



**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA**



UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN QUÍMICA

TESIS

**“FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA”**

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA:

M. EN C. ALFONSO MAYRÉN GUTIÉRREZ

Matrícula: 2141801294

Correo electrónico: alfonsomayren@xanum.uam.mx / alfonzomayren123@hotmail.com

DIRECTOR: DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

CODIRECTOR: DR. GUADALUPE RAMOS SÁNCHEZ

JURADO:

PRESIDENTE: DR. HÉCTOR DANIEL ABRUÑA

SECRETARIO: DR. GUADALUPE RAMOS SÁNCHEZ

VOCAL: DR. LUIS FELIPE CHÁZARO RUÍZ

VOCAL: DR. EDUARDO MAXIMINO SÁNCHEZ CERVANTES

IZTAPALAPA, CIUDAD DE MÉXICO, 04 DE ABRIL DE 2025

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

“No puede ser algo grande
por no haber ido a la escuela
sigo aprendiendo despacio
lo que la vida me enseña”.

Pedro El Herrero

José Alfredo Jiménez

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Índice

Índice de gráficas y figuras	5
Índice de tablas	8
Agradecimientos	9
Dedicatorias	11
Resumen.....	12
Abstract	14
Publicaciones realizadas.....	15
Artículos científicos (Primer autor)	15
Artículos científicos (Co-autor)	15
Patentes	15
Artículos de divulgación	15
Introducción General	16
Antecedentes	18
Hipótesis.....	26
Objetivo General	27
Objetivos Específicos.....	27
Capítulo I. Síntesis y caracterización de composito para cátodos de azufre	28
Resumen.....	29
Introducción	30
Metodología.....	34
Síntesis de composito para cátodos de azufre mediante el método de precipitación	34
Síntesis de composito para cátodos de azufre mediante el método de fundición	34
Resultados y discusión	35
Caracterización fisicoquímica de los compositos catódicos.....	35
Análisis morfológico de los compositos catódicos	37
Caracterización Electroquímica	38
Conclusiones	43
Capítulo II. Síntesis y caracterización de cátodos a base de aglomerantes de quitosano con ácido metansulfónico.....	44
Resumen.....	45
Introducción	46
Metodología experimental.....	48

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Síntesis de aglomerantes a base de Quitosano	48
Síntesis de Cátodos con los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50	48
Resultados y discusión de la caracterización fisicoquímica	49
Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) de los materiales Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50	49
Análisis de espectroscopia de difracción de rayos X (XRD) de los materiales Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50.....	53
Evaluación de la capacidad de captura de polisulfuros y pruebas mecánicas	56
Resultados y discusión de la caracterización electroquímica	58
Pruebas de ciclado profundo para los cátodos a base de los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50	65
Conclusiones	70
Capítulo III. Síntesis y caracterización de cátodos a base de aglomerantes de quitosano con distintos ácidos orgánicos	71
Resumen.....	72
Introducción	73
Metodología experimental.....	76
Síntesis de aglomerantes a base de quitosano y ácidos orgánicos	76
Síntesis de cátodos con los aglomerantes de quitosano modificados con ácido orgánicos	76
Resultados y discusión de la caracterización fisicoquímica	77
Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) de los materiales de quitosano modificado con ácidos orgánicos	77
Análisis de espectroscopia de difracción de rayos X (XRD)	79
Evaluación de la capacidad de captura de polisulfuros y pruebas mecánicas	80
Resultados y discusión de la caracterización electroquímica.....	83
Conclusiones	91
Conclusiones Generales	92
Anexo 1. Selección de distintos parámetros experimentales	94
A1.1 Selección de disolvente para preparación de electrolito.	95
A1.2 Selección del separador	98
A1.3 Selección de porcentajes de adición de ácido metansulfónico	99
A1.4 Ciclado del cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 con una mayor carga de azufre.....	100
A1.5 Difracción de rayos X del aglomerante Ch+Terephthalic y del ácido tereftálico.....	101

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Referencias..... 102

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Índice de gráficas y figuras

Fig. 1. Configuración de una celda de litio-azufre.	19
Fig. 2. Perfil característico de descarga del sistema Li-S.	20
Fig. 3. Características requeridas para aglomerantes catódicos para el sistema Li-S.	22
Fig. 4. Estructura química del quitosano.	23
Fig. 5. a) Esquema de una batería de Li-S y sus componentes. b) Esquema de una celda multicapa.	30
Fig. 6. Preparación del composito S/C mediante el método de precipitación (se muestra sólo el esquema que representa el composito, posteriormente se presenta la caracterización).	31
Fig. 7. Preparación del composito S/C mediante el método de fundición (se muestra sólo el esquema que representa el composito, posteriormente se presenta la caracterización).	32
Fig. 8. Análisis termogravimétrico (TGA) de los compositos azufre-carbono (S-CSP). a) Método de precipitación. b) Método de fundición. A, B y C, representan muestras provenientes de procesos de síntesis independientes.	36
Fig. 9. Imágenes SEM de los compositos azufre en carbono (S-CSP). (SEM) (gris). Distribución por EDS de carbono (rojo) y azufre (azul) en la matriz.	37
Fig. 10. Voltamperometría cíclica ($v=0.1$ mV/s) de las celdas Li-S con composito con material activo sintetizado por diferentes métodos. a) Método de precipitación. b) Método de fundición. Li LiTFSI, DOL:DME 1% LiNO ₃ S-CSP, CSP, PVDF	40
Fig. 11. Curvas de descarga (C/20) características del sistema Li-S (capacidad específica vs potencial). a) Composito con material activo sintetizado a través del método de precipitación. b) Composito con material activo sintetizado a través del método de fundición. Li 1.0 M LiTFSI (DOL/DME) = 1/1 v/v with 1 wt% LiNO ₃ S-CSP, CSP, PVDF.	42
Fig. 12. Estructura química del quitosano.	46
Fig. 13. Estructura química del monómero de a) quitina, b) quitosano.	49
Fig. 14. Espectros FTIR de los polímeros a) Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50. b) Estructuras de las distintas aminas en el sistema.	51
Fig. 14. Espectros FTIR de los polímeros Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50. c) Zoom FTIR en señal amino. d) Zoom FTIR en señal de sulfonato.	52
Fig. 15. Espectros de difracción de rayos X de Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50.	54
Fig. 16. a) Interacciones propuestas para los materiales sintetizados. b) Esquema representativo de la interacción de ácido metansulfónico con la estructura de quitosano.	55
Fig. 17. a) Comparación visual de la capacidad de adsorción de los polímeros (S_6^{2-}) b) Espectros Uv-vis de la solución sobrenadante después de la prueba de adsorción de polisulfuros ex situ.	56
Fig. 18. a) Curvas de la prueba de tracción de los cátodos de azufre a base de Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50. b) Resistencia mecánica de cátodos de azufre a base de Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50.	57

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Fig. 19. Evaluación de las celdas electroquímicas ensambladas con los diferentes aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMS50: a) Evolución del OCP en los cátodos a base de tres distintos aglomerantes. b) Zoom de la evolución del OCP en 2 h. c) Voltamperometría (0.1 mV·s ⁻¹); el barrido de potencial se inicia en dirección anódica desde el OCP. Li 1.0 M LiTFSI (DOL/DME) = 1/1 v/v with 1 wt% LiNO ₃ S-CSP, CSP, Aglomerante.	59
Fig. 20. a) Voltamperometría cíclica (0.1 mV·s ⁻¹) con material activo en dirección catódica. Li 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) S-CSP, CSP, PVDF. b) Voltamperometría cíclica (0.1 mV·s ⁻¹) sin material activo en dirección catódica. c) Zoom de b). Li 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) CSP, ChMSA50.	61
Fig. 21. Para el sistema Li-S, a) Curvas características de potencial contra tiempo. b) Curvas características de carga y descarga. c) Influencia de tipo de aglomerante en la descarga de las celdas a C/10. d) Prueba de C-Rate de las celdas con cátodos a base de distintos aglomerantes Li LiTFSI 1.0 M en DOL/DME = 1/1 v/v con 1 % en peso de LiNO ₃ S-CSP, CSP, Aglomerante.	64
Fig. 22. a) Ciclado profundo de los cátodos de azufre a base de los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50 a 1.0 C. Curvas de carga/descarga para los cátodos a base de los aglomerantes b) Chitosan y c) ChMSA25. Li LiTFSI 1.0 M en DOL/DME = 1/1 v/v con 1 % en peso de LiNO ₃ S-CSP, CSP, Aglomerante	66
Fig. 23. Evolución de la relación de la capacidad específica de las mesetas de altos (SCP) a bajos potenciales (LCP) durante la descarga a 1.0 C, en relación con los polisulfuros de cadena corta (SCP: S8 ²⁻ , S6 ²⁻ y S4 ²⁻) y polisulfuros de cadena larga (LCP: S2 ²⁻ y Li ₂ S) para cátodos a base de los aglomerantes Chitosan y ChMSA25.	67
Fig. 24. Diagramas de Nyquit del cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25. La PEIS se realizó antes del ciclado y después de 500 ciclos a 1 C.	68
Fig. 25. Imágenes SEM de cátodo a base del aglomerante ChMSA25 antes (a, b) y después (c, d) del ciclado profundo (500 ciclos a 1.0 C).	69
Fig. 26. a) Estructuras químicas de los ácidos bajo estudio, alifáticos y aromáticos. b) Espectros de FTIR de b) Aglomerantes a base de quitosano-ácidos aromáticos (región aromática). c) Aglomerantes a base de quitosano-ácidos alifáticos y aromáticos (región amino).	78
Fig. 27. Espectros de difracción de rayos x (XRD) de los aglomerantes a) Chitosan (Ch), Ch+Lactic, Ch+Malic y Ch+Citric. b) Chitosan (Ch), Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic.	80
Fig. 28. Curvas de esfuerzo-deformación de los aglomerantes a) Ch+Lactic, Ch+Malic y Ch+Citric. b) Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic.	81
Fig. 29. Prueba de captura de polisulfuros ex situ (S6 ²⁻) de los aglomerantes a) Ch+Lactic, Ch+Malic y Ch+Citric. b) Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic. c) y d) Comparación visual de a) y b), respectivamente.	82
Fig. 30. Curvas de carga/descarga a una velocidad de C/2 en celdas ensambladas con a) Aglomerantes a base de quitosano-alifáticos. b) Aglomerantes a base de quitosano-aromáticos. Li 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) S-CSP, CSP, Aglomerante.	84

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Fig. 31. Curvas dQ/dV a una velocidad de C/2 para celdas ensambladas con aglomerantes a base de a) Quitosano-alifáticos. b) Quitosano-aromáticos. Li 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) S-CSP, CSP, Aglomerante.	86
Fig. 32. Prueba a diferentes velocidades de carga/descarga para cátodos a base de aglomerantes quitosano-alifáticos. Li 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1/1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) S-CSP, CSP, Aglomerante.	87
Fig. 33. a) Desempeño electroquímico de los cátodos a base del aglomerante Ch+Lactic, 500 ciclos a una velocidad de 1 C. b) Curvas de carga/descarga de los cátodos a base del aglomerante Ch+Lactic, 500 ciclos a una velocidad de 1 C. Li 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1/1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) S-CSP, CSP, Ch+Lactic	89
Fig. 34. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de cátodos a base del aglomerante Ch+Lactic, a) antes del ciclado y b) después del ciclado.	90
Fig. A1. Estructuras químicas de los principales disolventes empleados para la preparación de electrolitos en baterías de litio.	96
Figura A2. Curvas de carga/descarga (C/10) empleando distintos disolventes para el electrolito. Li 1.0 M LiTFSI (disolvente) S-CSP, CSP, PVDF.	97
Figura A3. Curvas de carga/descarga (C/10) obtenidas en la celda empleando distintos Separadores: Celgard 2500 y Fibra de vidrio Li 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) S-CSP, CSP, PVDF	98
Figura A4. Imágenes de las películas (aglomerantes) obtenidas con distintos porcentajes de ácido metansulfónico: a) Chitosan b) ChMSA25, c) ChMSA50 y d) ChMSA75.	99
Fig. A5. Ciclado del cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 con una carga de azufre de 1 y 2 mg/cm ² a 1.0 C Li 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO ₃) S-CSP, CSP, Aglomerante	100
Fig. A6. Espectros de difracción de rayos X del aglomerante Ch+Terephthalic y del ácido tereftálico.	101

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de capacidades de distintos materiales catódicos para baterías de litio	18
Tabla 2. Aplicaciones del quitosano en baterías de litio-azufre	24
Tabla 3. Comparación de distintos entre los métodos de preparación de composito catódico "Precipitación" y "Fundición"	32

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Agradecimientos

Al pueblo de México, quien a través de sus instituciones públicas, apoyó mi carrera académica, desde los cursos elementales hasta los estudios de Doctorado, estos últimos, financiados a partir de una beca otorgada por la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación SECIHTI (antes CONACyT). Si los resultados de este trabajo doctoral no tuvieran la fortuna de tener un impacto significativo en el desarrollo científico y tecnológico del país, baste decir que, a través del desarrollo del mismo, un hombre tuvo la oportunidad de crecer, sé que no es mucho, pero en algún punto hay que comenzar, uno a la vez.

A mi familia, por creer siempre en mí, en especial a mi Tía Paty, por ser la piedra angular de nuestra familia después de la diáspora natural que sigue a la muerte de las matriarcas. A mis cuasiamigos Ray y Denise por no dejarme incomunicado en Cuba, por la invitación a Brasil y por tantas otras cosas cuyo recuerdo dejaré que vaya erosionando el paso natural del tiempo. A través de los años, ya casi les quito el cuasi. ¿Por qué Wilson es amigo de House?

Al Dr. Guadalupe Ramos Sánchez, por invitarme a colaborar en su grupo de investigación, por creer siempre en este proyecto, aunque al principio no salía nada, por invitarme a escribir un artículo de divulgación, por apoyarme económicamente para asistir a una Conferencia Internacional sobre Baterías en la Ciudad de Hong Kong, por apoyarme económicamente para formalizar la participación de un profesor extranjero en mi disertación pública, por apoyarme con el sometimiento de una solicitud de patente, por invitarme a realizar una colaboración con la industria, cerrando así el ciclo de mis estudios de Doctorado, por apoyarme económicamente en el nebuloso periodo que resulta tras la conclusión del Doctorado, y por la amistad que hemos desarrollado en el camino.

Al Dr. Ignacio González Martínez, por permitirme colaborar en su grupo de investigación, por presionar para que se concretara la publicación del primer artículo, por gestionar la participación del sinodal externo, por la dirección en la escritura de esta Tesis y por las pláticas personales que me permitió tener con él en varias ocasiones, ese tiempo fue muy enriquecedor.

Al Dr. José Jarib Alcaraz Espinoza, por ser parte fundamental de este proyecto. Aunque las arcaicas, cuadradas y absurdas reglas de nuestra institución no permiten indicar de manera oficial tu participación en este trabajo, tú fuiste un Co-Director de este proyecto doctoral y en gran medida, los objetivos fueron alcanzados gracias a ti, a tu trabajo, entusiasmo y paciencia. Eres un sujeto brillante, gracias por todo el apoyo y por las discusiones en el W003, las cuales, nos llevaron a la

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

publicación de tres artículos (el cuarto sometido y esperando respuesta). Espero que pronto encuentres la anhelada estabilidad laboral que todos buscamos. Lo mejor para ti y para la pequeña científica que estás formando.

Al Maestro Arturo Hernández Sánchez, por tu entusiasmo en el laboratorio, porque juntos fuimos descubriendo/aprendiendo muchas cosas sobre la química del azufre y por ser parte fundamental del *Team Sulfur* (aunque a mí me gusta más *Sulphur*); no pierdas tu *momentum*, cosas importantes esperan por ti.

A mis compañeros de laboratorio, Reyna, Rosendo y Luciano, por hacerme el día a día más amable.

A Aurora, por no soltarme en este camino, te quiero.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Dedicatorias

2024, año en el que murió la mitad de la bondad del mundo.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resumen

El sistema litio-azufre (Li-S) se presenta como uno de los candidatos más prometedores para la nueva generación de baterías de litio, debido a su alta capacidad y a la importante abundancia natural del azufre.

Fenómenos como el “efecto shuttle” (fenómeno que involucra la disolución de especies de polisulfuro de cadena larga en el electrolito, migración de estas especies hacia el ánodo, generación de reacciones secundarias y pérdida de material activo) y el importante estrés mecánico por el que atraviesa la celda en cada ciclo de carga/descarga, han limitado la aplicación tecnológica de este sistema. Estos fenómenos se presentan como retos a resolver por parte de la comunidad científica que trabaja en temas relacionados con electroquímica, sistemas de almacenamiento de energía y ciencia de materiales.

Dentro de las distintas estrategias para mejorar el desempeño del sistema Li-S, el diseño de aglomerantes catódicos resulta interesante debido a la íntima interacción que tiene el aglomerante con el azufre, así como con las distintas especies de polisulfuro que se generan durante el proceso de reducción.

Durante el desarrollo de este trabajo experimental, se propone que en el diseño de los aglomerantes para el sistema litio-azufre, existe un compromiso entre las propiedades mecánicas y la captura de polisulfuros, por lo que se deben sintonizar las propiedades de los aglomerantes, optimizando su afinidad por los polisulfuros solubles generados durante el proceso de reducción, sin perder de vista el carácter elastomérico para poder soportar los cambios de volumen.

La introducción de ácido metansulfónico en la estructura del quitosano, propuesta en este trabajo, mejora las propiedades mecánicas del sistema, con respecto a lo informado en la literatura cuando sólo se utiliza quitosano, pero disminuye la idoneidad para la captura de polisulfuros debido a un bloqueo de los sitios activos del polímero, que ya no se encuentran disponibles para interactuar con los polisulfuros, sino que presentan una fuerte interacción con los grupos funcionales del ácido metansulfónico (450 y 780 mAh/g a C/10, quitosano base y quitosano funcionalizado, respectivamente).

Para resolver esta problemática, se decidió introducir ácidos orgánicos a la estructura del quitosano con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del material mediante un efecto plastificante, sin bloquear los sitios activos del polímero, evaluando así el efecto de dos propiedades

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

fundamentales que deben poseer los aglomerantes para el sistema Li-S, lo que dio como resultado una mejora en el desempeño global de la celda (311 mAh/g después de 500 ciclos a 1 C).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Abstract

The lithium-sulfur (Li-S) system is presented as one of the most promising candidates for the new generation of lithium batteries due to its high capacity and the important natural abundance of sulfur.

Phenomena such as the “shuttle effect” (a phenomenon that involves the dissolution of long-chain polysulfide species in the electrolyte, migration of these species towards the anode, generation of secondary reactions and loss of active material) and the important mechanical stress due to the expansion-contraction process in each charge/discharge cycle, have limited the technological application of this system. These phenomena are presented as challenges to be solved by the scientific community that works on issues related to electrochemistry, energy storage systems and materials science.

Among the different strategies to improve the performance of the Li-S system, the design of cathodic binders is interesting due to the intimate interaction that the binder has with sulfur and with the different polysulfide species generated during the reduction process.

During the development of this experimental work, it is considered that in the design of binders for the lithium-sulfur system, there is a compromise between the mechanical properties and the capture of polysulfides, therefore the properties of the binders must be tuned, optimizing its affinity for soluble polysulfides generated during the reduction process, without losing sight of its elastomeric character to be able to withstand volume changes.

The introduction of methanesulfonic acid in the structure of chitosan, proposed in this work, improves the mechanical properties of the system, versus the results in the literature when only chitosan is used, but decreases the suitability for the capture of polysulfides due to a blockage of the active sites of chitosan, which are no longer available to interact with polysulfides, but rather present a strong interaction with the functional groups of methanesulfonic acid (450 and 780 mAh/g at C/10, base chitosan and functionalized chitosan, respectively).

To solve this problem, it was decided to introduce organic acids to the chitosan structure with the aim of improving the mechanical properties of the material through a plasticizing effect, without blocking the active sites of the polymer, thus evaluating the effect of two fundamental properties that the materials must possess. binders for the Li-S system, resulting in an improvement in overall cell performance (311 mAh/g after 500 cycles at 1 C).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Publicaciones realizadas

Artículos científicos (Primer autor)

- a) **Mayrén, A.**, Alcaraz-Espinoza, J. J., Hernández-Sánchez, A., González, I., & Ramos-Sánchez, G. (2024). Chitosan binders for sustainable lithium-sulfur batteries: Synergistic effects of mechanical and polysulfide trapping properties. *Electrochimica Acta*, 480, 143917.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143917>

Artículos científicos (Co-autor)

- a) Hernández-Sánchez, A., Alcaraz-Espinoza, J.J., St Thomas, C., Jiménez-Regalado, E., **Mayrén, A.**, González, I. & Ramos-Sánchez, G. (2025). Choline based poly-ionic liquid as outstanding binder for LiS batteries. *Journal of Energy Storage*, 106, 114746.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114746>

- b) García-Valle, L., Alcaraz-Espinoza, J. J., St Thomas, C., Maldonado-Textle, H., Hernández-Sánchez, A., Ochoa-Calle, Á., **Mayrén, A.**, González, I. & Ramos-Sánchez, G. (2024). Higher performance of Lithium-Sulfur Batteries by tuning the chemical structure of multifunctional NaPSS-PEGA copolymer binders. *Journal of Energy Storage*, 94, 112342.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112342>

Patentes

- a) **Mayrén A.**, Ramos-Sánchez G., Alcaraz-Espinoza J.J., Hernández-Sánchez A. y González I. Solicitud de patente denominada *Aglomerantes a base de quitosano para baterías de litio-azufre y proceso de obtención*. MX/a/2025/001436. Sometida ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual (IMPI) el 04 de febrero de 2025.

Artículos de divulgación

- a) **Mayrén A.** (2023). Breve historia del almacenamiento de energía: de la prehistoria a las baterías de ion litio. *Eficiencia Energética*, 11, 37, agosto, 7-10.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Introducción General

El sistema litio-azufre (Li-S) se presenta como uno de los candidatos más prometedores para la nueva generación de baterías de litio debido a su alta capacidad y a la importante abundancia natural del azufre.

Fenómenos como el “efecto shuttle” (fenómeno que involucra la disolución de especies de polisulfuro de cadena larga en el electrolito, migración de estas especies hacia el ánodo, generación de reacciones secundarias y pérdida de material activo) y el importante estrés mecánico por el que atraviesa la celda en cada ciclo de carga/descarga, han limitado la aplicación tecnológica de este sistema. Estos fenómenos se presentan como retos a resolver por parte de la comunidad científica que trabaja en temas relacionados con electroquímica, sistemas de almacenamiento de energía y ciencia de materiales

El diseño de aglomerantes catódicos que permita mejorar el desempeño electroquímico de la celda y extender su ciclabilidad, resulta una estrategia atractiva no sólo en términos de rendimiento, sino también en la generación de conocimiento que permita entender de mejor manera la relación estructura-propiedades-desempeño electroquímico.

En la literatura se encuentran distintos reportes sobre biopolímeros empleados como aglomerantes para baterías de litio-azufre, como gelatina, alginato, carragenina, proteínas, carboximetil celulosa, entre otros. Los aglomerantes a base de estos materiales han demostrado ser viables para su aplicación como aglomerantes en el sistema litio-azufre, pero no han logrado resolver el compromiso que existe con la estabilidad estructural de composito catódico y la captura de especies de polisulfuro solubles.

Entre los polímeros de origen natural, destaca el quitosano, debido a que, una vez disperso en soluciones ácidas, adquiere una naturaleza catiónica que puede ser empleada bajo la estrategia de la aplicación de aglomerantes con aminos cuaternarios que pueden interactuar con los polisulfuros del sistema litio-azufre. Se han reportado trabajos sobre aglomerantes a base de quitosano, modificando su estructura mediante la introducción de grupos sulfonato y grupos catecol, encontrando mejoras importantes en el desempeño global de la celda. A pesar de los importantes resultados reportados en estos trabajos, los efectos acoplados de las propiedades mecánicas y la captura de polisulfuros han sido poco abordados, así como el posible bloqueo de

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

sitios activos en la estructura del quitosano, responsables de la interacción con las especies de polisulfuro.

Por lo anterior, a través de la síntesis de aglomerantes a base de quitosano y distintos ácidos, se buscó obtener un mejor entendimiento de la relación estructura-propiedades-desempeño electroquímico. Los aglomerantes sintetizados ofrecen una rica composición de grupos funcionales para favorecer las interacciones polares con los polisulfuros, suprimiendo así el efecto shuttle. Por otro lado, la reorganización del quitosano ofrece una matriz polimérica robusta, capaz de amortiguar la expansión de las partículas de azufre durante la descarga, manteniendo la integridad estructural del cátodo.

Es importante destacar que los aglomerantes propuestos son solubles en agua, lo que permite la preparación de los cátodos en medio acuoso, sustituyendo así el proceso a base del polímero poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y eliminando el uso de disolventes orgánicos como la N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Antes de iniciar la presentación de la discusión relacionada con la síntesis y evaluación de los aglomerantes a base de quitosano, se estandarizaron las condiciones para la obtención del material activo que consiste en un compuesto de azufre en carbono (Capítulo I).

Debido a que en esta Tesis se trabajó con dos distintos compositos S/C (material activo), en el Capítulo I se presenta un estudio sobre la síntesis y caracterización de ambos compositos. Es importante destacar que en el Capítulo II de esta tesis, referente a los aglomerantes a base de quitosano y ácido metansulfónico, se trabajó con el compuesto sintetizado a través del método de precipitación, mientras que los resultados presentados en el Capítulo III, referente a los aglomerantes a base de quitosano con ácidos orgánicos, se obtuvieron trabajando con el compuesto sintetizado a través del método de fundición.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Antecedentes

Ante la creciente demanda de energía con aplicaciones en tecnología móvil y electrificación de vehículos, se requiere de baterías secundarias con una mayor densidad de energía y un ciclo de vida prolongado. A pesar del éxito de las baterías de iones de litio (LiB) basadas en óxidos metálicos y almacenamiento de carga mediante un mecanismo de intercalación, esta tecnología ha alcanzado una etapa de madurez y sus capacidades ya se ven superadas por nuevas necesidades de carga eléctrica. Entre las tecnologías emergentes para mejorar el almacenamiento de energía, destacan las baterías de litio-azufre (Li-S), debido a la abundancia natural de este elemento y a su alta capacidad específica teórica (1672 mAh/g)[1-3]. La alta capacidad del sistema Li-S se debe a que cada átomo de azufre puede aceptar 2 electrones y 2 iones litio, hasta llegar al producto final de descarga Li_2S . En la Tabla 1 se comparan las capacidades de distintos materiales catódicos para baterías de litio, destacando que la capacidad teórica del sistema Li-S es significativamente mayor a las capacidades de los materiales de intercalación.

Tabla 1. Comparación de capacidades de distintos materiales catódicos para baterías de litio[4, 5].

Material Catódico	Voltaje nominal (V)	Capacidad (mAh/g)	
		Teórica	Práctica
LiCoO_2	3.6	274	110-140
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	4.1	278	210
LiMn_2O_4	3.7	148	110-120
LiFePO_4	3.2	170	150
S	2.2	1675	--

Si bien el sistema Li-S presenta una capacidad teórica importante, aún es necesario resolver cuestiones técnicas para alcanzar la madurez tecnológica de este sistema. Los cátodos de azufre (S) experimentan varias transformaciones de fase durante los procesos de oxidación y reducción, que no sólo implican cambios en el estado de oxidación de las especies intermediarias, sino también procesos de expansión-contracción volumétrica durante cada ciclo de carga/descarga, lo que impacta en una baja estabilidad estructural del cátodo. Entre los diferentes factores que afectan la ciclabilidad de las baterías Li-S, uno de los aspectos críticos es la generación de polisulfuros (PS) durante el proceso de reducción es; estas especies son solubles en el electrolito, por lo que pueden migrar y difundir hacia el ánodo, provocando la pérdida de material activo y reacciones secundarias no deseadas (efecto shuttle).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

El efecto shuttle de los PS provoca un depósito de sulfuro de litio (Li_2S) en el ánodo de litio, creando una capa pasivante, disminuyendo la capacidad y promoviendo la degradación temprana del sistema[6]. Otro factor a considerar es que tanto el azufre como el producto final de descarga Li_2S son técnicamente materiales aislantes[7], los cuales, junto con la capa pasivante en el ánodo, incrementan la resistencia de la celda. En la Fig. 1 se muestra un esquema general del funcionamiento del sistema Li-S, en el que destaca el impacto del efecto shuttle en el desempeño del sistema.

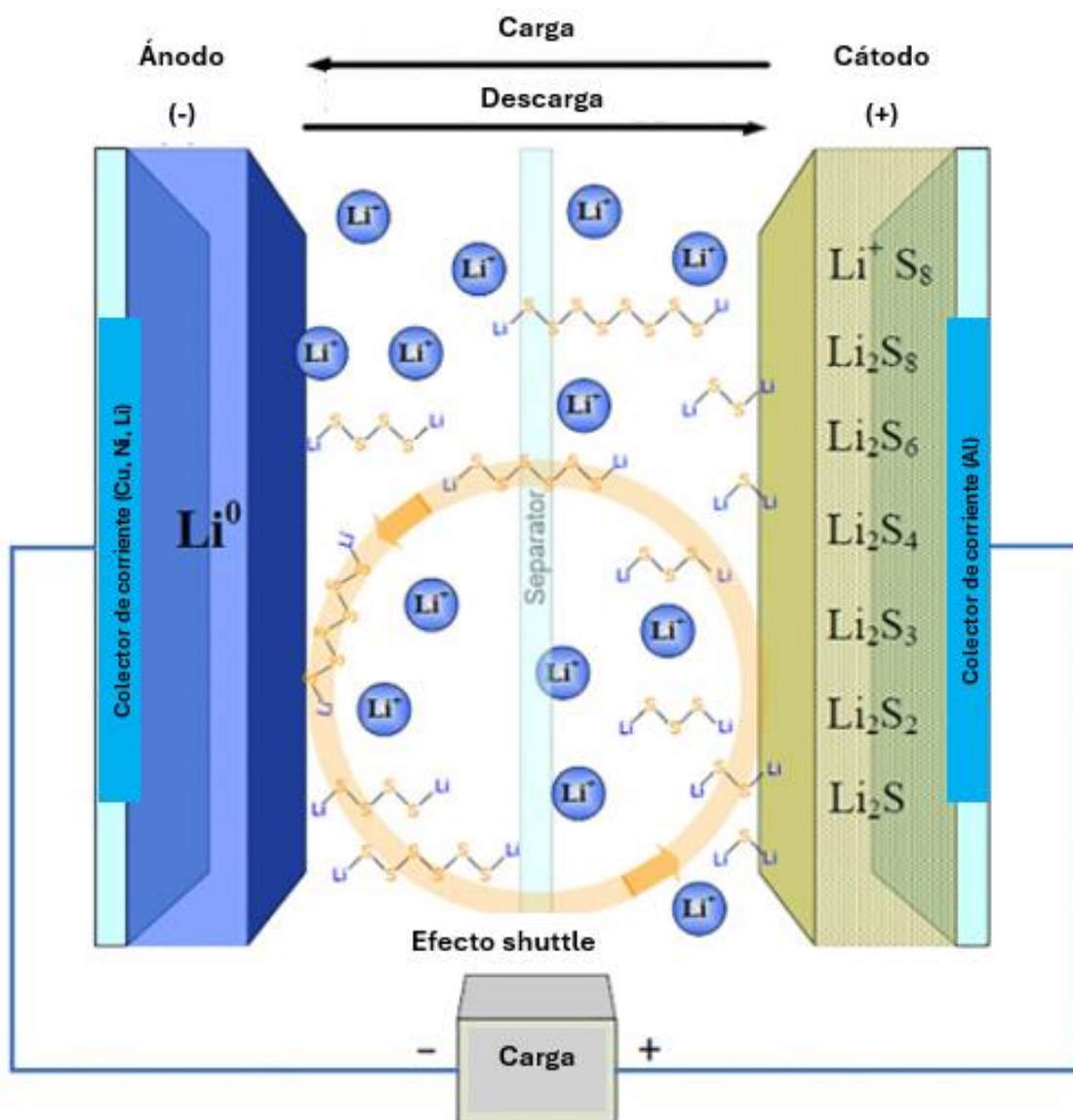


Fig. 1. Configuración de una celda de litio-azufre[4].

