

Reseña tecnológica de las baterías litio/azufre, estudios en curso para satisfacer las demandas futuras

Nicolás Hoffmann, Mariela Ortiz, Jorge Thomas y Arnaldo Visintin

Resumen

El progreso en baterías de ion-litio está cerca de alcanzar sus límites físicos, por lo que para obtener densidades de energía más altas se deben utilizar sistemas químicos distintos. Entre los sistemas actualmente en investigación y desarrollo, el sistema basado en la reacción entre litio y azufre es el más prometedor para tecnologías futuras, habiendo ya pruebas con prototipos que demuestran su utilidad. Se espera que las baterías de litio-azufre alcancen una capacidad de 600 Wh/kg, casi tres veces superior a los aproximadamente 200 Wh/kg que en promedio entregan las baterías de ion-litio.

Sin embargo, la química del sistema es compleja, y se requiere de estrategias para resolver sus desventajas. En este capítulo, se discuten primero las características negativas del sistema litio-azufre, y luego se mencionan diferentes estrategias de modificación de cada componente de la celda para superar las dificultades del sistema que han sido evaluadas en la literatura. Finalmente, se señalan ejemplos de aplicación de baterías de litio-azufre en la práctica.

Palabras clave: *ion-litio, baterías, litio-azufre, densidad de energía*

Abstract

The progress on lithium-ion batteries is close to reaching its physical upper bounds, and thus different chemical systems must be used to achieve higher energy densities. Among the chemistries currently under research, the system based on the reaction between lithium and sulfur is closest to adoption, with several prototypes demonstrating its viability. Lithium-sulfur batteries are expected to reach a capacity of 600 Wh/kg, almost tripling the 200 Wh/kg that lithium-ion batteries deliver on average. However, the complex chemistry of the system requires strategies to circumvent its disadvantages. In this chapter, the negative qualities of the lithium-sulfur system are discussed, and then different strategies for bypassing such difficulties through modification of the cell components as reported in the literature. Finally, examples of lithium-sulfur batteries applied in practice are pointed out.

Keywords: lithium-ion, batteries, lithium-sulfur, energy density

1. Introducción

Una de las invenciones de mayor impacto de los últimos años han sido las baterías de ion-litio. Estas baterías han desencadenado una revolución en los productos electrónicos, por ser más livianas y recargables, lo que ha permitido una reducción importante en los costos de los equipos electrónicos portátiles. En el mercado electrónico actual, prácticamente, todas las baterías que se utilizan son de ion-litio.

Recientemente, la caída en los precios de producción ha permitido que las baterías de ion-litio lleguen a reemplazar a las baterías de plomo-ácido aún en aplicaciones estacionarias, como sistemas almacenamiento de energía ininterrumpidos (UPS, por sus siglas en inglés), en el almacenamiento de la red de energía, e incluso en las baterías de los vehículos de combustión interna que se utilizan para alimentar las bujías del motor.

Por otro lado, los avances en la densidad de energía de las baterías ion-litio han permitido el uso de energía eléctrica donde antes no era factible: por ejemplo, en aeronaves no tripuladas (vulgarmente conocidas como drones) e incluso en automóviles, donde antes sólo los combustibles fósiles eran los adecuados para proveer la energía necesaria.

Sin embargo, en la práctica, las baterías de ion-litio están cerca de suministrar su valor máximo posible de densidad de energía (relación entre energía entregada y masa). Uno de los objetivos más importantes para lograr la viabilidad universal de los automóviles eléctricos es lograr una autonomía de 500 km por recarga, lo cual es muy difícil con la densidad de energía de una batería de ion-litio: aumentar la masa de las baterías también aumenta la energía necesaria para desplazar el automóvil. Entonces, para lograr la densidad de energía capaz de satisfacer los requerimientos de estos sistemas, se debe utilizar una tecnología con una química diferente [1]. Entre otros candidatos para alcanzar estas metas se proponen tecnologías como los sistemas de litio-azufre, litio-oxígeno, y litio-silicio.

En particular, el sistema de litio-azufre ha crecido en importancia en los últimos años. En el año 2009, un equipo de la universidad de Waterloo en Canadá [2] sintetizó un carbono microestructurado que permitió una capacidad de 1320 mAh/g. Desde entonces, ha habido un crecimiento exponencial de la producción anual de la literatura sobre dicho sistema [3].

La bibliografía disponible a nivel mundial realizada sobre el sistema de Li-S para las baterías refleja que se espera usar dicha tecnología para reemplazar a las baterías de ion-litio. En esto, la tecnología de litio-azufre tiene varias ventajas: el azufre es uno de los elementos más baratos y disponibles en el mercado mundial, altamente biodegradable, mientras que la tecnología actual de ion-litio emplea una cantidad importante de cobalto, un material que no sólo es tóxico, sino que además se discute como mineral en conflicto, proveniente en su mayoría de zonas donde el trabajo extractivo no cumple con ciertas convenciones internacionales.

El sistema Li-S, suponiendo un ánodo de litio metálico y un cátodo de azufre puro, es capaz de entregar una energía total aproximada de 2567 Wh/kg a un voltaje promedio de 2.2 V aproximadamente [1]. Para comparación, el máximo teórico de una batería de ion-litio es de aproximadamente 387 Wh/kg y su voltaje promedio es de 3.8 V. Aunque su eficiencia coulombica (la corriente que puede extraerse de la batería, como fracción de la corriente que se entrega para cargarla) supera el 95% en la mayoría de los trabajos, la eficiencia energética (fracción de la cantidad de trabajo entregada respecto a la introducida) llega a ser mucho menor, siendo estimada en un 80% para cátodos de azufre, y de 70% para cátodos de azufre sobre carbono [4]. La densidad de energía práctica de dichos sistemas es en realidad bastante menor, debido a la necesidad de los componentes auxiliares dentro de la batería.

Para conocer genéricamente estos sistemas, es necesario describir que una batería está compuesta por una o más celdas electroquímicas. En cada celda electroquímica, fundamentalmente, hay un cátodo y un ánodo, donde se ubican respectivamente el reactivo receptor de electrones y el reactivo donador de los mismos. Ambos están separados por un electrolito que transporta iones con facilidad, pero que efectivamente no conduce electrones. En electrolitos líquidos se requiere de un separador físico inmerso en él, capaz de mantener la

separación mecánica entre el ánodo y el cátodo sin bloquear el paso de los iones. Tanto el ánodo como el cátodo tienen un colector de corriente, un material conductor en contacto eléctrico con el reactivo. Dentro de una celda, la velocidad de reacción es limitada por la velocidad de transporte de los electrones, y efectivamente se detiene sin un circuito entre los colectores de corriente. Cuando los mismos se conectan, la reacción procede, pero el paso de los electrones debido a la reacción de oxidación del ánodo y de reducción del cátodo ocurre a través del conductor en contacto con los colectores y no del electrolito, el cual sólo los iones pueden atravesar. La separación entre los electrones y los iones durante la reacción en la celda permite aprovechar la corriente eléctrica para realizar trabajo útil. Siguiendo esta descripción, se muestra en la Figura 1 un esquema del funcionamiento y composición de una batería de Li-S.

Aunque colectores, separadores y electrolitos no suelen considerarse en la masa para el cálculo del máximo teórico de densidad energética, son centrales respecto a los valores que se obtienen en la práctica, y por lo tanto su optimización y buen desempeño son de importancia en el sistema. La Figura 2 muestra un gráfico con los valores de energía por unidad de volumen y de masa para varios sistemas, lo que permite visualizar la evolución de estas tecnologías ya que se incluyen algunos ejemplos de baterías existentes, y el desempeño esperado a futuro con nuevos desarrollos.

