

Síntesis de óxido de grafeno reducido para su uso como aditivo en cátodos de baterías de Li-S

Synthesis of reduced graphene oxide for use as an additive in Li-S battery cathodes

Presentación: 05/08/2024

Doctoranda:

Micaela ALVAREZ

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias y Tecnología de Materiales (UTN-CIC), Facultad Regional La Plata,
Universidad Tecnológica Nacional
micaela_alvarez98@yahoo.com

Directora:

Mariela ORTIZ

Codirectores:

Francisco PARDINI

Javier AMALVY

Resumen

Las baterías de litio-azufre (Li-S) se han considerado como la tecnología de baterías de próxima generación debido a su alta densidad energética, abundancia y su carácter respetuoso con el medioambiente. Sin embargo, la baja conductividad eléctrica e iónica del azufre limita su uso como electrodo. El principal problema que se presenta es la alta solubilidad de los polisulfuros de cadena larga, que son los intermedios en los procesos electroquímicos, en el electrolito líquido. Los iones de polisulfuros disueltos se desplazan entre el ánodo y el cátodo, lo que provoca la precipitación del aislante $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ en la superficie del electrodo. Este fenómeno da como resultado la pérdida tanto de material activo como de capacidad. Se ha observado que los materiales compuestos a base de azufre integrado con materiales de carbono, como el óxido de grafeno reducido (rGO) demostraron ser eficaces para mejorar el rendimiento electroquímico del cátodo de azufre. Por este motivo, el objetivo de este trabajo es sintetizar rGO a partir de carbón de coque y evaluar el proceso de reducción por dos métodos: químico y mecánico.

Palabras clave: Baterías Li-S, Material Catódico, Síntesis de materiales, Grafeno.

Abstract

Lithium-sulfur (Li-S) batteries have been considered as the next-generation battery technology due to their high energy density, abundance, and environmental friendliness. However, the low electrical and ionic conductivity of sulfur limits its use as an electrode. The main problem encountered is the high solubility of long-chain polysulfides, which are intermediates in electrochemical processes, in the liquid electrolyte. Dissolved polysulfide ions travel between the anode and cathode, leading to the precipitation of the $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ insulator on the electrode surface. This phenomenon results in the loss of both active material and capacity. It has been observed that sulfur-based composite materials integrated with carbon materials, such as reduced graphene oxide (rGO) have proven to be effective in improving the electrochemical performance of the sulfur cathode. For this reason, the objective of this work is to synthesize rGO from coke coal and evaluate the reduction process by two methods: chemical and mechanical.

Keywords: Li-S batteries, Cathode material, Materials synthesis, Graphene.

Introducción

Las baterías recargables de iones de litio (LIB) han mantenido su dominio en la industria del almacenamiento de energía tanto en dispositivos portátiles como en vehículos eléctricos y sistemas de energía. Sin embargo, con el rápido desarrollo de la electrónica, existe una creciente demanda de dispositivos de almacenamiento de alta densidad de energía, para lo que aún se requiere la evolución del rendimiento y la capacidad del cátodo (Evers and Nazar, 2013; Marongiu et al., 2015).

El azufre elemental ha generado un impulso oportuno en el desarrollo de nuevos materiales catódicos para baterías de litio secundarias de próxima generación que explotan su abundante disponibilidad, bajo costo, benignidad ambiental, energía específica teórica de 2600 Whkg⁻¹ y capacidad teórica de 1675 mAhg⁻¹ (Peramunage et al., 1993; Novák et al. 1997). A pesar de estas enormes ventajas, todavía hay una serie de problemas que obstaculizan la aplicación práctica de las baterías litio-azufre (Li-S). En primer lugar, el azufre es poco conductor eléctrico (Chen et al., 2014; Wang et al., 2013), lo que conduce a una mala accesibilidad electroquímica y una baja utilización de azufre en los electrodos. Otro problema importante proviene de los polisulfuros, que se forman durante la primera descarga en las baterías Li-S, que son solubles en los electrolitos convencionales a base de solventes orgánicos, lo cual causa una pérdida irreversible de material activo a lo largo de los ciclos (S.H. Chung et al., 2016, A. Rosenman et al., 2016).

