UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de los procesos redox del azufre elemental en solventes orgánicos usando carbón vítreo modificado con PEDOT (3,4-etilén-dioxi-tiofeno) y líquidos iónicos como electrolitos de soporte

Oscar Javier Moreno Piza

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2022

Estudio de los procesos redox del azufre elemental en solventes orgánicos usando carbón vítreo modificado con PEDOT (3,4-etilén-dioxi-tiofeno) y líquidos iónicos como electrolitos de soporte

Oscar Javier Moreno Piza

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Química

Director:

Marco Fidel Suarez Herrera (D.Phil. AMRSC)

Línea de Investigación:

Materiales y Energía

Grupo de Investigación:

Grupo de Termodinámica Computacional y Electroquímica

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2022

La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos, se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta conquistamos lo imposible.

Carl Sagan

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Oscar Javier Moreno Piza

Fecha: 21/06/2022

Agradecimientos

Inicialmente debo agradecer inmensamente a la Universidad Nacional de Colombia, la institución que me brindo los espacios y las herramientas para comenzar mi carrera profesional como científico. Agradezco a la facultad de ciencias por otorgarme la beca asistente docente, que me permitió culminar mis estudios sin ningún problema y darme la oportunidad de iniciar los primeros pasos en la docencia.

En segundo lugar, quisiera dar mis sinceros agradecimientos al profesor Marco Fidel Suarez por su apoyo e infinita paciencia durante mi proceso de formación académica, así como sus consejos y las diferentes conversaciones sobre su visión de ciencia que me hicieron crecer como profesional y como persona.

Agradezco especialmente a la fundación para la promoción de la ciencia y tecnología del banco de la república, quien financió este trabajo de investigación a través del proyecto 4.562.

Resumen

Estudio de los procesos redox del azufre elemental en solventes orgánicos usando carbón vítreo modificado con PEDOT (3,4-etilén-dioxi- tiofeno) y líquidos iónicos como electrolitos de soporte

Las baterías de litio-azufre han sido foco de estudio durante varios años, sin embargo, su implementación se ha visto limitada debido a su corta vida útil debido al efecto '*suttle*', el cual se debe al transporte de los polisulfuros hacia el ánodo formando depósitos altamente resistivos que pasivan los electrodos. Este inconveniente puede solucionarse al restringir los procesos de transporte de estas especies desde el cátodo al ánodo y al mismo tiempo mejorar la cinética de transferencia de carga de las reacciones electroquímicas. Este trabajo de investigación estudia las reacciones redox del azufre elemental en acetonitrilo (CH_3CN) y dimetilsulfóxido (DMSO) sobre electrodos de trabajo de carbón vítreo y carbón vítreo modificado con una lámina delgada de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) empleando voltamperometría cíclica, voltamperometría ac y espectroscopia de impedancia electroquímica. Como electrolitos se emplearon hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($TBAPF_6$), 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([Bmim][BF_4]) y 1-Butil-3-metilimidazolio triflato ([Bmim][OTf]). Se encontró que la cinética de transferencia de carga para la primera reacción de reducción del S_8 sobre carbón vítreo es más rápido en CH_3CN que en DMSO y cuando [Bmim][OTf] se usa como electrolito. Por otro lado, se encontró que el PEDOT es electrocatalítico para la primera reacción de reducción del azufre elemental. Finalmente, al encapsular el azufre entre láminas de PEDOT es posible aumentar el tiempo de retención de las especies de azufre al interior del PEDOTbajo ciclos sucesivos de oxido-reducción si se usan líquidos iónicos puros como electrolitos,

Palabras clave: Electroquímica del azufre; electrocatálisis; baterías de azufre-litio; polímeros conductores; líquidos iónicos.

Abstract

Electrochemical study of the redox processes of elemental sulfur in organic solvents using poly (3,4-ethylene-dioxy-thiophene) modified glassy carbon electrodes as working electrodes and ionic liquids as electrolytes

