Facile assembly of partly graphene-enveloped sulfur composites in double solvent for lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta*, **2015**, *178*, 564–570.

[20] Sun, H., Mei, L., Liang, J., Zhao, Z., Lee, C., Fei, H.; Xu, X. Three-dimensional holey-graphene/niobia composite architectures for ultrahigh-rate energy storage. *Science*, **2017**, *356*, 599-604.

- [21] Xia, J., Chen, F., Li, J., Tao, N. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nat. Nanotech.*, **2009** *4*, 505–509.
- [22] Dai, S., Liu, Z., Zhao, B., Zeng, J., Hu, H., Zhang, Q.; Liu, M. A high-performance supercapacitor electrode based on N-doped porous graphene. *J. Power Sources*, **2018**, *387*, 43-48.
- [23] Wang, H.; X. Yuan, X.; Zeng, G.; Wu, Y.; Liu, Y.; Jiang, Q.; Gu, S. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Adv. Colloid Inter. Sci.*, **2015**, *22*, 41-59.
- [24] Zhou, G.; Li, L.; Ma, C.; Wang, S.; Shi, Y.; Koratkar, N.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H. M. A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries. *Nano Energy*, **2015**, *11*, 356-365.
- [25] Papandrea, B.; Xu, X.; Xu, Y.; Chen, Lin, Z.; Wang, G.; Luo, Y.; Liu, M.; Huang, Y.; Mai, L.; Duan, X. Three-dimensional graphene framework with ultra-high sulfur content for a robust lithium–sulfur battery. *Nano Res.* **2016**, *9*, 240.
- [26] Zhou, G.; Paek, E.; Hwang, G.S.; Manthiram, A. Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge. *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 7760.
- [27] Fei, L.; Li, X.; Bi, W.; Zhuo, Z.; Wei, W.; Sun, L.; Wei Lu, W.; Wu, X.; Xie, K.; Wu, C.; Chan, H. L. W.; Wang, Y. Graphene/Sulfur Hybrid Nanosheets from a Space-Confined “Sauna” Reaction for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 5936–5942.
- [28] Xie, Y.; Meng, Z.; Cai, T.; Han, W.Q. Effect of boron-doping on the graphene aerogel used as cathode for the lithium–sulfur battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 25202-25210.
- [29] Kou, T.; Yao, B.; Liu, T.; Li, Y. Recent advances in chemical methods for activating carbon and metal oxide based electrodes for supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 17151-17173.
- [30] Ahmadpour, A.; Do, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, **1996**, *34*, 471-479.
- [31] Peng, Z.; Fang, W.; Zhao, H.; Fang, J.; Cheng, H.; Xu, J.; Chen, P. Graphene-based ultrathin microporous carbon with smaller sulfur molecules for excellent rate performance of lithium–sulfur cathode. *J. Power Sources*, **2015**, *282*, 70-78.
- [32] Yang, X.; Zhang, L.; Zhang, F.; Huang, Y.; Chen Y. Sulfur-Infiltrated Graphene-Based Layered Porous Carbon Cathodes for High-Performance Lithium_Sulfur Batteries. *ACS Nano*, **2014**, *8*, 5208-5215.
- [33]. Chen, X.; Xiao, Z.; Ning, X.; Liu, Z.; Yang, Z.; Zou, C.; Wang, S.; Chen, X.; Chen, Y.; Huang, S. Sulfur-Impregnated, Sandwich-Type, Hybrid Carbon Nanosheets with Hierarchical Porous Structure for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2014**, *4*, 1301988.

- [34] You, Y.; Zeng, W.; Yin, Y.; X., Zhang, J.; Yang, C.P.; Zhu, Y.; Guo, Y.G. Hierarchically micro/mesoporous activated graphene with a large surface area for high sulfur loading in Li-S batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 4799-4802.
- [35] Xu, J.; Su, D.; Zhang, W.; Bao, W.; Wang, G. A nitrogen-sulfur co-doped porous graphene matrix as a sulfur immobilizer for high performance lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 17381-17393.
- [36] Ding, B.; Yuan, C.; Shen, L.; Xu, G.; Nie, P.; Lai, Q.; Zhang, X. Chemically tailoring the nanostructure of graphene nanosheets to confine sulfur for high-performance lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 1096-1101.
- [37] Shan, J.; Liu, Y.; Su, Y.; Liu, P.; Zhuang, X.; Wu, D.; Zhang, F.; Feng, X. Graphene-Directed Two-Dimensional Porous Frameworks for High-Performance Lithium-Sulfur Battery Cathode. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 314-320.
- [38] Liu, S.; Peng, W.; Sun, H.; Wang, S. Physical and chemical activation of reduced graphene oxide for enhanced adsorption and catalytic oxidation. *Nanoscale*, **2014**, *6*, 766-771.
- [39] Benítez, A.; Di Lecce, D.; Elia, G.A.; Caballero, A.; Morales, J.; Hassoun, J. A Lithium-Ion Battery using a 3 D-Array Nanostructured Graphene-Sulfur Cathode and a Silicon Oxide-Based Anode. *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 1512-1520.
- [40] Al-Hazmi, F. S.; Al-Harbi, G. H.; Beall, G.W.; Al-Ghamdi, A.A.; Obaid, A.Y.; Mahmoud, W.E. One pot synthesis of graphene based on microwave assisted solvothermal technique. *Synthetic Metals*, **2015**, *200*, 54-57.
- [41] Chen, H.; Wang, C.; Dong, W.; Lu, W.; Du, Z.; Chen, L. Monodispersed sulfur nanoparticles for lithium-sulfur batteries with theoretical performance. *Nano Lett.* **2014**, *15*, 798-802.
- [42] Nguyen, D.; Do, D. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, **2001**, *39*, 1327-1336.
- [43] Vargas, O.; Caballero, A.; Morales, J. Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted? *Nanoscale*, **2012**, *4*, 2083-2092.
- [44] Jorio, A.; Martins-Ferreira, E. H.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; C. A. Achete, C. A.; Capaz, R. B. Measuring disorder in graphene with the G and D bands, *Phys. Status Solid B*, **2010**, *247*, 2980-2982.
- [45] Benítez, A.; Di Lecce, D.; Caballero, A.; Morales, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Hassoun, J. Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution. *J. Power Sources*, **2018**, *397*, 102-112.
- [46] Abouimrane, A.; Compton, O.C.; Amine, K.; Nguyen, S.T. Non-Annealed Graphene Paper as a Binder-Free Anode for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12800-12804.

- [47] Ganguly, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P.; Hamilton, J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-Ray-Based Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17009-17019.
- [48] Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, **2002**.
- [49] Song, M.K.; Cairns, E.J.; Zhang, Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 2186–204.
- [50] Wu, F.; Li, J.; Tian, Y.; Su, Y.; Wang, J.; Yang, W.; Li, N.; Chen, S.; Bao, L. 3D coral-like nitrogen-sulfur co-doped carbon-sulfur composite for high performance lithium-sulfur batteries. *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 13340.
- [51] Zhou, W.; Xiao, X.; Cai, M.; Yang, L. Polydopamine-Coated, Nitrogen-Doped, Hollow Carbon-Sulfur Double-Layered Core-Shell Structure for Improving Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Lett.* 2014, *14*, 5250-5256.
- [52] Fang, R.; Zhao, S.; Sun, Z.; Wang, D. W.; Cheng, H. M.; Li, F. More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1606823.
- [53] Yin, L.C.; Liang, J.; Zhou, G.M.; Li, F.; Saito, R.; Cheng, H.M. Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations. *Nano Energy*, **2016**, *25*, 203–210.
- [54] Yuan, X.; Liu, B.; Hou, H.; Zeinu, K.; He, Y.; Yang, X.; Xue, W.; He, X.; Huang, L.; Zhu, X.; Wu, L.; Hu, J.; Yang, J.; Xieb, J. Facile synthesis of mesoporous graphene platelets with in situ nitrogen and sulfur doping for lithium-sulfur batteries. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22567-25677.
- [55] Chen, F.; Ma, L.; Ren, J.; Luo, X.; B. Liu, Zhou, X. Sandwich-Type Nitrogen and Sulfur Codoped Graphene-Backboned Porous Carbon Coated Separator for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Nanomaterials*, **2018**, *8*, 191-208.

Appendix V: Supplementary Information

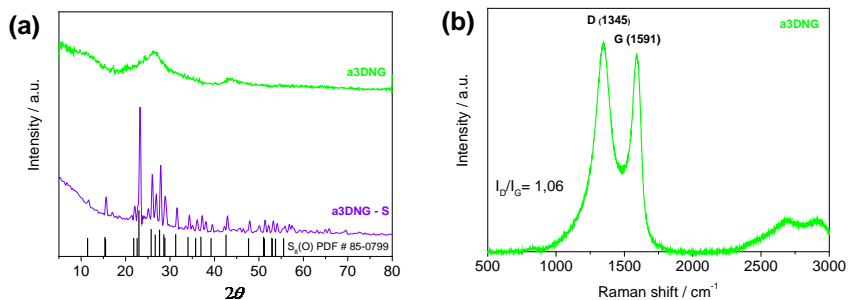


Figure S1. (a) XRD patterns of a-3DNG and a-3DNG/S composite. The S file is included. (b) Raman spectrum of a-3DNG.

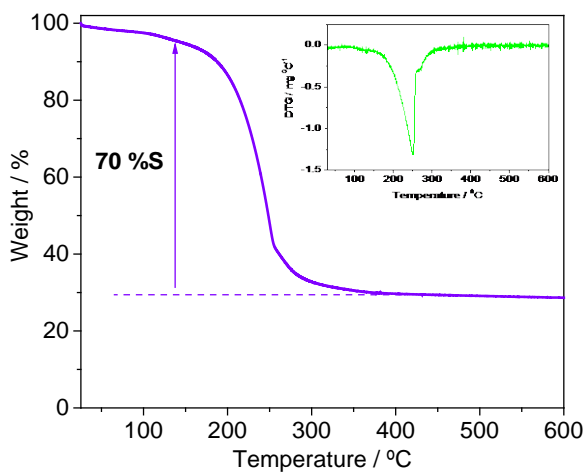


Figure S2. TGA curve of a-3DNG/S composite. The DTG curve is included in the inset.

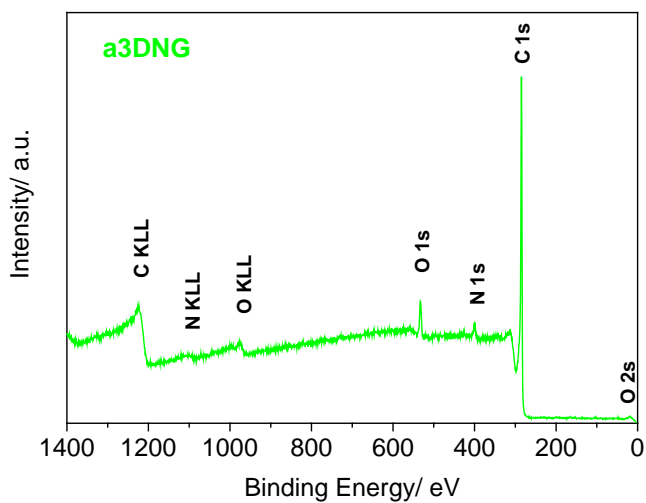


Figure S3. XPS survey of a-3DNG.

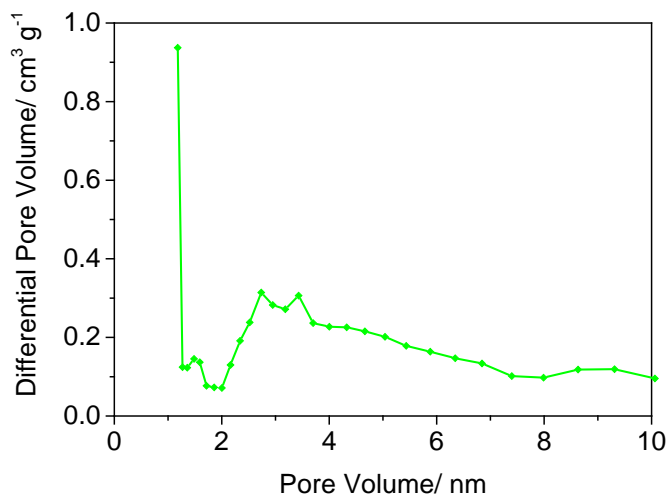


Figure S4. Pore size distribution of a-3DNG.

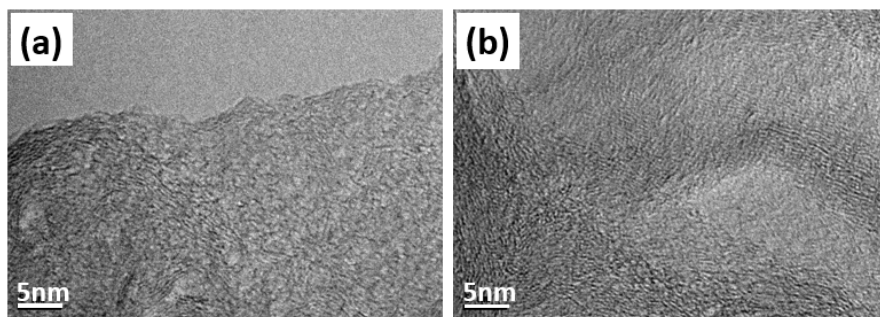


Figure S5. TEM images of (a) 3DNG and (b) a-3DNG.

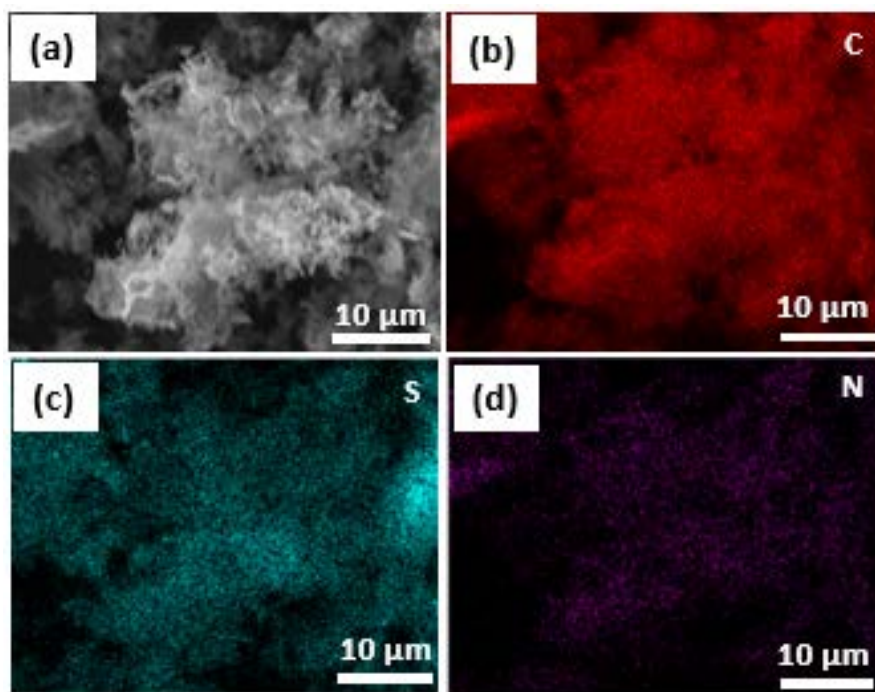


Figure S6. SEM image and the corresponding EDXS elemental mapping of a-3DNG/S composite.