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Además del efecto shuttle, los procesos de expansión-contracción durante cada ciclo de carga/descarga, ocasionados por la diferencia de densidad entre el azufre (2.07 g/cm^3) y el producto final de descarga Li_2S (1.66 g/cm^3), provocan a la pulverización del cátodo, limitando la ciclabilidad de la celda. En la Fig. 2 se muestra un perfil característico de descarga del sistema Li-S, destacando la importante diferencia de densidad entre el material de partida (azufre) y el producto final de descarga (Li_2S). También se debe considerar que tanto el azufre como el Li_2S (marcados en color rojo), son especies sólidas, mientras que las especies de polisulfuros de cadena larga (S_8^{2-} , S_6^{2-} y S_4^{2-}) y los polisulfuros de cadena corta (S_3^{2-} y S_2^{2-}) son solubles en el electrolito, por lo que el sistema sufre una transición de fase sólido-soluble-sólido.

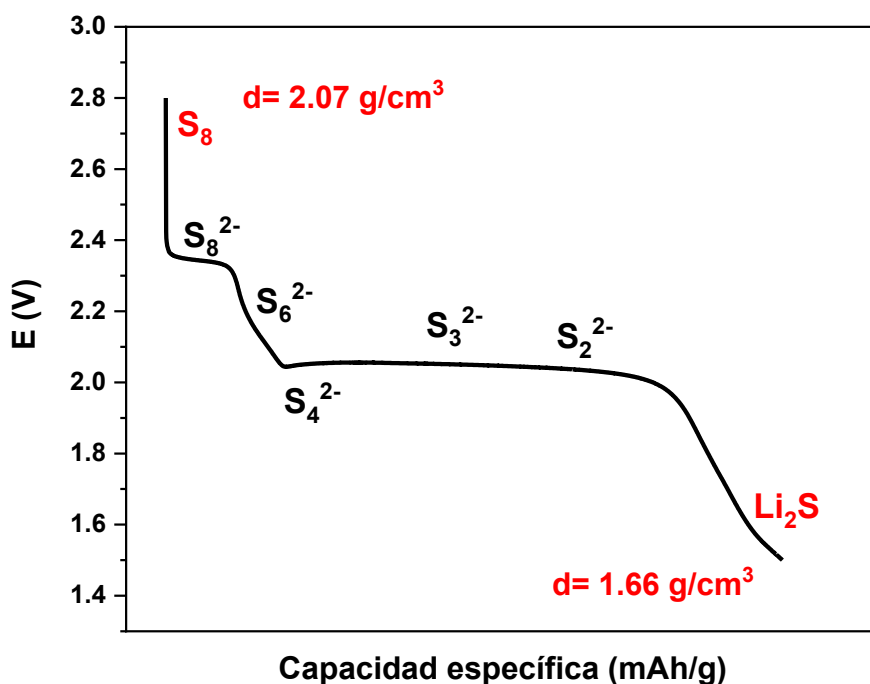


Fig. 2. Perfil característico de descarga del sistema Li-S.

Considerando lo anterior, se han propuesto varias estrategias para mitigar el efecto de los PS y aumentar la vida útil de las baterías de litio-azufre. Entre las más populares, se encuentran el confinamiento físico del azufre en la matriz de carbono, la aplicación de capas intermedias y el diseño de nuevos aglomerantes. Aunque la matriz de carbono y las capas intermedias ganaron popularidad en el pasado, ya se ha alcanzado el límite de su efecto, lo que ha llevado a un nuevo paradigma en el diseño de aglomerantes[7-9]. Anteriormente, el aglomerante estaba considerado como un componente indiferente del cátodo, responsable únicamente de la adhesión y cohesión

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

de todos los componentes al colector de corriente[10]; actualmente, los aglomerantes se presentan como un elemento importante para suprimir el efecto shuttle y soportar el estrés mecánico durante el proceso de carga-descarga en las baterías Li-S, ya que el aglomerante se encuentra en íntimo contacto con el material activo, el conductor electrónico y el colector de corriente[10-12].

Por lo tanto, los aglomerantes desempeñan un papel importante con un gran impacto en la estabilidad mecánica de los electrodos, disminuyendo la pérdida de capacidad irreversible y estabilizando el rendimiento cíclico a largo plazo[13].

El aglomerante más común utilizado para los cátodos de intercalación es el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), debido a su alta estabilidad electroquímica y a su capacidad para crear conexiones fuertes entre los materiales del electrodo y el colector de corriente. El PVDF, aunque se ha utilizado como aglomerante de referencia, es incapaz de satisfacer las necesidades de la química del cátodo Li-S. Además, la preparación de electrodos con aglomerantes a base de PVDF requieren del empleo de disolventes como la N-metil-2-pirrolidona (NMP), disolvente volátil e inflamable, que presenta problemas de seguridad, contaminación severa y problemas a la salud humana[14].

Como punto de partida para seleccionar nuevos aglomerantes poliméricos, se deben considerar los cambios de polaridad del azufre durante el proceso de reducción para encontrar la combinación adecuada de grupos funcionales que permitan capturar a las especies solubles y mantenerlas en el composito catódico con la finalidad de evitar el efecto shuttle.

Son varias las características que un aglomerante debe tener para su aplicación en el sistema Li-S. El aglomerante debe ser electroquímicamente estable en la ventana de operación de la celda, que para el caso del sistema Li-S, dicho intervalo se encuentra entre 1.4 y 2.6 V vs Li/Li⁺. Por otro lado, el aglomerante debe tener importantes propiedades de adhesión para promover el íntimo contacto entre todos los componentes del cátodo (composito S/C, carbono y aglomerante) y con el colector de corriente. Debido a los dramáticos cambios de volumen que se producen durante el proceso de carga/descarga, el aglomerante debe poseer excelentes propiedades mecánicas para mantener la integridad estructural del cátodo, por lo que la elasticidad resulta una propiedad importante. Con la finalidad de obtener adecuadas propiedades mecánicas, en la literatura se ha sugerido que los aglomerantes deben poseer cierto grado de entrecruzamiento y/o tener estructuras tridimensionales. Un parámetro fundamental para los aglomerantes de Li-S, es el relacionado con la presencia de grupos funcionales polares dentro de la estructura del polímero, para que puedan

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

interaccionar con las especies de polisulfuro polares y solubles en el electrolito, capturándolas y minimizando el efecto shuttle[15, 16]. En la Fig. 3 se muestra un esquema de las características requeridas que un aglomerante catódico debe tener para su aplicación en sistemas de Li-S.

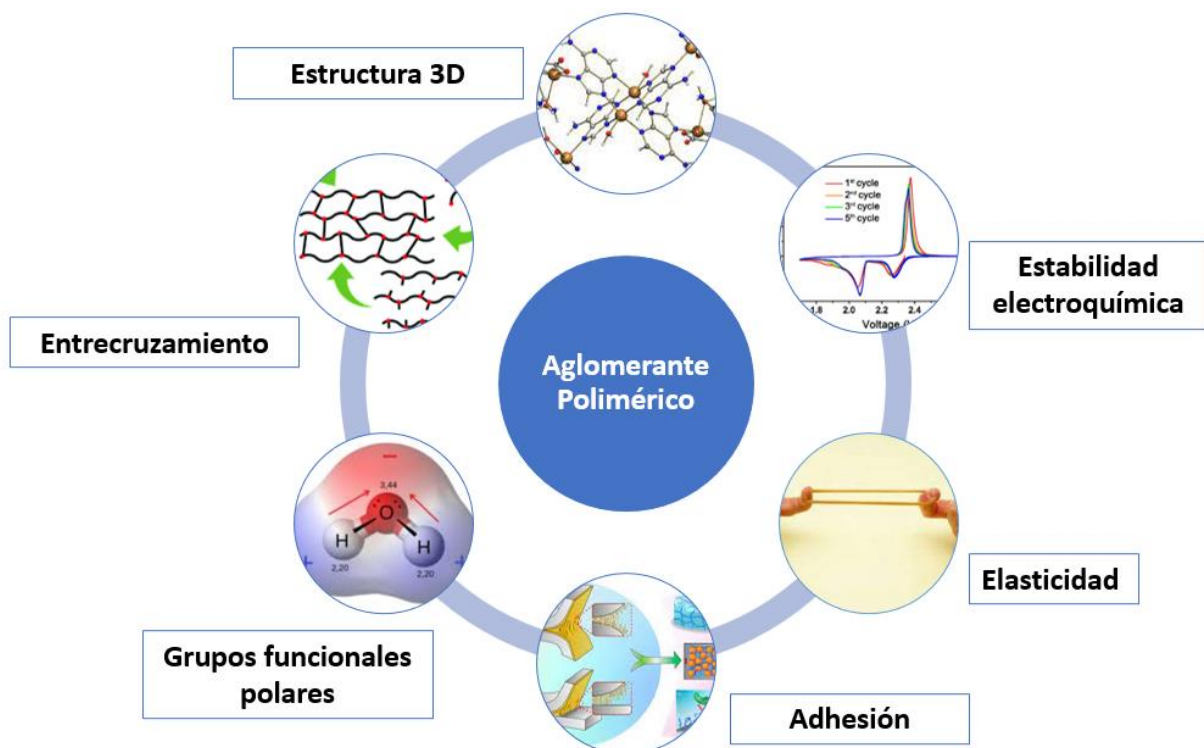


Fig. 3. Características requeridas para aglomerantes catódicos para el sistema Li-S.

Mientras que el azufre es un componente no polar que posee una alta afinidad por la matriz de carbono que lo contiene (composito S/C), todos los polisulfuros generados durante el proceso de reducción (Li_2S_n) son polares, por lo que las interacciones con el material hospedador no resultan suficientes para evitar la difusión de los polisulfuros hacia el ánodo[17, 18]. Por lo tanto, los polímeros con grupos funcionales polares podrían favorecer las interacciones intermoleculares mediante interacciones dipolo-dipolo con los polisulfuros, anclándolos de manera efectiva. Considerando lo anterior, los biopolímeros son materiales muy atractivos para ser considerados como aglomerantes debido a su abundancia de grupos funcionales polares y a su amplia disponibilidad.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

En ese sentido, los polisacáridos como celulosa, quitosano, alginato y sus derivados cumplen varios requisitos para ser empleados como aglomerantes en cátodos de Li-S, como una capacidad intrínseca de captura de polisulfuros debido al contenido de oxígeno y nitrógeno. Adicionalmente, estos polisacáridos exhiben estabilidad mecánica que puede permitir que el cátodo mantenga la estabilidad estructural comprometida a causa de los cambios de volumen durante el proceso de carga/descarga, conservando así la integridad del cátodo. Otras características importantes de los polisacáridos incluyen su menor grado de hinchamiento en electrolitos orgánicos, lo que ayuda a mantener la conexión entre los componentes (material activo y conductor electrónico), mejorando así la capacidad de descarga y la estabilidad del cátodo. Por otro lado, los polisacáridos son solubles en agua, evitando el uso de disolventes costosos y tóxicos como la N-metil-2-pirrolidona, disminuyendo así el costo de preparación del cátodo, permitiendo su uso a gran escala de una manera más amigable con el medio ambiente[19-21].

Algunos ejemplos de polisacáridos utilizados como aglomerantes para baterías de litio-azufre en la literatura reciente incluyen la carboximetilcelulosa sódica[22], la goma natural[23], la gelatina[24] o el alginato[25]. El quitosano (Fig. 4) destaca entre los polisacáridos por tratarse del único plicación (una vez disperso en una solución ácida) en la naturaleza, mientras que su densidad de carga depende del grado de acetilación. El quitosano posee una estructura compuesta por 2-desoxi-2-amino-d-glucopiranososa unida mediante enlaces β -(1,4) con abundantes grupos hidroxilo y amino.

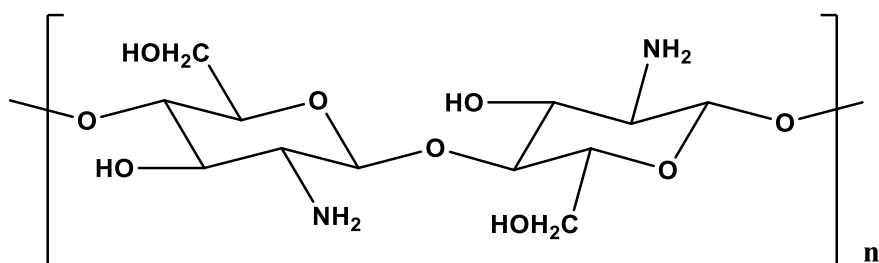


Fig. 4. Estructura química del quitosano.

El quitosano se ha aplicado como aditivo funcional y aglutinante para baterías de litio-azufre de alto rendimiento[26] y como aglomerante polimérico para ánodos a base de silicio-grafito en baterías de iones de litio[13]. Como aglomerante para baterías de litio-azufre, este polímero se ha estudiado como quitosano con injertos de catecol[27] y como aglomerante en una red reticulada tridimensional a base de sulfato de quitosano[28]. Estos aglomerantes requieren de una síntesis compleja, que podría ser difícil de transferir a nivel industrial y siguen sin cumplir con las

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

propiedades mecánicas requeridas y la capacidad de captura de polisulfuros, características fundamentales para mejorar el rendimiento general de las baterías de litio-azufre[10]. En la Tabla 2 se muestran los trabajos más relevantes relacionados con la aplicación de quitosano en baterías de litio-azufre.

Tabla 2. Aplicaciones del quitosano en baterías de litio-azufre

Referencia	Biopolímero base y función	Tipo de funcionalización	Efecto esperado	Resultado
Feng 2021[28]	Quitosano Aglomerante	Red de sulfato de quitosano reticulado por medio de condensación aldimina y reacciones de coordinación.	Adsorción de polisulfuros, mejora en propiedades mecánicas.	Mejora de propiedades mecánicas y fuerte afinidad por polisulfuros. Se logró retener una capacidad de 474 mAh/g durante 200 ciclos a 0.5 C.
Chu 2020[27]	Quitosano Aglomerante	Funcionalización con nitrocatecol.	Captura de polisulfuros e inhibición de efecto shuttle, mejora en las propiedades de adhesión.	Se obtuvo una capacidad de 552 mAh/g a 0.5 C después de 160 ciclos.
Lim 2018[29]	Quitosano Aditivo en la matriz de carbono	El quitosano posee abundantes grupos hidroxilo y amina.	Adsorción química o unión de polisulfuro al cátodo, a través de grupos hidroxilo y grupos amina.	Mayor retención de la capacidad (51.6 %) con respecto a cátodo sin quitosano, después de 140 ciclos a 0.2 C.
Chen 2015[26]	Quitosano Aditivo para cátodo y separador	El quitosano posee abundantes grupos hidroxilo y amina.	Adsorción química o unión de polisulfuro al cátodo, a través de grupos hidroxilo y grupos amina.	Supresión de crecimiento de dendritas de litio y alta capacidad de descarga. Se logró una retención de la capacidad de 675 mAh/g a 1 C después de 200 ciclos.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

En la literatura reciente se ha propuesto que los aglomerantes con fuerte resistencia mecánica intrínseca, mejor entrecruzamiento mecánico y fuerzas interfaciales podrían solucionar el problema de la unión débil en los cátodos de litio-azufre[30]. En la literatura se reportó un aglomerante polimérico polar con múltiples puentes de hidrógeno formados en la matriz polimérica, el cual, fue capaz de mejorar la fuerza de adhesión del aglomerante y amortiguó la dramática expansión de volumen del cátodo de azufre durante el ciclado[31]. A pesar de los grupos polares presentes en la estructura del quitosano (-OH, NH₂) capaces de interactuar con los polisulfuros, éste material presenta poca resistencia mecánica[32]. Su estructura lineal puede provocar deformaciones en el cátodo, por lo que se ha explorado la reticulación para evitar la deformación de los electrodos durante el proceso de carga-descarga[28].

En el estado del arte actual, el quitosano se ha empleado en su forma modificada, debido a su alta viscosidad en solución y a las dificultades para integrar todos los componentes para la preparación de las pastas para preparar los cátodos.

En el trabajo reportado por Feng y col.[28], se propone un aglomerante para cátodos de azufre a base de una red de sulfato de quitosano reticulado por medio de condensación aldimina y reacciones de coordinación. A pesar de que se obtuvieron resultados interesantes con esta propuesta (se logró retener una capacidad de 474 mAh/g durante 200 ciclos a 0.5 C), este material se obtuvo a través de un proceso multietapa, con sus respectivas fases de purificación y un ciclo de liofilización, lo que lo convierte en un material difícilmente escalable.

En el presente trabajo, se propone obtener aglomerantes a base de quitosano mediante la introducción de ácidos orgánicos a través de una ruta de síntesis sencilla que no requiere procesos de purificación, reportando resultados interesantes incluso a altas velocidades de carga-descarga como 1 C.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Hipótesis

La funcionalización de materiales provenientes de fuentes renovables como el quitosano, para emplearlos como aglomerantes catódicos en una celda de litio-azufre, puede dar como resultado, la inhibición del efecto “shuttle” mediante la captura de los polisulfuros de cadena larga; así como una mejora en el desempeño electroquímico del sistema al mantener la estabilidad estructural del composito catódico.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Objetivo General

Evaluar el impacto de la aplicación de aglomerantes a base de quitosano y distintos ácidos en la preparación de cátodos para celdas de litio-azufre, evaluando la relación estructura-propiedades-desempeño electroquímico.

Objetivos Específicos

- a) Establecer una ruta de síntesis de compositos de azufre/carbono (compositos S/C) para emplearlos como material activo en una celda de litio-azufre.
- b) Sintetizar aglomerantes a base de quitosano y distintos ácidos para su aplicación como aglomerantes en una celda de litio-azufre.
- c) Evaluar la relación estructura-propiedades-desempeño electroquímico de los aglomerantes a base de quitosano y distintos ácidos en una celda de litio-azufre.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Capítulo I. Síntesis y caracterización de composito para cátodos de azufre

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resumen

Debido a la complejidad de la química del azufre, el establecimiento de la ruta de síntesis para la obtención del composito para cátodos de azufre, resulta fundamental para obtener un material que cumpla con las características necesarias para su uso en investigación. Por esta razón, se prepararon compositos para cátodos de azufre a través de dos rutas de síntesis distintas, método de precipitación y método de fundición.

En el caso del método de precipitación, el composito se prepara precipitando azufre en la matriz de carbono, partiendo de una solución de tiosulfato; mientras que, para el método de fundición, el azufre se funde directamente sobre la matriz de carbono. Mediante análisis termogravimétrico (TGA), se determinó la cantidad de azufre en cada composito. Después de caracterizar los dos materiales mediante pruebas de SEM, EDS, CV y curvas de descarga, se determinó que los compositos poseen las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas necesarias para ser probados en cátodos de azufre.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Introducción

El electrodo de azufre (Fig. 5) presenta varios problemas intrínsecos, incluida la baja conductividad, la importante expansión de volumen durante la descarga y la disolución de especies de polisulfuro en el electrolito (efecto shuttle). En particular, el efecto shuttle, resultante de la disolución severa de polisulfuros, conduce a una baja utilización del material activo, baja eficiencia coulombica y una disminución del rendimiento electroquímico[17].

Debido a que el azufre es técnicamente un aislante, debe ser incorporado dentro de un material huésped que permita tanto la conducción electrónica; como la interacción con el catión Li^+ para dar lugar a la formación de las distintas especies de polisulfuros, que deben permanecer en el cátodo. El principal desafío en el diseño de cátodos no es simplemente el confinamiento de las moléculas de azufre dentro de una matriz conductora, sino el control de la disolución de los intermediarios de polisulfuro. Se debe considerar que el material hospedador no es simplemente un material para capturar físicamente a las moléculas de azufre, sino un material que determina las interacciones químicas entre los componentes, definiendo así la electroquímica interfacial del compuesto[7, 17].

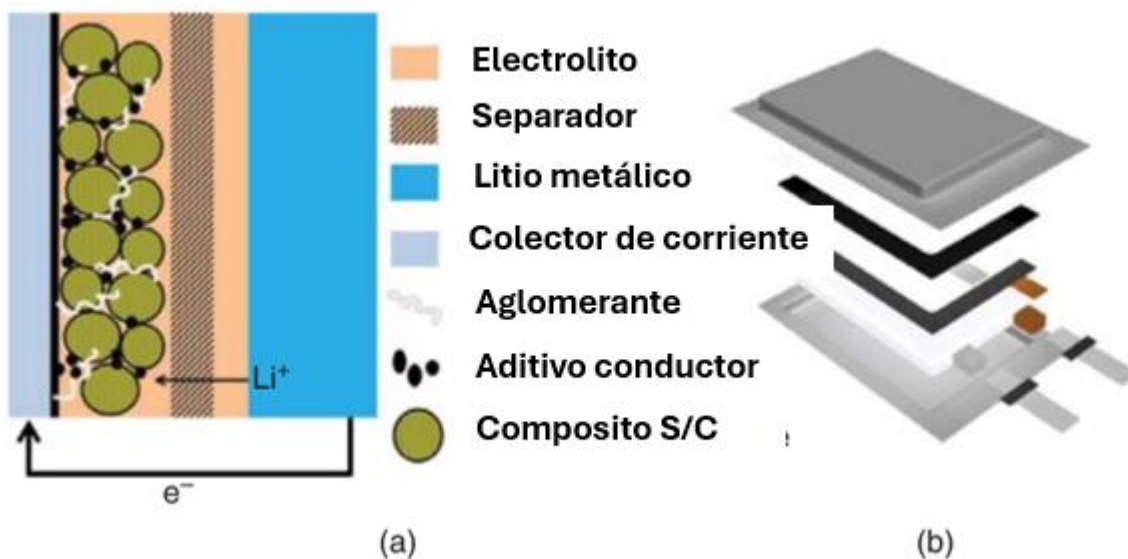


Fig. 5. a) Esquema de una batería de Li-S y sus componentes. b) Esquema de una celda multicapa[33].

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Su y col. proponen la síntesis de un compuesto catódico para cátodos de azufre, a través de la precipitación de azufre en la matriz de carbono[34]. En la Fig. 6 se presenta un esquema de la preparación del compuesto a través del método de precipitación. En la metodología reportada, se prepara una suspensión que consiste en la matriz de carbono suspendida en una solución de tiosulfato de sodio. Posteriormente, se adiciona gota a gota ácido clorhídrico a la suspensión de tiosulfato/carbono, promoviendo la precipitación de azufre dentro de los poros de la matriz de carbono. La reacción química que describe este proceso es la siguiente:

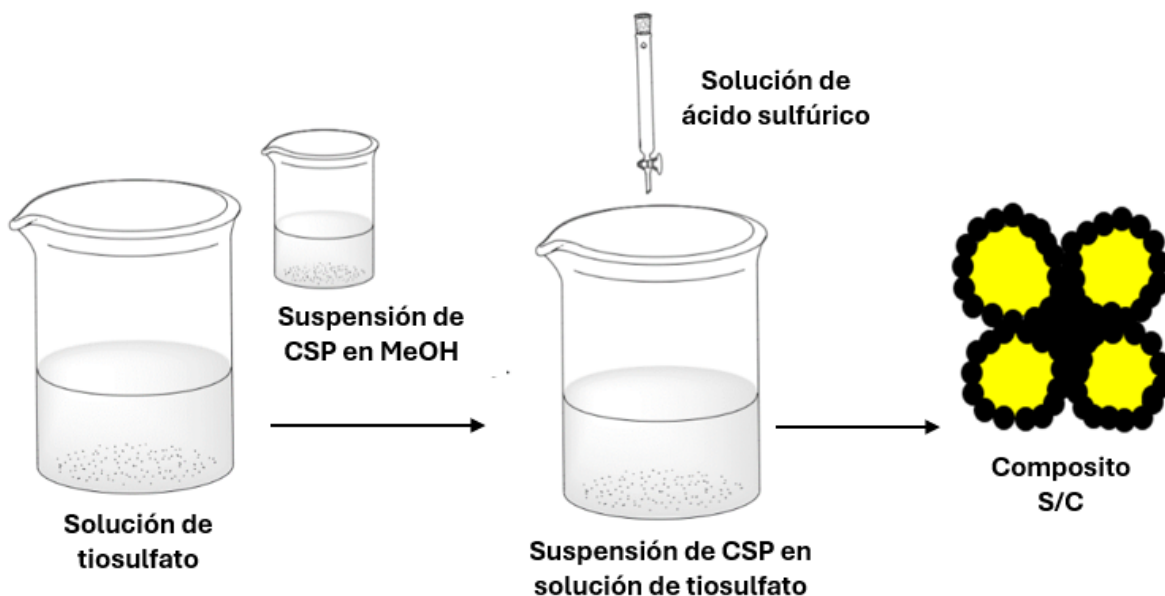
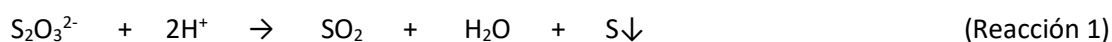


Fig. 6. Preparación del compuesto S/C mediante el método de precipitación (se muestra sólo el esquema que representa el compuesto, posteriormente se presenta la caracterización).

Su y col. proponen que, a través de este procedimiento, en el que se deposita azufre *in situ* para obtener el compuesto catódico, se obtiene un buen comportamiento electroquímico que podría mejorar la viabilidad práctica de las baterías Li-S.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Por otro lado, uno de los métodos de síntesis utilizados ampliamente para la preparación del composito azufre en carbono, consiste en la fundición de azufre (típicamente a 155 °C) en atmósfera de nitrógeno durante 12 h, sobre la matriz de carbono[35]; en la Fig. 7 se presenta un esquema que describe este proceso.

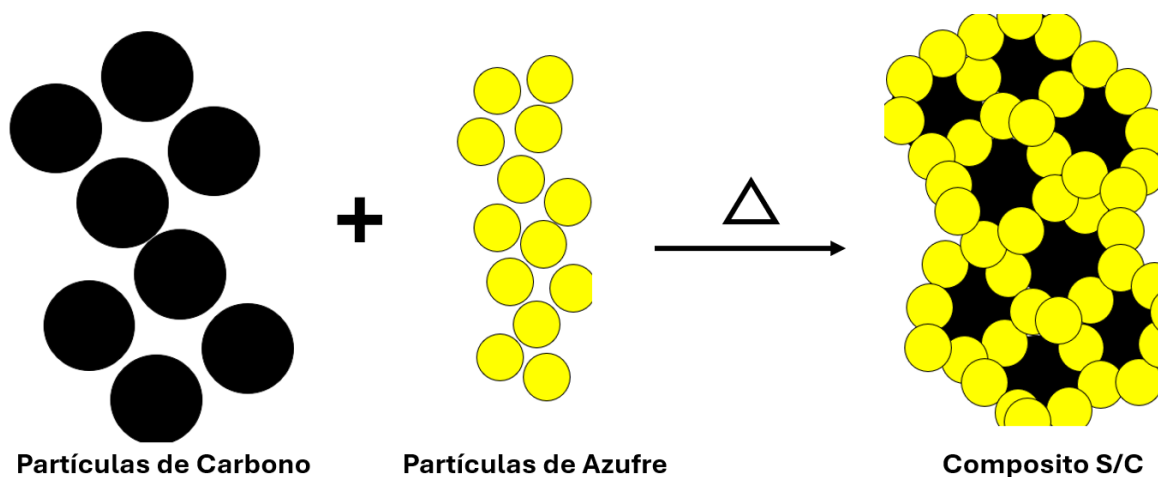


Fig. 7. Preparación del composito S/C mediante el método de fundición (se muestra sólo el esquema que representa el composito, posteriormente se presenta la caracterización).

Ji y co.[35] proponen que, debido a la flexibilidad del método de síntesis, a la alta capacidad del carbono para la incorporación de material activo y a la fácil funcionalización de la superficie de carbono, este método abre una amplia variedad de posibilidades para seguir mejorando el desempeño de las baterías de Li-S. En la Tabla 3 se presentan las diferencias operativas de los dos métodos presentados.

Tabla 3. Comparación de distintos entre los métodos de preparación de composito catódico "Precipitación" y "Fundición"

Parámetro	Temperatura de operación (°C)	Atmósfera de reacción	Medio de reacción	Proceso de separación
Método de Precipitación	25	Aire	Acuoso	Decantación y/o centrifugación
Método de Fundición	155	Nitrógeno	Sólido	No necesario

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Ambas rutas de síntesis permiten obtener compositos catódicos con las propiedades requeridas para su empleo en investigación.

Es importante destacar que en el Capítulo II de esta tesis, referente a los aglomerantes a base de quitosano y ácido metansulfónico, se trabajó con el composito sintetizado a través del método de precipitación, mientras que los resultados presentados en el Capítulo III, referente a los aglomerantes a base de quitosano con ácidos orgánicos, se obtuvieron trabajando con el composito sintetizado a través del método de fundición.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Metodología

Síntesis de composito para cátodos de azufre mediante el método de precipitación

El composito para cátodos de azufre, sintetizado a través del método de precipitación, se preparó a partir de la modificación de un protocolo reportado previamente[34], en el que se precipita azufre dentro de la matriz de carbono a partir de una solución de tiosulfato de sodio. Esta metodología permite precipitar azufre *in situ* en los intersticios de la matriz de carbono.

Se dispersaron 100 mg de Carbón Super P (CSP) de MTI corp, en 20 mL de metanol y la mezcla se sonicó durante 40 minutos. En otro recipiente, se disolvieron 0.02 moles tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de J.T. Baker. en 750 mL de agua desionizada. La suspensión de CSP se adicionó a la solución de tiosulfato con sonicación constante. Manteniendo la sonicación, se adicionó gota a gota una solución de ácido sulfúrico (3 mL de H_2SO_4 en 20 mL de H_2O).

Una vez adicionada la solución de ácido sulfúrico, la reacción se mantuvo bajo condiciones de agitación magnética durante 24 h a temperatura ambiente. El producto fue separado mediante decantación, lavado con agua desionizada hasta llegar a la neutralidad y secado durante 48 h a 70°C.

Síntesis de composito para cátodos de azufre mediante el método de fundición

El composito para cátodos de azufre, sintetizado a través del método de fundición, se preparó siguiendo un método propuesto ampliamente en la literatura[2, 28, 36]. En un molino de bolas se mezclaron azufre (333 mg) y la matriz de carbono Carbón Super P (CSP) (167 mg), respetando la proporción en peso de 2:1. Las condiciones de molienda fueron 23 rpm durante 1 h, empleando 4 esferas de zirconio de 5 mm. Posteriormente la mezcla se calentó dentro de un horno tubular a 155 °C en atmósfera de nitrógeno durante 12 h. El producto obtenido se almacenó en un desecador para su uso posterior.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica de los compositos catódicos

En el caso de ambas rutas de síntesis (método de precipitación y método de fundición), es posible modificar el contenido final de azufre mediante el ajuste de las cantidades iniciales de azufre, tiosulfato y carbono. Para aplicaciones prácticas, es deseable tener cátodos con alto contenido de azufre; en contraste con lo reportado en la literatura y de acuerdo con la experiencia de nuestro grupo de investigación, altos contenidos de azufre en la síntesis conducen a una cantidad importante de azufre en la superficie de la matriz de carbono; este azufre superficial se disuelve en el electrolito durante los primeros ciclos de carga/descarga, contribuyendo al efecto shuttle y disminuyendo dramáticamente la capacidad del sistema.

En el presente trabajo se utilizaron ambos métodos, tomando como base las condiciones operativas reportadas en la literatura, y en ambos casos se obtuvieron los contenidos de azufre esperados de acuerdo con el diseño experimental (Fig. 8): 81.9 % experimental vs 75.0 % teórico (método de precipitación) y 64.8 % experimental vs 66.6 % teórico (método de fundición). En el caso del método de precipitación, los rendimientos se calcularon a partir de tres procesos de síntesis independientes, encontrando un coeficiente de variación de 3.5 %, mientras que, en el caso del método de fundición, el contenido de azufre fue calculado a partir de dos procesos de síntesis independientes, encontrando un coeficiente de variación de 2.1 %. Por lo anterior, es posible concluir que se tiene control sobre ambos procesos de síntesis. El dato de contenido de azufre fue empleado en todos los análisis electroquímicos.