The commercial use of Lithium-sulfur batteries has been limited by their short service life due to the shuttle effect of polysulfides, which is due the transport of polysulfides towards the anode and the formation of highly resistive deposits that passivate the electrodes. This problem can be solved decreasing the transport of these species from the cathode to the anode and improving at the same time the kinetics of electron transfer reactions. This work studies by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic and ac voltammetry the redox reactions of elemental sulfur in either acetonitrile (CH_3CN) or Dimethyl sulfoxide (DMSO) using as a working electrode either pristine glassy carbon (GC) or GC modified with a thin film of Poly 3,4-ethylenedioxythiophene (GC-PEDOT) as working electrodes. As electrolytes were studied tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$), 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim][BF_4]) and 1-Butyl-3-methylimidazolium triflate ([Bmim][OTf]). It was found that the kinetics of the first reduction reaction of S_8 on GC is much faster in CH_3CN than in DMSO and when [Bmim][OTf] is used as electrolyte. On the other hand, it was found that PEDOT is electrocatalytic for the first reduction reaction of elemental sulfur. Finally, by encapsulating the sulfur in PEDOT it is possible to increase the retention of the sulfur species inside PEDOT upon redox cycling if pure ionic liquids are used as electrolytes.

Keywords: Electrochemistry of sulfur; electrocatalysis; sulfur-lithium batteries; conductive polymers; ionic liquids.

Contenido

Pág.

1. Capítulo 1: Reducción del azufre elemental 5

2. Capítulo 2: Métodos experimentales e instrumentación 9
2.1 Instrumentación y reactivos 9
2.2 Celda electroquímica.....11
2.3 Síntesis de PEDOT 12
2.4 Electrodo de carbón vitreo.....12
2.5 Limpieza electrodo de carbón vitreo 13

3. Capítulo 3: Síntesis de PEDOT sobre electrodos de carbón vítreo 15
3.1 Síntesis galvanostática de PEDOT 15
3.2 Comportamiento electroquímico de películas de PEDOT en solventes organicos. 16
3.3 Comportamiento electroquímico de películas de PEDOT en líquidos iónicos.....19

4. Capítulo 4: Procesos redox del azufre elemental sobre electrodos de carbón vítreo 21
4.1 Estudio en solventes orgánicos 21
4.1.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica 21
4.1.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica 24
4.2 Estudio en líquidos iónicos 29
4.2.1 Estudio por voltamperometría cíclica 29
4.2.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica.....31

5. Capítulo 5: Procesos redox del azufre elemental sobre electrodos de carbón vítreo modificados con una película de PEDOT 35
5.1 Estudio en solventes orgánicos 35
5.1.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica 35
5.1.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica.....41
5.2 Estudio en líquidos iónicos 46
5.2.1 Estudio por voltamperometría cíclica 46
5.2.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica.....48

6. Procesos redox del azufre elemental encapsulado entre laminas delgadas de PEDOT.....52
6.1 Estudio en solventes orgánicos 52

6.1.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica 52
6.2 Estudio en líquidos iónicos 54
6.2.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica 54
6.2.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica 56

7. Recomendaciones y Conclusiones 61
7.1 Conclusiones 61
7.2 Recomendaciones 62

Lista de figuras

Pág.

Figura 2.1 Celda electroquímica usada para el estudio de las reacciones redox del S_8. 11
Figura 2.2 Voltamperograma cíclico durante el proceso de limpieza electroquímica del electrodo de carbón vítreo: primer ciclo (línea roja), duodécimo ciclo (línea negra). Velocidad de barrido 0,1 V s^{-1}.....14
Figura 3-1. Cronopotenciometria durante la síntesis galvanostática de PEDOT en acetonitrilo empleando diferentes electrolitos de soporte. En negro [Bmim][OTf], en rojo [Bmim][BF_4] y en azul $TBAPF_6$. La corriente aplicada fue de 7,21 X 10^{-5} A durante 10 segundos. En el interior se presentan las estructuras químicas de los líquidos iónicos empleados.....16
Figura 3-2. Caracterización de las películas de PEDOT en diferentes solventes ((a) (c) DMSO y (b) (d) CH_3CN) empleando diferentes electrolitos soporte: (línea a negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. (a) y (b) Voltamperometrías cíclicas de las películas de PEDOT, velocidad de barrido 20 mV s^{-1}, en todos los casos se presenta el quinto ciclo. (c) y (d) Voltamperometrías AC de las películas de PEDOT, el incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz.....18
Figura 3-3. Caracterización de las películas de PEDOT en líquidos iónicos (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF4]. (a) Voltamperometría cíclicas de las películas de PEDOT, velocidad de barrido 20 mV s^{-1}, en todos los casos se presenta el quinto ciclo. (b) Voltamperometrías AC de las películas de PEDOT, el incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz.....20
Figura 4-1. Voltamperogramas cíclicos de azufre elemental (5 mM) disuelto empleando diferentes electrolitos soporte sobre el electrodo de carbón vítreo en DMSO (a)(b) y CH_3CN (c)(d) y diferentes electrolitos: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. Se presenta el primer ciclo (a) (c) y el décimo ciclo (c) (d). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.....23
Figura 4-2. Voltamperometría AC de azufre elemental (5 mM) disuelto empleando diferentes electrolitos soporte en (a) DMSO y (b) CH_3CN: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. El incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 s a 0,5 V.....25
Figura 4-3. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ de la (a,c) primera y (b,d) segunda reacción de reducción de azufre elemental en (a,b) DMSO y (c,d) CH3CN usando [Bmim] [OTf] (círculos rojos), [Bmim] [BF_4] (círculos rojos) y $TBAPF_6$ (círculos azules). Electrodo de trabajo: carbón vítreo, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas

sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.....27
Figura 4-4. Voltamperogramas cíclicos de azufre elemental disuelto en líquidos iónicos: (a) [Bmim][BF_4] (b) [Bmim][OTf]. Se muestra el voltamperograma cada 5 ciclos. Primer ciclo (línea negra) y vigésimo ciclo (línea rosada). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.....30
Figura 4-5. Voltamperometría AC de azufre elemental disuelto en (línea negra) [Bmim][OTf] y (línea roja) [Bmim][BF_4]. El incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 s a 0,5 V..32
Figura 4-6. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ de la (a) primera y (b) segunda reacción de reducción de azufre elemental en (círculos negros) [Bmim][OTf] y (círculos rojos) [Bmim][BF_4]. Electrodo de trabajo: carbón vítreo, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto de la Figura 4-3a 33
Figura 5-1. Voltamperograma ciclico del azufre elemental (5 mM) sobre carbón vítreo modificado con una película de PEDOT. En negro el voltamperograma correspondiente al PEDOT sin azufre en solución y en rojo el voltamperograma para el PEDOT en presencia de azufre empleando [Bmim][OTf] como electrolito soporte en DMSO (a) (b) y CH_3CN (c) (d). Se presentan el primer ciclo (a) (c) y decimo ciclo (b) (d). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.....36
Figura 5-2. Voltamperograma cíclico de azufre elemental (5 mM) sobre el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT en DMSO (a) (b) y CH_3CN (c) (d) y en presencia de diferentes electrolitos: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. Se presenta el primer ciclo (a) (c) y el décimo ciclo (c) (d). La velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.....38
Figura 5-3. Voltamperogramas cíclicos del azufre elemental (5 mM) a diferentes rangos de potencial empleando [Bmim][OTf] como electrolito de soporte sobre carbón vítreo (a) (b) y carbón vítreo modificado con PEDOT en DMSO (a) (c) y CH_3CN (b) (d). Se presenta el segundo barrido en todos los casos. Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.....40
Figura 5-4. Voltamperometría AC de azufre elemental (5 mM) disuelto en DMSO (a) y CH_3CN (b) sobre electrodo de carbon víitreo modificado con PEDOT en presencia de diferentes electrolitos: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. Incremento potencial 5 mV, amplitud 5 mV, frecuencia 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 segundos a 0,5 V.....42
Figura 5-5. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ de la (a,c) primera y (b,d) segunda reacción de reducción de azufre elemental en (a,b) DMSO y (c,d) CH_3CN usando [Bmim] [OTf] (círculos rojos), [Bmim] [BF_4] (círculos rojos) y $TBAPF_6$ (círculos azules). Electrodo de trabajo: carbón vítreo modificado con una película de PEDOT, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.....44
Figura 5-6. Voltamperograma cíclico de azufre elemental sobre el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT en [Bmim][BF_4] (a) y (b) [Bmim][OTf]. Se presenta los primeros ciclos primer ciclo (línea negra) y vigésimo ciclo (línea rosada). Se presenta el voltamperograma de PEDOT en ausencia de azufre en solución (línea gris punteada). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1} 47