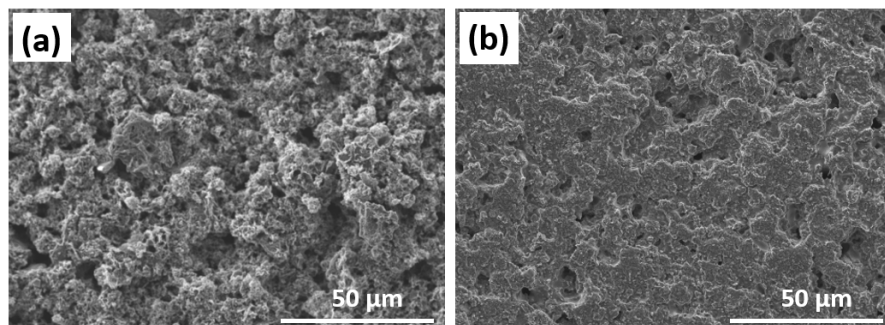


Figure S7. SEM images of the electrode (a) before and (b) after cycling at C/5.

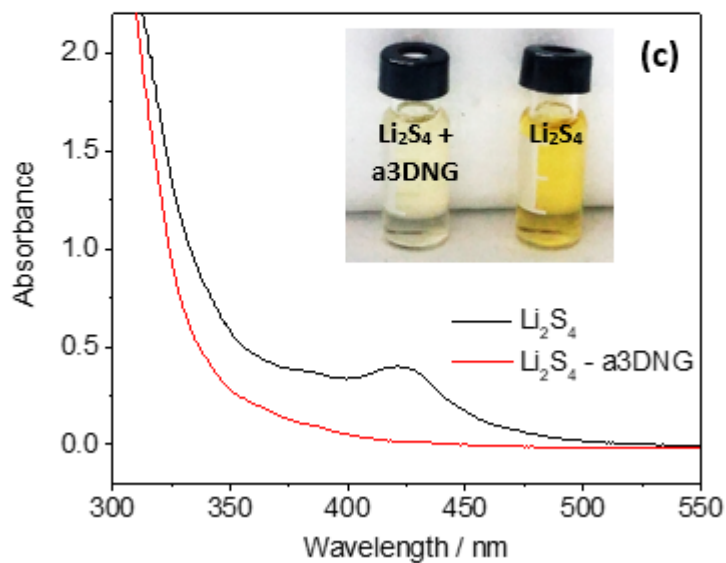
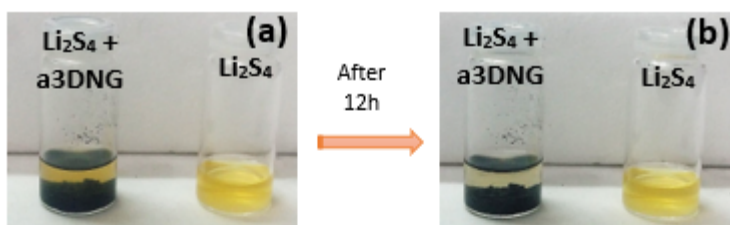


Figure S8. Adsorption properties of a-3DNG matrix towards polysulphides.

4.5. Almond Shell as a Microporous Carbon Source for Sustainable Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries

Abstract

A microporous carbon derived from biomass (almond shells) and activated with phosphoric acid was analysed as a cathodic matrix in Li–S batteries. By studying the parameters of the carbonization process of this biomass residue, certain conditions were determined to obtain a high surface area of carbon ($967 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and high porosity ($0.49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). This carbon was capable of accommodating up to 60 % by weight of sulfur, infiltrated by the disulphide method. The C–S composite released an initial specific capacity of 915 mAh g^{-1} in the Li–S cell at a current density of 100 mA g^{-1} with a high retention capacity of 760 mAh g^{-1} after 100 cycles and a coulombic efficiency close to 100 %. The good performance of the composite was also observed under higher current rates (up to 1000 mA g^{-1}). The overall electrochemical behaviour of this microporous carbon acting as a sulfur host reinforces the possibility of using biomass residues as sustainable sources of materials for energy storage.

Keywords: almond; agricultural waste; biomass-derived carbon; sulfur composite; lithium–sulfur batteries

4.5.1. Introduction

The Lithium–sulfur (Li–S) batteries have been considered one of the most promising energy storage systems for several years due to their numerous advantages, such as their high specific energy (2600 Wh kg⁻¹) and specific capacity (1675 mAh g⁻¹) [1]. These values are much higher than those found in current Li–ion batteries that dominate the market today [2]. The main reason for these differences lies in the number of electrons involved in the electrochemical reaction. Two electrons exchange in Li–S batteries versus one in Li–ion cells. Another advantage of Li–S batteries is the low molecular weight of sulfur. In addition, it is a non-toxic species, environmentally-friendly, very abundant in the Earth’s crust and has a low production cost.

However, there are still a number of drawbacks that have to be overcome in order to carry out the development of these batteries on an industrial scale, and these are the objects of study today. Among the drawbacks of these batteries are (i) the low ionic and electronic conductivity of sulfur (around 5×10^{-30} S cm⁻¹ at 25 °C) [3]; (ii) the significant volume and structural changes during the reaction due to the density difference between Li₂S and S (1.66 and 2.07 g cm⁻³, respectively) which causes the pulverization of the material and the loss of electrical contact between the particles [4,5]; and (iii) during the charge/discharge process, long-chain

polysulfides are formed which tend to dissolve in the electrolyte, migrate to the Li anode, and cause corrosion (known as the “shuttle effect”) [3,6,7].

The use of activated carbon seems to be a promising solution to these problems by virtue of its properties, namely, its high conductivity and highly developed porous structure which is a fundamental property to be able to accommodate sulfur and improve conductivity. In addition, its structure allows the electrolyte to reach the electroactive sulfur, allowing electrical contact and retaining the polysulfides that are formed during the process. This mitigates its dissolution in the electrolyte and avoids the shuttle effect. There has been a great abundance of carbons studied with different morphologies, origins, and excellent electrochemical properties [8]. However, to obtain these carbonaceous materials, expensive preparation processes or non-sustainable carbon sources are usually necessary.

In this context of sustainability, several researchers have tried to use activated carbon, obtained through simple processes from renewable resources or biomass residues. Some of these carbonaceous materials have been proposed as anodes in Li-ion batteries, as is the case for coals obtained from sugar, cotton wool, peanut, coffee, potato, or banana [9]. Recently, this type of carbon has also been proposed as a positive electrode matrix in Li-S batteries, using starting materials such as rice [10], litchi fruit [11], and mushrooms [12]. Promising electrochemical results have been

obtained from this approach. These carbons have the properties sought for cathode matrices, in terms of chemical composition and texture [13].

The use of food sources for energy storage systems has the problem of diverting their use as human and/or animal food, in addition to the need for large tracts of arable land for their production. An example of this problem is the use of corn or sugarcane crops for the production of biodiesels [14]. In this sense, it is worth highlighting the attempts to prepare activated carbon from non-edible components of plant foods, thus taking advantage of waste for a new use and obtaining a cheap starting material. Table 1 summarizes the different investigations carried out to use coal obtained from inedible biomass residues [15–32]. Starting from these wastes, carbon of high specific surface area ($200\text{--}2700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and high porosity ($0.26\text{--}1.50\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) can be obtained by simple activation and pyrolysis processes. The electrochemical properties of these biomass-derived materials are remarkable, typically showing capacities below 1000 mAh g^{-1} . Chulliyote et al. demonstrated the outstanding performance of a sulfur-pinecone derived carbon composite due to the N and O co-doped hierarchical porous carbon layers which enhance the sulfur utilization and mitigate the polysulfide shuttle [25]. A remarkable performance under high rates was found by Chem et al. in coconut-derived carbons with dual micro-mesoporosity [26]. Of special interest are also the results found in carbon derived from biomass with

microporous morphology (<2 nm) [17–19,22,29]. The micropores may bring about strong interactions between the polysulfides and the pore walls of the carbon matrix due to the overlap of the adsorbate–adsorbent interaction potentials from both sides of the pores [33,34]. The resulting chemical bonds between the polysulfides and the carbon matrices [35,36] also reduce the polysulfide dissolution effectively. The electronic contact of sulfur encapsulated in large mesopores and macropores is quite limited, which results in considerable polarization (it is not favourable for the capacity and rate capability). KOH and ZnCl₂ were the activating agents used in all carbons described in Table 1, except in reference [15] where H₃PO₄ was used. Phosphoric acid offers some advantages with regards to physical activation [37]. As a result, this substance has been used preferably in the activation of a large number of lignocellulosic materials [38], including fruit stones [39].

The almond shell (AS) is a non-edible residue of lignocellulosic nature that is generated as a result of the shelling of the almond which is a management expense for the producer of the fruit. So, almond shells are a low-cost, relatively abundant agricultural by-product. Of the total weight of the almond, 25 % corresponds to the fruit and 75 % to the husk. Previous studies have focused on obtaining active carbons from almond shells by different methodologies [40,41]; however, no studies have been conducted on their use as a material for energy storage systems. Herein, we propose the preparation of a microporous carbon from AS by

activation with phosphoric acid as the basis of a composite electrode with sulfur to act as a cathode in Li-S batteries. The resulting ASC/S composite exhibits superior electrochemical properties in terms of capacity, cycling behaviour, and rate capability. It also demonstrates comparable performance with other micro or mesoporous carbons synthesized by more complex and costly processes. To the best knowledge of the authors, there are still no reports about almond shell-derived carbon as a cathode material for Li-S batteries.

Table 1. The use of active carbon from non-edible biomass residues as cathodes in Li-S batteries

Carbon source	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Specific capacity ^[a)] / Rate ^[b)]	Ref.
Cherry pits	1662	0.97	915 / 100 700 / 837	15
Olive stone	587	0.33	670 / 100	16
Pomelo peels	1533	0.83	760 / 335	17
Wheat straw	1066	0.62	920 / 167 440 / 1675	18
Corn cob	1198	0.67	600 / 167	19
	2724	1.49	720 / 558	20
Corn stalks	140	0.26	750 / 335	21
Coir pith	1952	0.86	600 / 167	22
			470 / 837	
Soybean residues	2690	1.34	750 / 334 400 / 1675	23
	1232	0.54	450 / 837	24
Pinecone	2065	1.50	1260 / 167	25
Coconut shell	2160	0.68	1030 / 837	26
			1030 / 1675	
Walnut shell	2318	1.13	910 / 167	27
Banana peel	220	0.76	700 / 334	28
	2741	1.23	750 / 1675	29
Rice husk	1098	-	200 / 167	30
			350 / 334	
	665	0.31	690 / 837 580 / 1675	31
Mandarin peels	1077	0.57	790 / 83	32
Almond shell	967	0.49	760 / 100	This work
			400 / 400 300 / 800	

^[a)] mAh g⁻¹, ^[b)] mA g⁻¹

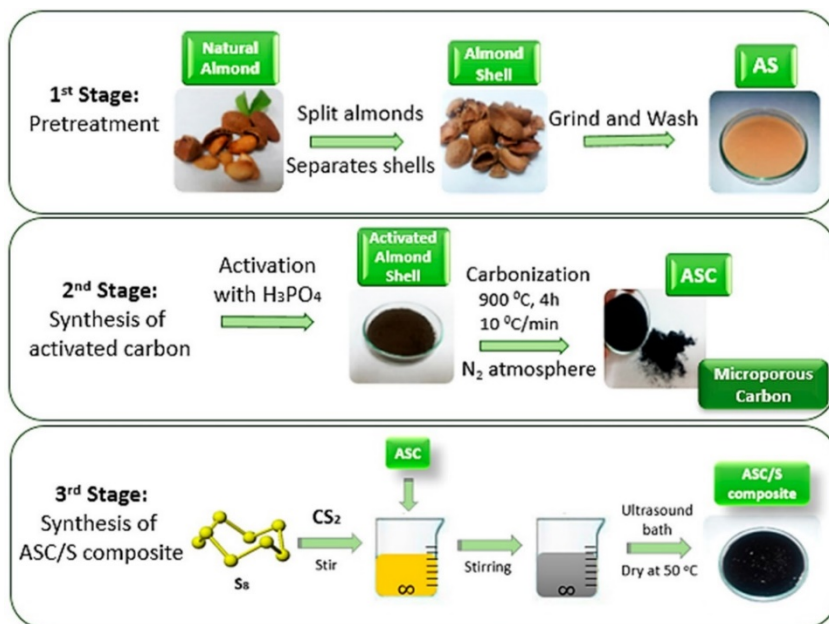
4.5.2. Experimental

Synthesis of Activated Carbon (ASC) and Sulfur Composite (ASC/S)

Activated carbon (ASC) was synthesized from almond shells that had previously been milled using a ball mill (Restch PM100,

Retsch GmbH, Haan, Germany) and sieved after grinding to obtain a fine powder. Phosphoric acid (85%, Sigma-Aldrich, San Luis, CA, USA) was used as the activating agent in an $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ASC}$ mass ratio of 1:1; this agent was contacted with the ASC for 3 h at 85 °C. After this process, the obtained product was dried for 24 h at 120 °C and then ground in a mortar. The conditions of the carbonization process were analysed in this study by varying the heating ramp, the target temperature, and the maintenance time at temperature. The calcination process was carried out under a nitrogen atmosphere (flow: 50 mL min⁻¹). Afterwards, carbonized ASC was washed with distilled water until the reaction had been neutralized. ASC was finally obtained by drying at 120 °C in an oven (Buchi, Flawil, Switzerland) for 12 h, and it was ground in an agate mortar.

The activated carbon/sulfur composite (ASC/S) was obtained by a process known as the “disulphide method”, based on the dissolution of elemental sulfur in an organic solvent, carbon disulphide and its subsequent mixing with activated carbon. The conditions were as follows: Elemental sulfur (700 mg) was dissolved in carbon disulphide (5 mL) under magnetic stirring for one hour. Then, the ASC (300 mg) was added, and the stirring was maintained for a further 15 min. The resulting suspension was subjected to ultrasound to promote homogeneity until the solvent evaporated. Finally, the obtained ASC/S composite was dried overnight at 80 °C (Scheme 1).