En respuesta a estos inconvenientes se han realizado considerables investigaciones para poder superarlos. Se han reportado diferentes formas de impregnar el azufre en diversas matrices de carbono porosas (Yuan et al., 2015; Gao et al., 2017), polímeros conductores (Liang et al., 2015; Xie et al., 2016) y óxidos metálicos (Wen et al., 2019; Guo et al., 2019) para mejorar la conductividad eléctrica del cátodo y suprimir la pérdida de intermediarios de polisulfuro solubles durante el ciclado.

Los materiales carbonosos se consideran una opción de preferencia, ya que son altamente conductores y exhiben una gran variedad estructural en morfología, química de superficie y porosidad. Entre ellos, el rGO se ha investigado para mejorar la velocidad y el rendimiento del ciclado debido a sus propiedades de transporte electrónico y alta estabilidad electroquímica (Wang et al., 2011).

Con la creciente preocupación por el medio ambiente y el uso sostenible de los recursos, la industria petroquímica se enfrenta a los desafíos en la gestión de cada uno de sus flujos de productos. Incluso los subproductos de la refinación del petróleo, como el carbón de coque, son difíciles de utilizar de forma sostenible. El coque se utiliza como calefacción en varias industrias y su combustión produce incluso más CO₂ por masa de combustible que el carbón (Andrews and Lattanzio, 2013). Además, se emplea en la industria del acero, emitiendo gases de efecto invernadero (Shan et al., 2018). Por estos motivos, es necesario buscar métodos de aprovechamiento de este subproducto.

El empleo del carbón de coque como materia prima para la producción de materiales carbonosos es uno de los métodos que se han estudiado para su reutilización. El grafeno en particular es un objetivo interesante debido a su continuo despliegue en una variedad de campos de aplicación, entre los que se puede destacar las baterías y los supercondensadores (Liang et al., 2009;] Jo et al., 2012).

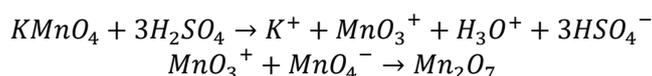
El objetivo de este trabajo es sintetizar óxido de grafeno reducido a partir de carbón de coque, evaluando los grupos funcionales presentes en el material a medida que se lleva a cabo la síntesis, para poder ser empleado como material activo en el cátodo de una batería Li-S.

Desarrollo

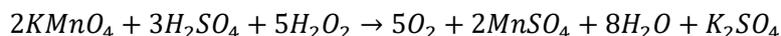
Síntesis de óxido de grafito

La exfoliación del carbón de coque en fase líquida puede ser química o mecánica. En este trabajo se utilizó la exfoliación química. Este método, conocido como método Hummers (Zhao et al., 2010) (Figura 1), implica la oxidación química del carbón de coque empleando oxidantes fuertes en medio ácido. Estos oxidantes generan la incorporación covalente de grupos funcionales oxigenados, obteniendo así óxido de grafito.

La oxidación química se llevó a cabo utilizando KMnO₄ en medio ácido dado por H₂SO₄ concentrado. La especie reactiva es el óxido de manganeso (VII).



Durante la reacción, el Mn_2O_7 reacciona con los dobles enlaces del carbono, generando grupos epoxídicos e hidroxilo, mientras que en los carbonos terminales de la molécula se forman grupos carboxilos y carbonilos. Estos grupos aumentan el espacio intermolecular de las láminas de grafito produciendo una separación de estas y disminuyendo las fuerzas que las mantienen unidas entre sí. Una vez finalizada la reacción de oxidación se adiciona H_2O_2 para oxidar el $KMnO_4$ remanente que no haya reaccionado.



Posteriormente se retira el óxido de grafito de la solución obtenida mediante lavado, filtración, purificación con HCl y secado.

Exfoliación de óxido de grafito

El óxido de grafeno se obtiene mediante la exfoliación del óxido de grafito. Este, al igual que el óxido de grafeno, es hidrofílico, por lo que moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, aumentando la distancia entre ellas.

Mediante centrifugación se separa el óxido de grafeno disuelto del óxido de grafito en dispersión. Luego, la solución que contiene el óxido de grafeno se seca.

Obtención de grafeno reducido por reducción química y térmica

Para obtener el grafeno reducido se deben eliminar los grupos funcionales oxigenados. Uno de los agentes reductores que se emplea generalmente es la hidracina, la cual, si bien es muy eficaz, también es un reactivo extremadamente tóxico. Por lo tanto, en este trabajo se reemplazó la hidracina por un método de reducción doble (químico y térmico).

