



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

**“DISEÑO DE AGLUTINANTES POLIMÉRICOS
MULTIFUNCIONALES DE NATURALEZA IÓNICA PARA BATERIAS
DE LITIO-AZUFRE”**

Tesis para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Q. ARTURO HERNÁNDEZ SÁNCHEZ

Matrícula: 2231802487 CVU: 1101261  ID: 0009-0005-7527-0907

Correo electrónico: arturohdz991@gmail.com / cbi2231802487@izt.uam.mx

Co-asesores

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

DR. JOSÉ JARIB ALCARAZ ESPINOZA

Jurado:

PRESIDENTE: DR. FELIPE DE JESUS GONZALEZ BRAVO

SECRETARIO: DR. GREGORIO GUZMAN GONZALEZ

VOCAL: DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE

Iztapalapa, Ciudad de México, 28 de octubre de 2025



Pero el hombre es una criatura frívola e imprevisible y quizá, a la manera de un jugador de ajedrez, gusta solo del proceso de llegar a la meta y no de la meta misma. ¿Y quién sabe? (Nadie puede saberlo de cierto), quizá la única meta que en este mundo persigue el hombre consista únicamente en ese ir hacia ella, o, dicho de otro modo, consista en la vida misma, y no realmente en la meta, la que, por supuesto, será algo así como «dos y dos son cuatro», o sea, una fórmula; pero «dos y dos son cuatro» no es vida, sino el comienzo de la muerte. Al menos, el hombre siempre parece haber tenido miedo a ese «dos y dos son cuatro», y yo también se lo tengo ahora. Supongamos que el hombre no hace más que buscar ese «dos y dos son cuatro», cruzando los mares y sacrificando su vida a esa búsqueda; pero tener buen éxito en ella, encontrar realmente lo que busca... sí, a eso me parece que le tiene miedo. Porque piensa que, una vez que haya encontrado lo que busca, ya no tendrá otra cosa que buscar. (Dostoyevski, F. *Apuntes del subsuelo*).



Agradecimientos

A la sociedad Mexicana por abonar a las instituciones gubernamentales que me otorgaron la oportunidad de continuar con mis estudios de posgrado a través de la beca de maestría 2023-000002-01NACF-09614 mediante CONACyT (después CONAHCyT, ahora SECIHTI). A los proyectos FORDECYT-PRONACES/1717328/2020; Convenios SECIHTI C_139 y C-332_2025; Apoyos SECIHTI LNC-2023-123 y SECIHTI CF-2023-G-918. A la UAM-I por proveer la infraestructura necesaria para el desarrollo de esta investigación.

A quienes han fungido como directrices en el camino académico desde mi proyecto de licenciatura hasta día de hoy (y espero continúe así más adelante):

- Dr. Ignacio González Martínez, por hacer las preguntas adecuadas que incitan a investigar con rigor científico más allá de lo que *ya se dijo*, invitarme a tomar oportunidades más allá de un alumno, ayudarme a obtener seguridad en mí, tratarme como un colaborador y por extender los límites de su paciencia con mi particular lentitud.
- Dr. Guadalupe Ramos Sánchez, por estar al tanto de los avances de este trabajo, invitarme a tomar oportunidades más allá de un alumno, permitirme aprender como ampliar el panorama y alcance de las actividades de investigación para buscar el fin último de la ciencia, de que *esto que se hace en ciencia si puede servir para algo*.
- Dr. José Jarib Alcaraz Espinoza, por haber sido el precursor de toda la investigación Li-S, enseñarme las habilidades blandas que todo el mundo obvia en el campo académico (y que nadie enseña)... solo falta que me enseñes a como memorizar los DOI de los artículos. Nada de esto habría sido posible sin tu liderazgo, dedicación, y tolerancia, te agradezco toda la contribución a mi formación profesional. Que dicha la mía de trabajar contigo. Complementando al comentario del Dr. Alfonso en su tesis doctoral, que tu nombre aparezca en este trabajo es una pequeña batalla ganada a las *arcaicas, cuadradas y absurdas reglas de nuestra institución*, vamos por más.

A los miembros del jurado Dr. Felipe de Jesús González Bravo, Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe y Dr. Gregorio Guzmán González por contribuir a la revisión de este escrito para su mejora.

Al Dr. Claude y a M. en C. Richard, los *tazos más dorados* de CIQA quienes sin su ayuda no se habría alcanzado tan promisorios resultados desde los inicios de la investigación de baterías Li-S.

Al Dr. Alfonso y Dr. Harrison. Que de las diferencias personales iniciales no queda nada y se ha convertido en sincera admiración, les agradezco que en estos últimos meses han sido compañeros y guías del *escalón* delante de mí, que me permitan seguir aprendiendo de sus pasos, les deseo que el campo académico les recompense todo su esfuerzo ya que no ha sido poco.

Al resto de compañeros del laboratorio, con quienes no he entablado demasiada cercanía pues me es muy difícil relacionarme y expresarme, les agradezco las charlas sobre cualquier tema, fueron nutritivas para la realización de este trabajo. Dejo constancia que tienen mi empatía y si en algún momento les puedo ayudar en algo o simplemente escucharlos, cuenten conmigo.

A mis padres y hermanas, que me han apoyado incondicionalmente, proveyendo las circunstancias materiales y afectivas de las cuales soy poseedor, ustedes me han llevado a alcanzar este logro que ahora les comparto. Gracias por tolerar mis ausencias, falta de comunicación durante todo este proceso y aun así me hagan sentir como un integrante de la familia.

A los UAMigos: Brandon, Damián y *Eingel*, porque la vida nos ha obligado a no vernos tan frecuentemente pero el cariño de la licenciatura ha prevalecido. Gracias por compartir sus nuevas anécdotas en las que ya no estamos presentes los cuatro, pero que suman a nuestra amistad y su amistad a la realización de este trabajo.

A mis amigos de aventuras Jesús (*a.k.a.* lobo), Daniel (*a.k.a.* capra), Hierry (*a.k.a.* cyclo) y Oscar por ser el equipo que ha encontrado en el ciclismo de montaña un punto vinculante entre cada uno de nosotros. El despeje mental que me proporcionaron con las rutas y su compañía fue esencial para todo este trabajo.

Para Ari, por ser la persona quien me ha ayudado a salir adelante en los momentos de crisis existencial y autosabotaje, disculpa las ausencias durante todo este proceso, lo logramos. Gracias por dejarme ser el afortunado con quien compartes la experiencia de ir descubriendo el estar vivo desde hace varios años, a diario me enseñas sobre la ternura y compasión que puede entregar una persona, la vida no significaría lo mismo sin ti, te amo.

Contenido

Glosario	10
RESUMEN	13
INTRODUCCIÓN	14
1. ANTECEDENTES.....	17
1.1 De las generalidades del sistema Li-S	17
1.2 Aglutinantes para el sistema Li-S.....	18
2. HIPÓTESIS	23
3. AGLUTINANTE LÍQUIDO IÓNICO POLIMERIZADO INSPIRADO EN COLINA.....	25
3.1 Sección experimental	28
3.1.1 Materiales y reactivos	28
3.1.2 Síntesis de electrolito polimérico basado en colina por método RAFT	28
3.1.3 Protocolo de intercambio aniónico para producir PILs	28
3.2 Caracterización de Polielectrolito y Líquido Poli(Iónico)	28
3.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ..	28
3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR).	29
3.2.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)	29
3.2.4 Preparación de <i>composite</i> Carbón super P- Azufre	29
3.2.5 Preparación de electrodos	30
3.2.6 Ensamblaje de celdas	30
3.2.7 Caracterización Electroquímica	31
3.2.8 Pruebas mecánicas	31
3.2.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los cátodos.....	31
3.3 Resultados y discusión	32
3.3.1 Desempeño de los PELs y PILs como aglutinantes en baterías Li-S.....	41
3.3.2 Conclusión del capítulo	52

4. AGLUTINANTE EN GEL PARA BATERÍAS

Li-S.....	55
4.1 Sección experimental.....	59
4.1.1 Materiales y reactivos	59
4.1.2 Protocolo de intercambio aniónico para producir ChTFSI.....	59
4.1.3 Preparación de dispersión PEDOT:PSS en DMSO.....	59
4.1.4 Preparación de los disolventes eutécticos profundos	60
4.1.5 Preparación de los geles.....	60
4.1.6 Preparación de católito.....	61
4.2 Caracterización de los materiales	61
4.2.1 Espectroscopía Raman.....	61
4.2.2 Preparación de composite Carbón Ketjen Black- Azufre.....	61
4.2.3 Preparación de electrodos	62
4.2.4 Ensamblaje de celdas	62
4.2.5 Caracterización Electroquímica	63
4.3 Resultados y discusión	65
4.3.1 Caracterización electroquímica de los DES	69
4.4 Preparación de los geles PEDOT: PSS-DES ..	70
4.4.1 Caracterización Raman de los geles.....	71
4.4.2 Conductividad iónica de los geles.....	73
4.4.3 Caracterización electroquímica de los geles	74
4.5 Desempeño electroquímico de los geles como aglutinantes en celdas Li-S.....	75
4.5.1 Pruebas de concepto.....	75
4.5.2 De la identificación a la acción: Reconfiguración de parámetros experimentales	83
4.5.3 Conclusión del capítulo.....	91
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	92
6. Bibliografía	93

Lista de figuras y esquemas

Figura 1 Curva de descarga típica de una batería Li-S en el que se indican las especies predominantes formadas en cada meseta, así como la fase del PS predominante. Esta imagen fue construida con datos experimentales del laboratorio de electroquímica UAM-I bajo la configuración Li 1.0 M LiTFSI en DOL:DME (1:1 v/v con 1% LiNO ₃) S-CSP, CSP, PVDF a una velocidad de descarga C/20 (considerando 1672 mA·g ⁻¹ como 1C).....	14
Figura 1.2 Interacción iónica PEDOT: PSS, reproducción tomada de [100].....	22
Figura 3.1 Análisis Termogravimétrico Diferencial (TGA) del composite CS ₈ . A, B y C son tres muestras de diferentes síntesis.....	30
Figura 3.2 a) SEC de PIL80-Cl y PIL120-Cl. M _n SEC corresponde al peso molecular obtenido de los polímeros sintetizados y M _w SEC corresponde a la referencia de la columna HPLC b) espectros ATR-FTIR de los PELs y PILs.....	34
Figura 3.3 a) Espectro ¹ H NMR de PEL80-Cl (i, verde) and PEL120-Cl (ii, azul). b) ¹ H NMR de PEL80-Cl, M _n NMR = integral × MW del monómero c) ¹ H NMR de PEL120-Cl, M _n NMR = integral × MW del monómero d) ¹⁹ F NMR de PIL80-TFSI (i verde) y PIL120-TFSI (ii azul).	36
Figura 3.4 Caracterización térmica de los polímeros PELX-Cl y PILX-TFSI (X = 80, 120). a) Termogramas de DSC de la segunda rampa de calentamiento b) Conductividad iónica de celdas simétricas bajo la configuración SS aglutinante SS c) Análisis termogravimétrico. La temperatura de transición vítrea (T _g) y el porcentaje (%) de pérdida de masa están indicados en cada figura.....	38
Figura 3.5 Pruebas para PELX-Cl y PILX-TFSI (X =80, 120) a) Imágenes ópticas de una solución S ₆ ²⁻ en DOL: DME sumergidas durante 24 h antes (ii) y después de la interacción con los polímeros PILs y PELs indicados en la figura (iii—vi), la imagen de la mezcla DOL: DME (i) b) Espectro UV-Vis de la solución S ₆ ²⁻ y la solución sobrenadante después de la interacción con PELs y PILs c) Porcentaje de hinchamiento (%) en DOL: DME d) Curvas de pruebas de tensión construidas con los valores promediados por triplicado de experimentos independientes.	41
Figura 3.6 Influencia del aglutinante en celdas de Li-S. El sistema comparativo se ensambló en celdas tipo moneda 2032 : Li 1 M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 % masa LiNO ₃ CS ₈ :SPC:aglutinante (80:10:10 %m) a) Curvas de Carga-Descarga del primer ciclo a C/10 después de un ciclo de activación a C/20 (considerando 1672 mA·g ⁻¹ como 1C).....	42
Figura 3.7 Influencia del aglutinante en celdas de Li-S. El sistema comparativo se ensambló en celdas tipo moneda 2032 : Li 1 M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 %masa LiNO ₃ CS ₈ :SPC:aglutinante (80:10:10 m%) La capacidad diferencial vs. Voltaje para el primer ciclo de carga-descarga a C/10 considerando 1672 mA·g ⁻¹ como 1C b) PELs-Cl y c) PILs-TFSI.....	44
Figura 3.8 Prueba de C-rate. El sistema comparativo se ensambló en celdas tipo moneda 2032 : Li 1 M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 %masa LiNO ₃ CS ₈ :SPC:aglutinante (80:10:10 m%).....	45
Figura 3.9 Ciclado a largo plazo de PELs-Cl y PILs-TFSI con pesos moleculares de 80 y 120 kDa evaluados en celdas tipo moneda 2032: Li 1M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 % m LiNO ₃ CS ₈ :CSP: aglutinante (80:10:10 m); cada aglutinante se identifica en la figura. a) Capacidad de descarga a C/5 durante 400 ciclos. Variaciones de los perfiles de carga-descarga durante los 400 ciclos de b) PEL80-Cl y c) PIL120-TFSI . Tendencia de las capacidades de descarga de las mesetas asociadas a d) polisulfuros de cadena larga e) polisulfuros de cadena corta.....	48

Figura 3.10 Micrografías SEM de PEL80-Cl y PIL120-TFSI prístinos. Micrografías de electrones secundarios de **a)** PEL80-Cl y **b)** PIL120-TFSI. Micrografías de electrones retrodispersados de **c)** PEL80-Cl y **d)** PIL120-TFSI. Micrografías SEM de PEL80-Cl y PIL120-TFSI después de 400 ciclos a C/5. Micrografías de electrones secundarios de **e)** PEL80-Cl y **f)** PIL120-TFSI. Micrografías de electrones retrodispersados de **g)** PEL80-Cl y **h)** PIL120-TFSI. **i)** Curva cronoamperométrica de deposición de Li_2S a 2.05 V.....51

Figura 4.1 Muestra de obtención de líquido iónico a temperatura ambiente Ch-TFSI en la parte inferior como fase orgánica (or).....59

Figura. 4.2 Análisis Termogravimétrico Diferencial (TGA) del composite KB-S₈. A y B son muestras de diferentes lotes.....62

Figura 4.3 Espectro RAMAN de LiTFSI (sólido), ChCl (sólido) y ChTFSI (líquido) en distintas regiones **a)** 650 a 800 cm^{-1} **b)-c)** Esquema representativo de los fenómenos asociados a las bandas obtenidas en el espectro. **d)** Región de 300 a 500 cm^{-1} **e)-f)** Estructuras de los isómeros posibles en el anión TFSI⁻, el modo vibracional wagging (ω) está indicado en la figura sobre los átomos de oxígeno. Idea de esquema tomada de [90].....67

Figura 4.4 Ampliación del espectro RAMAN de los DES A, D y precursores (ChTFSI, LiTFSI y Urea) **a)** 650-800 cm^{-1} **b)** 90-1300 cm^{-1} , las bandas en regiones importantes están señaladas en el mismo color que el reactivo al que pertenecen. **c)** DES obtenidos de acuerdo con las proporciones de la **Tabla 4.1**..68

Figura 4.5 Respuesta electroquímica de los DES ensambladas en celdas tipo moneda 2032 bajo la configuración SS|DES||celgard||DES|Li. **a)** Potencial de Circuito Abierto (OCP) **b)** Voltamperogramas lineales (1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) evaluados desde su potencial de circuito abierto (puntos más grandes) hacia 4.5 V, la región marcada comprende la ventana electroquímica del sistema Li-S.....70

Figura 4.6 Espectro RAMAN de los geles A, B, C, D y PEDOT: PSS en dos regiones **a)** 300-1600 cm^{-1} **b)** 1200-1600 cm^{-1} las flechas indican la tendencia de los desplazamientos Raman con los diferentes geles, así como las vibraciones asignadas en la literatura. Estructuras conjugadas del PEDOT⁺ **c)** benzoide y **d)** quinoide.....73

Figura 4.7 Variación de la conductividad iónica con la temperatura en ensambles de celda moneda 2032 bajo la configuración SS|Gel-X (X=A, B, C, D)|SS. Los diferentes geles están indicados en la figura.....74

Figura 4.8 Estudio voltamperométrico exploratorio de los geles A, B, C, D y PEDOT: PSS prístino bajo la configuración de celda Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO_3 || celgard || Gel-X (X=A, B, C, D)| SS, **a)** prueba de voltamperometría lineal a 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ **b)** primer y segundo ciclo de voltamperometría cíclica a 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los puntos más grandes representan el valor de potencial de circuito abierto. El barrido es en dirección a potenciales mayores indicado por la flecha.....75

Figura 4.9 Prueba de concepto para ensamble celda con material activo Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO_3 || celgard || Gel-X (X=A, D): KB-S₈:CSP (1:8:1) , **a)** Variación del potencial de circuito abierto **b)** Curva cronopotenciométrica a C/20, la línea negra es el perfil de descarga y la línea roja el perfil de carga. **c)** Imagen del desensamble de la celda, el separador (parte superior).....76

Figura 4.10 a) Diagrama de flujo empleado para intercambiar la dispersión PEDOT:PSS de disolvente acuoso a orgánico. **b)** Fotografías de los depósitos a usarse como electrodos en los ensambles.....77

Figura 4.11 Prueba de C-rate de celdas con material activo Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || celgard || KB-S₈ : CSP : Gel-X (X=A, D) (8:1:1). Resultados generales de la prueba de C-rate considerando 1672 mA·g⁻¹ como 1C **a)** perfiles de carga descarga **b)** descarga y eficiencia coulombica. Gráficas dQ/dV del ciclo anterior al cambio de corriente a diferentes velocidades **c)** Gel A, **d)** Gel D, **e)** PVDF; Los procesos de oxidación están indicados como O₁ y O₂ mientras que los de reducción están indicados como R₁ y R₂, la flecha indica el sentido inicial en el que se evaluó la celda. **f)** Imagen representativa post mortem de la celdas con aglutinantes gel indicando en círculo la formación de polisulfuros.....80

Figura 4.12 Voltamperogramas de celdas simétricas con católito Li || 1M Li₂S₆ – 1M LiTFSI DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ ||CSP:X donde X= **a)** PEDOT:PSS **b)** CSP: Urea; Celda únicamente con electrolito bajo la configuración **c)** CSP: Urea || 1M LiTFSI DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ ||CSP: Urea **d)** comparativa de la respuesta en corriente de pruebas con catolito y sin catolito. Todas las celdas fueron cicladas de -1.0 a 1.0V con una velocidad de barrido 0.1 mV· s⁻¹ en dirección de reducción. El potencial de circuito abierto está indicado con un punto más grande en cada gráfica.....82

Figura 4.13 Propuestas de rutas de descomposición de electrolitos a base de disolventes carbonatos **a)** descomposición de etilencarbonato (EC) vía adición nucleofílica **b)** descomposición de etilmetil carbonato por sustitución nucleofílica; esquema tomado de [108] **c)** Estructura de la urea.....83

Figura 4.14 Celdas con material activo Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || celgard || Gel-X (X=A o D) :KB-S₈:CSP (1:8:1) ensambladas con densidades de azufre cercanas a 0.5 mg·cm⁻² y con una relación E/S =40 μL·mg⁻¹. **a)** Curvas de Potencial de Circuito Abierto (OCP) **b)** Capacidades de descarga bajo la prueba de C-rate, las velocidades se muestran en la figura considerando 1672 mA·g⁻¹ como 1C.....85

Figura 4.15 Celdas con material activo Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || celgard || Gel-X (X=A - D):KB-S₈:CSP (1:8:1), ensambladas con densidades de azufre cercanas a 0.5 mg·cm⁻² y con una relación E/S =40 μL·mg⁻¹. Perfiles de carga descarga de los geles en pruebas de C-rate **a)** C/5, **c)** C/2 **e)** 1C. Gráficas dQ/dV **b)** C/5, **d)** C/2, **f)** 1C; Los procesos de oxidación están indicados como O₁ y O₂ mientras que los de reducción están indicados como R₁ y R₂, la flecha indica el sentido inicial en el que se evaluó la celda.....87

Figura 4.16 Celdas con material activo Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || celgard || Gel-X (X=A o D) :KB-S₈:CSP (1:8:1), ensambladas con densidades de azufre cercanas a 0.5 mg·cm⁻² y con una relación E/S =40 μL·mg⁻¹. Prueba de ciclado a largo plazo (500 ciclos) a una velocidad de C/2 considerando 1672 mA·g⁻¹ como 1C **a)** vista general de ciclos vs. Capacidad de cada muestra **b)** Gel A, **c)** Gel B, **d)** Gel C **e)** Gel D. Todas las celdas utilizadas provienen de la prueba de C-rate.....90



Lista de esquemas

Esquema 3.1 estructuras de óxido de polietileno, ácido poliacrílico (PAA), poliestirensulfonato de sodio (PSS-Na), Polipyrrolidonio (P-Pyr ⁺) y Polyimidazolio (P-Iz ⁺).....	26
Esquema 3.2 Diseño molecular del PIL con base en los requerimientos del sistema Li-S.....	27
Esquema 3.3 a) Ruta de síntesis para la obtención de polímero catiónico vía polimerización RAFT b) Intercambio aniónico entre polielectrolitos (PELs-Cl) para obtener Líquidos iónicos polimerizados (PILs-TFSI).....	32
Esquema 4.1 Diseño del gel multifuncional con base en los requerimientos del sistema Li-S.....	58

Lista de tablas

Tabla A Terminologías empleadas.....	10
Tabla B Compuestos químicos.	11
Tabla 3.1. Resumen de los procesos electroquímicos correspondientes a las baterías Li-S.....	43
Tabla 3.2 Algunos de los líquidos poli-iónicos reportados en la literatura.....	47
Tabla 4.1 Proporciones por evaluar de DES (% masa).....	60
Tabla 4.2 DES preparados en proporciones por evaluar (% masa).....	66
Tabla 4.3 Cantidades de ChTFSI: U y LiTFSI: U para la formación de los Geles A, B, C y D por 1 mL de solución PEDOT: PSS.....	71
Tabla 4.4 Valores de polarización de la celda calculados con las gráficas dQ/dV para el proceso de redisolución de Li ₂ S.....	86
Tabla 4.5 Algunos de los trabajos relacionados a PEDOT o PEDOT:PSS reportados en la literatura.....	89

Glosario

En las tablas presentadas a continuación se encuentran las abreviaciones y estructuras de moléculas utilizadas en la extensión de este texto.

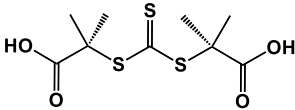
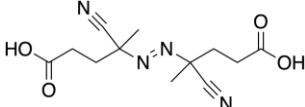
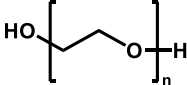
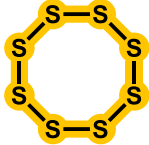
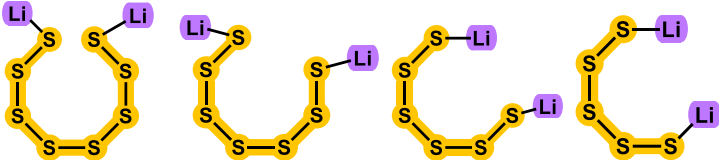
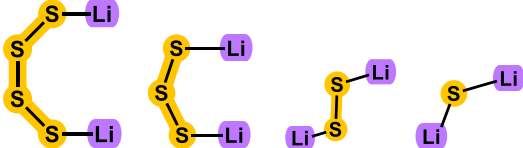
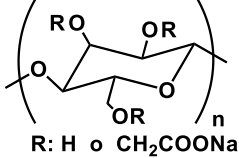
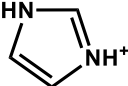
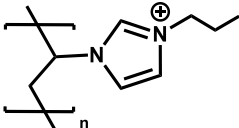
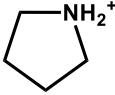
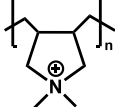
Tabla A Terminologías empleadas.

Abreviación	Significado
<i>Efecto Shuttle</i>	<i>Shuttle effect</i> Fenómeno asociado a la difusión y migración de polisulfuros
Li-S	Litio-azufre
Polimerización RAFT	Polimerización por Transferencia de Cadena por Adición-Fragmentación Reversible (<i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i>)
RDRP	Polimerización Radical por Desactivación Reversible (<i>Reversible-deactivation radical polymerization</i>)
PIL	Líquidos iónicos polimerizados o <i>poly(ionic liquid)s</i>
IL	Líquido iónico o <i>ionic liquids</i>
PEL	Polielectrolito o <i>polyelectrolyte</i>
<i>blend</i>	Se refiere a la mezcla de polímeros, en este trabajo se usa para referirse al PEDOT:PSS (véase tabla compuestos)
DES	Disolvente Eutéctico Profundo o <i>Deep Eutectic Solvent</i>
LIB	Baterías Ion-Litio o <i>lithium Ion Batteries</i>
Composite	Mezcla física de azufre elemental con un material grafitico o conductor electrónico, en ocasiones es referido en la literatura como material activo
PS	Polisulfuros
C-rate	Velocidad a la que una batería se descarga, calculada respecto a su capacidad nominal máxima. En el caso de este trabajo, la capacidad nominal máxima esta referida a la capacidad específica teórica del azufre ($1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
CSP	Carbón super P C-45
PIC	Polímeros Intrínsecamente Conductores
Cat ⁺	Catión
An-	Anión
E/S	Cociente entre cantidad de electrolito en microlitros y la cantidad de azufre en miligramos por electrodo
OCP	Potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential)
CTA	<i>Chain Trasnfer Agent</i> . En este trabajo se usa DMAT (Tabla B)
HBA	<i>Hydrogen Bond Acceptor</i>
HBD	<i>Hydrogen Bond Donor</i>

<i>Blend</i>	Mezcla de polímeros, en este trabajo se refiere al PEDOT:PSS
CMK-3	Carbón mesoporoso con canales interconectados y alta área superficial
CSP	Carbón super P C-45 con área superficial de $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
KB	Carbón Ketjen Black con área superficial de $1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Iz ⁺	Imidazolio
Pyr ⁺	Pirrolidinio

Tabla B Compuestos químicos.

Nombre	Estructura
LiTFSI bis-(Trifluorometansulfon) imida de litio	
ChTFSI bis-(Trifluorometansulfon) imida de colina	
AETMAC cloruro de [2-(acriloiloxi)etil] trimetilamonio	
Urea Carbamida, carbonildiamida	
PEDOT Poli(3,4-etilendioxitiofeno)	
PSS poli(estireno sulfonato) de sodio	
PVDF Fluoruro de polivinilideno <i>polyvinylidene fluoride</i>	
NMP N-Metil-2-Pirrolidona	
DOL 1,3-Dioxolano	

DME 1,2- Dimetoxietano	
DMAT S,S-bis(α,α'-dimetil-α''-dimetil acético)- tritiocarbonato	
ACVA Ácido 4,4'azobis(4- cianovalérico)	
PEO Óxido de Polietileno <i>Polyethylene oxide</i>	
S₈ Azufre elemental α-azufre, azufre ortorrómico	
PS Polisulfuro	
PS cadena larga Li_2S_x X=8 - 5	
PS cadena corta Li_2S_x X=1 - 4	
CMC Carboximetil celulosa de sodio	
Imidazolio Iz^+	
Polimidazolio $P-Iz^+$	
Pirrolidinio Pyr^+	
Polipirrolidinio $P-Pyr^+$	

RESUMEN

Los fenómenos de difusión y migración (*efecto shuttle*) de los polisulfuros; así como, la expansión-contracción volumétrica del cátodo durante los procesos descarga y de carga en baterías litio-azufre (Li-S) contribuyen a la pérdida de material activo y daños irreversibles a la estructura del cátodo. La implementación de diferentes aglutinantes con conductividad iónica y afinidad por polisulfuros mediante polímeros con grupos funcionales polares ha sido empleada previamente con el fin de retener especies electroactivas cercanas a la interfase disminuyendo el *efecto shuttle*. En el estado del arte se han utilizado aglutinantes poliméricos funcionalizados con grupos catiónicos con los que se han obtenido mejores retenciones de capacidad durante el ciclado. En este trabajo se diseñaron dos tipos de aglutinantes multifuncionales con grupos amonio cuaternarios inspirados en la colina.

En el primero de ellos, el diseño tiene el grupo amonio cuaternario covalentemente unido en la estructura de una cadena alifática de peso molecular controlado, a través del método de polimerización por Transferencia de Cadena por Adición-Fragmentación Reversible (*RAFT*): En estos polímeros el contraión cloruro del amonio cuaternario se intercambia bis-(trifluorometansulfon) imida (TFSI⁻), originando un líquido iónico polimerizado (PIL, *Poli(ionic) liquids*). Como resultado, el PIL de mayor peso molecular presentó una mejora sustancial en propiedades mecánicas, de conductividad iónica y atrapamiento de polisulfuros; de tal manera que la celda ensamblada con un cátodo con este PIL como aglomerante presentó una capacidad inicial de descarga de 961 mAh·g⁻¹ a una velocidad de C/10 (considerando 1672 mA·g⁻¹ como 1C).

El segundo aglutinante consta del diseño y preparación de un eutectogel de conducción dual a través de la mezcla (*blend*) de Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) PEDOT:PSS, en la que el primero provee interacción con polisulfuros y conductividad electrónica, mientras que el PSS actúa como polielectrolito. Donde este último presenta rigidez estructural, por lo que se preparan disolventes eutécticos profundos (DES, *deep eutectic solvent*) del tipo III con colina y urea (Ch-U), como dopantes y gelificantes, lo que mejora las propiedades mecánicas y de conducción del electrodo. La configuración del aglutinante en gel de PEDOT:PSS con la mezcla de DES: 2.5 %m de ChTFSI:U y 97.5 %m LiTFSI:U exhibió la mayor conductividad iónica y mejor desempeño electroquímico generalizado, obteniendo una capacidad inicial de la celda de 811 mAh·g⁻¹ (C/5, considerando 1672 mA·g⁻¹ como 1C), a pesar de presentar una pequeña degradación de polisulfuros, este aglomerante resulta prometedor su implementación y mejora en trabajos futuros.

El trabajo desarrollado en el Capítulo 3 de esta tesis fue publicado en:
Journal of Energy Storage 106 (2025): 114746. DOI: 10.1016/j.est.2024.114746



INTRODUCCIÓN

El sistema Litio- Azufre (Li-S) posee una densidad energética gravimétrica y capacidad específica teóricas de $2500 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1] y $1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [2] respectivamente; valores que sobrepasan notablemente la capacidad teórica, experimental y comercial de las Baterías de Ion-Litio (LIB) de intercalación que poseen entre $150\text{-}1000 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $145\text{-}200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. [3,4] Acceder a esos valores representa un reto, ya que el proceso de óxido-reducción del azufre corresponde a baterías de *transformación*, es decir, que ocurre un cambio de fase de sólido a soluble en electrolito y finalmente a sólido durante el proceso de descarga, así como el el proceso inverso durante la carga (**Fig. 1**). Lo anterior genera una expansión volumétrica que conlleva al colapso de la estructura del composite catódico; pues la conversión de polisulfuros de cadena larga a polisulfuros de cadena corta durante la descarga genera cambios en el volumen del cátodo asociados a la diferencia importante de las densidades del azufre ($2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a Li_2S ($1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), provocando la expansión teórica del 80% [5]. Este cambio volumétrico es suficiente para perder el contacto físico entre la interfase aglutinante-composite-aditivo conductor, provocando disminuciones importantes de conductividad electrónica.

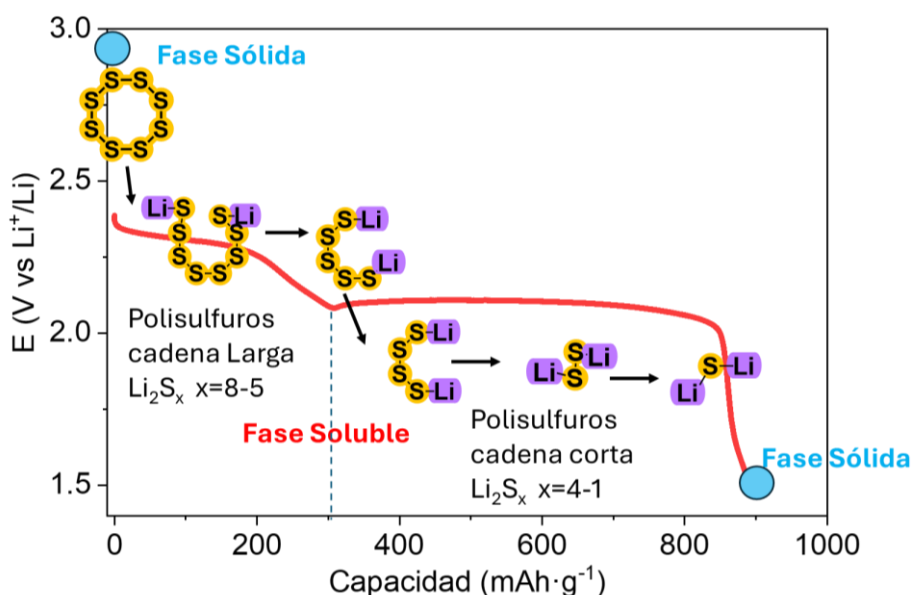


Figura 1 Curva de descarga típica de una batería Li-S en el que se indican las especies predominantes formadas en cada meseta, así como la fase del PS predominante. Esta imagen fue construida con datos experimentales del laboratorio de electroquímica UAM-I bajo la configuración $\text{Li} | 1.0 \text{ M LiTFSI en DOL:DME (1:1 v/v con 1\% LiNO}_3) | \text{S-CSP, CSP, PVDF}$ a una velocidad de descarga $C/20$ (considerando $1672 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ como 1C).

Por otra parte, la pérdida de material activo está asociada a la solubilidad de los productos redox (polisulfuros) en el electrolito líquido por procesos de difusión y migración; así mismo, una vez que las especies migren y difundan a través de la celda aún podrán reaccionar y depositarse como Li_2S sobre la superficie del ánodo de litio metálico provocando una pasivación indeseable. En la literatura a la contribución de ambos fenómenos se le conoce como “*shuttle effect*” [6,7]; esto representa un riesgo para la integridad del cátodo por desestabilizar la distribución y composición de la celda; en otras palabras, el principio de la utilización de la energía electroquímica a través del desacoplamiento de una reacción redox, es seriamente afectado.

Para afrontar los retos de expansión volumétrica y de “*shuttle effect*” se han propuesto mejoras a los diferentes componentes de la batería como: diseño de materiales huésped de azufre elemental donde se pueda mejorar la transferencia de carga y distribución espacial del material activo [8,9]; modificaciones a los separadores para que actúen como barreras selectivas y dificulten el paso de polisulfuros hasta el ánodo [10,11]; además, hay otras estrategias orientadas a los electrolitos, en los que se varían las concentraciones de sales, se adicionan aditivos que modifiquen la reactividad del ánodo e inclusive mediadores redox [12,13,14]. Entre las diferentes propuestas, las que más destacan son las enfocadas a la sustitución de fluoruro de polivinilideno (PVDF), polímero que tiene un uso generalizado como aglutinante en baterías comerciales de intercalación, pero que ha exhibido un desempeño deficiente en baterías Li-S debido a la baja afinidad por polisulfuros y rigidez estructural. Dichas propuestas destacan por ser polímeros que se diseñan y sintetizan con propiedades específicas que cumplan con los requerimientos del sistema como: alto peso molecular, arquitecturas novedosas que confieran propiedades mecánicas que toleren la expansión volumétrica, pero también con alta afinidad química a los polisulfuros [15,16,17,18]; esta característica de afinidad por especies electroactivas es el común denominador en todas las estrategias para estabilizar el cátodo. Para proponer características adecuadas, se han investigado los tipos de compuestos que poseen una mejor afinidad por los polisulfuros, determinado así que los grupos funcionales polares como éster, cetona, amida, imina, éter [19] son los más adecuados para interactuar con los polisulfuros, estas interacciones electrostáticas se generan a través de los pares electrónicos no enlazantes del grupo funcional y el extremo litiado del polisulfuro (considerado nuevamente como un par iónico); otra interpretación poco recurrente en la literatura, es considerar el extremo litiado como ácido de Lewis y los grupos anclaje como bases

de Lewis. A pesar de obtener resultados prometedores, tanto en capacidad de descarga como en eficiencia coulombica; los paradigmas de la energía de interacción han cambiado pues se ha reconceptualizado, ya no a través del extremo litiado sino con la cadena de polisulfuro y un nuevo grupo funcional que posea una carga formal positiva, como los amonios cuaternarios que en general son bastante estables térmica y químicamente [20]; el estudio de este cambio de paradigma demuestra que la energía de interacción aumenta de 0.77-1.26 eV [21] a 1.89 eV [22] con la implementación de grupos amonio cuaternarios. Así, la eficiencia coulombica, las capacidades alcanzadas y la estabilidad al ciclado han abierto un nuevo horizonte hacia el alcance de la capacidad específica teórica [22, 23, 24].