Existe un compromiso en la relación azufre/carbono en el composito. Para aplicaciones prácticas, se requiere tener la mayor cantidad posible de azufre en el cátodo, pero una disminución importante en la cantidad de carbono puede dar como resultado una limitada conducción electrónica dentro del composito. Además de la relación azufre/carbono en el composito, se debe considerar la constitución final del cátodo, que incluye, además del composito catódico, la mezcla con aditivo conductor (algún tipo de carbono) y aglomerante (matriz polimérica), cuya relación suele ser 8:1:1, respectivamente; esta proporción siempre debe ser verificada/modificada con los componentes específicos que forman el cátodo, ya que la química interfacial de cada cátodo es distinta cuando se modifica alguno de los componentes (material activo, aditivo conductor o aglomerante). A través de la preparación de las pastas (slurries) (composito catódico + aditivo

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

conductor + aglomerante + disolvente) se ajustaron las condiciones para fabricar cátodos con un contenido de azufre de entre 1.0 y 1.5 mg/cm².

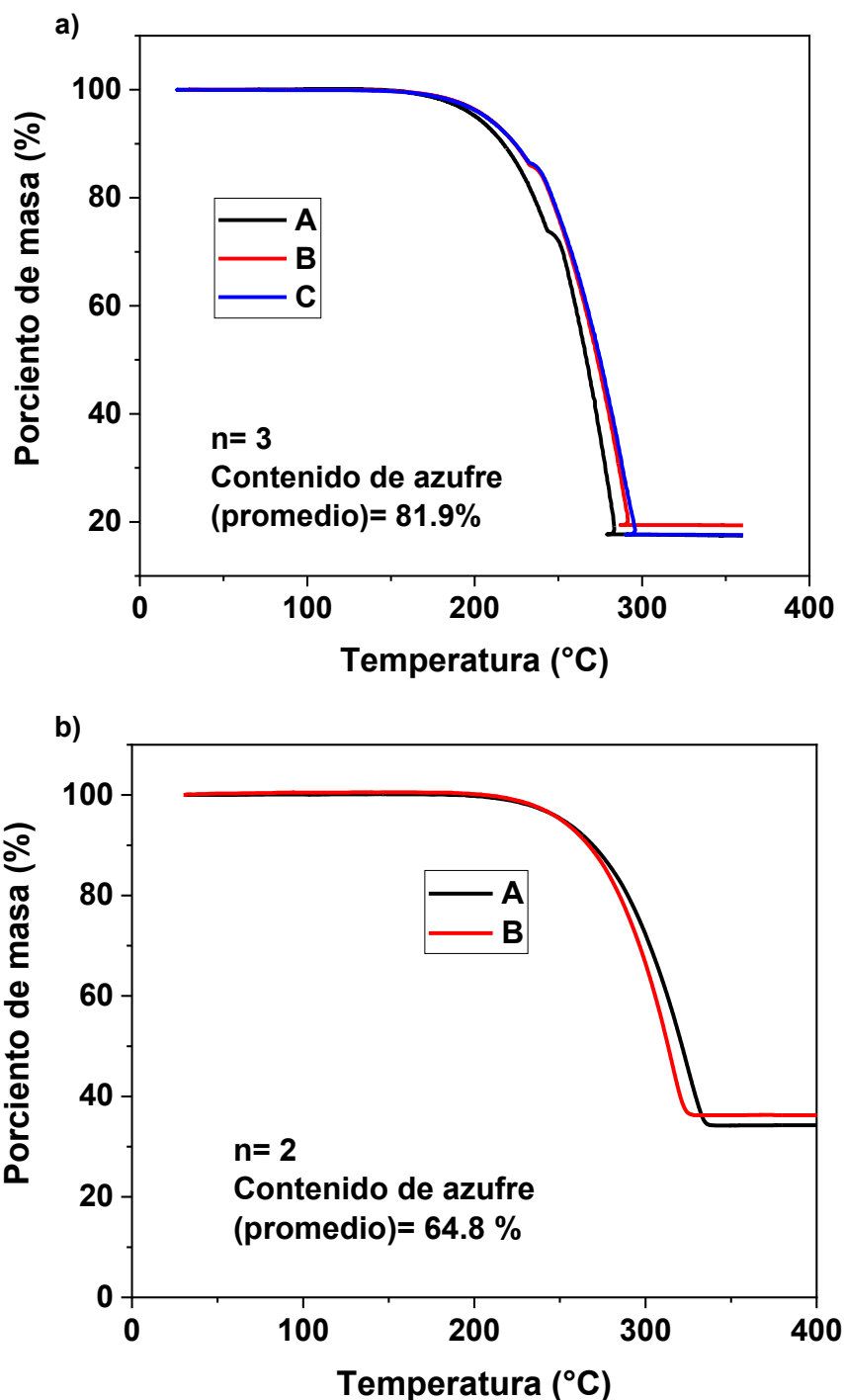


Fig. 8. Análisis termogravimétrico (TGA) de los compositos azufre-carbono (S-CSP). a) Método de precipitación. b) Método de fundición. A, B y C, representan muestras provenientes de procesos de síntesis independientes.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Análisis morfológico de los compositos catódicos

Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), se caracterizó la morfología de los compositos obtenidos mediante los métodos de precipitación y fundición (Fig. 9).

En las micrografías se observa que en todo el composito, el azufre se encuentra rodeado de carbono, lo que promueve la conducción electrónica del material. Por otro lado, no se observan aglomerados, ni zonas con ausencia de azufre o de carbono, lo que facilita la disponibilidad de ambos materiales para que se lleven a cabo las reacciones de reducción del azufre y la conductividad electrónica del composito. La presencia de zonas exclusivas de azufre implicaría una pérdida en la conducción electrónica, mientras que zonas exclusivas de carbono implicarían una pérdida de reacciones azufre-litio, limitando la capacidad de la celda. Los compositos sintetizados muestran una adecuada distribución de componentes, permitiendo así las reacciones electroquímicas involucradas en el sistema.

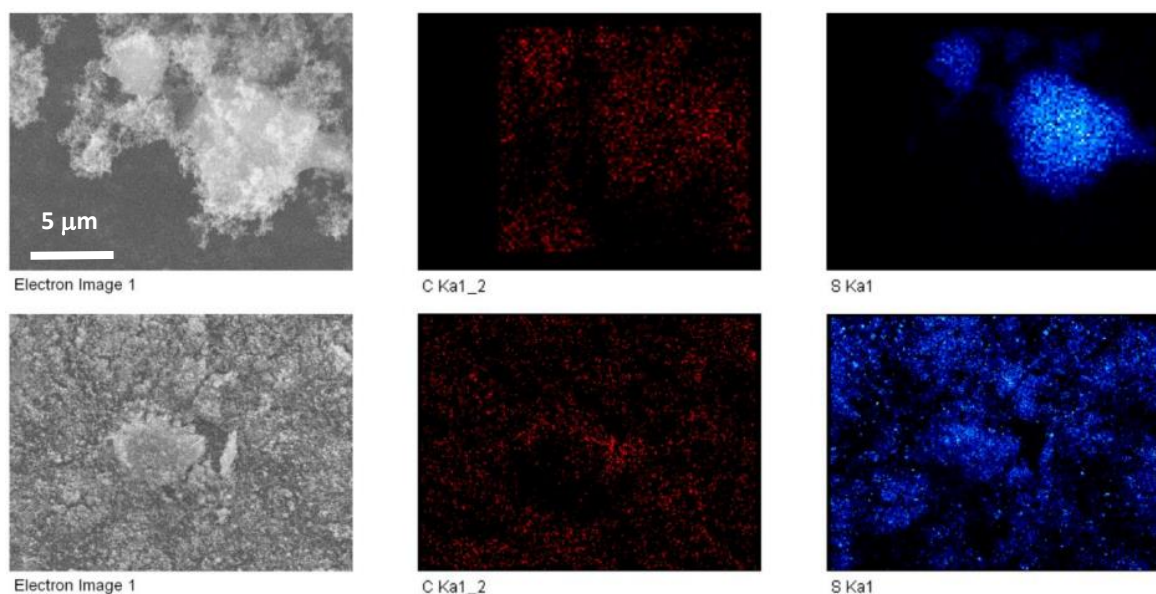
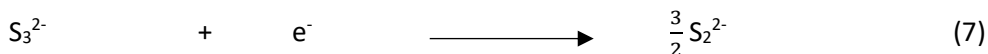
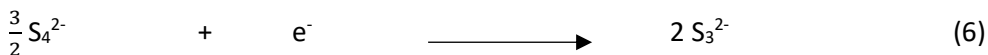
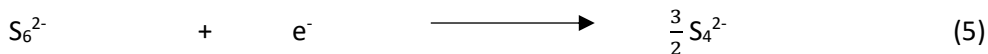
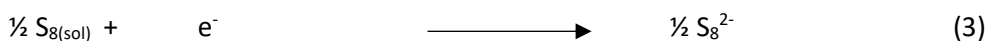
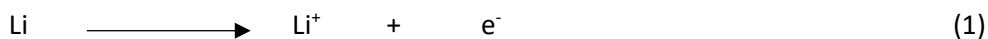


Fig. 9. Imágenes SEM de los compositos azufre en carbono (S-CSP). (SEM) (gris). Distribución por EDS de carbono (rojo) y azufre (azul) en la matriz.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Caracterización Electroquímica

A diferencia de las baterías de intercalación, el proceso de reducción del azufre en el sistema Li-S involucra una serie de reacciones químicas complejas, que se ven afectadas en función de los componentes del electrolito (disolventes, sales), el aglomerante, entre otros (Anexo I), convirtiéndolo en un sistema “vivo”. A continuación, se presentan las reacciones de reducción propuestas durante la descarga del azufre[37].



FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Para identificar los principales procesos de oxidación y reducción en los composites sintetizados, se realizaron análisis de voltamperometría cíclica (CV), partiendo del valor de OCP (2.42 V vs Li/Li⁺) en dirección anódica (Fig. 10).

La configuración de las celdas es esta serie de experimentos fue:

Li | LiTFSI, DOL:DME 1% LiNO₃ | S-CSP, CSP, PVDF

Inmediatamente después de ensamblar celdas con el aglomerante de referencia (PVDF), se monitoreó el potencial de circuito abierto (OCP) hasta la estabilización del sistema (alrededor de 2.42 V vs Li/Li⁺).

El barrido de potencial se inició desde el valor de OCP (2.42 V) en dirección catódica hasta 1.0 V, donde se invirtió el barrido de potencial hasta llegar a 3.6 V vs Li⁺/Li. La ventana de potencial se estableció a partir distintos trabajos reportados en la literatura [38-40]. La CV muestra las tres señales características del sistema litio-azufre (Fig, 10): I: Señal de reducción alrededor de 2.37 V (*R_i*), asociada con la formación de polisulfuros de cadena larga (Li₂S₈, Li₂S₆ y Li₂S₄). II: Señal de reducción alrededor de 1.88 V (*R_{ii}*), correspondiente a la reducción de Li₂S₂/Li₂S. III: Señal de oxidación alrededor de 2.46 V (*O_{i-ii}*), referente a la conversión de polisulfuros a azufre elemental[34].

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

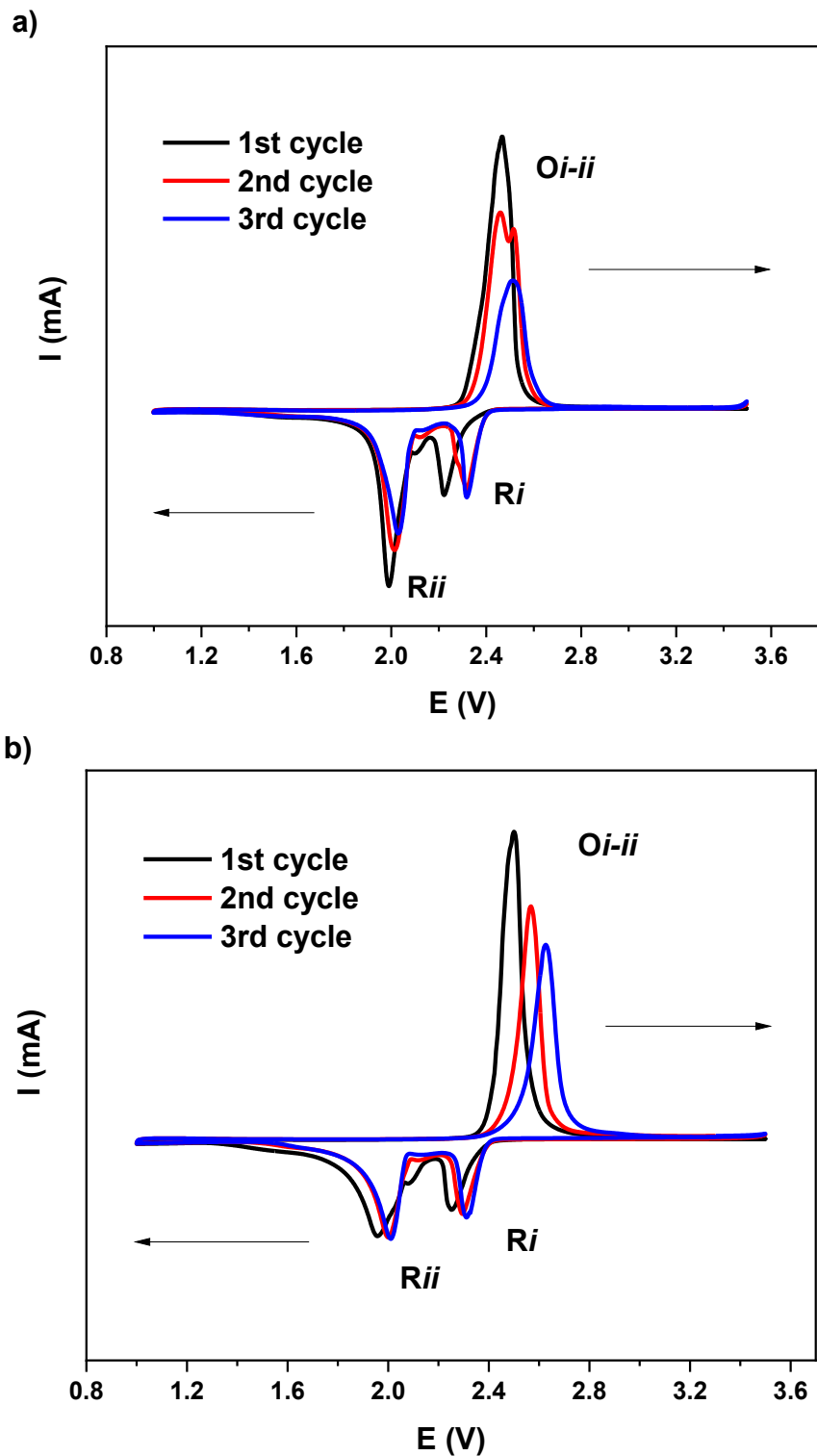


Fig. 10. Voltamperometría cíclica ($v=0.1$ mV/s) de las celdas Li-S con compuesto con material activo sintetizado por diferentes métodos. a) Método de precipitación. b) Método de fundición.

Li | LiTFSI, DOL:DME 1% LiNO₃ | S-CSP, CSP, PVDF

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Para finalizar la caracterización electroquímica de los compositos, se realizaron curvas de descarga con cátodos fabricados con ambos compositos, empleando el aglomerante de referencia (PVDF) a una velocidad de C/20 (Fig. 11).

La capacidad específica teórica del sistema Li-S es 1675 mAhg^{-1} , lo que equivale a 1 C, por lo que una velocidad de C/20 ($C/20 = (1675 \text{ mAhg}^{-1} / 20) = 83.75 \text{ mAh/g}^{-1}$), se considera una velocidad lenta; la descarga de celdas a velocidades lentas permite observar los procesos de reducción más importantes dentro del sistema.

De manera cualitativa, es posible indicar que ambos compositos exhiben perfiles de descarga similares, relacionados con los procesos de reducción del azufre[7, 41]. Por otro lado, con respecto al desempeño de las celdas, después de las descargas, se obtuvieron capacidades específicas de alrededor de 1200 mAh/g , valores que corresponde con lo reportado en la literatura[10, 14, 31, 42].

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

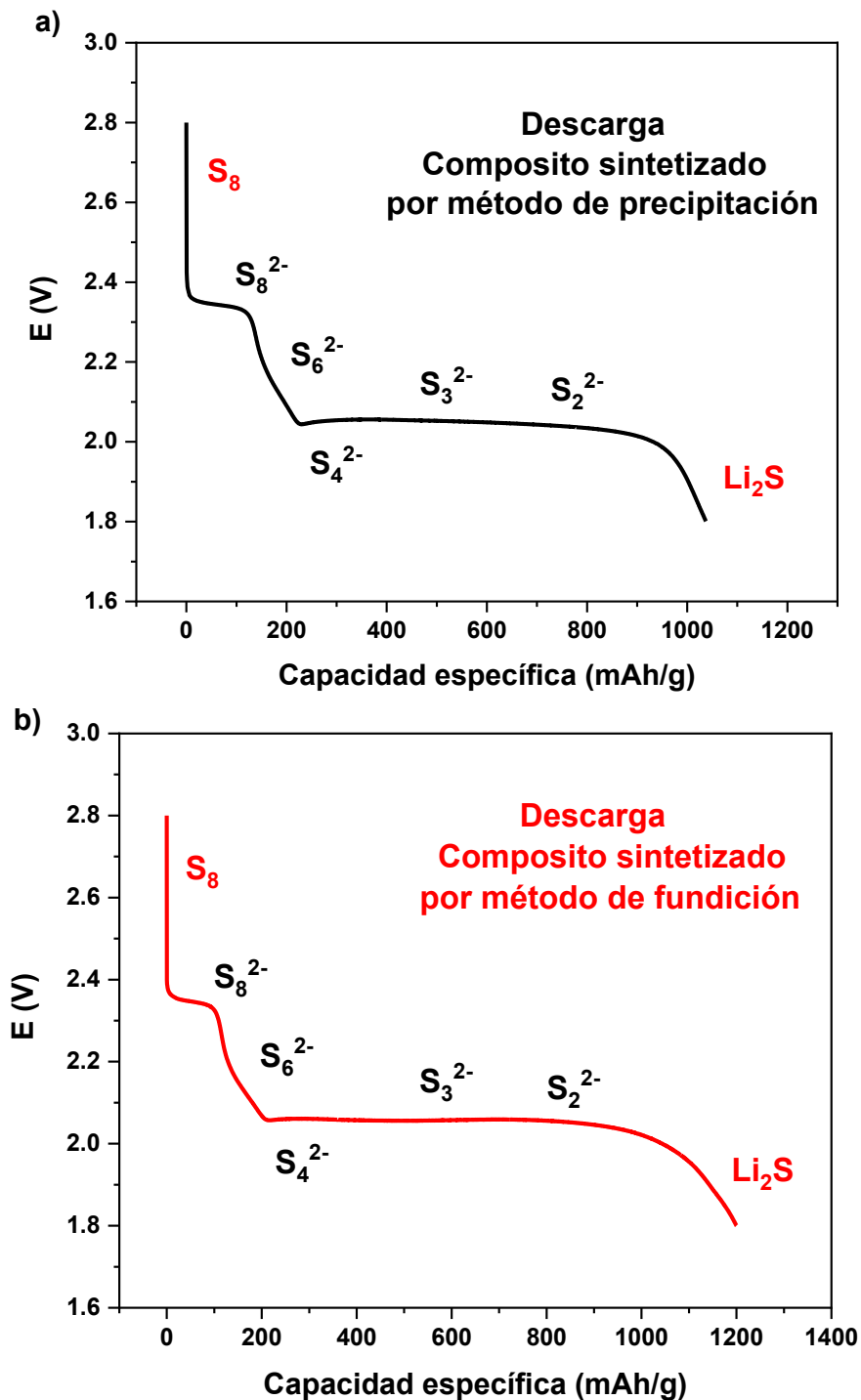


Fig. 11. Curvas de descarga (C/20) características del sistema Li-S (capacidad específica vs potencial). a) Composito con material activo sintetizado a través del método de precipitación. b) Composito con material activo sintetizado a través del método de fundición.

Li | 1.0 M LiTFSI (DOL/DME) = 1/1 v/v with 1 wt% $LiNO_3$ | S-CSP, CSP, PVDF.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Conclusiones

La preparación del composito catódico es el primer paso para la investigación de aglomerantes para cátodos de azufre. Se sintetizaron compositos catódicos a través de dos distintas rutas de síntesis: método de precipitación y método de fundición. Ambos métodos presentan diferencias significativas en cuanto a las condiciones de síntesis (temperatura, atmósfera, medio de reacción y proceso de separación), así como en el principio químico (método de precipitación) o físico (método de fundición). Mediante análisis termogravimétrico (TGA), se determinó que los compositos presentan un contenido de azufre de 81.9 y 64.8 % w/w, respectivamente; este valor se empleó para los cálculos de todas las pruebas electroquímicas. Después de caracterizar los dos materiales mediante pruebas de SEM, EDS, CV y curvas de descarga, se determinó que los compositos poseen las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas necesarias para ser probados en cátodos de azufre. Después de ensamblar celdas con el aglomerante de referencia (PVDF), se realizó un ciclo de descarga a C/20 y, para ambos compositos, se alcanzaron capacidades específicas cercanas a 1200 mAh/g, valor que corresponde con lo reportado en la literatura.

Es importante destacar que en el Capítulo II de esta tesis, referente a los aglomerantes a base de quitosano y ácido metansulfónico, se trabajó con el composito sintetizado a través del método de precipitación, mientras que los resultados presentados en el Capítulo III, referente a los aglomerantes a base de quitosano con ácidos orgánicos, se obtuvieron trabajando con el composito sintetizado a través del método de fundición.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Capítulo II. Síntesis y caracterización de cátodos a base de aglomerantes de quitosano con ácido metansulfónico

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resumen

El quitosano, como biopolímero abundante y proveniente de fuentes renovables, ha sido modificado previamente para solucionar los problemas relacionados con la captura de los polisulfuros, mientras que el efecto de tales modificaciones tanto en las propiedades mecánicas del cátodo, como en la capacidad y ciclabilidad del sistema ha sido poco investigado. Para determinar dichos efectos, en este trabajo se propuso un nuevo aglomerante a base de quitosano modificado con ácido metansulfónico (MSA) para la fabricación de cátodos de azufre para baterías de Li-S. El comportamiento del rendimiento general del sistema se investigó mediante pruebas de C-Rate, ciclado profundo y pruebas mecánicas; los resultados se compararon con los del cátodo de azufre a base de quitosano prístino como aglomerante. Los resultados indicaron que para el aglomerante Quitosano-MSA, la red polimérica del material con 25% en peso de MSA (ChMSA25) es capaz de modular la resistencia mecánica y la capacidad de unión del sistema (material activo-aditivo conductor-colector de corriente); debido a estas propiedades, el cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 presenta una pérdida de capacidad de 0.058 % por ciclo durante 500 ciclos, a una velocidad de carga/descarga de 1.0 C. Por lo tanto, el aglomerante ChMSA25 es un candidato prometedor para el desarrollo de baterías de litio-azufre de alto rendimiento a base de materiales amigables con el medio ambiente y procesables en medio acuoso.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Introducción

Algunos ejemplos de polisacáridos utilizados como aglutinantes para baterías de litio-azufre en la literatura reciente incluyen la carboximetilcelulosa sódica[22], la goma natural[23], la gelatina[24] o el alginato[25]. El quitosano destaca entre los polisacáridos por su naturaleza específica, siendo el único polication en la naturaleza, mientras que su densidad de carga depende del grado de acetilación. El quitosano posee una estructura compuesta por 2-desoxi-2-amino-d-glucopiranososa unida mediante enlaces β -(1,4) con abundantes grupos hidroxilo y amino (Fig. 12).

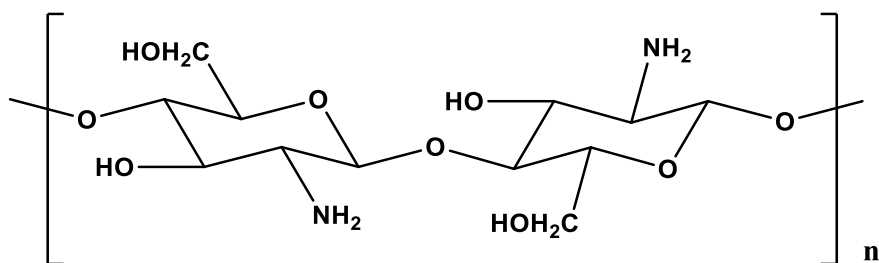


Fig. 12. Estructura química del quitosano.

El quitosano se ha aplicado como aditivo funcional y aglomerante para baterías de litio-azufre de alto rendimiento[26] y como aglomerante polimérico para ánodos a base de silicio-grafito en baterías de iones de litio[13]. Como aglomerante para baterías de litio-azufre, este polímero se ha estudiado como quitosano con injertos de catecol[27] y como aglomerante en una red reticulada tridimensional a base de sulfato de quitosano[28].

En la literatura reciente se ha propuesto que los aglomerantes con fuerte resistencia mecánica intrínseca, mejor entrecruzamiento mecánico y fuerzas interfaciales podrían solucionar el problema de la unión débil en los cátodos de litio-azufre[30]. Un aglomerante polimérico polar con múltiples puentes de hidrógeno formados en la matriz polimérica, fue capaz de mejorar la fuerza de adhesión del aglomerante y amortiguó la expansión dramática de volumen del cátodo de azufre durante el ciclado[31]. Los grupos polares presentes en la estructura del quitosano ($-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$) poseen una capacidad intrínseca para adsorber polisulfuros y también tienen la posibilidad de ser funcionalizados, pero el polímero presenta una pobre resistencia mecánica[32]. Su estructura lineal puede provocar deformaciones en el cátodo, por lo que se ha explorado la reticulación para evitar la deformación de los electrodos durante el proceso de carga-descarga[28].

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

En el presente estudio, se prepararon aglomerantes a base de quitosano para cátodos de azufre a través de la modificación estructural del polímero mediante la adición de ácido metansulfónico, obteniendo así una sal de quitosano, lo que permite desarrollar una pasta en medio acuoso, evitando el uso de disolventes como la N-metil-2-pirrolidona.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Metodología experimental

Síntesis de aglomerantes a base de Quitosano

Se disolvieron 500 mg de quitosano en 35 mL de solución de ácido acético al 1% v/v con agitación constante durante 1 h. Posteriormente, a cada solución se adicionaron 25 y 50 % w/w de ácido metansulfónico (MSA). La reacción se llevó a cabo durante 1 h y los materiales se obtuvieron mediante evaporación de disolvente. Los polímeros obtenidos (Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50, respectivamente) se obtuvieron como películas y se secaron a 60 °C en condiciones de vacío durante 72 h. Los materiales se almacenaron en un desecador para su uso posterior. Se prepararon y descartaron materiales con diferentes proporciones de MSA porque no tenían propiedades deseables (Fig. A4 del Anexo).

Síntesis de Cátodos con los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50

Se prepararon pastas acuosas con los distintos aglomerantes a evaluar (Chitosan, ChMSA25 o ChMSA50), mezclando los aglomerantes con CSP y S-CSP en una relación de peso de 1:1:8, en condiciones de agitación constante a temperatura ambiente. Primero se colocaron 1000 ml de agua a un vial, se adicionó el aglomerante y se dejó agitar hasta dispersión total. Después se adicionó el CSP. Finalmente, se adicionó el composito S-CSP, junto con 100 ml de alcohol isopropílico para aumentar la compatibilidad entre los materiales. Las pastas se mezclaron mediante agitación magnética durante 24 h y posteriormente se depositaron sobre una lámina de aluminio recubierta de carbono, utilizando el método de Dr. Blade. Posteriormente, los electrodos obtenidos se secaron a 60 °C en condiciones de vacío durante 24 h para eliminar el agua. Finalmente, los electrodos se cortaron en discos de 18 mm de diámetro y se almacenaron en una caja con guantes en atmósfera de argón para su uso posterior.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resultados y discusión de la caracterización fisicoquímica

Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) de los materiales Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50

Es importante indicar que el quitosano es un biopolímero que se obtiene a partir de la quitina mediante un proceso de desacetilación química o enzimática, mientras que la quitina es un producto que se obtiene a partir de los exoesqueletos de los artrópodos, como los insectos y los crustáceos. Cuando se hace referencia a la quitina, se trata del material cien por ciento acetilado, mientras que el material quitosano se refiere al polímero cien por ciento desacetilado, de tal manera que el “grado de acetilación” o “grado de desacetilación” es un parámetro importante que determina las propiedades fisicoquímicas del material. El quitosano con el que se realizó el presente trabajo se obtuvo de la empresa Sigma Aldrich, quien reporta un grado de desacetilación >75 %, por lo que se aprecian señales amida en los espectros de infrarrojo. En la Fig. 13a-b, se presentan los monómeros de quitina y quitosano, respectivamente. Aunque hay amidas presentes en las muestras, el enfoque de este trabajo va dirigido hacia la interacción con los grupos amino del quitosano.

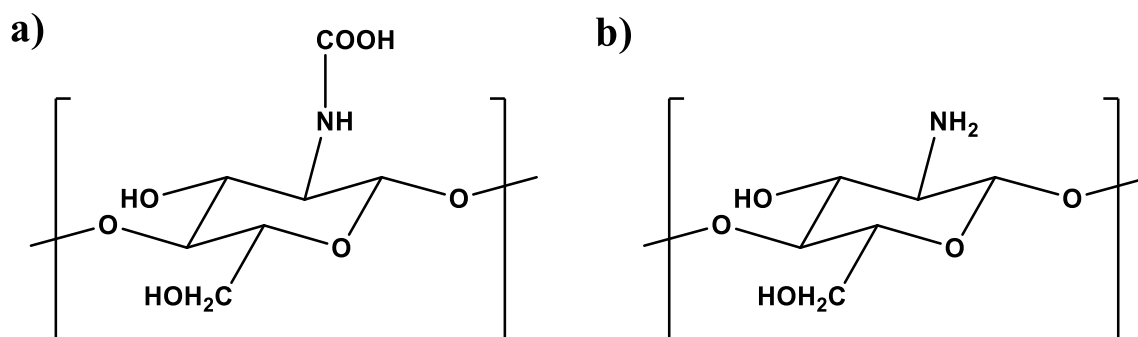


Fig. 13. Estructura química del monómero de a) quitina, b) quitosano.

Para investigar la incorporación del ácido metansulfónico en la matriz de quitosano, se realizó un análisis de infrarrojo en las muestras de quitosano puro, quitosano con 25 y 50 % w/w de ácido metansulfónico (MSA). El ácido metansulfónico y el ácido acético tienen pK_as de -1.90 y 4.86, respectivamente, por lo que la incorporación de ácido metansulfónico a la dispersión de quitosano en ácido acético es completa. La nomenclatura empleada para estos materiales es Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50, respectivamente. Todas las muestras presentan las vibraciones características del quitosano y sus grupos funcionales con diferencias sutiles (Fig. 14a). La señal

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

amplia entre 3446 y 3121 cm^{-1} corresponde al estiramiento O-H y N-H, mientras que las señales en 2917 y 2866 cm^{-1} están relacionadas con el estiramiento CH, las amidas I, II (Fig. 14b) y el grupo -NH₂ aparecen en 1642 y 1556 cm^{-1} , respectivamente. Las señales en 1415, 1372 y 1309 cm^{-1} corresponden a la deformación simétrica del -CH₃. Los picos a 1070 y 1028 cm^{-1} corresponden al estiramiento del puente O y al estiramiento C-O, señales características de la estructura tipo sacárido del quitosano[43, 44]. Se ha reportado que las bandas de vibración N-H podrían estar superpuestas a las señales de la amida I y II[45].