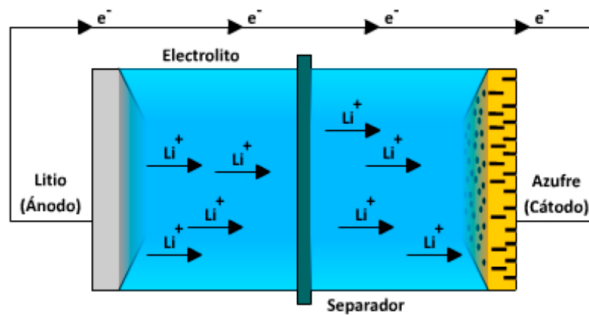


Figura 1. Esquema de los componentes de una batería de Li-S.

Como se observa en la Figura 2, se espera que el sistema Li-S sea la base de baterías con hasta 600 Wh/kg (3 veces mayor a los valores actuales de una batería ion-litio). Sin embargo, la materialización de dicha promesa presenta varios desafíos, algunos de los cuales se consideran de especial importancia [5]:

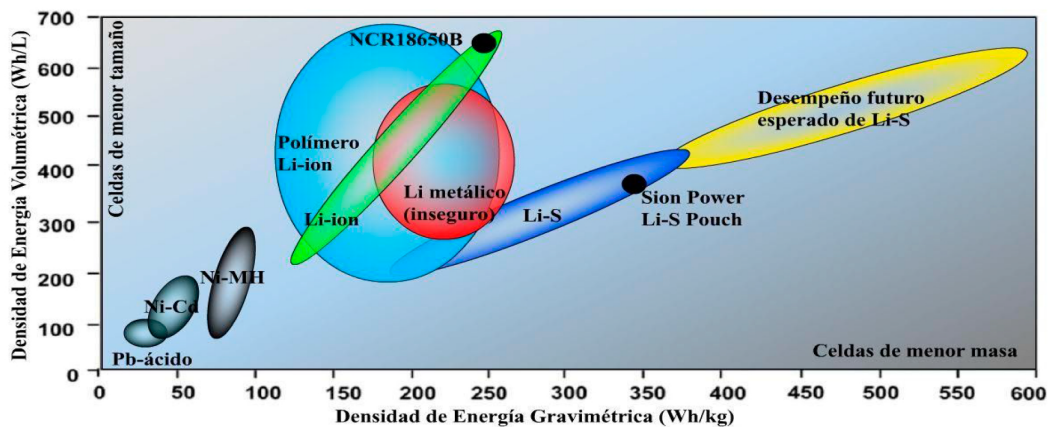


Figura 2. Densidades de energía práctica esperadas a futuro para el sistema de Li-S. Para comparación se muestran también baterías ya existentes de varios sistemas. Adaptados de [3].

(i) ni el azufre ni los polisulfuros son conductores, por lo que se requiere añadir un material conductor al cátodo, para mantener el contacto eléctrico con el colector. Dicho agregado necesariamente reduce la proporción de azufre (material activo) del electrodo;

(ii) la conversión de azufre a Li_2S es acompañada de un aumento de volumen del 80%, el cual puede reducir el contacto entre el azufre y su conductor luego de uno o más ciclos de carga y descarga, por lo que se debe asegurar que el material se mantenga en contacto con el aditivo conductor, y a su vez con el colector de corriente, a lo largo de los ciclos de carga y descarga deseados;

(iii) el litio metálico genera dendritas durante la reducción, las cuales pueden crecer desde el ánodo, generando litio "muerto". Este litio forma una SEI alrededor que lo aísla eléctricamente del litio en contacto del colector. Por esa razón, no está disponible para la reacción, y actúa como obstáculos que reducen el área del ánodo. Si el ciclado se hace sin tener ninguna precaución con respecto a la formación de dendritas, las mismas son capaces de crecer a través del separador, cortocircuitando la batería y ocasionando la destrucción de la misma. Aunque existen materiales anódicos que no tienen este problema, como los utilizados en las baterías de ion-litio, el uso de los mismos reduce la proporción de litio en el ánodo, limitando la densidad de energía obtenida de la celda;

(iv) y no menos importante, es la fuerte reactividad del litio, que puede reaccionar con los electrolitos durante el funcionamiento de la celda, generando gases que aumentan la presión interna, reducen el volumen útil, y contribuyen a la inflamabilidad del material. Aunque la reactividad del litio con el electrolito es a su vez responsable de la formación de la intercapa sólido-electrolito (denominada SEI por sus siglas en inglés, Solid-Electrolyte Interface) que protege tanto al litio como al electrolito, si no se limita dicha reacción es posible un agotamiento progresivo de los reactivos, la formación de fases inertes que actúen como obstáculo a las reacciones, e incluso una pérdida de capacidad o, peor aún, la falla de la celda.

(v) el quinto problema, y el que más atención ha atraído hasta el momento, ha sido denominado efecto shuttle (transbordador, en inglés). El mismo consiste en la disolución de los polisulfuros intermedios generados durante la carga y descarga de la batería. Al disolverse en el electrolito, los compuestos de azufre se separan del cátodo, reduciendo la cantidad de material activo del mismo. Ya disueltos, vuelven por difusión al ánodo, dónde al reaccionar con el litio, forman polisulfuros que pueden difundir de vuelta al cátodo, reaccionando sin aportar corriente. En la Figura 3, se muestra una representación de los cinco problemas en cuestión descritos aquí.

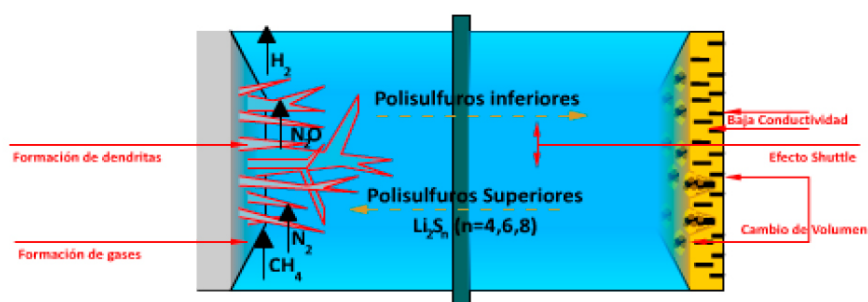


Figura 3. Problemas aún sin una resolución satisfactoria en la celda de litio-azufre. Adaptado de [5].

2. Celda Estándar

La mayoría de las celdas de Li-S en investigación en este momento trabajan suponiendo un ánodo de litio metálico, con un separador de polipropileno poroso (generalmente Celgard) y un cátodo en base a carbón poroso, dentro del cual se infiltra azufre por medio de un proceso de "melt-diffusion" (fusión y difusión). El electrolito más utilizado es una mezcla 1:1 de DOL y DME (dioxolano y dimetil-etil-éter) con alrededor de 1M LiTFSI (bis-trifluorurosulfonimida) [6, 7] como ion portador de carga y LiNO₃ como aditivo modificador de la SEI en concentraciones entre 0.1 y 0.25M [3].

El parámetro más crítico del electrolito es la relación entre las masas de electrolito y azufre: la misma debe ser alta para asegurar un buen funcionamiento de la celda [8]. Sin embargo, la masa de electrolito no contribuye a la capacidad, y por lo tanto puede mitigar o incluso eliminar las ventajas de la densidad de energía del azufre. La relación entre electrolito y azufre debe ser llevada por debajo de 3 partes de electrolito por parte de azufre si se busca alcanzar una densidad energética de valores cercanos a 600 Wh/kg [9].