Scheme 1. Different steps followed for the preparation of the activated carbon (ASC) and activated carbon/sulfur (ASC/S) composite.

Carbon and Composite Characterization

The sulfur content and the thermal properties of the samples were determined by thermogravimetric analysis (TGA) with a Mettler Toledo TGA/DSC (Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA) under a nitrogen or oxygen atmosphere, heating the samples from 25 to 800 °C at 5 °C min⁻¹. Specific surface areas were examined with an Autosorb iQ/ASiQwin (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA), using nitrogen as the adsorbent. The pore size distributions of the carbon in the micropore and narrow mesopore ranges were obtained by applying the density functional theory (DFT) method. The structural properties of carbon and composite were examined with a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer

(XRD, Bruker, Billerica, MA, USA). The patterns were acquired between 10° and 80° (2θ), with a step size of 0.04° and a time of 1.05 s per step. Raman measurements were carried out with a Renishaw inVida microscope equipped with a detector Renishaw charge-coupled device CCD Camera (578×400) (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) and a laser of 532 nm edge in line focus mode. Sample morphology was examined with a Jeol JSM 6300 scanning electron microscope (SEM, Jeol, Tokyo, Japan). The SEM was coupled to a microanalysis system (LECO CHNS-932) and measured by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS, Jeol, Tokyo, Japan).

Cathode Preparation and Electrochemical Measurements

The cathode was prepared by mixing the activated carbon/sulfur composite (ASC/S) with a Super P carbon black (conducting agent, Timcal, Paris, France) and polyvinylidenedifluoride (PVDF, binder, Sigma-Aldrich, San Luis, CA, USA) in a mass ratio of 80:10:10, in a N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, San Luis, CA, USA) solution. The slurry was deposited on Al foil by doctor blade deposition. The electrodes were cut in 13 mm diameter disks with a sulfur loading of 2.0 mg cm^{-2} and then were dried at 45°C under vacuum for 3 h.

CR2032 coin-cells assembled inside a glove box (Ar-filled, M-Braun 150, M-Braun, Garching, Germany) were used for electrochemical measurements. Li metal foil served as the counter

and reference electrodes. The electrolyte was LiTFSI 1.0 M (Sigma-Aldrich) and LiNO₃ 0.4 M in 1,3-dioxolane (DOL, Sigma-Aldrich) and 1,2 dimethoxyethane (DME, Sigma-Aldrich) (1:1 v/v) soaked in a polyethylene membrane (Celgard, Charlotte, NC, USA) as a separator. A 0.4 M concentration of the LiNO₃ additive was used in the electrolyte to prevent lithium dendrite growth and to avoid parasitic reactions [42,43]. The cyclic voltammetry (CV) curves were recorded with an Autolab PGSTAT-204 (Metrohm, Herisau, Switzerland) at a scan rate of 0.05 mV s⁻¹ within the 1.7–2.7 V range. Cycling tests were performed on an Arbin BT2143 (Arbin Instruments, College Station, USA) potentiostat–galvanostat system within the potential window of 1.7–2.7 V at various current rates. Both the specific capacity and current rate referred to the sulfur mass in the positive electrode (48 wt %).

4.5.3. Results and Discussion

Structural and Textural Properties

Almond shells are mainly composed of cellulose and hemicellulose. Thus, the carbon yield from almond shells is expected to be significantly high, along with advantages such as a higher surface area and porosity due to its cellulose content. In order to demonstrate the viability of almond shells as a sustainable source of carbon, an elemental analysis of milled, washed, and dried shells was carried out, showing a carbon content of 48.4 % by weight. The thermogravimetric analysis of this material in an inert

atmosphere (Figure 1a) showed a significant and continuous loss of mass below 600 °C, which indicates that the pyrolytic process occurs below this temperature and in several stages. These stages are associated with the processes of degradation of the cellulosic components of the almond shell.

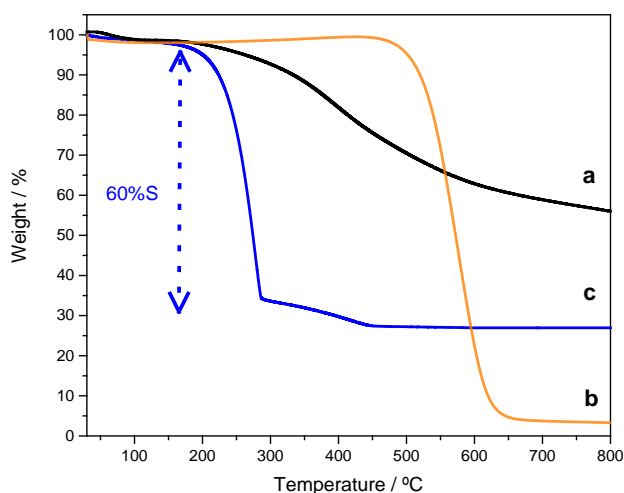


Figure 1. Thermogravimetric (TG) analysis of (a) AS [N₂], (b) ASC [O₂] and (c) ASC/S composite [N₂].

Once the almond shell had been activated with phosphoric acid, several parameters of the carbonization process were analysed in order to obtain an active carbon with the highest possible values of specific surface area and pore volume. Both characteristics are decisive in the performance of active carbon as a matrix of sulfur in an electrode. The effects of the temperature, carbonization time, and temperature ramp were determined. In Figure 2, the BET (Brunauer, Emmett and Teller) surface values and total pore volume according to the three described parameters are

shown. When the effect of the target temperature was analysed, keeping the time (5 h) and the ramp rate ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) fixed, it was verified that the optimum values were reached at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 2a). During pyrolysis, the complete volatilization of the hemicellulose, cellulose, and the lignin components of the almond residue caused the opening of pores, enabling the development of the porosity. This development of porosity increased until it reached its maximum at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. However, when the temperature increased to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a loss in surface properties was observed due to the shrinkage of the pores and the realignment of the carbonaceous structure [44]. The effect of the pyrolysis time was analysed by maintaining this calcination temperature (Figure 2b). The increase in calcination time had a positive effect on both the porosity and the surface. However, times longer than 4 h were associated with negative effects on the surface which may be due to a widening of the micropores [45]. Additionally, the influence of the temperature ramp was analysed (Figure 2c). The most promising active surface and porosity values were obtained with a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

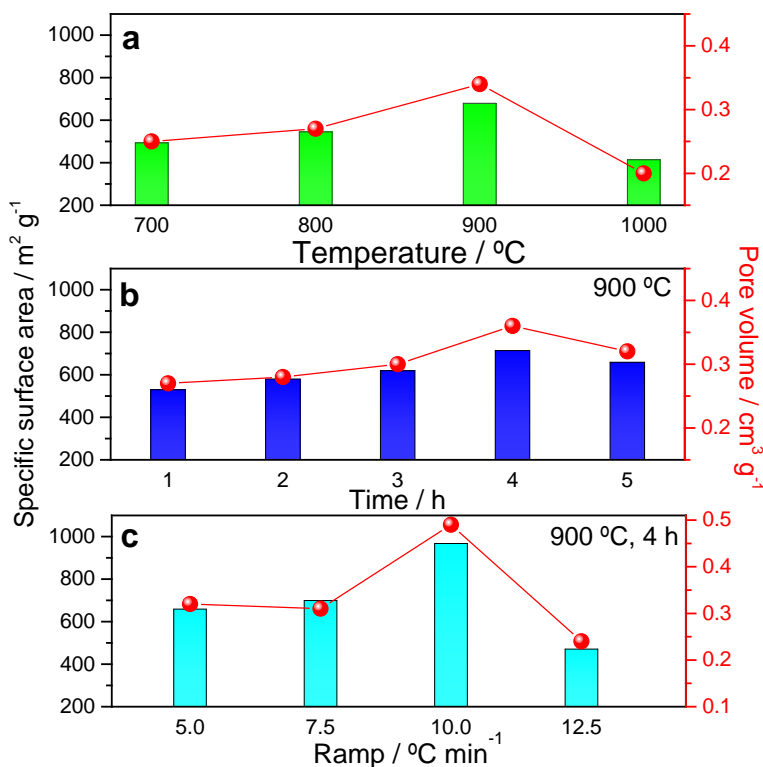


Figure 2. Effects of carbonization parameters on the textural properties of the almond shell-derived carbons: (a) temperature, (b) time, and (c) temperature ramp.

The results show that the temperature of 900 °C, calcination time of 4 h, and ramp of 10 °C min⁻¹ were the most favourable conditions to obtain an almond-derived carbon with suitable properties to act as a sulfur host. The N₂ adsorption isotherm analysis of the carbonized sample under these conditions (ASC) is shown in Figure 3a and demonstrates the microporous nature of the carbon. The shape of the isotherm is associated with Type I of the IUPAC classification, where the adsorption occurs at low relative pressures, typical of microporous solids, presenting a surface area

of $967 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Likewise, the analysis of the pore size by means of the DFT method (Figure 3b) confirmed the pore size range of 1.5–1.8 nm. The volume of carbon micropores calculated by a t-plot was $0.44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, compared to the V_{total} which was determined to be $0.49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. In other words, the microporosity encompassed 90 % of the complete porosity of the ASC. These results are in the order of those collected for the biomass-derived carbon in Table 1, even considering that practically all of them were activated by different agents (mainly KOH). The textural properties of the ASC confirmed the tendency to form microporous carbon from biomass by activation with phosphoric acid, which was previously reported by Olivares-Marin et al. [46]. Microporous structures can be developed by carbonization at high temperatures between 700 and 900 °C, by creating narrow micropores with dilute H_3PO_4 solution in the impregnation of a biomass. Previous studies of almond shells also confirmed the ease of this biomass waste to form microporous activated carbon [40,41]. The BET surface and pore volume values slightly surpassed those reported in these works, where activation was carried out by means of carbon dioxide or ammonia gas stream, confirming the viability of phosphoric acid as an activating agent for this biomass residue.

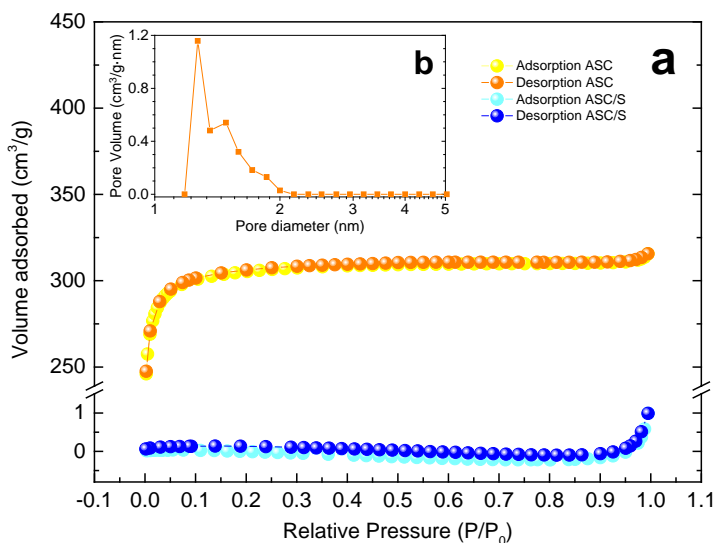


Figure 3. (a) Adsorption isotherm of nitrogen at 77 K for ASC and ASC/S composite; (b) density functional theory (DFT) plot for ASC is shown in the inset.

The chemical composition of the ASC was determined by EA (elemental analysis), TGA, XRD, and Raman spectroscopy. The elemental analysis revealed a C content higher than 90 % which was confirmed by TG in oxygen (Figure 1b). A weight loss of 95 %, associated with the combustion of coal between 500 and 600 °C, was observed in the thermogram. According to the data presented in Figure 1b, the carbon obtained by chemical activation of almond shells by phosphoric acid has a low ash content. This is most likely a consequence of a low content of inorganic substances in the precursor and the fact that a considerable part of the mineral substance could have been removed as a result of reaction with H₃PO₄, or could have been washed out in the washing process after carbonization.

The XRD spectrum of the ASC (Figure 4a) only showed the two broad peaks typical of highly disordered carbons, located at 25° and 45°. Both low intensity peaks were indexed as the (002) and (100) crystallographic planes of graphite. No additional peaks were detected from crystalline impurities. The XRD spectrum of the ASC/S composite showed a series of well-defined peaks, indicating high crystallinity, corresponding to polymorph orthorhombic sulfur (PDF # 85-0799). The high sulfur content blurred the detection of the carbon by XRD.

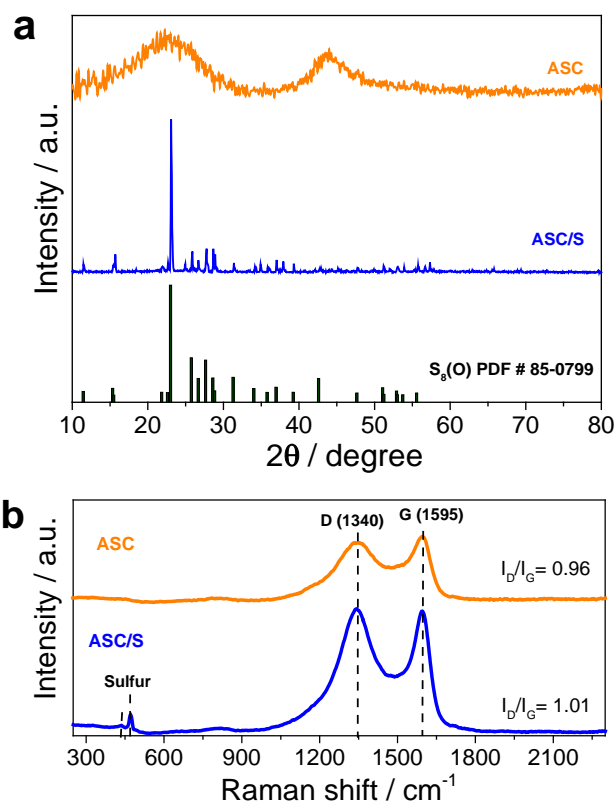


Figure 4. (a) XRD pattern and (b) Raman spectra of ASC and ASC/S composite.