Una diferencia importante en los espectros se identifica entre 1700 y 1400 cm^{-1} , región relacionada con los enlaces amida I y II. Los espectros de quitosano muestran los picos correspondientes de amida I y amida II a 1650 y 1576 cm^{-1} respectivamente[46], (la señal de amida I es causada por el estiramiento del grupo C=O, mientras que la señal de amida II proviene de la deformación del NH₂ en las amidas primarias y de una vibración mixta de flexión del N-H y estiramiento del C-N en las amidas secundarias). Después de la adición del ácido metansulfónico al 25 %, surgen dos picos en 1632 y 1526 cm^{-1} , correspondientes a la deformación antisimétrica y simétrica del NH₃⁺, respectivamente[47, 48].

Una mayor cantidad de ácido metansulfónico provoca la desaparición de las señales amida I y II, lo que indica un mayor grado de protonación de las aminas en el quitosano. Así, el ácido metansulfónico puede inducir cambios conformacionales en la cadena de quitosano, con lo que se espera una reorganización de los grupos intra e intermoleculares que involucran a los grupos amino; esto se debe a una posible interacción de tipo puente de hidrógeno entre el grupo amino del quitosano (NH₃⁺) y el grupo sulfonato del metansulfónico (SO₃⁻)[49, 50]. Se ha informado que cuando las sales amino experimentan un fuerte enlace de hidrógeno, las señales asociadas a N-H se vuelven más amplias y la frecuencia disminuye (Figura 14c); estos fenómenos también se han observado en mezclas de polímeros de quitosano y ácido poliláctico, donde se produce la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno[51].

En la región entre 950 y 600 cm^{-1} (Fig.14b) aparece una señal en 775 cm^{-1} , esta señal puede estar relacionada con la deformación del SO, revelando la inclusión de ácido metansulfónico en la matriz de quitosano. La formación de la interacción iónica entre el quitosano y el ácido metansulfónico, también fue confirmada por el comportamiento de solubilidad. El quitosano es insoluble en agua, mientras que los materiales ChMSA25 y ChMSA50 son fácilmente solubles en agua, lo que confirma esta fuerte interacción y la formación de un complejo iónico.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

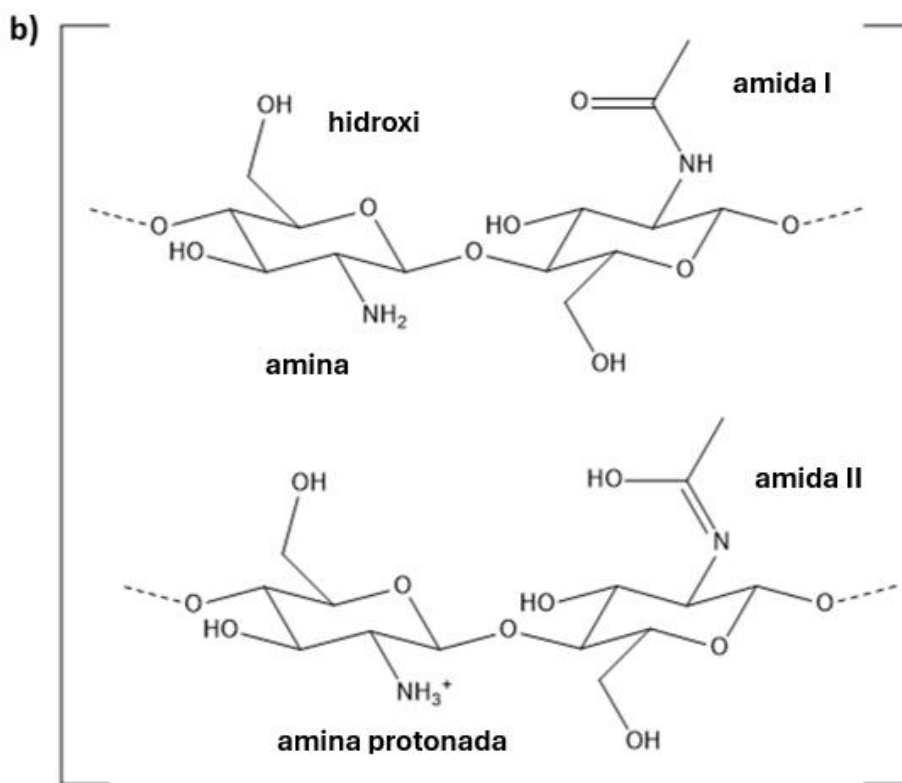
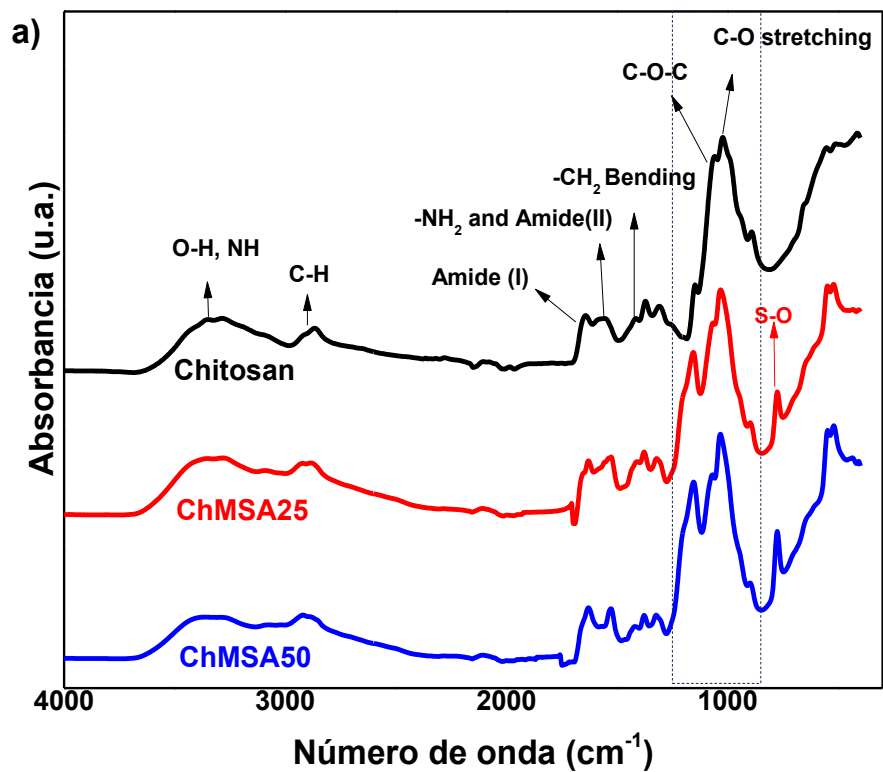


Fig. 14. Espectros FTIR de los polímeros a) Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50. b) Estructuras de las distintas aminas en el sistema.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

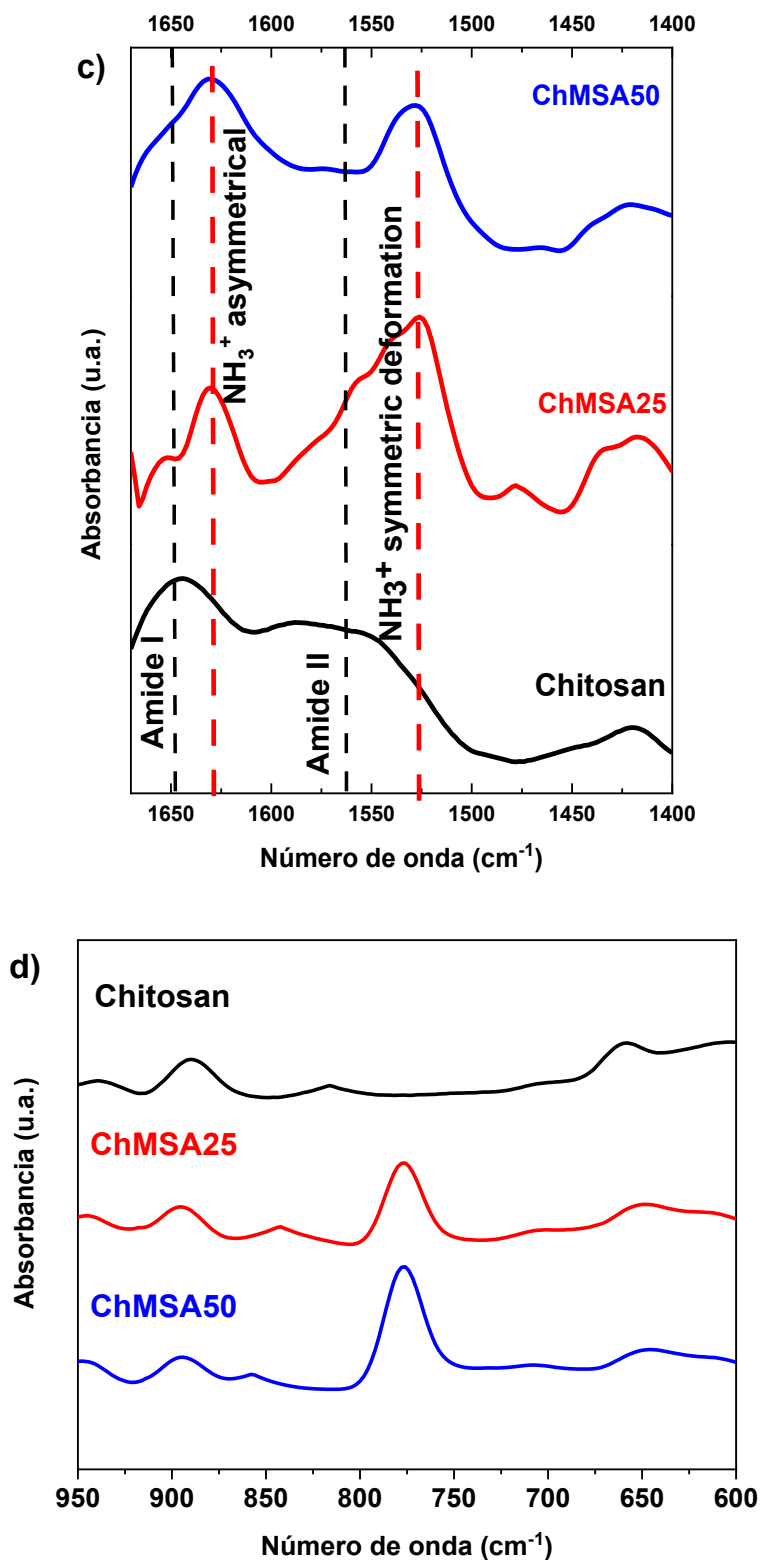


Fig. 14. Espectros FTIR de los polímeros Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50. c) Zoom FTIR en señal amino. d) Zoom FTIR en señal de sulfonato.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Análisis de espectroscopia de difracción de rayos X (XRD) de los materiales Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50

Para comprender mejor el efecto del ácido metansulfónico en la reorganización molecular de las cadenas de quitosano, las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, (Fig. 15). El difractograma de quitosano exhibe dos señales bien definidas alrededor de 10 y 19° correspondientes a las reflexiones (020) y (100), respectivamente. La reflexión en (020) está asociada a los grupos acetamido responsables de crear enlaces tipo puente de hidrógeno inter e intramoleculares; mientras que las señales alrededor de 20° (100) se encuentran asignadas a la red cristalina del quitosano, señal correspondiente a la celda unitaria ortorrómbica del quitosano hidratado, clasificado a un grupo espacial $P2_12_12_1$ [51, 52].

Después de la adición de ácido metansulfónico al quitosano, la intensidad de ambas señales, (020) y (100) disminuye y se amplía, indicando el predominio de fases amorfas inducidas por el ácido orgánico (Fig. 15). Las moléculas de ácido metansulfónico expanden sustancialmente el espacio entre las cadenas de quitosano en cada lámina[51] y tal efecto es más evidente en ChMSA50. Además, para ChMSA25 y ChMSA50 aparece una nueva señal cercana a 5° en 2θ , esto podría estar asociado con un aumento en el espacio entre las cadenas poliméricas, respecto a los grupos responsables de los enlaces tipo puente de hidrógeno inter e intramoleculares en la red. Este análisis concuerda con lo observado en el análisis infrarrojo, indicando una interacción entre el grupo amino del quitosano (NH_3^+) y el grupo sulfónico del metansulfónico (SO_3^-).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

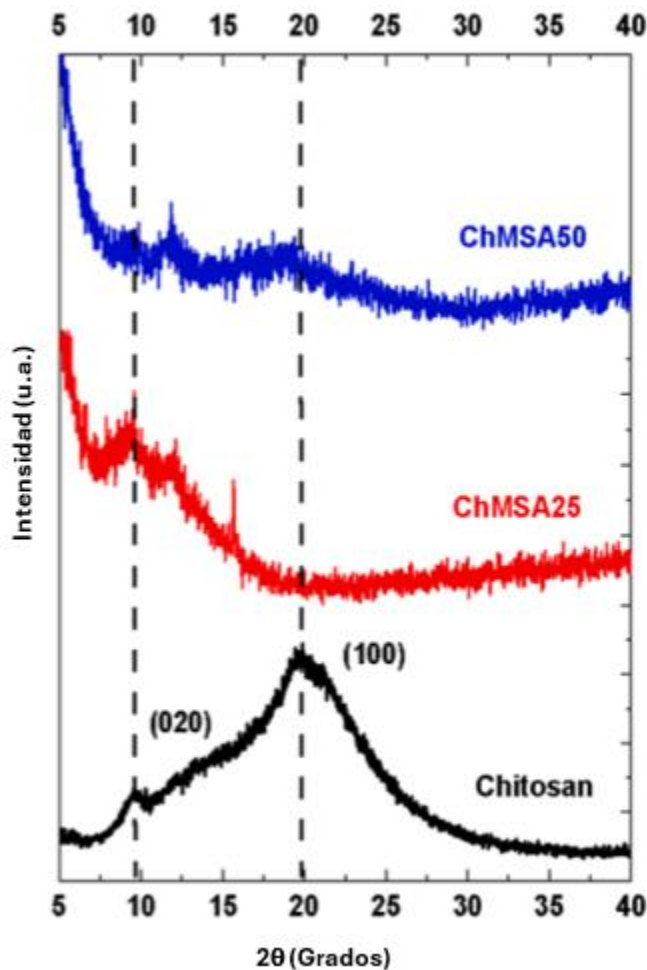


Fig. 15. Espectros de difracción de rayos X de Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50.

La introducción de ácido metansulfónico modifica la estructura del quitosano mediante una fuerte interacción entre el grupo sulfónico y el grupo amino. La estructura química de los materiales sintetizados, ChMSA25 y ChMSA50 se propone en la Fig. 16a-b. Después de la adición de ácido metansulfónico, una fuerte interacción iónica entre los grupos NH_3^+ y SO_3^- podría generar una matriz de quitosano más amorfa. Este complejo iónico mejora la solubilidad en agua y podría afectar la naturaleza quebradiza del quitosano. Estas propiedades permitieron procesar en medio acuoso la pasta para el electrodo de azufre.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

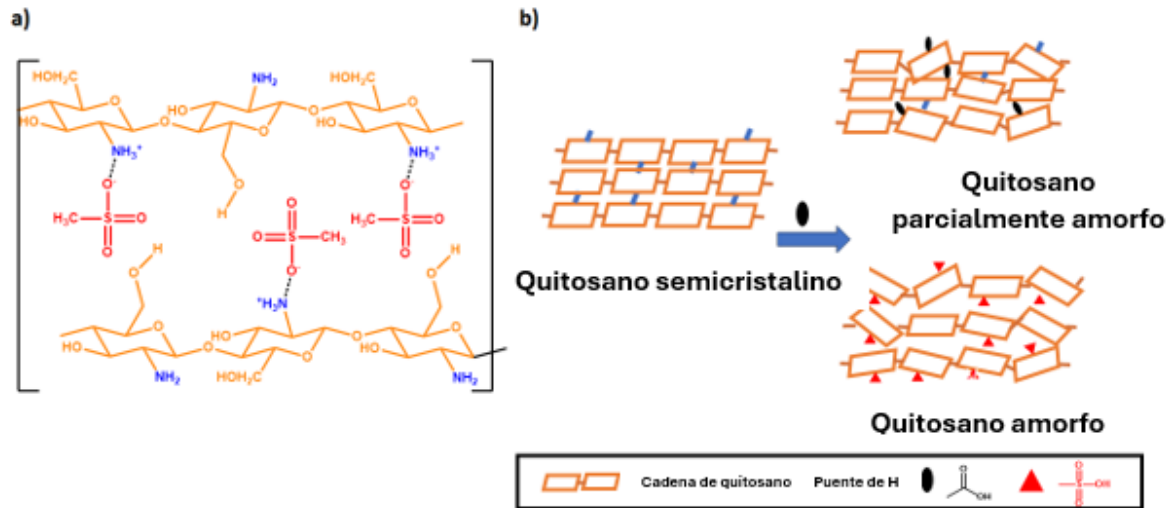
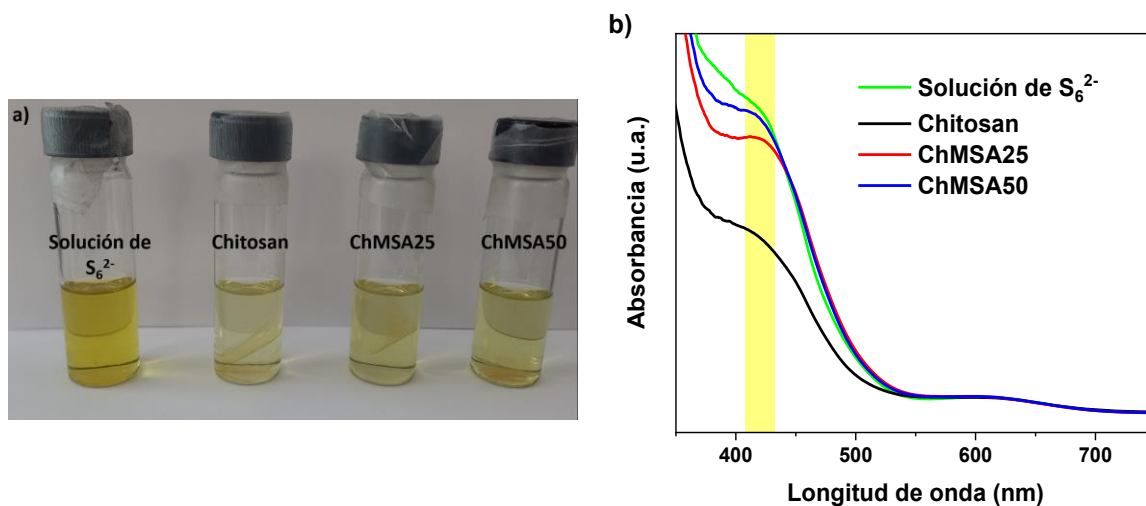


Fig. 16. a) Interacciones propuestas para los materiales sintetizados. b) Esquema representativo de la interacción de ácido metansulfónico con la estructura de quitosano.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Evaluación de la capacidad de captura de polisulfuros y pruebas mecánicas

Para evaluar la capacidad de interacción de los polímeros Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50 con los polisulfuros solubles, se llevó a cabo una prueba de adsorción *ex situ*. La señal en la región del ultravioleta en 420 nm se asocia con el polisulfuro de cadena larga S_6^{2-} [39, 53]. Los tres polímeros tienen la capacidad de adsorber polisulfuros (Fig. 17a-b), particularmente, el aglomerante Chitosan muestra una importante capacidad de adsorción de polisulfuros. Esto puede estar relacionado con el grupo amino libre en el quitosano, mientras que los aglomerantes ChMSA25 y ChMSA50, presentan una fuerte interacción entre el grupo amino protonado y el grupo sulfonato, lo que limita su capacidad de adsorción. Entre los aglomerantes ChMSA25 y ChMSA50, el primero presenta una interacción más importante con los polisulfuros. Este comportamiento podría asociarse a la cantidad de interacciones en la matriz polimérica, mientras que el aglomerante ChMSA50 tiene un mayor número de interacciones NH_3^+/SO_3^- , disminuyendo su capacidad de adsorber polisulfuros debido al mayor grado de cadenas entrecruzadas. La adsorción de polisulfuros en los aglomerantes ChMSA25 y ChMSA50 se encuentra comprometida, pero ambos materiales muestran una mejora significativa en la solubilidad y procesabilidad, características fundamentales para un aglomerante.



FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Por otro lado, los aglomerantes para baterías de litio-azufre deben tener la capacidad de soportar los cambios de volumen de alrededor de 80 % de los electrodos de azufre[40]. Adicionalmente, las propiedades mecánicas del aglomerante en el electrodo son un indicador de qué tan bien funciona el sistema, ya que este componente es el responsable de gestionar la expansión del compuesto de azufre. En ese sentido, se exploraron mediante pruebas de tensión-deformación, las propiedades mecánicas de los electrodos a base de los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50 (aglomerante-CSP y S-CSP en una relación de peso de 1:1:8). A partir de las curvas de resistencia a la tracción se obtuvieron las curvas de tensión y dureza que se presentan en la Fig. 18a-b. La principal diferencia se encontró en la resistencia última a la tracción (el esfuerzo aplicado a un material antes de que falle) (Figura 18b); claramente, el cátodo a base del aglomerante ChMSA25 presenta un mejor desempeño.

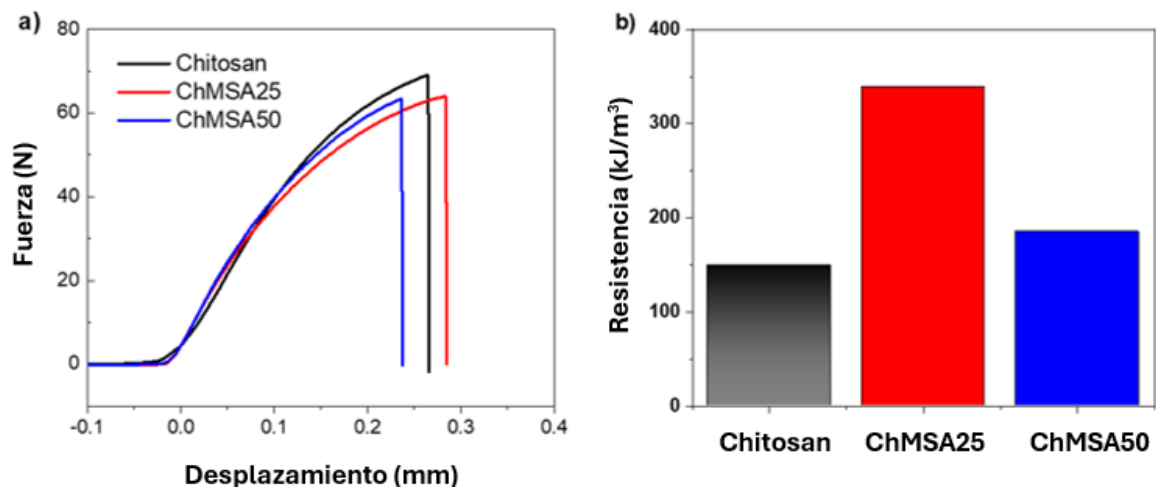
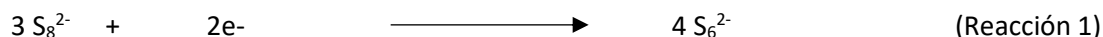


Fig. 18. a) Curvas de la prueba de tracción de los cátodos de azufre a base de Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50. b) Resistencia mecánica de cátodos de azufre a base de Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resultados y discusión de la caracterización electroquímica

Como primera aproximación al comportamiento de los sistemas, se ensamblaron celdas de dos electrodos con los cátodos preparados a base de los diferentes aglomerantes y, en todos los casos, contraelectrodo de litio metálico. Para los tres cátodos, inmediatamente después del ensamble de la celda, hay una disminución dramática en el potencial de circuito abierto (OCP) de alrededor de 600 mV (Fig. 19a), relacionado con el proceso de autodescarga inicial[54] (una reducción química del S_8) que se estabiliza dentro de las primeras 2 horas, asegurando una buena humectabilidad de los electrodos[13]. Todos los cátodos alcanzaron valores de OCP alrededor de 2.42 V vs. Li^+ / Li , valor relacionado con la zona de potencial asociada a las especies de polisulfuros de cadena larga (Ecuación 1). Es notable que el comportamiento de la pendiente es distinto para cada cátodo (Fig. 19b), lo que indica un tipo diferente de interacción de los polisulfuros con los aglomerantes. El aumento de la concentración de polisulfuros en el electrodo de azufre produce una disminución del potencial que se puede entender a partir de la ecuación de Nernst[55].



$$E = E^\circ S_8^{2-} / S_6^{2-} + \frac{RT}{2F} \ln a_{S_8^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{S_6^{2-}} \quad (E \sim 2.42 \text{ V})$$

Ecuación 1. Ecuación de Nernst asociada al potencial estacionario alcanzado en el OCP, de la reacción electroquímica que relaciona las especies formadas en la autodescarga de S_8 en el composito[55].

Para demostrar la presencia de especies de polisulfuro de cadena larga en el composito, se realizó una caracterización voltamperométrica (Fig. 19c) del electrodo. Se midió el OCP inmediatamente después de ensamblar cada celda y se monitoreó durante 12 h, alcanzando valores cercanos a 2.42 V vs. Li^+ / Li . Posteriormente, se realizó un barrido de potencial en dirección positiva desde el valor de OCP, donde apareció una señal de oxidación en 2.45 V. Esta señal se relaciona con la oxidación de las especies de polisulfuros de cadena larga hacia azufre elemental, confirmando la presencia de estas especies químicas durante la inmersión del electrodo en el electrolito.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Para determinar la cantidad de polisulfuros de cadena larga reconvertidos a azufre, se calculó el área bajo la curva a partir de los datos de voltamperometría (Fig. 19c), encontrando valores de 3.33×10^{-7} , 6.90×10^{-7} y 1.38×10^{-6} mol. (constante de Faraday igual a $96485.33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) para cátodos a base de Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50, respectivamente, demostrando la presencia de diferentes cantidades de polisulfuros dependiendo de la naturaleza del aglomerante.

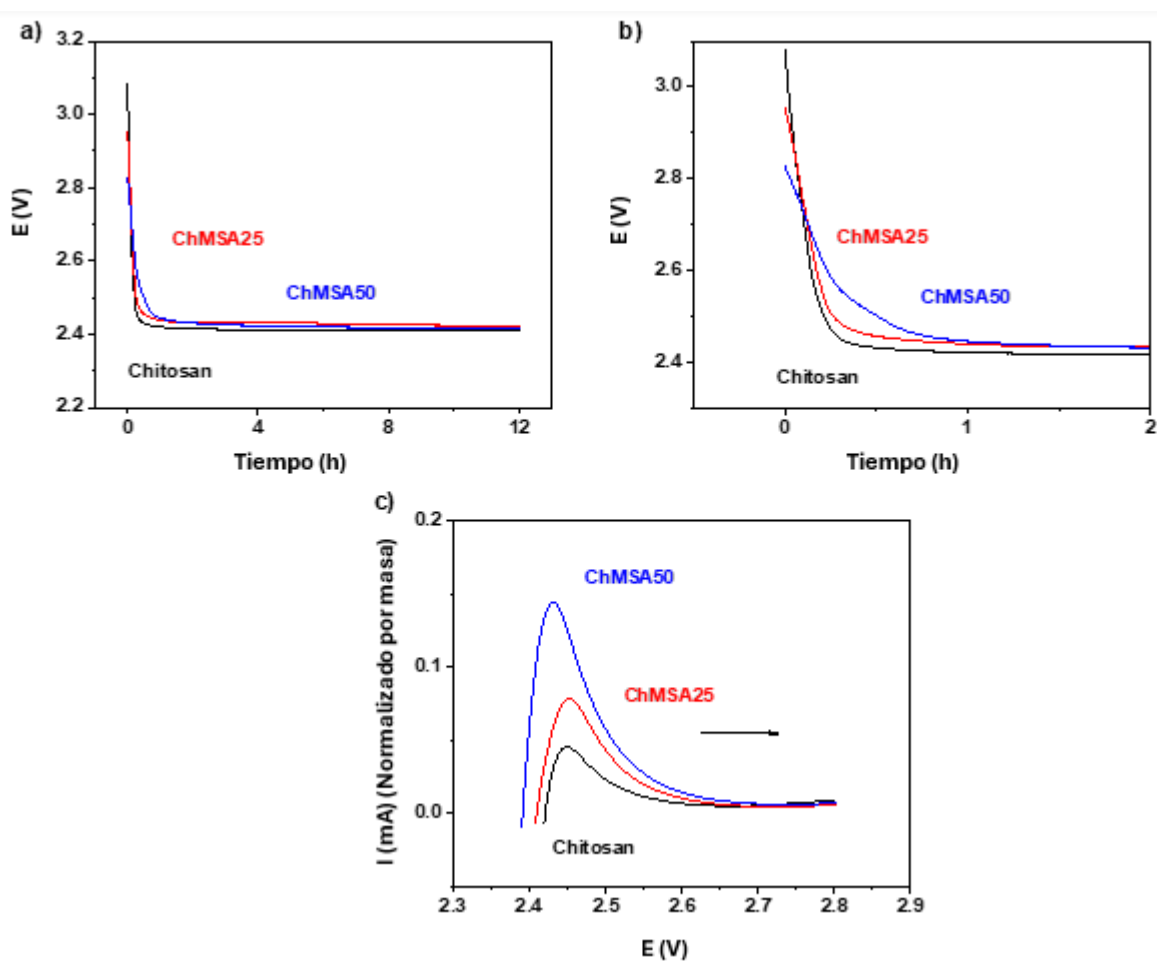


Fig. 19. Evaluación de las celdas electroquímicas ensambladas con los diferentes aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMS50: a) Evolución del OCP en los cátodos a base de tres distintos aglomerantes. b) Zoom de la evolución del OCP en 2 h. c) Voltamperometría ($0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); el barrido de potencial se inicia en dirección anódica desde el OCP.

Li | 1.0 M LiTFSI (DOL/DME) = 1/1 v/v with 1 wt% LiNO_3 | S-CSP, CSP, Aglomerante.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

En un experimento de voltamperometría cíclica (CV), el potencial del electrodo de trabajo varía linealmente en función del tiempo. Para una celda ensamblada con el aglomerante de referencia PVDF e iniciando el barrido de potencial dirección catódica, aparecen tres señales características del sistema Li-S (Fig. 20a). I: Señal de reducción alrededor de 2.37 V (R_i), asociada con la reducción de S_8 para formar de polisulfuros de cadena larga (Li_2S_8 , Li_2S_6 y Li_2S_4). II: Señal de reducción alrededor de 1.88 V (R_{ii}), correspondiente a la reducción de Li_2S_2/Li_2S . III: Señal de oxidación alrededor de 2.46 V (O_{i-ii}), referente a la conversión de polisulfuros a azufre elemental[34].