La reacción entre el litio y el azufre dentro del electrolito es clave para el funcionamiento de la celda de Li-S [10]. Se sabe que la misma procede por un mecanismo complejo, en el cual las moléculas de azufre, generalmente en su alótropo S₈, son abiertas, agregando átomos de litio en las puntas de la nueva cadena formada. La cadena de S₈ luego progresivamente continúa reduciendo su azufre, escindiéndose en cadenas cada vez más cortas, hasta formar finalmente Li₂S, donde el azufre está completamente reducido.

Al entrar en más detalles, sin embargo, el modelo anterior es insuficiente. Por ejemplo, la reacción suele terminar antes de formar un 100% de Li₂S [12] [13], y el mecanismo no es lineal: durante su reducción, el azufre puede radicalizarse y desproporcionarse de maneras muy complejas. Se muestra uno de los mecanismos propuestos en la Figura 4, donde se pueden observar los múltiples compuestos de polisulfuros intermedios que se generan, disminuyendo la reversibilidad del sistema.

Se sabe, además, que la sal elegida para el electrolito modifica la topografía de deposición del Li₂S [14] y del litio [15], como se muestra en la Figura 5. En el ánodo a su vez se forma, como se mencionó anteriormente, una capa SEI durante el ciclado.

La capa en cuestión es formada por la descomposición del solvente y la sal que componen el electrolito, y su composición final depende de ambos, aunque también se ve afectada por la proporción de polisulfuros que migran al ánodo y por los aditivos al electrolito [16].

La SEI tiene el efecto positivo de limitar la reacción entre el litio y el solvente, pero generalmente es consumida durante el ciclado, regenerándose a costa del mismo solvente y litio [17] y por lo tanto se necesita un reemplazo del LiNO₃ para celdas de más larga vida.

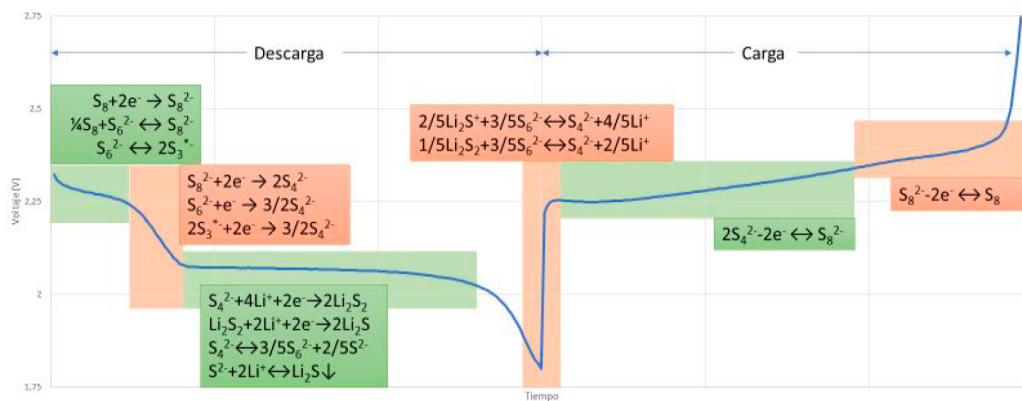


Figura 4. Mecanismo propuesto para la reacción del azufre durante la descarga en la baterías Li-S. Adaptado de [11]

3. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Ánodo

El ánodo recibe comparativamente poca atención [18] en lo que respecta a la batería de litio-azufre, pero los ánodos de litio metálico son el objeto de investigaciones no necesariamente dependientes del sistema litio-azufre [19] ya que, como se mencionó al inicio, este material también forma parte de otros sistemas, como litio-oxígeno, y litio-silicio. La mayoría de estas investigaciones se realiza buscando inhibir la tendencia del material a la formación de dendritas metálicas durante la deposición, y asegurar que la misma sea uniforme [20].

Se han buscado maneras de guiar la deposición del litio durante la recarga, para obtener una capa uniforme. En general, esto se ha hecho mediante la adición de una capa conductora entre el litio y el separador, tal que se minimice la inhomogeneidad en el flujo eléctrico responsable de la deposición [21], o buscando interacción entre el litio iónico y el aditivo anódico durante el proceso de deposición [22, 23].

Modificar el litio mediante el agregado de otros elementos aleantes, o por lo menos a su superficie, también puede modificar su actividad dentro de la celda. Se ha buscado aumentar la uniformidad de deposición y minimizar la reacción con el electrolito, por ejemplo, agregando silicio [24], logrando un ánodo altamente estable ante la deposición de litio, como se muestra en la Figura 6. También se ha hecho la prueba con aluminio como aleante en la superficie, para minimizar la reactividad del mismo al ambiente, mejorando así la facilidad de fabricación del material [25].

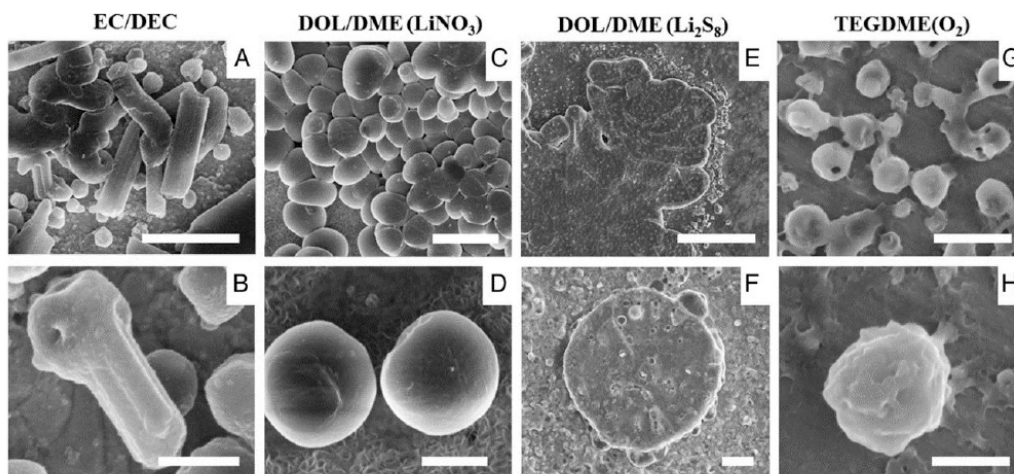


Figura 5. Morfología del litio depositado en el ánodo con diferentes electrolitos y sales dentro de los mismos [14].

4. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Cátodo

Por lejos, la mayor parte de las modificaciones se han llevado a cabo sobre el cátodo [18], ya que casi todos los desafíos presentados por la química del sistema se centran en el mismo. En el ánodo, sólo se busca que el litio se convierta en iones o éstos se reconvirtan en litio metálico, mientras que el cátodo es el sitio donde idealmente ocurre la cadena de conversiones del azufre a lo largo de una serie de polisulfuros, como se presentó a través de la Figura 4.

Entre otras líneas, se han investigado decenas de materiales orgánicos de diferentes proveniencias [34], materiales inorgánicos, en su mayoría polares [35], aerogeles [36, 37, 38], numerosas estructuras en base a MOF (redes de ligandos orgánicos alrededor de iones metálicos) [39, 40], carbonos sp² como grafeno o nanotubos [41] e incluso materiales como cristales fotónicos o espuma de níquel [42, 43].

La función principal buscada en los aditivos a la celda es la contención de los polisulfuros, evitando que los mismos migren o difundan al cátodo. Casi todos los trabajos de investigación mencionan alguna variación en este objetivo cuando agregan los modificadores al cátodo: gran parte de los trabajos de investigación llegan incluso a demostrar el funcionamiento de sus aditivos visualmente, con una imagen del material activo modificado dentro de un recipiente con electrolito con polisulfuros disueltos. Se muestra como el electrolito dentro del recipiente se aclara, llegando a volverse transparente, si el aditivo es capaz de atraer y aislar los polisulfuros disueltos [44].