- Reducción térmica: el óxido de grafeno se reduce parcialmente llevándolo a $300^{\circ}C$ y se aumenta su espacio interlaminar mediante sonicación.
- Reducción química: el óxido de grafeno parcialmente reducido se hace reaccionar con ácido ascórbico como agente reductor. Posteriormente, la solución se centrifuga para separar el sólido precipitado (óxido de grafeno reducido), el cual se lava y seca.



Figura 1: Etapas de la obtención de óxido de grafeno reducido a partir del método de Hummers

Resultados

Para evaluar los materiales preparados en las diferentes etapas de síntesis se procedió a la caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), así se determinaron los grupos funcionales presentes en los materiales obtenidos en las diferentes etapas de reacción (Figura 2).

Al producirse la reacción de oxidación y obtener el óxido de grafito se puede ver en el espectro la incorporación de grupos oxigenados a la estructura. En el espectro infrarrojo del óxido de grafito se puede observar entre la banda 3500-3000 cm^{-1} la vibración de tensión y estiramiento del enlace hidroxilo (O-H). En los 1720 cm^{-1} se ve un pico que corresponde a las vibraciones de tensión y estiramiento de los grupos carbonilos (C=O) y carboxilos. Las bandas a 1620 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} se deben a los grupos aromáticos (C=C) de las regiones gráficas de las láminas que permanecen sin oxidar.

Luego de la exfoliación del óxido de grafito se obtiene el óxido de grafeno, en el cual se puede observar un aumento de los grupos oxigenados. En la banda 1400 cm^{-1} se observa la vibración de flexión de los grupos O-H. Las bandas a 1220 cm^{-1} y 830 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tensión del grupo epoxi (C-O-C).

Al reducir el óxido de grafeno química y térmicamente, se puede apreciar en el espectro la reducción de los grupos oxigenados.

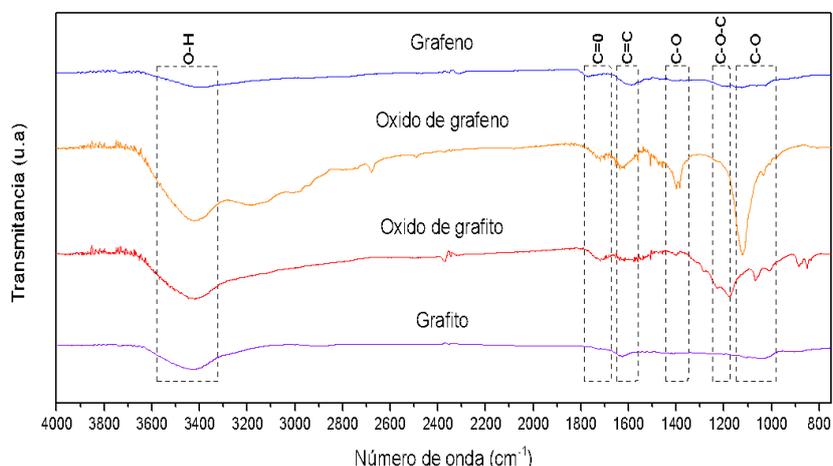


Figura 2: Espectros FTIR de las diferentes etapas de la reacción de obtención del óxido de grafeno reducido

Conclusiones

Se preparó Oxido de grafeno a partir de carbón de coque mediante el método Hummers sin agentes oxidantes utilizados comúnmente como el NaNO_3 y el KClO_3 , los cuales generan gases tóxicos a la atmósfera.

El óxido de grafeno obtenido fue reducido exitosamente en dos etapas (química y térmica).

A través de la técnica de FTIR se pudo seguir la síntesis del material, y finalmente se pudo comprobar que el material obtenido es el que se había propuesto.

Como próximo paso de avance en este trabajo se avanzará en ampliar la caracterización de este material y se ensayará su agregado a cátodos a base de azufre. Se buscará optimizar la composición de estos materiales compuestos a través de técnicas electroquímicas.

Referencias

A. Marongiu, M. Roscher and D.U. Sauer (2015). Influence of the vehicle-to-grid strategy on the aging behavior of lithium battery electric vehicles. *Appl. Energ.*, 137, 899.