Este trabajo propone el diseño, la síntesis y la implementación de aglutinantes multifuncionales de naturaleza iónica. El objetivo principal es mejorar el rendimiento de las baterías de litio-azufre (Li-S) al integrar compuestos de amonio cuaternarios, que tienen una alta afinidad por los polisulfuros. Estos aglutinantes buscan una alta retención de polisulfuros, una mejor distribución del material activo y una conducción iónica eficiente.

El primer enfoque consiste en un aglutinante basado en un monómero de acrilato con un grupo amino cuaternario, inspirado en la colina. Con este polímero, se busca regular el *efecto shuttle* para disminuir la pérdida de material activo durante la descarga y prevenir la pasivación del ánodo.

El razonamiento del trabajo está dividido en dos partes:

- *Intercambio aniónico*: Se estudiará el efecto del contraión del polímero. El cloruro se reemplazará por bis-(trifluorometansulfon) imida (TFSI⁻), creando un líquido iónico polimerizado (PIL) con propiedades fisicoquímicas mejoradas.
- *Efecto del peso molecular*: Se investigará el impacto del peso molecular del polímero en la ciclabilidad a largo plazo de la batería. Para un control preciso del tamaño de las cadenas, se empleó la técnica RAFT (Polimerización por Transferencia de Cadena por Adición-Fragmentación Reversible). Esta técnica permitió una distribución de pesos moleculares estrecha, proporcionando evidencia directa del efecto del peso molecular en el rendimiento de los cátodos.

La segunda propuesta se centra en el diseño de un eutectogel de conducción mixta (iónica-electrónica). Este se basa en un polímero intrínsecamente conductor, PEDOT:PSS, y disolventes eutécticos profundos (DES). Aquí además de abordar la afinidad por los

polisulfuros y conducción iónica, se busca incrementar la conducción electrónica del composite para una mayor transformación de material activo, mejorando la cinética y la conversión del azufre durante los procesos de oxido-reducción.



El PEDOT:PSS, aunque cumple una función dual de conducción iónica y electrónica, tiene una rigidez estructural que lo limita. Para mejorar esto, se incorporaron soluciones eutécticas profundas (DES) de tipo III, como la combinación de colina y urea (Ch-U), para inducir la formación del eutectogel. Esta estrategia mejoró las propiedades de conducción (iónica y electrónica) y, simultáneamente, las propiedades mecánicas del material.

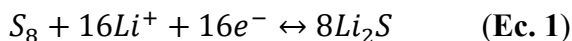
Este trabajo no sólo aborda los desafíos fundamentales del sistema litio-azufre, como la expansión volumétrica y el *efecto shuttle*, sino que también propone soluciones innovadoras a través del diseño de aglutinantes multifuncionales. Las propuestas de un aglutinante basado en acrilato y colina, con un enfoque en la optimización del contraíón, el peso molecular, y el diseño de un eutectogel de conducción mixta, representan un avance importante en cuanto a las multifuncionalidades alcanzadas por un aglutinante. Estos nuevos materiales buscan mejorar la estabilidad del cátodo y la eficiencia de la conducción iónica y electrónica. La implementación de estos aglutinantes con grupos de amonio cuaternarios, que han demostrado una mayor energía de interacción con los polisulfuros, abre un nuevo horizonte para superar las limitaciones actuales y acercarse a la capacidad específica teórica de las baterías de Li-S, allanando el camino para futuras investigaciones en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía más eficientes y duraderos.

1. ANTECEDENTES

1.1 De las generalidades del sistema Li-S

Al pertenecer al bloque *p* de la tabla periódica, el S posee muy baja conductividad electrónica ($5 \times 10^{-16} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) lo cual obstaculiza la transferencia de carga del material activo. Por ello los cátodos suelen estar conformados por tres componentes: una mezcla física de azufre con material conductor electrónico (en adelante referido como *composite*); aditivo conductor electrónico, necesario para asegurar un buen contacto electrónico; y, aglutinante, encargado de cohesionar las partículas, así como conferir adhesión al colector de corriente.

Considerando una conversión ideal bajo la reacción electroquímica de reducción global (**Ec. 1**) se cumpliría con la obtención de la capacidad específica teórica ($1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) mediante la reducción total de azufre elemental termodinámicamente estable como un anillo conformado por ocho átomos de azufre (S_8) a sulfuro de litio (Li_2S).



Esta reacción global tiene procesos intermedios complejos en los que la reducción del S_8 se asocia a la ruptura del anillo (**Fig. 1**), y su adición sucesiva de iones Li^+ para lograr la electroneutralidad, esto genera los llamados polisulfuros (Li_2S_x donde $x=8-1$), estos serán asociados a reacciones de dismutación y comporcionación durante el proceso de descarga. La fragmentación de los anillos y cadenas de polisulfuros serán una constante durante la operación de la batería, el mecanismo de reacción sigue sin estar del todo claro hoy en día.

Algunas investigaciones han logrado elucidar e identificar procesos y especies predominantes de polisulfuros solubles en el electrolito [25, 26], la presencia de estas especies predominantes están asociadas a las dos mesetas del proceso de descarga (**Fig. 1**): la primera de ellas en $\sim 2.4 \text{ V}$, está asociada a especies electroactivas que se denominarán en lo siguiente como especies *polisulfuro de cadena larga* y cuya fórmula molecular generalizada se define como Li_2S_x donde $x = 8-4$ (considerándolos como pares iónicos); la segunda meseta en $\sim 2.1 \text{ V}$ está asociada a especies que se denominarán en lo sucesivo como especies *polisulfuro de cadena corta* y cuya fórmula molecular generalizada se define como Li_2S_x donde $x = 4-1$ (considerándolos como pares iónicos).

1.2 Aglutinantes para el sistema Li-S

Debido a los retos de expansión volumétrica, y el *efecto shuttle* se han implementado diferentes estrategias a través de diferentes propuestas de aglutinantes que ayuden a mitigar ambos fenómenos y mejorar el desempeño electroquímico de las baterías Li-S. En este sentido las investigaciones se han enfocado en aglutinantes que posean grupos funcionales con amonio cuaternarias debido a su alta afinidad por polisulfuros. Recientemente, Líquidos iónicos polimerizados (PILs) fueron sintetizados y evaluados como aglutinantes por la posibilidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas mediante el intercambio de su anión [27,28]. Al evaluarlos, propiciaron una mejora en la conductividad iónica y en la tolerancia a los cambios

volumétricos debido a interacciones inter e intramoleculares que favorecen procesos de autocurado y autoensamblaje [29, 30, 31].

Típicamente los PILs utilizados en baterías Li-S están constituidos por amonio cuaternarios, generalmente de los grupos imidazolio (Iz^+) y pirrolidinio (Pyr^+). La vía de síntesis ha sido por radicales libres, por ejemplo, cloruro de poli-dialil-dimetilamonio (PDADMAC) [54, 32]. Después de un intercambio aniónico del anión cloruro por el TFSI⁻, el sistema Li-S mostró mejoras en el desempeño electroquímico. Liao *et al.* reportó que PDADMAC con TFSI⁻ como anión, logró una menor polarización, mejor retención de capacidad y una mejora en la estabilidad del ciclado en comparación con cátodos donde el aglutinante era PVDF [54].

Santiago *et al.* [32] reportaron un PIL basado en Iz^+ (PVI₁₀Cl), cuya capacidad para atrapar polisulfuros de litio fue confirmada a través de estudios *ex-situ* y evaluación electroquímica. Los autores sugieren que este material mejora la cinética de conversión, generando un efecto sinérgico que optimiza la respuesta a altas velocidades de descarga (C-rate). Esto se traduce en mayores capacidades de descarga y menores sobrepotenciales, incluso a 1C si se le compara con aglutinantes convencionales como el PVDF. Por otro lado, Lin *et al.* [33] propusieron una configuración alternativa de PIL, donde incorporaron grupos donadores de enlaces de hidrógeno (afines al azufre) y aceptores (afines al litio) en la estructura del polímero. Este diseño, permite una interacción más eficiente con los polisulfuros.

Para mejorar la interacción de los polisulfuros con los grupos funcionales del aglutinante y anclar estas especies al cátodo, Kwok *et al.* [34] propusieron un aglutinante basado en un polielectrolito (PEL), sintetizado mediante una polimerización por entrecruzamiento vía radicales libres de cloruro de [2-(acrilóiloxi)etil]trimetilamonio (AETMAC) y diacrilato de etilenglicol (EGDA), formando poli(AETMAC-co-EGDA). Los resultados demuestran que un alto grado de entrecruzamiento permite que este polímero exhiba un alto grado de hinchamiento, así como un valor alto en cuanto al módulo de tensión y tenacidad, ambos parámetros son esenciales para una buena integridad física del electrodo durante un ciclado extensivo.

La multifuncionalidad de los PIL como aglutinantes puede ser mejorada a través de un material que sirva de “andamio” a los componentes del electrodo. Entonces se han propuesto electrolitos en gel bajo la premisa de que pueden poseer conductividad iónica adecuada al

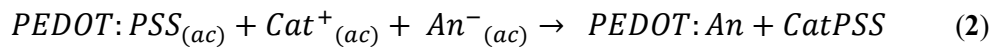
mismo tiempo que confinan a los polisulfuros del lado catódico de la celda restringiendo el *efecto shuttle*[35]; pero como desventaja principal se puede señalar la alta resistencia de contacto entre las tres diferentes fases cátodo-[electrolito *cuasi-sólido*]-ánodo. Debido a esto último, pocas propuestas sugieren incorporar el material catódico en el electrolito cuasi-sólido [36].

Con lo anterior se exploraron ideas de geles para su uso no como electrolito sino como aglutinante, por lo que se encontraron principalmente dos tipos de geles de interacción no covalente (geles físicos) que como requisito pueden y deben incorporar amonio cuaternarios en su estructura: los ionogeles y los eutectogeles [37]. Los ionogeles están constituidos típicamente por un líquido iónico (IL) y un polímero que contenga grupos funcionales que puedan interactuar con el líquido iónico a través de interacciones coulómbicas y puentes de hidrógeno entre otras. Para su formación ambos precursores (IL y polímero) deben ser dispersados por separado y luego mezclados usando un disolvente en común. Posteriormente se evapora el disolvente, generando así una redistribución en las interacciones intermoleculares del líquido iónico respecto al polímero, dando como resultado el denominado ionogel.

Para el caso de los eutectogeles, la síntesis se realiza a partir de un disolvente eutéctico profundo (DES, *deep eutectic solvent*) y un agente gelificante que pueda dispersarse adecuadamente en el DES, de tal forma que el agente tendrá la función de material soporte (surfactante, polímero u otra molécula) mientras que el DES será el medio que solvata al gelificante. Para las síntesis del DES típicamente se usan dos sales que pueden formar o aceptar puentes de hidrógeno (HBA, HBD. *Hydrogen Bond Donor*, y *Hydrogen Bond Acceptor* respectivamente por sus siglas en inglés), estas sales se mezclan y calientan a 80°C para que ambos compuestos logren reordenar las interacciones intermoleculares, alcanzando así su punto eutéctico y conservarse en estado líquido a temperatura ambiente. Finalmente cabe señalar que la adición del agente gelificante, generalmente induce la disminución la conductividad iónica del DES [38, 39, 40] debido a las interacciones de estos y la alta viscosidad inducida por dichas interacciones.

Tanto los ionogeles como los eutectogeles requieren de un agente gelificante, por ello, se ha buscado uno que impacte en menor detrimento de la conductividad iónica, de tal forma que se han encontrado líneas de investigación relacionada con geles de conducción mixta (iónica y electrónica) a partir del uso de poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estiren sulfonato) (PEDOT:

PSS) en el que el polarón PEDOT^+ posee conductividad electrónica debido a su estructura conjugada de enlaces π . Por otro lado, el PSS^- actúa como polielectrolito y además como estabilizante del polarón PEDOT^+ (**Fig. 1.2**) en disolventes polares, pero en especial en agua. Este polímero es adecuado para el sistema Li-S en cuanto a propiedades intrínsecas, pero en cuanto a su procesabilidad como formador de películas por sí solo, posee propiedades mecánicas muy pobres para su utilización en las baterías Li-S, ya que la rigidez estructural tanto del PEDOT^+ como el PSS^- es demasiado alta, además de estar reportado que durante el secado, ocurre la formación de estructuras tipo *core-shell* en el que existe una estructura de PEDOT^+ rodeada de PSS^- , impidiendo en buen contacto electrónico y dando como resultado una pobre conductividad electrónica. Para afrontar este reto, existen formas de dopaje en las que se permite una segregación y reordenamiento de ambas cadenas poliméricas, mejorando las propiedades, mecánicas y de conducción mixta. Estas propuestas utilizan dopantes de naturaleza polar o iónica, entre estos últimos se han implementado ácidos o sales comunes como cloruro de sodio (NaCl) [97]; aunque estas opciones se descartan por los problemas de corrosión que pueden en los colectores de corriente y ánodo. Así que, la búsqueda se ha puntualizado en aquellos DES en los que su especie iónica promueva el intercambio iónico parcial con la cadena de polarón (PEDOT^+) y el anión (PSS^-); como eje central de la viabilidad de este intercambio pueden identificarse, **1)** la polaridad del disolvente y **2)** los respectivos cationes (Cat^+) y aniones (An^-) agregados que permiten la segregación parcial de las dos cadenas poliméricas mediante la compensación de las cargas de los polímeros y, finalmente gelificar el medio en el que se encuentra mediante la siguiente reacción.



Con lo anterior se plantea que al incorporar DES a la dispersión acuosa de PEDOT: PSS se produce un eutectogel para ser utilizado como un aglutinante multifuncional en la confección de cátodos de Li-S. Este aglutinante, por su diseño es capaz de proveer contacto eléctrico entre los componentes, y conductividad iónica.

Ahora es necesaria la búsqueda de una sal compatible con el sistema Li-S, inicialmente se considera la incorporación de sal LiTFSI al PEDOT: PSS, esta sal se considera como un líquido iónico por su punto de fusión relativamente bajo, además, este compuesto es típicamente utilizado en electrolito líquido para baterías Li-S [41,42]. En los trabajos referenciados el

objetivo es la formación de un hidrogel, por lo que su utilización respecto a un ánodo de litio metálico puede estar restringida debido al agua residual en la estructura del gel, a pesar de esto, se resalta que la adición de LiTFSI contribuye a la mejora de conductividad iónica. [43, 44]

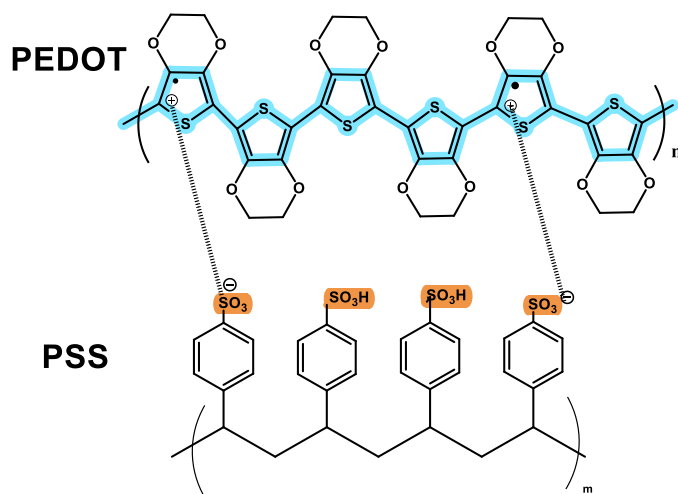


Figura 1.2 Interacción iónica PEDOT: PSS, reproducción tomada de [100].

Entre las bondades del DES, tener una baja volatilidad permite la evaporación total del agua y conservar sus propiedades visco-elásticas, esto no era posible en el trabajo donde únicamente se incorporaba la sal LiTFSI para conservar el estado gelificado; entonces, la incorporación de un DES que contenga cloruro de colina (ChCl) con diferentes moléculas como ácido láctico (LAC) o ácido para-toluensulfónico (PTSA) han sido propuestas con anterioridad, destacando la posibilidad de inducir la gelificación utilizando un DES, a partir de una proporción en masa entre el 30 y 60% respecto al PEDOT:PSS. En este intervalo se induce un intercambio iónico parcial a través de interacciones coulombicas entre el DES y el PEDOT:PSS, concluyendo que a una concentración menor el DES impide la formación del gel, y a una proporción mayor al 60% ocurre una segregación de fases debido a un intercambio iónico total [45]. Aunque esta propuesta tampoco está orientada a ser utilizada en baterías, resulta interesante la incorporación de una molécula que contenga un grupo funcional amino cuaternaria, requisito mencionado previamente para retener a las especies electroactivas de polisulfuros en la estructura del cátodo. Típicamente la adición de la ChCl a una fase líquida como en un electrolito líquido implicaría el riesgo de que el hidroxi-terminal de la molécula reaccione directamente con el litio metálico pasivándolo de manera grave, por ello, se han realizado algunas modificaciones ya sea al hidroxi-terminal [46] o mediante la implementación de los DES, en los que en conjunto con el intercambio aniónico por TFSI⁻ [47,48] generan un *liquido iónico a*

temperatura ambiente (RTIL) para evitar la corrosión de colectores de corriente y así conferir ausencia de pasivación indeseada al ánodo.

Se ha investigado la formación y optimización de geles con conducción mixta a partir de PEDOT:PSS, mediante el uso de líquidos eutécticos profundos (DES) formulados con moléculas amino cuaternarias y sales comúnmente empleadas en el sistema Li-S, *vide supra*. En esta etapa, es necesario identificar un DES que integre dichas características, por lo que la inclusión del anión TFSI⁻ se considera esencial para asegurar tanto la compatibilidad electroquímica como la seguridad en los ensamblajes. Así pues, un aspecto importante es encontrar el punto eutéctico con un anión distinto a lo típicamente reportado para los DES, ya que en el caso típico del Reline (ChCl: Urea) la relación 1:2 (mol: mol), está asociada a la capacidad de formar puentes de hidrógeno entre el cloruro y la amina en la urea, actuando como HBA y HBD respectivamente; mientras que el anión TFSI⁻ carece de estas propiedades, afortunadamente, la formación de un DES con LiTFSI ya ha sido estudiado, en dichas investigaciones se determina que la proporción molar 1 mol :3.6 mol es con la que se llega al punto eutéctico a temperatura ambiente, además de que se abordan conceptualmente las interacciones desde la interpretación ácido-base de Lewis, con esto, el carácter ácido del Li⁺ formará una especie de complejo con el carácter básico de la urea, concluyendo que la urea actúa como disolvente y que la formación del DES está sustentada en el debilitamiento o incluso el rompimiento del enlace Li⁺-TFSI⁻ a través de su solvatación con moléculas de urea. [49, 50] Desde otra perspectiva, la interacción Li⁺ con O=C corresponde al tipo ion-dipolo.

2. HIPÓTESIS

El diseño racional de aglutinantes poliméricos que combinen simultáneamente alta conductividad iónica, alta conductividad electrónica, tenacidad mecánica y afinidad específica por los polisulfuros, disminuirá la disolución de polisulfuros y la expansión volumétrica del cátodo, lo que se traducirá en una mejora sustancial del desempeño electroquímico y la vida útil de las baterías de litio-azufre.





Capítulo 3

Aglutinante
Líquido Iónico
Polimerizado inspirado
en Colina



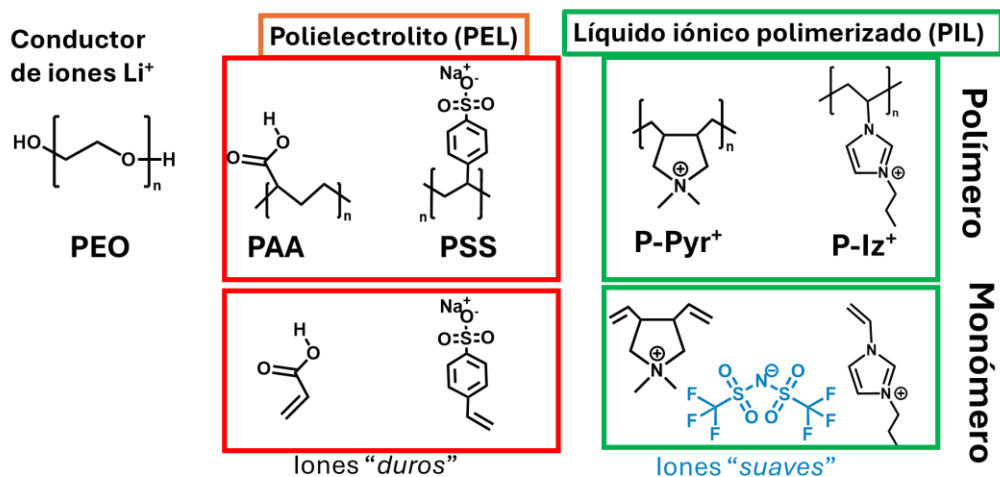
3. AGLUTINANTE LÍQUIDO IÓNICO POLIMERIZADO INSPIRADO EN COLINA

Para optimizar el desempeño de las baterías de litio-azufre (Li-S) y lograr una mayor capacidad y densidad de energía, es crucial disminuir la resistencia al transporte de iones de litio y aumentar su movimiento en el cátodo. Una estrategia para alcanzar este objetivo es el uso de aglutinantes con propiedades conductoras de iones litio. En la literatura, se han explorado polímeros basados en polielectrolitos (PEL, *polyelectrolytes*), destacando el óxido de polietileno (PEO, *polyethylene oxide*). Este polímero es ampliamente reconocido por su capacidad para solvatar/coordinar iones de litio (Li^+), lo que permite la creación de electrolitos sólidos y semisólidos con una conductividad relativamente alta ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Gracias a esta propiedad, el PEO se ha utilizado en diversas aplicaciones en baterías de intercalación de iones de litio, incluyendo recubrimientos de materiales activos, como aglutinante y como aditivo para electrolitos.

La implementación del PEO en baterías Li-S ha sido relativamente exitosa debido a su estabilidad electroquímica, la mejora de la capacidad de descarga y la reversibilidad de la carga descarga en las baterías Li-S. Se ha propuesto que la mejora se debe a la afinidad del PEO por los polisulfuros de litio, lo que previene su rápida difusión y migración hacia el electrolito. Además, el PEO y algunos de sus derivados (como el PEG, *polyethyleneglycol* y otros glicoles) favorecen la solubilidad de las cadenas cortas de polisulfuros, retrasando la pasivación interfacial del cátodo. Estos PEO y sus derivados presentan dos desafíos: su solubilidad y absorción del disolvente del electrolito cuando se derivan de éteres típicamente utilizados para baterías Li-S (dioxano y dimetoxietano, DOL y DME, respectivamente). Esta solubilidad y absorción promueven un hinchamiento considerable, incluso en PEO's de alto peso molecular (4,000,000 Da), por lo que el aglomerado estructural del cátodo pierde su distribución original causando pérdida de contacto electrónico, adicionalmente, el hinchamiento provoca un déficit de electrolito para los procesos redox en la interfase. Por otra parte, existen también propuestas de PEL con carácter iónico, por ejemplo: carboximetilcelulosa (CMC); polisacáridos, como el alginato de sodio y quitosano con grupos ácidos carboxílicos, ésteres y aminas, que presentan igualmente una estabilidad electroquímica y conducción iónica adecuada para el sistema Li-S. A diferencia de los aglutinantes derivados del PEO, estos PEL de carácter iónico constan normalmente de una cadena principal alifática

y grupos iónicos colgantes de dicha cadena principal, el impedimento estérico que confieren estos grupos colgantes sobre la cadena principal del polímero implica una disminución de la conductividad iónica pero también limita los procesos de solubilidad y absorción de disolvente excesivo del polímero, además, el carácter iónico de los grupos colgantes restringen la migración y difusión de especies de polisulfuros mediante interacciones electrostáticas.

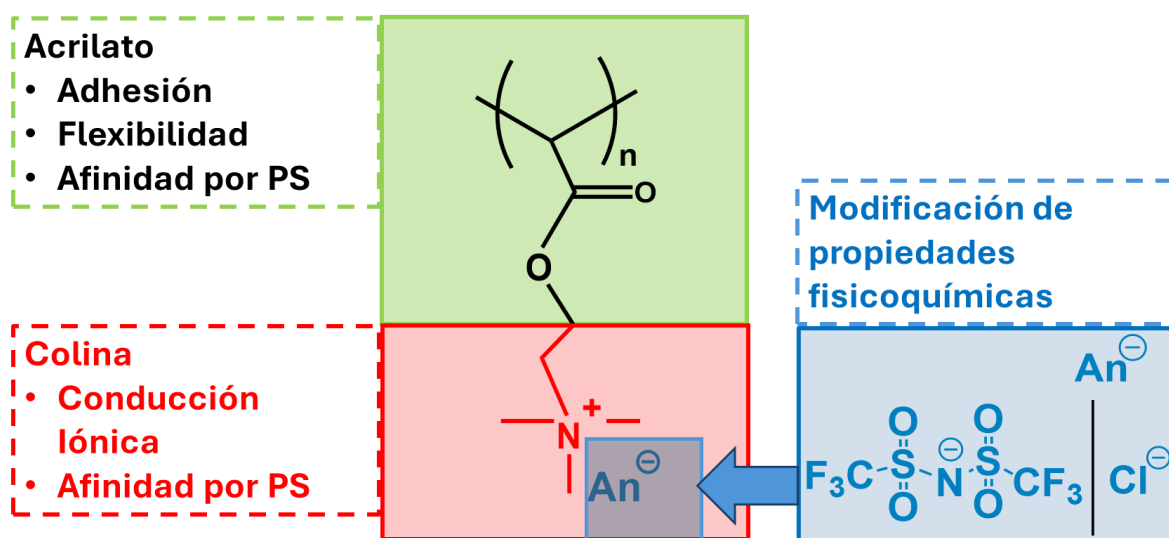
Los trabajos previos en polielectrolitos basados en PEO y/o PEL iónicos han sido superados poco a poco por nuevas propuestas donde se diseña, a partir de unidades monoméricas, los requerimientos del sistema Li-S, permitiendo una infinidad de posibilidades en cuanto a propiedades físicas y químicas, así como conformacionales. Entre los prospectos de aglutinantes, sobresalen los líquidos iónicos polimerizados iónicos (PILs, *poly(ionic liquid)s*) cuya síntesis parte de líquidos iónicos, típicamente un líquido iónico es una sal que tiene un punto de fusión a baja temperatura (inferior a 200 °C, o incluso pueden ser líquidos a temperatura ambiente) y, por lo tanto, al polimerizarse se convierte en líquido poli-iónico o líquidos iónicos polimerizados (PIL). Las ventajas reportadas en la literatura recalcan el tipo de interacción que tienen los grupos iónicos de estos polímeros con los polisulfuros, pues cadenas polimerizadas con funcionalizaciones catiónicas permiten aumentar la energía de interacción entre estos y los polisulfuros (An^- , aniones) lo que se traduce en mejoras en la estabilidad del cátodo durante el ciclado [51, 52, 53, 54, 55]. Además, estos PILs poseen la capacidad de ajustar sus propiedades físicas y químicas mediante la modificación de distintos aniones que poseen una densidad de electrones deslocalizados (suaves) o que dicha densidad de electrones esté localizada (duros) (**Esquema 3.1**).



Esquema 3.1 estructuras de óxido de polietileno, ácido poliacrílico (PAA), poliestirensulfonato de sodio (PSS-Na), Polipyrrolidonio (P-Pyr⁺) y Polyimidazolio (P-Iz⁺)

Esta investigación se enfoca en el diseño de un polímero lineal tipo “cepillo” utilizando el monómero AETMAC (Cloruro de 2-(Acriloxi)etil trimetilamonio). Este monómero posee un grupo acrilato adyacente al grupo vinil lo que le confiere flexibilidad, adhesión y la posibilidad de formar una interacción electrostática con los polisulfuros, siendo esta última la más importante a través del grupo Colina terminal (**Esquema 3.2**). Las ventajas del grupo colina terminal reside en la disminución del impedimento estérico y rigidez estructural en comparación con los grupos Iz^+ y Pyr^+ .

Diseño molecular del aglutinante



Esquema 3.2 Diseño molecular del PIL con base en los requerimientos del sistema Li-S.

3.1 Sección experimental

3.1.1 Materiales y reactivos

Se utilizaron Carbón super P C-45 (CSP), lámina de aluminio recubierta de carbón y Separadores celgard que fueron adquiridos con MTI Corp, se utilizaron sin purificación adicional. El tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) fue adquirido con M.T. Baker. Las sales Bis-(Trifluorometansulfon) imida de litio (LiTFSI), Nitrato de Litio (LiNO_3), y disolventes N-Metil-2-Pirrolidona (NMP), 1,2- Dimetoxietano (DME) y 1,3.Dioxolano (DOL), Cloruro de 2-(Acriloxi)etil trimetilamonio (AETMAC) en solución 80% masa en H_2O , Ácido 4,4'azobis(4-cianovalérico) (ACVA), bis(acrilamida) de N,N-metileno y el óxido de deuterio (99.9% átomo D) fueron adquiridas con Sigma Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional. El agente RAFT de S,S-bis(α,α' -dimetil- α'' -dimetil acético)- tritiocarbonato (DMAT) se preparó de acuerdo con lo reportado en la literatura [56, 57]. El agua fue obtenida de un sistema de agua desionizada MilliQ 18 M Ω .

3.1.2 Síntesis de electrolito polimérico basado en colina por método RAFT

La síntesis del homopolímero lineal se realizó mediante la disolución en 150 mL de agua, de 64.4 mg de DMAT (0.23mmol), 22.39 g de AETMAC (0.115 mol), 7 mg de ACVA (0.024 mmol) y 226 mg de 1,3,5-trioxane (2.5 mmol). La solución anterior se transfirió a un reactor enchaquetado de 250 mL equipado con un condensador, un septum y agitación mecánica a 250 rpm. Se burbujeó argón al reactor durante 30 minutos y la polimerización se llevó a 70 °C durante 18 h. Después del período de síntesis, se lavó varias veces el polímero con acetona para remover monómeros residuales y finalmente se obtuvo un polímero amarillento que después se sometería liofilización. Dos polímeros basados en monómero AETMAC con dos diferentes pesos moleculares se sintetizaron y se nombraron: Polielectrolito 80 Cl (PEL80-Cl) y Polielectrolito 120 Cl (PEL120-Cl).

3.1.3 Protocolo de intercambio aniónico para producir PILs

Los polímeros sintetizados PEL80-Cl y PEL120-Cl tienen como contraión al anión cloruro proveniente del monómero; para generar el intercambio por el contraión bis-(Trifluorometansulfon) imida (TFSI) se preparó la solución “A” de 200 mg de cada PEL en 20 mL de agua desionizada. En otro vaso de precipitados, se prepararon 20 mL de una solución “B” con un exceso de 0.1mmol de sal LiTFSI respecto al monómero AETMAC en el polímero. Posteriormente se añadió gota a gota la solución “B” a la solución “A” mientras se agitaba vigorosamente para evitar aglomeraciones de polímero causadas por la hidrofobicidad del polímero después del intercambio aniónico. A estos polímeros se les nombró líquido poli-iónico 80 (PIL80-TFSI) y líquido poli-iónico 120 (PIL120-TFSI).

3.2 Caracterización de Polielectrolito y Líquido Poli(Iónico)

3.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La caracterización se realizó con un espectrómetro Bruker Advance 400 MHz. Las muestras se disolvieron en óxido de deuterio (D_2O) y el análisis se realizó a 25 °C.

3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR).

Los análisis espectroscópicos se realizaron en un equipo Nicolet a temperatura ambiente. Las muestras sólidas se colocaron en la placa de diamante ATR, las mediciones se realizaron a 100 escaneos con una resolución de 4 segundos y en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)

Las mediciones se realizaron en un equipo de cromatografía líquida de alta resolución de la marca Agilent Technology modelo Infinity 1260 y equipado con UV-Vis, las columnas de protección fueron AQUA-GEL-OH (8 μm , 50 $\times$ 7.5 mm), AQUA-GEL-OH [300 $\times$ 7.5 mm] 30 (8 μm), 50 (15 μm) and 60 (15 μm) y la serie de columnas fueron 0.1–30, 10–200 y 50–100 kDa. Las muestras de polímeros se prepararon con una concentración de 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ utilizando un buffer de agua/acetonitrilo (60/40 vol./vol.) con 0.1 %v de ácido trifluoroacético [58], posteriormente y antes del análisis, se filtraron con una membrana de Nylon con poros de 0.2 μm . El peso promedio, número promedio, así como la distribución de los pesos moleculares de los copolímeros sintetizados fueron determinados a través de una curva de calibración utilizando óxido de polietileno y polietilenglicol como estándares de referencia.

3.2.4 Preparación de composite Carbón super P- Azufre

El composite carbón-azufre (CS_8) se preparó de acuerdo con el método propuesto por Su et. al. [59] mediante la dismutación de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en medio ácido. Para ello, 250 mg de Carbón Super P C-45 (CSP) se dispersaron en 10 mL de metanol y esta mezcla fue sometida a baño ultrasónico durante 10 minutos. Posteriormente, la dispersión de CSP se añadió a 750 mL de una solución acuosa de 0.02 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en baño ultrasónico, una vez homogeneizada la suspensión, se gotean lentamente, 100 mL de una solución acuosa de H_2SO_4 al 9 % vol., mientras se mantiene el baño ultrasónico; completada la adición, se retira y se coloca en una parrilla de agitación magnética durante 12 horas. Finalmente, el producto se decanta, se centrifuga y se lava varias veces con agua desionizada para remover residuos de sal y obtener condiciones de pH similares al del agua desionizada. El composite resultante (CS_8) se filtra, y se seca en un horno a 65 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Una vez seco el composite se somete a molienda en un mortero de ágata hasta obtener la textura de polvo más fino que se pueda conseguir.

La determinación del contenido de azufre en el composite se realizó mediante un análisis termogravimétrico (TGA). La **figura 3.1** muestra tres curvas de TGA para muestras aleatorias de CS_8 , en las tres se muestra una pérdida de masa que inicia alrededor 200 $^{\circ}\text{C}$, que es la temperatura de sublimación reportada para el azufre elemental, la pendiente de pérdida de masa mayoritaria se extiende hasta los 300 $^{\circ}\text{C}$, después, queda alrededor de un 20% de la masa total, esto se puede atribuir al proporción del carbón hospedador. El promedio de las tres mediciones determinó que el contenido de azufre es de 81.9% . La desviación estándar es 1.08 y el coeficiente de variación es 1.3%.

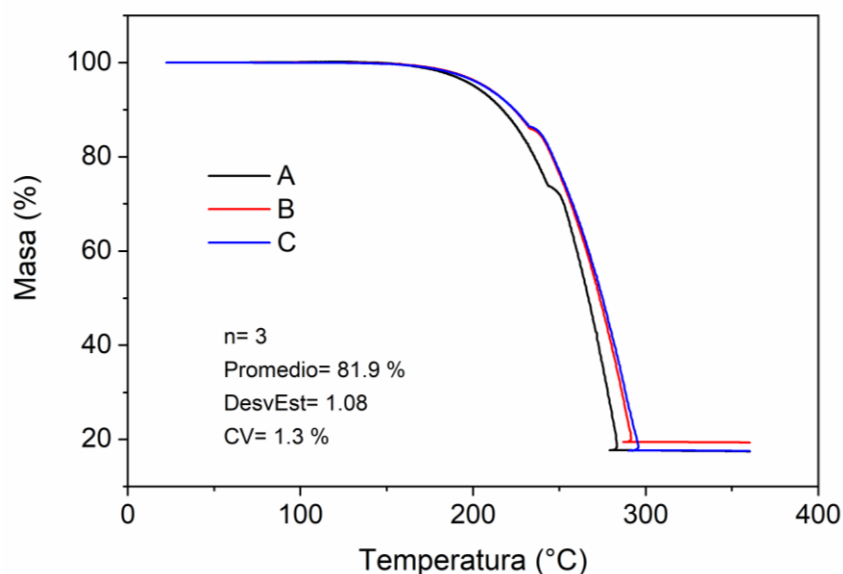


Figura 3.1 Análisis Termogravimétrico Diferencial (TGA) del composite CS₈. A, B y C son tres muestras de diferentes síntesis.