Una minoría de los trabajos utiliza un cátodo diseñado para modificar la química del proceso. Por ejemplo, según trabajos recientes [45] los cátodos en base a PAN (poliacrilonitrilo) electrohilado abren los anillos de S_8 y generan uniones covalentes con los mismos anclando los polisulfuros independientemente de su polaridad.

La poliantraquinona [46] se ha estudiado para ser usada como catalizador de la reacción, por tener actividad química en una ventana de potencial muy similar a la de la conversión de azufre a polisulfuros. Otra manera de alterar la química de la reacción es reemplazando el azufre por organosulfuros de la forma $R_{2n}Li$, que inhiben la generación de polisulfuros superiores en las primeras etapas de reducción [47]. La escisión de cadenas de organosulfuros genera estructuras del tipo RS_nLi , formándose directamente Li_2S durante la reducción posterior de las mismas. En la mayoría de los casos, el uso de organosulfuros permite trabajar a niveles de electrolito muy reducidos, de $3 \mu\text{l/g}$ o incluso menos.

Otras líneas involucran modificar la arquitectura del soporte en base a carbón, generalmente buscando una porosidad óptima para maximizar el contacto del carbono con el azufre. Se busca, durante el proceso, que el volumen de los poros no sea tan excesivo que requiera electrolito adicional [48]. Los carbones con poros a escala nanométrica son capaces de modificar la química del proceso [5, 49, 50, 51], confinando el azufre en moléculas menores al S_8 , como S_{2-4} , e impidiendo la formación de polisulfuros superiores dentro de dichas cavidades. Esto se puede observar en las curvas de descarga del sistema, que muestran el voltaje de la celda, la fuerza impulsora de la reacción, a lo largo de la descarga. Aunque la mayoría de las celdas muestran perfiles de carga y descarga similares a la Figura 4, otras formas de azufre tienen perfiles de descarga diferentes, indicando una secuencia distinta de reacciones, por ejemplo si se utiliza el azufre en su forma S_3 , no S_8 .

Se han propuesto algunos otros materiales que actúan como anfitriones del azufre por unión

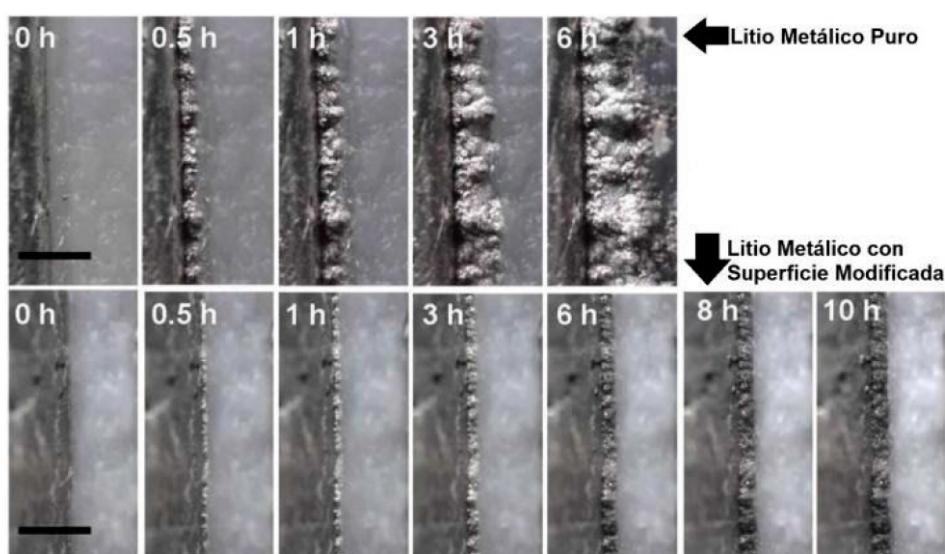


Figura 6. Superficie de un electrodo con y sin silicio agregado, luego de varios tiempos de deposición de litio [24]

química, como el sulfuro de molibdeno [52, 53] e incluso el sulfuro de cobre-hierro [54]. En ambos casos, la masa atómica de dichos materiales limita la densidad energética de los mismos mucho más que los grupos R de los organosulfuros, a pesar de las ventajas químicas.

5. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Electrolito

Varios aditivos se han probado sobre el electrolito de LiTFSI en DOL:DME buscando reducir el efecto de la inflamabilidad del líquido [55], pero la mayoría buscando mejoras en el desempeño general.

Algunos compuestos agregados al electrolito mejoran el desempeño por alteración de la morfología o composición de la SEI, como el LiBr [55], bajas concentraciones de agua (250-500 ppm) [56] o el P2S5, que aunque usualmente es insoluble en DOL y DME, se solubiliza en presencia de polisulfuros [57]. Se han probado surfactantes para modificar el electrolito [58], reduciendo la resistencia de la SEI hasta un 30%, pero las mejoras en el desempeño de la celda con que se corresponde son ínfimas.

La solvatación del ion azufre por grupos amonio mediante agregado de NH_4TFSI [59] mejora la retención de una celda para condiciones de baja proporción de electrolito, minimizando el impacto de la formación de Li_2S en el cátodo y la corrosión del litio anódico. También se han encontrado grandes ventajas cambiando LiTFSI por Li_2S_8 : usándolos como ion portador de la celda [60] se inhibe la disolución de polisulfuros provenientes del cátodo, lo que le permite a la batería funcionar con altas cargas de azufre y relativamente baja proporción de electrolito.

Otra familia de composiciones de electrolito, en base a carbonato, se ha usado en algunos trabajos. Las mismas combinan por lo general etilencarbonato y dimetilcarbonato en una proporción de 1:1 en volumen (EC:DMC), con LiPF_6 como electrolito [5]. Los electrolitos en base a carbonato tienen estabilidad térmica muy superior a los electrolitos en base a éter, y son menos inflamables, por lo que una batería con ellos sería inherentemente más segura que una en base a electrolitos en base a éter. Sin embargo, los carbonatos son en general más reactivos.

Las celdas con electrodo a base de azufre sobre poliacrilonitrilo (PAN) y electrolitos en carbonato mejoran con el agregado de tris-trimetilsilil-fosfito, el cual consume el HF generado por la descomposición del electrolito [61]. Este compuesto tiene un efecto sinérgico con el carbonato de vinileno, antes estudiado [62, 63, 64] el cual aumenta la estabilidad del ánodo durante el ciclado. Otro aditivo probado para los electrodos de PAN en carbonatos es el carbonato de fluoretileno (FEC), el cual resulta en buenas retenciones combinado con ácido poliacrílico como aglutinante y azufre [65]. Sin embargo, el FEC sólo es compatible con la batería de Li-S en electrodos base PAN, donde la proporción de polisulfuros intermedios disponibles para reaccionar con el mismo es mínima.

Los electrolitos en gel utilizan electrolito líquido embebido en una matriz de polímero. Un polímero elegido adecuadamente puede inhibir el paso de los polisulfuros, y al mismo tiempo reducir la pérdida de líquido durante las rupturas de la batería [66]. Se han buscado también electrolitos gelatinosos formados in situ, por polimerización del electrolito [67] mediante nanotubos acidificados. Otras estrategias para obtener polímeros sólidos incluyen una solución de polímero con al menos 50% en masa de sal de litio para obtener un transporte iónico adecuado [68].

También se están estudiando líquidos iónicos sales líquidas a temperatura ambiente [69]. Los mismos suelen tener ventajas tales como estabilidad térmica, incombustibilidad, y volatilidad baja, por lo que serían ventajosos para la seguridad de la batería. Sin embargo, sus propiedades de conducción iónica y transporte de masa son inferiores, por lo que se espera generalmente una menor descarga, y un desempeño inferior a altas corrientes [70-71]. Los líquidos iónicos han sido probados en baterías de litio-azufre [72], variando el material aglutinante del cátodo [73] y en combinación con electrolitos sólidos y poliméricos [74]. También se han usado para realizar electrolitos híbridos sólido-líquido [75], e incluso electrolitos en gel [76].

6. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Separador

Casi todas las modificaciones que se han probado sobre el cátodo también han sido probadas sobre el separador [77-83]. Los separadores con un material polar capaz de retener polisulfuros han constituido la mayor parte de los desarrollos buscados en este sistema. De manera similar a los cátodos, los materiales que anclan los polisulfuros pueden usarse para reducir la proporción del mismo que llega al ánodo. Se han probado también varios conductores depositados sobre el separador, que mejoran la uniformidad de la corriente [58, 84, 85], aumentando la capacidad de la celda. Sin embargo, generalmente agregan espesor al separador, lo que significa que se necesita electrolito adicional. Ciertos agregados al electrolito también pueden ser puestos en el separador, con lo que son liberados de manera más eficiente [86].

Otros trabajos han reemplazado el material del separador directamente, eliminando el polipropileno poroso, ya sea para reemplazarlo por otro polímero [87-89] o por un electrolito sólido. Este electrolito sólido, permeable únicamente por la difusión de iones individuales de litio dentro de su estructura, sería impermeable a las moléculas de polisulfuro e impasable para las dendritas, eliminando las dificultades más importantes del sistema [90]. Sin embargo, dichos materiales suelen tener una conductividad iónica inferior a la de los electrolitos líquidos [91], inadecuada para un buen funcionamiento de la batería.

Entre otros sistemas, vidrios de sulfuro de litio-germanio-galio [92] y nanocompuestos de LiBH_4 en un aerogel de SiO_2 [93] han sido evaluados en búsqueda de un electrolito sólido.

Ciertos sistemas han aprovechado una combinación de electrolito sólido y líquido, denominado electrolito híbrido [90]. La presencia de fase líquida tiene varias ventajas: entre ellas, tolera la deformación y el cambio de volumen de los electrodos, mantiene un mejor contacto con el cátodo, y la disolución del polisulfuro permite un mejor acceso al azufre bajo la superficie. Un ejemplo de electrolito híbrido se muestra en la Figura 7, con un separador común en electrolito líquido para su comparación.

Los electrolitos sólidos de granate LLZO [94] han sido algunos de los materiales más prometedores dentro de dichos sistemas híbridos, mostrando excelentes retenciones de capacidad a 100 ciclos de corriente a C/20. Con agregados de tantalio, un granate de óxido combinado de litio-lantano-circonio-tantalio (LLZTO) [95] ha tenido resultados muy prometedores, superando los 750 mAh/g tras 500 ciclos a una tasa de descarga de 1C dentro de un sistema híbrido.

Los sistemas híbridos también han sido aprovechados para separar el electrolito entre el ánodo y el cátodo, con lo que se puede optimizar la química en ambas superficies por separado [96].

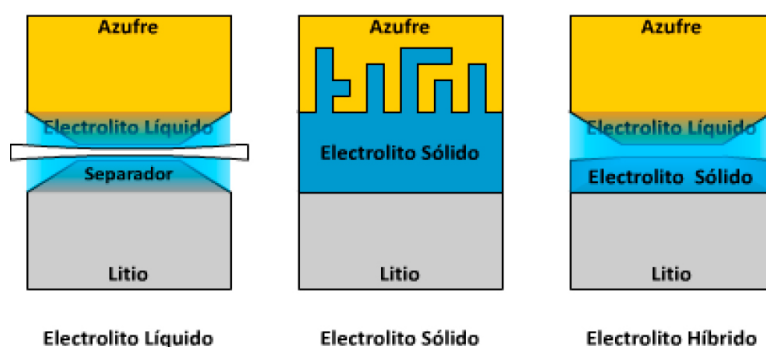


Figura 7. Electrolito y separador convencionales (izquierda), electrolito híbrido con electrolito en estado sólido LI-S (centro) y electrolito líquido solvente de polisulfuros (derecho) [94].

7. Perspectivas a Futuro

No todos los desarrollos académicos son de relevancia industrial. Las celdas pouch (bolsa, en inglés) tienen ciertas limitaciones, dentro de las cuales gran parte de los trabajos hechos en celdas botón no son utilizables [97]. Además, si se busca una batería de litio-azufre por razones ecológicas, el impacto ambiental de la producción de la misma debe ser también considerado: muchos de los componentes todavía tienen un impacto ambiental muy importante, y todo avance en el impacto ecológico de su producción, o incluso su reemplazo, puede ser de igual importancia [98-99]. Ciertas tecnologías, tales como los electrolitos sólidos, requerirán adaptaciones para su síntesis y aplicación más allá de las que son necesarias para trabajar con el sistema de Li-S [100].

Respecto a la producción industrial, varias empresas ya se han abocado a la producción de una batería basada en el sistema Li-S. Sion Power [101] y OXIS energy [102] llevan ya varios años en la búsqueda, mientras que la compañía Brighsun [103] se está iniciando recientemente en este mercado.

Vale la pena recordar que la densidad energética prometida por el sistema Li-S abre nuevas posibilidades aún sin necesidad de alta eficiencia energética: los paradigmas en los que se imaginan los usos de una batería de Li-S incluyen generalmente energías renovables, para las cuales un almacenamiento económico es tan importante como un almacenamiento eficiente. El transporte eléctrico [104] también podría aprovechar esta tecnología: la energía adicional desperdiciada durante el ciclado puede verse compensada por las nuevas eficiencias debidas a la menor masa del vehículo, gracias a una batería más ligera (en los autos eléctricos actuales, la masa de la batería oscila entre un tercio y la mitad del total).

Estas aplicaciones han sido ilustradas de manera bastante clara por la aeronave no tripulada Zephyr-7, de Airbus, que mediante una combinación de paneles solares y baterías de Li-S, se mantuvo en el aire durante 336 horas (14 días), 22 minutos, 8 segundos seguidos [105] a una altura media de aproximadamente 21500m en 2010. El equipo poseía una batería de litio-azufre, provista por Sion Power, cargando la misma con paneles solares durante el día para utilizar durante la noche. Esta clase de aplicaciones ha sido denominada satelital atmosférica, o pseudo-satelital: equipos capaces de mantener alturas estratosféricas sin necesidad de volver al suelo durante períodos extendidos. Por el momento, todas las aeronaves de esta clase son más ligeras que el aire.

En la última década, centenares de trabajos de investigación han buscado nuevas maneras de solventar los desafíos de la química de Li-S. A partir del 2021, probablemente veremos los primeros pasos en la transferencia tecnológica de baterías en base al sistema Li-S. Sin embargo, la investigación no dejará de ser necesaria para encontrar maneras de aumentar la capacidad, seguridad, y longevidad de las celdas. La seguridad en particular será un aspecto central a mejorar si se utilizan ánodos en base a litio metálico.

Referencias

[1] P. Bruce, S. Freunberger, L. Hardwick, J. Tarascon, "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage", *Nature Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 19-29, Dec. 2011, DOI: 10.1038/nmat3191.

[2] X. Ji, K. Lee, L. Nazar, "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries", *Nature Materials*, vol. 8, no. 6, pp. 500-506, May 2009, DOI: 10.1038/nmat2460.

[3] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M. Doherty, "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 1783-1814, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsaem.7b00153.

[4] A. Eftekhari, "Energy efficiency: a critically important but neglected factor in battery research", *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1, no. 10, pp. 2053-2060, Oct. 2017, DOI: 10.1039/c7se00350a.

[5] X. Yang, X. Li, K. Adair, H. Zhang, X. Sun, "Structural Design of Lithium-Sulfur Batteries: From Fundamental Research to Practical Application", *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, no. 3, pp. 239-293, Jun. 2018, DOI: 10.1007/s41918-018-0010-3.