When analysing the ASC/S composite isotherm (Figure 3), it was verified that the adsorption properties decreased drastically, decreasing the value of the surface area below $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The shape of the N_2 adsorption isotherm changed to Type II, as is typical of non-porous materials. These data confirm that the sulfur completely occupied the pore system of the carbonaceous matrix. The sulfur content of the ASC/S composite can be correlated with the pore volume with Equation (1):

$$WS (\%)V = \frac{(\rho_S \cdot V)}{(\rho_S \cdot V + 1)} \times 100, \quad (1)$$

where V is the total pore volume of the carbon host, and ρ_S is the density of elemental S ($\sim 2.07 \text{ g cm}^{-3}$) [12]. The theoretical amount of sulfur that the synthesized ASC can hold when applying the above formula is 55 % by mass. However, it was observed experimentally by TGA that the amount rises slightly up to 60% (see Figure 1c). This is because part of the sulfur can be deposited on the surface of the activated carbon, in addition to the pores. The XRD pattern of the bulk composite confirmed this high sulfur content by well-defined peaks assigned to the orthorhombic sulfur polymorph (Figure 4a).

The structures of the ASC and ASC/C composites were further confirmed by Raman spectroscopy, as shown in Figure 4b. There were two bands at around 1347 and 1597 cm^{-1} for the ASC sample. The Raman spectra showed a typical curve of partially graphitized carbon with the well-known D-band and G-band, which

indicated good electrical conductivity. Generally, the D band indicates disordered graphitic carbon, while the G band is ascribed to the crystalline graphite structure. The relative intensity ratio of I_D/I_G is proportional to the defect degree of carbon materials. The value of I_D/I_G for ASC was 0.96, indicating a higher electronic conductivity [47]. The I_D/I_G reached 1.01 after impregnation with 60 wt% sulfur, implying that more lattice defects emerged [48]. Crystalline sulfur exhibits characteristic peaks at 430 and 470 cm^{-1} [49]. The low intensity sulfur peaks observed in ASC/C composite indicated that sulfur is incorporated into the carbon matrix successfully by the “disulphide method”.

The SEM images (Figure 5a,b) revealed a complex morphology for the carbon microparticles (average size of less than 50 microns), indicating a tendency to be aggregated with a smooth surface. After sulfur loading, the observed invariant morphology of the ASC particles and the absence of sulfur agglomerates on its surface indicated a uniform distribution and better confinement of sulfur, as shown in Figure 5c. Figure 5c also shows the elemental maps of carbon and sulfur for the ASC/S composite and confirms that the electroactive element was homogeneously distributed in the framework of the porous carbon. The “disulphide method” allowed sulfur to be fully infiltrated and homogeneously distributed on the microporous carbon, as reported for previous disordered carbon [50]. The homogeneous dispersion of the sulfur in the ASC/S composite is corroborated by observing the mapping images of

Figure 5d. The presence of fluorine due to the binder (PVDF) along the electrode was also detected.

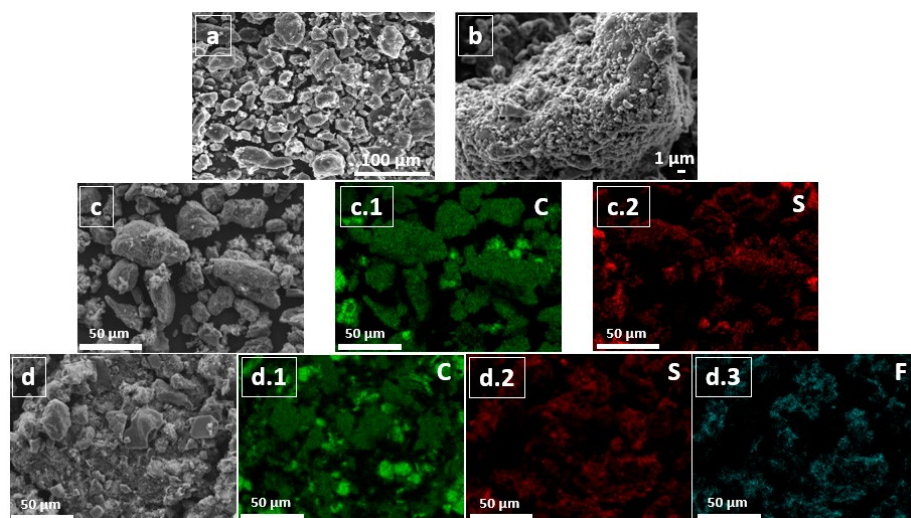


Figure 5. SEM images of (a,b) ASC, (c) ASC/S composite with C (c.1) and S (c.2) elemental mapping, and (d) ASC/S electrode with C (d.1), S (d.2), and F (d.3) elemental mapping.

Electrochemical Properties

The electrochemical performance of ASC/S cathodes in Li-S cells was evaluated using cyclic voltammetry (CV) and cycling response under constant current. The CV curves recorded at a scanning rate of 0.05 mV s^{-1} in the range of 1.7 to 2.7 V are shown in Figure 6a. In the first cathodic scan, two reduction peaks centered at 2.26 and 2.02 V are well defined and can be assigned to the multistep reduction process of sulfur [51]. The first peak is generally explained by Equation (2) and is attributed to the opening of the S_8 ring and the consecutive formation of long-chain polysulphides. These species are transformed to short-chain

polysulfides according to Equation (3), and stage collected in the second cathodic signal:

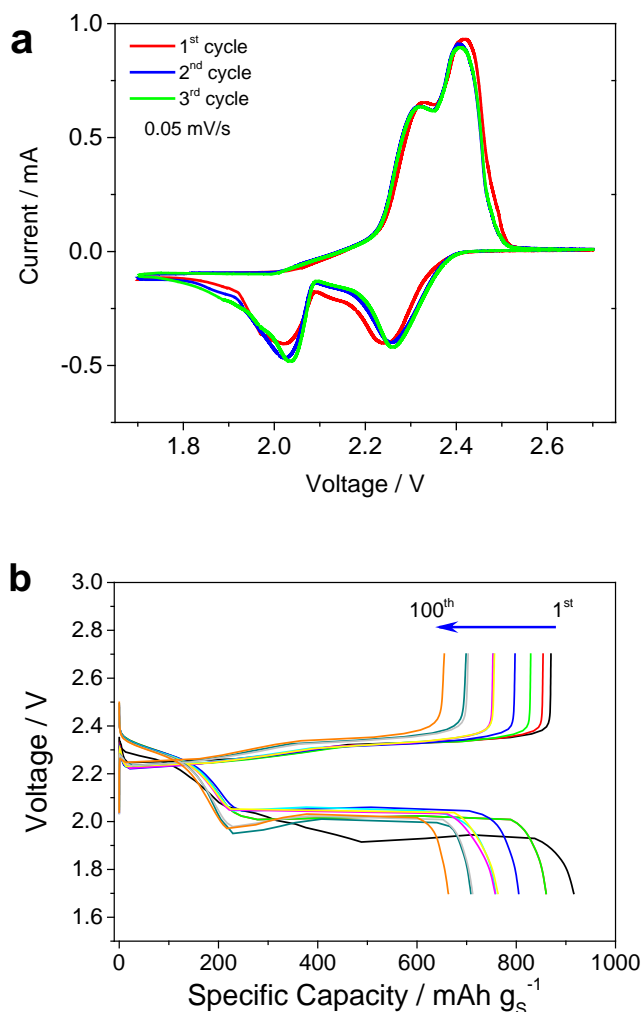
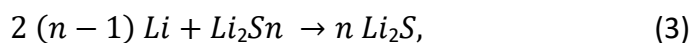
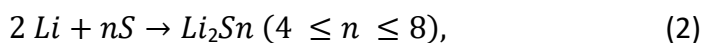


Figure 6. (a) Cyclic voltammetry (CV) curves of ASC/S composite measured in the potential window of 1.7–2.7 V at a scan rate of 0.05 mV s^{-1} . (b) Discharge/charge curves of ASC/S composite recorded at a current of 100 mA g^{-1} .

According to the anodic scan, the oxidation process of the ASC/S composite in the Li-S cell also occurred in two stages. This profile can be defined as a wide peak centered at ca. 2.35 V. The asymmetric signal is ascribed to the reverse reactions described in the cathodic scan. The asymmetry of the peak is caused by the slow kinetics of these reactions, leading to polarization and overlapping of the signals of both reactions. In subsequent cycles, the shapes of the curves were not modified, demonstrating that the described electrochemical processes are highly reversible.

To further investigate the electrochemical performance of ASC/S composite, galvanostatic cycling performance experiments were carried out in coin cells with Li metal as the anode. All the capacity values referred to the mass of sulfur. Figure 6b shows the discharge/charge profiles of the composite electrode between 1.7 and 2.7 V for different cycles. The main characteristic of the first discharge curve was the presence of two voltage plateaus ascribed to the two-step reaction of S with Li during the discharge process. On charging the cell, a strong polarization was observed, and the plateaus associated to the two reduction steps were poorly defined and overlapped, which is consistent with the wide and asymmetric peak that described the oxidation process in the CV (Figure 6a).

The cycling properties of the ASC/S composite in Li-S cells at a rate of 100 mA g⁻¹ are shown in Figure 7a. The discharge capacity values varied between 916, 860 and 760 mAh g⁻¹ for the first, second and hundredth cycles, respectively. As is typical of Li-S

batteries, the composite electrode did not reach the values of the theoretical capacity; however, this deficiency was counterbalanced by high stability during prolonged cycling and the excellent efficiency of the cell. The decrease in specific capacity was observed as a smooth and gradual process, losing only 1.56 mAh g^{-1} per cycle (barely 0.90 mAh g^{-1} per cycle if the first activation cycle is ignored). Additionally, the coulombic efficiency remained at around 99% after the first few cycles. The improved capacity retention in this work was due to the microporous structure that acted as a reservoir, retained the polysulfides, and inhibited the shuttle effect.

The rate capability of the cell with the ASC/C composite electrode is shown in Figure 7b, which reveals reversible capacities of 450, 400, 300, and 280 mAh g^{-1} at current rates increasing from 200 to 400, 800, and 1000 mA g^{-1} . A coulombic efficiency higher than 99 % was also present. The remarkable stability of the ASC/S composite electrode is suggested in Figure 7b, with the recovery of 94 % of the initial capacity by decreasing the current to 100 mA g^{-1} at the 25th cycle. The results indicate that the ASC/S composite can tolerate high current charge/discharge cycling, thus demonstrating a high rate capability and great reversibility.

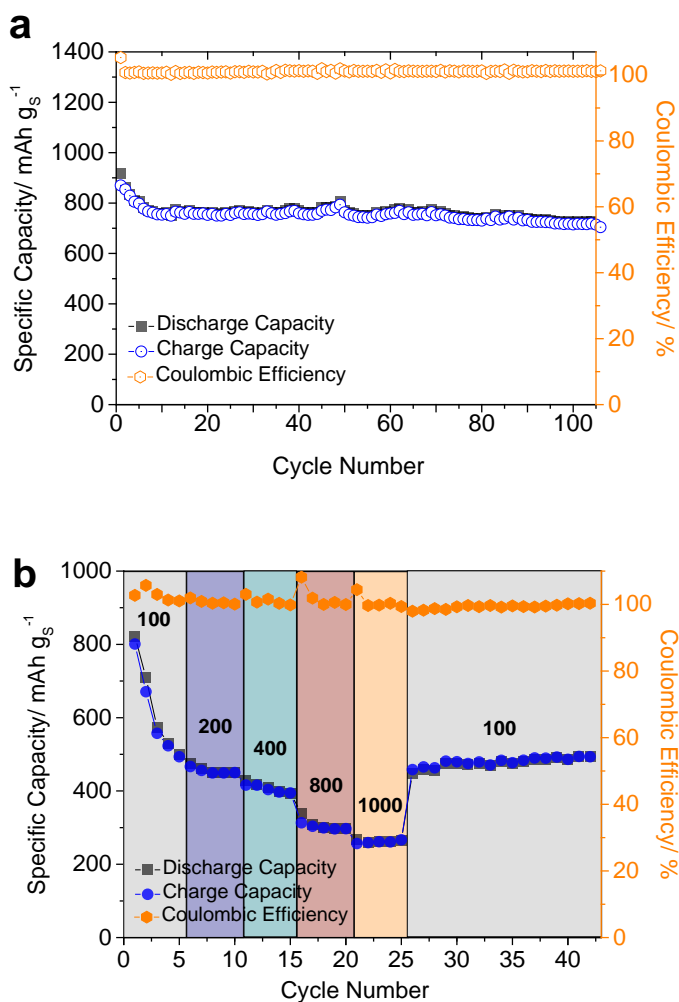


Figure 7. (a) Cycling performance of the ASC/S composite at a current of 100 mA g⁻¹ and (b) rate capability test at various current densities.

The electrochemical performance of the ASC was in the order of microporous biomass-derived carbons obtained by activation with potash, such as pomelo peels [17] or wheat straw

[18] and improved upon those reported for corncob [19]. The improved capacity retention in this work was due to the microporous structure in ASC, which can effectively adsorb the polysulfides and suppress the shuttle effect, improving the cycling performance of ASC/S composite. Thus, the activation of biomass-derived carbons by phosphoric acid for Li–S batteries is an affordable method to obtain sustainable microporous carbon with a high energy performance. Frequently, remarkable electrochemical performances are reported using high-cost carbon matrices, such as carbon nanotubes or graphene aerogel, or complicated scaling processes, such as chemical vapor deposition (CVD) [52–56]. The electrodes based on this activated carbon require less complex processing methods than those reported for other high-performance cathodes in Li–S batteries, demonstrating a clear advantage in terms of cost and scalability.

4.5.4. Conclusions

Biomass-derived carbons have been widely studied as potential candidates to solve two of the main problems of lithium–sulfur battery technology: the poor electronic conductivity of elemental sulfur and the shuttle effect induced by the solubility of the polysulfides in the electrolyte. In particular, the search should focus on carbons derived from inedible biomass. In addition to the sustainable nature of this resource, the synthesis procedures required are less complex than those for carbonaceous materials prepared from carbon-based chemicals. Carbon derived from

almond shells and activated with phosphoric acid possess the required textural properties for this application, namely, a high surface area for sulfur hosting and a microporous system that traps polysulfides and hinders their solubility in the electrolyte during the charge–discharge processes. The electrochemical performance of the ASC/S composite acting as the cathode of the Li–S battery fully confirmed this expectation. High specific capacity values were delivered by the batteries when were cycled under both low and high current rates. The good stability in the extended cycling together with the excellent coulombic efficiency allows us to conclude that this biomass-derived carbon could be a sustainable source of electrodes for Li–S batteries. The low cost and easy scaling of the processing for this activated carbon are clear advantages over other sophisticated electrode preparation methods for Li–S batteries.

4.5.5. References

- [1] Bresser, D.; Passerini, S.; Scrosati, B. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries—A review. *Chem. Commun.* 2013, 49, 10545–10562.
- [2] Thackeray, M.M.; Wolverton, C.; Isaacs, E.D. Electrical energy storage for transportation—Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7854–7863.
- [3] Wang, J.; Chew, S.Y.; Zhao, Z.W.; Ashraf, S.; Wexler, D.; Chen, J.; Ng, S.H.; Chou, S.L.; Liu, H.K. Sulfur–mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *Carbon* 2008, 46, 229–235.
- [4] Cheon, S.E.; Ko, K.S.; Cho, J.H.; Kim, S.W.; Chin, E.Y.; Kim, H.T. Rechargeable Lithium Sulfur Battery—I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, A796–A799.