3.2.5 Preparación de electrodos

Los slurries (o tintas) en medio acuoso se preparan con los PEL mediante la mezcla de CS₈, CSP y el respectivo PEL80-Cl o PEL120-Cl en una proporción 8:1:1 (masa). Primero, el polímero fue dispersado en 200 μL de agua desionizada mediante agitación magnética hasta que no sea identificable visualmente algún grumo de polímero, inmediatamente se añade el CSP y CS₈ poco a poco hasta observar que la viscosidad de la solución aumente antes de llegar a formar una masa. A esta integración parcial, se añadieron de manera alternada una cierta cantidad de CSP + CS₈ y alícuotas de 50 μL de una solución etanol-agua (6:4 vol./vol.) para mejorar la dispersión, este proceso se repite hasta alcanzar los 250 μL de mezcla etanol-agua. Una vez integrado los componentes del cátodo a la dispersión, se continuó con la agitación magnética durante 12 horas a temperatura ambiente en un vial hermético. Finalmente, la tinta fue depositada por el método Tape-casting en una lámina de aluminio recubierta con carbón y secada a 60 °C en vacío a 400 mbar durante 24 horas antes de su uso. La cantidad de azufre fue cercana a 1.2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3.2.6 Ensamblaje de celdas

Las celdas Li-S con los aglutinantes catiónicos se ensamblaron en carcasas tipo moneda CR2032 empleando electrodos circulares de 16 mm de diámetro. El electrolito utilizado para todos los ensambles fue una mezcla de DOL:DME (1:1 v/v) con 1 M LiTFSI y LiNO₃ (1% m/v) como aditivo. La relación electrolito-masa de azufre fue de 33 $\mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ para asegurar una cantidad suficiente de electrolito. Como separador se utilizó una membrana de polipropileno. El ánodo (electrodo de referencia) fue un electrodo circular de litio metálico con 16 mm de diámetro y 0.4 mm de espesor y un peso aproximado de 42 mg. Todas las celdas fueron ensambladas en una caja de guantes MBraun con atmósfera inerte de Argón y con concentraciones de H₂O y O₂ inferiores a 0.5 ppm.

3.2.7 Caracterización Electroquímica

El proceso de carga-descarga galvanostático (GCD) de las celdas de Li-S con los aglutinantes de PEL y PIL, se evaluó en un potenciostato multicanal VMP3 Biologic. Antes de proceder con la caracterización electroquímica, las celdas fueron activadas mediante un ciclo a C/20 para cada celda, este ciclo no fue contabilizado para las siguientes caracterizaciones. La ventana de potencial para todas las celdas evaluadas fue de 1.8 a 2.5 V vs Li^+/Li . En la prueba de C-rate las velocidades fueron C/20, C/10, C/5, C/2 y 1C considerando $1672 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ como 1C. Para el ciclado a largo plazo se evaluaron las celdas a una velocidad de C/5 durante 400 ciclos.

*Para la prueba de depósito de Li_2S , se ensambló una celda tipo moneda 2032, bajo las mismas condiciones de la **sección 3.2.6**. La prueba consistió en un período de reposo de 6 horas a potencial de circuito abierto, posteriormente se descargó galvanostáticamente hasta 2.15 V vs Li^+/Li ; posteriormente se impuso 2.15 V vs Li^+/Li potencioestáticamente durante 48 horas o bien hasta que la corriente fuera inferior a 0.1 mA, una vez alcanzadas alguna de estas dos condiciones, a la celda se impuso un potencial de 2.05 V vs Li^+/Li durante 3 horas para obtener la curva de depósito de Li_2S .*

3.2.8 Pruebas mecánicas

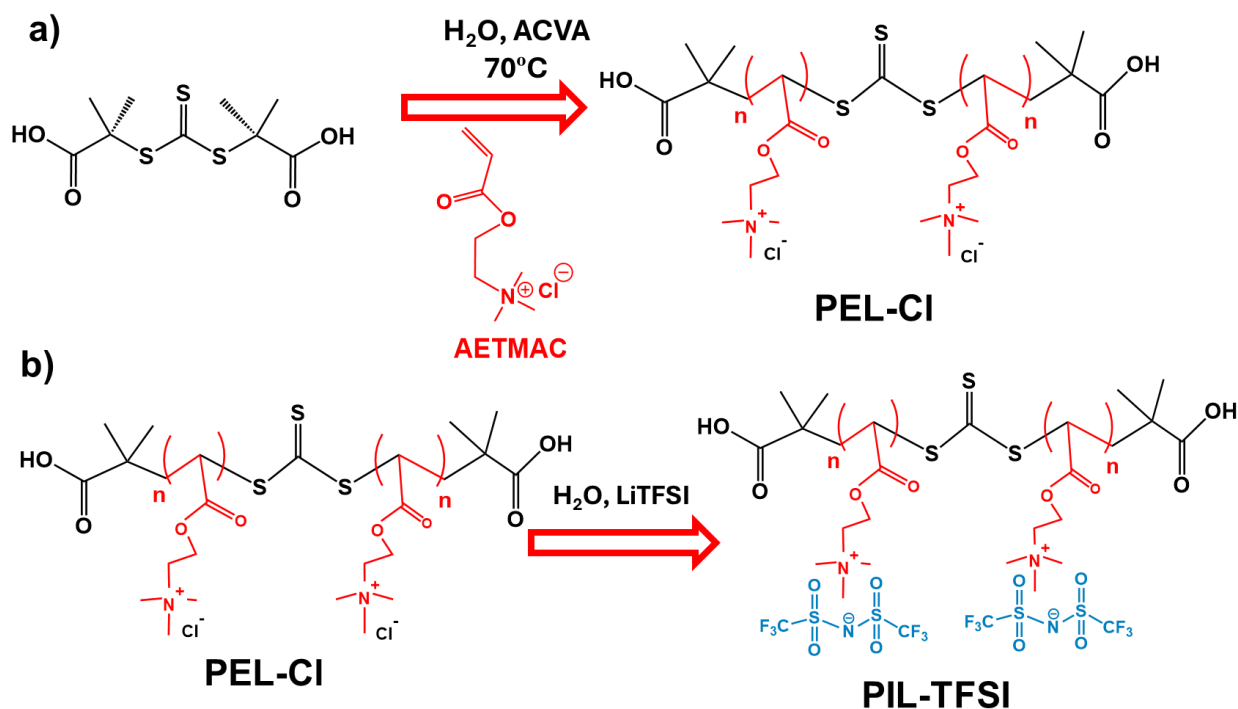
Las pruebas mecánicas fueron realizadas en un sistema de prueba de tensión-deformación MTS- Criterion Intrument Model 43. Los cátodos fueron preparados y depositados en aluminio recubierto de grafito y cortado en tablillas de 15x50mm. Las pruebas se realizaron a través de mediciones de fuerza y desplazamiento controlado por un motor de pasos a una velocidad de tracción de $0.01 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los cátodos

La morfología de los electrodos fue caracterizada con un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) JEOL JSM-7401F. Los cátodos prístinos fueron secados y preparados en un porta muestras de microscopia sobre cinta adhesiva doble cara de carbón conductor para su observación. Las baterías cicladas fueron abiertas y lavadas en una mezcla de DOL:DME (1:1 v:v) dentro de la caja de guantes de atmósfera inerte. Después fueron secados en vacío (400 mbar) y transferidos al equipo FE-SEM para su análisis. Ninguna de las muestras se recubrió con oro para poder realizar un contraste de elementos con la visualización de imágenes generadas por electrones retrodispersados.

3.3 Resultados y discusión

En este trabajo se diseñaron los PELs con un peso molecular cercano a 80 y 120 kDa utilizando la Polimerización Radical por Desactivación Reversible (RDRP) generando a los PEL80-Cl y PEL120-Cl (**Esq. 3.3a**). La preparación de los polielectrolitos (PEL) vía polimerización RAFT en medio acuoso a 70 °C se llevó a cabo en presencia del iniciador ACVA, 1,3,5-trioxano y DMAT como agente de transferencia RAFT (CTA) que además servirá como referencia interna.



Esquema 3.3 a) Ruta de síntesis para la obtención de polímero catiónico vía polimerización RAFT **b)** Intercambio aniónico entre polielectrolitos (PELs-Cl) para obtener Líquidos iónicos polimerizados (PILs-TFSI).

Los PELs sintetizados fueron liofilizados y caracterizados para confirmar las características y propiedades fisicoquímicas de los materiales. Los dos polímeros catiónicos se analizaron por SEC utilizando una mezcla de agua-acetonitrilo (60/40 vol./vol.) con 0.1% de ácido trifluoroacético como buffer (**Esq. 3.3a**), se obtuvieron un $M_{nSEC} = 77,600$ y $116,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la distribución del peso molecular $D = 1.6$ y 1.8 respectivamente. A pesar del valor alto de D , M_{nSEC} están cercanos al valor teórico esperado (**Fig. 3.2 a**).

Para confirmar la presencia de grupos funcionales de los polímeros sintetizados se realizaron análisis de ATR-FTIR. Los espectros obtenidos de los PELs (**Fig. 3.2b i y ii**) exhiben una señal a 3500 cm^{-1} asignada al modo vibracional de *tensión* del enlace N-H y moléculas de agua por lo que la señal de la banda ancha indica también la alta higroscopicidad de los PELs-Cl, a menores números de onda, las señales detectadas a 3018 , 2960 , 2920 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de *tensión* C-H de los diferentes grupos metilos. La vibración de *tensión* del grupo carbonilo (C=O) y C-N aparece a 1726 y 1642 cm^{-1} , respectivamente. La señal a 1546 cm^{-1} se atribuye a la vibración asimétrica del grupo COO [60]. La vibración en el plano de C-C aparece a 1270 cm^{-1} mientras que la señal de *bending* de C-N y C-H se observan en 950 cm^{-1} .

Para el PIL80-TFSI y PIL120-TFSI el espectro exhibió una señal a 3340 cm^{-1} atribuida a stretching del enlace N-H, la baja intensidad de esta banda se asocia con la poca cantidad de agua presente debido a la hidrofobicidad de los PILs-TFSI. Las vibraciones de stretching CH, CH₂, CH₃, C=O y C-N de PILs-TFSI están en posiciones muy similares a las de los PELs-Cl. Las nuevas señales a 1346 cm^{-1} se atribuye a la vibración de SO₂ del TFSI, además las señales de *stretching* del CF₃ y S-N-S a 1175 y 1050 cm^{-1} respectivamente. El anión también presenta *flexión simétrica* de CF₃ y *estiramiento* de S-N correspondiente a 790 y 749 cm^{-1} [61,62,63]. Estos resultados confirman la presencia de señales características de TFSI⁻ apuntando a un intercambio aniónico exitoso.

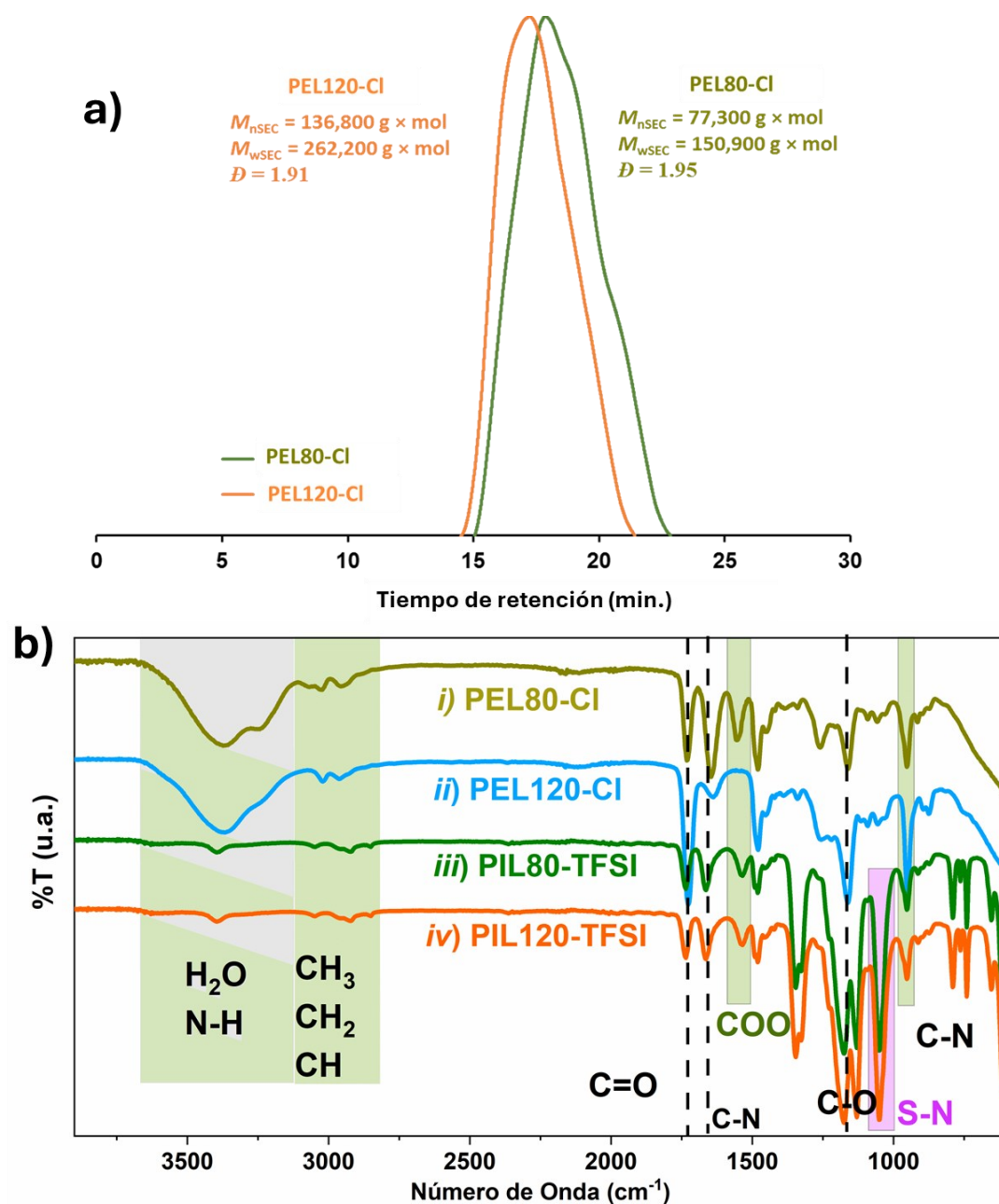


Figura 3.2 a) SEC de PIL80-Cl y PIL120-Cl. M_{nSEC} corresponde al peso molecular obtenido de los polímeros sintetizados y M_{wSEC} corresponde a la referencia de la columna HPLC **b)** espectros ATR-FTIR de los PELs y PILs.

El espectro ^1H NMR (**Fig. 3.3a**) exhiben desplazamiento químico (δ) a 4.7 ppm asociadas a oxido de deuterio. El δ en 4.6 ppm se atribuye al metileno (a) enlazado a los grupos acrilatos de los polímeros mientras que el metileno (b) adyacente a grupo amonio se detectó a 3.8 ppm.

El desplazamiento que aparece a 3.3 ppm se puede asignar a los metilos (c) adyacentes al grupo amonio. El metino (d) y metileno (e) de las cadenas poliméricas se observaron a $\delta = 2.5$ ppm y 1.9 ppm, respectivamente. El δ detectado a 1.15 ppm puede ser atribuido a los metilos (f) de la cadena RAFT del agente de transferencia utilizado para la síntesis. Estos resultados confirman la estructura química de los polímeros.

Considerando que la cadena del agente de transferencia RAFT permitió un excelente control en la polimerización de la solución de AETMAC, la cadena principal contiene funcionalización de CTA. Por lo tanto, los valores de la integral de d y f se utilizaron para calcular el peso molecular, estas integrales de metilos (f) en α y ω de la cadena principal fue normalizada a 12 y el peso fue calculado a través de la ecuación $M_{wNMR} = \int d \times MW$ del monómero. Resultando en M_{wNMR} de PEL80-Cl = 84 200 g·mol⁻¹ y PEL120-Cl = 118 500 g·mol⁻¹, ajustando con el valor estequiométrico esperado para ambos polímeros ($M_{wTheo} = 80\ 000$ and $120\ 000$ g·mol⁻¹) indicando un buen control del proceso de polimerización (**Fig. 3.3b-c**).

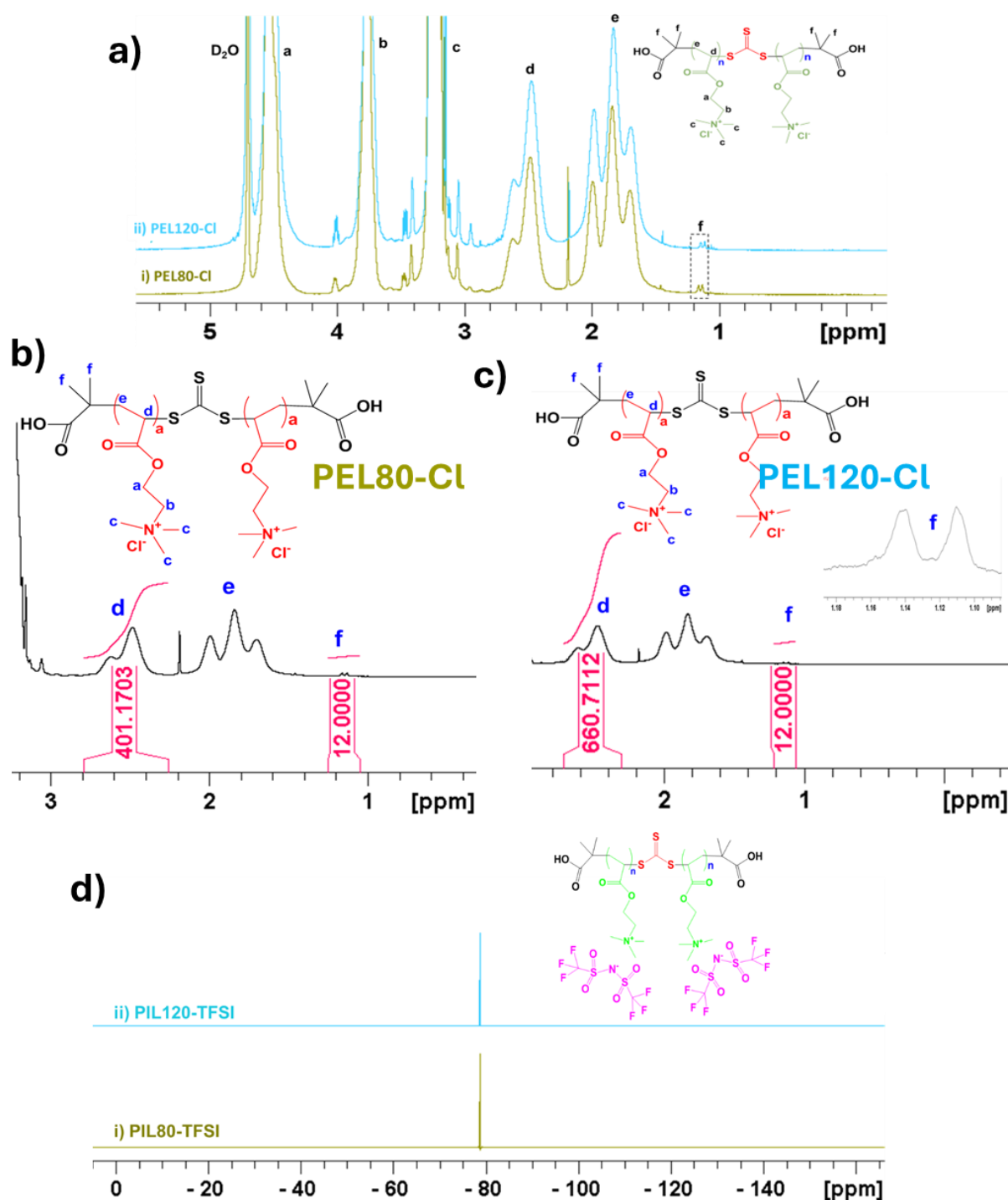


Figura 3.3 a) Espectro ^1H NMR de PEL80-Cl (i, verde) and PEL120-Cl (ii, azul). b) ^1H NMR de PEL80-Cl, $M_{n\text{NMR}} = \text{integral} \times \text{MW del monómero}$ c) ^1H NMR de PEL120-Cl, $M_{n\text{NMR}} = \text{integral} \times \text{MW del monómero}$ d) ^{19}F NMR de PIL80-TFSI (i verde) y PIL120-TFSI (ii azul).

Los PELs sintetizados tienen como contraión cloruro (Cl^-), pero reportes previos indican que el Cl^- es considerado una base fuerte de Lewis (anión “fuerte”) por lo que su posibilidad de disociarse adecuadamente en medios de éteres (DOL:DME) se ve limitada [64], por lo tanto,

el intercambio del anión Cl^- se realizó por el de TFSI^- (**Esq. 3.3b**) con el propósito de modificar sus propiedades fisicoquímicas, ya que la presencia de TFSI^- promueve la deslocalización electrónica hacia los átomos de flúor debilitando la interacción iónica entre el anión y el grupo colina terminal del aglutinante [65]. En este punto es importante recordar que el monómero con cloruro es sólido a temperatura ambiente y, por lo tanto, al polimerizarse pertenece a la categoría de polielectrolito (PEL) y cuando se intercambia con TFSI^- , el monómero es un líquido-iónico a temperatura ambiente y, por lo tanto, al polimerizarse se convierte en líquido poli-iónico (PIL). Finalmente, para confirmar la presencia de los átomos de flúor correspondientes al anión TFSI^- se obtuvo el espectro RMN del ^{19}F (**Fig. 3.3d**) cuyo desplazamiento químico aparece a -78 ppm.

El análisis de DSC revela la naturaleza amorfa de los PILs y PELs por la ausencia de picos exotérmicos indicando la ausencia de procesos de cristalización (**Fig. 3.4a**). Es bien sabido que el peso molecular y el contraíón de los PILs pueden impactar en la temperatura de transición vítrea. En el caso de los PILs, el peso molecular no tiene una influencia importante y exhibieron una T_g bastante similar (64 °C) (**Fig. 3.4a, iii-iv**) mientras que los polímeros con contraíón cloruro exhibieron T_g a 153 y 134 °C para PEL80-Cl y PEL120-Cl respectivamente. (**Fig. 3.4a, i-ii**). Estos resultados pueden ser atribuido a la agregación iónica y el tamaño del contraíón, trabajos previos reportan que contraiones como TFSI^- debilitan la interacción electrostática iónica de los pares permitiendo una mayor movilidad de las cadenas y contraiones [66]. En este sentido, se exploró el efecto de la T_g y la conductividad iónica (σ) dependiente de la temperatura en un intervalo desde 70 °C a 25 °C (**Fig. 3.4b**) para el PIL120-TFSI y el PEL80-Cl, estos fueron seleccionados por exhibir la mayor y menor T_g , respectivamente. En el caso de PEL80-Cl las conductividades obtenidas a 70 y 25 °C fueron $10^{-4.8}$ y $10^{-7.6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente, los datos obtenidos siguen una tendencia lineal de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. En el caso del PIL120-TFSI las conductividades obtenidas a 70 y 25 °C fueron $10^{-3.9}$ y $10^{-6.8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente, en este aglutinante se observan dos tendencias distintas, esto se puede explicar por el valor de T_g cercano a 64.8 °C en el que las propiedades plásticas del polímero cambian y por ende lo hará la conductividad, aun así, los valores de conductividad del PIL120-TFSI son superiores al menos un orden de magnitud para cada temperatura de la prueba.

La estabilidad térmica de los PILs y PELs sintetizados fueron examinados por TGA (**Fig. 3.4c**) en el que la degradación de ambos tipos de polímeros ocurre a temperaturas muy superiores, en contraste con el intervalo operacional de una batería Li-S (debajo de 100 °C). Los PILs tienen una estabilidad térmica a temperaturas cercanas a 300 °C mientras que los PELs comienzan su degradación alrededor de los 250 °C. Debido al carácter hidrofílico de los PELs la primera meseta inclinada de pérdida de masa puede estar relacionada por pérdida de humedad. Posteriormente en la pendiente más pronunciada corresponde a la degradación del contraión y el grupo colgante, mientras que la segunda pendiente corresponde a la cadena principal del polímero. La remoción de los grupos colgantes está asociada a la reacción de eliminación de Hoffman que depende de la basicidad de Lewis del contraión [67, 68]. En adición, los PELs-Cl tienen una degradación a temperaturas inferiores que los PILs-TFSI debido a la deslocalización electrónica del anión orgánico lo que lo vuelve menos reactivo.

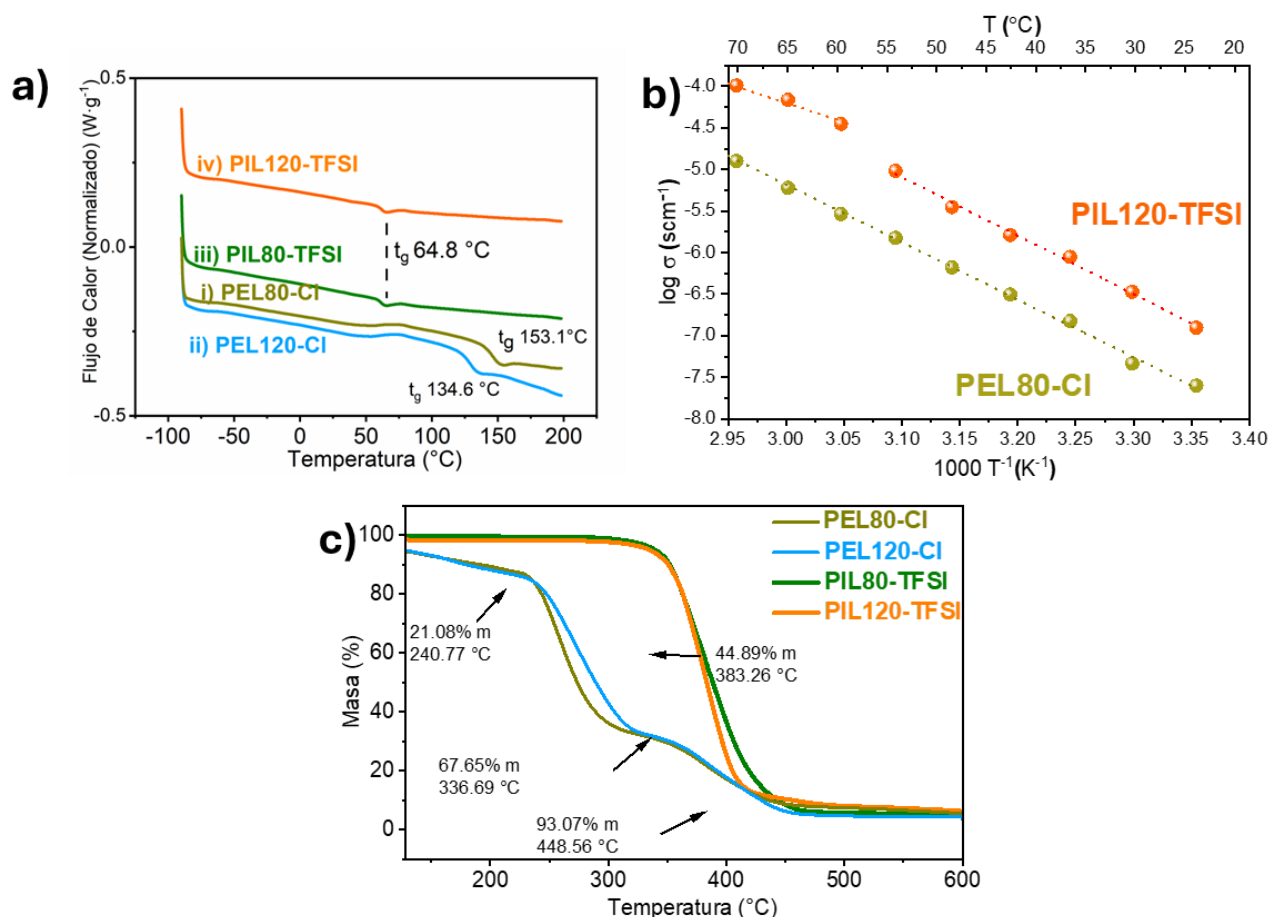
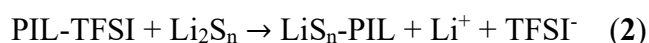
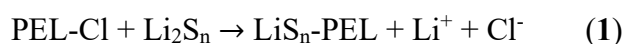


Figura 3.4 Caracterización térmica de los polímeros PELX-Cl y PILX-TFSI (X = 80, 120). **a)** Termogramas de DSC de la segunda rampa de calentamiento **b)** Conductividad iónica de celdas simétricas bajo la configuración SS | aglutinante | SS **c)** Análisis termogravimétrico. La temperatura de transición vítrea (T_g) y el porcentaje (%) de pérdida de masa están indicados en cada figura.

El control de la difusión y migración de los polisulfuros es clave en los mecanismos de protección del ánodo de litio y la retención de capacidad de carga-descarga en las baterías de Li-S. La absorción de polisulfuros solubles por parte del aglutinante es esencial para lograr estos propósitos, por ello, tanto los PILs y PELs se probaron al someterlos a inmersión en una solución de polisulfuros (S_6^{2-}) en DOL:DME durante 24 horas, después de este período, los PILs demostraron alta afinidad, ya que las soluciones se tornaron de amarillas a transparentes (**Fig. 3.5a**). Estas observaciones se confirmaron mediante mediciones de espectrofotometría UV-Vis de la solución sobrenadante de polisulfuros (**Fig. 3.5b**). El pico de absorbancia alrededor de 420 nm corresponde a especies S_6^{2-} , este pico se ve altamente atenuado para los PELs y desaparece casi por completo para los PILs, sugiriendo una importante interacción entre el polímero y los polisulfuros. Se ha hipotetizado que el mecanismo de absorción de polisulfuros en los PILs ocurre por un intercambio iónico entre el PIL y los polisulfuros de acuerdo con la siguiente reacción [65]:



En este sentido, la absorción de los polisulfuros en los PILs es superior cuando se le compara con PEL. La reacción de intercambio puede ser promovida por la interacción débil entre el $TFSI^-$ y el amonio cuaternario; por otro lado, el anión Cl^- restringe el intercambio total por la interacción más fuerte entre la densidad electrónica más localizada en el anión (**Fig. 3.5a, iii,vi**). El PIL120-TFSI muestra una ligera diferencia en la intensidad de la absorbancia sugiriendo que el intercambio iónico puede estar afectado por el tamaño del peso molecular del PIL.

Por otro lado, los experimentos apuntan que los PILs favorecen la solvatación de las cadenas poliméricas, como se confirmó por el grado de hinchamiento al contacto con el disolvente (**Fig. 3.5c**). Las propiedades de hinchamiento de los PILs y PELs propuestos se probaron mediante la inmersión de filmes de polímero en un vial hermético con una solución DOL: DME (1:1 v/v) durante 24 horas (**Fig. 3.5c**). Los PELs exhibieron una menor capacidad de hinchamiento pues para ambos pesos moleculares solo hubo un incremento en la masa alrededor del 2 %m, mientras que para ambos PILs la absorción de disolvente fue mayor (13-17 %m). Este comportamiento está relacionado con las propiedades hidrofóbicas del contraión fluorado en contraste con el cloruro. Esto tiene un nivel de importancia mayor en las baterías Li-S ya que

como se mencionó antes, un alto grado de hinchamiento puede afectar el desempeño electroquímico mediante las interacciones que hay entre el colector de corriente, las partículas del cátodo y el hinchamiento del PIL por el electrolito. Obtener un grado de hinchamiento adecuado es importante para prevenir la oclusión de la porosidad del electrodo y asegurar la distribución de los componentes del cátodo durante la expansión-contracción volumétrica durante los ciclos de carga-descarga [64]. Sin embargo, si el grado de hinchamiento es demasiado alto, el incremento en la resistencia de la transferencia de carga aumentará debido a la pérdida de contacto eléctrico [69] aunado a esto, el movimiento de iones se verá afectado por la disminución de disolvente disponible, así el reto principal de los PILs es moderar el grado de hinchamiento.

El efecto de implementar un anión suave en las propiedades mecánicas se evaluó mediante pruebas de tensión-deformación de los cátodos con PILs depositados sobre láminas de aluminio los cuales se caracterizaron en un tensiómetro. La curva de tensión-deformación del PIL80-TFSI (**Fig. 3.5d**) exhibe un comportamiento lineal como un material quebradizo mientras que el PIL120-TFSI obtiene al final de su deformación un pequeño régimen de deformación plástica, característica de un material dúctil. La máxima fuerza de tensión soportado por el PIL120-TFSI y PIL80-TFSI fue de 47 ± 3.2 y 36 ± 3.4 MPa, respectivamente, mientras que la tenacidad (energía de deformación mecánica por unidad de volumen) de los PILs revelan un valor de 32 ± 7 y 14 ± 3 MJ·m⁻³ para PIL120-TFSI y PIL80-TFSI, respectivamente. Esta ventaja del polímero de mayor peso molecular indica que tanto el material activo y el conductor electrónico en el cátodo tendrán la posibilidad de mantener la cohesión y la adhesión con el colector de corriente de aluminio aún después de la expansión-contracción volumétrica. Los cátodos en los que se emplearon PEL no pudieron ser caracterizados en el tensiómetro pues fueron detectados signos visibles de corrosión sobre la lámina de aluminio producto de la generación de ácido clorhídrico durante la preparación del electrodo y que generaron perforaciones en la lámina. Finalmente, el compromiso entre grado de hinchamiento y las propiedades mecánicas de los polímeros están íntimamente relacionadas, pues hasta ahora hemos visto que los PELs no favorecen la absorción de polisulfuros debido a que el cloruro es considerado un anión “duro” (Base de Lewis) y esto provoca que el disolvente no sea capaz de disminuir la energía de interacción entre los grupos colgantes de la cadena principal; algunos investigadores han sugerido que un anión polarizable y voluminoso es responsable de la movilidad y una alta deformabilidad del polímero debido a su voluminosidad,

disminuye las interacciones inter e intramoleculares en las cadenas poliméricas [67], de tal forma, el anión “suave” (con deslocalización de densidad electrónica) TFSI⁻ no sólo favorece la absorción de polisulfuros, sino que también, lo que lo vuelve al aglutinante más hinchable y más dúctil.

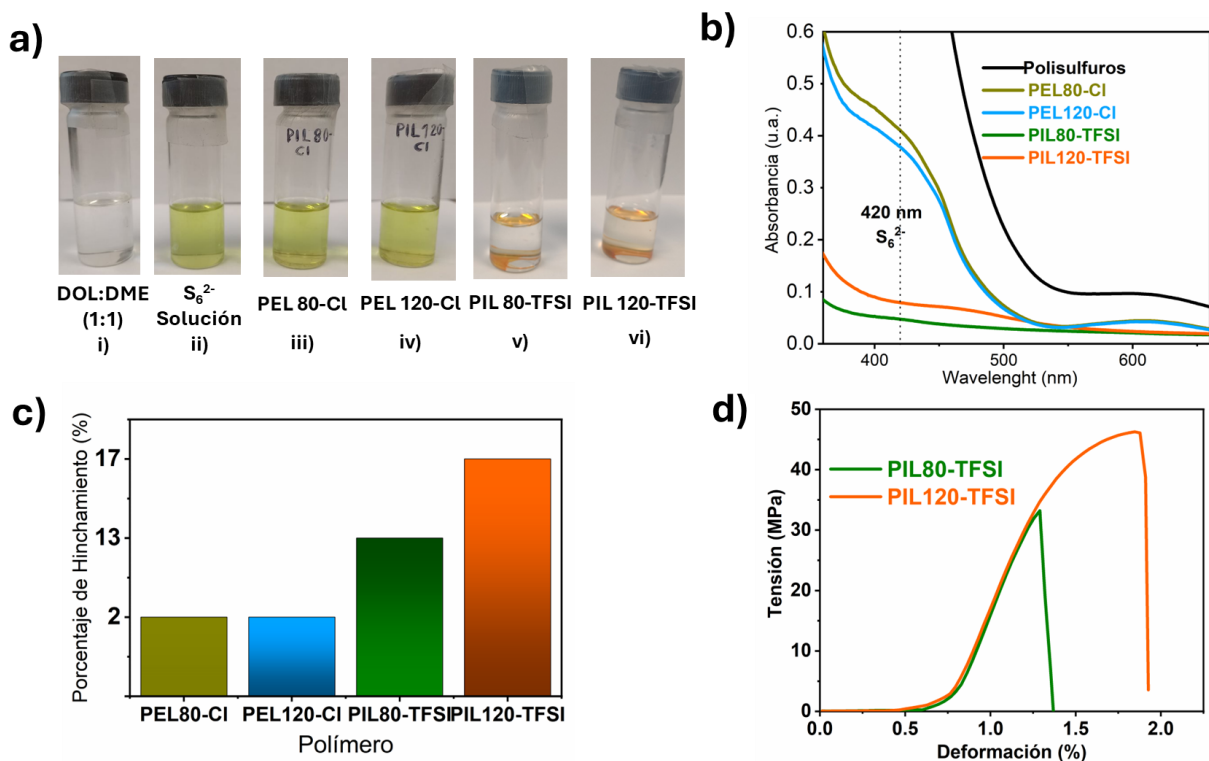


Figura 3.5 Pruebas para PELX-Cl y PILX-TFSI ($X=80, 120$) **a)** Imágenes ópticas de una solución S_6^{2-} en DOL: DME sumergidas durante 24 h antes (ii) y después de la interacción con los polímeros PILs y PELs indicados en la figura (iii—vi), la imagen de la mezcla DOL: DME (i) **b)** Espectro UV-Vis de la solución S_6^{2-} y la solución sobrenadante después de la interacción con PELs y PILs **c)** Porcentaje de hinchamiento (%) en DOL: DME **d)** Curvas de pruebas de tensión construidas con los valores promediados por triplicado de experimentos independientes.