[6] N. Ding, X. Li, S. Chien, Z. Liu, Y. Zong, "In situ monitoring the viscosity change of an electrolyte in a Li-S battery", *Chemical Communications*, vol. 53, no.

73, pp. 10152-10155, Aug. 2017, DOI: 10.1039/c7cc04841f.

[7] J. Hwang, H. Kim, Y. Sun, "Controlling the Wettability between Freestanding Electrode and Electrolyte for High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A5006-A5013, Nov. 2017, DOI: 10.1149/2.0131801jes.

[8] K. Sun et al., "Effect of Electrolyte on High Sulfur Loading Li-S Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A416-A423, Feb. 2018, DOI: 10.1149/2.0071803jes.

[9] P. Bonnick, E. Nagai, J. Muldoon, "Perspective—Lithium-Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6005-A6007, Sep. 2017, DOI: 10.1149/2.0031801jes.

[10] H. Yamin, A. Gorenstein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, "Lithium Sulfur Battery: Oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solutions", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, no. 5, pp. 1045-1048, Jun. 2006, DOI: 10.1149/1.2095868.

[11] Q. Wang et al., "Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 3, pp. A474-A478, Jan. 2015, DOI: 10.1149/2.0851503jes.

[12] R. Dominko et al., "Polysulfides Formation in Different Electrolytes from the Perspective of X-ray Absorption Spectroscopy", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A5014-A5019, Dec. 2017, DOI: 10.1149/2.0151801jes.

[13] N. Ding, X. Li, S. Chien, Z. Liu, Y. Zong, "In situ monitoring the viscosity change of an electrolyte in a Li-S battery", *Chemical Communications*, vol. 53, no. 73, pp. 10152-10155, Aug. 2017, DOI: 10.1039/c7cc04841f.

[14] F. Shi et al., "Strong texturing of lithium metal in batteries", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 46, pp. 12138-12143, Oct. 2017, DOI: 10.1073/pnas.1708224114.

[15] S. Lang et al., "Interfacial Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries: How Salts Mediate the Structure Evolution and Dynamics", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 26, pp. 8147-8155, Jun. 2018, DOI: 10.1021/jacs.8b02057.

[16] M. Ebadi, M. Lacey, D. Brandell, C. Araujo, "Density Functional Theory Modeling the Interfacial Chemistry of the LiNO₃ Additive for Lithium-Sulfur Batteries by Means of Simulated Photoelectron Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 42, pp. 23324-23332, Oct. 2017, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07847.

[17] K. Sun et al., "Effect of Electrolyte on High Sulfur Loading Li-S Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A416-A423, Feb. 2018, DOI: 10.1149/2.0071803jes.

[18] T. Cleaver, P. Kovacic, M. Marinescu, T. Zhang, G. Offer, "Perspective—Commercializing Lithium Sulfur Batteries: Are We Doing the Right Research?", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6029-A6033, Nov. 2017, DOI: 10.1149/2.0071801jes.

[19] D. Koo, S. Ha, D. Kim, K. Lee, "Recent approaches to improving lithium metal electrodes", *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 70-76, Oct. 2017, DOI:

10.1016/j.coelec.2017.10.006.

[20] X. Xu et al., "The suppression of lithium dendrite growth in lithium sulfur batteries: A review", *Journal of Energy Storage*, vol. 13, pp. 387-400, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.est.2017.07.031.

[21] Z. Lu et al., "Improving Li anode performance by a porous 3D carbon paper host with plasma assisted sponge carbon coating", *Energy Storage Materials*, vol. 11, pp. 47-56, Sep. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.09.011.

[22] B. Hong et al., "Spatially uniform deposition of lithium metal in 3D Janus hosts", *Energy Storage Materials*, vol. 16, pp. 259-266, May 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.032.

[23] Z. Jiang et al., "Metal-organic framework nanosheets-guided uniform lithium deposition for metallic lithium batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 11, pp. 267-273, Nov. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.11.003.

[24] W. Tang et al., "Lithium Silicide Surface Enrichment: A Solution to Lithium Metal Battery", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 34, pp. 1801745, Jul. 2018, DOI: 10.1002/adma.201801745.

[25] J. Sun et al., "A Li-ion sulfur full cell with ambient resistant Al-Li alloy anode", *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 209-217, Apr. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.003.

[26] X. Shen, H. Liu, X. Cheng, C. Yan, J. Huang, "Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes", *Energy Storage Materials*, vol. 12, pp. 161-175, Dec. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.12.002.

[27] L. Chen et al., "Directly Formed Alucone on Lithium Metal for High-Performance Li Batteries and Li-S Batteries with High Sulfur Mass Loading", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 8, pp. 7043-7051, Jan. 2018, DOI: 10.1021/acsami.7b15879.

[28] Y. Yang, Y. Liu, Z. Song, Y. Zhou, H. Zhan, "Li+-Permeable Film on Lithium Anode for Lithium Sulfur Battery", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 38950-38958, Oct. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b10306.

[29] Q. Li et al., "Poly (dimethylsiloxane) modified lithium anode for enhanced performance of lithium-sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 13, pp. 151-159, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.01.002.

[30] J. Liu et al., "Use of Tween Polymer To Enhance the Compatibility of the Li/Electrolyte Interface for the High-Performance and High-Safety Quasi-Solid-State Lithium-Sulfur Battery", *Nano Letters*, vol. 18, no. 7, pp. 4598-4605, Jun. 2018, DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01882.

[31] S. Jiang et al., "Nafion/Titanium Dioxide-Coated Lithium Anode for Stable Lithium-Sulfur Batteries", *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 13, no. 10, pp. 1379-1385, Mar. 2018, DOI: 10.1002/asia.201800326.

[32] C. Yan et al., "Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 25, pp. 1707629, Apr. 2018, DOI: 10.1002/adma.201707629.