- [5] Nelson, J.; Misra, S.; Yang, Y.; Jackson, A.; Liu, Y.; Wang, H.; Dai, H.; Andrews, J.C.; Cui, Y.; Toney, M.F. In operando X-ray diffraction and transmission X-ray microscopy of lithium sulfur batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6337–6343.
- [6] Akridge, J.R.; Mikhaylik, Y.V.; White, N. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics* 2004, 175, 243–245.
- [7] Zhang, S.S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *J. Power Sources* 2013, 231, 153–162.
- [8] Li, S.; Jin, B.; Zhai, X.; Li, H.; Jiang, Q. Review of carbon materials for Lithium-Sulfur batteries. *Chem. Sel.* 2018, 3, 2245–2260.
- [9] Long, W.Y.; Fang, B.Z.; Ignaszak, A.; Wu, Z.Z.; Wang, Y.J.; Wilkinson, D. Biomass-derived nanostructured carbons and their composites as anode materials for lithium ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 7176–7190.
- [10] Zhong, Y.; Xia, X.; Deng, S.; Zhan, J.; Fang, R.; Xia, Y.; Wang, X.; Zhang, Q.; Tu, J. Popcorn inspired porous macrocellular carbon: Rapid puffing fabrication from rice and its applications in Lithium–Sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1701110.
- [11] Sun, Z.J.; Wang, S.J.; Yan, L.L.; Xiao, M.; Han, D.M.; Meng, Y.Z. Mesoporous carbon materials prepared from litchi shell as sulfur encapsulator for lithium–sulfur battery application. *J. Power Sources* 2016, 324, 547–555.
- [12] Wu, H.L.; Mou, J.R.; Zhou, L.; Zheng, Q.J.; Jiang, N.; Lin, D.M. Cloud cap-like, hierarchically porous carbon derived from mushroom as an excellent host cathode for high performance lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* 2016, 212, 1021–1030.
- [13] Liu, M.; Chen, Y.; Chen, K.; Zhang, N.; Zhao, X.Q.; Zhao, F.H.; Dou, Z.F.; He, X.M.; Wang, L. Biomass-derived activated carbon for rechargeable Lithium–Sulfur batteries. *Bioresources* 2015, 10, 155–168.
- [14] Aditya, H.B.; Mahlia, T.M.I.; Chong, W.T.; Nur, H.; Sebayang, A.H. Second generation bioethanol production: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 66, 631–653.
- [15] Hernández-Rentero, C.; Córdoba, R.; Moreno, N.; Caballero, A.; Morales, J.; Olivares-Marín, M.; Gómez-Serrano, V. Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits. *J. Nano Res.* 2018, 11, 89–100.
- [16] Moreno, N.; Caballero, A.; Hernan, L.; Morales, J. Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones. *Carbon* 2014, 70, 241–248.
- [17] Zhang, J.; Xiang, J.; Dong, Z.; Liu, Y.; Wu, Y.; Xu, C.; Du, G. Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* 2014, 116, 146–151.

- [18] Cheng, Y.; Ji, S.; Xu, X.; Liu, J. Wheat straw carbon matrix wrapped sulfur composites as a superior cathode for Li–S batteries. *RSC Adv.* 2015, 5, 100089–100096.
- [19] Guo, J.; Zhang, J.; Jiang, F.; Zhao, S.; Su, Q.; Du, G. Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* 2015, 176, 853–860.
- [20] Geng, Z.; Xiao, Q.F.; Wang, D.B.; Yi, G.H.; Xu, Z.G.; Li, B.; Zhang, C.M. Improved Electrochemical performance of biomass-derived nanoporous carbon/sulfur composites cathode for Lithium–Sulfur batteries by nitrogen doping. *Electrochim. Acta* 2016, 202, 131–139.
- [21] Yuan, G.; Yin, F.; Zhao, Y.; Bakenov, Z.; Wang, G.; Zhang, Y. Corn stalk-derived activated carbon with a stacking sheet-like structure as sulfur cathode supporter for lithium/sulfur batteries. *Ionics* 2016, 22, 63–69.
- [22] Balakumar, K.; Sathish, R.; Kalaiselvi, N. Exploration of microporous bio-carbon scaffold for efficient utilization of sulfur in lithium–sulfur system. *Electrochim. Acta* 2016, 209, 171–182.
- [23] Chen, F.; Yang, J.; Bai, T.; Long, B.; Zhou, X. Biomass waste-derived honeycomb-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon for high performance lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* 2016, 192, 99–109.
- [24] Zhu, Y.; Xu, G.; Zhang, X.; Wang, S.; Li, C.; Wang, G. Hierarchical porous carbon derived from soybean hulls as a cathode matrix for lithium–sulfur batteries. *J. Alloys Compd.* 2017, 695, 2246–2252.
- [25] Chulliyote, R.; Hareendrakrishnakumar, H.; Raja, M.; Gladis, J.M.; Stephan, A.M. Sulfur-immobilized nitrogen and oxygen co-doped hierarchically porous biomass carbon for Lithium-Sulfur batteries: Influence of sulfur content and distribution on its performance. *Chem. Sel.* 2017, 2, 10484–10495.
- [26] Chen, Z.H.; Du, X.L.; He, J.B.; Li, F.; Wang, Y.; Li, Y.L.; Li, B.; Xin, S. Porous coconut shell carbon offering high retention and deep lithiation of sulfur for Lithium–Sulfur batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 33855–33862.
- [27] Liu, J.; Liu, B.; Wang, C.; Huang, Z.; Hu, L.; Ke, X.; Liu, L.; Shi, Z.; Guo, Z. Walnut shell-Derived activated carbon: Synthesis and its application in the sulfur cathode for lithium–sulfur batteries. *J. Alloys Compd.* 2017, 718, 373–378.
- [28] Li, F.; Qin, F.; Zhang, K.; Fang, J.; Lai, Y.; Li, J. Hierarchically porous carbon derived from banana peel for lithium sulfur battery with high areal and gravimetric sulfur loading. *J. Power Sources* 2017, 362, 160–167.
- [29] Yang, K.; Gao, Q.; Tan, Y.; Tian, W.; Qian, W.; Zhu, L.; Yang, C. Biomass-derived porous carbon with micropores and small mesopores for high-performance Lithium–Sulfur batteries. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 3239–3244.

- [30] Chen, K.; Xue, D. Multiple functional biomass-derived activated carbon materials for aqueous supercapacitors, Lithium-ion capacitors and Lithium-Sulfur batteries. *Chin. J. Chem.* 2017, 35, 861–866.
- [31] Rybarczyk, M.K.; Peng, H.J.; Tang, C.; Lieder, M.; Zhang, Q.; Titirici, M.M. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro-/mesoporous hierarchy in hosting active species for lithium-sulphur batteries. *Green Chem.* 2016, 18, 5169–5179.
- [32] Pórolniczak, P.; Nowicki, P.; Wasin'ski, K.; Pietrzak, R.; Walkowiak, M. Biomass-derived hierarchical carbon as sulfur cathode stabilizing agent for lithium-sulfur batteries. *Solid State Ionics* 2016, 297, 59–63.
- [33] Lee, J.T.; Zhao, Y.; Thieme, S.; Kim, H.; Oschatz, M.; Borchardt, L.; Magasinski, A.; Cho, W.I.; Kaskel, S.; Yushin, G. Sulfur-infiltrated micro- and mesoporous silicon carbide-derived carbon cathode for high-performance Lithium Sulfur batteries. *Adv. Mater.* 2013, 25, 4573–4579.
- [34] Yushin, G.; Dash, R.; Jagiello, J.; Fischer, J.E.; Gogotsi, Y. Carbide-derived carbons: Effect of pore size on hydrogen uptake and heat of adsorption. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 2288–2293.
- [35] Ji, L.; Rao, M.; Zheng, H.; Zhang, L.; Li, Y.; Duan, W.; Guo, J.; Cairns, E.J.; Zhang, Y. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance Lithium/Sulfur cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18522–18525.
- [36] Xiao, L.; Cao, Y.; Xiao, J.; Schwenzler, B.; Engelhard, M.H.; Saraf, L.V.; Nie, Z.; Exarhos, G.J.; Liu, J. A soft approach to encapsulate sulfur: Polyaniline nanotubes for Lithium-Sulfur batteries with long cycle life. *Adv. Mater.* 2012, 24, 1176–1181.
- [37] Derbyshire, F.; Jagtoyen, M.; Thwaites, M. Porosity in Carbons: Characterization and Applications; Patrick, J.W., Edward, A., Eds.; Wiley: London, UK, 1995; Chapter 9; pp. 227–252.
- [38] Srinivasakannan, C.; Bakar, M.Z.A. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. *Biomass Bioenergy* 2004, 27, 89–96.
- [39] Haimour, N.M.; Emeish, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Manag.* 2006, 26, 651–660.
- [40] Plaza, M.G.; Pevida, C.; Martín, C.F.; Feroso, J.; Pis, J.J.; Rubiera, F. Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 2010, 71, 102–106.
- [41] Rodríguez-Reinoso, F.; López-González, J.D.; Berenguer, C. Activated carbons from almond shells—I: Preparation and characterization by nitrogen adsorption. *Carbon* 1982, 20, 513–518.
- [42] Li, W.; Yao, H.; Yan, K.; Zhen, G.; Liang, Z.; Chiang, Y.M.; Cui, Y. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth. *Nat. Commun.* 2015, 6, 7436.

- [43] Carbone, L.; Greenbaum, S.G.; Hassoun, J. Lithium sulfur and lithium oxygen batteries: New frontiers of sustainable energy storage. *Sustain. Energy Fuels* 2017, 1, 228–247.
- [44] Nayak, A.; Bhushan, B.; Gupta, V.; Sharma, P. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 493, 228–240.
- [45] Shoaib, M.; Al-Swaidan, H.M. Ramp rate influence on synthesis of sliced porous activated carbon from date palm tree by physical activation method. *Asian J. Chem.* 2014, 26, 5295–5297.
- [46] Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V. Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy Fuels* 2007, 21, 2942–2949.
- [47] Li, Z.; Yuan, L.X.; Yi, Z.Q.; Sun, Y.M.; Liu, Y.; Jiang, Y.; Shen, Y.; Xin, Y.; Zhang, Z.L.; Huang, Y.H. Insight into the electrode mechanism in Lithium-Sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1301473.
- [48] Tao, X.; Zhang, J.; Xia, Y.; Huang, H.; Du, J.; Xiao, H.; Zhang, W.; Gan, Y. Bio-inspired fabrication of carbon nanotiles for high performance cathode of Li-S batteries. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 2290–2296.
- [49] Fu, Y.; Su, Y.S.; Manthiram, A. Sulfur-Polypyrrole composite cathodes for Lithium-Sulfur batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2012, 159, A1420–A1424.
- [50] Guo, J.; Xu, Y.; Wang, C. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for Lithium-Sulfur batteries. *Nano Lett.* 2011, 11, 4288–4294.
- [51] Song, M.K.; Cairns, E.J.; Zhang, Y.G. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale* 2013, 5, 2186–2204.
- [52] Xi, K.; Kidambi, P.R.; Chen, R.; Gao, C.; Peng, X.; Ducati, C.; Hofmann, S.; Kumar, R.V. Binder free three-dimensional sulphur/few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries. *Nanoscale* 2014, 6, 5746–5753.
- [53] Rehman, S.; Gu, X.; Khan, K.; Mahmood, N.; Yang, W.; Huang, X.; Guo, S.; Hou, Y. 3D vertically aligned and interconnected porous carbon nanosheets as sulfur immobilizers for high performance Lithium-Sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1502518.
- [54] Li, G.; Sun, J.; Hou, W.; Jiang, S.; Huang, Y.; Geng, J. Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nat. Commun.* 2016, 7, 10601.
- [55] Singh, D.P.; Soin, N.; Basak, S.; Sachdeva, S.; Roy, S.S.; Zanderbergen, H.W.; McLaughlin, J.A.; Huijben, M.; Wagemaker, M. 3-D vertically aligned few layer graphene-partially reduced graphene oxide/sulfur electrodes for high performance lithium-sulfur batteries. *Sustain. Energy Fuels* 2017, 1, 1516–1523.

[56] Chen, K.; Cao, J.; Lu, Q.; Wang, Q.; Yao, M.; Han, M.; Niu, Z.; Chen, J. Sulfur nanoparticles encapsulated in reduced graphene oxide nanotubes for flexible lithium–sulfur batteries. *Nano Res.* 2018, *11*, 1345–1357.

Capítulo 5

Resumen General

En la presente Tesis Doctoral se ha abordado la temática de las baterías recargables de Litio-Azufre (Li-S), realizando previamente una exposición sobre la situación actual de estas baterías. La atención se ha centrado en el estudio de los materiales que participan en los electrodos de las baterías Li-S y, particularmente, en la síntesis y caracterización de materiales basados en grafeno para el electrodo positivo de esta batería.

A lo largo de la memoria se emplean grafenos con conformación tridimensional (3DG) como matriz conductora que permite alojar azufre en el electrodo positivo, comenzando desde el estudio de este material preparado mediante una síntesis solvotermal asistida por radiación microondas; seguido del uso de distintas estrategias de síntesis de los composites grafeno-azufre (G-S) para obtener el material del que se compone el cátodo y su evaluación en semiceldas frente a Li metálico; hasta la optimización del mismo para poder usarlo en la configuración de celdas completas enfrentándolo a materiales anódicos libres de Li metálico, una opción para hacerlas más seguras y aspecto importante a tener en cuenta a la hora de su comercialización.

El Capítulo 4 (*Results and Discussion*) se divide en cinco secciones, cada una de ellas enfocada a la preparación de grafeno tridimensional con variaciones en su morfología, a excepción de la última sección, en la cuál se busca una revalorización de un residuo procedente de la biomasa incorporándolo como matriz conductora

en el electrodo positivo, intentando de esta manera desarrollar una batería Li-S más sostenible.

Los resultados obtenidos en la presente memoria se recogen en las secciones mencionadas anteriormente, y a continuación se comentan en función del tipo de carbón utilizado y/o de la configuración de la celda:

➤ **Grafeno tridimensional 3D**

Para el estudio de este material, se prepararon composites con azufre, siguiendo el método de síntesis basado en la disolución de S en etilendiamina para obtener partículas de S de tamaño nanométrico.