Figura 5-7. Voltamperometría AC de azufre elemental (5 mM) disuelto en [Bmim][BF_4] (linea roja) y [Bmim][OTf] (línea negra) sobre electrodos de carbón vítreo modificado con PEDOT. Incremento potencial 5 mV, amplitud 5 mV, frecuencia 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 segundos a 0,5 V 48
Figura 5-8. Gráficos de Nyquist al potencial $E^{0'}$ correspondiente a la primera reacción de reducción de azufre elemental en (círculos rojos) [Bmim][BF_4] o en (círculos negros) [Bmim] [OTf]. Electrodo de trabajo: carbón vítreo modificado con una película de PEDOT, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto. 50
Figura 6-1. Voltamperogramas ciclicos de azufre elemental en estado sólido encapsulado en películas delgadas de PEDOT empleando diferentes electrolitos de soporte sobre electrodo de carbón vítreo. En DMSO (a) (b) y CH_3CN (c) (d). En negro voltamperograma obtenido con [Bmim][OTf], en rojo con [Bmim][BF_4] y en azul con $TBAPF_6$. Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}. (a)(c) ciclo 5, (b)(d) ciclo 15 53
Figura 6-2. Voltamperogramas cíclicos de azufre elemental en estado sólido encapsulado en películas delgadas de PEDOT en (a) [Bmim][BF_4] y (b) [Bmim][OTf] cuando se someten a un proceso de secado al vació (a) (b) y cuando no se realiza tratamiento de secado (c) (d). Se presentan los datos después de 10 ciclos hasta completar 50 ciclos. Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}..... 55
Figura 6-3. Voltamperometría AC de azufre encapsulado en láminas de PEDOT en [Bmim][BF_4] (linea roja) y [Bmim][OTf] (línea negra). Incremento potencial 5 mV, amplitud 5 mV, frecuencia 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 segundos a 0,5 V 57
Figura 6-4. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ durante la primera reacción de reducción de azufre elemental encapsulado en láminas de PEDOT en (círculos rojos) [Bmim][BF_4] y (círculos negros) [Bmim] [OTf]. Rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto. 58

Lista de tablas

Pág.

Tabla 3-1. Potenciales de los picos de oxidación y reducción de películas de PEDOT previamente sintetizadas sobre carbón vítreo en acetonitrilo, en diferentes electrolitos disueltos en DMSO o en CH_3CN. Los potenciales fueron determinados en el décimo ciclo. 19
Tabla 4-1. Potenciales de oxidación y reducción de los proceso redox del azufre elemental sobre electrodo de carbón vítreo empleando diferentes electrolitos de soporte en DMSO y CH_3CN. Los potenciales fueron determinados en el décimo ciclo..... 24
Tabla 4-2. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodo de carbón vítreo en DMSO y CH_3CN, empleado diferentes electrolitos de soporte. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC..... 26
Tabla 4-3. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 4-3 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto de la Figura 4-3a. 28
Tabla 4-4. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodo de carbón vítreo en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf], empleado diferentes electrolitos de soporte. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC..... 33
Tabla 4-5. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 4-6 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto de la Figura 4-3a. 34
Tabla 5-1. Potenciales de oxidación y reducción de los proceso redox del azufre elemental sobre electrodo de carbón vítreo modificado con una pelicula de PEDOT empleando diferentes electrolitos de soporte en DMSO y CH_3CN. Los potenciales fueron determinados en el decimo ciclo..... 39
Tabla 5-2. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT en DMSO y CH_3CN, empleado diferentes electrolitos de soporte. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC. 43
Tabla 5-3. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 5-5 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto de la Figura 4-3a. 45
Tabla 5-4. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodos de carbón vítreo modificado con una pelicula de PEDOT en [Bmim][BF_4] y

[Bmim][OTf]. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC. 47
Tabla 5-5. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT (GC-PEDOT) y carbón vítreo (GC) en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf]. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en la voltamperometría AC 49
Tabla 5-6. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 5-8 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto 51
Tabla 6-1. Potenciales formales de reducción del azufre elemental encapsulado en películas de PEDOT, empleado diferentes líquidos iónicos. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC. 56
Tabla 6-2. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 6-4 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto 59

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
°C	Grados Celsius	K	T (K) -273,15
$E^{0'}$	Potencial estándar	V	J / C
Fc/Fc^+	Ferroceno / Ferricinio		
i	Corriente	A	C / s
j	Densidad de corriente	A / m^2	
V	Voltios	V	J / C
Z_R	Impedancia real	Ω	
Z_i	Impedancia imaginaria	Ω	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
Ω	Resistencia eléctrica	Ω	V / A
µL	Microlitros	m^3	10^{-9} m^3

Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia

Abreviaturas

Abreviatura	Término
EDOT	3,4-etiléndioxitiofeno
PEDOT	Poli(3,4-etiléndioxitiofeno)
CH_3CN	Acetonitrilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
Li-S	Litio-Azufre

Introducción

El uso intensivo de los combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica y su uso en el transporte está relacionado con impactos negativos sobre el medio ambiente y en la calidad de vida [1,2]. El acceso a servicios que hagan uso de sistemas eficientes del uso de energía, de bajas emisiones de CO_2 y en lo posible renovables son el pilar de la transición energética que el mundo debe llevar a cabo en las próximas décadas para evitar que la temperatura de la tierra llegue a ser tan alta que ponga en riesgo la permanencia de la especie humana. [3].