Con la finalidad de evaluar el intervalo de estabilidad electroquímica de los aglomerantes, se seleccionó la muestra ChMSA50 por tratarse del material con mayor cantidad de ácido metansulfónico, y se realizó una voltamperometría cíclica sin material activo, es decir, el cátodo sólo estaba formado por el aglomerante en evaluación (ChMSA50) y el aditivo conductor (CSP). Después de realizar un acercamiento en búsqueda de señales asociadas a la degradación del aglomerante, aparece una señal alrededor de 1.25 V vs. Li^+/Li (Fig. 20b-c). Además de que esta señal presenta una baja intensidad, la misma se encuentra fuera del intervalo de potencial operativo del sistema litio-azufre (1.6 V – 2.7 V frente a Li^+/Li); lo mismo ocurre con la aparición de una señal de menor intensidad alrededor de 3.4 V vs. Li^+/Li , por lo que se concluye que los aglomerantes diseñados son electroquímicamente estables en el intervalo de potencial operativo del sistema litio-azufre.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

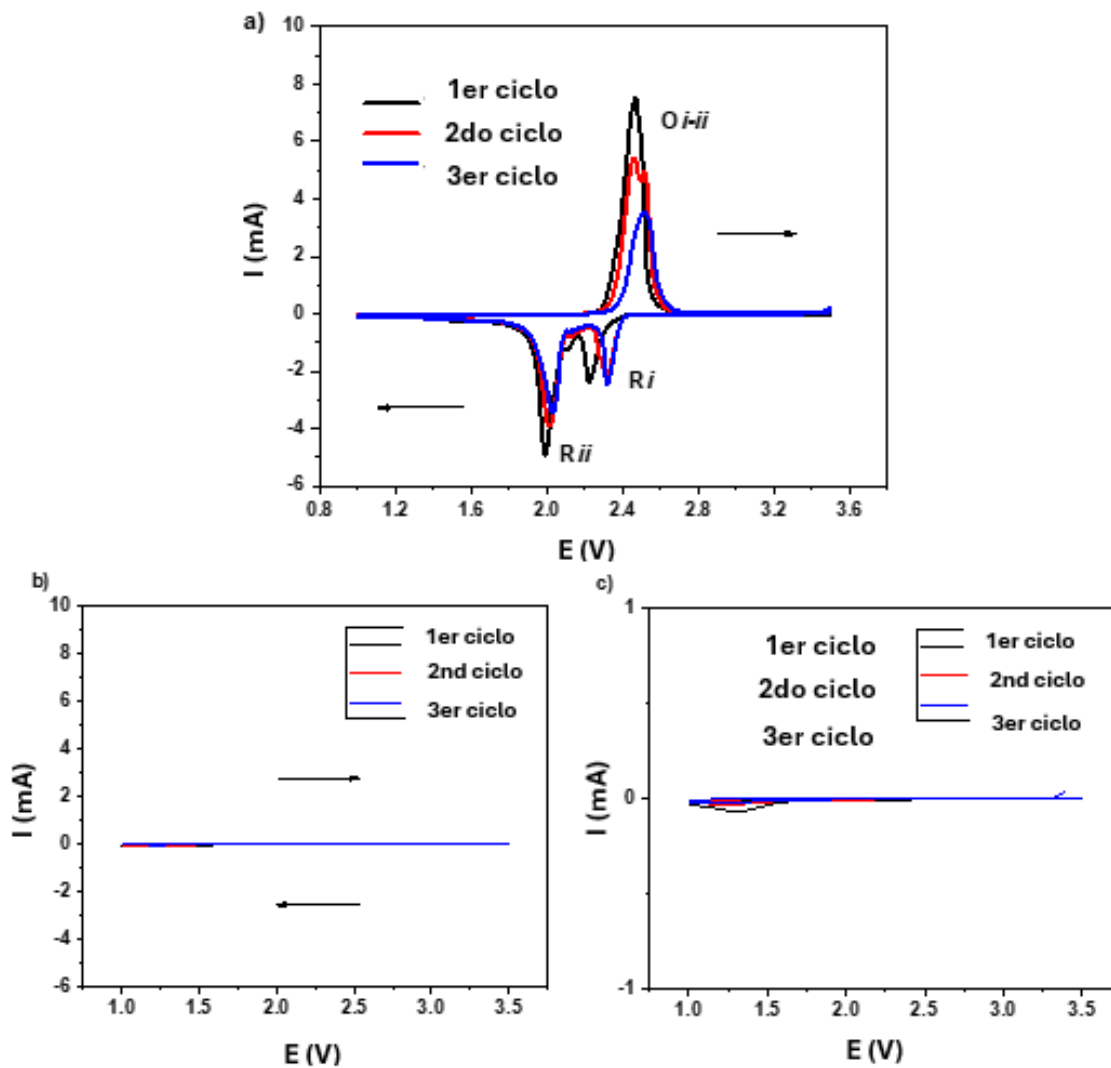


Fig. 20. a) Voltamperometría cíclica ($0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) con material activo en dirección catódica.

Li | 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO₃) | S-CSP, CSP, PVDF.

b) Voltamperometría cíclica ($0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) sin material activo en dirección catódica.

c) Zoom de b).

Li | 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO₃) | CSP, ChMSA50.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Con la finalidad de evaluar el desempeño electroquímico de las celdas con los aglomerantes propuestos, se realizaron pruebas para obtener la capacidad específica de los sistemas. Para obtener las curvas de potencial contra tiempo, se impone una corriente relacionada con la capacidad teórica del sistema ($\text{Li-S} = 1675 \text{ mAh/g} = 1 \text{ C}$) y considerando la masa de material activo presente en el cátodo. Por ejemplo, para un cátodo que contiene 1 mg de material activo, donde se quiere probar una velocidad de 1 C, se impone una corriente de 1.675 mA, hasta llegar a los potenciales máximos y mínimos de operación del sistema. Si la misma celda que contiene 1 mg de material activo se quiere probar a una velocidad diez veces menor, es decir, a C/10, la corriente que se debe aplicar es de 0.1675 mA. Este proceso se lleva a cabo de manera continua, en cuanto termina un proceso de descarga, se comienza con un proceso de carga (Fig. 21a).

Una vez que se obtienen las curvas de potencial contra tiempo se requiere transformar los datos para obtener las curvas de capacidad específica vs potencial (Fig. 21b)). Cuando los procesos de carga/descarga se llevan a cabo a corriente constante, la capacidad se obtiene mediante la relación:

$$Q = I \times Dt \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde "Q" es carga, "I" corriente y "t" tiempo. Finalmente, se considera la masa de material activo para obtener las curvas de capacidad específica vs potencial[56].

En la Figura 21c, se muestra el primer perfil de descarga para las celdas de litio-azufre ensambladas con los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50. Todas las celdas exhiben dos mesetas típicas, la primera, de 2.4 a 2.0 V, y la segunda, de 2.0 V a 1.8 V frente a Li/Li^+ correspondientes a la conversión de azufre elemental a polisulfuros de cadena larga (S_8^{2-} , S_6^{2-} y S_4^{2-}), y de polisulfuros de cadena larga a Li_2S , respectivamente[34]. A una velocidad de descarga de C/10 (168 mAhg^{-1}), las capacidades específicas máximas obtenidas fueron 450, 780 y 630 mAhg^{-1} para Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50, respectivamente. Este comportamiento indica un efecto positivo general en los cátodos fabricados con las muestras modificadas, ya que se logra obtener una mayor capacidad que los cátodos a base de quitosano prístino, aumento que se ve reflejado en ambas mesetas.

Para analizar el comportamiento de los cátodos de azufre con diferentes aglomerantes a diferentes velocidades de carga/descarga, se realizó una prueba de C-Rate. Antes de realizar la prueba de C-Rate, los sistemas fueron activados mediante cinco ciclos a una velocidad de corriente de C/10. El primer perfil de descarga se muestra en la Fig. 21d, donde se observa un comportamiento distinto en los tres sistemas evaluados. Desde la primera descarga, el cátodo a base del aglomerante

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

ChMSA25 presenta un mejor rendimiento en cuanto a capacidad. Como se muestra en la Fig. 21d, el cátodo a base del aglomerante ChMSA25 tiene un mejor rendimiento que los cátodos a base de Chitosan y ChMSA50 en todas las velocidades probadas, incluso a la corriente más alta de 2.0 C, ChMSA25 exhibe una capacidad de 212 mA h g⁻¹. Este comportamiento podría estar relacionado, en primer lugar, con la red polimérica tridimensional y su capacidad para tolerar el cambio de volumen de S₈ a Li₂S[23] y con el efecto positivo de la amina protonada y los grupos amino libres en el aglomerante ChMSA25, que podrían capturar a los polisulfuros dentro del cátodo para detener su migración[42, 57].

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

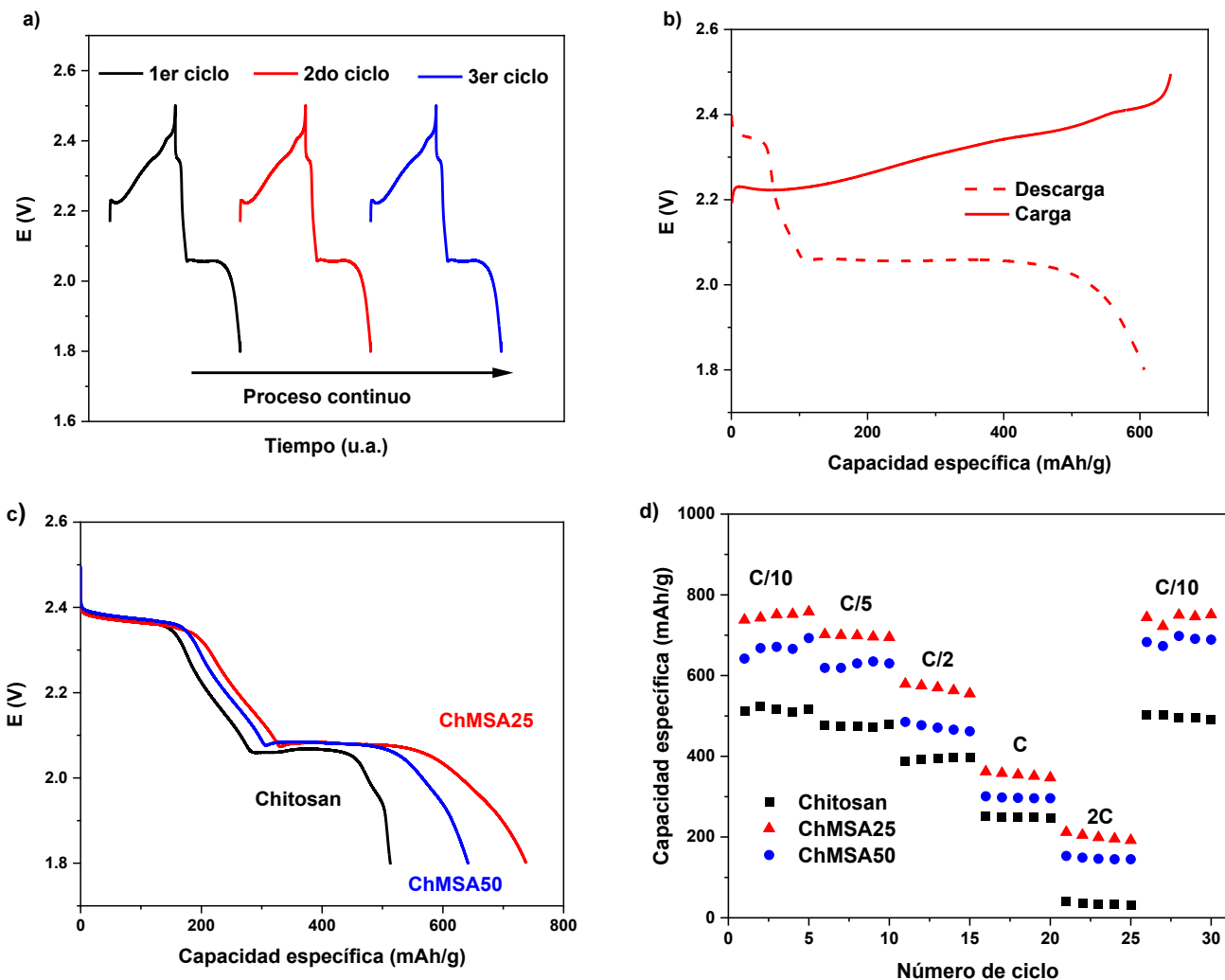


Fig. 21. Para el sistema Li-S, a) Curvas características de potencial contra tiempo. b) Curvas características de carga y descarga. c) Influencia de tipo de aglomerante en la descarga de las celdas a C/10. d) Prueba de C-Rate de las celdas con cátodos a base de distintos aglomerantes Li | LiTFSI 1.0 M en DOL/DME = 1/1 v/v con 1 % en peso de LiNO₃ | S-CSP, CSP, Aglomerante.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Pruebas de ciclado profundo para los cátodos a base de los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50

Para analizar el rendimiento general de los cátodos con diferentes aglomerantes, se realizó un ciclado profundo a una velocidad de 1.0 C. Antes de la prueba, los sistemas fueron activados mediante cinco ciclos a una velocidad de C/10. Después de 500 ciclos a 1.0 C, las capacidades para los cátodos a base de los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50 fueron de 178, 296 y 175 mAhg⁻¹, mientras que las eficiencias coulómbicas fueron 96, 95 y 92 %, respectivamente (Fig. 22a). El cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 presenta un mejor rendimiento global, con menor pérdida de capacidad (0.058 % por ciclo); este comportamiento se encuentra directamente relacionado con la capacidad del aglomerante para adsorber polisulfuros, así como con la mejora en las propiedades mecánicas. Las curvas de descarga/carga de los cátodos a base de los aglomerantes Chitosan y ChMSA25 se muestran en las Fig. 22b y c, respectivamente.

El comportamiento del aglomerante sobre el rendimiento global del sistema se puede identificar desde los primeros ciclos, mientras que el impacto de este componente se observa con mayor claridad después de un número importante de ciclos de carga/descarga. El cátodo basado en el aglomerante Chitosan, pierde 17.6 mAhg⁻¹ de capacidad, del ciclo 100 al 500; mientras que el cátodo basado en ChMSA25 (Fig. 22d), sólo pierde 6.1 mAhg⁻¹. Con respecto a la histéresis del sistema, la polarización de las curvas de carga/descarga (Fig. 22b y c) muestra valores de $\Delta E = 0.33$ V y 0.27 V para cátodos a base de los aglomerantes Chitosan y ChMSA25, respectivamente, lo que indica una mejora en la cinética de transferencia de electrones para las especies de azufre, y esta polarización es causada principalmente por la histéresis de difusión del Li⁺[58]. El rendimiento del cátodo a base del aglomerante Chitosan podría estar relacionado con sus pobres propiedades de unión, a pesar de su importante capacidad de adsorción de polisulfuros, mientras que el cátodo a base del aglomerante ChMSA25 muestra una mejora en el rendimiento global del sistema.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

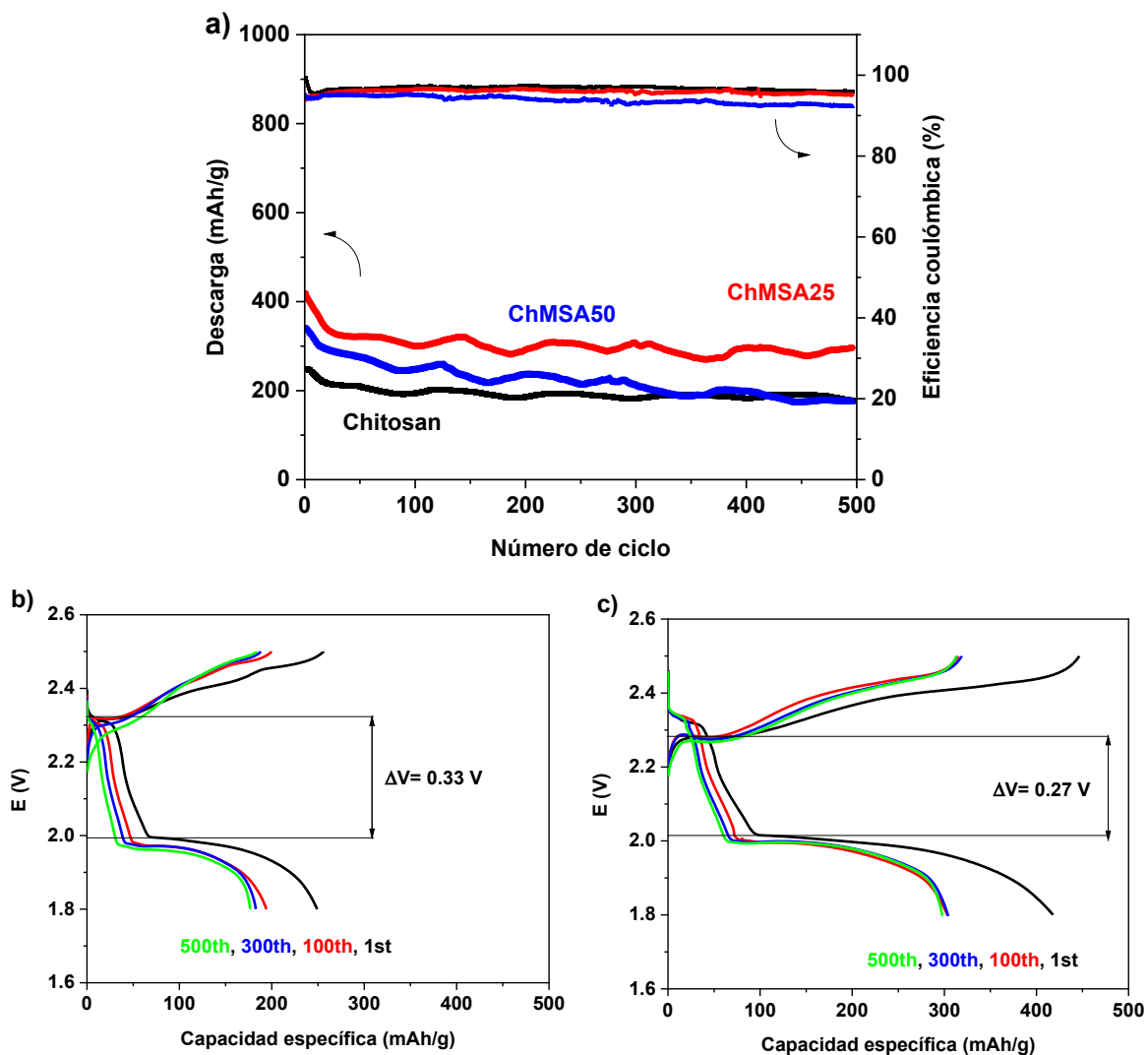


Fig. 22. a) Ciclado profundo de los cátodos de azufre a base de los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50 a 1.0 C. Curvas de carga/descarga para los cátodos a base de los aglomerantes b) Chitosan y c) ChMSA25.

Li | LiTFSI 1.0 M en DOL/DME = 1/1 v/v con 1 % en peso de LiNO₃ | S-CSP, CSP, Aglomerante

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Para comprender el impacto del aglomerante en el rendimiento global del sistema, se realizó un análisis de las curvas de carga/descarga. En el proceso de descarga inicial, S_8 recibe iones de Li y electrones para formar una serie de especies de polisulfuros de litio de cadena larga ($Li_2S_8/Li_2S_6/Li_2S_4$). Continuando con la reducción, el Li_2S_4 se litia aún más y forma especies de polisulfuros de cadena corta ($Li_2S_4/Li_2S_2/Li_2S$)[20].

Teóricamente, las especies de polisulfuros de cadena larga (LCP) (S_8^{2-} , S_6^{2-} y S_4^{2-}) y las especies de polisulfuros de cadena corta (SCP) (S_2^{2-} y Li_2S), representan el 25 y el 75 % de la capacidad total del sistema, respectivamente. Por lo tanto, en condiciones ideales, la relación SCP/LCP debería ser 3.0. Con el incremento del número de ciclos, el cátodo basado en el aglomerante Chitosan (Fig. 23) aumenta su relación SCP/LCP, indicando que el sistema cambia constantemente con el tiempo, mientras que el cátodo basado en el aglomerante ChMSA25 presenta una relación prácticamente constante. Este fenómeno podría estar relacionado con las diferentes interacciones de los aglomerantes con los polisulfuros, que, en el caso del cátodo a base de ChMSA25, tiene como resultado un impacto positivo en el rendimiento general del sistema.

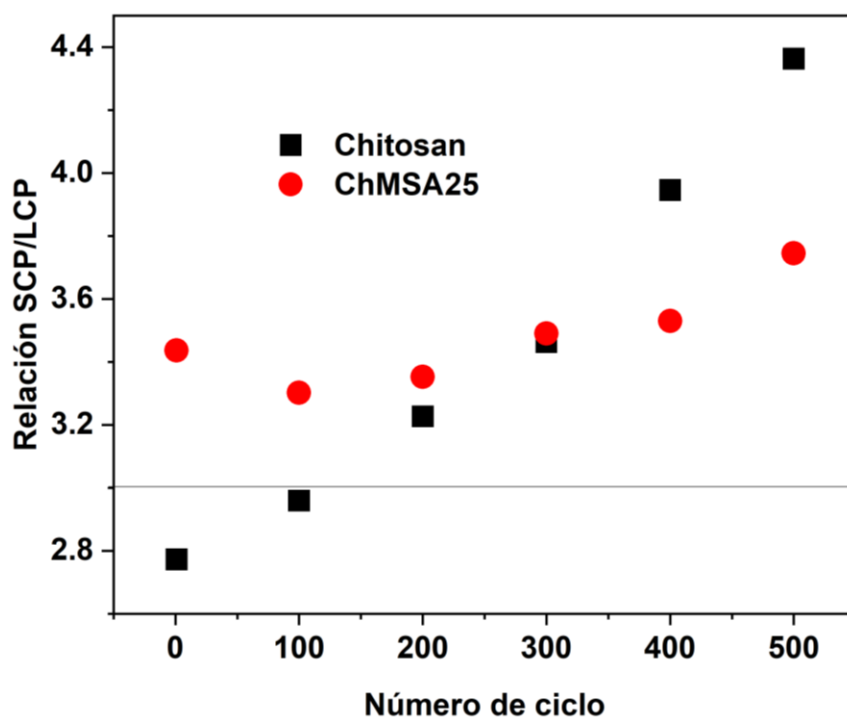


Fig. 23. Evolución de la relación de la capacidad específica de las mesetas de altos (SCP) a bajos potenciales (LCP) durante la descarga a 1.0 C, en relación con los polisulfuros de cadena corta (SCP: S_8^{2-} , S_6^{2-} y S_4^{2-}) y polisulfuros de cadena larga (LCP: S_2^{2-} y Li_2S) para cátodos a base de los aglomerantes Chitosan y ChMSA25.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Para analizar la evolución de la resistencia del cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 a lo largo del tiempo, se realizó una caracterización preliminar mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (Fig. 24). Los diagramas de Nyquist obtenidos constan de tres regiones: una intersección en altas frecuencias que se ha atribuido a la resistencia del electrolito, en frecuencias altas y medias, el primer semicírculo se ha asociado al proceso de transporte y reacción en los poros del cátodo, mientras que el segundo semicírculo corresponde a procesos de difusión en los poros. Por otro lado, la línea inclinada a bajas frecuencias se ha atribuido a la difusión de polisulfuros e iones litio en el separador[22, 23, 59, 60].

Se muestran los diagramas de Nyquits antes y después del ciclado (Fig. 24). Después de la prueba de ciclado profundo, los espectros de impedancia en el punto final de la descarga exhiben una mayor resistencia, ya que el intercepto a altas frecuencias ha aumentado ligeramente en comparación con la celda antes de iniciar el ciclado, indicando la presencia de polisulfuros en el electrolito. Por otro lado, el segundo semicírculo en frecuencias medias y bajas aumentó, lo que indica la deposición de Li_2S en el cátodo y en la superficie del ánodo, pasivando la celda y aumentando así la resistencia de la celda de litio-azufre[61].

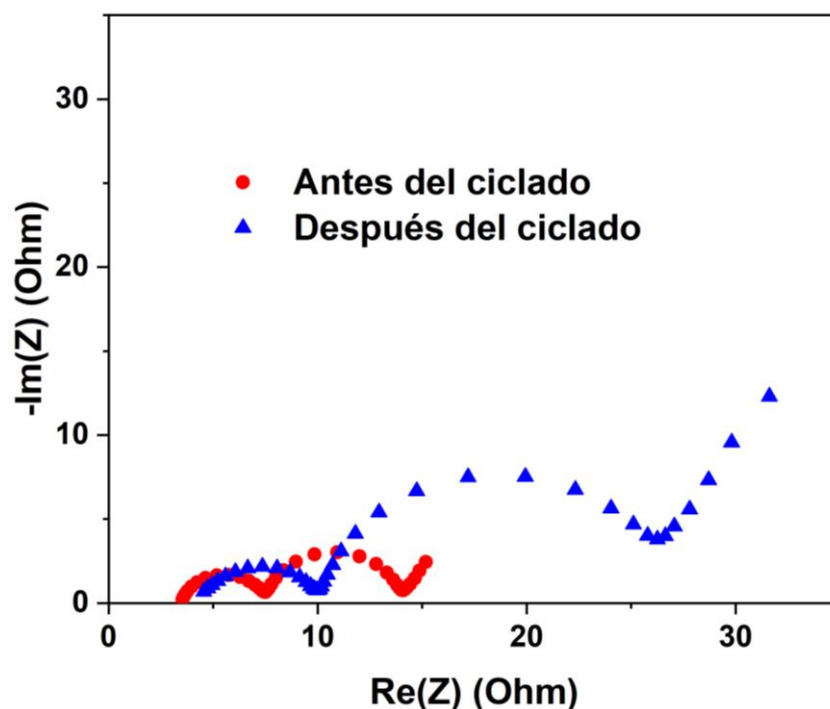


Fig. 24. Diagramas de Nyquist del cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25. La PEIS se realizó antes del ciclado y después de 500 ciclos a 1 C.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Para determinar los cambios morfológicos en los cátodos antes y después de realizar 500 ciclos a 1.0 C, los cátodos fueron analizados mediante espectroscopia electrónica de barrido (SEM). Como se muestra en la Fig. 25 a) y b), el electrodo a base del aglomerante ChMSA25, antes de ser sometido al ciclado profundo, exhibe una buena distribución de componentes y una estructura altamente porosa. Después de 500 ciclos, el electrodo a base del aglomerante ChMSA25 preserva la porosidad sin grietas (Figura 25c y d), confirmando la robustez mecánica del aglomerante, sugiriendo la capacidad de soportar el estrés del sistema después de varios procesos de carga/descarga y de acuerdo con la caracterización mecánica discutida anteriormente.

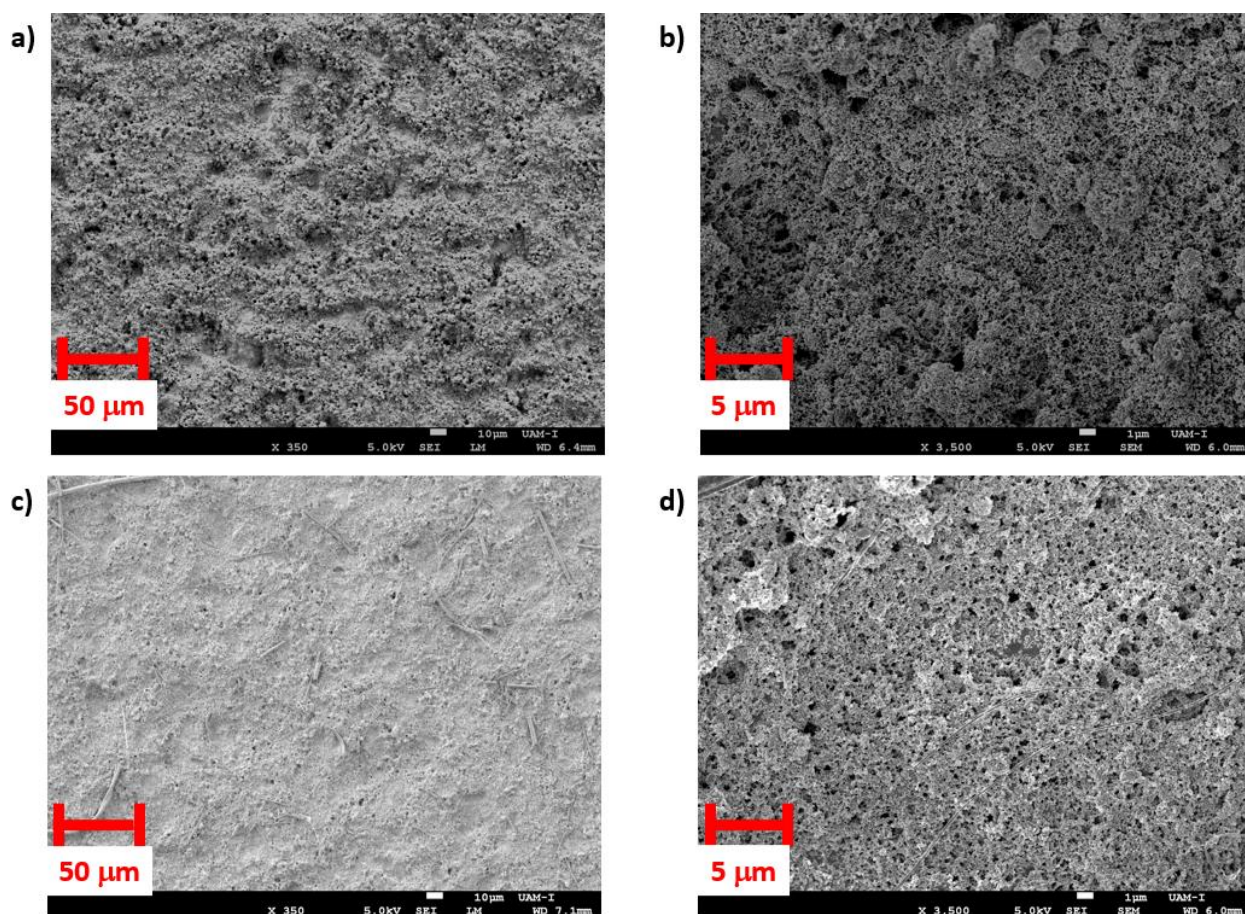


Fig. 25. Imágenes SEM de cátodo a base del aglomerante ChMSA25 antes (a, b) y después (c, d) del ciclado profundo (500 ciclos a 1.0 C).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Conclusiones

Para que el sistema litio-azufre alcance la madurez, es necesario resolver el tema de la desintegración física del cátodo debida a los importantes cambios de volumen del sistema, así como la pérdida de material activo a causa de la disolución y migración de especies de polisulfuro. Mediante la introducción de ácido metansulfónico en la estructura de quitosano, se sintetizó exitosamente un aglomerante polimérico robusto, soluble y procesable en medio acuoso. En el presente trabajo se exploraron los efectos acoplados de las propiedades mecánicas y la capacidad de captura de polisulfuros, así como su impacto en el rendimiento general de las baterías de litio-azufre. Después de 500 ciclos a 1.0 C, las capacidades para los cátodos a base de los aglomerantes Chitosan, ChMSA25 y ChMSA50 fueron de 178, 296 y 175 mAhg⁻¹, mientras que las eficiencias coulombicas fueron 96, 95 y 92 %, respectivamente. El cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 presenta un mejor rendimiento global, con una menor pérdida de capacidad (0.058 % por ciclo). El cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 exhibió un mejor rendimiento electroquímico en comparación con el cátodo de azufre a base de quitosano prístino, debido a la mejora en las propiedades mecánicas y al mantenimiento de la capacidad de retención de polisulfuros, lo que señala la importancia del compromiso entre estas dos características. Por lo tanto, el aglomerante ChMSA25 es un candidato prometedor para el desarrollo de baterías de litio-azufre de alto rendimiento.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Capítulo III. Síntesis y caracterización de cátodos a base de aglomerantes de quitosano con distintos ácidos orgánicos

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resumen

Esta investigación se centra en mejorar la función del quitosano como aglutinante en baterías de litio-azufre (Li-S) mediante su modificación con ácidos carboxílicos. Los análisis estructurales (FTIR y XRD) revelan que la incorporación de los ácidos altera la alineación molecular del quitosano y promueve la formación de polimorfos, donde los ácidos polisustituidos inducen una mezcla de polimorfos de Tipo I y Tipo II. Las pruebas mecánicas muestran que el aglomerante Ch+Lactic proporciona mayor tenacidad y ductilidad, propiedades esenciales para adaptarse a los cambios de volumen durante el ciclado de baterías de Li-S. Las evaluaciones electroquímicas demuestran que los aglomerantes a base de quitosano con ácidos alifáticos, en particular, el aglomerante Ch+Lactic, conducen a la obtención de mayores capacidades específicas (por ejemplo, $930 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a C/10), una mejor capacidad incluso a altas velocidades de carga/descarga y una notable estabilidad de ciclado a largo plazo (pérdida de capacidad de 0.035 % por ciclo) en comparación con el quitosano prístino. Esta mejora en el desempeño se encuentra relacionado con una gestión más eficiente de la captura de polisulfuros de cadena larga y a un mejor mantenimiento de la integridad estructural del cátodo. El análisis SEM (post mortem) confirma la estabilidad mecánica de los cátodos, que se mantienen libres de grietas incluso después de un ciclado profundo. Este trabajo demuestra que una cuidadosa selección de ácidos carboxílicos puede optimizar eficazmente las propiedades del quitosano, contribuyendo así al desarrollo de un mejor desempeño del sistema Li-S.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Introducción

Las baterías de litio-azufre (Li-S) son uno de los candidatos más prometedores para alcanzar altas densidades energéticas, más allá de las actuales baterías de iones de litio. El azufre es un elemento con una importante abundancia natural en la corteza terrestre, lo que justifica su bajo costo en comparación con los materiales catódicos tradicionales. La química de las baterías de Li-S se basa en la transformación reversible entre S y Li_2S a un potencial de trabajo medio de aproximadamente 2.15 V frente a Li/Li^+ , lo que proporciona una capacidad específica teórica de hasta $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y una atractiva densidad energética ($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)[62-64]. Por estas razones, el sistema Li-S constituye un sistema práctico para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala[65].