A. Rosenman, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch and F.F. Chesneau (2016). Facile Synthesis and Very Stable Cycling of Polyvinylidene Dichloride Derived Carbon: Sulfur Composite Cathode. *J. Electrochem. Soc.* 163 A1829

Andrews, A., & Lattanzio, R. K. (2013). *Petroleum coke: Industry and environmental issues*. Washington, DC: Congressional Research Service.

Chen, L., & Shaw, L. L. (2014). Recent advances in lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 267, 770-783.

Chung, S. H., Chang, C. H., & Manthiram, A. (2016). A core-shell electrode for dynamically and statically stable Li-S battery chemistry. *Energy & Environmental Science*, 9(10), 3188-3200.

D. Peramunage, S. Licht (1993). A Solid Sulfur Cathode for Aqueous Batteries. *Science*, 261, 1029-1032.

Evers, S., & Nazar, L. F. (2013). New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes. *Accounts of chemical research*, 46(5), 1135-1143.

G. Yuan, G. Wang, H. Wang and J. Bai, J (2015). A novel three-dimensional sulfur/graphene/carbon nanotube composite prepared by a hydrothermal co-assembling route as binder-free cathode for lithium-sulfur batteries. *NanoPart. Res.*, 17 ,36.

Gao, T., Le, T., Yang, Y., Yu, Z., Huang, Z., & Kang, F. (2017). Effects of electrospun carbon nanofibers' interlayers on high-performance lithium-sulfur batteries. *Materials*, 10(4), 376.

Guo, P., Sun, K., Shang, X., Liu, D., Wang, Y., Liu, Q., ... & He, D. (2019). Nb₂O₅/RGO nanocomposite modified separators with robust polysulfide traps and catalytic centers for boosting performance of lithium-sulfur batteries. *Small*, 15(40), 1902363.

H.C. Kang and K.E. Geckeler (2000). Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive. *Polymer*, 41, 6931.

J. Z. Wang, L. Lu, D. Q. Shi, R. Tandiono, Z. X. Wang, K. Konstantinov, H.-K. Liu (2013). A Conductive Polypyrrole-Coated, Sulfur-Carbon Nanotube Composite for Use in Lithium-Sulfur Batteries. *ChemPlusChem*, 78, 318-324.

J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao and H.M. Cheng (2010). Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano.*, 4, 5245.

Jo, G. et al. (2012). The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. *Nanotechnology* 23, 112001.

Liang, M., Luo, B., & Zhi, L. (2009). Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices. *International Journal of Energy Research*, 33(13), 1161-1170.

Liang, X., Zhang, M., Kaiser, M. R., Gao, X., Konstantinov, K., Tandiono, R., ... & Wang, J. (2015). Split-half-tubular polypyrrole@ sulfur@ polypyrrole composite with a novel three-layer-3D structure as cathode for lithium/sulfur batteries. *Nano Energy*, 11, 587-599.

Novák, P., Müller, K., Santhanam, K. S. V., & Haas, O. (1997). Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 97(1), 207-282.

Rao, J., Xu, R., Zhou, T., Zhang, D., & Zhang, C. (2017). Rational design of self-supporting graphene-Polypyrrole/sulfur-Graphene sandwich as structural paper electrode for lithium sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 376-382.

Rao, J., Xu, R., Zhou, T., Zhang, D., & Zhang, C. (2017). Rational design of self-supporting graphene-Polypyrrole/sulfur-Graphene sandwich as structural paper electrode for lithium sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 376-382.

Shan, Y., Guan, D., Meng, J., Liu, Z., Schroeder, H., Liu, J., & Mi, Z. (2018). Rapid growth of petroleum coke consumption and its related emissions in China. *Applied Energy*, 226, 494-502.

Wang, J. Z., Lu, L., Choucair, M., Stride, J. A., Xu, X., & Liu, H. K. (2011). Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 196(16), 7030-7034.

Wen, Z., Yu, L., Mai, F., Ma, Z., Chen, H., & Li, Y. (2019). Catalytic conversion of microcrystalline cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural over a niobic acid catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(38), 17675-17681.

Xie, Y., Zhao, H., Cheng, H., Hu, C., Fang, W., Fang, J., ... & Chen, Z. (2016). Facile large-scale synthesis of core-shell structured sulfur@ polypyrrole composite and its application in lithium-sulfur batteries with high energy density. *Applied energy*, 175, 522-528.