3.3.1 Desempeño de los PELs y PILs como aglutinantes en baterías Li-S

Como prueba de concepto, se ensamblaron celdas y se nombraron de acuerdo con el nombre de cada polímero usado como binder, las curvas de carga-descarga exhiben el comportamiento electroquímico típico en el sistema Li-S con dos mesetas (**Fig. 3.6**), La primera en ~ 2.3 V vs. Li^+/Li que está relacionada con polisulfuros de cadena larga, y la segunda meseta en ~ 2.1 V vs. Li^+/Li relacionada con polisulfuros de cadena corta [70]. En general, las celdas ensambladas con los PILs presentan mayor aprovechamiento de azufre que las celdas ensambladas con los PELs, la capacidad de descarga fue cercana a $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ para los primeros y $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ para los segundos. De estos resultados es evidente que el contraíón y el mayor peso molecular

mejora el desempeño de la batería. Una pequeña variación en la capacidad de descarga favorece al PIL80-TFSI respecto al PIL120-TFSI, este comportamiento no está en concordancia con la tendencia mostrada por los PELs en los que, a mayor peso molecular, mayor es la capacidad de descarga. Para entender mejor los resultados de cada aglutinante, se analizó el cociente las cargas de las dos mesetas de descarga, relacionadas a la formación de los polisulfuros de cadena larga (PSCL = $418 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) vs los de cadena corta (PSCC = $1,252 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), el cociente óptimo es 3 (PSCC/PSCL) [70]. Este cociente es un indicativo cualitativo de la eficiencia de la conversión de especies solubles a sólidas. Las celdas presentaron cocientes con valor de 2.2 y 2.0 para el TFSI⁻ y Cl⁻ respectivamente, esto reafirma nuevamente que las celdas con PIL-TFSI sobresalen en esta ocasión por su mejor utilización de azufre.

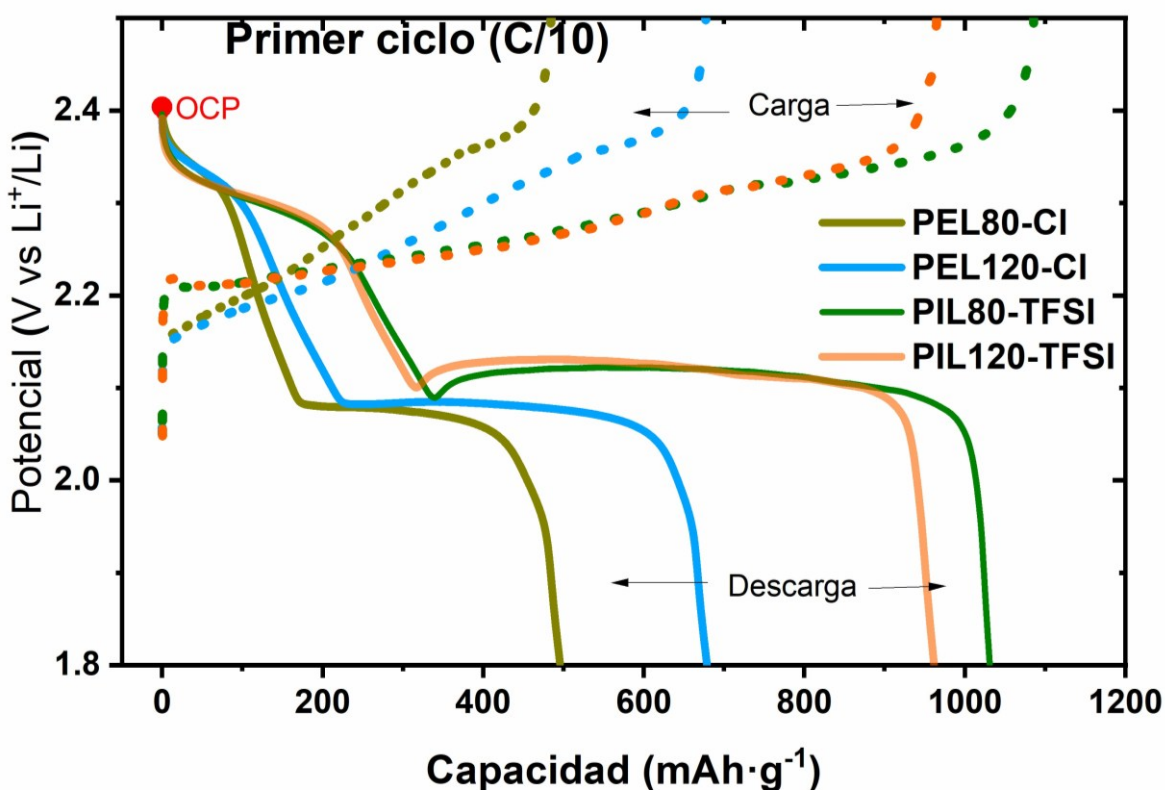


Figura 3.6 Influencia del aglutinante en celdas de Li-S. El sistema comparativo se ensambló en celdas tipo moneda 2032 : Li | 1 M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 %masa LiNO_3 | CS_8 :SPC:aglutinante (80:10:10 %m) a) Curvas de Carga-Descarga del primer ciclo a C/10 después de un ciclo de activación a C/20 (considerando $1672 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ como 1C).

Debido a que las mesetas de los perfiles de carga-descarga no son totalmente estables o planas, el potencial exacto donde ocurren los procesos y la polarización no puede ser medida

directamente a partir de una curva galvanostática, por lo que la curva diferencial dQ/dV fue calculada con los datos de los perfiles (**Fig. 3.7 a-b**). De manera general, todas las curvas dQ/dV mostraron dos pares de picos tanto en el sentido de la oxidación y reducción, los cuales están relacionados con los procesos mostrados en la *Tabla 3.1*.

Tabla 3.1. Resumen de los procesos electroquímicos correspondientes a las baterías Li-S.

Reducción	Potencial vs Li/Li ⁺	Pico
$S_8 \rightarrow Li_2S_x$ ($x = 6-4$)	~ 2.32 V	I_{pci}
$Li_2S_x \rightarrow Li_2S_n \rightarrow Li_2S$ ($x = 8-4$, $n=4-1$)	~ 2.10 V	I_{pcii}
Oxidación	-	-
$Li_2S \rightarrow Li_2S_n$ ($n=4-1$)	~ 2.20 V	I_{paii}
$Li_2S_n \rightarrow Li_2S_x$ ($n=4-1$, $x = 8-4$)	~ 2.35 V	I_{pai}

Durante el primer proceso de reducción (**Fig. 3.7a-b**, pico I_{pci}) PELs y PILs exhibieron un pico de ancho y de baja intensidad relacionado probablemente a procesos electroquímicos con potenciales cercanos para convertir los polisulfuros de cadena larga. Mientras que a menores potenciales aparece un pico intenso y agudo (**Fig. 3.7a-b**, pico I_{pcii}), donde ambos PILs-TFSI presentaron picos con una mayor intensidad, indicativo de una conversión más eficiente, y la formación de especies químicas sólidas (Li_2S). [71]

En el proceso de oxidación, el impacto del anión es importante para la reconversión de Li_2S sólido a polisulfuros de cadena corta (**Fig. 3.7**, pico I_{paii}), los PILs-TFSI revelaron picos múltiples, agudos y más intensos que los de PELs-Cl, algunos autores [72] han especulado que un perfil de oxidación con más de un pico identificable podría estar asociado a la formación de especies de polisulfuros intermediarios bien definidos para cada paso de potencial de oxidación. Finalmente, los PILs-TFSI obtuvieron un menor sobrepotencial para el depósito de Li_2S y su posterior reconversión a polisulfuros de cadena corta ($SCP \rightarrow Li_2S \rightarrow SCP$) que los PEL-Cl (**Fig. 3.7**, $I_{pcii}-I_{paii}$), los valores obtenidos de los procesos fueron $\eta_{red/ox} = 120$ mV para los PELs-Cl y $\eta_{red/ox} = 80$ mV para los PILs-TFSI.

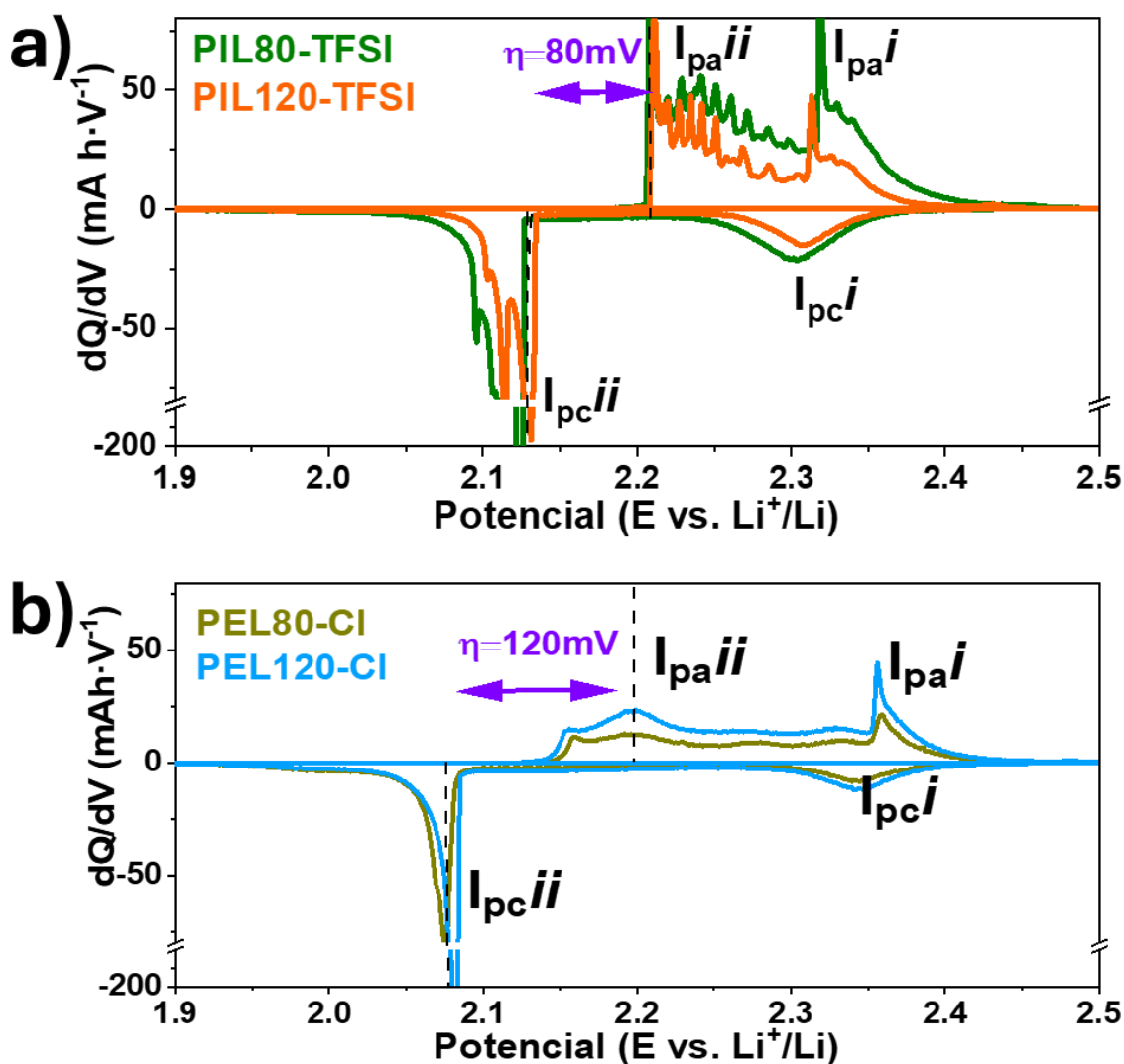


Figura 3.7 Influencia del aglutinante en celdas de Li-S. El sistema comparativo se ensambló en celdas tipo moneda 2032 : Li | 1 M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 %masa LiNO_3 | CS_8 :SPC:aglutinante (80:10:10 m%) La capacidad diferencial vs. Voltaje para el primer ciclo de carga-descarga a C/10 considerando $1672 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ como 1C b) PELs-Cl y c) PILs-TFSI

Para obtener más información de la cinética de los sistemas, tanto PILs-TFSI como PELs-Cl fueron evaluados mediante la prueba de C-rate (Fig. 3.8) a diferentes densidades de corriente desde C/10 ($167 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) hasta 1C ($1672 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). Los cuatro polímeros exhibieron tendencias similares en la pérdida de capacidad con los cambios de densidad de corriente, pero al regresar a la densidad inicial (C/10) los PILs-TFSI recuperaron hasta $931 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ de su capacidad de descarga en contraste con los $453 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ que recuperaron los PILs-Cl. Así, los PILs-TFSI corroboraron una cinética favorable en los procesos de oxidación-reducción.

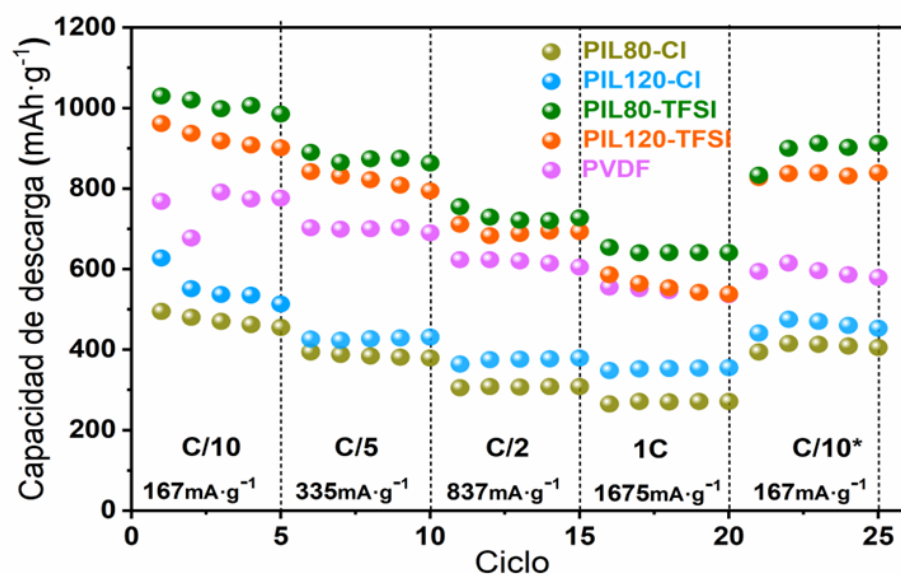


Figura 3.8 Prueba de C-rate. El sistema comparativo se ensambló en celdas tipo moneda 2032 : Li | 1 M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 %masa LiNO₃ | CS₈:SPC:aglutinante (80:10:10 m%).

Hasta este punto, de las dos variables estudiadas (peso molecular y efectos del contraión) el contraión ha mostrado el impacto más notable en el desempeño de la celda electroquímica, de manera general el contraión TFSI⁻ permite una mayor utilización de azufre comparado con el anión Cl⁻. Una de las razones detrás de este fenómeno podría estar relacionado con el mecanismo de interacción entre los polisulfuros y el amonio cuaternario colgante de los PILs, pues la deslocalización de la densidad electrónica hacia los átomos de flúor labilizan la interacción entre los átomos N⁻ y N⁺ del TFSI⁻ y el grupo colina del polímero. Li Et. *al.* [65] han sugerido que durante el intercambio iónico entre N⁺-PS y Li-TFSI se genera un gradiente de concentración de TFSI⁻ en la interfase entre el cátodo y el electrolito; este gradiente permite mejorar la cinética de reacción a través un aumento en la conductividad generada por dicho gradiente de concentración. Por otro lado, el efecto del peso molecular no muestra una influencia dramática en el desempeño de la batería Li-S.

Después se realizó una prueba de 400 ciclos de carga-descarga a una densidad de Corriente de 335 mA·g⁻¹ (C/5) con las celdas previamente utilizadas en la prueba de C-rate después de un periodo de reposo (**Fig. 3.9a**). Las muestras que obtuvieron un mejor desempeño fueron PILs-TFSI, que alcanzaron una alta capacidad de descarga y estabilidad de ciclado durante los 400 ciclos. En contraste, los PELs-Cl obtuvieron menores capacidades, resultando así por la poca estabilidad y la existencia de un notable periodo de activación durante los primeros 40 ciclos.

Reportes previos indican que la pérdida de capacidad durante este tipo de periodos de estabilización se debe a una lenta difusión del electrolito en el cátodo [54, 32]. Esta observación esta correlacionada con los valores altos de T_g y el bajo porcentaje de hinchamiento mostrado en DOL:DME de los PELs-Cl (**Fig. 3.4a** y **Fig. 3.5c**, respectivamente).

Después de los 400 ciclos, las celdas ensambladas con PIL120-TFSI destacaron por tener una pérdida de capacidad de descarga de sólo el 11.5%, seguida por el PEL120-Cl con un 26 % de pérdida de capacidad. Tanto el PIL como el PEL con bajos pesos moleculares (80 kDa) mostraron la pérdida de capacidad mayor con un 30 % y un 93 %, respectivamente. Esta tendencia apunta a que la influencia del peso molecular reside en la estabilidad durante el proceso de ciclado.

El PIL de mayor peso molecular permitió amortiguar el estrés mecánico durante el ciclado debido a sus propiedades mecánicas (mayor fuerza de tensión, mayor energía de deformación mecánica por volumen y mayor deformación **Fig. 3.5d**). Estas propiedades mecánicas impactan directamente la adhesión y la cohesión entre los componentes del cátodo y el colector de corriente, mejorando la resistencia de carga mecánica durante el ciclado [73,74]. En consecuencia, una mayor capacidad de retención se observó en PIL y PEL de 120 kDa.

Durante los primeros 300 ciclos el PIL120-TFSI resultó con una menor capacidad de descarga respecto al PIL180-TFSI y esto puede deberse a que el aglutinante de mayor peso molecular fue el que mayor porcentaje de hinchamiento obtuvo, limitando la cantidad de electrolito a reaccionar con los polisulfuros e impactando sobre la capacidad de descarga en este intervalo de ciclos, posterior al ciclo 300, la capacidad se mantiene estable, así que lo que al inicio parecía una desventaja, a largo plazo resulta benéfico pues en adición, la eficiencia coulombica fue la mayor para ambos PILs-TFSI (< 95%) comparado con los PELs-Cl. La evolución de la eficiencia coulombica no puede ser únicamente atribuida a la disminución del *efecto shuttle* por lo que un análisis más profundo se requiere sobre los perfiles durante los 400 ciclos.

Al comparar la evolución de las celdas, el PEL80-Cl disminuye rápidamente la magnitud de la meseta en potenciales superiores durante el ciclado, esto puede asociarse al *efecto shuttle*. Adicionalmente, la magnitud de la meseta del potencial inferior fue más pequeña en comparación con otras celdas, indicando que la deposición y conversión a Li_2S es mala, provocando la disminución total de su capacidad de descarga durante los primeros 150 ciclos y provocó una degradación más rápida. En contraste, la celda de PIL120-TFSI mantuvo su

capacidad durante los 400 ciclos con pérdidas mínimas y una alta reconversión, este comportamiento es comparable con algunos trabajos que emplean PILs como aglutinantes (**Tabla 3.2**). Las celdas ensambladas con polielectrolitos (PELs) y líquidos poli-iónicos (PILs) se compararon con fluoruro de polivinilideno (PVDF, *polyvinylidene fluoride*) (**Fig. 3.9a**), éstas mostraron un comportamiento similar a los PELs; además de fallar en la primera mitad de la prueba de ciclado, a largo plazo incluso presentan un comportamiento similar al del polímero menos efectivo dentro del sistema de estudio (PEL80-Cl).

Tabla 3.2 Algunos de los líquidos poli-iónicos reportados en la literatura.

PIL	Material Activo	Ciclos / C-rate	Proporción S/C/aglutinante	Ventana de potencial (V vs Li/Li ⁺)	E/S (μL mg ⁻¹)	Capacidad de descarga inicial y final (mA hg ⁻¹)	Peso molecular (kDa)	Ref.
PDADM A-TFSI	Super P Carbón/S ₈ (1 mg·cm ⁻²)	200 C/2	60:30:10	1.5-3.0	16	620 - 435	400-500	54
PDADM A-TFSI	carbón Mesoporoso N-dopado / S ₈ (1.2 mg·cm ⁻²)	250 C/5	70:20:10	1.8-2.8	10	1244 - 731	400-500	65
Poly AETMA C-co-EGDA	Carbón mesoporoso/S ₈ (3.5 mg·cm ⁻²)	100 C/5	80:10:10 Nanotubos multipared de carbón y Carbón Super P	1.7-3.0	7	890 - 756	No reportado (Copolímero entrecruzado)	34
PVI ₁₀ Cl	Ketjen black/S ₈ (3 mg·cm ⁻²)	100 C/10	64:26:10 Ketjen black	1.7-2.6	7	900	No reportado	32
PIL-4	Carbón/S ₈ (1.5 mg·cm ⁻²)	500 C/5	80:10:10 Carbón de baja área superficial	1.5-3.0	15	851 - 657 (Ciclo 200)	No reportado	24
PIL	Carbón Super P/S ₈ 1 mg·cm ⁻²	300 C/2	70:20:10 Carbón Super P	1.7-2.8	17	1123 - 673	No reportado	33
PIL120/TFSI	Carbón Super P/S ₈ (1.2 mg·cm ⁻²)	400 C/5	80:10:10 Carbón Super P	1.8-2.6	33	679 - 601	120	Este trabajo

La evolución de la capacidad de descarga durante los 400 ciclos se realizó a través de las mesetas asociadas a polisulfuros de cadena larga y corta por separado (**Fig. 3.9d-e**). Las tendencias en la capacidad de descarga permiten identificar si el polímero tiene una preferencia por ciertas especies a través de la capacidad entregada y cómo se degrada dicha capacidad, estas tendencias están influenciadas por el contraíón y al peso molecular del aglutinante. El

TFSI⁻ produce mayor estabilidad y capacidades más altas para los polisulfuros tanto de cadena corta y larga comparada con los de anión Cl⁻ (**Fig. 3.9d-e**). Las celdas con polímeros de mayor peso molecular obtuvieron menor degradación que sus contrapartes más pequeñas. Para el caso particular del PEL80-Cl, la degradación es temprana debido a que la capacidad de la meseta en 2.3 V es baja y se refleja posteriormente en la capacidad de la meseta a 2.1 V.

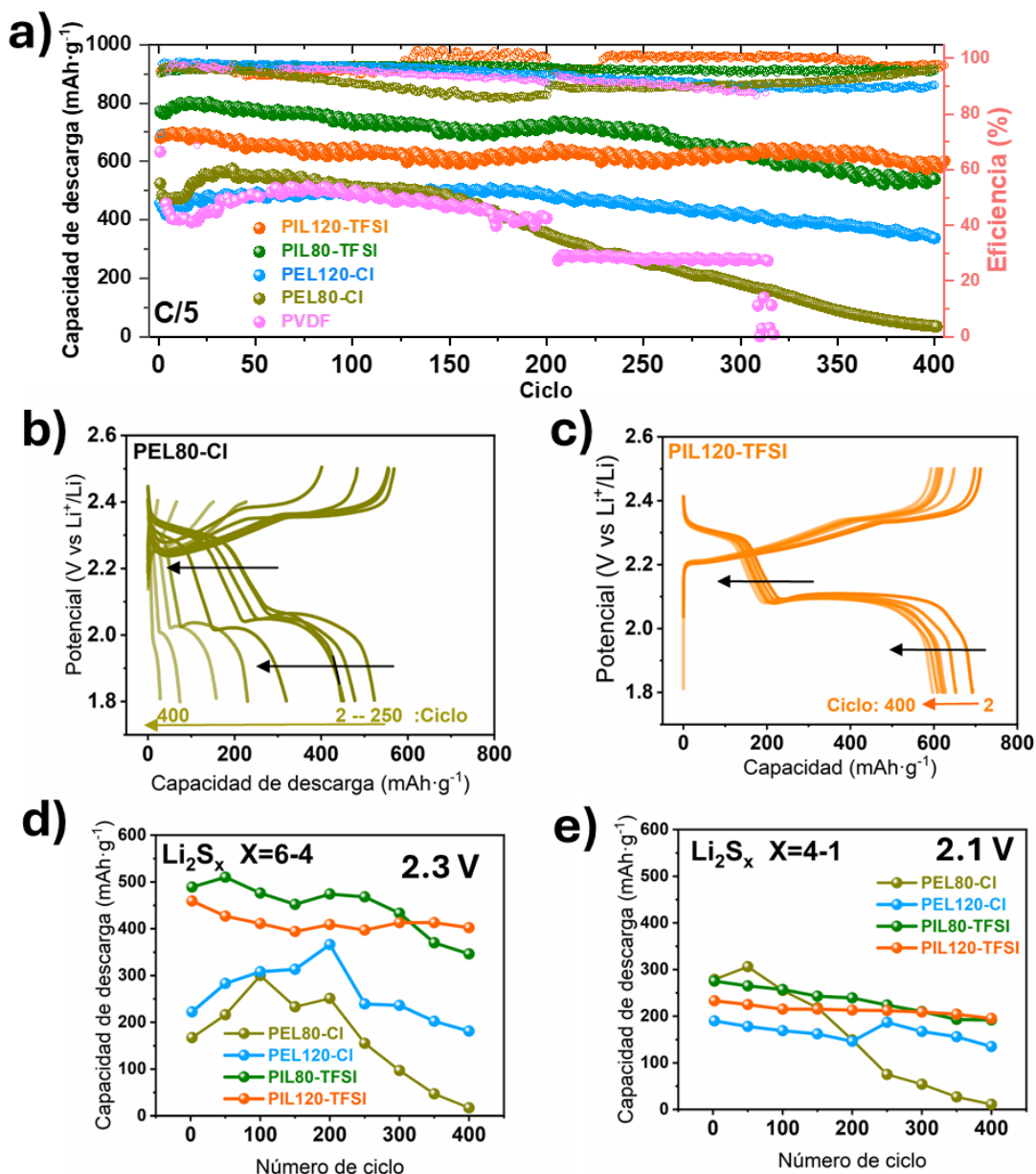


Figura 3.9 Ciclado a largo plazo de PELs-Cl y PILs-TFSI con pesos moleculares de 80 y 120 kDa evaluados en celdas tipo moneda 2032: Li | 1M LiTFSI en DOL: DME (1:1 v/v) con 1 % m LiNO₃ | CS₈:CSP: aglutinante (80:10:10 m); cada aglutinante se identifica en la figura. **a)** Capacidad de descarga a C/5 durante 400 ciclos. Variaciones de los perfiles de carga-descarga durante los 400 ciclos de **b)** PEL80-Cl y **c)** PIL120-TFSI. Tendencia de las capacidades de descarga de las mesetas asociadas a **d)** polisulfuros de cadena larga **e)** polisulfuros de cadena corta.

Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se realizaron en cátodos prístinos y ciclados (**Fig. 3.10a-d,f-i**) para investigar cambios estructurales y morfológicos a escala micrométrica. Las micrografías de electrones secundarios de la superficie de los cátodos prístinos revelan que hay una red interconectada de azufre elemental, en la que el cátodo con PEL80-Cl (**Fig. 3.10a**) consiste en una estructura porosa con agregados grandes de material activo de algunas decenas de micrómetros. En contraste el PIL120-TFSI (**Fig. 3.10b**) mostró una mejor dispersión de las partículas de azufre con aglomerados más pequeños y una estructura en general más porosa. Por otro lado, las imágenes de electrones retrodispersados en cátodos ciclados, señalan las diferencias entre ambos. El PIL120-TFSI (**Fig. 3.10d**) muestra una mejor distribución de componentes con aglomeraciones brillantes (que representan al azufre) mayor distribuido alrededor de los cúmulos oscuros (carbón y aglutinante). Mientras tanto, el PEL80-Cl presentó menos áreas ricas en azufre expuestas en la superficie, lo que indica una menor uniformidad en la distribución del azufre (**Fig. 3.10c**). Esta morfología podría estar asociada con el medio de dispersión de la tinta, ya que al ser acuoso induce la agregación de los componentes debido a su hidrofobicidad y a la tensión superficial. Las diferencias destacadas en la distribución y el tamaño del cúmulo podrían explicar el hecho de que los cátodos PEL subutilizan el azufre debido a restricciones físicas.

Tras 400 ciclos, los cátodos de PEL80-Cl y PIL120-TFSI se recuperaron y examinaron mediante SEM (**Fig. 3.10e-h**). Ambos electrodos conservaron su porosidad y características del material activo, que consta de grandes cúmulos para PEL80-Cl y la misma distribución de partículas más pequeñas de CS₈. No obstante, los cátodos en ambos casos parecen hinchados producto de la deposición de Li₂S (**Fig. 3.10g,h**). Las imágenes de electrones retrodispersados revelaron la presencia de partículas de Li₂S de gran tamaño (zonas más brillantes) para PEL80-Cl (**Fig. 3.10g**), mientras que PIL120-TFSI exhibe una mejor distribución de nano cristales de Li₂S, lo que confirma la interacción favorable entre PIL120-TFSI y las especies de polisulfuros (**Fig. 3.10h**). A partir de estas observaciones, la distribución de Li₂S se ve más homogénea y en partículas pequeñas, esto se asocia a una nucleación más homogénea de las partículas de Li₂S durante la reducción, por ende, a un mejor ciclado de los cátodos de PIL. Para confirmar los efectos del aglutinante en la deposición de Li₂S, se ensambló una celda prístina bajo las misma configuración de las celdas cicladas, la imposición de un sobrepotencial de $\eta = 100$ mV

potenciostático (2.15 a 2.05 V vs. Li^+/Li) genera la curva característica de deposición donde tenemos tres contribuciones: la primera corresponde a la reducción de especies Li_2S_x $x=8-6$ posteriormente hay contribución de especies Li_2S_x $x=6-4$ y la reducción de Li_2S [75, 76], el área bajo la curva permite obtener la contribución de la capacidad entregada por el proceso de deposición electroquímica resultando en el caso del PIL120-TFSI en $283 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, además es importante mencionar que este proceso ocurre dentro de la primera media hora de la aplicación del sobrepotencial (**Fig. 3.10i**).

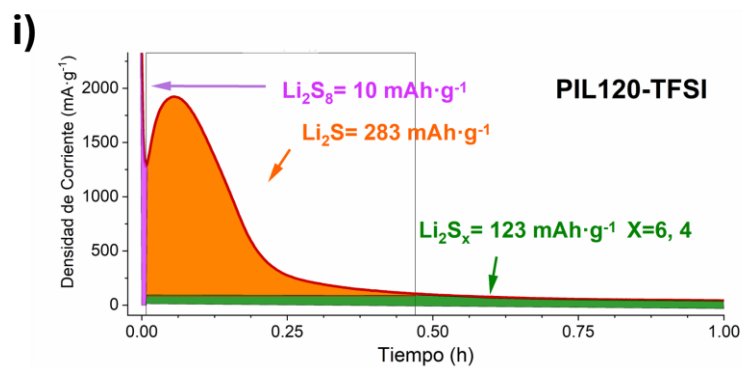
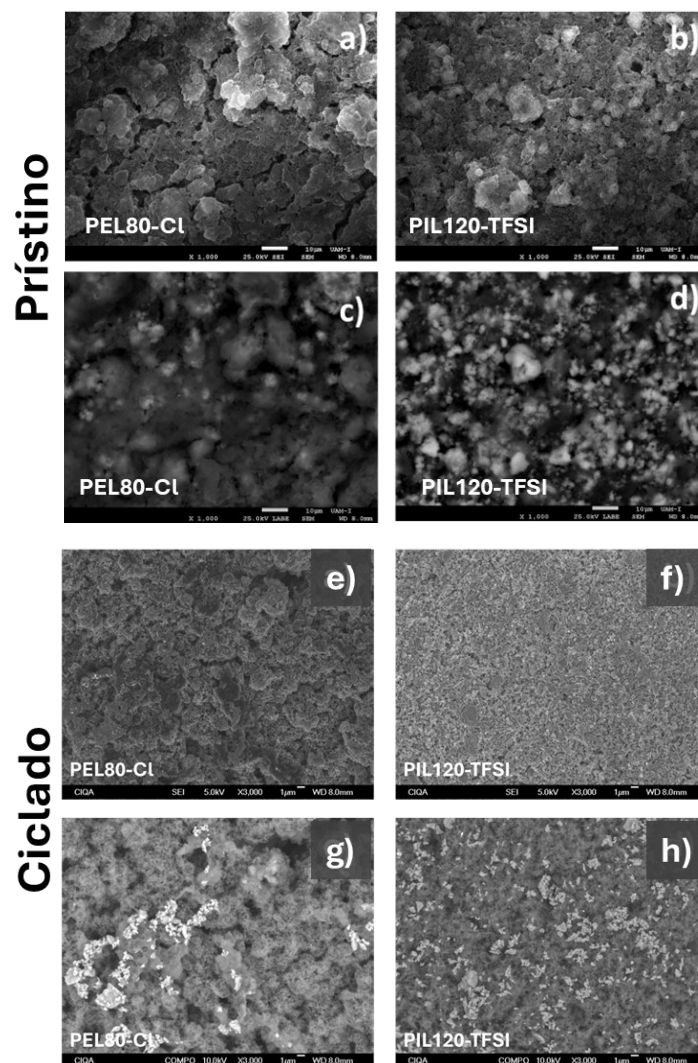


Figura 3.10 Micrografías SEM de PEL80-Cl y PIL120-TFSI prístinos. Micrografías de electrones secundarios de **a)** PEL80-Cl y **b)** PIL120-TFSI. Micrografías de electrones retrodispersados de **c)** PEL80-Cl y **d)** PIL120-TFSI. Micrografías SEM de PEL80-Cl y PIL120-TFSI después de 400 ciclos a C/5. Micrografías de electrones secundarios de **e)** PEL80-Cl y **f)** PIL120-TFSI. Micrografías de electrones retrodispersados de **g)** PEL80-Cl y **h)** PIL120-TFSI. **i)** Curva cronoamperométrica de deposición de Li_2S a 2.05 V.

3.3.2 Conclusión del capítulo

La síntesis vía RAFT permitió controlar exitosamente el peso molecular esperado para los aglutinantes PEL con grupos con afinidad por polisulfuros y flexibilidad (colina y acrilato, respectivamente); posteriormente con el intercambio de cloruros por TFSI⁻, se sintetizaron PIL que presentaron modificaciones fisicoquímicas como la Tg, temperatura de descomposición, grado de hinchamiento y propiedades mecánicas. Los PELs presentaron algunas desventajas al ser implementados como aglutinantes debido a la baja retención de polisulfuros debido a un bajo intercambio iónico entre el amonio cuaternario, el anión cloruro y los polisulfuros; la corrosión de los colectores de corriente de aluminio en los electrodos durante su preparación y la obtención de capacidades de descarga inferiores a los PILs. Por otra parte, los PILs han resultado excelentes aglutinantes para baterías Li-S, ya que permiten ciclos extendidos con una capacidad de descarga superior y eficiencias coulombicas cercanas a 95% durante 400 ciclos, aunque PIL80-TFSI proporciona una mayor capacidad de descarga durante los primeros 250 ciclos, al final, el alto peso molecular del PIL120-TFSI es capaz de mantener su capacidad de descarga de forma más estable, superando la gestión de los cambios volumétricos, generando una mayor estabilidad en los 400 ciclos y termina con 600 mAh·g⁻¹ (62 mAh·g⁻¹ superior a PIL80-TFSI). Esto indica que la celda PIL120-TFSI tiene una excelente retención de polisulfuros y asegura la utilización continua del material activo. A mayor longitud de las cadenas poliméricas aumenta la ductilidad que es originada por la flexibilidad de los grupos acrilatos y el impedimento estérico asociado al anión voluminoso (TFSI⁻) que permite la disminución de las interacciones intra e intermoleculares. Ambas contribuciones mejoran el contacto entre los componentes del electrodo. Una vez iniciados los procesos redox asociados a las baterías Li-S, las propiedades de atrapamiento de polisulfuros dependen del intercambio iónico entre los cationes amonio cuaternarios de la cadena polimérica y los polisulfuros (aniones), lo cual debe ocurrir sin comprometer la cantidad de electrolito disponible en la celda y sin ocluir la porosidad del electrodo a través de los ciclos de carga-descarga, esto se regula gracias la capacidad de hinchamiento del aglutinante. En general, el PIL120-TFSI induce una mejora interfacial de todo el sistema Li-S.