Sin embargo, para alcanzar la madurez tecnológica de este sistema, aún es necesario resolver problemas técnicos; en particular, los cátodos de azufre experimentan varias transformaciones de fase durante los procesos redox, que no sólo implican cambios en el estado de oxidación de los intermediarios, sino también expansión-contracción volumétrica durante el ciclado, lo que conduce a un detrimento en la estabilidad estructural del cátodo[66]. Entre los diferentes factores que afectan la ciclabilidad de las baterías de azufre, uno de los aspectos más críticos es la generación de polisulfuros (PS) durante el proceso de reducción; estas especies son solubles en el electrolito, por lo tanto, pueden disolverse, migrar y difundirse al ánodo (efecto shuttle), lo que lleva a la pérdida de material activo y a la generación de reacciones secundarias no deseadas[6]. El efecto shuttle de los PS conduce a la deposición de Li_2S en el ánodo de litio, creando una capa pasivante que aumenta la resistencia de la celda, disminuyendo la capacidad y promoviendo la degradación temprana del sistema[67].

Entre las diversas estrategias para mejorar el rendimiento general del sistema Li-S, el diseño racional de aglutinantes multifuncionales es atractivo debido al contacto íntimo de este material con todos los componentes del compuesto catódico[62, 68].

Considerando la relevancia de la transición a la química verde, la aplicación de polisacáridos como componentes de productos de alto valor en aplicaciones tecnológicas como las baterías, resulta en una estrategia interesante[69]. Algunos ejemplos de polisacáridos utilizados como aglomerantes para baterías de litio-azufre en la literatura reciente incluyen gelatina[24], alginato[25, 27], carboximetilcelulosa sódica[22], carragenina[53], glucosa[40] y caucho natural[23]. El quitosano destaca entre los polisacáridos por su naturaleza específica, siendo el segundo polisacárido más abundante y el único policatión en la naturaleza. El quitosano tiene una estructura compuesta de

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

unidades de 2-desoxi-2-amino-D-glucopiranosas unidas por enlaces β -(1,4) con abundantes grupos hidroxilo y amino. Los grupos terminales amino e hidroxilo del quitosano exhiben fuertes capacidades de unión con varias especies de polisulfuro, mitigando eficazmente el efecto shuttle y mejorando la nucleación de Li_2S [70].

Si bien el quitosano prístino es un aglomerante potencial para baterías de litio-azufre, carece de las propiedades necesarias para un rendimiento óptimo. Su inherente fragilidad, derivada de interacciones intermoleculares e intramoleculares, requiere modificaciones estructurales y químicas. Específicamente, como aglomerante en baterías de Li-S, el quitosano se ha funcionalizado con grupos catecol[27], sulfato[28] y sulfónico[19]. Los objetivos principales de estas modificaciones han sido mitigar el efecto shuttle de los polisulfuros, a la vez que se mejora la estabilidad mecánica del electrodo. La captura de polisulfuros de cadena larga es crucial para extender la vida útil de las baterías de Li-S. Sin embargo, el trabajo teórico de Zhang et al.[70] indica que la energía de enlace de diferentes grupos funcionales varía según la especie específica de polisulfuro. Cabe destacar que los ácidos carboxílicos exhiben la energía de enlace más alta para polisulfuros de cadena corta como el Li_2S . En consecuencia, la investigación experimental sobre el impacto de la incorporación de grupos carboxílicos en aglomerantes de quitosano es esencial para una comprensión más profunda de este sistema.

Más allá de la afinidad por los polisulfuros, el proceso de carga/descarga genera tensiones mecánicas que el quitosano prístino no puede soportar, lo que provoca la degradación del cátodo. Para abordar estas limitaciones, los investigadores han explorado estrategias como injertos de polímeros blandos en la matriz de quitosano, incorporando grupos funcionales polares para suprimir el efecto shuttle. Por ejemplo, Deng et al.[71] desarrollaron un aglomerante a base de quitosano injertado con poli(N-ariloilgliamida) (PNAGA), que demostró alta elasticidad y tenacidad, soportando una carga de masa de 5 mg/cm^2 de azufre. De manera más reciente, Kim et al.[72] sintetizaron un aglomerante a base de quitosano injertado con caucho de nitrilo-butadieno carboxilado. Este enfoque permitió el funcionamiento de la celda con una baja cantidad de electrolito.

A pesar de estos avances, los procedimientos actuales de injerto son complejos, requieren mucho tiempo y metodologías de varias etapas. Una estrategia alternativa para modificar simultáneamente las propiedades mecánicas y de afinidad del quitosano por los polisulfuros implica la adición directa de ácidos carboxílicos. La literatura reciente sugiere que las propiedades mecánicas del quitosano

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

se pueden adaptar mediante la incorporación de ácidos con características elásticas o frágiles variables[73-75]. Este método ofrece un enfoque sencillo y, al seleccionar cuidadosamente los grupos funcionales y la configuración del ácido añadido, los materiales resultantes pueden exhibir un rendimiento similar al de los polímeros injertados. Por lo tanto, este estudio investiga el efecto de la incorporación de dos familias de ácidos orgánicos, alifáticos y aromáticos, al quitosano. La selección de estas especies considera tanto la configuración molecular (lineal o aromática) como el grado de sustitución. La razón detrás de la incorporación de ácidos alifáticos es compensar la posible pérdida de sitios activos para la unión de polisulfuros, a la vez que se modifica la estructura y las propiedades mecánicas del quitosano. Por el contrario, se espera que los ácidos carboxílicos aromáticos, cuando se combinan con quitosano, mejoren la compatibilidad con los componentes no polares del cátodo (matriz de carbono y aditivo conductor), mejorando el contacto interfacial y compensando simultáneamente los grupos funcionales ocupados por polisulfuros.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Metodología experimental

Síntesis de aglomerantes a base de quitosano y ácidos orgánicos

Se disolvieron 500 mg de quitosano en 35 mL de solución de ácido acético al 1% v/v con agitación constante durante 1 h. Posteriormente, a cada solución se adicionaron 5 % w/w de los ácidos: láctico, málico, cítrico, benzoico, tereftálico y trimésico. La reacción se llevó a cabo durante 1 h y los materiales se obtuvieron mediante evaporación de disolvente. Los polímeros obtenidos (Ch+Lactic, Ch+Malic, Ch+Citric, Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic, respectivamente) se obtuvieron como películas y se secaron a 60 °C en condiciones de vacío durante 72 h. Los materiales se almacenaron en un desecador para su uso posterior.

Síntesis de cátodos con los aglomerantes de quitosano modificados con ácido orgánicos

Se prepararon pastas acuosas con los distintos aglomerantes a evaluar (Ch+Lactic, Ch+Malic, Ch+Citric, Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic), mezclando los aglomerantes con CSP y S-CSP (composito obtenido a través del método de fundición) en una relación de peso de 1:1:8, en condiciones de agitación constante a temperatura ambiente. Primero se colocaron 2 mL de agua a un vial, se adicionó el aglomerante y se dejó agitar hasta dispersión total. Después se adicionó el CSP. Finalmente, se adicionó el composito S-CSP, junto con 0.1 mL de alcohol isopropílico para aumentar la compatibilidad entre los materiales. Las pastas se mezclaron mediante agitación magnética durante 24 h y posteriormente se depositaron sobre una lámina de aluminio recubierta de carbono, utilizando el método de Dr. Blade. Después, los electrodos obtenidos se secaron a 60 °C en condiciones de vacío durante 24 h para eliminar el agua. Finalmente, los electrodos se cortaron en discos de 18 mm de diámetro y se almacenaron en una caja con guantes en atmósfera de argón para su uso posterior.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resultados y discusión de la caracterización fisicoquímica

Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) de los materiales de quitosano modificado con ácidos orgánicos

Para verificar la integración de ácidos carboxílicos (Fig. 26a) y la modificación de las bandas asociadas a los modos de vibración en los aglomerantes, se realizó análisis infrarrojo mediante ATR-FTIR. Todos los materiales exhiben las vibraciones típicas del quitosano; las vibraciones simétricas y antisimétricas del CH₂ se ubican en 1415 y 1257 cm⁻¹, los picos en 1060 y 1018 cm⁻¹ corresponden al estiramiento del puente O y al estiramiento C–O, señales características de la estructura del sacárido del quitosano[43, 44], la banda de absorción de flexión de N–H en la amida II aparece en 1534 cm⁻¹ y el estiramiento de C–N en la amida[52].

Las interacciones propuestas entre el quitosano y los ácidos ocurren entre el grupo amino del quitosano y el grupo carboxílico de los ácidos. Debido a la similitud de los grupos funcionales del quitosano y los ácidos alifáticos, no es fácil seguir los cambios mediante análisis IR; sin embargo, los ácidos aromáticos muestran fuertes bandas de absorción en la región de 850 a 500 cm⁻¹. Los ácidos benzoico, tereftálico y trimésico presentan señales importantes entre 850 y 500 cm⁻¹ debido al anillo aromático[76-78]. Todos los aglomerantes con ácidos aromáticos muestran bandas características en este intervalo (Fig. 26b) y existen reportes de interacción de estos ácidos con la matriz de quitosano, donde se muestran bandas alrededor de 850-700 cm⁻¹ [79-81]. En este trabajo, se observa un comportamiento similar para los aglomerantes Ch+Benzoico, Ch+Tereftálico y Ch+Trimésico, donde aparecen nuevas señales en esta región, lo que confirma la presencia de estas moléculas en la matriz polimérica.

Para comprender el tipo de interacción entre cada ácido y el quitosano, se realizó un análisis más profundo en la región de 1750-1400 cm⁻¹ (Fig. 26c). El polvo de quitosano presenta dos señales significativas a 1649 y 1559 cm⁻¹, ambas señales se encuentran relacionadas con la banda N-H en aminas primarias; después de la incorporación de los ácidos, ambas señales se superponen y hay un desplazamiento a números de onda más bajos asociado con la formación de la sal amino[51]. Es evidente que la intensidad y el ensanchamiento de estas señales se modifican en función del ácido adicionado; este fenómeno puede estar relacionado con la formación de diferentes polimorfos de quitosano. Sin embargo, es difícil distinguir la modificación de la estructura solo mediante el análisis FTIR.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

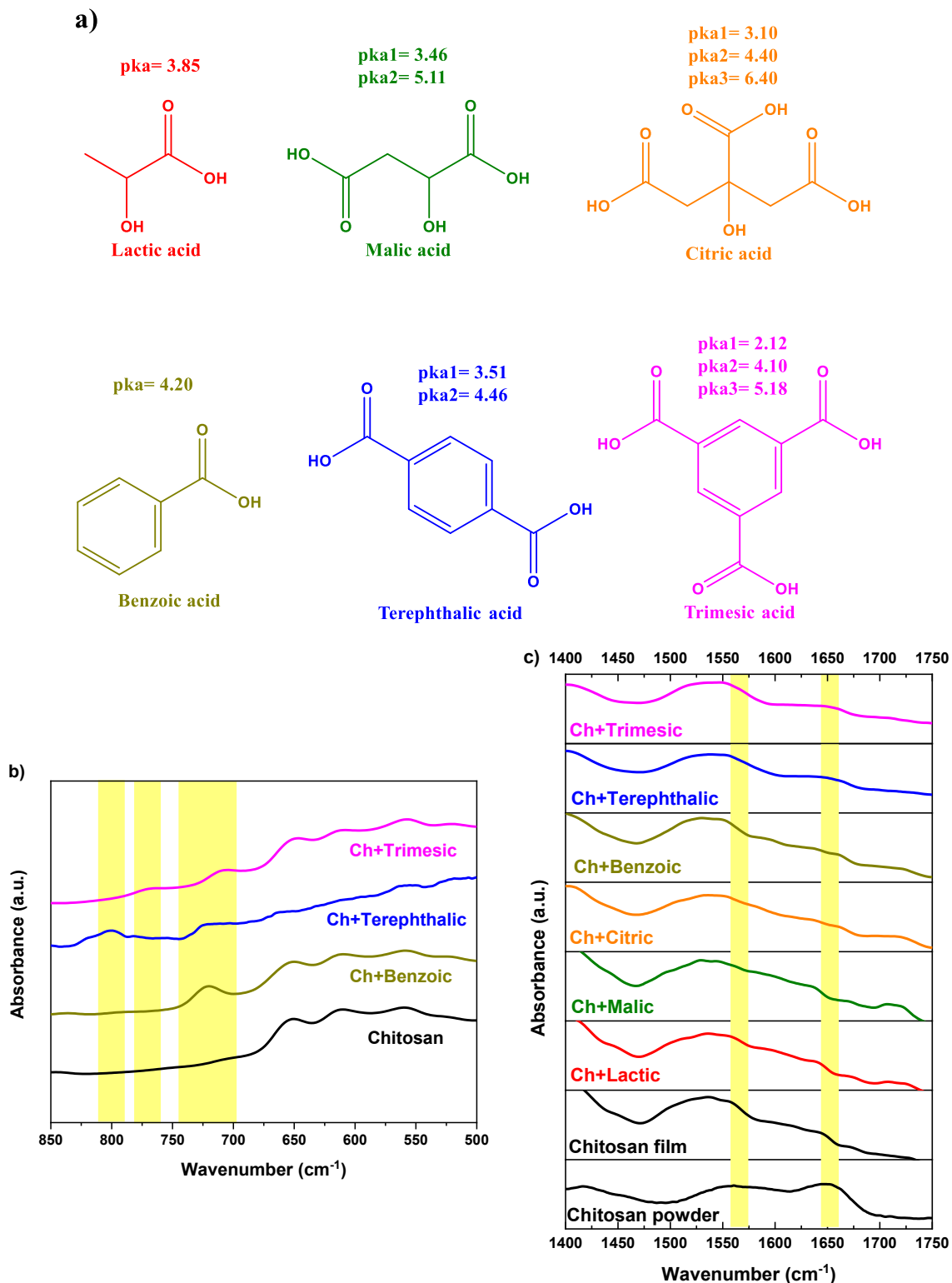


Fig. 26. a) Estructuras químicas de los ácidos bajo estudio, alifáticos y aromáticos. b) Espectros de FTIR de b) Aglomerantes a base de quitosano-ácidos aromáticos (región aromática). c) Aglomerantes a base de quitosano-ácidos alifáticos y aromáticos (región amino).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Análisis de espectroscopia de difracción de rayos X (XRD)

Los aglomerantes a base de quitosano y ácidos orgánicos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) para evaluar el efecto del ácido aditivo en su cristalinidad del polímero. Todos los aglomerantes mostraron un carácter amorfo, independientemente de si estaban modificados con ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, con diferencias sutiles (Fig. 27a y b). Los aglomerantes a base de quitosano obtenidos a partir de una solución de ácido acético puro mostraron el patrón de difracción característico correspondiente al polimorfo de quitosano tipo II, con dos picos anchos en $2\theta = 9.3^\circ$ y $2\theta = 19.5^\circ$, atribuidos a los planos (020) y (100), respectivamente. El plano (020) está asociado con grupos acetamido, que forman enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, mientras que el plano (100) corresponde a regiones poco compactadas[51, 52].

En el caso de los ácidos láctico y málico, la matriz conserva su fase amorfa, pero hay un efecto dramático con la adición de ácido cítrico, donde se observó la aparición de una nueva señal en $2\theta = 12.4^\circ$, que corresponde al polimorfo Tipo I del quitosano, indicando la formación de una mezcla de polimorfos y una reorganización de las cadenas poliméricas.

En cuanto a los aglomerantes a base de quitosano-aromáticos, las muestras con los ácidos tereftálico y trimésico exhiben la misma señal a $2\theta = 12.4^\circ$, lo que implica la formación de una mezcla de polimorfos, similar al efecto del ácido cítrico. Las muestras resultantes contienen polimorfos de quitosano de tipo I y tipo II[82]. Las señales adicionales en la muestra de Ch+Terephthalic corresponden a la estructura cristalina del ácido tereftálico, que recrystaliza durante el proceso de secado con membrana, como se demuestra en comparación con el ácido tereftálico en polvo (Fig. A6).

Los resultados anteriores resaltan el impacto significativo de los ácidos carboxílicos y su configuración molecular en la estructura del quitosano. Incluso pequeñas cantidades (tan bajas como el 5 % en relación con la masa del quitosano) afectan la alineación molecular de las cadenas del polímero. Es evidente que los ácidos alifáticos, e incluso los aromáticos como el ácido benzoico, causan expansión reticular al alterar los enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, dando lugar a un material más amorfo. Sin embargo, los ácidos polisustituídos, como los ácidos cítrico, tereftálico y trimésico, parecen promover los enlaces de hidrógeno intermoleculares, facilitando un empaquetamiento eficiente del quitosano.

A pesar de la baja cantidad de ácido añadido (5 % p/p), hay cambios significativos en las propiedades fisicoquímicas de los aglomerantes sintetizados como se observa mediante análisis FTIR y XRD.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

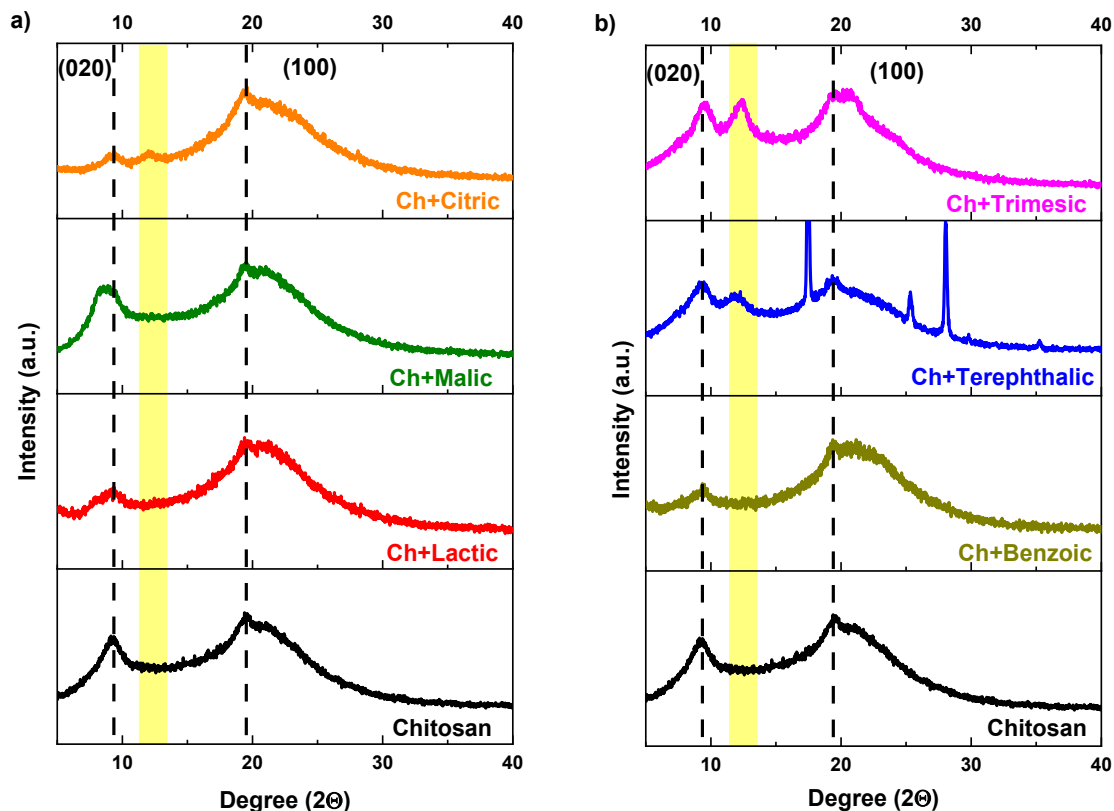


Fig. 27. Espectros de difracción de rayos x (XRD) de los aglomerantes a) Chitosan (Ch), Ch+Lactic, Ch+Malic y Ch+Citric. b) Chitosan (Ch), Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic.

Evaluación de la capacidad de captura de polisulfuros y pruebas mecánicas

Tras observar la presencia de diferentes polimorfos en los aglomerantes y considerar su relación con las propiedades mecánicas de los materiales, se realizaron pruebas mecánicas.

El material más rígido tras la adición de ácido carboxílico fue el aglomerante Ch+Lactic, que presentó el módulo de Young más alto. Le siguieron los sistemas Ch+Malic y Ch+Citric. Además, el aglomerante Ch+Lactic demostró la mayor ductilidad y tenacidad entre los materiales probados (Fig. 28a y b).

En contraste, los aglomerantes a base de quitosano-aromáticos mostraron una reducción en los módulos de Young en comparación con los sistemas quitosano-alifáticos. Cabe destacar que el aglomerante Ch+Terephthalic formó películas frágiles con la menor tenacidad, seguido de Ch+Benzoic y Ch+Trimesic (Fig. 28b). Este comportamiento puede atribuirse a la deficiente integración del ácido tereftálico en la matriz de quitosano, ya que se formaron estructuras cristalinas

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

durante el proceso de secado. En general, las interacciones de los ácidos orgánicos con la matriz son débiles, probablemente debido a efectos estéricos.

También cabe destacar que los ácidos carboxílicos con un alto grado de sustitución promovieron la formación del polimorfo tipo I, resultando en una estructura más ordenada, provocando interacciones inter-intramoleculares entre las cadenas de quitosano, comprometiendo en última instancia las propiedades mecánicas de los aglomerantes[39].

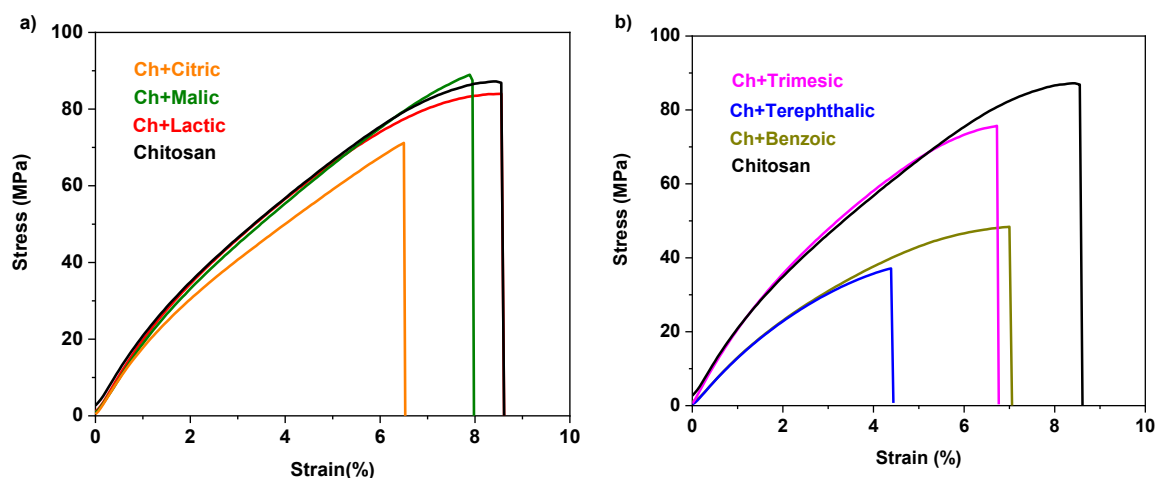


Fig. 28. Curvas de esfuerzo-deformación de los aglomerantes a) Ch+Lactic, Ch+Malic y Ch+Citric. b) Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic.

Para evaluar la interacción entre los aglomerantes a base de quitosano-ácidos orgánicos y los polisulfuros, se realizó una prueba de adsorción de polisulfuros ex-situ. Los aglomerantes de quitosano y ácidos se sumergieron en una solución del polisulfuro S_6^{2-} y, tras 24 horas de interacción, se analizó el sobrenadante mediante espectroscopia UV-Vis, donde la señal a 420 nm se asocia con los polisulfuros S_6^{2-} [39, 40].

El quitosano prístino mostró una alta capacidad para adsorber polisulfuros de cadena larga, superando al quitosano combinado con ácidos aromáticos y mostrando solo una ligera reducción en la capacidad de adsorción al combinarse con ácidos alifáticos. Este comportamiento se puede atribuir a los grupos funcionales intrínsecos del quitosano, incluyendo un grupo amino en la posición C-2, un grupo hidroxilo primario en C-6, un grupo hidroxilo secundario en C-3 y un enlace éter glucosídico en la posición 1-4. Estos grupos funcionales proporcionan al quitosano un entorno químico propicio para la interacción con los polisulfuros.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Entre los ácidos orgánicos estudiados, solo el aglomerante Ch+Lactic exhibió una ligera mejora en la capacidad de adsorción de polisulfuros en comparación con el quitosano prístino (Fig. 29a-d). La afinidad de los grupos funcionales juega un papel crucial en la unión de los polisulfuros. Los grupos amino, hidroxilo y éter en el quitosano actúan como base de Lewis, los electrones de pares solitarios del oxígeno podrían interactuar con el ion litio, que forma fuertes interacciones con los polisulfuros. Sin embargo, la introducción de ácidos carboxílicos en la matriz del quitosano disminuye la interacción de enlaces de hidrógeno (demostrada por análisis FTIR) entre los grupos funcionales del quitosano, alterando su estructura y reduciendo la disponibilidad de grupos amino e hidroxilo para la adsorción del polisulfuro[70]. Es importante subrayar que esta prueba se realizó utilizando la especie S_6^{2-} como un polisulfuro representativo, sin embargo, las interacciones entre diferentes grupos funcionales muestran un comportamiento diferente relacionado con la naturaleza del polisulfuro (cadena larga o corta), como se demuestra en otros informes[70].

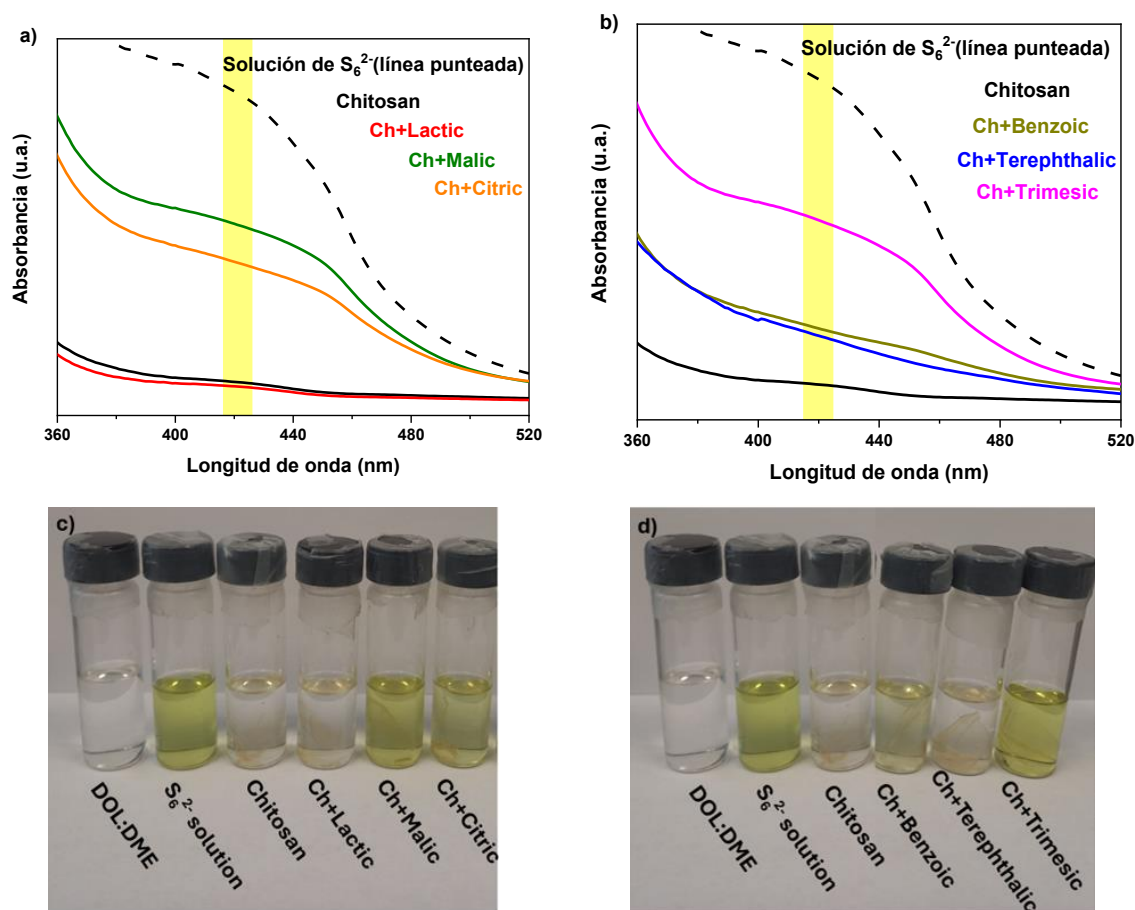


Fig. 29. Prueba de captura de polisulfuros ex situ (S_6^{2-}) de los aglomerantes a) Ch+Lactic, Ch+Malic y Ch+Citric. b) Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic. c) y d) Comparación visual de a) y b), respectivamente.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Resultados y discusión de la caracterización electroquímica

La adición de ácidos orgánicos al quitosano demostró tener la capacidad de modificar las propiedades mecánicas e interacciones dentro de la matriz polimérica; sin embargo, dado que la batería es un sistema dinámico, las interacciones con todos los polisulfuros, no solo con S_6^{2-} , deben analizarse; además, incluso para los ácidos aromáticos donde las interacciones son más débiles, los grupos funcionales aún pueden estar disponibles para interactuar con los polisulfuros. Por lo tanto, para arrojar luz sobre el impacto de los aglomerantes alifáticos y aromáticos de quitosano en el rendimiento electroquímico de las celdas, se realizaron pruebas de carga/descarga galvanostática a una velocidad de C/2.

En el caso del proceso de descarga, todas las celdas exhiben dos mesetas principales relacionadas con la reducción de azufre elemental a polisulfuros de cadena larga (S_8^{2-} , S_6^{2-} y S_4^{2-} , 2.4-2.0 V vs Li/Li⁺) y polisulfuros de cadena corta (deposición de Li_2S , 2.0-1.8 V vs Li/Li⁺)[83]. Se debe notar que, a diferencia del quitosano prístino, donde la curva de descarga se caracteriza por un cambio continuo en el potencial a medida que avanza la reacción, todos los aglomerantes modificados presentan una meseta de voltaje casi constante. Esto indica que la deposición de polisulfuros ocurre en condiciones energéticas similares, lo que lleva a un proceso más controlado y a la utilización de una mayor cantidad de azufre. El proceso de deposición, especialmente usando Ch-Lactic, ocurre a sobrepotenciales más bajos y similares a las pseudomesetas. Hay diferencias en otras propiedades tales como la polarización y el porcentaje de conversión de polisulfuros de cadena larga/corta. Estas diferencias están directamente relacionadas con la naturaleza y las interacciones del aglomerante con las especies de polisulfuros solubles y el proceso de deposición del producto de descarga final Li_2S .