- [33] S. Chung, C. Chang, A. Manthiram, "Progress on the Critical Parameters for Lithium-Sulfur Batteries to be Practically Viable", *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 28, pp. 1801188, May 2018, DOI: 10.1002/adfm.201801188.
- [34] J. Ren et al., "Sulfur-encapsulated in heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from goat hair for high performance lithium-sulfur batteries", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 30, pp. 121-131, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.015.
- [35] A. Arias, A. Tesio, V. Flexer, "Review—Non-Carbonaceous Materials as Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6119-A6135, Jan. 2018, DOI: 10.1149/2.0181801jes.
- [36] Y. He et al., "Porous hybrid aerogels with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 19, pp. 9032-9040, Apr. 2018, DOI: 10.1039/c8ta01750f.
- [37] H. Li et al., "Dense Graphene Monolith for High Volumetric Energy Density Li-S Batteries", *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 18, pp. 1703438, Mar. 2018, DOI: 10.1002/aenm.201703438.
- [38] B. Li, Q. Xiao, Y. Luo, "A modified synthesis process of three-dimensional sulfur/graphene aerogel as binder-free cathode for lithium-sulfur batteries", *Materials & Design*, vol. 153, pp. 9-14, Apr. 2018, DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.078.
- [39] Y. Zheng, S. Zheng, H. Xue, H. Pang, "Metal-organic frameworks for lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 8, pp. 3469-3491, Jan. 2019, DOI: 10.1039/c8ta11075a.
- [40] J. Zhu, X. Wang, X. Zuo, "The application of metal-organic frameworks in electrode materials for lithium-ion and lithium-sulfur batteries", *Royal Society Open Science*, vol. 6, no. 7, pp. 190634, Jul. 2019, DOI: 10.1098/rsos.190634.
- [41] J. Park, S. Yu, Y. Sung, "Design of structural and functional nanomaterials for lithium-sulfur batteries", *Nano Today*, vol. 18, pp. 35-64, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.nantod.2017.12.010.
- [42] S. Lin, Y. Yan, Z. Cai, L. Liu, X. Hu, "A Host-Configured Lithium-Sulfur Cell Built on 3D Nickel Photonic Crystal with Superior Electrochemical Performances", *Small*, vol. 14, no. 21, pp. 1800616, Apr. 2018, DOI: 10.1002/smll.201800616.
- [43] X. Li, S. Chen, J. Fan, Z. Hu, S. Zhang, "Double-Confined Sulfur Inside Compressed Nickel Foam and Pencil-Plating Graphite for Lithium-Sulfur Battery", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 14, pp. 4880-4886, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04338.
- [44] F. Wu et al., "Metal-organic frameworks composites threaded on the CNT knitted separator for suppressing the shuttle effect of lithium sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 14, pp. 383-391, Jun. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.06.009.
- [45] M. Weret et al., "Mechanistic understanding of the Sulfurized-Poly(acrylonitrile) cathode for lithium-sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 26, pp. 483-493, Nov. 2019, DOI: 10.1016/j.ensm.2019.11.022.
- [46] K. Lau et al., "Improved performance through tight coupling of redox cycles of sulfur and 2,6-polyanthraquinone in lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 46, pp. 24103-24109, Nov. 2017, DOI: 10.1039/c7ta08129d.
- [47] W. Guo, Y. Fu, "A Perspective on Energy Densities of Rechargeable Li-S Batteries and Alternative Sulfur-Based Cathode Materials", *Energy & Environmental Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 20-27, Apr. 2018, DOI: 10.1002/eem2.12003.
- [48] A. Manthiram, A. Bhargav, "Less pore equals more", *Nature Energy*, vol. 4, no. 11, pp. 908-909, Oct. 2019, DOI: 10.1038/s41560-019-0495-y.
- [49] Q. Zhao et al., "Three-Dimensional Carbon Current Collector Promises Small Sulfur Molecule Cathode with High Areal Loading for Lithium-Sulfur Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 13, pp. 10882-10889, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b00225.
- [50] S. Ji et al., "Coralline-Like N-Doped Hierarchically Porous Carbon Derived from Enteromorpha as a Host Matrix for Lithium-Sulfur Battery", *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, no. 72, pp. 18208-18215, Oct. 2017, DOI: 10.1002/chem.201703357.
- [51] Z. Li, L. Yin, "Nitrogen-Doped MOF-Derived Micropores Carbon as Immobilizer for Small Sulfur Molecules as a Cathode for Lithium Sulfur Batteries with Excellent Electrochemical Performance", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 4029-4038, Jan. 2015, DOI: 10.1021/am507660y.
- [52] Q. Shi, Y. Zhong, M. Wu, H. Wang, H. Wang, "High-capacity rechargeable batteries based on deeply cyclable lithium metal anodes", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, no. 22, pp. 5676-5680, May 2018, DOI: 10.1073/pnas.1803634115.
- [53] H. Ye et al., "Amorphous MoS₃ as the sulfur-equivalent cathode material for room-temperature Li-S and Na-S batteries", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 50, pp. 13091-13096, Nov. 2017, DOI: 10.1073/pnas.1711917114.
- [54] P. Guo, H. Song, Y. Liu, C. Wang, "CuFeS₂ Quantum Dots Anchored in Carbon Frame: Superior Lithium Storage Performance and the Study of Electrochemical Mechanism", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 37, pp. 31752-31762, Aug. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b06685.
- [55] F. Wu et al., "Toward in-situ protected sulfur cathodes by using lithium bromide and pre-charge", *Nano Energy*, vol. 40, pp. 170-179, Aug. 2017, DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.08.012.
- [56] H. Wu, R. Haasch, B. Perdue, C. Apblett, A. Gewirth, "The effect of water-containing electrolyte on lithium-sulfur batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 369, pp. 50-56, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.044.
- [57] Q. Pang, X. Liang, A. Shyamsunder, L. Nazar, "An In Vivo Formed Solid Electrolyte Surface Layer Enables

- Stable Plating of Li Metal," *Joule*, vol. 1, no. 4, pp. 871-886, Dec. 2017, DOI: 10.1016/j.joule.2017.11.009.
- [58] E. Peled et al., "Improving the Durability and Minimizing the Polysulfide Shuttle in the Li/S Battery", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6051-A6057, Nov. 2017, DOI: 10.1149/2.0101801jes.
- [59] H. Pan et al., "Addressing Passivation in Lithium-Sulfur Battery Under Lean Electrolyte Condition", *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 38, pp. 1707234, Feb. 2018, DOI: 10.1002/adfm.201707234.
- [60] M. Agostini et al., "Rational Design of Low Cost and High Energy Lithium Batteries through Tailored Fluorine-free Electrolyte and Nanostructured S/C Composite", *ChemSusChem*, vol. 11, no. 17, pp. 2981-2986, Jun. 2018, DOI: 10.1002/cssc.201801017.
- [61] Q. Li et al., "Duplex component additive of tris(trimethylsilyl) phosphite-vinylene carbonate for lithium sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 14, pp. 75-81, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.02.004.
- [62] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, "Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 538-543, Jun. 2007, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.
- [63] E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, "Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries", *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 6, pp. 1337-1345, May 2017, DOI: 10.1021/acsenerylett.7b00163.
- [64] Y. Qian et al., "Investigations on the electrochemical decomposition of the electrolyte additive vinylene carbonate in Li metal half cells and lithium ion full cells", *Journal of Power Sources*, vol. 332, pp. 60-71, Sep. 2016, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.100.
- [65] H. Kim, J. Hwang, D. Aurbach, Y. Sun, "Electrochemical Properties of Sulfurized-Polyacrylonitrile Cathode for Lithium-Sulfur Batteries: Effect of Polyacrylic Acid Binder and Fluoroethylene Carbonate Additive", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, no. 21, pp. 5331-5337, Oct. 2017, DOI: 10.1021/acs.jpcl.7b02354.
- [66] Y. He, Z. Chang, S. Wu, H. Zhou, "Effective strategies for long-cycle life lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 15, pp. 6155-6182, Mar. 2018, DOI: 10.1039/c8ta01115j.
- [67] G. Xu et al., "Ad hoc solid electrolyte on acidized carbon nanotube paper improves cycle life of lithium-sulfur batteries", *Energy & Environmental Science*, vol. 10, no. 12, pp. 2544-2551, Sep. 2017, DOI: 10.1039/c7ee01898c.
- [68] L. Chen, L. Fan, "Dendrite-free Li metal deposition in all-solid-state lithium sulfur batteries with polymer-in-salt polysiloxane electrolyte", *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 37-45, Mar. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.03.015.
- [69] W. Chen et al., "Designing Safe Electrolyte Systems for a High-Stability Lithium-Sulfur Battery", *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 10, pp. 1702348, Jan. 2018, DOI: 10.1002/aenm.201702348.
- [70] L. Yuan et al., "Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte", *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 4, pp. 610-614, Mar. 2006, DOI: 10.1016/j.elecom.2006.02.007.
- [71] S. Drvarič Talian, M. Bešter-Rogač, R. Dominko, "The physicochemical properties of a [DEME][TFSI] ionic liquid-based electrolyte and their influence on the performance of lithium-sulfur batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 252, pp. 147-153, Aug. 2017, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.168.
- [72] A. Paravannoor, C. Augustine, "Interfacial properties of alloy anodes in combination with room temperature ionic liquid electrolytes: A review based on Li secondary batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 805, pp. 98-109, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.10.001.
- [73] Y. Hwa, E. Cairns, "Polymeric binders for the sulfur electrode compatible with ionic liquid containing electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 271, pp. 103-109, Mar. 2018, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.040.
- [74] Q. Guo et al., "New Class of LAGP-Based Solid Polymer Composite Electrolyte for Efficient and Safe Solid-State Lithium Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 41837-41844, Nov. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b12092.
- [75] Y. Hao et al., "A Design of Solid-State Li-S Cell with Evaporated Lithium Anode To Eliminate Shuttle Effects", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 33735-33739, Sep. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b07057.
- [76] M. Safa et al., "Capacity Fading Mechanism in Lithium-Sulfur Battery using Poly(ionic liquid) Gel Electrolyte", *Electrochimica Acta*, vol. 258, pp. 1284-1292, Nov. 2017, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.185.
- [77] Z. Zhou et al., "Functionalized polyimide separators enable high performance lithium sulfur batteries at elevated temperature", *Journal of Power Sources*, vol. 396, pp. 542-550, Jun. 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.040.
- [78] S. Imtiaz et al., "Electrocatalysis on Separator Modified by Molybdenum Trioxide Nanobelts for Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 1800243, Jun. 2018, DOI: 10.1002/admi.201800243.
- [79] X. Gu et al., "Highly Reversible Li-Se Batteries with Ultra-Lightweight N,S-Codoped Graphene Blocking Layer", *Nano-Micro Letters*, vol. 10, no. 4, Jun. 2018, DOI: 10.1007/s40820-018-0213-5.
- [80] J. Choi et al., "Tungsten Carbide as a Highly Efficient Catalyst for Polysulfide Fragmentations in Li-S Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 14, pp. 7664-7669, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02096.
- [81] H. Zhang, C. Lin, X. Hu, B. Zhu, D. Yu, "Effective Dual Polysulfide Rejection by a Tannic Acid/FeIII Complex-Coated Separator in Lithium-Sulfur Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 15, pp. 12708-12715, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b01189.