La energía solar y eólica han surgido como alternativas en la actual transición energética, sin embargo, la implementación de estas fuentes de energía deja de ser atractiva si no se cuenta con sistemas de almacenamiento que sean eficientes y económicos, que les permita competir con las fuentes tradicionales de energía que dominan el mercado energético, basadas en combustibles fósiles. El aumento en la demanda energética convierte a las baterías en componentes esenciales en el desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento de diferentes fuentes de energía. Las baterías de ion litio, son ampliamente usadas en diferentes dispositivos electrónicos, debido a su alta capacidad de almacenamiento de energía comparada con otros dispositivos de almacenamiento. Sin embargo, la tecnología actual en baterías de litio no ha logrado alcanzar los requerimientos de energía y potencia para aplicaciones importantes como la implementación de vehículos eléctricos con una eficiencia comparable con los motores de combustión interna [4]. Las baterías de litio-azufre (Li-S) tienen una alta capacidad energética teórica (2600 W h Kg^{-1}) [5] y han sido estudiadas en los últimos años, debido a las ventajas que presenta sobre las baterías convencionales de litio-cobalto, tales como el bajo costo de fabricación, la abundancia de las materias primas y la baja toxicidad [6]. Las actuales baterías que presentan los mejores rendimientos reportados usan fibras de carbono con azufre como cátodo y litio metálico como ánodo en un líquido orgánico como electrolito entre ellos. Sin embargo, el uso de este tipo de baterías ha estado limitado por el bajo ciclo de vida que presentan, producto de la baja conductividad del azufre (5×10^{-30} S cm^{-1}), la formación de polisulfuros durante el proceso de descarga y los cambios de volumen del electrodo durante el proceso de carga/descarga que conlleva a la degradación del catado [7]. La alta solubilidad de los polisulfuros y la baja reversibilidad electroquímica de sus reacciones redox limitan en gran medida el uso comercial de las baterías de Li-S. Para solucionar

estos problemas, diferentes materiales de soporte y electrocatalizadores han sido estudiados [8]. Se ha comprobado que el solvente, el electrolito de soporte y la naturaleza del cátodo tienen efectos directos en el mecanismo de reacción, la cinética y en las propiedades termodinámicas de las reacciones electroquímicas en el electrodo [9].

Para mejorar la eficiencia de las baterías de Li-S, el cátodo de azufre debe ser modificado con una matriz conductora que permita la reacción del azufre, que es no conductor, y la solubilidad de los polisulfuros en el electrolito debe ser la más baja posible. Actualmente se han propuesto el uso de polímeros conductores como el PEDOT (Poli 3,4-etilendioxitiofeno-poliestireno sulfonato) [10–12], el PMAT (poli m-aminotiofenol) [13] o el PANI (polianilina) [14,15]. Otro posible método para mejorar la capacidad y la estabilidad de los intermediarios es optimizar la composición de los electrolitos. En este sentido existen reportes del uso de líquidos iónicos [16,17] en el diseño de baterías recargables de litio-azufre que han presentado avances en la eficiencia debido a sus propiedades como la baja volatilidad, no son inflamables, tienen amplia ventana electroquímica y su estabilidad térmica es alta. Este comportamiento permite usarlos como electrolitos evitando así los principales problemas de estabilidad y medidas de seguridad relacionados con el uso de la mayoría de los solventes orgánicos como electrolitos. El primer reporte del uso de líquidos iónicos en baterías de Li-S data del año 2006 [18], siendo usados como aditivos en electrolitos disueltos en solventes orgánicos. Actualmente se han reportado más de cien estudios en los cuales se han empleado líquidos iónicos en el desarrollo de baterías de litio-azufre.

Las principales ventajas de usar líquidos iónicos en el desarrollo de baterías de Li-S son el resultado de la capacidad de ellos de modificar la solubilidad de los polisulfuros generados y al mismo tiempo mejorar la conductividad de las películas de polisulfuros. Actualmente se han propuesto cerca de mil posibles líquidos iónicos para su uso como electrolitos [19]. Las propiedades de estos compuestos están determinadas por la capacidad de solubilización, viscosidad, polaridad y la naturaleza química del anión y el catión usados para la síntesis del líquido iónico. En la literatura el anión más ampliamente usado en los líquidos iónicos con aplicaciones en baterías de litio-azufre es el TFSI (bis-trifluorometano sulfonimida) y como catión generalmente se usa los compuestos derivados del imidazol y pirrol. Algunos ejemplos específicos son: $Bmin^+$ (1-butil-3metilimidazolio) $Emin^+$ (1-etil-3-metilimidazolio) y PYR14 (1-butil-1-metilpirrolidinio) [20,21].