El primer intermedio obtenido para la preparación de grafeno fue óxido grafítico (GO) sintetizado a partir de grafito mediante el método modificado de Hummers. El difractograma del GO revela la reflexión (001) a $2\theta = 11.4^\circ$, así como la ausencia de pico debidos a la fase del grafito. El tratamiento solvotérmico del compuesto produce la pérdida de la reflexión anterior y la aparición de un pico ancho en torno a 26° (2θ), característica indicativa de una estructura típica de carbones desordenados. Como comentaremos después, las imágenes de microscopía electrónica confirmaron la morfología laminar del material, así como el autoensamblaje tridimensional de las láminas. En cuanto al composite 3DG-S se observa con claridad picos bien definidos e intensos, asignables a S cristalino en su estructura ortorrómbica.

La relación de pesos entre el 3DG y el S se determinó mediante análisis termogravimétrico. En este caso el porcentaje medido de S fue del 65%, basado en la pérdida de peso en una sola etapa entre 150 y 300 °C y atribuida a la evaporación del S.

Mediante espectroscopía Raman, concretamente con el estudio de la relación de intensidades de la banda D y G (I_D/I_G) se determinó el grado de desorden de estos materiales. Se aprecia claramente el aumento del cociente desde 0.90 en GO a 1.01 en 3DG, lo que indica una disminución en el tamaño promedio de los dominios sp^2 de este último. Además, la espectroscopía de rayos X (XPS) permite evaluar los efectos del tratamiento solvotermal de los grupos funcionales en la superficie de la matriz carbonosa. La contribución de cada componente en la región C 1s para GO y 3DG manifiesta una desoxigenación significativa para el 3DG con respecto al óxido grafítico.

El efecto de la radiación de microondas sobre el área superficial y sistema de poros de las muestras se estudió a través de medidas de adsorción/desorción de nitrógeno. Un pronunciado aumento de la superficie (S_{BET}) y volumen de poro se presenta en el material de grafeno con respecto al GO, obteniéndose valores considerables de superficie específica, $348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y de volumen de poro, $0.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, para el 3DG.

La morfología de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la identificación y distribución de los elementos presentes mediante energía dispersiva de rayos X (EDAX). Las imágenes SEM del material GO muestran una morfología de partículas micrométricas con forma de escamas apiladas. Sin embargo, el material 3DG muestra un arrugamiento de las láminas que adquieren una conformación tridimensional de manera aleatoria al someter al GO al tratamiento solvotermal. Además, las microfotografías del composite 3DG-S sugieren una distribución homogénea de las partículas de azufre en la matriz carbonosa detectadas por mapeado EDAX de los elementos C y S.

Las propiedades electroquímicas de los electrodos preparados a partir de los composites se estudiaron frente a Li metal como electrodo negativo en celdas estándar tipo botón. Las curvas de voltametría cíclica mostraron dos picos en el proceso de reducción a aproximadamente 2.3 V y 2.0 V en la primera descarga; correspondiente a los valores de voltaje donde aparecen las dos mesetas en los perfiles de descarga registrados mediante medidas galvanostáticas. Las medidas de las capacidades suministradas por las celdas variando la intensidad de corriente (*rate capability*) dieron valores superiores a 1000 mAh g⁻¹ a velocidades comprendidas entre C/10 a 1C (siendo C = 1675 mA g⁻¹). El rendimiento de las celdas en ciclaje prolongado mostro una alta estabilidad a las diferentes velocidades con valores alrededor de

1300 y 1200 mAh g_S⁻¹ a C/3 y C/2, respectivamente; y más bajo, 950 mAh g_S⁻¹, a 1C durante los 100 primeros ciclos.

➤ **Grafeno 3D funcionalizado con nitrógeno**

La modificación introducida en este apartado consistió en la funcionalización del grafeno 3D dopándolo con nitrógeno (3DNG) mediante el uso de urea como fuente del elemento y el uso de un electrolito más seguro en la celda. La baja resistencia de la interfase electrodo/electrolito, impulsada por un diseño mejorado del electrodo y un electrolito adecuado, se considera una de las principales razones para el alto rendimiento que puede aportar esta prometedora batería de Li-S. Además, el uso del electrolito elegido representa una ventaja clave debido a la baja inflamabilidad del disolvente que lo constituye, diglima; mientras que la conductividad y resistencia de la interfaz es comparable con la solución más convencional utilizada, consistente en la mezcla de dos disolventes (DOL y DME) a partes iguales, como ocurría en la celda de Li-S comentada en el apartado anterior.

Los valores de superficie específica y volumen de poros se calcularon de las isotermas de adsorción/desorción de N₂, 369 m² g⁻¹ y 0.36 cm³ g⁻¹, respectivamente. La distribución del tamaño de poro revela un sistema interconectado de micro y mesoporos. En este caso el contenido de azufre determinado por ATG fue de un 70 %.

El espectro XPS de 3DNG confirmó la presencia de nitrógeno debida al tratamiento con urea. La región N 1s se ajustó a tres componentes con energías de enlace de 398.7, 400.0 y 402.0 eV, correspondientes a nitrógeno piridínico, pirrónico y gráfico, respectivamente. Las dos primeras son las formas predominantes, con una contribución de 43 y 48 %, respectivamente, mientras que la forma gráfica solo representa el 9 %.

Las técnicas de DRX, espectroscopía Raman y microscopía SEM aportan información similar a la obtenida en el apartado anterior para el grafeno 3D sintetizado también partiendo de una dispersión acuosa de GO y mediante un tratamiento solvotermal asistido por microondas. Estas técnicas confirman las buenas propiedades que presenta el grafeno 3DNG como matriz conductora para albergar S. Además, se ha demostrado que el dopaje con nitrógeno ayuda a atrapar a los polisulfuros disminuyendo su disolución en el electrolito y mejorando así el rendimiento del electrodo.

El estudio a temperatura ambiente mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) del electrolito confirmó mejores propiedades referidas a la conductividad y resistencia de la interfase electrodo/electrolito para el electrolito basado en diglima (DEGDME) comparado con el electrolito convencional. Adicionalmente, se realizaron pruebas de inflamabilidad. El electrolito basado en DEGDME como disolvente se mantiene estable a la llama durante los 10 primeros segundos y al cabo de 15

s comienza a arder rosada asociada a la excitación de los iones Li^+ . En cambio, el electrolito convencional en contacto con la llama arde inmediatamente.

La respuesta electroquímica de esta celda fue muy satisfactoria. Las medidas galvanostáticas de ciclaje prolongado exhibieron capacidades de descarga de aproximadamente $1000 \text{ mAh g}_S^{-1}$ a las distintas velocidades de corriente ($C/5$, $C/3$ y $C/2$) y una eficiencia coulombica cercana al 100 %. En cuanto a la respuesta de la celda a los cambios de intensidades de corriente (*rate capability*), los valores de capacidad reversible suministrados fueron: 1400, 1300, 1190, 1100 y $1050 \text{ mAh g}_S^{-1}$ a las velocidades de $C/10$, $C/8$, $C/5$, $C/3$ y $C/2$, respectivamente. Al volver a la velocidad $C/10$, la capacidad de descarga suministrada fue de aproximadamente de $1300 \text{ mAh g}_S^{-1}$, valor que se aproxima al inicial. Estos datos reflejan un excelente rendimiento del electrodo.

➤ **Grafeno 3D funcionalizado con nitrógeno y activado con CO_2**

La síntesis de este grafeno activado (a3DNG) sigue la misma línea que las anteriores, pero se añade un último paso de activación física gracias a una corriente de CO_2 .

La caracterización del material fue similar a la expuesta de manera resumida en apartados anteriores. Cabe destacar la elevada área superficial y volumen de poros de este grafeno, con valores de $432 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0.53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, lo más altos medidos en

la presente memoria. De este volumen, $0.17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, corresponden al volumen de microporos. La distribución de tamaño de poros confirma de nuevo la presencia de un sistema de micro- y mesoporos interconectado.

La morfología del composite a-3DNG/S se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes de alta resolución muestran claramente la naturaleza nanométrica de las partículas S, cuyo tamaño es inferior a 10 nm y es coherente con las condiciones experimentales utilizadas como método de impregnación del elemento.

Cabe destacar los valores de capacidad obtenidos por la celda bajo régimen galvanostático cuando se cicla a distintas velocidades de corriente entre C/10 y 2C, siempre por encima de $1000 \text{ mAh g}_S^{-1}$, incluso a altas velocidades de corriente como es el caso de 2C (siendo $C = 1675 \text{ mA g}^{-1}$). El rendimiento del composite es comparable y a veces mejor que los obtenidos para grafenos activados por métodos químicos más complejos y costosos.

➤ **Configuración de una batería de S libre de Li metálico**

A diferencia de las celdas descritas en los apartados anteriores, basadas en un composite G/S como cátodo y Li metal como ánodo, en este apartado se resumen los principales resultados de una celda donde el Li metal se ha sustituido por una fuente reversible de iones Li^+ , mejorando así la seguridad de la batería. El ánodo de Li fue reemplazado por un composite

nanoestructurado de silicio y carbón, pre-litiado por el método de contacto directo ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$). El material utilizado en el electrodo positivo fue un composite de grafeno tridimensional y azufre (3DG-S) con un contenido en S del 65 %. La celda exhibió buenas propiedades electroquímicas con una capacidad de descarga de aproximadamente 460 mAh g_S^{-1} liberada a un voltaje promedio de 1.5 V durante 200 ciclos, sugiriendo que los materiales caracterizados son candidatos adecuados, de bajo costo, benignos medioambientalmente y de elevada densidad energética para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía.

➤ **Configuración de una batería Li-S con colector de corriente alternativo.**

La naturaleza del colector de corriente juega un papel importante en la determinación del rendimiento de la batería Li-S. Los sustratos a base de carbono han ganado un creciente interés como alternativa al sustrato de aluminio convencional. Los resultados que se presentan en esta memoria para celdas basadas en composites de azufre y grafeno revelan una mayor capacidad reversible y una polarización más baja cuando se utiliza un soporte basado en carbono en lugar de un colector de corriente de aluminio. La mejora del rendimiento electroquímico de las celdas se atribuye a una disminución de la resistencia de la interfase electrodo-electrolito promovida por el uso de un soporte de carbono, como sugieren los resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Este efecto

beneficioso se atribuye a un mejor contacto de las partículas de material activo con el soporte y a una mayor impregnación de electrodo/electrolito debido a su porosidad y naturaleza química, determinadas mediante porosimetría de Hg, isothermas de adsorción/desorción de N₂, SEM y XPS.

➤ **Carbón activado procedente de la biomasa (cáscara de almendras)**

Un carbón microporoso derivado de biomasa procedente de la cáscara de almendra y activado con ácido fosfórico (ASC) se ha utilizado como matriz del S en baterías Li-S. Se ha estudiado el proceso de carbonización, modificando distintos parámetros para conseguir las mejores condiciones en términos de área superficial (967 m² g⁻¹) y volumen de poro (0.49 cm³ g⁻¹). Este carbón es capaz de alojar un 60 % de S utilizando como método de impregnación el elemento disuelto en CS₂.

La celda es capaz de suministrar una capacidad de descarga de 760 mAh g_S⁻¹ durante más de 100 ciclos y una eficiencia coulombica cercana al 100% a 0.06C. A valores más elevados de densidad de corriente 0.12C, 0.24C, 0.48C y 0.6C, los valores de capacidad liberados 450, 400, 300 y 280 mAh g⁻¹, respectivamente, reflejan una respuesta electroquímica aceptable del electrodo. Estos carbones procedentes de la biomasa constituyen una atractiva opción a los carbones más convencionales usados en baterías Li/S, obtenidos generalmente de derivados de

combustibles fósiles, y cumplen de manera más satisfactoria con los criterios de sostenibilidad ambiental que paulatinamente se van potenciando en nuestra sociedad.

Chapter 5

Overall Summary

In this Ph.D. Thesis the subject of rechargeable lithium-sulfur batteries (Li-S) has been addressed, previously making an exposition on the current situation of these batteries. The focus has been on the study of the materials involved in the electrodes of the Li-S batteries and, particularly, in the synthesis and characterization of graphene-based materials for the positive electrode of this battery.

Throughout the memory graphene with three-dimensional conformation (3DG) is used as a conductive matrix that allows to lodge sulfur in the positive electrode, starting from the study of this material prepared by a microwave-assisted solvothermal technique; followed by the use of different synthesis strategies of the graphene-sulfur composites (G-S) to obtain the material of which the cathode is composed and its evaluation in half-cells against Li metal; until the optimization of the same to be able to use it in the configuration of complete cells facing anodic materials free of Li metal, an option to make them safer and important aspect to take into account at the time of commercialization.

Chapter 4 (Results and Discussion) is divided into five sections, each of them focused on the preparation of three-dimensional graphene with variations in its morphology, except for the last section, in which a revaluation of a waste from the biomass incorporating it as a conductive matrix in the positive electrode, trying in this way to develop a more sustainable Li-S battery.

The results obtained in this report are collected in the sections mentioned above, and are discussed below depending on the type of coal used and / or the configuration of the cell:

➤ **3-dimensional Graphene (3DG)**

For the study of this material, composites with sulfur were prepared, following the synthesis method based on the dissolution of S in ethylenediamine to obtain S-particles of nanometric size.

The first intermediate obtained for the preparation of graphene was graphitic oxide (GO) synthesized from graphite by a modified Hummers method. The diffractogram of the GO reveals the reflection (001) at $2\theta = 11.4^\circ$, as well as the absence of peak due to the graphite phase. The solvothermal treatment of the compound produces the loss of the previous reflection and the appearance of a broad peak around 26° (2θ), characteristic of a typical structure of disordered carbons. As we will comment later, the electron microscopy images confirmed the laminar morphology of the material, as well as the three-dimensional self-assembly of the sheets. As for the 3DG-S composite defined clearly and intense peaks can be clearly observed, assignable to crystalline S in its orthorhombic structure.

The weight ratio between 3DG and S was determined by thermogravimetric analysis. In this case the measured percentage of S was 65%, based on the loss of weight in a single stage between 150 and 300 °C and attributed to the evaporation of S.

Using Raman spectroscopy, specifically with the study of the intensity ratio of the D and G band (I_D/I_G) the degree of disorder of these materials was determined. The increase in the quotient from 0.90 in GO to 1.01 in 3DG is clearly visible, indicating a decrease in the average size of the sp^2 domains of the latter. In addition, X-ray spectroscopy (XPS) allows to evaluate the effects of the solvothermal treatment of the functional groups on the surface of the carbonaceous matrix. The contribution of each component in the C 1s region for GO and 3DG shows a significant deoxygenation for the 3DG with respect to the graphitic oxide.

The effect of microwave radiation on the surface area and pore system of the samples was studied through nitrogen adsorption/desorption measurements. A pronounced increase in the surface (S_{BET}) and pore volume occur in the graphene material with respect to the GO, obtaining considerable values of specific surface, $348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and pore volume, $0.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, for the 3DG.