De acuerdo a lo anterior, aún hay oportunidades de mejora sobre la implementación de aglutinantes con buena retención de polisulfuros y que posean propiedades mecánicas ya que,

en esta ocasión, una limitante adicional corresponde al carbón hospedador de azufre elemental pues el carbón super P C-45 posee un área superficial de $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ que es muy baja respecto a otras opciones comerciales como el Ketjen Black ($1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); esta característica es importante ya que el área superficial puede suprimir hasta cierto punto el *efecto shuttle* y permite no perder el contacto electrónico con las especies electroactivas.

Por otro lado, las conductividades registradas tanto de los PIL y PEL son bajas en comparación con polímeros de otra naturaleza, por lo que la búsqueda de la mejora en conductividad iónica es muy deseable y es uno de los objetivos a mejorar en trabajos próximos; algunos reportes en la literatura han utilizado blendas y mezclas con polímeros como PEDOT⁺ que posee alta conductividad electrónica y iónica, por lo que resulta una alternativa prometedora para el sistema Li-S.



Capítulo 4

Aglutinante en gel para Baterías Li-S



4. AGLUTINANTE EN GEL PARA BATERÍAS Li-S

En el capítulo anterior se abordó la importancia del aglutinante como componente multifuncional basado en líquidos iónicos polimerizados. A pesar de los avances en el desempeño de estas baterías, un reto crucial sigue siendo la conducción electrónica. Por ello, es deseable un mejor transporte de electrones que interconecte eficientemente todo el material activo para optimizar la utilización del azufre.

Típicamente, la conductividad electrónica se proporciona al azufre fundiéndolo en una matriz de carbono poroso y altamente conductor. Aunque esta estrategia puede ser versátil, la incorporación de un polímero como aglutinante es un obstáculo para la conducción de electrones, ya que la mayoría son aislantes por naturaleza, lo que podría impactar negativamente en la resistencia eléctrica final de la batería. Sin embargo, existe una clase de materiales conocidos como Polímeros Intrínsecamente Conductores (PICs) que presentan conducción electrónica ya que poseen una estructura de dobles enlaces conjugados en su cadena principal. Esta alternancia de enlaces sencillos y dobles permite la deslocalización de los electrones π a lo largo de la cadena, formando una "nube" electrónica. Aunque su conductividad es típicamente inferior que la de los materiales grafiticos, puede mejorarse mediante el dopaje, un proceso de oxidación o reducción que involucra la inserción o expulsión de un contraión. Este dopaje puede aumentar la conducción hasta niveles cercanos a los de materiales grafiticos, no sólo mejorando la conductividad, sino que también permite modificar la procesabilidad de los polímeros, al seleccionar un contraión funcional. Esto facilita la aplicación de los PICs en forma de geles, suspensiones coloidales o su disolución en disolventes orgánicos específicos, lo cual es especialmente útil para polímeros como la polianilina (PANI), el polipirrol (PPyr) y el polietilendioxitiofeno (PEDOT⁺), cuya rigidez y baja solubilidad son características inherentes a su estructura aromática y conjugada.[77, 78, 79]

El PEDOT⁺ dopado con poliestireno sulfonato de sodio (PSS⁻), conocido como PEDOT:PSS, ha demostrado ser particularmente útil. Se puede obtener como suspensión coloidal o como un sólido liofilizado que se puede resuspender. Sus características, como alta estabilidad ambiental, excelente conductividad y facilidad de aplicación, lo han convertido en el PIC más

exitoso, con aplicaciones en celdas solares, dispositivos biomédicos, electrónicos flexibles y baterías secundarias de iones alcalinos [43, 80, 44, 39, 81, 82, 83].

El PEDOT:PSS es ideal para sistemas de almacenamiento de energía porque funciona como un sistema de conducción mixta (MIC), combinando la conducción electrónica (σ_e) del PEDOT⁺ y con la iónica (σ_{ion}) del PSS (**Esquema 4.1**). Esta mezcla (*blend*) de polímeros ha sido aplicada como aglutinante en baterías de intercalación (LFP, NMC); así como en Li-S, pues se ha demostrado que el anillo 1,4 dioxano posee afinidad por polisulfuros a través de interacciones electrostáticas, asegurando así una mejor reconversión y sitios de transferencia de carga que permiten utilizar de mejor manera el material activo; por otro lado, el PSS también ha sido utilizado como aglutinante-polielectrolito (PEL) tanto en baterías de intercalación como en Li-S, aunque el PEL posee rigidez estructural impidiendo soportar la expansión volumétrica durante los ciclos de carga-descarga. [84, 85]

Para superar esta limitación, algunos estudios proponen la formación de geles mediante la reticulación del PSS⁻ con metales trivalentes, creando redes tridimensionales que mejoran la distribución de los componentes del cátodo y permiten mejorar las propiedades mecánicas de la *blend*. Otras investigaciones sugieren mezclar PEDOT:PSS con otros polímeros que actúen como dopantes secundarios, tales como el ácido poliacrílico o el óxido de polietileno. También se puede modificar el PSS⁻ mediante la síntesis de copolímeros con monómeros elastoméricos, aunque estas últimas dos estrategias a menudo disminuyen la conductividad iónica y afectan la transferencia electrónica.

Recientemente, Wang *et al.* propusieron aditivos que mejoran simultáneamente la conductividad electrónica y las propiedades mecánicas del PEDOT:PSS, logrando conductividades de hasta 4000 S·cm⁻¹ y deformaciones máximas del 800%. Estos aditivos ablandan los dominios de PSS, promoviendo una mejor conectividad, mayor cristalinidad en las regiones de PEDOT⁺ y una mayor conductividad a través del dopaje. Para ser efectivos, deben tener buena solubilidad en agua y en la matriz de PEDOT:PSS, y actuar como aniones ácidos que dopan el PEDOT⁺. Ejemplos de estos aditivos incluyen LiTFSI, ciertos líquidos iónicos y surfactantes. Aunque esta propuesta es altamente atractiva tiene algunas desventajas dado que la gelificación ocurre por un intercambio iónico entre las cadenas poliméricas de PEDOT:PSS y las sales adicionadas, este intercambio ocurre en una dispersión en medio

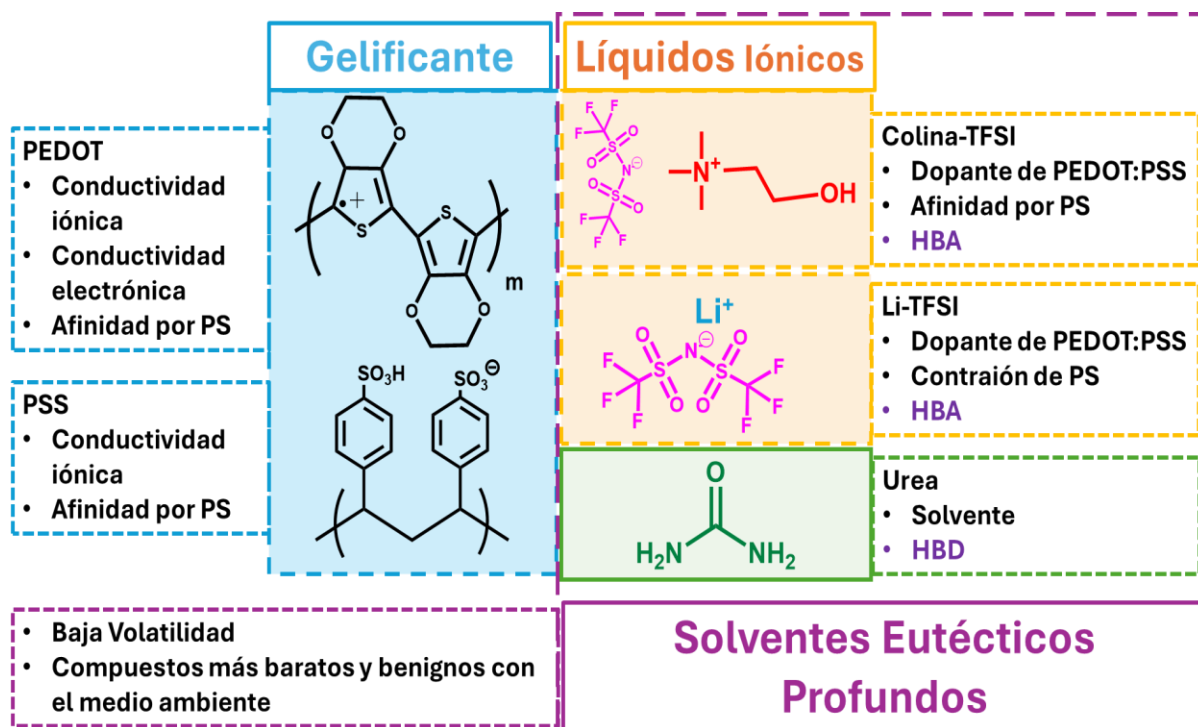
acuoso de tal forma que una gran cantidad de agua queda atrapada en la estructura del gel, lo cual lo haría inviable en el sistema Li-S pues el ánodo y los polisulfuros son susceptibles a oxidarse e hidrolizarse respectivamente.

Algunos disolventes eutécticos profundos (DES) tienen un efecto similar como dopante secundario, logrando que trabajos como el de Aguzin *et al.*, implementen DES basados en colina con contraiones ácidos para mejorar la conductividad iónica, electrónica y también las propiedades mecánicas de electrodos para electromiografía.

Con lo anterior, un eutectogel resulta interesante para su implementación en el sistema Li-S, pues se obtendría un aglutinante con propiedades viscoelásticas (al ser un gel) capaz de proporcionar el reacomodo volumétrico durante los procesos de expansión y contracción volumétrica asociada a la oxidación-reducción de polisulfuros. Las ventajas de implementación de un disolvente eutéctico profundo (DES) como dopante secundario son la volatilidad extremadamente baja y que se componen típicamente por dos tipos de moléculas fácilmente asequibles que tiene características de donador (HBD) y aceptor de puentes de hidrógeno (HBA) en el que este último debe ser una sal. Este último juega un rol importante pues permite el intercambio iónico, al mismo tiempo que el HBD actúa como disolvente, generando cambios en el *blend* que mejoran la conductividad iónica y electrónica (conducción dual).

El tipo de DES que se ha seleccionado para este trabajo es del tipo III que consta de una sal de amonio cuaternaria (HBA) y una molécula HBD, el más referido en la literatura dentro de esta categoría es el reline que consta de cloruro de colina y urea. Como se ha discutido previamente, la colina posee una alta afinidad por polisulfuros, pero el anión cloruro presenta problemas de seguridad en el funcionamiento, por lo que se opta por hacer un intercambio iónico en este sistema por TFSI⁻. Este DES representan una ventaja respecto a los líquidos iónicos compuestos por imidazolio (Iz⁺) o pirrolidinio (Pyr⁺) pues la colina es mucho más barata, benigna con el medio ambiente y estable en diferentes medios, por lo que su procesabilidad es más accesible. Por otra parte, la colina tiene un hidroxilo terminal, que puede reaccionar con el ánodo formando una capa pasivante previamente [46]. De esta manera, se implementa a la par otro tipo de DES que este conformado por la sal de LiTFSI y Urea, siendo este último el que en mayor proporción se encuentre en la *blend*.

Este trabajo se enfoca en el diseño de un gel multifuncional utilizando PEDOT:PSS comercial y mezclas de DES conformadas por bis-(trifluorometansulfon)imida de colina con urea (ChTFSI:U) y bis-(trifluorometansulfon)imida de litio con urea (LiTFSI:U) en diferentes proporciones. El PEDOT⁺ proporcionará la conducción electrónica para mejorar la transferencia de electrones y facilitar las reacciones, mientras que el PSS⁻ actuará como un polímero con afinidad por polisulfuros y como conductor iónico. La introducción del disolvente eutéctico profundo alterará la estructura del PEDOT⁺, mejorando su cristalinidad a través de un intercambio iónico entre el PSS⁻ y el contraión seleccionado, actuando así, como un dopante secundario, mejorando las propiedades mecánicas. Además, el eutectogel posee grupos iónicos de alta energía de interacción con polisulfuros pues contiene en su estructura colina y iones litio que facilitan los procesos redox al mismo tiempo que se proporcionan canales de conducción mixta. (Esquema 4.1).



Esquema 4.1 Diseño del gel multifuncional con base en los requerimientos del sistema Li-S.

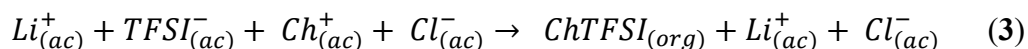
4.1 Sección experimental

4.1.1 Materiales y reactivos

Carbón Super P C-45 (CSP), lámina de aluminio recubierta de carbón y separadores celgard de polipropileno fueron adquiridos con MTI Corp. Nitrato de Litio (LiNO_3), Cloruro de colina, Urea, Solución de PEDOT: PSS dispersa en H_2O al 1.3% masa, N-Metil-2-Pirrolidona (NMP), Tolueno, dimetilsulfóxido (DMSO), 1,2- Dimetoxietano (DME) y 1,3.Dioxolano (DOL), fueron adquiridos con Sigma Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional. La sal bis-(Trifluorometansulfon) imida de litio (LiTFSI) y carbón Ketjen Black fueron adquiridos con MSE Supplies. El azufre elemental fue adquirido con Reactivos Meyer. El agua fue obtenida de un sistema de agua desionizada MilliQ 18 $\text{M}\Omega$.

4.1.2 Protocolo de intercambio aniónico para producir ChTFSI

El intercambio iónico se prepara en solución acuosa de LiTFSI y ChCl en un ligero exceso de 1×10^{-3} mol de la sal de litio bajo la siguiente reacción.



El intercambio iónico genera una segregación de fases (**Fig 4.1**), acuosa (ac) y orgánica (or). Esta fase orgánica se lava al menos 5 veces con agua desionizada y finalmente se seca a 120 °C en vacío (400 mbar), el producto ChTFSI es un líquido transparente que permanece en estado líquido característico de un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL, room temperature ionic liquid).

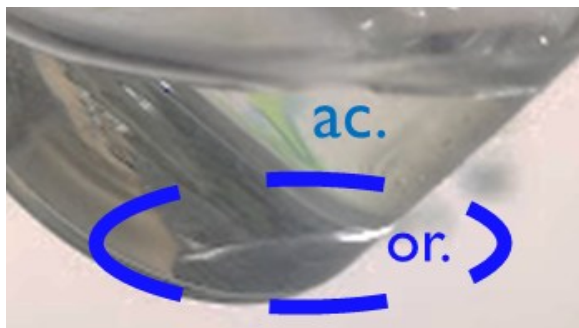


Figura 4.1 Muestra de obtención de líquido iónico a temperatura ambiente Ch-TFSI en la parte inferior como fase orgánica (or).

4.1.3 Preparación de dispersión PEDOT:PSS en DMSO

Esta nueva dispersión se preparó a una mayor concentración (2% masa: volumen) evitando así que, en futuras preparaciones de tintas, la consistencia sea tan fluida y dificulte la deposición y secado de las mismas. Primero se procedió a secar el PEDOT:PSS durante 4 días a temperatura constante (50 °C) para evitar la descomposición térmica, una vez seco, se dispersa nuevamente en dimetilsulfóxido (DMSO), alternando 15 minutos de baño ultrasónico por 3 horas de agitación magnética a 500 rpm en un vial cerrado herméticamente. El proceso se repite cuantas veces sea necesario hasta no ver grumos o depósitos sólidos al fondo del vial

(el PEDOT:PSS en DMSO se dispersó adecuadamente en 4 días). Finalmente, la dispersión se almacenó a temperatura ambiente evitando la luz solar directa con la solución.

4.1.4 Preparación de los disolventes eutécticos profundos

Se plantea una serie de experimentos que permitan comparar la influencia de la proporción entre [LiTFSI: U] y [ChTFSI: U], ambos DES se preparan en proporciones 1:3.6 (mol: mol), y se les nombrará como DES A y D, respectivamente. Adicionalmente se prepara dos mezclas (B y C) con dopajes de “D” ([ChTFSI: U]) en 2.5 y 5 % en masa con respecto a “A” ([LiTFSI: U]) (Tabla 4.1)

Tabla 4.1 Proporciones por evaluar de DES (% masa)

DES	A	B	C	D
ChTFSI: U (1:3.6)	0%	2.5%	5%	100%
LiTFSI: U (1:3.6)	100%	97.5%	95%	0%

4.1.5 Preparación de los geles

Una vez sintetizados los DES estables a temperatura ambiente, se incorporan en un 40% en masa, a una solución acuosa de PEDOT: PSS (1.3% masa). De acuerdo con los siguientes cálculos:

Cálculo para la determinación de masa DES vs. PEDOT: PSS

A partir de la literatura [97], se considera que la relación PEDOT: PSS es 1:2.5 en masa; así mismo, se considera el hecho de que el intercambio PEDOT: PSS – LiTFSI, como formadora de un gel, corresponde entre 30-60% en masa LiTFSI respecto al PEDOT⁺ [44]. Estos dos parámetros nos llevan a considerar que la relación en mol para la formación del gel corresponde al porcentaje menor. Es decir que al total contenido de PEDOT: PSS, el 28.57 % masa es PEDOT⁺ y el 71.43 % es PSS. Así que por cada mililitro de dispersión acuosa hay 13 mg de PEDOT: PSS (3.71 mg de PEDOT⁺ y 9.29 mg de PSS). Para asegurar la formación del gel se harán los cálculos pertinentes para un 40% de LiTFSI, es decir 1.8×10^{-5} mol.

Pasando a la composición de los DES A, y D cuya composición es 1:3.6 mol/mol (líquido iónico: urea) corresponde a 21.73% LiTFSI (mol) y 78.26 % Urea (mol), dichas cantidades equivalen en masa a 57 % LiTFSI y 43 % Urea. Si se requiere 1.35×10^{-5} mol de LiTFSI y el DES sólo contiene 57 % masa de LiTFSI. Relacionaremos estos porcentajes a través de las expresiones para cada DES:

$$\frac{1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}}{21.73\% (\text{mol})} \times \frac{287.075 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{57\% (\text{masa})} = 0.04171 \text{ g DES A}$$

$$\frac{1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}}{21.73\% (\text{mol})} \times \frac{384.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{63.99\% (\text{masa})} = 0.04974 \text{ g DES D}$$

En el caso de los DES B y C se ajusta la cantidad mediante el porcentaje del DES A y el DES D de la Tabla 1. De tal forma que las cantidades quedan determinadas por:

$$DES\ B = (0.04171\ g\ DES\ A \times 0.975) + (0.04974\ g\ DES\ D \times 0.025) = 0.05310\ g$$

$$DES\ C = (0.04171\ g\ DES\ A \times 0.95) + (0.04974\ g\ DES\ D \times 0.05) = 0.06449\ g$$

4.1.6 Preparación de catolito

Se preparó el catolito con una concentración 1 M de Li_2S_6 y que tiene como base 1 M LiTFSI en DOL:DME (1:1, v:v) con 1 % m/v $LiNO_3$. Para obtenerlo, se mezcló Li_2S y S en una proporción molar de 1:7 en el electrolito con agitación magnética, en un vial hermético y a 55 °C durante 3 días en atmósfera inerte de Argón en la caja de guantes MBraun con concentraciones de H_2O y O_2 inferiores a 0.5 ppm. Es importante señalar que la concentración del católito es nominal, ya que el sistema Li-S siempre tiene una mezcla de polisulfuros de diferente tamaño de cadena.

4.2 Caracterización de los materiales

4.2.1 Espectroscopía Raman

Las mediciones de espectroscopía Raman fueron realizadas con un equipo micro Raman confocal de la Marca WITEC alpha300, la longitud de onda del láser fue de 532 nm con una potencia de 70 mW; el lente utilizado fue un 20X con apertura numérica 0.4 que consta de un objetivo Zeiss s-epiplan. Las mediciones se realizaron con un tiempo de 10 segundos de adquisición y 3 acumulaciones. En el caso de los DES, el enfoque fue situado en la superficie de una gota de muestra. La línea base fue obtenida con un algoritmo polinomial de quinto grado [86,87]. Estas mismas condiciones de operación fueron empeladas para los disolventes eutécticos profundos, sus precursores y los geles.

4.2.2 Preparación de composite Carbón Ketjen Black- Azufre

Inicialmente, el azufre fue recrystalizado en tolueno en un sistema de reflujo durante 20 horas a 100 °C para retirar impurezas; posteriormente se filtró el sólido y se dejó secar a temperatura ambiente durante 18 horas, al pasar este periodo, fue lavado 3 veces con etanol y 3 veces con agua desionizada para finalmente secar a 60 °C durante 18 horas; una vez seco, se tritura en un mortero de ágata hasta obtener el polvo más fino que sea posible. A continuación, se pesan 666.6 mg de Azufre purificado y 333.3 mg de Ketjen Black (KB), se mezclan en un mortero de ágata durante 20 minutos hasta obtener un polvo homogéneo. Después, el composite carbón Ketjen Black-azufre (KB- S_8) se preparó mediante el calentamiento del polvo a 155 °C en un horno tubular con flujo de nitrógeno ultrapuro durante 12 horas. Antes de su uso, el KB- S_8 se molió a 30 Hz durante 90 minutos en un molino de bolas modelo pulverisette 23 con 6 perlas de circonio de 2 mm de diámetro, esto con el objetivo de compactar el polvo y evitar la absorción excesiva de disolvente y tener una buena dispersión de materiales, finalmente, el producto se almacena en un frasco hermético.

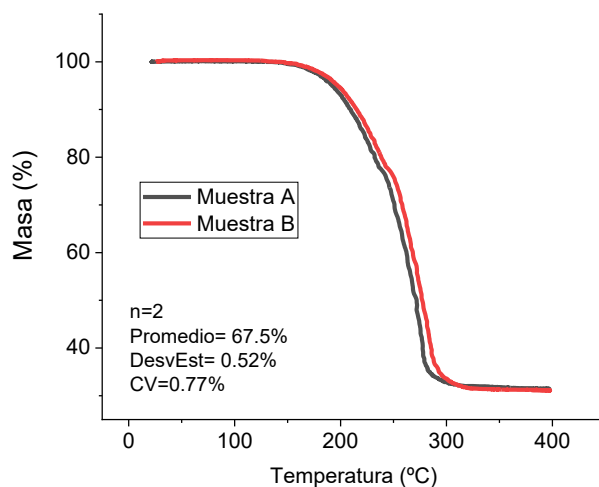


Figura. 4.2 Análisis Termogravimétrico Diferencial (TGA) del composite KB-S₈. A y B son muestras de diferentes lotes

Para confirmar el contenido de azufre en el composite KB-S₈, se realizó el análisis termogravimétrico (TGA, **Fig. 4.2**) donde se obtiene de la pérdida de masa una vez que el azufre se volatiliza (180 - 350 °C) y el KB ya no exhibe ninguna disminución en su masa a temperatura superiores de 350 °C. El resultado de contenido de azufre es alrededor de 67.5 % en masa, muy cercano a lo esperado a través de la preparación.

4.2.3 Preparación de electrodos

Los slurries (o tintas) en medio acuoso se preparan mediante la mezcla de KB-S₈, DES-X (A, B, C o D) y PEDOT:PSS en una proporción 8:1:1 (masa). El KB-S₈ y DES-X se dispersaron en 1 mL de solución acuosa PEDOT:PSS al 1.3% en masa mediante agitación magnética a 750 rpm durante 6 horas. Pasado el periodo de mezcla, la tinta se depositó en una lámina de aluminio recubierta de grafito mediante la técnica “tape casting” (Dr. Blade) con una apertura de 100 μm. Posteriormente la tinta se secó a 80 °C en un horno precalentado y se dejó que el horno recuperara el equilibrio a 60 °C en condiciones de vacío (400 mbar) durante 1 noche. La densidad de azufre fue cercana a 0.5 mg·cm⁻².

Los slurries (o tintas) en medio orgánico (DMSO) se preparan mediante la mezcla de KB-S₈, DES-X (X= A, B, C o D) y PEDOT:PSS en una proporción 8:1:1 (masa). El KB-S₈ y DES-X se dispersaron en ~130 μL de solución PEDOT:PSS dispersión orgánica DMSO al 2% en masa mediante agitación magnética a 750 rpm durante 6 horas. Pasado el periodo de mezcla, la tinta se depositó en una lámina de aluminio recubierta de grafito mediante la técnica “tape casting” (Dr. Blade) con una apertura de 100 μm. Posteriormente la tinta se secó en un horno precalentado a 80 °C y se dejó que el horno recuperara el equilibrio a 60 °C en condiciones de vacío (400 mbar) durante 1 noche. La densidad de azufre fue cercana a 0.5 mg·cm⁻².

4.2.4 Ensamblaje de celdas

Las celdas Li-S con los aglutinantes en gel se ensamblaron en carcasas tipo moneda CR2032 empleando electrodos circulares de 16 mm de diámetro. El electrolito utilizado para todos

los ensambles fue una mezcla de DOL:DME (1:1 v/v) con 1 M LiTFSI y LiNO₃ (1% m/v) como aditivo. La relación electrolito-masa de azufre fue de 15 y 40 $\mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ para las celdas dispersadas en medio acuosa y orgánico, respectivamente. Como separador se utilizó una membrana de polipropileno tipo celgard. El ánodo y (electrodo de referencia) fue un electrodo circular de litio metálico con 16 mm de diámetro y 0.2 mm de espesor y un peso aproximado de 20 mg. Todas las celdas fueron ensambladas en una caja de guantes MBraun con atmósfera inerte de Argón y con concentraciones de H₂O y O₂ inferiores a 0.5 ppm.

4.2.5 Caracterización Electroquímica

La conductividad iónica fue determinada a través de impedancia electroquímica (EIS) empleando un potenciostato Biologic VMP3 acoplado a un sistema de recirculación líquida que provee el control de temperatura. Los geles fueron preparados de acuerdo con la **tabla 4.2** y secados a 25 °C sobre discos de acero inoxidable de 15 mm de diámetro en un horno de convección. Después se sometieron a secado en un horno de vacío a 400 mbar precalentado a 80 °C y se dejó que recuperara el equilibrio a 60 °C durante 1 noche. Los espesores de los geles se encuentran entre 250-350 μm . Finalmente se ensamblaron las muestras en celdas tipo moneda 2032. Las medidas de EIS se llevaron a cabo desde 90 °C hasta 20 °C en intervalos de 10 °C y manteniendo la temperatura constante durante 1 hora en cada temperatura para permitir la estabilización del sistema. El intervalo de frecuencias utilizadas fue de 1 MHz a 100 mHz con 10 mV de amplitud, 6 puntos por década y 10 medidas por frecuencia. La conductividad iónica (σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]) fue estimada a partir de la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \times A}$$

Donde L [cm] es el espesor de la celda, A [cm^2] es el área superficial y R_b [Ohm] es la resistencia medida, este último valor se obtiene de la región de bajas frecuencias a cada temperatura (intersección con el eje real $\text{Re}(Z)$).

Las voltamperometrías lineales se efectuaron en un potenciostato-galvanostato VMP3 de la marca BioLogic, fueron evaluadas a 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a partir del potencial de circuito abierto (OCP). Antes de la prueba electroquímica, las celdas estuvieron en reposo durante 24 horas para asegurar una buena humectación en la celda y obtener un estado estacionario.

Para efectos del uso esperado como soporte del composite, la evaluación electroquímica está comprendida por la ventana de potencial de 1.8 a 2.5 V vs. Li⁺/Li correspondiente a los procesos redox de una batería de Li-S. Las celdas tipo moneda 2032 fueron ensambladas en atmósfera inerte de argón bajo la configuración lineal de celda Li | 1 M LiTFSI (DOL:DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || celgard || Gel-X | SS. La cantidad de electrolito utilizada en cada celda es de 15 μL . Una vez ensambladas se dejaron en reposo durante 12 horas para asegurar la correcta humectación del gel. Los experimentos de voltamperometría lineal se realizaron a 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ desde el OCP a 2.5 V vs. Li⁺/Li.

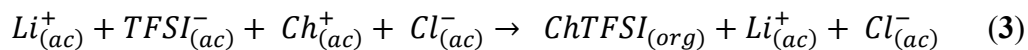
El proceso de carga-descarga galvanostático (GCD) fue evaluado en un potenciostato multicanal VMP3 Biologic. Antes, las celdas Li | 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃

)|| celgard || Gel-X (X=A, B, C o D) : KB-S₈ : CSP (1:8:1). fueron activadas por un ciclo a C/20 para cada celda. La ventana de potencial de los experimentos fue de 1.8 a 2.5 V vs. Li⁺/Li. En la prueba de C-rate las densidades de corriente fueron las equivalentes a las velocidades C/5, C/2, 1C, C/2 y C/5 considerando 1672 mA·g⁻¹ como 1C. Para el ciclado a largo plazo se evaluaron las celdas utilizadas con anterioridad a una densidad de corriente de C/2 durante 500 ciclos.

Para la prueba de cronoamperometría se utilizaron celdas recién ensambladas, que se mantuvieron a potencial de circuito abierto (OCP), durante 6 horas. Posteriormente, se descargó galvanostáticamente desde el OCP hasta 2.15 V vs. Li⁺/Li a una velocidad de C/40. A continuación, se impuso potencioestáticamente 2.15 V vs. Li⁺/Li durante 48 horas o hasta que se cumpla la condición en que la corriente sea inferior a 0.001 mA, finalmente se impone un sobrepotencial $\eta = 100$ mV en el sentido de la reducción (2.05 V vs. Li⁺/Li) durante 6 horas para observar el perfil característico de deposición de Li₂S.

4.3 Resultados y discusión

La preparación del disolvente eutéctico profundo con Colina conlleva un paso extra que es el intercambio iónico en solución acuosa de LiTFSI y ChCl bajo la siguiente reacción:



El resultado del intercambio es una separación de fases donde la parte orgánica corresponde al compuesto bis-(trifluorometansulfon) imida de colina (ChTFSI) la cual se puede considerar un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL), una vez desecado y lavado el compuesto, se mezcla con urea en una proporción molar de 1 mol:3.6 mol, mediante agitación magnética a 90 °C en una atmósfera de argón para evitar la exposición de LiTFSI a la humedad ambiental, debido a la naturaleza altamente higroscópica de la sal. [50, 49] El resultado de la formación del DES [ChTFSI: U] se muestra en la imagen adjunta de la **Tabla 4.2** cuyas características de viscosidad y su transparencia dificultan la toma adecuada de imagen.

Después se plantea una serie de experimentos que permitan comparar la influencia de la proporción entre [LiTFSI: U] y [ChTFSI: U], que serán los disolventes eutécticos profundos A y D, respectivamente. Adicionalmente se prepara dos mezclas (B y C) con dopajes de D en 2.5 y 5 % en masa con respecto al DES A (**Tabla 4.2**).

A través de estas proporciones en las mezclas se podrá evaluar el efecto de una menor o mayor cantidad de amonio cuaternario, que es esencial para asegurar la retención eficiente de los polisulfuros reducidos, cuando la celda esté en funcionamiento, además de identificar si en algún punto, la cantidad de colina genera un detrimento en el funcionamiento. Por otro lado, la voluminosidad del amonio cuaternario perteneciente a la colina podría funcionar como espaciador en la matriz gelificada, si se le compara con el ion Li^{+} por lo que la función de la colina es dual.

Tabla 4.2 DES preparados en proporciones por evaluar (% masa)

	A	B	C	D	***
ChTFSI: U (1:3.6)	0%	2.5%	5%	100%	
LiTFSI: U (1:3.6)	100%	97.5%	95%	0%	

***La figura pertenece al DES D estable en condiciones ambientales, el fluido es altamente viscoso.

Para estudiar los cambios físicos de los precursores respecto a los DES formados se realiza la caracterización Raman, donde los espectros obtenidos muestran la banda característica de la sal LiTFSI asociada al modo vibracional del enlace S-N-S característico, que aparece a 745 cm^{-1} [88,89]; al llevar a cabo el intercambio con cloruro de colina, la banda presenta un desplazamiento hacia el rojo hasta los 736 cm^{-1} (**Fig. 4.3a,c**) este desplazamiento ha sido relacionado con el debilitamiento en la interacción iónica [90] y justifica la existencia de ChTFSI como líquido iónico a temperatura ambiente; además es contrastante que el desplazamiento hacia 736 cm^{-1} deja un hombro residual en los 749 cm^{-1} , también acompañado de un ensanchamiento (**Fig. 4.3a**), en la que varios autores sugieren que el mayor desplazamiento Raman está influenciado por un cambio en la constante de fuerza de la vibración o incluso puede sugerir la presencia de “agregados iónicos”, mientras que a menores números de onda el anión se encuentra “libre” [91,92,93] (**Fig. 4.3c**). Asimismo, el ChCl presenta una banda característica atribuida al *estiramiento simétrico* (ν_1) de los cuatro enlaces -C-N⁺ que conforman la molécula y cuyo desplazamiento Raman se encuentra cercano a los 720 cm^{-1} [94] esta señal se mantiene aún después del intercambio aniónico en la ChTFSI (**Fig. 4.3a, c**).

En el caso del anión TFSI⁻, éste presenta un modo vibracional de *meneo* (*wagging*) en el grupo SO₂ (ω -SO₂), este modo vibracional genera una banda ensanchada cuyo origen ha sido relacionado con el traslape de dos bandas asignadas a isómeros conformacionales referidos en la literatura como C₁ (*cis*-) y C₂ (*trans*-) (**Fig. 4.3e,f** respectivamente), los desplazamientos Raman asociados a ω -SO₂ corresponden a $396, 430\text{ cm}^{-1}$ para el C₁; y, $387, 402\text{ cm}^{-1}$ para el C₂ [90]. Así mismo, un estudio específico sobre el líquido iónico ChTFSI mostró la

racemización isomérica característica del anión, además sugiriendo que la influencia asignada al tipo de amonio cuaternario de la colina (Ch^+) afectan el modo vibracional ω -SO₂ del anión, logrando asignar las bandas de 326 y 340 cm⁻¹ (**Fig. 4.3d**) para el C₁ y C₂ respectivamente donde la predominancia a 294 K está orientada al isómero C₁ [95].

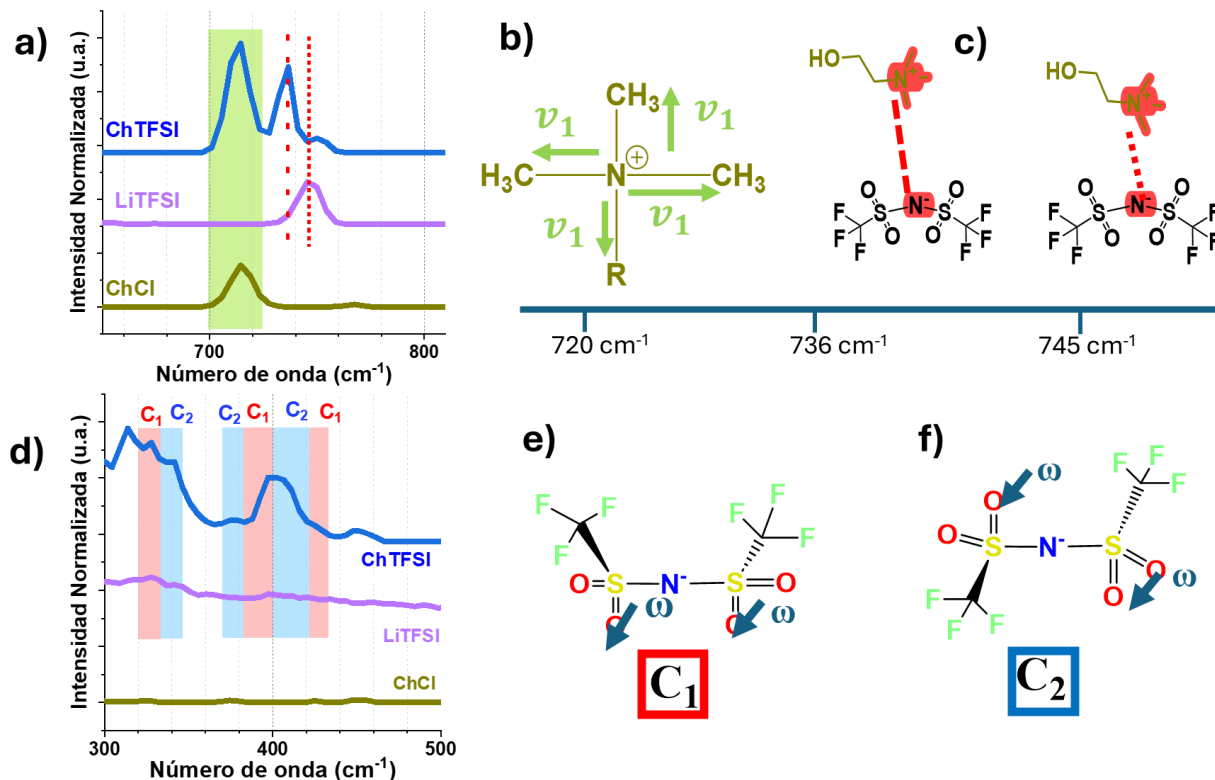


Figura 4.3 Espectro RAMAN de LiTFSI (sólido), ChCl (sólido) y ChTFSI (líquido) en distintas regiones **a)** 650 a 800 cm⁻¹ **b)-c)** Esquema representativo de los fenómenos asociados a las bandas obtenidas en el espectro. **d)** Región de 300 a 500 cm⁻¹ **e)-f)** Estructuras de los isómeros posibles en el anión TFSI, el modo vibracional wagging (ω) está indicado en la figura sobre los átomos de oxígeno. Idea de esquema tomada de [90].