Para celdas con aglomerantes a base de quitosano-alifáticos, a una velocidad de C/2 (840 mAh·g⁻¹), la capacidad específica máxima obtenida fue de 606, 450 y 364 mAh·g⁻¹ para Ch+Lactic, Ch+Malic y Ch+Citric, respectivamente, mientras que los cátodos con quitosano prístino como aglomerante alcanzaron sólo 322 mAh·g⁻¹. Por otro lado, para los aglomerantes quitosano-aromáticos, los valores fueron de 403, 394 y 271 mAh·g⁻¹ para Ch+Benzoic, Ch+Terephthalic y Ch+Trimesic, respectivamente. Este comportamiento indica un efecto positivo general para los aglomerantes a base de quitosano-alifáticos, permitiendo una mayor capacidad que los cátodos con quitosano-aromáticos (Fig. 30a-b).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

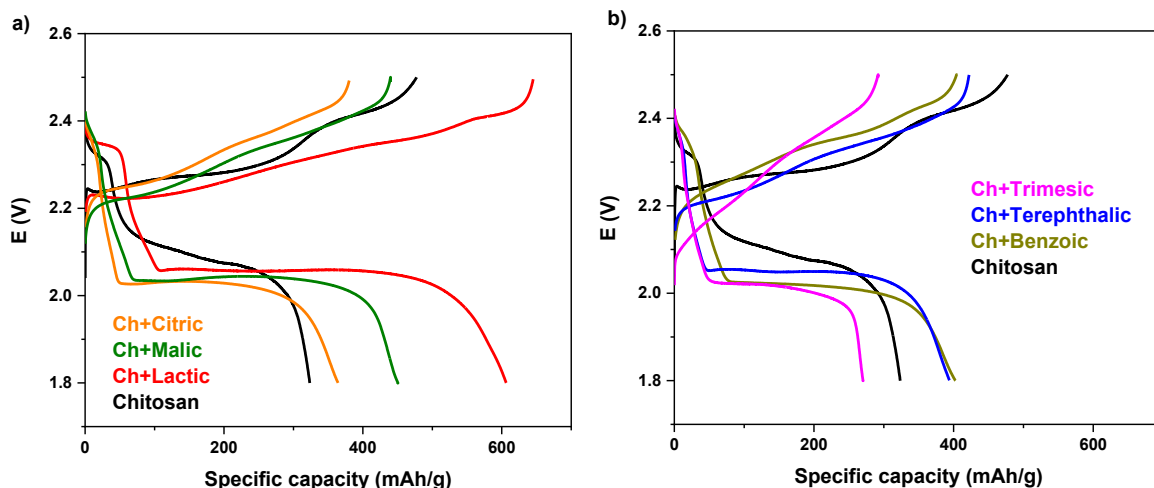


Fig. 30. Curvas de carga/descarga a una velocidad de C/2 en celdas ensambladas con a) Aglomerantes a base de quitosano-alifáticos. b) Aglomerantes a base de quitosano-aromáticos. Li | 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO₃) | S-CSP, CSP, Aglomerante.

Para lograr una mejor comprensión del proceso electroquímico involucrado, se realizó un análisis dQ/dV (Fig. 31a-b).

Para los cátodos basados en aglomerantes quitosano-alifáticos, la polarización de las celdas fue de 160, 185 y 230 mV para los ácidos láctico, málico y cítrico, respectivamente, mientras que, para los sistemas aromáticos, la polarización fue de 160, 169 y 218 mV para los ácidos tereftálico, trimésico y benzoico, respectivamente.

En el caso del proceso de reducción, las gráficas dQ/dV exhiben dos señales alrededor de 2.25 (Ri) y 2.05 V frente a Li/Li⁺ (Rii), respectivamente. La primera está relacionada con la conversión de azufre en polisulfuros de cadena larga (Ri) y la segunda está relacionada con la conversión de polisulfuros de cadena larga en el producto de descarga final Li₂S (Rii)[84]. Para todos los aglomerantes en los que se incorporaron ácidos carboxílicos, la señal asociada a la reducción de polisulfuros al producto de descarga final Li₂S (Rii) es estrecha e intensa, mientras que el comportamiento de los cátodos con quitosano prístino como aglomerante es diferente, lo que subraya el impacto de los grupos carboxílicos en el proceso de deposición de Li₂S. Esta evidencia experimental puede estar asociada a informes que indican que los polisulfuros de orden bajo (Li₂S_x, x ≤ 2) exhiben fuertes energías de enlace con los grupos carboxilo[70].

Por otro lado, en todos los casos donde se incorporaron ácidos carboxílicos a la matriz de quitosano, el proceso de oxidación muestra tres señales alrededor de 2.22 (Oii), 2.34 (Oi-a) y 2.40 V (Oi-b) vs.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Li/Li⁺, respectivamente. Mientras tanto, los cátodos donde se utilizó quitosano prístino como aglutinante presentan sólo dos señales. Este comportamiento se encuentra íntimamente relacionado con las interacciones entre polisulfuros y aglomerante que determinan la energía del sistema, donde el proceso de oxidación multietapa de S podría ocurrir mediante la formación de intermediarios mejor definidos de especies de PS[85].

Parece que el éxito del quitosano como aglomerante está relacionado con el tipo de polimorfo presente en la matriz. Según los resultados, los sistemas con polimorfo de quitosano de tipo I (láctico, málico y benzoico) demostraron una mayor capacidad en comparación con las muestras con una mezcla de quitosano de tipo I y II (tereftálico, cítrico y trimésico). En el tipo I, la separación entre las cadenas de quitosano es mayor que en el tipo II; como se mencionó anteriormente, este hecho tiene un profundo impacto en las propiedades mecánicas y la afinidad de unión a los PS. Sin embargo, no es sólo el polimorfo tipo I del quitosano el que garantiza un mejor rendimiento; otras características de los ácidos incorporados, como la estructura molecular, el pKa y el grado de sustitución, están relacionadas.

Como observación general, a una concentración del 5 % del ácido añadido, un mayor grado de sustitución (por ejemplo, láctico, málico y cítrico) induce la formación de mezclas de polimorfos tipo I y II; una posible razón para este comportamiento es que un mayor grado de sustitución promueve una mayor cantidad de interacciones entre las cadenas de polímero y, en el caso de los ácidos aromáticos (benzoico, tereftálico y trimésico), la promoción de interacciones de apilamiento π - π .

Considerando que el principal mecanismo de interacción del quitosano es el proceso de protonación/desprotonación, el pKa es un parámetro relevante; para todos los casos, los ácidos añadidos tienen un primer pKa menor que el acético, promoviendo una interacción preferencial (Fig. 26a).

El primer pKa de todos los ácidos carboxílicos probados es menor que el del ácido acético, lo que provoca que el primer grupo carboxilo participe mediante interacciones iónicas. En cambio, el segundo y el tercer grupo carboxilo, con valores de pKa más altos, interactúan mediante enlaces de hidrógeno, lo que promueve una estructura más compacta.

Con base en la reorganización de las cadenas de polímero luego de la incorporación de ácidos alifáticos, su influencia en las propiedades mecánicas y la resultante mejora en el desempeño

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

electroquímico, se realizaron análisis adicionales sólo para los aglomerantes a base de quitosano-alifáticos.

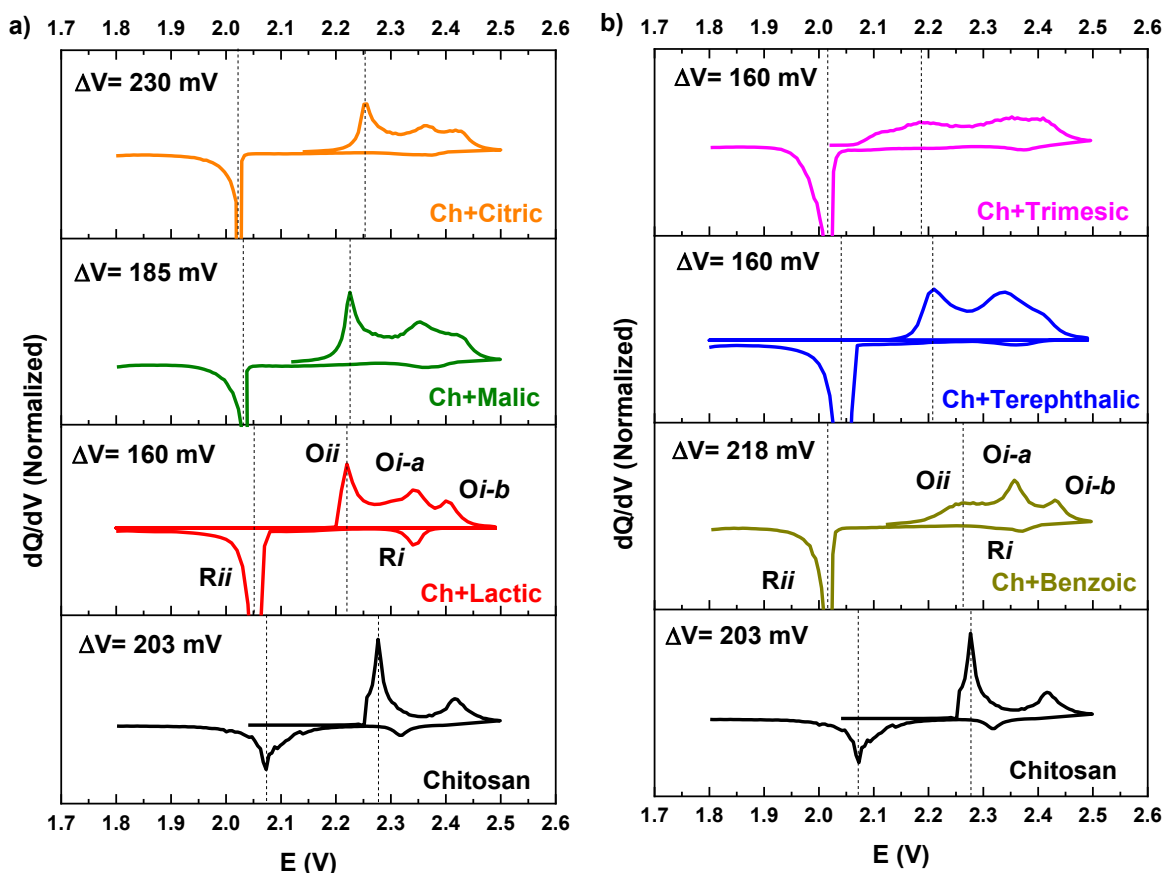


Fig. 31. Curvas dQ/dV a una velocidad de $C/2$ para celdas ensambladas con aglomerantes a base de a) Quitosano-alifáticos. b) Quitosano-aromáticos.

Li | 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO_3) | S-CSP, CSP, Aglomerante.

Para continuar con la caracterización electroquímica, se realizaron estudios a diferentes velocidades de carga/descarga (Fig. 32). La prueba comenzó a una velocidad de $C/10$, donde los cátodos a base de los aglomerantes quitosano-alifáticos exhibieron capacidades de 928, 803, 592 y 513 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ para Ch+Lactic, Ch+Malic, Ch+Citric y quitosano prístino, respectivamente. La diferencia en las capacidades se mantiene en todas las velocidades probadas. Es importante destacar que incluso a altas velocidades como $2 C$ ($3350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), el cátodo basado en el aglomerante Ch+Lactic mantiene una capacidad de $116 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Es importante destacar que, al recuperar la velocidad inicial ($C/10$), el cátodo a base del aglomerante Ch+Lactic recupera el 96 % de la capacidad inicial del sistema,

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

mostrando un mejor rendimiento que los otros materiales (p. ej., 88 % para Ch+Malic), lo que indica que el sistema Ch+Lactic mantiene la estabilidad estructural del compuesto catódico. Es evidente que este cátodo (Ch+Lactic) presenta un mejor desempeño, mostrando capacidades mayores en el intervalo de 0.1 a 2.0 C.

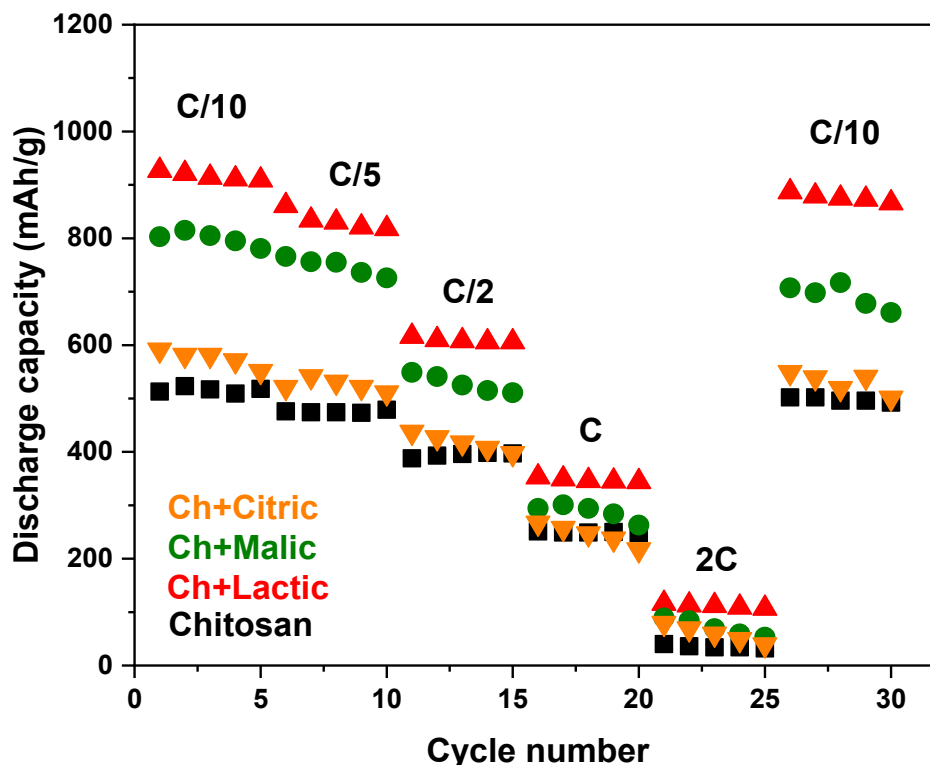


Fig. 32. Prueba a diferentes velocidades de carga/descarga para cátodos a base de aglomerantes quitosano-alifáticos.

Li | 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1/1 v/v with 1 wt% LiNO₃) | S-CSP, CSP, Aglomerante.

Para evaluar el comportamiento electroquímico de cátodos basados en el aglomerante Ch+Lactic a altos números de ciclos (ciclado profundo), se ensamblaron celdas y se realizaron 500 ciclos de carga/descarga a una velocidad de 1 C (1675 mAh·g⁻¹). Una vez ensamblada la celda, se realizaron cinco ciclos de carga-descarga a una velocidad de C/10 para permitir la humectabilidad de todo el compuesto con el electrolito (proceso de activación). Después del proceso de activación, se inició la prueba a una velocidad de carga/descarga de 1 C, obteniendo capacidades de 377 mAh·g⁻¹ en el primer ciclo con una eficiencia coulombica cercana al 98 % (Fig. 33a). La eficiencia coulombica es una medida indirecta de la reversibilidad del sistema, ya que representa la relación entre la

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

capacidad obtenida durante la carga contra la capacidad obtenida durante la descarga, valor que idealmente debería mantenerse en 100 %. La naturaleza ondulante de los datos se debe a los cambios de temperatura durante la prueba. Tras 500 ciclos de carga/descarga, la celda presenta una capacidad de $311 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ con una eficiencia coulombica del 97.5 %, lo que implica una inhibición del efecto shuttle, inhibición asociada a la interacción efectiva del aglomerante con las especies solubles de polisulfuros en el electrolito. Cabe destacar la baja pérdida de capacidad (0.035 % por ciclo), inferior a la reportada en varios trabajos publicados en la literatura[28, 86-88].

Para estudiar el comportamiento de las capacidades asociadas a cada meseta en las curvas de descarga relacionadas con la relación de polisulfuros de cadena larga (LCP) y polisulfuros de cadena corta (SCP), se analizaron las curvas del ciclado profundo (Fig. 33b). La relación de las capacidades correspondientes a las mesetas de polisulfuros de cadena larga (LCP) y polisulfuros de cadena corta (SCP) proporciona información sobre la capacidad de los aglomerantes para mantener los polisulfuros solubles dentro del composito catódico, inhibiendo así el efecto shuttle[19, 88]. Las curvas muestran que los cátodos basados en Ch+Lactic mantienen esta relación constante, lo que explica la baja pérdida de capacidad durante el ciclado, promoviendo una conversión eficiente de la fase soluble-sólido[88]. Adicionalmente, la capacidad relacionada con los polisulfuros de cadena larga disminuye ligeramente mientras que la capacidad relacionada con los polisulfuros de cadena corta es casi constante y el potencial al que ocurre el proceso permanece constante, lo que indica que el control sobre el proceso de deposición es una de las características sobre las que impacta el empleo del aglomerante Ch+Lactic, lo que contribuye a mantener el desempeño de la celda a largo plazo.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

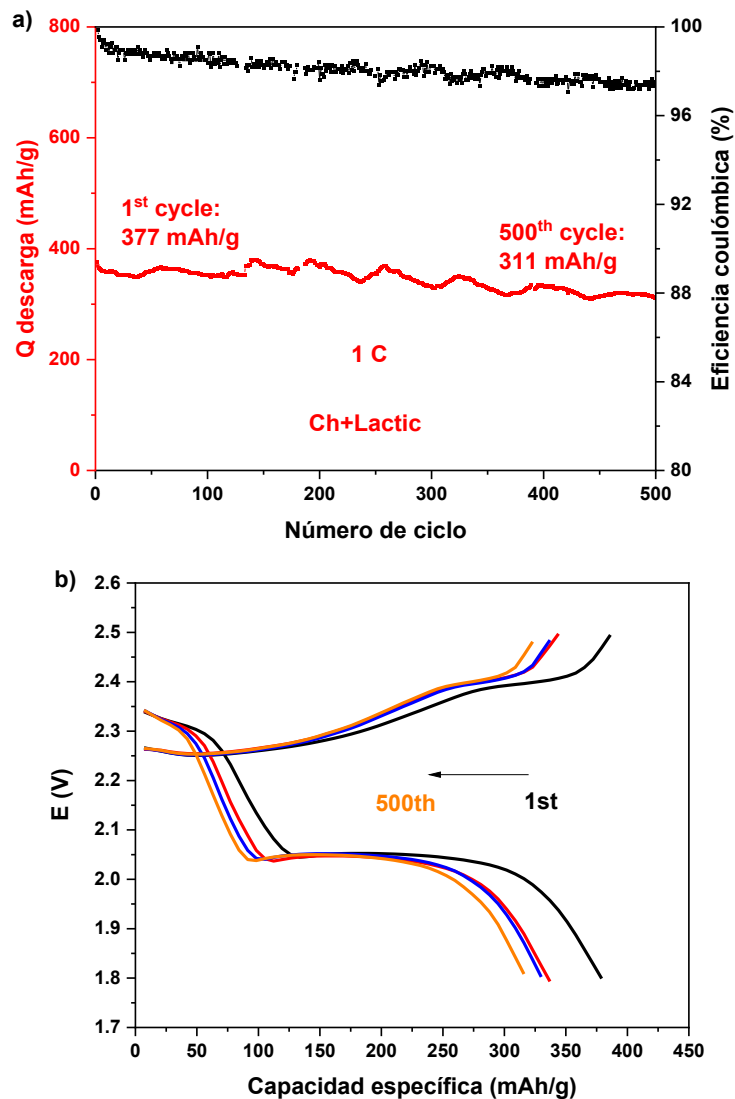


Fig. 33. a) Desempeño electroquímico de los cátodos a base del aglomerante Ch+Lactic, 500 ciclos a una velocidad de 1 C. b) Curvas de carga/descarga de los cátodos a base del aglomerante Ch+Lactic, 500 ciclos a una velocidad de 1 C.

Li | 1.0 M LiTFSI in DOL/DME (1/1 v/v with 1 wt% LiNO₃) | S-CSP, CSP, Ch+Lactic

Los cambios morfológicos ocurridos durante el ciclado son importantes para evaluar la estabilidad mecánica durante el ciclado profundo, para ello se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en los cátodos a base del aglomerante Ch+Lactic antes del ciclado (cátodos frescos) y después del ciclado (cátodos envejecidos) (Fig. 34a y b, respectivamente). Se obtuvieron micrografías de los cátodos recién fabricados y posteriormente se ensamblaron las celdas,

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

realizando 500 ciclos a una velocidad de 1 C ($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Se realizó un análisis post mortem abriendo las celdas, recuperando los cátodos y analizándolos mediante SEM. Los cátodos frescos (Fig. 34a) no muestran grietas o zonas sin material activo, lo que indica que el proceso de preparación de cátodos de azufre en medio acuoso se llevó a cabo correctamente. Es evidente que el composito S/C se distribuye en forma de aglomerados, probablemente debido a su naturaleza hidrófoba y al aglomerante acuoso que promueve la agregación y la baja utilización de S. El ciclado finalizó a un potencial de 1.7 V, por lo que es posible detectar cristales de Li_2S en la superficie de los cátodos envejecidos[84] (Fig. 34b). Cabe destacar que, incluso después de haber sido sometidos a un estrés significativo, los cátodos no presentan grietas (Fig. 34b), lo que indica que el aglomerante tiene la capacidad de soportar los cambios de volumen involucrados en el proceso de carga/descarga, incluso después de un ciclo profundo.

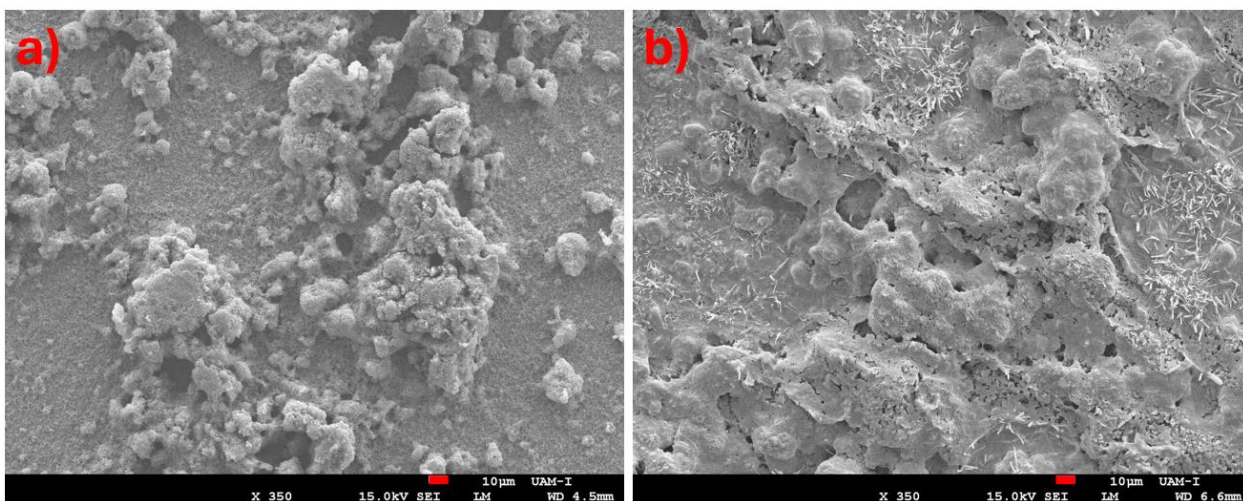


Fig. 34. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de cátodos a base del aglomerante Ch+Lactic, a) antes del ciclado y b) después del ciclado.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Conclusiones

Esta investigación demuestra que la modificación del quitosano con ácidos carboxílicos mejora eficazmente su rendimiento como aglomerante en baterías de litio-azufre (Li-S). Los resultados generales indican que el tipo de ácido añadido influye significativamente en la formación de polimorfos específicos del quitosano, lo que impacta directamente en las propiedades mecánicas del material. Por ejemplo, el aglomerante Ch+Lactic exhibió tenacidad y ductilidad superiores, cruciales para soportar los grandes cambios de volumen en los cátodos de Li-S. Electroquímicamente, los aglomerantes modificados, particularmente Ch+Lactic, proporcionaron capacidades específicas más altas (p. ej., $930 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a C/10 y $311 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 1 C, 500 ciclos), mejores capacidades a distintas velocidades de carga/descarga y una notable estabilidad de ciclado a largo plazo en comparación con el quitosano prístino. Este rendimiento mejorado se atribuye a una deposición de Li_2S más controlada y a una mejor retención de las especies de polisulfuros solubles, como lo confirman las proporciones de polisulfuros constantes durante el ciclado. Además, el análisis SEM post mortem mostró la excepcional integridad mecánica de los cátodos optimizados, que se mantuvieron sin grietas incluso después de ciclos extensos, lo que destaca su capacidad para soportar el estrés operativo. En conclusión, la incorporación estratégica de ácidos carboxílicos al quitosano ofrece un método eficaz para adaptar sus propiedades, lo que resulta en mejoras significativas en el rendimiento y la estabilidad de las baterías de Li-S. El aglomerante Ch+Lactic se destaca como un candidato prometedor para el avance de las tecnologías de baterías de próxima generación.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Conclusiones Generales

Las baterías de litio-azufre son uno de los sistemas más prometedores para la próxima generación de baterías de litio debido a su alta capacidad, sin embargo, aún es necesario resolver distintos retos asociados a la compleja química del azufre antes de alcanzar la madurez tecnológica de este sistema.

Dentro de los distintos componentes del cátodo de azufre, recientemente se ha resaltado la importancia del aglomerante en el sistema; el aglomerante catódico es un componente fundamental en cualquier batería, pero en el caso del sistema litio-azufre, su impacto es aún más dramático debido a las especies solubles en el electrolito que se generan durante el proceso de reducción (polisulfuros) y al estrés mecánico que sufre la celda en cada ciclo de carga/descarga.

En el presente trabajo, se diseñaron, sintetizaron y aplicaron materiales a base de quitosano y distintos ácidos para su aplicación como aglomerantes catódicos para el sistema Li-S. A través de la modificación de la estructura del quitosano con distintos ácidos, fue posible sintonizar las propiedades requeridas de los aglomerantes, destacando el compromiso entre la mejora de las propiedades mecánicas para soportar los cambios de volumen durante el proceso de expansión-contracción en cada ciclo de carga-descarga; así como, la captura de las especies de polisulfuro solubles en el electrolito, inhibiendo el efecto shuttle y mejorando así el desempeño global de la celda.

Mediante la introducción de ácido metansulfónico en la estructura del quitosano, fue posible sintonizar las propiedades mecánicas del material, determinando la relación necesaria para su aplicación como aglomerante en el sistema litio-azufre. Por otro lado, se detectó que la incorporación de ácido metansulfónico, bloquea los grupos funcionales del quitosano (-OH y NH₂), limitando así la capacidad del material para capturar a las especies de polisulfuro solubles generadas durante el proceso de reducción del azufre (450 y 780 mAhg⁻¹ a C/10, quitosano prístino y quitosano funcionalizado, respectivamente).

Como resultado de la evaluación de este compromiso, se diseñaron materiales a base de quitosano y distintos ácidos orgánicos (ácidos alifáticos y ácidos aromáticos), con el objetivo de sintonizar las propiedades mecánicas de los aglomerantes sin comprometer la capacidad de captura de polisulfuros. Mediante esta estrategia, fue posible comprender la relación estructura-propiedades-desempeño electroquímico, obteniendo propiedades mecánicas adecuadas para soportar los

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

cambios de volumen de la celda, manteniendo la capacidad de captura de polisulfuros, mejorando así el desempeño global de la celda.

Como resultado de este trabajo, se ensamblaron celdas con los aglomerantes propuestos, obteniendo capacidades mayores (311 mAhg^{-1} después de 500 ciclos a 1 C) a las alcanzadas por los sistemas tradicionales de intercalación (170 mAhg^{-1}).

Por otro lado, las contribuciones de este trabajo también tienen implicaciones para los sistemas denominados “All-solid-state lithium–sulfur batteries”; estos sistemas se han convertido en una solución prometedora de almacenamiento de energía debido a su alta densidad energética, rentabilidad y funcionamiento seguro. Como perspectivas, además de sintonizar las características fisicoquímicas de los aglomerantes para entender la relación estructura-propiedades-desempeño electroquímico, resulta interesante el empleo de aditivos que permitan catalizar las reacciones de reducción del azufre para mejorar la ciclabilidad de la celda.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Anexo 1. Selección de distintos parámetros experimentales

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

A1.1 Selección de disolvente para preparación de electrolito.

A diferencia de las baterías de intercalación, no es posible trabajar el sistema litio-azufre con electrolitos de tipo carbonato, como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etilmetilo (EMC) debido al alto grado de solubilidad del azufre en estos disolventes.

Los electrolitos de trabajo para el sistema litio-azufre se constituyen a base de disolventes orgánicos, la mayoría de ellos, provenientes de la industria petroquímica, de entre los que destacan: tetra (ethylene glycol) dimethylether (tetraglyme), tri (ethylene glycol) dimethyl ether (triglyme), di(ethylene glycol) dimethyl ether (diglyme), 1,3-dioxolane (DOL) y 1, 2-dimethoxyethane (DME). Propiedades como la viscosidad, la conducción iónica, así como la solubilidad de las distintas especies químicas durante todo el proceso de reducción del azufre, tienen un impacto significativo en el desempeño global del sistema[89]. En la Fig. A1 se muestran las estructuras químicas de los principales disolventes empleados para la preparación de electrolitos en baterías de litio.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

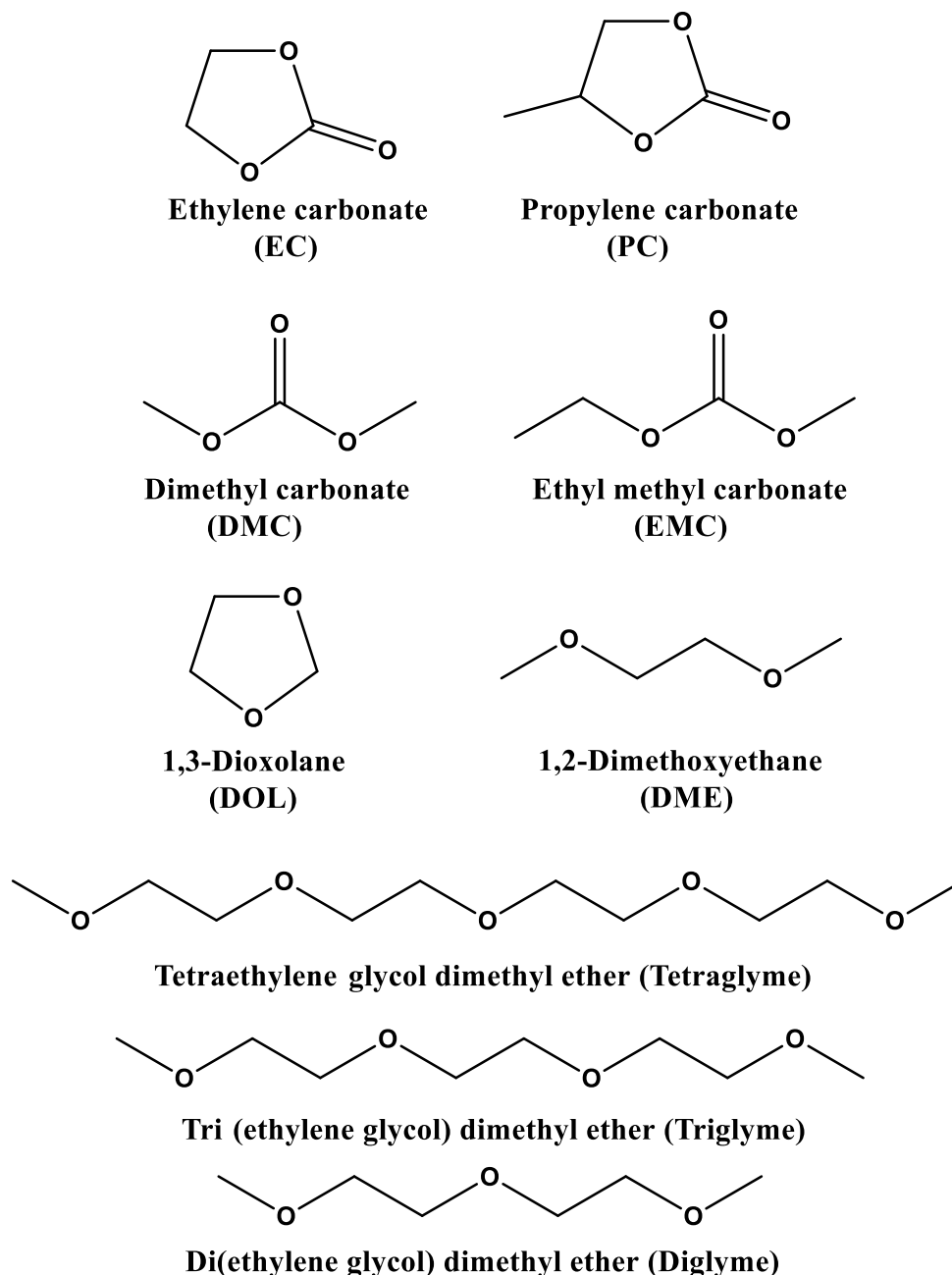


Fig. A1. Estructuras químicas de los principales disolventes empleados para la preparación de electrolitos en baterías de litio.