- [82] Q. Zhao et al., "A 3D conductive carbon interlayer with ultrahigh adsorption capability for lithium-sulfur batteries", *Applied Surface Science*, vol. 440, pp. 770-777, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.162.
- [83] J. He, Y. Chen, A. Manthiram, "Vertical Co₉S₈ hollow nanowall arrays grown on a Celgard separator as a multifunctional polysulfide barrier for high-performance Li-S batteries", *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 9, pp. 2560-2568, Jun. 2018, DOI: 10.1039/c8ee00893k.
- [84] J. Deng et al., "Vapor Growth Carbon Fiber Felt as an Efficient Interlayer for Trapping Polysulfide in Lithium-Sulfur Battery", *International Journal of Electrochemical Science*, pp. 3651-3659, Mar. 2018, DOI: 10.20964/2018.04.21.
- [85] X. Li, X. Sun, "Interface Design and Development of Coating Materials in Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 30, pp. 1801323, May 2018, DOI: 10.1002/adfm.201801323.
- [86] Y. Guan et al., "Protecting lithium anode with LiNO₃/Al₂O₃/PVDF-coated separator for lithium-sulfur batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 765, pp. 544-550, Jun. 2018, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.235.
- [87] X. Yu et al., "Controlling the polysulfide diffusion in lithium-sulfur batteries with a polymer membrane with intrinsic nanoporosity", *Materials Today Energy*, vol. 7, pp. 98-104, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.mtener.2018.01.002.
- [88] P. Kim, H. Fontecha, K. Kim, V. Pol, "Toward High-Performance Lithium-Sulfur Batteries: Upcycling of LDPE Plastic into Sulfonated Carbon Scaffold via Microwave-Promoted Sulfonation", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 17, pp. 14827-14834, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b03959.
- [89] J. Qin et al., "Solvent-Engineered Scalable Production of Polysulfide-Blocking Shields to Enhance Practical Lithium-Sulfur Batteries", *Small Methods*, vol. 2, no. 8, pp. 1800100, May 2018, DOI: 10.1002/smtd.201800100.
- [90] X. Yu, A. Manthiram, "Electrode-Electrolyte Interfaces in Lithium-Sulfur Batteries with Liquid or Inorganic Solid Electrolytes", *Accounts of Chemical Research*, vol. 50, no. 11, pp. 2653-2660, Nov. 2017, DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00460.
- [91] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M. Doherty, "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 1783-1814, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsaem.7b00153.
- [92] B. Fan et al., "Ionic conductive GeS₂-Ga₂S₃-Li₂S-LiI glass powders prepared by mechanical synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 740, pp. 61-67, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.356.
- [93] J. Lefevr, L. Cervini, J. Griffin, D. Blanchard, "Lithium Conductivity and Ions Dynamics in LiBH₄/SiO₂ Solid Electrolytes Studied by Solid-State NMR and Quasi-Elastic Neutron Scattering and Applied in Lithium-Sulfur Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 27, pp. 15264-15275, Jun. 2018, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01507.
- [94] K. Fu et al., "Stabilizing the Garnet Solid-Electrolyte/Polysulfide Interface in Li-S Batteries", *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 19, pp. 8037-8041, Sep. 2017, DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02339.
- [95] Y. Lu et al., "Highly stable garnet solid electrolyte based Li-S battery with modified anodic and cathodic interfaces", *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 282-290, May 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.05.018.
- [96] H. Xu, S. Wang, A. Manthiram, "Hybrid Lithium-Sulfur Batteries with an Advanced Gel Cathode and Stabilized Lithium-Metal Anode", *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 23, pp. 1800813, May 2018, DOI: 10.1002/aenm.201800813.
- [97] K. Zhu et al., "How Far Away Are Lithium-Sulfur Batteries From Commercialization?", *Frontiers in Energy Research*, vol. 7, Nov. 2019, DOI: 10.3389/fenrg.2019.00123.
- [98] R. Arvidsson, M. Janssen, M. Svanström, P. Johansson, B. Sandén, "Energy use and climate change improvements of Li/S batteries based on life cycle assessment", *Journal of Power Sources*, vol. 383, pp. 87-92, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.054.
- [99] F. Cerdas et al., "Exploring the Effect of Increased Energy Density on the Environmental Impacts of Traction Batteries: A Comparison of Energy Optimized Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries for Mobility Applications", *Energies*, vol. 11, no. 1, pp. 150, Jan. 2018, DOI: 10.3390/en11010150.
- [100] J. Schnell et al., "All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production", *Journal of Power Sources*, vol. 382, pp. 160-175, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.062.
- [101] A. Kliever, "Sion Power's Lithium-Sulfur Batteries Power High Altitude Pseudo-Satellite Flight" <https://sionpower.com/2014/sion-powers-lithium-sulfur-batteries-power-high-altitude-pseudo-satellite-flight/> (Accedido el Jun. 15 2020).
- [102] "Lithium-Sulfur: an energy revolution" <https://oxisenergy.com/resources/oxis-brochure-2018.pdf> (Accedido el Jun. 15 2020).
- [103] SGS, "2U Li-S battery test result" <http://www.brighsun.com/En/CaseView.asp?ID=6>. (Accedido el Jun. 15 2020)
- [104] G. Li, Z. Chen, J. Lu, "Lithium-Sulfur Batteries for Commercial Applications", *Chem*, vol. 4, no. 1, pp. 3-7, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.chempr.2017.12.012.
- [105] World Air Sports Federation, "QinetiQ HALE team (GBR)" <https://www.fai.org/record/16052> (Accedido el Jun. 15 2020).

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Nicolás Hoffmann

nhoffmann@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Jorge Thomas

enryjt@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

YPF Tecnología S.A., Av. del Petróleo Argentino S/N (entre 129 y 143), B1923 Berisso, Buenos Aires, Argentina.

Mariela Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

Arnaldo Visintin

avisintin@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.