Una vez identificadas las bandas que pueden ser modificadas por el intercambio iónico, se caracterizan las modificaciones inducidas por el cambio en la solvatación con urea, a través de interacción ion-dipolo, en la formación de los DES A y D. De manera general, hay un ensanchamiento en las bandas de ambos DES típicamente asociado a interacciones tipo dipolo-dipolo (ej., puentes de hidrógeno) [96, 50], en este trabajo, la banda de la urea en 1007 cm⁻¹ asociada a la vibración simétrica de *estiramiento* C-N se desplaza y ensancha hacia 1002 cm⁻¹ en DES A y 994 cm⁻¹ en DES D influenciada por las interacciones intermoleculares con otras especies (**Fig. 4.4b**). Este ensanchamiento también se encuentra (aunque sin desplazamiento de pico) en el *estiramiento* simétrico total (ν_1 C-N⁺) de la colina en 720 cm⁻¹. En el DES A,

pareciera que hay un corrimiento hacia el azul de 1130 a 1156 cm^{-1} y un desdoblamiento en 1139 cm^{-1} de la sal LiTFSI (*estiramiento* SO_2), esto corresponde a una mezcla de bandas entre la urea y vibraciones de CF_3 del anión TFSI $^-$ por lo que el hombro no representa una modificación considerable en el modo vibracional del anión-cation, como lo planteado anteriormente para la **Figura 4.4b**. Por otro lado, la banda a 745 cm^{-1} de la ChTFSI desaparece, dejando únicamente una banda ensanchada y desplazada a 741 cm^{-1} presente en el DES D (**Fig. 4.4a**), por lo que, en la preparación del DES el rearreglo en las interacciones intermoleculares produce que el anión TFSI $^-$ se encuentre más “libre” de la Ch^+ . Finalmente, al preparar las mezclas de DES A y D se obtienen las muestras B y C de acuerdo con lo descrito en la **Tabla 1**, en las que no se presentan diferencias en las bandas de desplazamiento Raman, esto puede deberse a la baja proporción de ChTFSI contenidas en los DES B y C, y la intensidad relativa de sus bandas (**Fig. 4.4c**).

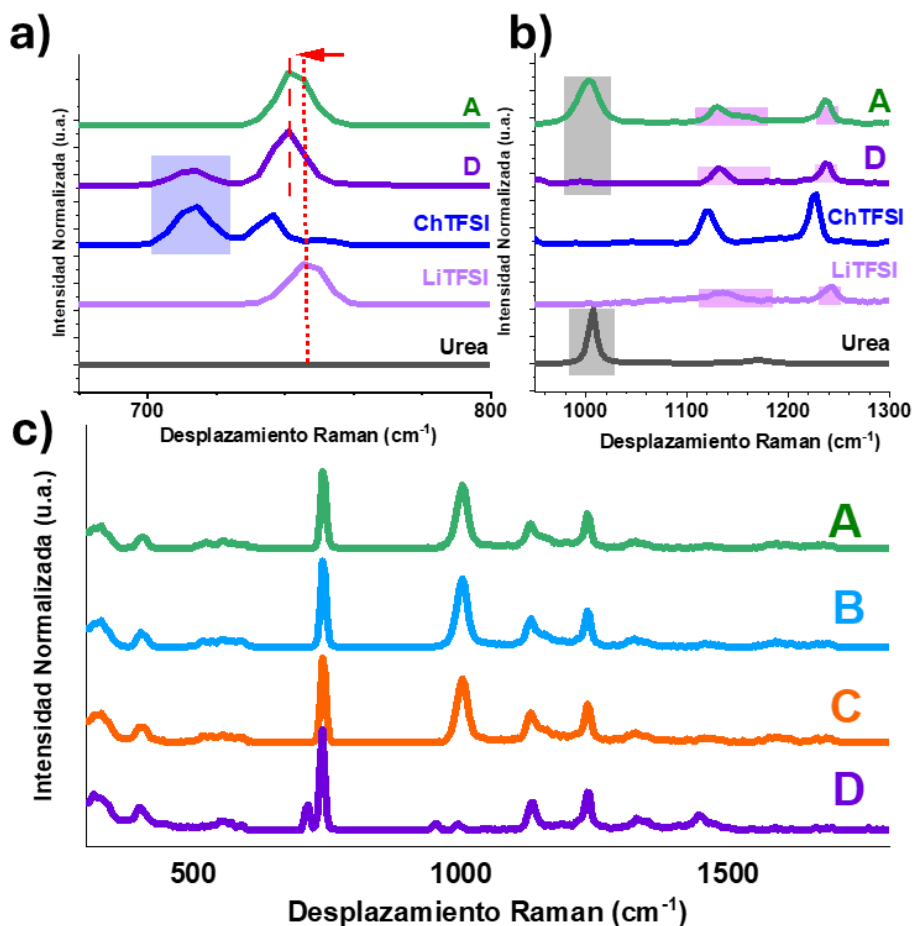


Figura 4.4 Ampliación del espectro RAMAN de los DES A, D y precursores (ChTFSI, LiTFSI y Urea) **a)** 650-800 cm^{-1} **b)** 90-1300 cm^{-1} , las bandas en regiones importantes están señaladas en el mismo color que el reactivo al que pertenecen. **c)** DES obtenidos de acuerdo con las proporciones de la **Tabla 4.1**.

4.3.1 Caracterización electroquímica de los DES

En general la preparación de los diferentes DES resulta en un debilitamiento entre los enlaces iónicos de la Ch^+ y Li^+ con el TFSI^- , esto podría repercutir en su comportamiento electroquímico, para lo cual se ensamblaron celdas tipo moneda 2032 bajo la configuración de celda $\text{Li}|\text{DES}||\text{celgard}||\text{DES}|\text{SS}$, donde $\text{DES}=\text{A}, \text{B}, \text{C}$ o D . La cantidad de DES en el ensamble fue alrededor de 50 μl , a pesar de utilizar micropipetas, la cantidad no es exacta ya que debido a la naturaleza viscosa del fluido hay una pequeña cantidad residual en la micropunta.

Como primer acercamiento electroquímico se debe verificar la compatibilidad de los DES con el ánodo de litio metálico y si ocurren reacciones redox dentro de la ventana de potencial de las reacciones redox reversibles asociadas al sistema Li-S. Durante el periodo de reposo, las celdas con las cuatro muestras mostraron un OCP a potenciales menores de la ventana de operación para el sistema Li-S, además tienen pocas fluctuaciones en el periodo de 1 hora establecida (**Fig. 4.5a**). Una vez iniciada la prueba de voltamperometría lineal, aquellos ensambles con un mayor porcentaje de ChTFSI (C y D) obtienen una respuesta en densidad de corriente que aumenta a partir de los 2 V *vs.* Li^+/Li , este tipo de reacciones han sido atribuidas a la incompatibilidad del grupo hidroxilo terminal de la colina con electrodos altamente reductores como los metales alcalinos [46]. En el caso del DES B este aumento de densidad de corriente se mantiene relativamente bajo hasta los ~ 2.75 V *vs.* Li^+/Li mientras que el caso del DES conformado únicamente por LiTFSI : urea (A), no hay un cambio considerable en la densidad de corriente desde su valor de OCP (1.15V *vs.* Li^+/Li) hasta el final de la prueba (4.5 V *vs.* Li^+/Li), si se quisiera utilizar como electrolito, este último podría ser una opción viable desde el punto de vista de su ventana de estabilidad electroquímica. (**Fig. 4.5b**)

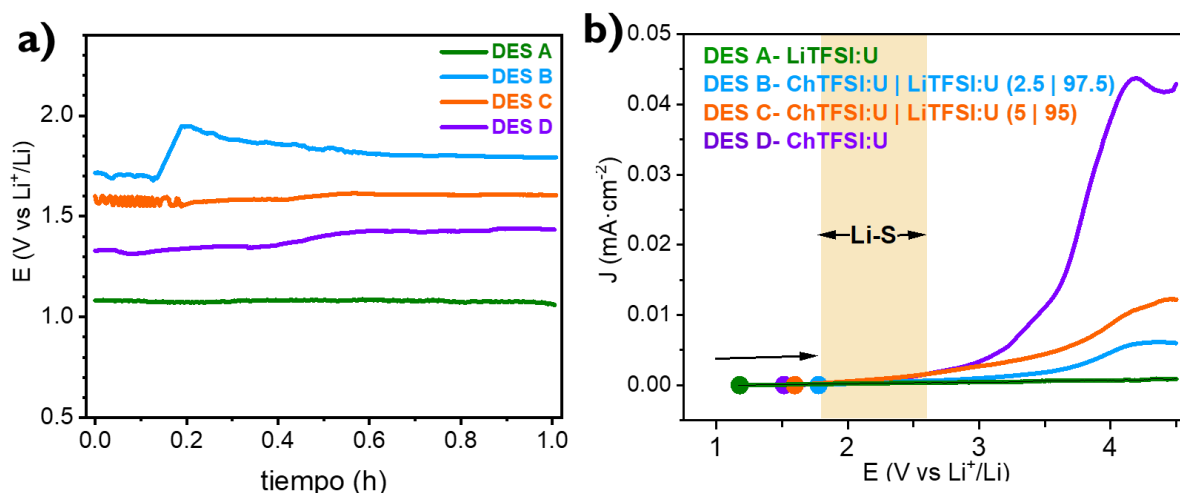


Figura 4.5 Respuesta electroquímica de los DES ensambladas en celdas tipo moneda 2032 bajo la configuración $\text{SS}|\text{DES}||\text{celgard}||\text{DES}|\text{Li}$. **a)** Potencial de Circuito Abierto (OCP) **b)** Voltamperogramas lineales ($1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) evaluados desde su potencial de circuito abierto (puntos más grandes) hacia 4.5 V , la región marcada comprende la ventana electroquímica del sistema Li-S.

Esta prueba permite asegurar la integridad electroquímica de los DES dentro de la ventana de potencial del sistema Li-S. Aun cuando los DES C y D tienen un aumento relativamente alto en comparación con los A y B en densidad de corriente, no se descarta su uso en los geles debido a la futura inmovilización de la Ch^+ dentro de la matriz del gel, recordando además que el grupo amonio cuaternario tendrá la función de molécula atractora de polisulfuros una vez que se incorpore el composite.

4.4 Preparación de los geles PEDOT: PSS-DES

Una vez sintetizados los DES estables a temperatura ambiente, se incorporan en un 40% en masa, a una solución acuosa de PEDOT: PSS (1.3% masa). Esta proporción se utiliza con el objetivo de incidir en la mejora en las propiedades viscoelásticas del material; así como en un aumento en la conductividad electrónica y iónica. Las diferentes mezclas de DES propuestas en la **Tabla 4.3** consideran que la cantidad porcentual de masa LiTFSI para inducir la formación de un gel es de entre 30-60% respecto a la masa de PEDOT:PSS [44].

Tabla 4.3 Cantidades de ChTFSI: U y LiTFSI: U para la formación de los Geles A, B, C y D por 1 mL de solución PEDOT: PSS.

Gel	A	B	C	D
Masa de DES (mg)	41.71	53.10	64.49	49.74



** Figura representativa de los geles formados.

Estas mezclas se agitaron en un Speed-mixer Flackteck 330-100L a 2500 rpm durante 5 minutos, posteriormente se secaron en un recipiente de plástico en una placa de calentamiento a 25 °C durante una noche. Posteriormente se realizó un proceso de “recocido” (descrito en la literatura como *annealing* [44, 45]) a 80 °C en un horno de vacío a 400 mbar durante 30 minutos.

4.4.1 Caracterización Raman de los geles

La forma general de los espectros Raman obtenidos en este trabajo es de un ligero estrechamiento e incremento en la intensidad de las bandas, respecto a la muestra blanco de PEDOT: PSS, este incremento ha sido asociado a la presencia de líquidos iónicos, sales inorgánicas o algún compuesto conductor iónico no ionizable [44, 97, 98, 99]. Adicional a esto, si el estrechamiento está acompañado de desplazamiento Raman a menores números de onda de las bandas, ha sido interpretado por otros investigadores como el cambio en el estado de oxidación de la cadena polimérica del PEDOT⁺ en detrimento de la conductividad electrónica [44, 100], esto puede implicar un impacto en el grado de dopaje o conjugación a lo largo de la cadena del polímero[97] afectando a la conductividad electrónica; afortunadamente no se ha detectado esta combinación de comportamiento en los experimentos.

La vibración asociada a la deformación del anillo de oxietileno (984 cm⁻¹) y el *stretching* simétrico de C–S–S (700 cm⁻¹) [101] permanecen sin cambios como el PEDOT: PSS prístino y en las muestras de geles. También la banda característica del anión TFSI aparece con una intensidad muy baja a 740 cm⁻¹, el desplazamiento Raman es similar a los DES por lo que puede inferirse que están más “libres” que como sal LiTFSI (**Fig. 4.6a**). Otra posibilidad no encontrada en los experimentos era un desplazamiento a mayores números de onda debido al tamaño de su contraión, es decir, la cadena polimérica del PEDOT⁺. Aunque es importante considerar que algunas referencias señalan que la cantidad de polarones está distribuida con 3

unidades neutras de EDOT (1:3 EDOT⁺: EDOT) [100] por lo que la población de iones con la constante de fuerza modificadas puede ser inferior a la esperada y de ahí que la intensidad sea muy baja.

Las bandas relevantes en el espectro corresponden a vibraciones de *estiramiento* del C=C entre los 1200 y 1600 cm⁻¹ relacionadas con estructura conjugada del polímero. La banda más intensa en 1429 cm⁻¹ ha sido asignada a la C_α=C_{β(sym)} mientras que las señales a los alrededores de: 1259, 1370 y 1490 cm⁻¹ están relacionadas con C_α=C_{β*}, C_β=C_β y C_α=C_{β(asym)} (**Fig. 4.6b, c, d**), así, el cambio en la conjugación de la estructura resonante de benzoide a quinoide podrá ser registrada [102], este tipo de estructuras favorecen conformaciones al polímero en forma de resorte o extendida (lineal), respectivamente. Ambas estructuras están entremezcladas en toda la matriz, pero la conductividad electrónica se verá favorecida en la estructura lineal debido a la formación de regiones cristalinas que favorecen el transporte de carga mediante el apilamiento de cadenas de PEDOT⁺. De esta manera, el incremento de las intensidades del espectro Raman para las señales C_α=C_{β*}, C_β=C_β, C_α=C_{β(sym)} y la disminución en la intensidad de la señal para la del enlace C_α=C_{β(asym)} (**Fig. 4.6b**) puede asociarse a la modificación del estado de conjugación inicial del polímero de benzoide a quinoide, por lo tanto, se espera una mejora en la conductividad electrónica.

Finalmente, se confirma que la incorporación de los diferentes DES promueven en la gelificación, la transición de la estructura benzoide a quinoide (**Fig. 4.6c, d**), debido a la segregación de la cadena polimérica del PEDOT⁺ y del PSS⁻, es aquí donde entra en juego el componente iónico del DES, que podría considerarse en exceso respecto a la cantidad de monómero oxidado (1:3 EDOT⁺:EDOT), este exceso favorece el intercambio entre el anión sulfonato y la especie iónica; por otro lado, el DES funciona como entrecruzante entre las mismas regiones, donde el comportamiento de disolvente de la urea alrededor del conglomerado de polímeros, le confiere propiedades viscoelásticas a la nueva red re-configurada con nuevas interacciones [103]. Entonces es posible esperar que se promueva la conductividad electrónica para los procesos de transferencia de carga del material activo.

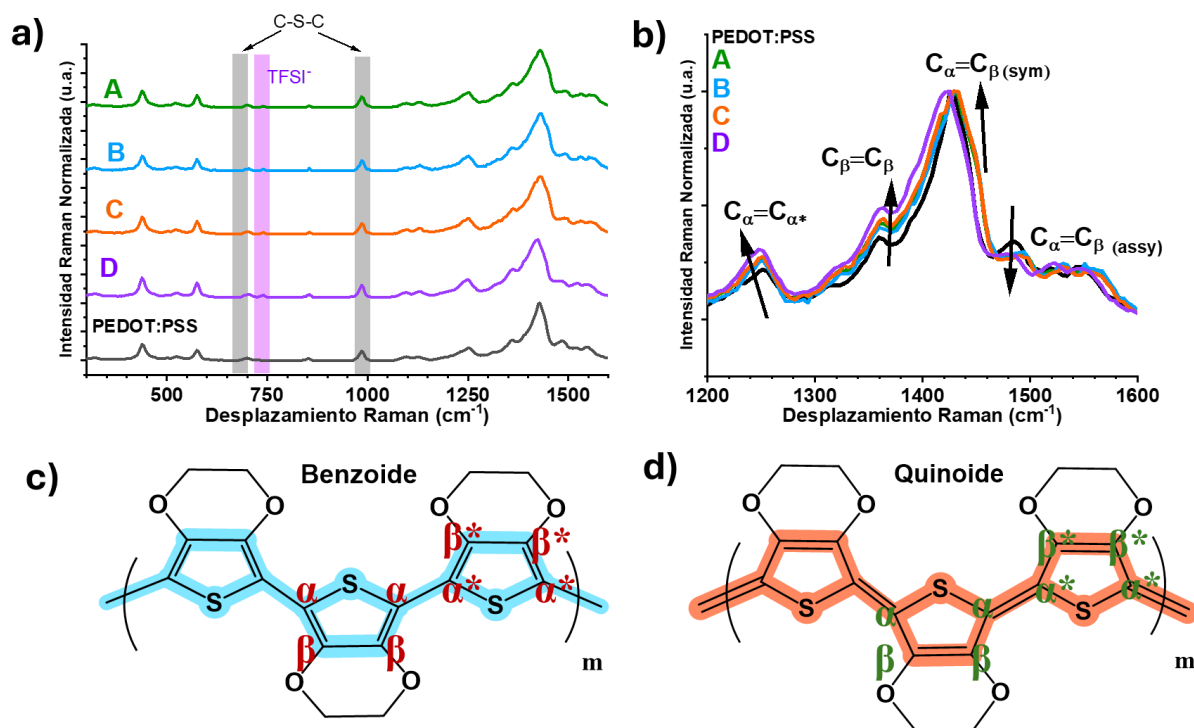


Figura 4.6 Espectro RAMAN de los geles A, B, C, D y PEDOT: PSS en dos regiones **a)** 300-1600 cm^{-1} **b)** 1200-1600 cm^{-1} las flechas indican la tendencia de los desplazamientos Raman con los diferentes geles, así como las vibraciones asignadas en la literatura. Estructuras conjugadas del PEDOT⁺ **c)** benzoide y **d)** quinoide.

4.4.2 Conductividad iónica de los geles

En general la conductividad iónica presenta mejoras en todas las muestras de gel respecto al ensamble de PEDOT:PSS como material referencia (**Fig. 4.7**); esto se debe al dopaje con especies iónicas provenientes del DES (iones litio o colina) y la segregación parcial de cadenas poliméricas de PSS que producen canales de conducción iónica, esto representa un logro ya que la incorporación de gelificantes típicamente generan la disminución de esta propiedad debido a la rigidez estructural aportada por un compuesto iónico como sal o las largas cadenas poliméricas, que además generan impedimento estérico para el movimiento de los iones [38, 39, 40]. La mejora en la conductividad de los geles obtenida en trabajo puede ser atribuida a que el dopante de la *blend* (mezcla) es fluido en lugar de aportar la rigidez de un polímero, permitiendo que el movimiento de los iones conforme aumenta la temperatura sea manera más efectivo, esto ha sido demostrado previamente con otro tipo de DES [45].

La conductividad más alta a 20 °C se obtuvo del gel B con un valor de conductividad $7.41 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ seguido por los geles D, C y A con 4.8×10^{-5} , 1.46×10^{-5} y $1.45 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Esto representa un aumento considerable de al menos diez veces respecto a

PEDOT:PSS sin dopar ($1.81 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Los valores de la pendiente en la regresión lineal de las líneas de la **Figura 4.7** para los geles A, B y D son bastante similares.

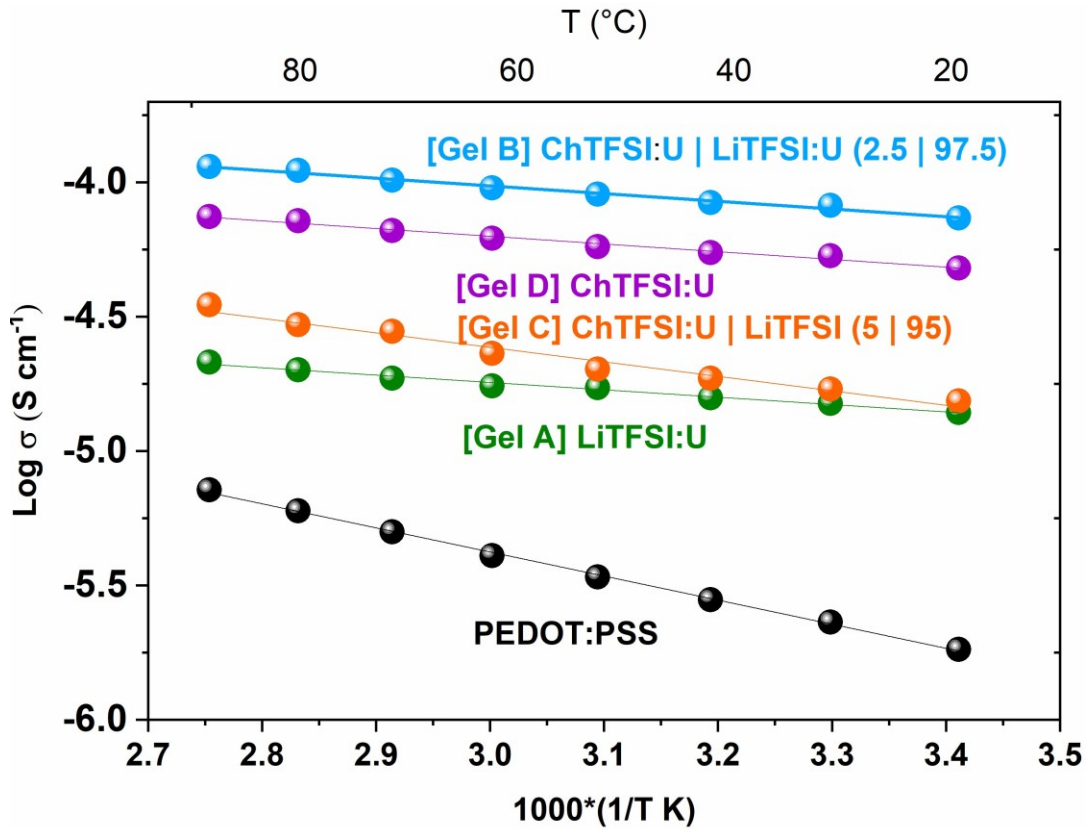


Figura 4.7 Variación de la conductividad iónica con la temperatura en ensambles de celda moneda 2032 bajo la configuración SS|Gel-X (X=A, B, C, D)|SS. Los diferentes geles están indicados en la figura.

4.4.3 Caracterización electroquímica de los geles

A través de la voltamperometría lineal de PEDOT: PSS y los geles se obtiene información relacionada acerca de la actividad redox desde el potencial de circuito abierto hacia los 2.5 V vs. Li^+/Li . Estas pruebas resultaron en una densidad de corriente del orden de magnitud $1 \times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ en todas las muestras de los geles y la muestra blanco con PEDT:PSS no muestra una contribución importante a la densidad de corriente en la venta de potencial (**Fig. 4.8a**). Por otro lado, la voltamperometría cíclica (**Fig. 4.8b**) de los geles muestra una señal principalmente capacitiva, originada únicamente por la interfase electrodo-electrolito. No se aprecian señales de oxidación-reducción indicando que los geles en ese intervalo de potencial en donde se

desempeña el sistema Li-S, no presentan una contribución farádica al sistema. Por lo anterior, la contribución de los geles al sistema puede ser considerada despreciable.

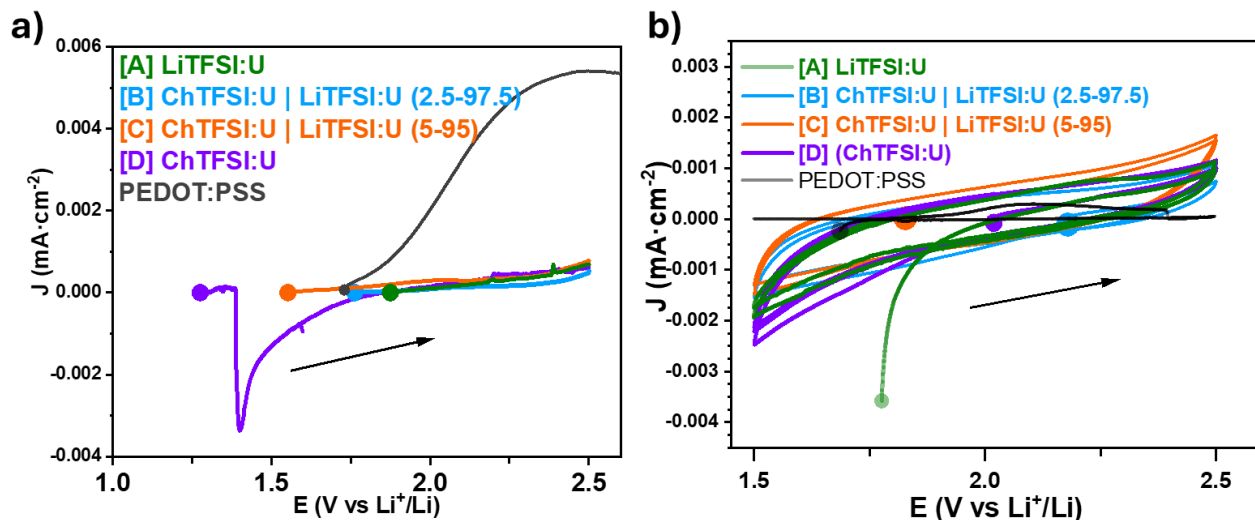


Figura 4.8 Estudio voltamperométrico exploratorio de los geles A, B, C, D y PEDOT: PSS prístino bajo la configuración de celda Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || celgard || Gel-X (X=A, B, C, D)| SS, **a)** prueba de voltamperometría lineal a 1 mV·s⁻¹ **b)** primer y segundo ciclo de voltamperometría cíclica a 2 mV·s⁻¹. Los puntos más grandes representan el valor de potencial de circuito abierto. El barrido es en dirección a potenciales mayores indicado por la flecha.

Los resultados obtenidos a partir de las pruebas electroquímicas para evaluar la estabilidad de la ventana electroquímica, así como la mejora en la conductividad iónica de los geles, sugieren que son aptos para integrar material activo y su utilización en un ensamble de celda completa para la evaluación cronopotenciométrica.

4.5 Desempeño electroquímico de los geles como aglutinantes en celdas Li-S

4.5.1 Pruebas de concepto

En un primer acercamiento se realizaron ensambles con cátodos con una cantidad de azufre cercana a 0.5 mg·cm⁻², una relación de electrolito/azufre 15 μL·mg_(S)⁻¹ en celdas tipo combi. Durante la prueba de seguimiento de potencial de circuito abierto (OCP) no se detectaron fluctuaciones importantes (**Fig. 4.9a**), aunque el potencial obtenido ~2.5V vs. Li⁺/Li no es el valor obtenido típicamente para el sistema Li-S (~2.35 V vs. Li⁺/Li o inferior) esto es un indicio que el ensamble no está favoreciendo la formación de polisulfuros, es decir la reducción espontánea de azufre elemental, como ocurre con los aglomerantes que se utilizan típicamente. Por otro lado, en la curva de descarga, se registró un sobrepotencial atípico en el que no hay contribución asociada los polisulfuros de cadena larga (Li₂S_x, x=6 – 4) meseta en 2.3 V vs.

Li^+/Li , sólo se registra una única meseta cercana a 2.1 V vs. Li^+/Li asociada a la reducción de los polisulfuros de cadena corta (Li_2S_x , $x=4-1$) (**Fig. 4.9b**). En una celda con electrolito líquido no es normal tener este tipo de respuesta electroquímica, dichas características corresponden a una transición cuasi-sólida [104], además, la capacidad obtenida de descarga (reducción) es de tan sólo $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ lo que deja en evidencia una pésima utilización de material activo. Adicionalmente, durante el proceso de carga (oxidación) el ensamble dejó de funcionar. Finalmente, en la prueba *post-mortem* después de la carga (**Fig. 4.9c**) no hubo evidencias visuales de la formación de polisulfuros. Estas pruebas se repitieron 2 veces con resultados similares.

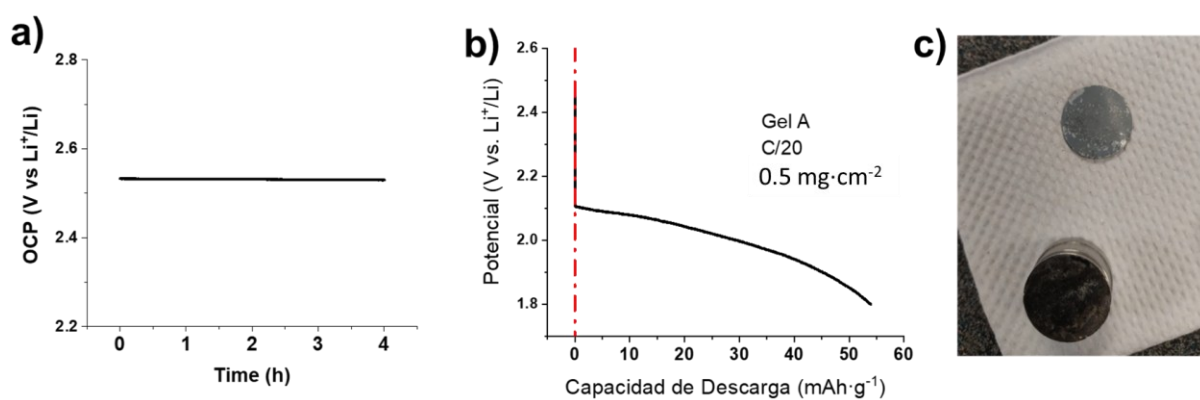


Figura 4.9 Prueba de concepto para ensamble celda con material activo Li | 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO_3 || celgard || Gel-X ($X=A, D$): KB-S_8 :CSP (1:8:1), **a)** Variación del potencial de circuito abierto **b)** Curva cronopotenciométrica a C/20, la línea negra es el perfil de descarga y la línea roja el perfil de carga. **c)** Imagen del desensamble de la celda, el separador (parte superior)

En este punto de la investigación se plantean dos hipótesis sobre las fallas que pudieran estar afectando al sistema: **1)** las condiciones de mezclado de la tinta o slurry en medio acuoso a través de la dispersión de PEDOT: PSS resulta ineficiente debido a la alta polaridad del agua y la baja del azufre, carbón Ketjen Black y super C-45 en la cual se suma un efecto de decantación durante el secado debido a una baja estabilidad de la dispersión. **2)** que exista una reacción química y/o electroquímica de algún componente dentro del ensamblaje que no haya sido revelada por experimentos previos.

Como siguiente estrategia para mejorar el comportamiento electroquímico se replantearon los procedimientos que se habían utilizado hasta el momento, analizando así las probables causas del mal funcionamiento de los ensambles. El primero de ellos es la preparación de la tinta, pues

al dispersar los componentes no polares (KB-S₈, CSP) en medio acuoso (proveniente de la solución comercial PEDOT:PSS) y además siendo un volumen tan grande (1 mL), no se alcanza una consistencia adecuada ni una suspensión estable que permita un secado en el que se mantenga la homogeneidad de los componentes. Por lo anterior, se secó el PEDOT:PSS a 50 °C para evitar la descomposición térmica y dispersarlo nuevamente en un disolvente que fuese compatible con el resto de los componentes, para lo cual se recurrió a dimetilsulfóxido (DMSO), pues los metilos que incorpora la molécula en su estructura (**Fig. 4.10.a**) son capaces de interactuar con los materiales grafiticos y composite KB-S, mientras que la parte de sulfóxido le confiere compatibilidad con las diferentes composiciones de los DES (mayormente polares). Además, esta dispersión favorece la conductividad iónica y electrónica del *blend*, pues estudios sugieren que la solvatación de las cadenas poliméricas se ve favorecida con el DMSO, provocando arreglos estructurales con regiones altamente conductoras de PEDOT⁺ [105, 106].

El procedimiento de dispersión se realizó alternando procesos de baño ultrasónico y agitación magnética a 500 rpm (**Fig. 4.10**). Esta nueva suspensión se preparó a una mayor concentración (2% masa: volumen) mejorando la consistencia para una buena deposición y secado de las mismas.

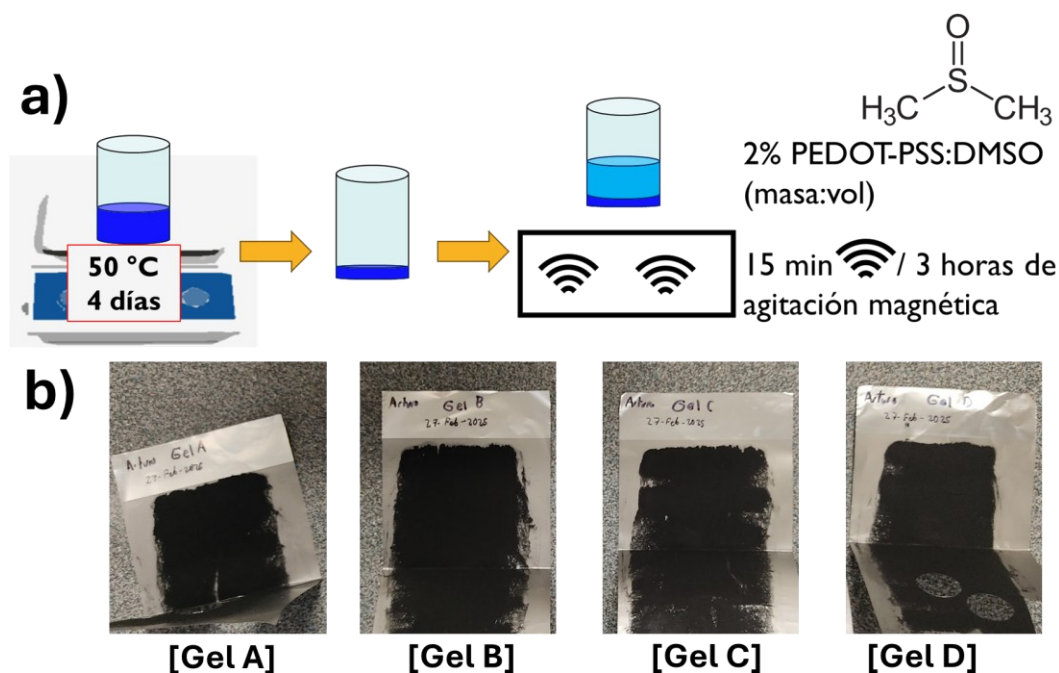


Figura 4.10 a) Diagrama de flujo empleado para intercambiar la dispersión PEDOT:PSS de disolvente acuoso a orgánico. **b)** Fotografías de los depósitos a usarse como electrodos en los ensambles.

Con esta nueva formulación de suspensión PEDOT:PSS-DMSO se prepararon tintas con la composición 80: 10 : 10 (masa) KB-S : CSP : Gel-X (X= A, B, C o D) con agitación magnética lo que permite una buena integración de los materiales para obtener una consistencia más viscosa en las tintas, lo que resulta en depósitos visualmente homogéneos después de secar a 80 °C en condiciones de vacío (**Fig. 4.10b**).