A pesar del creciente interés en el uso del azufre como material para cátodos y el uso de polímeros conductores como electrocatalizadores para fabricar baterías, aun hace falta estudios fundamentales sobre las propiedades electrocatalíticas de los polímeros conductores frente las reacciones redox del azufre. Usualmente, se asume que los polímeros conductores actúan como una matriz conductora que mejoran la cinética de transferencia de carga y evitan en cierta medida la disolución y perdida de los polisulfuros del cátodo [22], sin embargo, no se ha investigado si el PEDOT actúa como electrocatalizador para las reacciones redox del azufre elemental.

Varios grupos de investigación han estudiado metodologías para encapsular el azufre en el cátodo [23–25] y se ha podido comprobar que algunos líquidos iónicos, ya sea como electrolitos disueltos en solventes orgánicos o como solventes puros, pueden mejorar el desempeño de las baterías Li-S [26,27]. Sin embargo, no existen estudios electroquímicos detallados, sistemáticos y reproducibles que permitan determinar el efecto de los solventes, electrolitos, y la naturaleza del electrocatalizador en los mecanismos de reacción y en el potencial formal redox ($E^{0'}$) de las reacciones redox del azufre elemental.

Este trabajo de investigación estudia el desempeño de [Bmim][BF_4], [Bmim][OTf] y $TBAPF_6$ como electrolitos y el uso de PEDOT como electrocatalizador durante la reducción del azufre elemental en solventes orgánicos (DMSO y CH_3CN) y en líquidos iónicos puros. Finalmente, se estudia la capacidad de retención de las especies de azufre inmovilizadas entre películas delgadas de PEDOT bajo varios ciclos de reducción en solventes orgánicas y líquidos iónicos puros.

1. Capítulo 1: Reducción del azufre elemental

La reducción electroquímica del azufre en solventes orgánicos ha sido estudiada ampliamente por diferentes autores en los últimos 30 años [28–32]. En general la reducción del azufre (S_8) se lleva a cabo mediante diferentes reacciones de transferencia de carga de uno o dos electrones que involucran el rompimiento de enlaces S-S [33]. Asumiendo una conversión completa, la reducción del S_8 puede expresarse como una reducción de 16 electrones de acuerdo con la siguiente expresión:

$$S_8^0 + 16e^- \rightarrow 8S^{2-} \ (1)$$

Sin embargo, esta reacción electroquímica es un proceso de múltiples pasos que pueden involucrar la generación de polisulfuros de diferente longitud de cadena, por ejemplo: S_8^{2-}, S_4^{2-}y S_2^{2-}. Estudios de voltamperometría cíclica han permitido identificar algunos de estos polisulfuros cuando se acopla a técnicas analíticas como UV, IR o RAMAN.

La reducción electroquímica del azufre fue inicialmente estudiada en DMSO en el trabajo de Merrit y Sawyer en 1970 [34]. Durante sus primeras interpretaciones al emplear un electrodo de trabajo de oro los autores afirmaron que el S_8 se reduce al anión radical $S_8^{\bullet-}$. En 1972, Bonnaterre [35] afirmó que el S_8 es reducido mediante un proceso de dos electrones. Esta interpretación fue confirmada en 1985 por Baranski [36] al usar microelectrodos de carbón vítreo. El estudio por voltamperometría cíclica y espectroscopia UV realizado por Martin *et al* [37] demostró que la reducción de azufre en DMSO y sobre electrodos de trabajo de oro consiste en una reducción irreversible inicial de dos electrones del S_8 en la cual se genera la especie S_8^{2-} y posteriormente un segundo proceso de reducción reversible de dos electrones para generar la especie S_4^{2-}. Adicionalmente, los resultados obtenidos por espectroscopia UV brindaron fuertes evidencias sobre reacciones de dismutación que podrían presentar los polisulfuros generados.