The morphology of the samples was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and the identification and distribution of the elements present by X-ray dispersive energy (EDAX). The SEM images of the GO material show a morphology of micrometric particles in the form of stacked flakes. However, the 3DG material shows a wrinkling of the sheets that acquire a three-dimensional conformation in a random manner when subjecting the GO to the solvothermal treatment. In addition, microphotographs of the 3DG-S composite suggest a homogeneous distribution of the sulfur

particles in the carbonaceous matrix detected by mapping EDAX of elements C and S.

The electrochemical properties of the electrodes prepared from the composites were studied against Li metal as a negative electrode in standard button cells. The cyclic voltammetry curves showed two peaks in the reduction process at approximately 2.3 V and 2.0 V at the first discharge; corresponding to the voltage values where the two plateaus appear in the discharge profiles during galvanostatic measurements.

The rate capability reveals capacity values greater than 1000 mAh g_S⁻¹ at speeds increasing from C/10 to 1C (where C = 1675 mA g⁻¹).

The performance during the extended cycle shows high stability at different speeds with values around 1300 and 1200 mAh g_S⁻¹ to C/3 and C/2, respectively; and lower, 950 mAh g_S⁻¹, at 1C during the first 100 cycles.

➤ **3D Graphene functionalized with nitrogen**

In this case, the importance lies in the functionalization of 3D graphene by doping it with nitrogen (3DNG) using urea as a source of the doping element and the incorporation of a more secure electrolyte in the cell. The low resistance of the electrode/electrolyte interface, driven by an improved electrode design and a suitable electrolyte, is considered one of the main reasons for the high performance that this promising Li-S battery

can provide. In addition, the use of the chosen electrolyte represents a key advantage due to the low flammability of the solvent that constitutes it, diglyme; while the conductivity and resistance of the interface is comparable with the more conventional solution used consisting of the mixture of two solvents (DOL and DME) in equal parts, as was the case in the Li-S cell discussed in the previous section.

The adsorption/desorption isotherms of N₂ show an estimated surface area and pore volume for the 3DNG using the BET method of 369 m² g⁻¹ and 0.36 cm³ g⁻¹, respectively. The pore size distribution reveals an interconnected system of micro and mesopores. In this case, the sulfur content determined by ATG is 70%.

The XPS spectrum of 3DNG confirms the presence of nitrogen due to the urea treatment. The N 1s region has been adjusted to three components with binding energies of 398.7, 400.0 and 402.0 eV, corresponding to pyridinic, pyrrolic and graphitic nitrogen, respectively. The first two are the predominant forms, with a contribution of 43 and 48%, respectively, while the graphitic form only represents 9%.

The techniques of XRD, Raman spectroscopy and SEM microscopy provide information similar to that obtained in the previous section for 3D graphene synthesized also starting from an

aqueous dispersion of GO and through a microwave-assisted solvothermal treatment.

These techniques confirm the good properties of graphene 3DNG as a conductive matrix to house S. In addition, it has been shown that doping with nitrogen helps to reduce the dissolution of polysulfides in the electrolyte, thus improving the performance of the cathode.

The study at room temperature by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the electrolyte shows better characteristics related to the conductivity and resistance of the electrode/electrolyte interface for the electrolyte based on diglyme (DEGDME) than for the conventional electrolyte. Additionally, flammability tests are carried out where, for the DEGDME electrolyte, the absence of evolution of the fire is observed by exposure to the flame prolonged to 10 s, whereas only after 15 s of exposure the electrolyte shows a pink flame related to the flame. Li^+ optical emission, suggesting the evaporation of the solvent.

The electrochemical response for this cell was remarkable. The extended-cycle galvanostatic measures exhibited discharge capacities of approximately $1000 \text{ mAh g}_S^{-1}$ at different current speeds (C/5, C/3 and C/2) and a coulombic efficiency close to 100%. In the rate capability you can see how the cell provides a reversible capacity of approximately 1400, 1300, 1190, 1100 and $1050 \text{ mAh g}_S^{-1}$ at the speeds of C/10, C/8, C/5, C/3 and C/2, and recovers a

discharge capacity of approximately $1300 \text{ mAh g}_S^{-1}$ when the speed is reduced to C/10 after 25th cycle.

➤ **3D Graphene functionalized with nitrogen and activated with CO₂**

The synthesis of this activated graphene (a3DNG) follows the same line as the previous ones, but a last step of physical activation is added thanks to a current of CO₂.

The characterization of the material is similar, but it is worth highlighting the high surface area and pore volume of a3DNG with values of $432 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, these being the highest reported in the present report for the graphene studied. The pore size distribution confirms the presence of micro- and mesopores, specifically with a micropores value of $0.17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ obtained with the Dubinin-Radushkevich model.

A new technique is used to characterize the morphology of the composite a3DNG-S consisting of transmission electron microscopy (TEM). The high-resolution images clearly show the nanometric nature of the S particles, whose size is less than 10 nm and is consistent with the experimental conditions used for the impregnation.

It is worth noting the capacity values obtained by the cell under the galvanostatic regime when cycling at different current speeds between C/10 and 2C, always above $1000 \text{ mAh g}_S^{-1}$, even at high current speeds such as 2C (where $C = 1675 \text{ mA g}^{-1}$).

➤ **Configuration of a free lithium-metal S battery**

Unlike the cells described in the previous sections, based on a G-S composite as a cathode and Li metal as an anode, this section summarizes the main results of a cell where Li metal has been replaced by a reversible source of Li^+ , thus improving the safety of the battery. The Li anode was replaced by a silicon-carbon nanostructured composite, pre-lithiated by the direct contact method ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$). The material used in the positive electrode was a three-dimensional graphene composite and sulfur (3DG-S) with an S content of 65%. The cell exhibited good electrochemical properties with a discharge capacity of approximately $460 \text{ mAh g}_\text{S}^{-1}$ released at an average voltage of 1.5 V for 200 cycles, suggesting that the characterized materials are suitable candidates, low cost, environmentally benign and high energy density for its application in energy storage systems.

➤ **Configuration of a Li-S battery with an alternative current collector.**

The nature of the current collector plays an important role in determining the performance of the Li-S battery. Carbon-based substrates have gained increasing interest as an alternative to conventional aluminum substrate. The results presented in this report for cells based on sulfur and graphene composites reveal a higher reversible capacity and a lower polarization when a carbon-based support is used instead of an aluminum current collector. The

improvement of the electrochemical performance of the cells is attributed to a decrease in the resistance of the electrode-electrolyte interface promoted using a carbon support, as suggested by the results obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). This beneficial effect is attributed to a better contact of the particles of active material with the support and a greater impregnation of electrode/electrolyte due to its porosity and chemical nature, determined by Hg porosimetry, adsorption/desorption isotherms of N₂, SEM and XPS.

➤ **Activated carbon from biomass (almond shell)**

A microporous carbon derived from biomass from the almond shell and activated with phosphoric acid (ASC) has been used as an S matrix in Li-S batteries. The carbonization process has been studied, modifying different parameters to obtain the best conditions in terms of surface area (967 m² g⁻¹) and pore volume (0.49 cm³ g⁻¹). This carbon is able to accommodate 60% of S using the element dissolved in CS₂ as impregnation method.

The cell can deliver a discharge capacity of 760 mAh g_S⁻¹ for more than 100 cycles and a coulombic efficiency close to 100% at 0.06C. At higher values of current density 0.12C, 0.24C, 0.48C and 0.6C, the capacity values released 450, 400, 300 and 280 mAh g⁻¹, respectively, reflect an acceptable electrochemical response of the electrode. These coals from biomass are an attractive option to the more conventional coals used in Li-S batteries, generally obtained

Chapter 5: Overall Summary

from fossil fuels, and more satisfactorily comply with the criteria of environmental sustainability that will gradually take root in our way of life.

Capítulo 6

Conclusiones Globales

A lo largo de la Tesis se han propuesto diferentes materiales basados en grafeno para ser utilizados como matriz soporte del S, y los composites grafeno-azufre (G-S) resultantes, como electrodo positivo de baterías Li-S. Se han sintetizado diferentes grafenos tridimensionales (3DG), en los que se han incorporado diferentes modificaciones para mejorar sus propiedades electroquímicas en este tipo de baterías. Esta actividad ha ido acompañada de una profunda caracterización de sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y de composición química junto con el estudio de su comportamiento electroquímico en esta tecnología de baterías.

De esta labor realizada **de acuerdo con los objetivos planteados al comienzo de la memoria, las conclusiones** obtenidas serían las siguientes:

1ª Conclusión

Se han sintetizado grafenos tridimensionales a partir de la exfoliación de óxido grafitico mediante un método hidrotérmal asistido por microondas. Estos materiales presentaron propiedades idóneas para ser utilizados como matriz conductora y para la preparación de composites con azufre que se emplean como electrodo positivo en baterías Li-S.

2ª Conclusión

Se han introducido modificaciones en las propiedades estructurales y texturales de los grafenos 3D mediante su funcionalización química (dopaje con nitrógeno) y su posterior activación física con el objetivo de mejorar su actuación en las reacciones electroquímicas que sufre el S y aumentar el rendimiento de la batería.

3ª Conclusión

Se han preparado composites de grafeno-Azufre (G-S) mediante un método basado en un disolvente, concretamente etilendiamina. Este método ha permitido que el S que se aloja en la matriz conductora de grafeno presente un tamaño nanométrico, lo cual hace posible una distribución homogénea en la porosidad del grafeno. Ese mayor contacto entre ambos componentes permite mejorar la estabilidad y propiedades de los composites al actuar como cátodo de la batería Li-S.

4ª Conclusión

Se han estudiado las propiedades de los colectores de corriente más comunes (láminas de Al y telas de carbón -GDL, gas difusión layer-) sobre los que deposita el material catódico. En este estudio comparativo se ha demostrado que los electrodos obtenidos con los composites G-S depositados en el sustrato de carbon presentan mejores rendimientos que los depositados en Al. El sustrato de GDL origina una resistencia de la interfase electrodo-electrolito menor que la del aluminio y posee un sistema de poros

del que carece el Al, posibilitando un mejor contacto de las partículas de material activo con el soporte y una mayor impregnación del electrodo con el electrolito.

5ª Conclusión

Se han logrado excelentes rendimientos gracias a la utilización de electrolitos de bajo riesgo. Se ha comprobado que la adición de nitrato de litio (LiNO_3) a una solución formada por la disolución de la sal trifluorosulfonimida de litio (LiTFSI) en 1,3-dioxolano (DOL) y dimetil éter (DME) crea una capa pasivante en la superficie del ánodo de litio metálico, la cual ayuda a evitar el efecto *shuttle*. Además de la formulación para el electrolito ya comentada, también se ha utilizado otra configuración más novedosa en la cual la mezcla de disolventes DOL y DME se sustituye por diglima (DEGDME), otro disolvente cuya principal ventaja es una menor inflamabilidad. El uso de este electrolito de base glima ha permitido obtener celdas más seguras y estables en ciclajes prolongados.

6ª Conclusión

Los resultados obtenidos para la celda completa preparada usando para el electrodo positivo un composite de G-S y para el electrodo negativo un composite basado en carbón y silicio prelitado ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$) mediante contacto directo del electrodo con Li metálico son de especial interés. La combinación de ambos electrodos da lugar a una batería con un notable rendimiento

electroquímico, con la ventaja de la eliminación del Li metálico y como resultado una mejora de la seguridad en la batería.

7ª Conclusión

Se ha utilizado un carbón activado obtenido de residuos agrícolas, concretamente de la cáscara de almendra, cuyas propiedades estructurales, texturales y químicas han resultado apropiadas para la preparación de composites carbón-azufre. La fabricación de esta batería de Li-S, enfocada en la línea de revalorización de residuos, suministra valores de capacidad aceptables. El carbón activado no solo aumenta la conductividad del composite, sino que también facilita el atrapamiento de los polisulfuros mitigando el denominado efecto “*shuttle*” y como resultado proporciona una mejor respuesta electroquímica del electrodo

8ª Conclusión

Se ha logrado preparar electrodos de carácter más sostenible para la batería Li-S, mediante el uso del carbón activado procedente de un residuo agroalimentario (cáscara de almendra). La obtención de este tipo de carbón elimina el uso de complejas materias primas de uso habitual en la preparación de carbones de especiales morfologías (nanotubos, nanofibras, grafenos...). La apuesta de la reutilización de este residuo agrícola sin aplicación alimentaria supone una aportación para la Química Sostenible ya que el modo de fabricación consiste en una activación química

sencilla seguido de un proceso de pirólisis. Otra ventaja del empleo de carbones procedentes de residuos de biomasa podría afectar al coste de la batería, ya que estos carbones requieren procesos menos laboriosos y costosos que por ejemplo los basados en grafeno, pero la confirmación requería un estudio económico de la propuesta que está fuera de los objetivos de la presente memoria.

Chapter 6

Global Conclusions

In this Ph.D. Thesis different materials based on graphene have been proposed to be used as support matrix for S, and the resultant graphene-sulfur (G-S) composites, as a positive electrode for Li-S batteries. Different three-dimensional graphene (3DG) have been synthesized, in which different modifications have been incorporated to improve their electrochemical properties in this type of batteries. This activity has been accompanied by a deep characterization of its structural, textural, morphological and chemical composition properties together with the study of its electrochemical behavior in this battery technology.

From this work carried **out in accordance with the objectives set out at the beginning of the report, the conclusions** obtained would be the following:

1st Conclusion

Three-dimensional graphenes have been synthesized from the exfoliation of graphitic oxide by means of a hydrothermal assisted microwave method. These materials presented suitable properties to be used as a conductive matrix and for the preparation of composites with sulfur that are used as a positive electrode in Li-S batteries.

2nd Conclusion

Modifications have been introduced in the structural and textural properties of 3D graphene by its chemical functionalization

(doping with nitrogen) and its subsequent physical activation in order to improve its performance in the electrochemical reactions suffered by the S and increase the performance of the battery.

3rd Conclusion

Graphene-Sulfur (G-S) composites have been prepared by a solvent-based method, namely ethylenediamine. This method has allowed the S that is housed in the graphene conductive matrix to have a nanometric size, which makes possible a homogeneous distribution in the graphene porosity. This greater contact between both components allows to improve the stability and properties of the composites by acting as a cathode of the Li-S battery.

4th Conclusion

The properties of the most common current collectors (Al sheets and carbon fabrics -GDL, gas diffusion layer-) on which the cathodic material deposits are studied. In this comparative study it has been shown that the electrodes obtained with the GS composites deposited in the carbon substrate have better performance than those deposited in Al. The GDL substrate originates a resistance of the electrode-electrolyte interface smaller than that of aluminum and has a system of pores that the Al lacks, allowing a better contact of the particles of active material with the support and a greater impregnation of the electrode with the electrolyte.