Los disolventes a base de carbonatos pueden reaccionar con las especies de Li_2S_x para formar especies tioéter y sulfonio. Existe una reacción de adición nucleofílica entre el Li_2S_x y las moléculas de carbonato.; así mismo es importante mencionar que las especies catiónicas pueden afectar la ruta de degradación cuando la especie S_2^- reacciona con los disolventes EC y DMC[90]. Estas reacciones impactan de manera importante en el desempeño de la celda (Figura A2).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Actualmente, el electrolito de referencia para el sistema litio-azufre consiste en una mezcla uno a uno de DOL:DME, pero la búsqueda de electrolitos que permitan disminuir la formación de reacciones secundarias sin comprometer el desempeño de todo el sistema, sigue siendo una línea de investigación abierta.

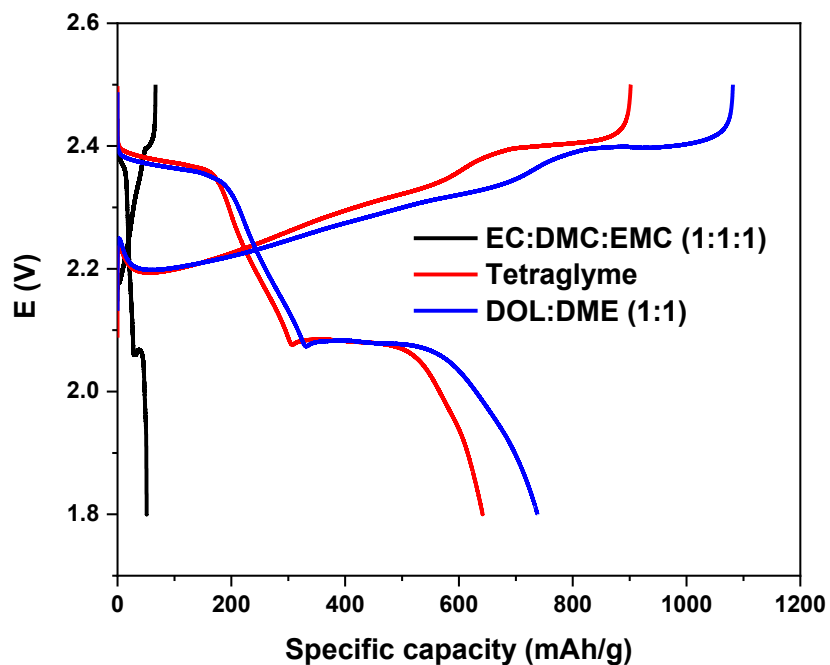


Figura A2. Curvas de carga/descarga (C/10) empleando distintos disolventes para el electrolito.
Li | 1.0 M LiTFSI (*disolvente*) | S-CSP, CSP, PVDF.

NOTA 1: Todos los resultados presentados en la Tesis se refieren a datos obtenidos empleando el electrolito 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO₃).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

A1.2 Selección del separador

El separador tiene una contribución importante en la celda, no sólo por evitar el contacto directo entre ánodo y cátodo, sino por la cantidad de electrolito que puede absorber. Una elevada cantidad de electrolito promueve la disolución de polisulfuros, aumentando el impacto del efecto shuttle[91, 92]. La curva que se muestra en la Fig. A3 en color azul, corresponde a una celda en la que se empleó el separador microfibra de vidrio (Whatman GF/C), el cual, absorbe una importante cantidad de electrolito, la celda fue ensamblada empleando 120 μl de electrolito; mientras que, para la curva en color rojo (Fig. A3), se empleó el separador Celgard 2500, que absorbe poco electrolito, la celda fue ensamblada sólo con 40 μl de electrolito. Además de disminuir tres veces la cantidad de electrolito empleada, se observa una mejora en la eficiencia coulombica de las curvas asociada a un menor efecto shuttle en la celda con menor cantidad de electrolito (eficiencia coulombica de 92 % y 68 % para la celda ensamblada con el Separador Celgard 2500 y Microfibra de vidrio, respectivamente).

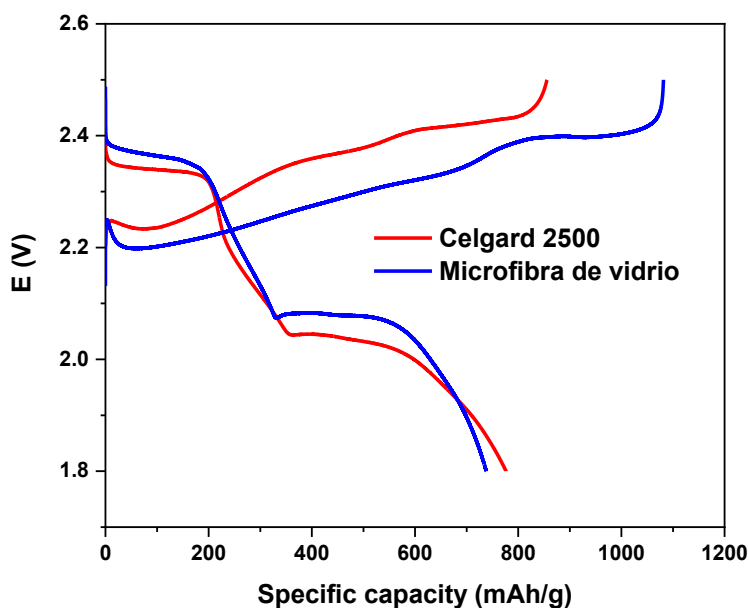


Figura A3. Curvas de carga/descarga (C/10) obtenidas en la celda empleando distintos Separadores: Celgard 2500 y Fibra de vidrio
Li | 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO₃) | S-CSP, CSP, PVDF

NOTA 2: Todos los resultados presentados en la Tesis Capítulo III, referente a los aglomerantes a base de Quitosano y ácido metansulfónico, se obtuvieron experimentalmente empleando el Separador Microfibra de vidrio (Whatman GF/C) y todos los resultados presentados en la Tesis Capítulo IV, referente a los aglomerantes a base de Quitosano-ácidos orgánicos, se obtuvieron experimentalmente el Separador Celgard 2500 (MTI).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

A1.3 Selección de porcentajes de adición de ácido metansulfónico

El ácido metansulfónico fue adicionado a la matriz de quitosano en 25, 50 y 75 % w/w. Con la finalidad de observar cambios dramáticos, el porcentaje más bajo de adición de ácido metansulfónico fue 25 %, ya que, durante las etapas de caracterización química y electroquímica, se empleó quitosano como material de referencia, es decir, un material con 0 % de ácido metansulfónico (Chitosan). Una vez que se obtuvieron las respectivas películas (aglomerantes), durante la manipulación de las mismas fue evidente que el material funcionalizado al 75 % (ChMSA75) presentaba pobres propiedades mecánicas, obteniendo un material quebradizo, por lo que fue descartado y no se continuó con su caracterización ni evaluación.

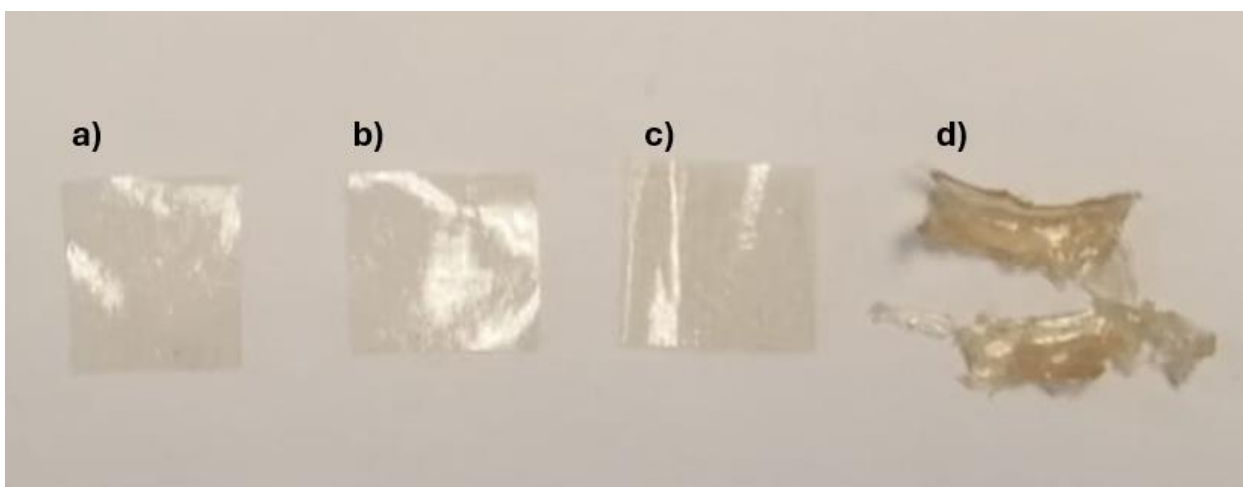


Figura A4. Imágenes de las películas (aglomerantes) obtenidas con distintos porcentajes de ácido metansulfónico: a) Chitosan b) ChMSA25, c) ChMSA50 y d) ChMSA75.

NOTA 3: Todos los resultados presentados en la Tesis Capítulo III, referente a los aglomerantes a base de quitosano y ácido metansulfónico, corresponden a los siguientes 3 materiales: a) Quitosano prístino (Chitosan), b) Quitosano con 25 % de ácido metansulfónico (ChMSA25) y c) Quitosano con 50 % de ácido metansulfónico (ChMSA50).

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

A1.4 Ciclado del cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 con una mayor carga de azufre

Aunque el enfoque de este trabajo no está en los cátodos con alta carga de azufre, y considerando informes previos en los que se indica que la tendencia general para el sistema litio-azufre es que un incremento en la carga de azufre por área, tiene como consecuencia una disminución en el rendimiento[8, 93]. Con la finalidad de demostrar la capacidad del aglomerante ChMSA25 para mantener la ciclabilidad del sistema con una carga alta de azufre, se realizaron experimentos con el doble de carga de material activo por área, los cuales, demostraron la capacidad del polímero para mantener el desempeño.

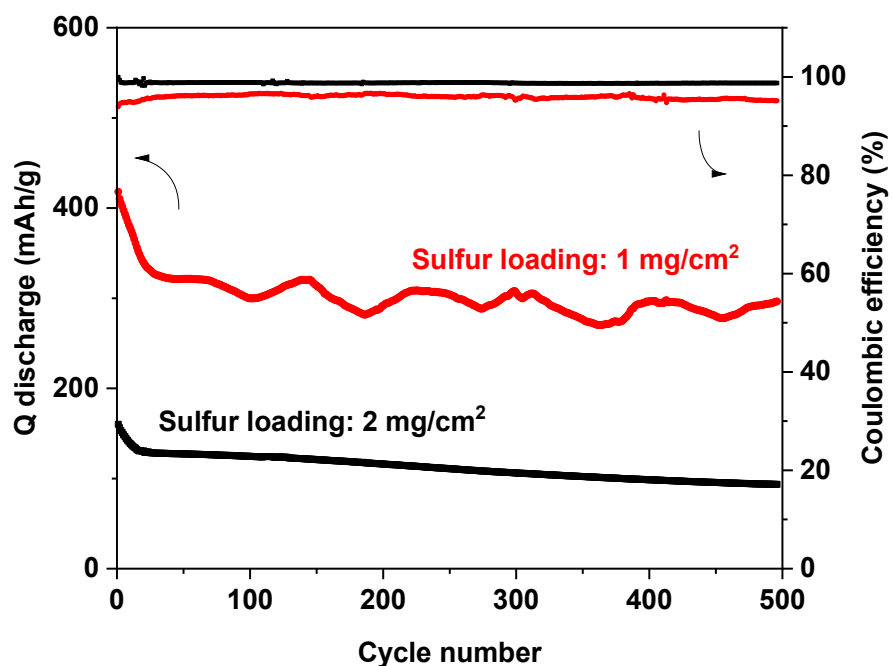


Fig. A5. Ciclado del cátodo de azufre a base del aglomerante ChMSA25 con una carga de azufre de 1 y 2 mg/cm² a 1.0 C

Li | 1.0 M LiTFSI in DOL:DME (1:1 v/v with 1 wt% LiNO₃) | S-CSP, CSP, Aglomerante

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

A1.5 Difracción de rayos X del aglomerante Ch+Terephthalic y del ácido tereftálico

En el experimento de difracción de rayos X del aglomerante Ch+Terephthalic se observan señales definidas características de compuestos cristalinos. Con la finalidad de evaluar la procedencia de estas señales, se realizaron análisis de difracción de rayos x al precursor ácido tereftálico, obteniendo el patrón de difracción de este compuesto. Es claro que las señales más intensas correspondientes a los valores de 2θ de 17.3, 25.1 y 27.9, corresponden a señales provenientes del precursor ácido tereftálico; esto se relaciona con la baja solubilidad del ácido tereftálico en la solución de quitosano, resultando en un aglomerante pelicular con partículas sólidas de ácido tereftálico embebidas en la matriz polimérica.

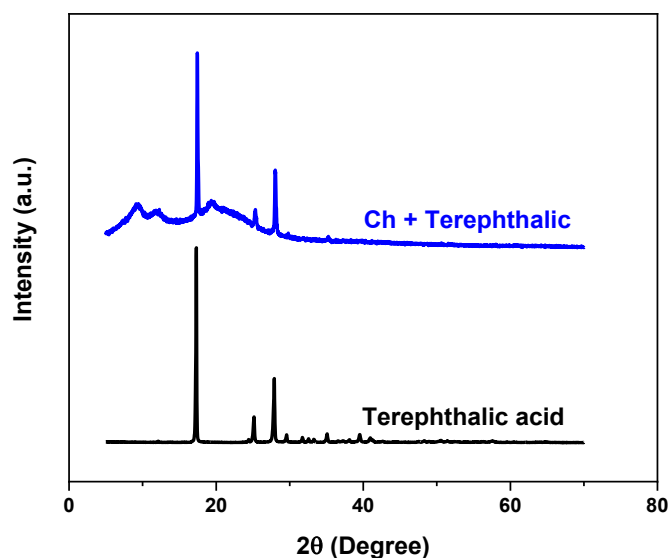


Fig. A6. Espectros de difracción de rayos X del aglomerante Ch+Terephthalic y del ácido tereftálico.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Referencias

1. Santos, É.A., et al., *On the electrochemical properties of lithium-sulfur batteries*. Journal of Energy Storage, 2023. **71**: p. 108203.
2. Kwok, C., et al., *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): p. 22481-22491.
3. Manthiram, A. and Y. Fu, *Advances in rechargeable lithium-sulfur batteries*. 2022: Springer.
4. Siczek, K.J., *Next-generation batteries with sulfur cathodes*. 2019.
5. Wang, S., et al., *Battery system modeling*. 2021: Elsevier.
6. Mikhaylik, Y.V. and J.R. Akridge, *Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system*. Journal of the electrochemical society, 2004. **151**(11): p. A1969.
7. Eftekhari, A. and D.-W. Kim, *Cathode materials for lithium-sulfur batteries: a practical perspective*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(34): p. 17734-17776.
8. Liao, J. and Z. Ye, *Quaternary ammonium cationic polymer as a superior bifunctional binder for lithium-sulfur batteries and effects of counter anion*. Electrochimica Acta, 2018. **259**: p. 626-636.
9. Wang, H., et al., *Water-based phytic acid-crosslinked supramolecular binders for lithium-sulfur batteries*. Chemical Engineering Journal, 2020. **395**: p. 124981.
10. Eom, J.-Y., et al., *The effect of polymeric binders in the sulfur cathode on the cycling performance for lithium-sulfur batteries*. Chemical Communications, 2019. **55**(97): p. 14609-14612.
11. Yuan, H., et al., *A review of functional binders in lithium-sulfur batteries*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(31): p. 1802107.
12. Zhang, J., et al., *An overview of the characteristics of advanced binders for high-performance Li-S batteries*. Nano Materials Science, 2021. **3**(2): p. 124-139.
13. Hamzelui, N., et al., *Chitosan as Enabling Polymeric Binder Material for Silicon-Graphite-Based Anodes in Lithium-Ion Batteries*. Energy Technology, 2023. **11**(3): p. 2201239.
14. He, M., et al., *Enhanced cyclability for sulfur cathode achieved by a water-soluble binder*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(31): p. 15703-15709.
15. Guo, R., et al., *Dual cross-linked multifunctional binder for high-performance lithium-sulfur batteries*. ACS Applied Energy Materials, 2023. **6**(16): p. 8590-8598.
16. Jiang, W., et al., *An all-biomaterials-based aqueous binder based on adsorption redox-mediated synergism for advanced lithium-sulfur batteries*. eScience, 2024. **4**(3): p. 100203.
17. Li, Q., et al., *High-performance lithium/sulfur batteries by decorating CMK-3/S cathodes with DNA*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(14): p. 7241-7247.
18. Bilal, H.M. and D. Eroglu, *Carbon-to-sulfur ratio in the cell controls the discharge capacity, cycling performance and energy density of a lithium-sulfur battery*. International Journal of Energy Research, 2022. **46**(11): p. 15926-15937.
19. Mayrén, A., et al., *Chitosan binders for sustainable lithium-sulfur batteries: Synergistic effects of mechanical and polysulfide trapping properties*. Electrochimica Acta, 2024. **480**: p. 143917.
20. Li, M., et al., *A water-soluble, adhesive and 3D cross-linked polyelectrolyte binder for high-performance lithium-sulfur batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(4): p. 2375-2384.
21. Liao, J., et al., *Water-soluble linear poly (ethylenimine) as a superior bifunctional binder for lithium-sulfur batteries of improved cell performance*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(45): p. 25917-25929.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

22. Hong, X., et al., *On the dispersion of lithium-sulfur battery cathode materials effected by electrostatic and stereo-chemical factors of binders*. Journal of Power Sources, 2016. **324**: p. 455-461.
23. Chen, L., et al., *Highly stabilized sulfur cathode with natural fenugreek gum as binder*. Chemical Engineering Journal, 2021. **421**: p. 127769.
24. Huang, Y., et al., *Discharge process of the sulfur cathode with a gelatin binder*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(10): p. A764.
25. Bao, W., et al., *Enhanced cyclability of sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries with Na-alginate as a binder*. Journal of energy chemistry, 2013. **22**(5): p. 790-794.
26. Chen, Y., et al., *Chitosan as a functional additive for high-performance lithium-sulfur batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(29): p. 15235-15240.
27. Chu, Y., et al., *A multi-functional binder for high loading sulfur cathode*. Journal of Energy Chemistry, 2020. **46**: p. 99-104.
28. Feng, J., et al., *A three-dimensional crosslinked chitosan sulfate network binder for high-performance Li-S batteries*. Journal of Energy Chemistry, 2021. **56**: p. 171-178.
29. Lim, W.-G., et al., *Simple modification with amine-and hydroxyl-group rich biopolymer on ordered mesoporous carbon/sulfur composite for lithium-sulfur batteries*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018. **35**: p. 579-586.
30. Chen, H., et al., *Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices*. Chemical reviews, 2018. **118**(18): p. 8936-8982.
31. Chu, Y., et al., *A robust polymeric binder based on complementary multiple hydrogen bonds in lithium-sulfur batteries*. Chemical Engineering Journal, 2022. **427**: p. 130844.
32. Yi, H., et al., *Aqueous-processable polymer binder with strong mechanical and polysulfide-trapping properties for high performance of lithium-sulfur batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(38): p. 18660-18668.
33. Althues, H., et al., *Sulfur cathodes*. Lithium-sulfur batteries, 2019: p. 33-69.
34. Su, Y.-S. and A. Manthiram, *A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries*. Electrochimica Acta, 2012. **77**: p. 272-278.
35. Ji, X., K.T. Lee, and L.F. Nazar, *A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries*. Nature materials, 2009. **8**(6): p. 500-506.
36. Santiago, A., et al., *Polymeric ionic liquid as binder: A promising strategy for enhancing LiS battery performance*. Journal of Energy Storage, 2024. **80**: p. 110285.
37. Cañas, N.A., et al., *Investigations of lithium-sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2013. **97**: p. 42-51.
38. Wang, H., et al., *Reversible cross-linked phosphorylate binder for recyclable lithium-sulfur batteries*. Chemical Engineering Journal, 2023. **452**: p. 139128.
39. Hencz, L., et al., *Poly (thiourea triethylene glycol) as a multifunctional binder for enhanced performance in lithium-sulfur batteries*. Green Energy & Environment, 2022. **7**(6): p. 1206-1216.
40. Huang, Y., et al., *A saccharide-based binder for efficient polysulfide regulations in Li-S batteries*. Nature communications, 2021. **12**(1): p. 5375.
41. Ji, X. and L.F. Nazar, *Advances in Li-S batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(44): p. 9821-9826.
42. Fu, X., L. Scudiero, and W.-H. Zhong, *A robust and ion-conductive protein-based binder enabling strong polysulfide anchoring for high-energy lithium-sulfur batteries*. Journal of materials chemistry A, 2019. **7**(4): p. 1835-1848.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

43. Branca, C., et al., *Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films*. Polymer, 2016. **99**: p. 614-622.
44. Dimzon, I.K.D. and T.P. Knepper, *Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares*. International journal of biological macromolecules, 2015. **72**: p. 939-945.
45. Lawrie, G., et al., *Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS*. Biomacromolecules, 2007. **8**(8): p. 2533-2541.
46. Yamada, M. and I. Honma, *Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan*. Electrochimica acta, 2005. **50**(14): p. 2837-2841.
47. Sannan, T., K. Kurita, and Y. Iwakura, *Studies on chitin, 2. Effect of deacetylation on solubility*. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1976. **177**(12): p. 3589-3600.
48. Wang, T., M. Turhan, and S. Gunasekaran, *Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly (vinyl alcohol) hydrogel*. Polymer International, 2004. **53**(7): p. 911-918.
49. Liu, H., et al., *Chitosan/silica coated carbon nanotubes composite proton exchange membranes for fuel cell applications*. Carbohydrate polymers, 2016. **136**: p. 1379-1385.
50. Vijayalekshmi, V. and D. Khastgir, *Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications*. Journal of Membrane Science, 2017. **523**: p. 45-59.
51. Meng, Q., M.-C. Heuzey, and P.J. Carreau, *Hierarchical structure and physicochemical properties of plasticized chitosan*. Biomacromolecules, 2014. **15**(4): p. 1216-1224.
52. Matet, M., et al., *Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers*. Carbohydrate polymers, 2013. **95**(1): p. 241-251.
53. Ling, M., et al., *Nucleophilic substitution between polysulfides and binders unexpectedly stabilizing lithium sulfur battery*. Nano Energy, 2017. **38**: p. 82-90.
54. Häcker, J., et al., *Operando UV/vis spectroscopy providing insights into the sulfur and polysulfide dissolution in magnesium-sulfur batteries*. ACS Energy Letters, 2021. **7**(1): p. 1-9.
55. Al-Mahmoud, S.M., et al., *A simple, experiment-based model of the initial self-discharge of lithium-sulphur batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **306**: p. 323-328.
56. Torabi, F. and P. Ahmadi, *Simulation of battery systems: Fundamentals and applications*. 2019: Academic Press.
57. Zhang, H., et al., *3D-crosslinked tannic acid/poly (ethylene oxide) complex as a three-in-one multifunctional binder for high-sulfur-loading and high-stability cathodes in lithium-sulfur batteries*. Energy Storage Materials, 2019. **17**: p. 293-299.
58. de Vasconcelos, L.S., et al., *Chemomechanics of rechargeable batteries: status, theories, and perspectives*. Chemical Reviews, 2022. **122**(15): p. 13043-13107.
59. Deng, Z., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading*. Journal of The Electrochemical Society, 2013. **160**(4): p. A553.
60. Chen, F., et al., *Constructing crosslinked lithium polyacrylate/polyvinyl alcohol complex binder for high performance sulfur cathode in lithium-sulfur batteries*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **611**: p. 125870.
61. Drvarič Talian, S., et al., *The pitfalls and opportunities of impedance spectroscopy of lithium sulfur batteries*. Advanced Materials Interfaces, 2022. **9**(8): p. 2101116.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

62. Shi, H., et al., *Challenges and solutions for lithium–sulfur batteries with lean electrolyte*. *Advanced Functional Materials*, 2023. **33**(42): p. 2306933.
63. Ohno, S. and W.G. Zeier, *Toward practical solid-state lithium–sulfur batteries: challenges and perspectives*. *Accounts of materials research*, 2021. **2**(10): p. 869-880.
64. Jia, B., et al., *Covalent Organic Framework/Aluminum Oxide Composite Nanosheets as a Separator for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries*. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024. **6**(10): p. 5910-5919.
65. Wang, Y., et al., *Covalently grafting sulfur-containing polymers to carbon nanotubes enhances the electrochemical performance of sulfur cathodes*. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022. **4**(2): p. 939-949.
66. Jan, W., et al., *Recent advancements and challenges in deploying lithium sulfur batteries as economical energy storage devices*. *Journal of Energy Storage*, 2023. **72**: p. 108559.
67. Fan, F.Y., W.C. Carter, and Y.-M. Chiang, *Mechanism and Kinetics of Li₂S Precipitation in Lithium-Sulfur Batteries*. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2015. **27**(35): p. 5203-5209.
68. Yoon, H., et al., *Review of the Mechanistic and Structural Assessment of Binders in Electrodes for Lithium-Ion Batteries*. *International Journal of Energy Research*, 2024. **2024**(1): p. 8893580.
69. Beg, M., et al., *Biodegradable biopolymers for electrochemical energy storage devices in a circular economy*. *RSC Sustainability*, 2025. **3**(1): p. 37-63.
70. Zhang, J., et al., *Interaction mechanisms between lithium polysulfides/sulfide and small organic molecules*. *ACS omega*, 2021. **6**(7): p. 4995-5000.
71. Deng, S.-S., et al., *Softening and enriching polarity of chitosan backbone as a bifunctional binder for high-performance sulfur cathode*. *Electrochimica Acta*, 2023. **457**: p. 142463.
72. Kim, S., et al., *Fast-Charging Lithium–Sulfur Batteries Enabled via Lean Binder Content*. *Small*, 2020. **16**(47): p. 2004372.
73. Caner, C., P. Vergano, and J. Wiles, *Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage*. *Journal of food science*, 1998. **63**(6): p. 1049-1053.
74. Chen, P.-H., et al., *Improvement in the properties of chitosan membranes using natural organic acid solutions as solvents for chitosan dissolution*. *Journal of Medical and Biological Engineering*, 2007. **27**(1): p. 23-28.
75. Ghosh, A. and M.A. Ali, *Studies on physicochemical characteristics of chitosan derivatives with dicarboxylic acids*. *Journal of Materials Science*, 2012. **47**: p. 1196-1204.
76. Reva, I. and S. Stepanian, *An infrared study on matrix-isolated benzoic acid*. *Journal of molecular structure*, 1995. **349**: p. 337-340.
77. Hollauer, E., M. Mondragon, and V.M. Castaño, *Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compounds*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2001. **57**(5): p. 993-1007.
78. Ravichandran, S.A., et al. *Characterization of Terephthalic Acid Monomer Recycled from Post-Consumer PET Polymer Bottles*. in *Macromolecular Symposia*. 2016. Wiley Online Library.
79. Aguirre-Pranzoni, C., M.G. García, and N.A. Ochoa, *Structural and conformational changes on chitosan after green heterogeneous synthesis of phenyl derivatives*. *Carbohydrate Polymers*, 2023. **312**: p. 120843.
80. Bhatt, R., B. Sreedhar, and P. Padmaja, *Chitosan supramolecularly cross linked with trimesic acid–facile synthesis, characterization and evaluation of adsorption potential for chromium (VI)*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017. **104**: p. 1254-1266.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

81. Fedoseeva, E. and V. Fedoseev, *Interaction of chitosan with benzoic acid in solution and films*. Polymer Science Series A, 2011. **53**(11): p. 1040-1046.
82. Okuyama, K., et al., *Structural diversity of chitosan and its complexes*. Carbohydrate Polymers, 2000. **41**(3): p. 237-247.
83. Jayaprakash, N., et al., *Porous hollow carbon@ sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries*. Angewandte Chemie-International Edition, 2011. **50**(26): p. 5904.
84. Hernández-Sánchez, A., et al., *Choline based poly-ionic liquid as outstanding binder for LiS batteries*. Journal of Energy Storage, 2025. **106**: p. 114746.
85. Peled, E., et al., *The effect of binders on the performance and degradation of the lithium/sulfur battery assembled in the discharged state*. Journal of the Electrochemical society, 2016. **164**(1): p. A5001.
86. Liu, J., et al., *A robust network binder with dual functions of Cu 2+ ions as ionic crosslinking and chemical binding agents for highly stable Li-S batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(17): p. 7382-7388.
87. Jin, B., et al., *Environmentally friendly binders for lithium-sulfur batteries*. ChemElectroChem, 2020. **7**(20): p. 4158-4176.
88. Lin, X., et al., *A Poly (Ionic Liquid)-Based Polymer Binder for Endurable Lithium-Sulfur Batteries*. Advanced Functional Materials, 2024: p. 2406985.
89. Fan, F.Y., et al., *Solvent effects on polysulfide redox kinetics and ionic conductivity in lithium-sulfur batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(14): p. A3111.
90. Liu, G., et al., *Electrolyte issues in lithium-sulfur batteries: development, prospect, and challenges*. Energy & Fuels, 2021. **35**(13): p. 10405-10427.
91. Zhang, S.S., *Improved cyclability of liquid electrolyte lithium/sulfur batteries by optimizing electrolyte/sulfur ratio*. Energies, 2012. **5**(12): p. 5190-5197.
92. Zhang, S.S., *Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions*. Journal of Power Sources, 2013. **231**: p. 153-162.
93. Cao, Y., et al., *Bridging the academic and industrial metrics for next-generation practical batteries*. Nature nanotechnology, 2019. **14**(3): p. 200-207.

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00192

Matriculía: 2141801294

FUNCIONALIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:30 horas del día 4 del mes de abril del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. HECTOR DANIEL ABRUÑA
DR. LUIS FELIPE CHAZARO RUIZ
DR. EDUARDO MAXIMIANO SANCHEZ CERVANTES
DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ



ALFONSO MAYREN GUTIERREZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: ALFONSO MAYREN GUTIERREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV 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. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. HECTOR DANIEL ABRUÑA

VOCAL

Luis Felipe Chazaró Ruiz
DR. LUIS FELIPE CHAZARO RUIZ

VOCAL

DR. EDUARDO MAXIMIANO SANCHEZ CERVANTES

SECRETARIO

DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