Estudios de la reducción electroquímica del azufre en N,N-dimetilformamida (DMF) sobre electrodos de platino han mostrado que la primera reducción del S_8 presenta un mecanismo ECE (que involucra una reacción química entre dos etapas de transferencia de carga.) con una reacción química reversible que está relacionada con la apertura del anillo S_8 [38]. Los experimentos espectroscópicos [31,39] han demostrado que los polisulfuros S_6^{2-} y $S_3^{\bullet-}$ son producidos durante el primer proceso de reducción. Estos polisulfuros son formados debido a las reacciones de dismutación y fragmentación de la especie S_8^{2-}. Adicionalmente, se encontró que la especie $S_4^{\bullet-}$ se encuentra presente en baja proporción. El trabajo realizado por Gaillard [40] demostró que las especies $S_3^{\bullet-}$ y $S_4^{\bullet-}$ son las únicas que pueden ser reducidas y que la reducción de estas especies corresponde al segundo proceso de reducción del azufre. Por otro lado, estudios de voltamperometría cíclica a diferentes temperaturas en DMF [41] mostraron que es posible modificar la velocidad a la cual suceden las reacciones de dismutación y fragmentación de los polisulfuros con la temperatura.

El trabajo de Yongju *et al* [9] presenta una investigación extensa relacionada con el efecto de varios solventes orgánicos en la reducción electroquímica del azufre. En general, se reporta que la forma de los picos y el grado de desplazamiento de los potenciales de los picos en función de la velocidad de barrido depende en gran medida del solvente orgánico y del electrolito soporte empleado. Los autores clasificaron la forma de los voltamperogramas en tres tipos. El tipo I, en donde se presentan dos procesos de trasferencia de carga heterogéneos quasireversibles, como ocurre al usar solventes como dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMac) y dimetilsulfoxido (DMSO) empleando triflato de litio como electrolito soporte. Tipo II, cuando el segundo proceso de trasferencia de carga heterogeneo es irreversible, que ocurre en solventes como 1,2-dimetoxietano (DME), diglima (DG) y acetonitrilo (CH_3CN) empleando triflato de litio como electrolito soporte. Tipo III, cuando se observan dos procesos de trasferencia de carga heterogéneos reversibles, como se observa al emplear DMF y $TEABF_4$ como electrolito soporte. Adicionalmente los autores mediante simulaciones digitales encontraron que la primera reacción del azufre se ajusta mejor a un mecanismo de transferencia sucesiva de un electrón (2 x $1e^-$) sobre los electrodos de carbón vítreo y platino. Finalmente, se reporta que existen grandes diferencias en las constantes estándar de velocidad de los dos procesos redox y que estos valores son

mayores al emplear carbón vítreo como electrodo de trabajo, probablemente debido a la alta afinidad que tiene el azufre con este material.

La reducción del azufre en líquidos iónicos puros basados en 1-butil-3-metil-imidazolio [Bmim] fue estudiada por Manan *et al* [42]. Los voltamperogramas de la reducción del S_8 presentan dos picos de reducción y un pico de oxidación, fenómeno característico de solventes orgánicos como CH_3CN, DG y DME. Al variar el catión del líquido iónico se presenta un desplazamiento de los potenciales de los picos que según los autores está relacionado con la capacidad de los líquidos iónicos de solvatar las diferentes especies de polisulfuros. Los resultados obtenidos al emplear espectroscopia UV *in situ*, demuestran que los principales productos generados son las especies S_6^{2-} y S_4^{2-}. El primer proceso de reducción es asignado a la reducción de S_8 a S_8^{2-}, especie que sufre reacciones de dismutación para formar S_6^{2-}, mientras que el segundo proceso de reducción es asignado principalmente a la reducción de S_6^{2-} a S_4^{2-}. Finalmente se observó que la reversibilidad del primer proceso electroquímico depende del material del electrodo de trabajo empleado. La diferencia entre el potencial de los picos aumenta en el orden Au < GC < Pt, estas observaciones están de acuerdo con estudios previos en medios orgánicos. Por ejemplo, Jung *et al* [9] reportaron que la primera reducción del azufre se presenta a potenciales más negativos al emplear electrodos de trabajo de platino que cuando se usa carbón vítreo y que la separación entre los picos era mayor con platino.