Las celdas fueron activadas durante un ciclo a C/20, posteriormente se les realizó una prueba de C-rate para evaluar su comportamiento a diferentes corrientes. En estos ensambles se obtuvo una mejora en los perfiles de carga y descarga pues se obtuvo una respuesta de transformación “sólida-líquida-sólida” respecto a las primeras pruebas de concepto, además de poder terminar la prueba de C-rate por completo sin fallas abruptas. Cualitativamente se encuentran las dos mesetas típicas de la conversión de polisulfuros de cadena larga ($\sim 2.3\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$) y de cadena corta ($\sim 2.1\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$) esto es atribuido a la mejor integración del material con el nuevo modo de preparación en disolvente DMSO. Por otro lado, al comparar las celdas ensambladas con ambos geles, el gel A y D presentaron en su primer ciclo a C/5, las capacidades de descarga 340 y 579 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, donde el gel D obtuvo una mayor y mejor retención de capacidad durante la prueba de C-rate, pero una eficiencia coulombica inferior respecto al gel A, esto se muestra en las curvas de carga descarga, como una única meseta asociada a la conversión de polisulfuros de cadena corta a larga, por lo que de manera cualitativa se propone que no hay una buena reconversión de Li_2S (**Fig. 4.11 a-c**). A pesar de que los ensambles lograron terminar la prueba, las capacidades son inferiores con respecto a resultados reportados tanto en la literatura, así como, en otros trabajos dentro del mismo laboratorio.

Al realizar un tratamiento de datos de la diferencial de las curvas de descarga para obtener los dQ/dV (**Fig. 4.11d-f**) En ambos geles, el proceso O_2 asociado a la reconversión de Li_2S (**Fig. 4.11d, e**) está en una proporción inferior al proceso O_1 , típicamente el proceso O_2 presenta una mayor intensidad que el proceso O_1 (**Fig. 4.11e**). Esto confirma que no hay una reconversión adecuada de Li_2S a Li_2S_x ($x=1-4$) la cual puede ser explicada por pérdida de contacto electrónico mediante la forma en la que se deposita el Li_2S sobre la interfase, esto está relacionado por el potencial necesario para la reconversión que da origen a una intensidad mayor en el proceso O_1 . Como resultado, el proceso de redisolución Li_2S a polisulfuros de cadena corta tiene una polarización de $\Delta V = 130$ y 90 mV para el gel A y D, respectivamente.

La causa de este comportamiento podría asociarse a los siguientes procesos: 1) tanto la deposición como la redisolución de Li_2S no esté ocurriendo de manera efectiva, y 2) el poco Li_2S que se deposita no tiene un buen contacto interfacial debido a la baja cantidad de electrolito. Para el primer caso, puede ocurrir que algún componente de los geles esté reaccionando química o electroquímicamente afectando a los procesos redox del azufre. Para el segundo caso, es necesario aumentar la cantidad de electrolito para humectar de manera adecuada el electrodo y que existan sitios de deposición de Li_2S disponibles para mejorar las capacidades de descarga alcanzadas.

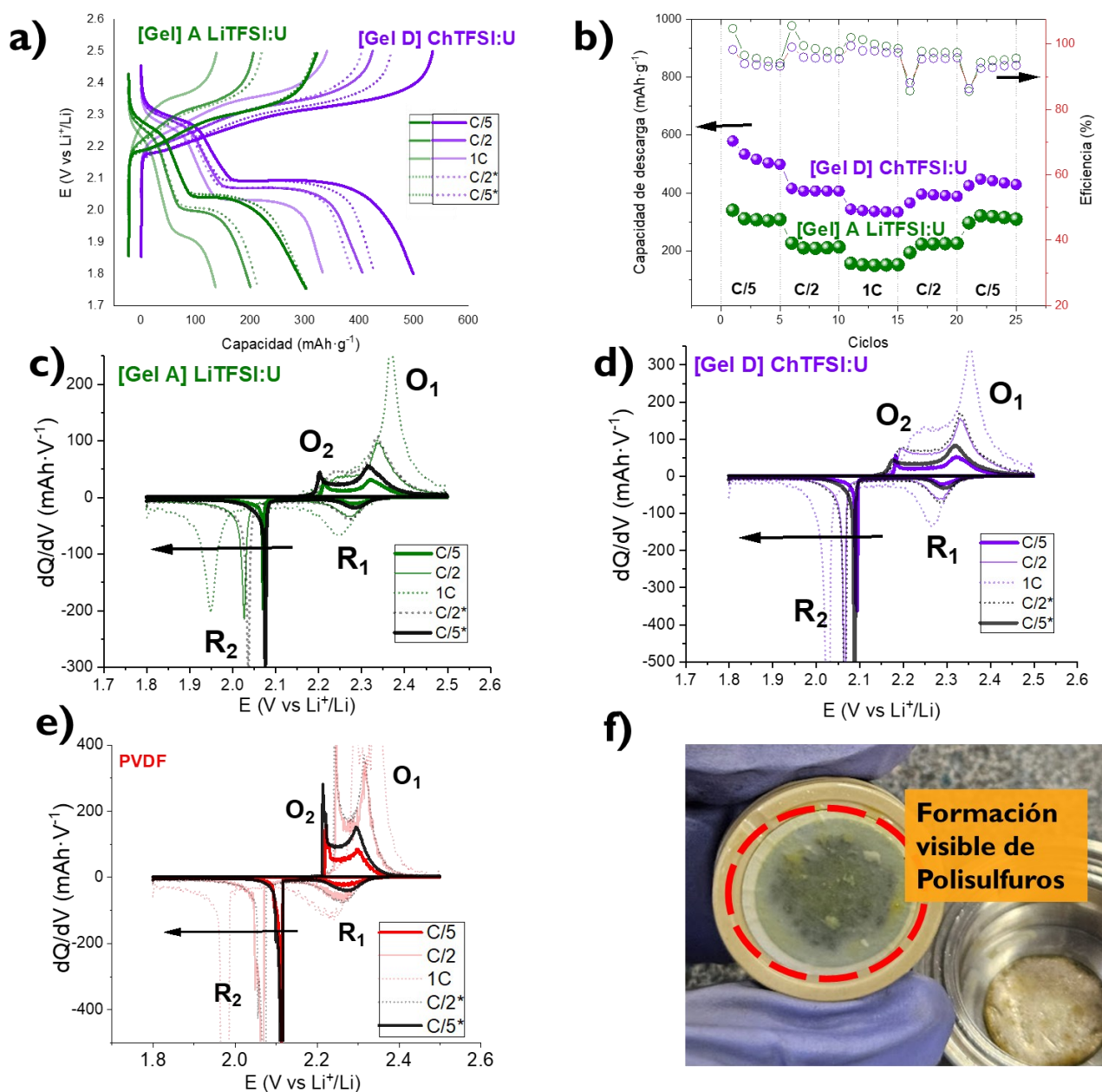


Figura 4.11 Prueba de C-rate de celdas con material activo Li| 1 M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || celgard || KB-S₈ : CSP : Gel-X (X=A, D) (8:1:1). Resultados generales de la prueba de C-rate considerando 1672 mA·g⁻¹ como 1C **a)** perfiles de carga descarga **b)** descarga y eficiencia coulombica. Gráficas dQ/dV del ciclo anterior al cambio de corriente a diferentes velocidades **c)** Gel A, **d)** Gel D, **e)** PVDF; Los procesos de oxidación están indicados como O₁ y O₂ mientras que los de reducción están indicados como R₁ y R₂, la flecha indica el sentido inicial en el que se evaluó la celda. **f)** Imagen representativa post mortem de la celdas con aglutinantes gel indicando en círculo la formación de polisulfuros.

Como primer acercamiento para responder a la pregunta de si ocurre una reacción química y/o electroquímica de algún componente dentro del ensamblaje que no haya sido revelada por

experimentos previos, se prepararon electrodos únicamente con CSP en proporción 1:1 (masa) y se nombraron como “*Urea: CSP*” y “*PEDOT:PSS:CSP*”. El estudio en este caso se llevó a cabo con una especie soluble de polisulfuros, como especie electroactiva, en una solución con una concentración nominal de $1M Li_2S_6 - 1M LiTFSI$, en $DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 \% m LiNO_3$. Se empleó voltamperometría cíclica en una ventana de -1.0 a 1.0 V a una velocidad de barrido $0.1 mV \cdot s^{-1}$, en sentido de la reducción en ensambles simétricos $CSP:X || 1M Li_2S_6 - 1M LiTFSI DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 \% m LiNO_3 || CSP:X$ donde $X= Urea$ o $PEDOT:PSS$.

Para el caso de la celda simétrica con PEDOT:PSS aparecen los dos procesos de oxidación-reducción (O_{1-2} , R_{1-2} , respectivamente) asociados únicamente a la conversión de especies solubles de polisulfuros (**Fig. 4.12a**), sin ningún proceso adicional, esto era de esperar puesto que este polímero ha sido utilizado y reportado en la literatura para el sistema Li-S con contribución farádica despreciable del polímero [107]. En el caso de la celda con Urea y cátolito (**Fig. 4.12b**) es identificable una degradación considerable pues el aumento en la densidad de corriente es de un orden de magnitud superior a la celda con PEDOT:PSS. Adicionalmente, se ensambló otra celda con Urea y electrolito (DOL:DME sin polisulfuros) (**Fig. 4.12c**) en la cual la densidad de corriente es despreciable si se le compara contra las celdas con cátolito, observándose solo la contribución capacitiva del CSP. Esta serie de experimentos confirman la degradación electroquímica de la urea con especies de polisulfuros pues la curva Corriente-Potencial obedece a la ley de Ohm y si se compara la densidad de corriente con los otros experimentos mencionados, es considerablemente alta respecto a estos (**Fig. 4.12d**).

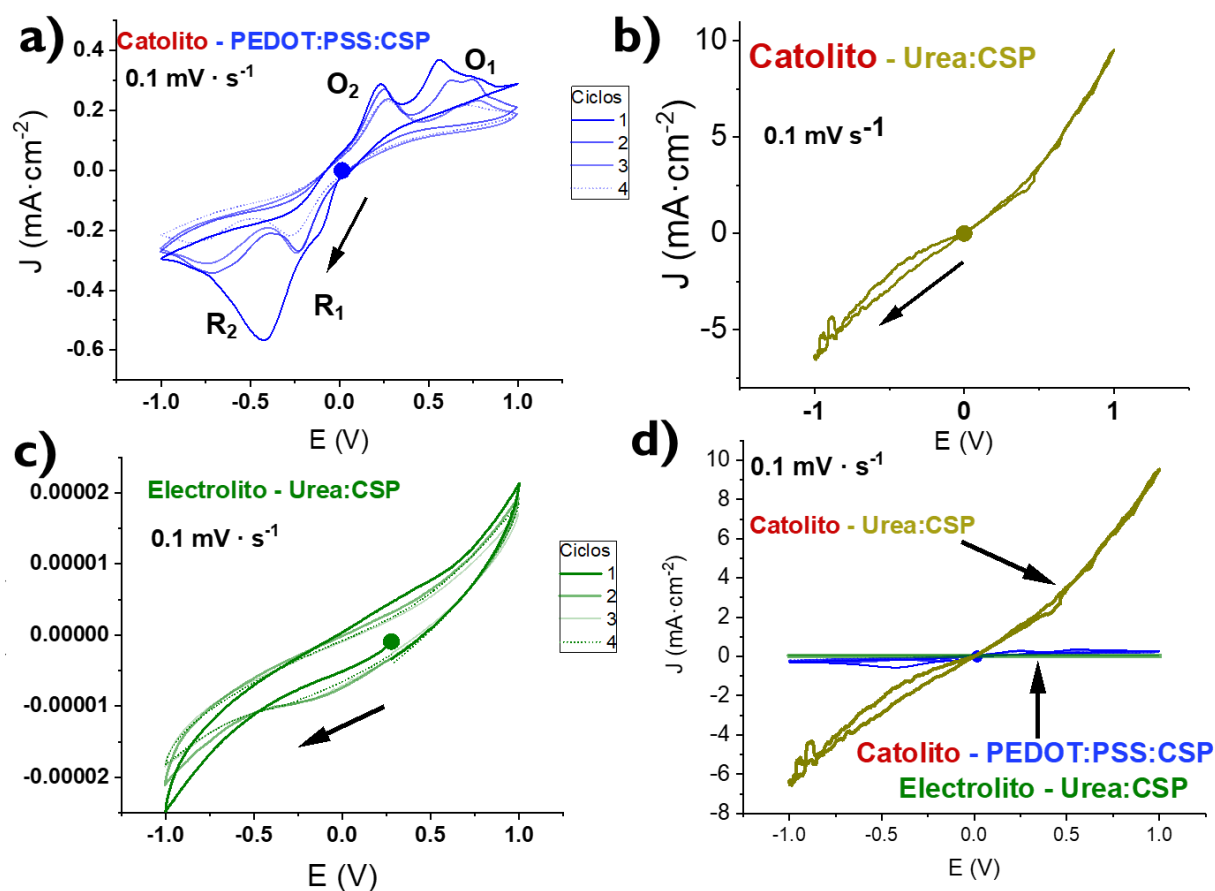


Figura 4.12 Voltamperogramas de celdas simétricas con católito Li || 1M Li₂S₆ – 1M LiTFSI DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || CSP:X donde X= **a)** PEDOT:PSS **b)** CSP: Urea; Celda únicamente con electrolito bajo la configuración **c)** CSP: Urea || 1M LiTFSI DOL: DME, 1:1 v/v) + 1 % m LiNO₃ || CSP: Urea **d)** comparativa de la respuesta en corriente de pruebas con catolito y sin catolito. Todas las celdas fueron cicladas de -1.0 a 1.0V con una velocidad de barrido 0.1 mV·s⁻¹ en dirección de reducción. El potencial de circuito abierto está indicado con un punto más grande en cada gráfica.

Con estos resultados se ha revisado la literatura para encontrar algún sistema análogo para explicar la reacción de la urea, su similitud estructural con carbonatos utilizados en electrolitos para baterías de intercalación es alto, y éstos están restringidos para el sistema Li-S pues pueden formar tiocarbamatos a través de adición nucleofílica (**Fig. 4.13**) del polisulfuro sobre el carbono del grupo carbonilo, cuya densidad electrónica está deslocalizada y representa un átomo con carga parcial positiva, δ^+ [108]. Además, los autores concluyen que estos subproductos están favorecidos con polisulfuros de cadena larga impidiendo su conversión a polisulfuros de cadena corta, por ende, habrá menos deposición de Li₂S, esto ayuda a explicar

el comportamiento de los dQ/dV sobre el proceso O_1 y su baja proporción respecto al proceso O_2 (**Fig 4.12c,d**).

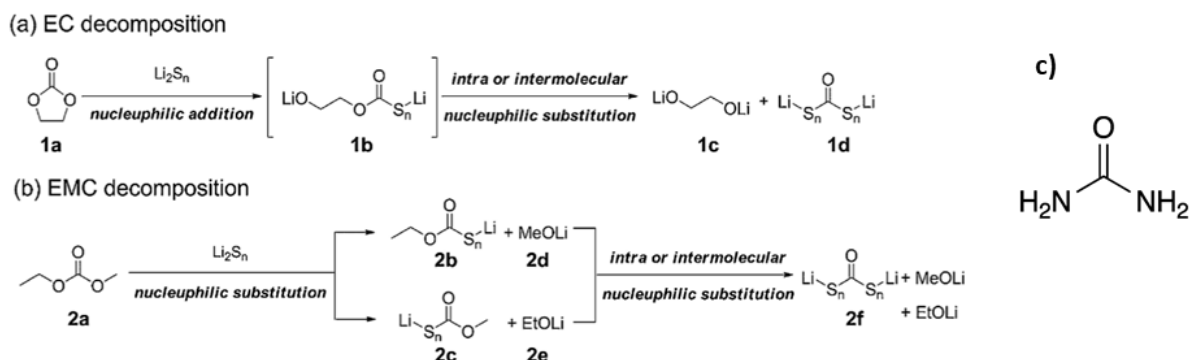


Figura 4.13 Propuestas de rutas de descomposición de electrolitos a base de disolventes carbonatos **a)** descomposición de etilencarbonato (EC) vía adición nucleofílica **b)** descomposición de etilmetil carbonato por sustitución nucleofílica; esquema tomado de [108] **c)** Estructura de la urea.

4.5.2 De la identificación a la acción: Reconfiguración de parámetros experimentales

En la sección anterior se identificaron retos asociados a la pérdida de material activo por la reacción entre la urea con polisulfuros de cadena larga y el electrolito, soportadas con evidencias de una baja producción de polisulfuros durante los experimentos *post-mortem* y una baja capacidad de descarga del tipo *cuasi-sólido* obtenida con una relación de electrolito-azufre (E/S) $15 \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. Así se tomó la decisión de incrementar la relación E/S a $40 \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ con el objetivo de obtener una respuesta de conversión electroquímica *Sólido-líquido-sólido* por las ventajas que esto conlleva, como una mejor utilización de material activo favoreciendo la formación de especies electroactivas. Además, el promover el *efecto shuttle* también puede ayudar a evitar el agotamiento prematuro de las especies electroactivas en la interfase, debido a su degradación. Es decir, se están modificando las condiciones experimentales para regular el *efecto shuttle* y utilizarlo a favor del aglutinante propuesto aún con la degradación que se detectó en la **Fig. 4.12b**.

El monitoreo de potencial de circuito abierto (OCP) durante 6 horas registró de manera particular, un comportamiento casi constante (**Fig. 4.14a**). Además, se registró que los OCP aproximados de los geles fueron: $D > A > B > C$ con $2.37 > 2.36 > 2.34 > 2.28 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, respectivamente, lo cual indica diferencias en la manera que el electrolito humecta los electrodos y cómo se promueve/inhíbe la reducción espontánea de azufre. En particular para

el cátodo compuesto con el gel C, el OCP experimenta una caída dramática por debajo de 2.30 V *vs.* Li⁺/Li, indicando que se favorece la reducción espontánea de azufre elemental, comportamiento que podría ser benéfico ya que, en experimentos previos, se inhibía su formación.

El caso contrario se encuentra en las celdas con los geles A y D, cuyo OCP tienen un valor superior a 2.35 V *vs.* Li⁺/Li indicando que la autodescarga es menor, pero esto también sugiere dificultad para la reducción del azufre. Adicionalmente la celda con gel A registró fluctuaciones inferiores a 1 mV·h⁻¹ antes de la primera hora de reposo sugiriendo que el sistema se humectó discretamente, dejando en evidencia que el pseudo equilibrio no favorece tanto la formación de polisulfuros como lo hace la celda con el Gel C.

El caso intermedio es la celda con Gel B, cuyo valor de OCP está alrededor de ~2.34 V *vs.* Li⁺/Li por lo que la reducción espontánea del azufre se encuentra en un valor intermedio respecto al resto de las celdas, así el compromiso de la regulación del *efecto shuttle* de la celda está favorecido (**Fig. 4.14a**).

Posterior al periodo de OCP, las celdas fueron activadas durante dos ciclos a C/20 los cuales se descartaron para su análisis por su alta pérdida de capacidad. Inmediatamente después, se les realizó una prueba de C-rate para evaluar su comportamiento a diferentes corrientes (**Fig. 4.14b**). Las capacidades de descarga iniciales obtenidas a C/5 fueron 510, 811, 519 y 579 mAh·g⁻¹ para los geles A, B, C y D respectivamente; mientras que al final de la prueba se obtuvieron 456, 702, 530 y 429 mAh·g⁻¹ a C/5 para los geles A, B, C y D respectivamente. El comportamiento de todas las celdas a los cambios de corriente hasta 1C no generaron pérdidas excesivas en la capacidad de descarga, pues la conductividad iónica de los geles se encuentra en valores relativamente aceptables.

Es notable la relación del comportamiento inicial de las celdas en la prueba de C-rate y su respectiva curva de OCP, pues las celdas que obtuvieron el OCP más alto (Gel A y D) obtuvieron las capacidades de descarga inicial más bajas, lo que confirma una reducción espontánea de azufre inferior (también interpretable como bajo *efecto shuttle* o baja autodescarga). Resulta de interés que los geles preparados con un único DES, son los que obtienen la capacidad de descarga inferior en el sistema de estudio.

En el caso de la celda con gel C, el OCP indica la mayor autodescarga hasta $\sim 2.28\text{V}$ vs. Li^+/Li por lo que la reducción de azufre está asegurada; adicionalmente, la celda muestra una tendencia de recuperación de capacidad de descarga durante la prueba a C/5, la cual puede ser atribuida a la activación de sitios de anclaje de polisulfuros promovida por el intercambio iónico entre la Colina-TFSI y los polisulfuros litiados. Por otra parte, la autodescarga de la celda Gel C tiene efectos negativos sobre la eficiencia coulombica. pues presentó valores cercanos al 90% de eficiencia durante la prueba de C-rate, esto se asocia a la pérdida inicial de material activo.

Por último, la celda con el Gel B que obtuvo el OCP intermedio entre el resto de las celdas ($\sim 2.34\text{V}$ vs. Li^+/Li), presentó la mayor capacidad de descarga inicial $811\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y mantuvo valores altos aún después de la prueba de C-rate, lo que es un indicativo de un buen equilibrio entre la autodescarga inicial y la retención de polisulfuros en ciclos posteriores.

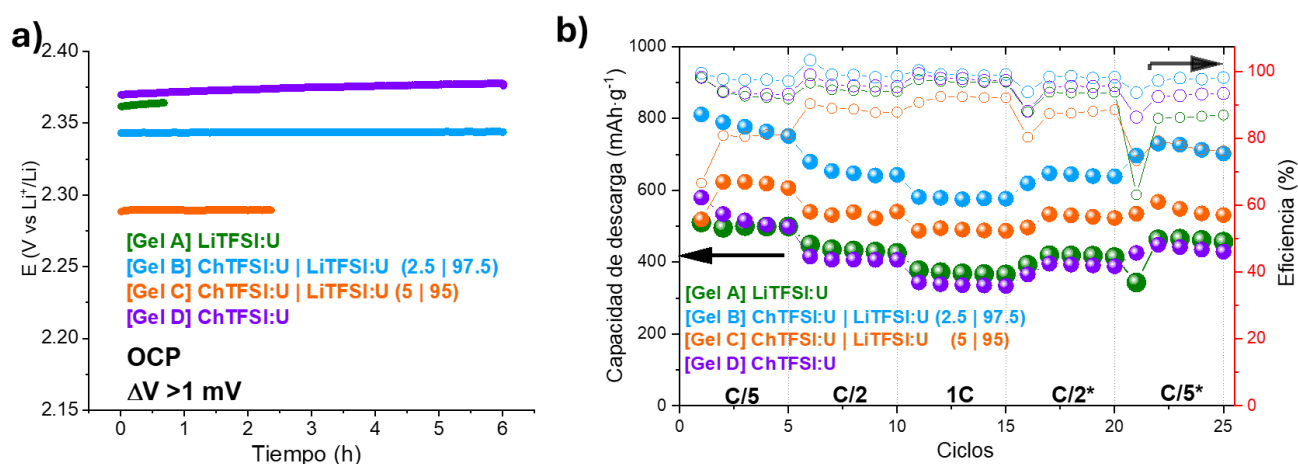


Figura 4.14 Celdas con material activo $\text{Li} | 1\text{M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v)} + 1\% \text{ m LiNO}_3 || \text{celgard} || \text{Gel-X (X=A o D) :KB-S}_8\text{:CSP (1:8:1)}$ ensambladas con densidades de azufre cercanas a $0.5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y con una relación $\text{E/S} = 40\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$. **a)** Curvas de Potencial de Circuito Abierto (OCP) **b)** Capacidades de descarga bajo la prueba de C-rate, las velocidades se muestran en la figura considerando $1672\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ como 1C.

Los perfiles de carga y descarga del C-rate corresponden a lo típicamente reportado en el sistema Li-S con dos mesetas; la primera en $\sim 2.3\text{V}$ vs. Li^+/Li que está relacionada con polisulfuros de cadena larga, y la segunda meseta en $\sim 2.1\text{V}$ vs. Li^+/Li relacionada con polisulfuros de cadena corta. Al cambiar la corriente ($\text{C/5} \rightarrow \text{C/2} \rightarrow 1\text{C}$), la polarización de los procesos de carga-descarga cambian de manera particular por lo que es necesario obtener la

diferencial de las curvas. Al obtener los dQ/dV (**Fig. 4.15b,d,f**) se identificó el proceso de deposición (R_2) y la polarización en el proceso de redisolución de Li_2S (proceso $R_2 \rightarrow O_2$).

La deposición de Li_2S (proceso R_2) está favorecida para todos los geles; sin embargo, parte de este material queda inutilizado debido a una baja reconversión (intensidad del proceso O_2) para los geles A, C y D. Ocurren cambios en las proporciones típicamente reportadas para los procesos de oxidación por lo que es necesario calcular la polarización entre estos procesos, dando como resultado los valores de ΔV de la siguiente **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4 Valores de polarización de la celda calculados con las gráficas dQ/dV para el proceso de redisolución de Li_2S .

Gel	$\Delta V, Li_2S \rightarrow Li_2S_{x \ x=2-4}$ (mV)		
	C/5	C/2	1C
A	62	120	201
B	100	300	310
C	64	140	130
D	88	119	212

De acuerdo con la tabla 4.3, la celda con gel B tiene una mayor polarización respecto al resto de las celdas, mientras que el gel C es la que menor polarización en los perfiles de carga-descarga. Para las celdas con Gel A y D, los valores son cercanos.

Aunque los valores de ΔV sean menores en los geles A, C y D (**Fig. 4.15b,d,f**) la redisolución de Li_2S (intensidad del proceso O_2) está en una proporción inferior al proceso de formación de polisulfuros de cadena larga (proceso O_1). Esto puede ser indicativo de dos cosas: **1)** que la redisolución de Li_2S es poco exitosa y/o **2)** que el proceso requiere un sobrepotencial (η) cercano a su respectivo proceso O_1 .

En el caso de la celda con Gel B, a velocidades C/5 el proceso O_2 de redisolución de Li_2S a polisulfuros puede ocurrir a ~ 2.2 V vs. Li^+/Li con una contribución farádica mayor, lo cual implica una mejor reconversión de Li_2S . Sin embargo, a velocidades más altas como C/2 y 1C (**Fig. 4.15d,f**) el sistema se polariza más y la intensidad del proceso O_1 aumenta considerablemente por lo que se podría explicar de la misma manera que con el resto de los ensambles. Aunque la polarización del gel B presente valores tan altos para la reconversión como $\Delta V = 310$ mV y esto pudiera considerarse negativo, es notable que a la reconversión de Li_2S es mayor a cualquier velocidad.

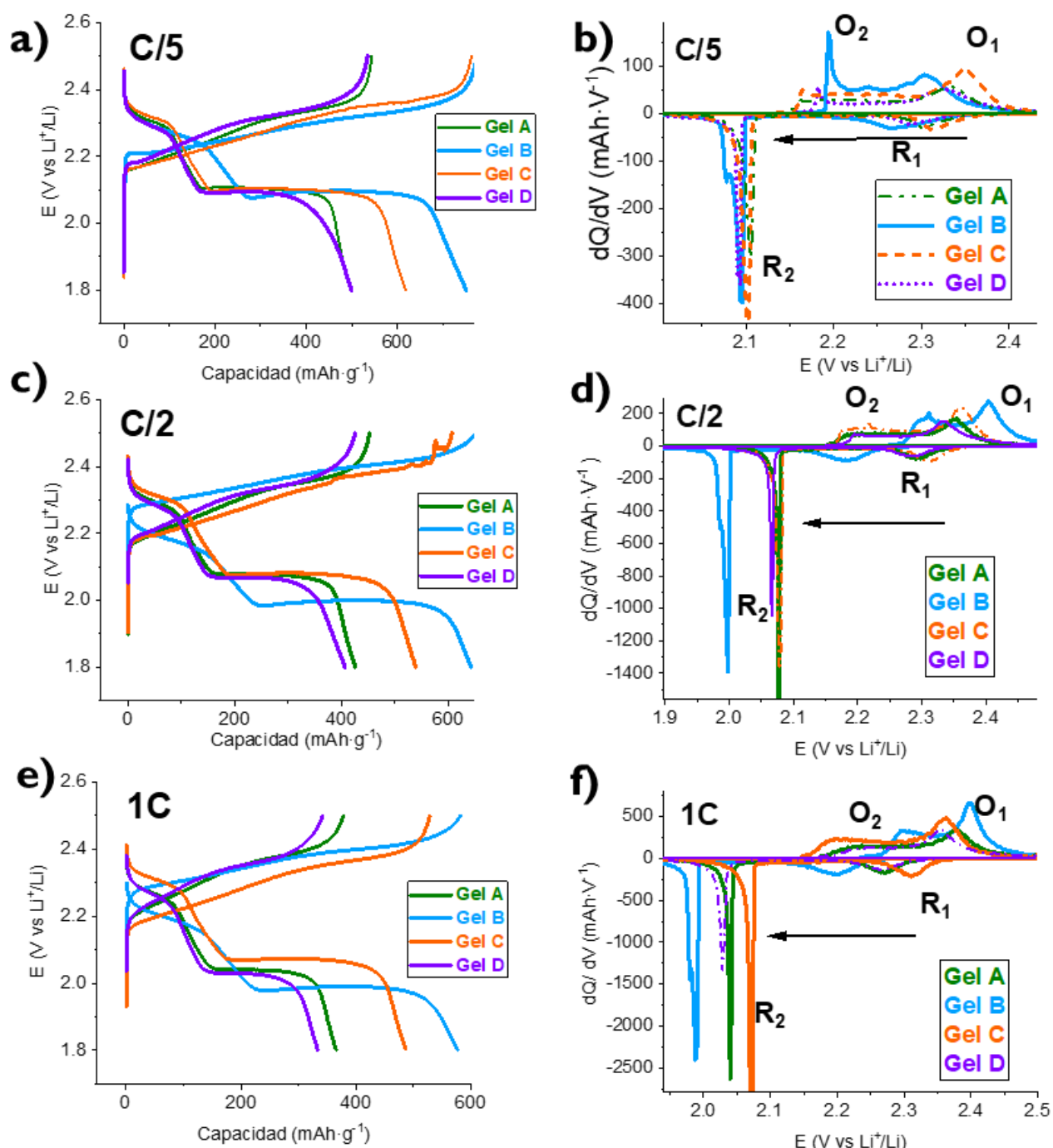


Figura 4.15 Celdas con material activo $\text{Li} | 1 \text{ M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v)} + 1 \% \text{ m LiNO}_3 || \text{celgard} || \text{Gel-X (X=A - D):KB-S}_8\text{:CSP (1:8:1)}$, ensambladas con densidades de azufre cercanas a $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ y con una relación $E/S = 40 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. Perfiles de carga descarga de los geles en pruebas de C-rate a) C/5, c) C/2 e) 1C. Gráficas dQ/dV b) C/5, d) C/2, f) 1C; Los procesos de oxidación están indicados como O_1 y O_2 mientras que los de reducción están indicados como R_1 y R_2 , la flecha indica el sentido inicial en el que se evaluó la celda.

Finalmente, las celdas utilizadas en la prueba de C-rate se dejaron sin ninguna perturbación durante 3 días para después ser sometidas a 500 ciclos a C/2, ya que a esta velocidad los perfiles de dQ/dV mostraron una polarización de las celdas no tan pronunciada. Al ciclo 1 el gel B (**Fig. 4.16a,c**) mostró la mayor capacidad de descarga con $561 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y la capacidad a los 500 ciclos es de $392 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, representando una pérdida del 30% de su capacidad inicial (0.06% de pérdida por ciclo).

El peor resultado fue el del gel A (**Fig. 4.16a,b**) con $336 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidad inicial y $220 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidad final, que representa una pérdida del 34%. El gel C y D obtuvieron 438 y $404 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, ambas celdas tienen tendencias similares en cuanto a pérdida de capacidad hasta llegar a los 300 ciclos, donde el ensamble con gel D (**Fig. 4.16a,e**) termina la prueba debido a la pérdida total de su capacidad de descarga. El gel C (**Fig. 4.16a,d**) termina la prueba con $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, que representa una pérdida del 36%.

Los resultados son congruentes con las pruebas anteriores y todas las celdas tienen una pérdida de capacidad superior al 30% asociada a la descomposición de los polisulfuros con la urea.

En los perfiles hay diferencias notables pues las celdas con Gel A, C y D tienen una contribución a la descarga asociada a la meseta de polisulfuros de cadena larga bastante pequeña (rondando los $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), por lo que se propone que en esta región es donde mayormente ocurre la degradación de especies electroactivas. Por otro lado el Gel B obtiene casi el doble de capacidad en esta meseta, incrementando la capacidad total durante la prueba, mejorando así el desempeño.

Por último, cabe mencionar algunos trabajos reportados en la literatura (**Tabla 4.5**) donde se ha implementado previamente la *blend* PEDOT:PSS o simplemente el PEDOT. Estos resultados son difíciles de comparar dadas las diferencias sustanciales en su implementación como recubrimientos o huésped de azufre, además de las diferencias con los materiales de aditivos gráficos y las condiciones de ciclado. Sin embargo, la principal desventaja que tiene la propuesta de este trabajo respecto a la literatura está relacionada a la degradación de los polisulfuros con la urea, resultando así en una oportunidad de mejora en futuros trabajos.

Tabla 4.5 Algunos de los trabajos relacionados a PEDOT o PEDOT:PSS reportados en la literatura.

Uso de PEDOT:PSS	Material Activo	Ciclos	Proporción S/C/aglutinante	Ventana de potencial (V vs. Li ⁺ /Li)	E/S (μL mg ⁻¹)	Capacidad de descarga inicial y final (mA hg ⁻¹)	Ref.
Huésped de azufre	(99% S ₈ , 1% PEDOT:PSS)	50	Composite, Negro de Acetileno, PVDF (60:20:20)	1.0 a 3.0	No reportado	~950 - 565.7 (C/5)	109
Aglutinante en Gel (con Mg ²⁺)	Nanopartícula S ₈ (NPS)	250	NPS, Carbón Super P, PEDOT-PSS+Mg ²⁺ (70:20:10)	1.7 a 2.8	No proporcional 50 μL por celda	1097 – 807 (C/2)	107
Aglutinante	Ketjen Black y S ₈ (2:3)	80	KB- S ₈ , Carbón negro de acetileno, PEDOT-PSS (70:20:10)	1.7 a 3.0	No reportado	1121 - 833	110
Recubrimiento material activo	CMK-3, Azufre, (1:1) PEDOT:PSS (0.08% masa)	150	CMK-3-S-PEDOT:PSS (1:1:0.08) No aditivo aglutinante ni Carbón	1.7 a 2.6	No Reportado	1140 – 600 (C/5)	111
Recubrimiento material activo	PEDOT-S nanoesferas (nSP)	500	nSP:Super P Carbón Black: PVDF (70:20:10)	1.5 a 2.6	No proporcional 20 μL por celda	1165 - 780 (C/2)	112
Aglutinante en gel	KB- S ₈ 1:3	500	KB-S ₈ :GelB:CSP (80:10:10) GelB= PEDOT:PSS+ DES B	1.8 a 2.5	40 μL·mg ⁻¹	561 - 392 (C/2)	Este trabajo

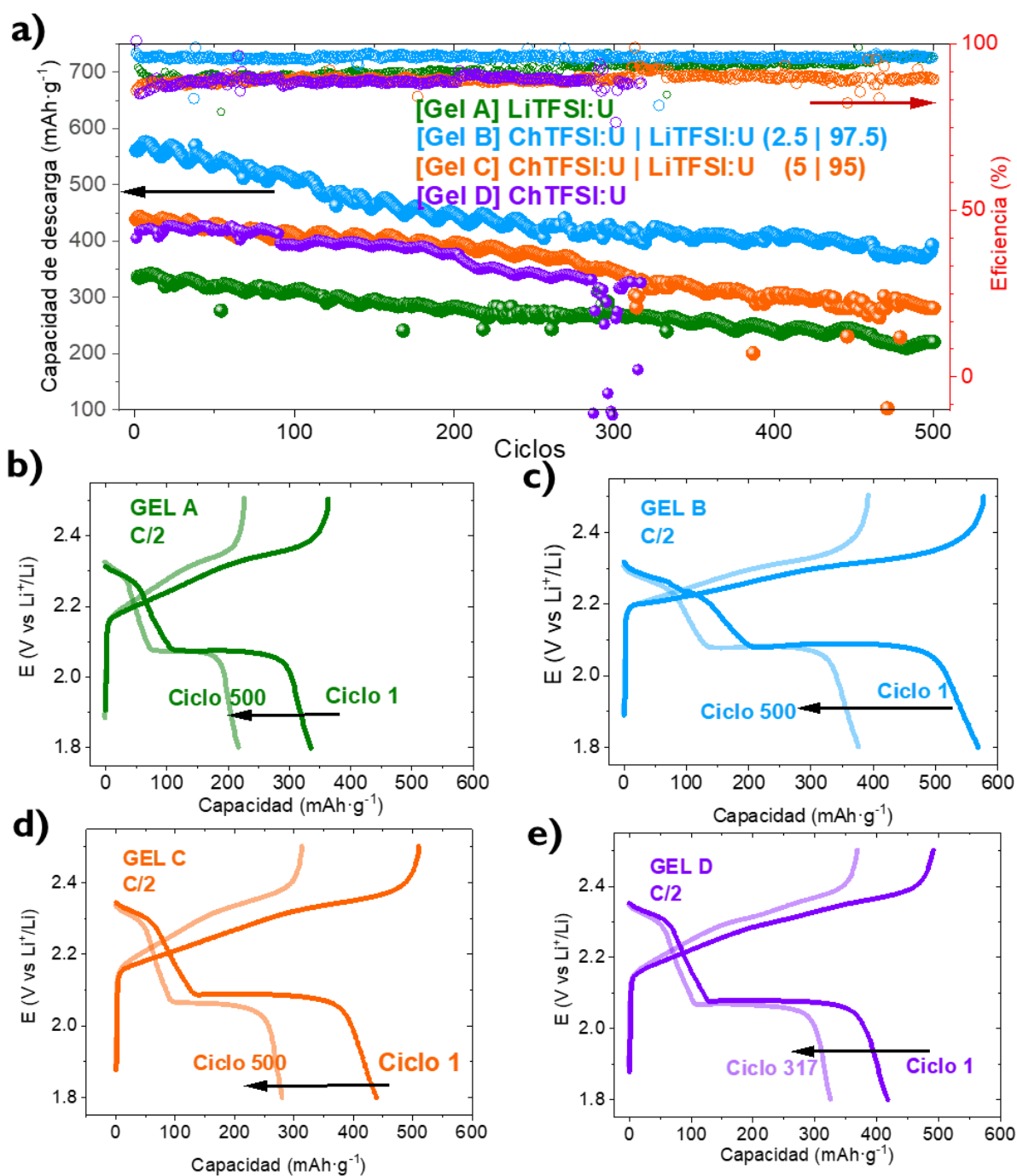


Figura 4.16 Celdas con material activo $\text{Li} | 1 \text{ M LiTFSI (DOL: DME, 1:1 v/v)} + 1 \% \text{ m LiNO}_3 || \text{celgard} || \text{Gel-X (X=A o D) :KB-S}_8\text{:CSP (1:8:1)}$, ensambladas con densidades de azufre cercanas a $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y con una relación $E/S = 40 \mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$. Prueba de ciclado a largo plazo (500 ciclos) a una velocidad de C/2 considerando $1672 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ como 1C **a)** vista general de ciclos vs. Capacidad de cada muestra **b)** Gel A, **c)** Gel B, **d)** Gel C **e)** Gel D. Todas las celdas utilizadas provienen de la prueba de C-rate.