5th Conclusion

Excellent yields have been achieved thanks to the use of low risk electrolytes. It has been found that the addition of lithium nitrate (LiNO_3) to a solution formed by the solution of the lithium trifluorosulfonimide salt (LiTFSI) in 1,3-dioxolane (DOL) and dimethyl ether (DME) creates a passivating layer in the surface of the metallic lithium anode, which helps to avoid the shuttle effect. In addition to the formulation for the electrolyte already discussed, another more novel configuration has also been used in which the DOL and DME dissolvent mixture is replaced by diglima (DEGDME), another solvent whose main advantage is a lower flammability. The use of this glima base electrolyte has allowed to obtain safer and stable cells in prolonged cycles.

6th Conclusion

The results obtained for the complete cell prepared using a G-S composite for the positive electrode and for the negative electrode a prelittied silicon and carbon-based composite ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$) by direct contact of the electrode with metallic Li are of special interest. The combination of both electrodes results in a battery with a remarkable electrochemical performance, with the advantage of eliminating the metallic Li and as a result an improvement of the safety in the battery.

7th Conclusion

It has been used an activated carbon obtained from agricultural residues, specifically the almond shell, whose structural, textural and chemical properties have been appropriate for the preparation of carbon-sulfur composites. The manufacture of this Li-S battery, focused on the waste revaluation line, provides acceptable capacity values. Activated carbon not only increases the conductivity of the composite, but also facilitates the entrapment of the polysulfides by mitigating the so-called "shuttle" effect and as a result provides a better electrochemical response of the electrode.

8th Conclusion

It has been possible to prepare more sustainable electrodes for the Li-S battery, using activated carbon from an agroalimentary residue (almond shell). The obtaining of this type of coal eliminates the use of complex raw materials commonly used in the preparation of carbons of special morphologies (nanotubes, nanofibers, graphenes...). The bet of the reuse of this agricultural waste without food application is a contribution to Sustainable Chemistry since the manufacturing mode consists of a simple chemical activation followed by a pyrolysis process. Another advantage of the use of coals from biomass waste could affect the cost of the battery, since these coals require less laborious and expensive processes than for example those based on graphene, but the confirmation required an economic study of the proposal that is outside of the objectives of the present report.

Anexo I

Producción Científica

I.I: Publicaciones en Revistas Científicas

A continuación quedan recogidos los artículos científicos derivados de la presente Tesis Doctoral, cuya información de impacto se obtuvo del *Journal Citation Reports* de ISI web of Knowledge para el año 2017.

1- Título: A Lithium-Ion Battery using a 3 D-Array Nanostructured Graphene–Sulfur Cathode and a Silicon Oxide-Based Anode (*Ver sección 4.1*).

Autores: Almudena Benítez, Daniele Di Lecce, Giuseppe Antonio Elia, Álvaro Caballero, Julián Morales, Jusef Hassoun.

Revista: ChemSusChem.

Año 2018; volumen 11; páginas 1512-1520.

Editorial: Wiley-VCH Verlag

DOI: 10.1002/cssc.201800242

Índice de impacto de la revista: 7.411

Lugar que ocupa/Nº revistas del área temática:

Chemistry, Multidisciplinary: 24/171 Q1

Green & Sustainable Science & Technology: 3/33 Q1

2- Título: Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution (*Ver sección 4.2*).

Autores: Almudena Benítez, Daniele Di Lecce, Álvaro Caballero, Julián Morales, Enrique Rodríguez-Castellón, Jusef Hassoun.

Revista: Journal of Power Sources.

Año 2018; volumen 397; páginas 102-112.

Editorial: Elsevier B.V.

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.002

Índice de impacto de la revista: 6.318

Lugar que ocupa/Nº revistas del área temática:

Chemistry, Physical: 26/146 Q1

Electrochemistry: 3/28 Q1

Energy & Fuels: 9/97 Q1

Materials Science, Multidisciplinary: 34/285 Q1

3- Título: The role of current collector in enabling the high performance of Li/S battery (*Ver sección 4.3*).

Autores: Almudena Benítez, Álvaro Caballero, Enrique Rodríguez-Castellón, Julián Morales, Jusef Hassoun

Revista: ChemistrySelect.

Año 2018 (artículo aceptado)

Editorial: Wiley-VCH Verlag

Índice de impacto de la revista: 1.505

Lugar que ocupa/Nº revistas del área temática:

Chemistry, Multidisciplinary: 106/171 Q3

4- Título: Physical activation of graphene: an effective, simple and clean procedure for obtaining microporous graphene for high-performance Li/S batteries (*Ver sección 4.4*).

Revista: Manuscrito en preparación.

Año 2018

5- Título: Almond Shell as a Microporous Carbon Source for Sustainable Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries (*Ver sección 4.5*).

Autores: Almudena Benítez, Marcos González-Tejero, Álvaro Caballero, Julián Morales.

Revista: Materials.

Año 2018; volumen 11; página 1428.

Editorial: MDPI

DOI: 10.3390/ma11081428

Índice de impacto de la revista: 2.467

Lugar que ocupa/Nº revistas del área temática:

Materials Science, Multidisciplinary: 111/285

Q2

Adicionalmente al plan de investigación de la Tesis Doctoral, la doctoranda ha participado en diferentes colaboraciones científicas, de las cuales se han derivado las siguientes publicaciones en revistas internacionales:

6- Título: Untreated Natural Graphite as a Graphene Source for High-Performance Li-Ion Batteries

Autores: María Simón, Almudena Benítez, Alvaro Caballero, Julián Morales, Oscar Vargas.

Revista: Batteries.

Año 2018; volumen 4; página 13.

Editorial: MDPI

DOI: 10.3390/batteries4010013

Indexada en Emerging Sources Citation Index (ESCI - Web of Science) and Inspec (IET)

7- Título: Mechanochemical design of hemoglobin-functionalised magnetic nanomaterials as energy storage devices

Autores: D. Rodríguez-Padrón, A. R. Puente-Santiago, A. Caballero, A. Benítez, A. M. Balu, A. A. Romero, R. Luque

Revista: Journal of Materials Chemistry A.

Año 2017; volumen 5; páginas 16404-16411.

Editorial: Royal Society of Chemistry

DOI: 10.1039/c7ta04135g

Índice de impacto de la revista: 9.931

Lugar que ocupa/Nº revistas del área temática:

Chemistry, Physical: 14/146 Q1

Energy & Fuels: 6/97 Q1

Materials Science, Multidisciplinary: 20/285 Q1

8- Título: A comparative study of particle size distribution of graphene nanosheets synthesized by ultrasound-assisted one-pot method.

Autores: J. Amaro-Gahete, A. Benítez, R. Otero, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, J. Morales, A. Caballero, F. J. Romero-Salguero

Revista: Carbon. Año 2018 (bajo revisión)

Editorial: Pergamon-Elsevier Science LTD

Índice de impacto de la revista: 7.082

Lugar que ocupa/Nº revistas del área temática:

Chemistry, Physical: 25/146 Q1

Materials Science, Multidisciplinary: 32/285 Q1

9- Título: High Capacity Semi-Liquid Lithium Sulfur Cells with Enhanced Reversibility for Application in New-Generation Energy Storage Systems

Autores: D. Di Lecce, Daniele, V. Marangon, A. Benítez, A. Caballero, J. Morales, E. Rodriguez-Castellon, J. Hassoun.

Revista: ACS Applied Materials & Interfaces. Año 2018 (bajo revisión).

Editorial: American Chemical Society

Índice de impacto de la revista: 8.097

Lugar que ocupa/Nº revistas del área temática:

*Nanoscience & Nanotechnology:*15/92 Q1

Materials Science, Multidisciplinary: 26/285 Q1

I.II: Comunicaciones en Reuniones Científicas

A continuación se recogen las contribuciones realizadas en diferentes congresos científicos durante el periodo pre-doctoral:

1- Participación en **Congreso Internacional Graphene Flagship** con una Comunicación tipo Póster titulada: *“Combining 3D graphene-based cathode and a nanostructured silicon-carbon anode in Lithium-Sulfur batteries”*

Autores: A. Benítez, D. Di Lecce, G. A. Elia, A. Caballero, J. Hassoun, J. Morales.

Fecha: Del 10 al 14-septiembre-2018

Lugar de celebración: San Sebastián (España)

2- Participación en **Congreso Internacional XXXIX Meeting of the Electrochemistry Group of the Spanish Royal Society of Chemistry & 3rd E³ Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy** con una Comunicación Oral titulada: *“Electrochemical study of graphene-based cathodes for full cells in lithium-sulfur batteries”*

Autores: A. Benítez, D. Di Lecce, G. A. Elia, A. Caballero, J. Hassoun, J. Morales.

Fecha: Del 2 al 5-julio-2018

Lugar de celebración: Madrid (España)

3- Participación en **Congreso Nacional XVIII Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica de la RSEQ y XII Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado**

Sólido de la RSEQ (QIES16) con una Comunicación tipo Póster titulada: *“Combinación de composites grafeno-azufre y óxido de silicio en baterías de alto rendimiento, seguras y sostenibles”*

Autores: A. Benítez, D. Di Lecce, G. A. Elia, A. Caballero, J. Hassoun, J. Morales.

Fecha: Del 17 al 20-junio-2018.

Lugar de celebración: La Laguna (Tenerife)

4- Participación **XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE 2018)** con una Comunicación Oral titulada: *“Nanomateriales electroactivos en la tecnología de baterías Li/S para la próxima generación de vehículos eléctricos”*

Autores: A. Caballero, A. Benítez, J. Morales.

Fecha: Del 3 al 8-junio-2018

Lugar de celebración: Cusco (Perú)

5- Participación en **Congreso Nacional IV Reunión de Jóvenes Investigadores en Coloides e Interfases – RSEQ** con una Comunicación Oral titulada: *“Development of nanomaterials in Lithium-Sulfur battery technology for the new generation of electric vehicles”*

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

Fecha: Del 7 al 9-febrero-2018.

Lugar de celebración: Córdoba (España)

6- Participación en **Congreso Nacional VI Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba** con una Comunicación Oral titulada: "*Desarrollo de materiales en la tecnología de baterías Li/S para la próxima generación de vehículos eléctricos*".

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

Fecha: 18 y 19-enero-2018

Lugar de celebración: Rectorado, Universidad de Córdoba (España)

De este congreso se ha obtenido una **Publicación en un Capítulo de un Libro**: Creando Redes Doctorales – Vol. VI: "*La generación del conocimiento*". Editorial: Universidad de Córdoba. Año 2018, pág. 217. ISBN: 978-84-9927-239-9.

7- Participación en **Congreso Internacional 7th International Congress of Energy and Enviromental Engineering and Management (CIEM7)** con una Comunicación tipo Póster titulada: "*Improvement in the storage of energy using electrodes based on 2D and 3D conformation graphenes in Li-S batteries*"

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

Fecha: Del 17 al 19-julio-2017.

Lugar de celebración: Las Palmas de Gran Canaria (España)

8- Participación en **Congreso Nacional XXXVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química** con Comunicación Oral titulada: "*Almacenamiento de energía en baterías Litio-Azufre con electrodos basados en grafenos tridimensionales*"

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

Fecha: del 19 al 22-junio-2017

Lugar de celebración: Sitges, Barcelona (España)

9- Participación en **Congreso Internacional Lithium Sulfur Batteries: Mechanisms, Modelling and Materials - 2017 Li-SM³ Conference** con Comunicación tipo Póster titulada: *“2D and 3D nanostructured graphenes as electrode matrices in Li-S batteries”*.

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

Fecha: 26 y 27-abril-2017

Lugar de celebración: Londres (Reino Unido)

10- Participación en **Sexta Edición del Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (VI NANOUCO)** con una Comunicación Oral titulada *“Grafenos en conformación 2D y 3D como electrodos en baterías Litio-Azufre”*.

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

Fecha: 25 y 26-enero-2017

Lugar de celebración: Universidad de Córdoba (España)

11- Participación en **Congreso Internacional Challenges and Prospects for Solid State Chemistry (CPSSC16)** con dos Comunicaciones tipo Póster tituladas:

“Graphene-based materials as electrodes for Li-S batteries”

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

“Uncommon morphological shapes of graphene: 3D graphenes”

Autores: A. Benítez, C. Hernández-Rentero

Fecha: 9 y 10-septiembre-2016

Lugar de celebración: Sevilla (España)

12- Participación en **XVII Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica de la RSEQ y XI Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ (QIES16)** con dos Comunicaciones tipo Póster tituladas:

P3 *“Estructuras covalente-orgánicas (COFs) como base de electrodos para baterías Li/S”*

Autores: O. Vargas, A. Benítez, A. Caballero, J. Morales, A. Bhunia, D. Esquivel, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, P. Van Der Voort

P23 *“Materiales catódicos basados en grafeno como electrodos para baterías Li/S”*

Autores: A. Benítez, A. Caballero, J. Morales

Fecha: del 19 al 22-junio-2016

Lugar de celebración: Torremolinos. Málaga (España)

I.III: Movilidad

Realización de estancia breve en Centros Extranjeros para beneficiarios FPI 2015, durante 3 meses en la **Universidad de Ferrara, Italia**. Estancia dirigida por el Prof. Jusef Hassoun, profesor asociado en *‘Physical Chemistry and Electrochemistry’*, dentro del *‘Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences’*

Realización de proyecto: *“Advances in Lithium-Sulfur battery technology: performance, safety and sustainability”*

Periodo de duración: Del 13 septiembre al 13 de diciembre-2017

I.IV: Participación en Proyectos de Investigación

A continuación se citan los Proyectos de Investigación en los que ha participado la doctoranda durante el periodo pre-doctoral:

Proyecto 1: MAT2017-87541-R

Denominación del proyecto: Avances en la tecnología de baterías Litio-Azufre: rendimiento, seguridad y sostenibilidad.

Investigador responsable: Alvaro Caballero Amores (Universidad de Córdoba)

Nombre del programa: Convocatoria 2017 de Proyectos de I+D+i del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad.

Entidad Financiadora: Ministerio de Economía, Industria y Competitividad

Periodo de ejecución: 01/01/2018 – 31/12/2020

Proyecto 2: MAT2014-59907-R

Denominación del proyecto: Grafeno como base de baterías avanzadas Li/S y Na/S para almacenamiento de energías renovables en redes eléctricas inteligentes.

Investigador responsable: Julián Morales Palomino (Universidad de Córdoba)

Nombre del programa: Plan Estatal 2013-2016 de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad. Proyectos I+D+i Convocatoria 2014.

Entidad Financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad

Periodo de ejecución: 01/01/2015 – 31/12/2017