4.5.3 Conclusión del capítulo

Los aglutinantes con conducción iónica y electrónica prometedores para mejorar el desempeño de las baterías de Li-S requieren de moléculas con alta afinidad por polisulfuros, iones litio (Li^+) y una molécula que actúe como disolvente, pero que no sea volátil a temperaturas inferiores de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este trabajo se sintetizan y caracterizan aglutinantes preparados con una dispersión comercial de PEDOT:PS-dopado con DES (ChTSFI) y la sal LiTFSI. Lo anterior promueve una mejora sustancial en la conductividad iónica de al menos un orden de magnitud respecto a la *blend* PEDOT:PSS; además, la formación de un eutectogel le confiere propiedades mecánicas adecuadas para tolerar los procesos de expansión volumétrica asociados a la oxidación y reducción de polisulfuros.

Al ser un sistema novedoso se encontraron diferentes retos durante su implementación como las características del medio de la preparación de las tintas que contienen el material activo ya que la gelificación debe hacerse *in-situ* sobre el depósito de dichas tintas y durante el secado. Para atender ese reto, se dispersó la *blend* PEDOT:PSS en DMSO; los experimentos obtenidos con esta modificación mostraron baja eficiencia de la transferencia de carga de los polisulfuros con urea y problemas con la estabilidad de los componentes que conformaban el eutectogel, esto llevó al replanteamiento de las condiciones de ensamblaje en la que se propuso aumentar la relación E/S a $40\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, mejorando sustancialmente la respuesta. De esta manera, la celda con gel B como aglutinante, fue la celda con mejor resultado dentro del sistema de estudio mediando debido a la alta conductividad iónica de gel B (**Fig. 4.7**), mejorando la formación de polisulfuros al contacto con el electrolito (prueba de OCP), permitiendo utilizar de mejor manera el azufre elemental dentro del electrodo. Además, la composición de este gel benefició el atrapamiento de polisulfuros a través de la colina y el PEDOT; en el que este último también favorece la reconversión pues, al ser un conductor electrónico, permitió alcanzar un mejor desempeño. Esta celda tuvo la capacidad de operar durante 500 ciclos a C/2 con una capacidad inicial de $561\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y termina la prueba con $392\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, todas las celdas obtuvieron una pérdida de capacidad alrededor del 30% asociada a la degradación de polisulfuros.

Como principal perspectiva a futuro de este tipo de sistemas es el reemplazo de la urea como componente del DES pues es el principal responsable de la degradación de la batería integrada en el aglutinante gel multifuncional. Es necesario investigar acerca de las propiedades fisicoquímicas de los DES y proponer alguno que no degrade a los polisulfuros.



5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En esta tesis, se ha demostrado que el uso de aglutinantes multifuncionales, a través de una selección racional de monómeros, arquitectura y estructura, es una estrategia efectiva para resolver gran parte de los desafíos de las baterías de litio-azufre (Li-S). En este contexto, el aglutinante evoluciona de un rol inactivo a uno activo y participativo durante los procesos de óxido-reducción, mediando el transporte, mitigando el *efecto shuttle* y manteniendo la integridad y cohesión de los componentes del cátodo. Específicamente, este trabajo se centró en el diseño de aglutinantes con conducción iónica, conducción electrónica, alta afinidad por polisulfuros y propiedades mecánicas que toleran la expansión volumétrica del azufre a largo plazo. Aglutinantes que presenten simultáneamente todas estas propiedades han sido poco estudiados en la literatura y representan una contribución.

La apuesta más innovadora de esta tesis es el desarrollo de un eutectogel, donde la selección de los disolventes eutécticos profundos (DES) demostró ser crucial, ya que pueden influir directamente en la solvatación de los polisulfuros o incluso reaccionar con ellos. Este es un campo de investigación que apenas está iniciando y ofrece un vasto panorama de posibilidades.

De cara al futuro, el desarrollo de aglutinantes debe ir más allá de resolver los problemas superficiales del sistema Li-S. Los nuevos materiales deben considerar el mecanismo de reacción y sus etapas limitantes. En esta investigación, las tres etapas fundamentales de la reacción electroquímica —la conversión de polisulfuros de cadena larga, la deposición de Li_2S y su redisolución— se abordaron mediante pruebas con celdas simétricas y cronoamperometría. Por lo que las futuras estrategias deben buscar la adición de nuevas configuraciones que incluyan monómeros con actividad catalítica o que interactúen con catalizadores de materiales abundantes para incrementar su actividad y favorecer la absorción de polisulfuros. Finalmente, para que las baterías Li-S sean candidatas viables como alternativa a las de intercalación, es crucial que los materiales seleccionados sean capaces de soportar cargas de material activo superiores a $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$ con relaciones E/S tan bajas como sean posibles. Esto, combinado con el desarrollo de estrategias en los separadores para evitar la pasivación del litio metálico y mejorar la seguridad, es esencial para su viabilidad comercial.

6. Bibliografia

- ¹ Chen, Lin, and Leon L. Shaw. (2014). "Recent Advances in Lithium–sulfur Batteries." *Journal of Power Sources* 267 (December): 770–83.
- ² Liu, Zhixiao, Perla B Balbuena, and Partha P Mukherjee. "Revealing Charge Transport Mechanisms in Li₂S₂ for Li-Sulfur Batteries." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8, no. 7 (April 6, 2017): 1324–30. doi: 10.1021/acs.jpclett.6b03063.
- ³ Wu, Q., Zhang, B., & Lu, Y. (2022). Progress and perspective of high-voltage lithium cobalt oxide in lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 74, 283-308.
- ⁴ Whittingham, M. S. (2014). Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries. *Chemical reviews*, 114(23), 11414-11443. Doi: 10.1021/cr5003003
- ⁵ Xu, Rui, Jun Lu, and Khalil Amine. "Progress in Mechanistic Understanding and Characterization Techniques of Li-S Batteries." *Advanced Energy Materials* 5, no. 16 (August 19, 2015): n/a-N.PAG. doi:10.1002/aenm.201500408.
- ⁶ Ren, W., Ma, W., Zhang, S., & Tang, B. (2019). Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 23, 707-732. Doi: 10.1016/j.ensm.2019.02.022
- ⁷ Wang, J., Yi, S., Liu, J., Sun, S., Liu, Y., Yang, D., ... & Kumar, R. V. (2020). Suppressing the shuttle effect and dendrite growth in lithium–sulfur batteries. *ACS nano*, 14(8), 9819-9831.
- ⁸ Ji, X., Lee, K. & Nazar, L. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature Mater* 8, 500–506 (2009). <https://doi.org/10.1038/nmat2460>
- ⁹ Li, W., Zhang, Q., Zheng, G., Seh, Z. W., Yao, H., & Cui, Y. I. (2013). Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance. *Nano letters*, 13(11), 5534-5540. Doi: 10.1021/nl403130h
- ¹⁰ Yang, M., Jue, N., Chen, Y. *et al.* Improving Cyclability of Lithium Metal Anode via Constructing Atomic Interlamellar Ion Channel for Lithium Sulfur Battery. *Nanoscale Res Lett* 16, 52 (2021). <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03508-z>
- ¹¹ Cheng, J., Wang, Y., Qian, X., Jin, L., Chen, J., Hao, Q., & Zhang, K. (2023). Separator modification of lithium-sulfur batteries based on Ni-Zn bimetallic MOF derived magnetic porous Ni-C composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 935, 168066. Doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168066
- ¹² Shen, C., Xie, J., Zhang, M., Andrei, P., Hendrickson, M., Plichta, E. J., & Zheng, J. P. (2019). Self-discharge behavior of lithium-sulfur batteries at different electrolyte/sulfur ratios. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3), A5287. Doi: 10.1021/nl403130h
- ¹³ Guo, J., Pei, H., Dou, Y., Zhao, S., Shao, G., & Liu, J. (2021). Rational designs for lithium-sulfur batteries with low electrolyte/sulfur ratio. *Advanced Functional Materials*, 31(18), 2010499. Doi: 10.1002/adfm.202010499
- ¹⁴ Zhang, S. S. (2012). Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 70, 344-348. Doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.081
- ¹⁵ Li, Y., Zeng, Q. (Ray), Gentle, I. R., & Wang, D.-W. (2017). Carboxymethyl cellulose binders enable high-rate capability of sulfurized polyacrylonitrile cathodes for Li–S batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(11), 5460–5465. doi:10.1039/c7ta00040e
- ¹⁶ Li, M., Zhang, J., Gao, Y., Wang, X., Zhang, Y., & Zhang, S. (2020). Water-soluble, Adhesive and 3D Cross-linked Polyelectrolyte Binder for High-performance Lithium-sulfur Battery. *Journal of Materials Chemistry A*. doi:10.1039/d0ta09859k
- ¹⁷ Fu, X., Scudiero, L. , & Zhong, K. W. H. (2018). A Robust and Ion-Conductive Protein-Based Binder Enabling Strong Polysulfide Anchoring For High-Energy Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. doi:10.1039/c8ta11384j
- ¹⁸ Wang, Jiulin, Zhendong Yao, Charles W. Monroe, Jun Yang, and Yanna Nuli. "Carbonyl- β-Cyclodextrin as a Novel Binder for Sulfur Composite Cathodes in Rechargeable Lithium Batteries." *Advanced Functional Materials* 23, no. 9 (May 2013): 1194–1201. doi:10.1002/adfm.201201847.
- ¹⁹ Seh, Z. W., Zhang, Q., Li, W., Zheng, G., Yao, H., & Cui, Y. (2013). Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder. *Chemical Science*, 4(9), 3673. doi:10.1039/c3sc51476e
- ²⁰ Wang, L., Li, L., Fan, Q., Chu, T., Wang, Y., & Xu, Y. (2023). Thermal stability and flammability of several quaternary ammonium ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 382, 121920. Doi: 10.1016/j.molliq.2023.121920
- ²¹ Ling, M., Yan, W., Kawase, A., Zhao, H., Fu, Y., Battaglia, V. S., & Liu, G. (2017). Electrostatic polysulfides confinement to inhibit redox shuttle process in the lithium sulfur batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 9(37), 31741-31745.
- ²² Kwok, C. Y., Pang, Q., Worku, A., Liang, X., Gauthier, M., & Nazar, L. F. (2019). Impact of the mechanical properties of a functionalized cross-linked binder on the longevity of Li–S batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 11(25), 22481-22491. Doi: 10.1021/acsami.9b06456
- ²³ Wang, H., Ling, M., Bai, Y., Chen, S., Yuan, Y., Liu, G., ... & Wu, F. (2018). Cationic polymer binder inhibit shuttle effects through electrostatic confinement in lithium sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(16), 6959-6966. Doi: 10.1039/C7TA10239A
- ²⁴ Vizintin, A., Guterman, R., Schmidt, J., Antonietti, M., & Dominko, R. (2018). Linear and cross-linked ionic liquid polymers as binders in lithium–sulfur batteries. *Chemistry of Materials*, 30(15), 5444-5450. Doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02357

- ²⁵ Barchasz, Céline, Florian Molton, Carole Duboc, Jean-Claude Leprêtre, Sébastien Patoux, and Fannie Alloin. 2012. "Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification." *Analytical Chemistry* 84 (9): 3973–80. doi: 10.1021/ac2032244
- ²⁶ Kawase, A., Shirai, S., Yamoto, Y., Arakawa, R., & Takata, T. (2014). Electrochemical reactions of lithium–sulfur batteries: an analytical study using the organic conversion technique. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20), 9344-9350. Doi: 10.1039/C4CP00958D
- ²⁷ Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M., Poly (ionic liquid) s: An update. *Progress in Polymer Science* 2013, 38 (7), 1009-1036.
- ²⁸ Eshetu, G. G.; Mecerreyes, D.; Forsyth, M.; Zhang, H.; Armand, M., Polymeric ionic liquids for lithium-based rechargeable batteries. *Molecular Systems Design & Engineering* 2019, 4 (2), 294-309.
- ²⁹ Ling, M.; Yan, W.; Kawase, A.; Zhao, H.; Fu, Y.; Battaglia, V. S.; Liu, G., Electrostatic polysulfides confinement to inhibit redox shuttle process in the lithium sulfur batteries. *ACS applied materials & interfaces* 2017, 9 (37), 31741-31745.
- ³⁰ Liao, J.; Ye, Z., Quaternary ammonium cationic polymer as a superior bifunctional binder for lithium–sulfur batteries and effects of counter anion. *Electrochimica Acta* 2018, 259, 626-636.
- ³¹ Qian, W.; Texter, J.; Yan, F., Frontiers in poly (ionic liquid) s: syntheses and applications. *Chemical Society Reviews* 2017, 46 (4), 1124-1159.
- ³² Santiago, A.; Robles-Fernández, A.; Soria-Fernández, A.; Lopez-Morales, J. L.; Castillo, J.; Fraile-Insagurbe, D.; Casado, N.; Armand, M.; Garcia-Suarez, E. J.; Carriazo, D., Polymeric ionic liquid as binder: A promising strategy for enhancing LiS battery performance. *Journal of Energy Storage* 2024, 80, 110285.
- ³³ Lin, X.; Liu, X.; Tong, Y.; Zhou, X.; Li, J.; Song, J.; Feng, X.; Liu, R.; Shi, L.; Yu, A., A Poly (Ionic Liquid) -Based Polymer Binder for Endurable Lithium–Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials* 2024, 2406985.
- ³⁴ Kwok, C.; Pang, Q.; Worku, A.; Liang, X.; Gauthier, M.; Nazar, L., Impact of the mechanical properties of a functionalized cross-linked binder on the longevity of Li–S batteries. *ACS applied materials & interfaces* 2019, 11 (25), 22481-22491.
- ³⁵ Liu, Y., Meng, X., Wang, Z., & Qiu, J. (2022). Development of quasi-solid-state anode-free high-energy lithium sulfide-based batteries. *Nature Communications*, 13(1), 4415. Doi: 10.1038/s41467-022-32031-7
- ³⁶ Pan, H., Cheng, Z., Zhong, H., Wang, R., & Li, X. (2019). Flexible Cathode Materials Enabled by a Multifunctional Covalent Organic Gel for Lithium–Sulfur Batteries with High Areal Capacities. *ACS applied materials & interfaces*, 11(8), 8032-8039. Doi: 10.1021/acsami.8b21639
- ³⁷ Panzer, M. J. (2022). Holding it together: noncovalent cross-linking strategies for ionogels and eutectogels. *Materials Advances*, 3(21), 7709-7725. Doi: 10.1039/D2MA00539E
- ³⁸ Vo, T. H., Lam, P. K., Hsiao, T. F., Chin, C. J. M., Sheng, Y. J., & Tsao, H. K. (2024). One-step Fabrication of Physical Eutectogel with Recyclability: Crystalline Domain Regulation Induced by Microgels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 659, 495-502. Doi: 10.1016/j.jcis.2024.01.009
- ³⁹ Wang, S., Du, X., Cheng, X., Du, Z., Zhang, Z., & Wang, H. (2024). Ultrahigh Stretchable, Highly Transparent, Self-Adhesive, and Environment-Tolerant Chitin Nanocrystals Engineered Eutectogels toward Multisignal Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. Doi: 10.1021/acsami.4c09589
- ⁴⁰ Wu, Y., Yang, L., Wang, J., Li, S., Zhang, X., Chen, D., ... & Yang, W. (2023). Degradable supramolecular eutectogel-based ionic skin with antibacterial, adhesive, and self-healable capabilities. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(30), 36759-36770. Doi: 10.1021/acsami.3c04434
- ⁴¹ Liu, Y., Elias, Y., Meng, J., Aurbach, D., Zou, R., Xia, D., & Pang, Q. (2021). Electrolyte solutions design for lithium-sulfur batteries. *Joule*, 5(9), 2323-2364.
- ⁴² Grotkopp, N. L., Horst, M., & Garnweitner, G. (2024). Effect of ether medium in LiTFSI and LiFSI-based liquid electrolytes for lithium–sulfur batteries. *Battery Energy*, 20240002.
- ⁴³ Wang, Y., Zhu, C., Pfattner, R., Yan, H., Jin, L., Chen, S., ... & Bao, Z. (2017). A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Science advances*, 3(3), e1602076. Doi: 10.1126/sciadv.1602076
- ⁴⁴ Li, Qikai, et al. "Synergistic enhancement of thermoelectric and mechanical performances of ionic liquid LiTFSI modulated PEDOT flexible films." *Journal of Materials Chemistry C* 7.15 (2019): 4374-4381. Doi: 10.1039/C9TC00310J
- ⁴⁵ Aguzin, A., Dominguez-Alfaro, A., Criado-Gonzalez, M., Velasco-Bosom, S., Picchio, M. L., Casado, N., ... & Mecerreyes, D. (2023). Direct ink writing of PEDOT eutectogels as substrate-free dry electrodes for electromyography. *Materials Horizons*, 10(7), 2516-2524. Doi: 10.1039/D3MH00310H
- ⁴⁶ Yong, T., Zhang, L., Wang, J., Mai, Y., Yan, X., & Zhao, X. (2016). Novel choline-based ionic liquids as safe electrolytes for high-voltage lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 328, 397-404. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.044
- ⁴⁷ Klein, J. M., Squire, H., Dean, W., & Gurkan, B. E. (2020). From salt in solution to solely ions: solvation of methyl viologen in deep eutectic solvents and ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(29), 6348-6357. Doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03296
- ⁴⁸ Wang, Z., & Béguin, F. (2022). Implementation of a choline bis (trifluoromethylsulfonyl) imide aqueous electrolyte for low temperature EDLCs enabled by a cosolvent. *Journal of Energy Chemistry*, 70, 84-94. Doi: 10.1016/j.jechem.2022.01.022
- ⁴⁹ Nandy, A., & Smiatek, J. (2019). Mixtures of LiTFSI and urea: ideal thermodynamic behavior as key to the formation of deep eutectic solvents? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(23), 12279-12287. Doi: 10.1039/c9cp01440c
- ⁵⁰ Liang, H., Li, H., Wang, Z., Wu, F., Chen, L., & Huang, X. (2001). New binary room-temperature molten salt electrolyte based on urea and LiTFSI. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(41), 9966-9969. Doi: 10.1021/jp0119779

- ⁵¹ Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M., Poly (ionic liquid) s: An update. *Progress in Polymer Science* 2013, 38 (7), 1009-1036.
- ⁵² Eshetu, G. G.; Mecerreyes, D.; Forsyth, M.; Zhang, H.; Armand, M., Polymeric ionic liquids for lithium-based rechargeable batteries. *Molecular Systems Design & Engineering* 2019, 4 (2), 294-309. Doi: 10.1039/C8ME00103K
- ⁵³ Ling, M.; Yan, W.; Kawase, A.; Zhao, H.; Fu, Y.; Battaglia, V. S.; Liu, G., Electrostatic polysulfides confinement to inhibit redox shuttle process in the lithium sulfur batteries. *ACS applied materials & interfaces* 2017, 9 (37), 31741-31745.
- ⁵⁴ Liao, J.; Ye, Z., Quaternary ammonium cationic polymer as a superior bifunctional binder for lithium-sulfur batteries and effects of counter anion. *Electrochimica Acta* 2018, 259, 626-636.
- ⁵⁵ Qian, W.; Texter, J.; Yan, F., Frontiers in poly (ionic liquid) s: syntheses and applications. *Chemical Society Reviews* 2017, 46 (4), 1124-1159.
- ⁵⁶ Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R., Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents. *Macromolecules* 2002, 35 (18), 6754-6756.
- ⁵⁷ Díaz-Silvestre, S.; Saldívar-Guerra, E.; Rivera-Vallejo, C.; St Thomas, C.; Cabello-Romero, J.; Guerrero-Santos, R.; Jiménez-Regalado, E., Synthesis of associative block copolymers electrolytes via RAFT polymerization. *Polymer Bulletin* 2018, 75 (3), 891-907.
- ⁵⁸ Baddam, V.; Välinen, L.; Kuckling, L.; Tenhu, H., Morphological transitions of cationic PISA particles by salt, triflate ions and temperature; comparison of three polycations. *Polymer Chemistry* 2022, 13 (25), 3790-3799.
- ⁵⁹ Su, Y.-S.; Manthiram, A., A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 2012, 77, 272-278.
- ⁶⁰ Shen, S.; Zhu, Z.; Liu, F., Introduction of poly [(2-acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride)-co-(acrylic acid)] branches onto starch for cotton warp sizing. *Carbohydrate polymers* **2016**, 138, 280-289.
- ⁶¹ Kam, W.; Liew, C.-W.; Lim, J.; Ramesh, S., Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly (acrylic acid)-based composite polymer electrolytes. *Ionics* **2014**, 20, 665-674.
- ⁶² Kim, K.; Kuhn, L.; Alabugin, I. V.; Hallinan Jr, D. T., Lithium salt dissociation in diblock copolymer electrolyte using fourier transform infrared spectroscopy. *Frontiers in Energy Research* **2020**, 8, 569442.
- ⁶³ He, X.; Larson, J. M.; Bechtel, H. A.; Kostecki, R., In situ infrared nanospectroscopy of the local processes at the Li/polymer electrolyte interface. *Nature communications* **2022**, 13 (1), 1398.
- ⁶⁴ Zhang, S. S., Binder based on polyelectrolyte for high capacity density lithium/sulfur battery. *Journal of the Electrochemical Society* 2012, 159 (8), A1226.
- ⁶⁵ Li, L.; Pascal, T. A.; Connell, J. G.; Fan, F. Y.; Meckler, S. M.; Ma, L.; Chiang, Y.-M.; Prendergast, D.; Helms, B. A., Molecular understanding of polyelectrolyte binders that actively regulate ion transport in sulfur cathodes. *Nature communications* 2017, 8 (1), 2277.
- ⁶⁶ Guo, P.; Zhang, H.; Liu, X.; Sun, J., Counteranion-Mediated Intrinsic Healing of Poly(ionic liquid) Copolymers. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018, 10 (2), 2105-2113.
- ⁶⁷ Hunley, M. T.; England, J. P.; Long, T. E., Influence of Counteranion on the Thermal and Solution Behavior of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-Based Polyelectrolytes. *Macromolecules* 2010, 43 (23), 9998-10005.
- ⁶⁸ Isik, M.; Gracia, R.; Kollnus, L. C.; Tomé, L. C.; Marrucho, I. M.; Mecerreyes, D., Cholinium-Based Poly(ionic liquid)s: Synthesis, Characterization, and Application as Biocompatible Ion Gels and Cellulose Coatings. *ACS Macro Letters* 2013, 2 (11), 975-979.
- ⁶⁹ Zhang, J.; Li, M.; Younus, H. A.; Wang, B.; Weng, Q.; Zhang, Y.; Zhang, S., An overview of the characteristics of advanced binders for high-performance Li-S batteries. *Nano Materials Science* 2021, 3 (2), 124-139.
- ⁷⁰ Mayrén, A.; Alcaraz-Espinoza, J. J.; Hernández-Sánchez, A.; González, I.; Ramos-Sánchez, G., Chitosan Binders for Sustainable Lithium-Sulfur Batteries: Synergistic effects of Mechanical and Polysulfide Trapping properties. *Electrochimica Acta* 2024, 143917.
- ⁷¹ Peled, E.; Shekhtman, I.; Mukra, T.; Goor, M.; Belenkaya, I.; Golodnitsky, D., Improving the Durability and Minimizing the Polysulfide Shuttle in the Li/S Battery. *Journal of The Electrochemical Society* 2018, 165 (1), A6051.
- ⁷² Peled, E.; Goor, M.; Shekhtman, I.; Mukra, T.; Shoval, Y.; Golodnitsky, D., The Effect of Binders on the Performance and Degradation of the Lithium/Sulfur Battery Assembled in the Discharged State. *Journal of The Electrochemical Society* 2017, 164 (1), A5001.
- ⁷³ Lee, B.-R.; Oh, E.-S., Effect of Molecular Weight and Degree of Substitution of a Sodium-Carboxymethyl Cellulose Binder on Li4Ti5O12 Anodic Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117 (9), 4404-4409.
- ⁷⁴ Kasinathan, R.; Marinaro, M.; Axmann, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M., Influence of the Molecular Weight of Poly-Acrylic Acid Binder on Performance of Si-Alloy/Graphite Composite Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technology* 2018, 6 (11), 2256-2263.
- ⁷⁵ Lang, S., Yu, S. H., Feng, X., Krumov, M. R., & Abruña, H. D. (2022). Understanding the lithium-sulfur battery redox reactions via operando confocal Raman microscopy. *Nature communications*, 13(1), 4811.
- ⁷⁶ Sun, J., Liu, Y., Liu, L., Bi, J., Wang, S., Du, Z., ... & Huang, W. (2023). Interface engineering toward expedited Li2S deposition in lithium-sulfur batteries: a critical review. *Advanced Materials*, 35(29), 2211168.
- ⁷⁷ Ouyang, J. (2021). Application of intrinsically conducting polymers in flexible electronics. *SmartMat*, 2(3), 263-285.
- ⁷⁸ Hatchett, D. W., & Josowicz, M. (2008). Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. *Chemical reviews*, 108(2), 746-769.

- ⁷⁹ 化学. (2018). Recent advances of intrinsically conductive polymers. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 34(11), 1211-1220.
- ⁸⁰ Hu, L., Song, J., Yin, X., Su, Z., & Li, Z. (2020). Research progress on polymer solar cells based on PEDOT: PSS electrodes. *Polymers*, 12(1), 145.
- ⁸¹ Xia, Y., & Dai, S. (2021). Review on applications of PEDOTs and PEDOT: PSS in perovskite solar cells. *Journal of materials science: materials in electronics*, 32(10), 12746-12757.
- ⁸² Volkov, A. V., Wijeratne, K., Mittraka, E., Ail, U., Zhao, D., Tybrandt, K., ... & Zozoulenko, I. V. (2017). Understanding the Capacitance of PEDOT: PSS. *Advanced Functional Materials*, 27(28), 1700329.
- ⁸³ Das, P. R., Komsijska, L., Ostera, O., & Wittstock, G. (2016). Effect of solid loading on the processing and behavior of PEDOT: PSS binder based composite cathodes for lithium ion batteries. *Synthetic Metals*, 215, 86-94.
- ⁸⁴ Cheng, M., Liu, Y., Guo, X., Wu, Z., Chen, Y., Li, J., ... & Zhong, B. (2017). A novel binder-sulfonated polystyrene for the sulfur cathode of Li-S batteries. *Ionics*, 23(9), 2251-2258.
- ⁸⁵ Gorji, P., Ghahramani, M., & Haghighi-Yazdi, M. (2024). The Effect of Poly (vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene)-g-poly (styrene sulfonate) binder and carbon fiber current collector on the electrochemical performance of LiFePO₄ cathode for lithium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 7(11), 4866-4878.
- ⁸⁶ Lieber, C. A.; Mahadevan-Jansen, A., Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra. *Appl. Spectrosc.* 2003, 57 (11), 1363-1367.
- ⁸⁷ Zhao, J.; Lui, H.; McLean, D. I.; Zeng, H., Automated Autofluorescence Background Subtraction Algorithm for Biomedical Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 2007, 61 (11), 1225-1232
- ⁸⁸ Fortuin, B. A., Meabe, L., Pena, S. R., Zhang, Y., Qiao, L., Etxabe, J., ... & Carrasco, J. (2023). Molecular-level insight into charge carrier transport and speciation in Solid Polymer Electrolytes by chemically tuning both polymer and Lithium salt. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(4), 1955-1964. Doi: 10.1021/acs.jpcc.2c07032
- ⁸⁹ Rey, I., Lassègues, J. C., Grondin, J., & Servant, L. (1998). Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 43(10-11), 1505-1510. Doi: 10.1016/S0013-4686(97)10092-5
- ⁹⁰ Fujii, K., Fujimori, T., Takamuku, T., Kanzaki, R., Umebayashi, Y., & Ishiguro, S. I. (2006). Conformational equilibrium of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(16), 8179-8183. Doi: 10.1021/jp0612477
- ⁹¹ Martinez-Ibañez, M., Sanchez-Diez, E., Qiao, L., Zhang, Y., Judez, X., Santiago, A., ... & Zhang, H. (2020). Unprecedented improvement of single Li-Ion conductive solid polymer electrolyte through salt additive. *Advanced Functional Materials*, 30(16), 2000455. Doi: 10.1002/adfm.202000455
- ⁹² Lahiri, A., Schubert, T. J., Iliev, B., & Endres, F. (2015). LiTFSI in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (fluorosulfonyl) amide: a possible electrolyte for ionic liquid based lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(17), 11161-11164. Doi: 10.1039/C5CP01337B
- ⁹³ Fortuin, B. A., Meabe, L., Pena, S. R., Zhang, Y., Qiao, L., Etxabe, J., ... & Carrasco, J. (2023). Molecular-level insight into charge carrier transport and speciation in Solid Polymer Electrolytes by chemically tuning both polymer and Lithium salt. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(4), 1955-1964. Doi: 10.1021/acs.jpcc.2c07032
- ⁹⁴ Akutsu, H. (1981). Direct determination by Raman scattering of the conformation of the choline group in phospholipid bilayers. *Biochemistry*, 20(26), 7359-7366. Doi: 10.1021/bi00529a006
- ⁹⁵ Abe, H., Kohki, E., Nakada, A., & Kishimura, H. (2017). Phase behavior in quaternary ammonium ionic liquid-propanol solutions: Hydrophobicity, molecular conformations, and isomer effects. *Chemical Physics*, 491, 136-142. Doi: 10.1016/j.chemphys.2017.05.012
- ⁹⁶ Yuan, C., Chu, K., Li, H., Su, L., Yang, K., Wang, Y., & Li, X. (2016). In situ Raman and synchrotron X-ray diffraction study on crystallization of Choline chloride/Urea deep eutectic solvent under high pressure. *Chemical Physics Letters*, 661, 240-245. Doi: 10.1016/j.cplett.2016.04.011
- ⁹⁷ Ahmad, Z., Azman, A. W., Buys, Y. F., & Sarifuddin, N. (2021). Mechanisms for doped PEDOT: PSS electrical conductivity improvement. *Materials Advances*, 2(22), 7118-7138.
- ⁹⁸ Savva, A., Wustoni, S., & Inal, S. (2018). Ionic-to-electronic coupling efficiency in PEDOT: PSS films operated in aqueous electrolytes. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(44), 12023-12030.
- ⁹⁹ Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C. W., Yang, Y., Li, G., & Shinar, J. (2004). On the mechanism of conductivity enhancement in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*, 45(25), 8443-8450.
- ¹⁰⁰ Nešpůrek, S., Kuberský, P., Polanský, R., Trchová, M., Šebera, J., & Sychrovský, V. (2022). Raman spectroscopy and DFT calculations of PEDOT: PSS in a dipolar field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(1), 541-550.
- ¹⁰¹ Garreau, S., Louarn, G., Buisson, J. P., Froyer, G., & Lefrant, S. (1999). In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT). *Macromolecules*, 32(20), 6807-6812.
- ¹⁰² Hu, X., Chen, G., Wang, X., & Wang, H. (2015). Tuning thermoelectric performance by nanostructure evolution of a conducting polymer. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(42), 20896-20902.
- ¹⁰³ Leaf, M. A., & Muthukumar, M. (2016). Electrostatic effect on the solution structure and dynamics of PEDOT: PSS. *Macromolecules*, 49(11), 4286-4294.
- ¹⁰⁴ Li, Xiang, et al. Solid/quasi-solid phase conversion of sulfur in lithium-sulfur battery. *Small*, 2022, vol. 18, no 43, p. 2106970
- ¹⁰⁵ Dong, J., & Portale, G. (2020). Role of the Processing Solvent on the Electrical Conductivity of PEDOT: PSS. *Advanced Materials Interfaces*, 7(18), 2000641.

-
- ¹⁰⁶ Yildirim, E., Zhu, Q., Wu, G., Tan, T. L., Xu, J., & Yang, S. W. (2019). Self-organization of PEDOT: PSS induced by green and water-soluble organic molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(15), 9745-9755.
- ¹⁰⁷ Yan, L., Gao, X., Thomas, J. P., Ngai, J., Altounian, H., Leung, K. T., ... & Li, Y. (2018). Ionically cross-linked PEDOT: PSS as a multi-functional conductive binder for high-performance lithium–sulfur batteries. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(7), 1574-1581.
- ¹⁰⁸ Yim, T., Park, M.-S., Yu, J.-S., Kim, K. J., Im, K. Y., Kim, J.-H., ... Kim, Y.-J. (2013). Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li–S batteries. *Electrochimica Acta*, 107, 454–460. doi:10.1016/j.electacta.2013.06.039
- ¹⁰⁹ Lee, J., & Choi, W. (2015). Surface modification of sulfur cathodes with PEDOT: PSS conducting polymer in lithium-sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6), A935.
- ¹¹⁰ Pan, J., Xu, G., Ding, B., Chang, Z., Wang, A., Dou, H., & Zhang, X. (2016). PAA/PEDOT: PSS as a multifunctional, water-soluble binder to improve the capacity and stability of lithium–sulfur batteries. *RSC advances*, 6(47), 40650-40655.
- ¹¹¹ Yang, Y., Yu, G., Cha, J. J., Wu, H., Vosgueritchian, M., Yao, Y., ... & Cui, Y. (2011). Improving the performance of lithium–sulfur batteries by conductive polymer coating. *ACS nano*, 5(11), 9187-9193.
- ¹¹² Li, W., Zhang, Q., Zheng, G., Seh, Z. W., Yao, H., & Cui, Y. (2013). Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance. *Nano letters*, 13(11), 5534-5540.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00136

Matrícula: 2231802487

Diseño de aglutinantes
poliméricos multifuncionales
de naturaleza iónica para
baterías de Litio-Azufre.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas
del día 28 del mes de octubre del año 2025 en la Unidad
Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los
suscritos miembros del jurado:

DR. FELIPE DE JESUS GONZALEZ BRAVO
DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
DR. GREGORIO GUZMAN GONZALEZ



ARTURO HERNANDEZ SANCHEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de
Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen
de Grado cuya denominación aparece al margen, para la
obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: ARTURO HERNANDEZ SANCHEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del
Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad
Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado
resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al
interesado el resultado de la evaluación y, en caso
aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

F. J. Gonzalez Bravo
DR. FELIPE DE JESUS GONZALEZ BRAVO

VOCAL

B. A. Frontana Uribe
DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE

SECRETARIO

G. Guzman Gonzalez
DR. GREGORIO GUZMAN GONZALEZ