De acuerdo con lo anterior, es claro que varios mecanismos de reacción han sido propuestos para la reducción electroquímica del S_8 a lo largo de los últimos años, sin embargo, se debe tener en cuenta que los mecanismos de reacción y la reversibilidad dependen de la polaridad del solvente, del electrolito soporte, de la naturaleza del electrodo y de la concentración de agua en los solventes orgánicos [9,42]. Usualmente, la primera señal de reducción está relacionada con la siguiente secuencia de reacciones [42]:

$$S_8 + 2e^- \rightarrow S_8^{2-} \qquad (2)$$

$$4S_8^{2-} \rightarrow 4S_6^{2-} + S_8 \qquad (3)$$

$$S_6^{2-} \rightarrow 2S_3^{\bullet -} \qquad (4)$$

$$2S_8^{2-} \rightarrow 2S_4^{2-} + S_8 \qquad (5)$$

$$S_8^{2-} + S_6^{2-} \rightarrow 2S_3^{2-} + S_8 \qquad (6)$$

Por otro lado, la segunda señal de reducción se asocia a las siguientes reacciones:

$$S_8^{2-} + 2e^- \rightarrow S_8^{4-} \qquad (7)$$

$$S_8^{4-} \rightarrow 2S_4^{2-} \qquad (8)$$

$$S_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_3^{2-} \qquad (9)$$

La reacción 9 es la más probable que suceda. Por otro, lado es posible que las siguientes reacciones también ocurran:

$$S_3^{\bullet-} + e^- \rightarrow S_3^{2-} \qquad (10)$$

$$S_3^{2-} + S_6^{2-} \rightarrow 3S_4^{2-} \qquad (11)$$

$$3S_8^{4-} \rightarrow 2S_6^{2-} + 4S_3^{2-} \qquad (12)$$

La especie $S_3^{\bullet-}$ es uno de los principales intermediarios (ecuaciones 4 y 10) y es altamente estabilizada en DMSO [43]. La estabilidad de la especie trisulfuro depende de las propiedades del solvente. Específicamente para DMSO y CH_3CN no existen diferencias significativas en la polaridad y los valores de la constante dieléctrica, sin embargo, existe una diferencia en el número donor (58 KJ mol^{-1} y 125 kJ mol^{-1} para CH_3CN y DMSO respectivamente). De acuerdo con Zou [43], los solventes con un número donor bajo tienden a estabilizar las especies S_4^{2-} generadas en la ecuación 5, y posteriormente estas especies pueden formar fases sólidas que no son activas electroquímicamente, a través de la siguiente reducción:

$$S_4^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2^{2-} \quad (12)$$

2. Capítulo 2: Métodos experimentales e instrumentación

La electroquímica es una disciplina que se encuentra muy ligada con la ciencia de superficies y en la cual se debe garantizar reproducibilidad en cada uno de los ensayos experimentales. La no reproducibilidad en las mediciones electroquímicas se debe a muchos factores, entre ellos, la inadecuada limpieza de los electrodos que no permite obtener superficies reproducibles, el lavado deficiente del material empleado para la experimentación, el porcentaje de humedad de los electrolitos utilizados, la pureza de los reactivos y solventes y el inadecuado control de la composición de la atmosfera en contacto con la celda electroquímica. Es por esto que se emplea agua desionizada o solventes secos y ultrapuros grado HPLC, reactivos químicos libres de agentes ajenos a su naturaleza y finalmente se trabaja con una atmosfera inerte durante los experimentos electroquímicos.

A continuación, se detallan los métodos y reactivos empleados en este trabajo de investigación.

2.1 Instrumentación y reactivos

El electrodo de trabajo empleado es de carbón vítreo con un área de 5,47 mm^2, este valor fue determinado empleando cronoamperometría en el sistema ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc^+) usando la ecuación de Cottrell. Se usó el electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar. En los experimentos con líquidos iónicos puros se empleó como electrodo de referencia un alambre de plata y posteriormente los potenciales fueron corregidos con respecto al par redox (Fc/Fc^+). La limpieza del electrodo de carbón vítreo se realizó en una disolución de hidróxido de potasio (KOH) 0,1 M (Merck). Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo bajo atmosfera de nitrógeno (N_2, CRYOGAS, 99.999% pureza). Durante los experimentos se usó como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($TBAPF_6$) (sigma-Aldrich) y los líquidos iónicos 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ([Bmim][BF_4])

(Sigma-Aldrich) y 1-Butil-3-metilimidazolio triflato ([Bmim][OTf]) (Sigma-Aldrich) en una concentración de 0,1 M en todos los casos.

Debido a que los procesos redox del azufre elemental involucran no solo procesos de transferencia de carga sino procesos de adsorción y la presencia de reacciones químicas en el solvente, se han empleado varias técnicas electroquímicas que permiten evaluar diferentes parámetros del sistema electroquímico. Las técnicas empleadas son: voltamperometría cíclica (brinda información sobre la cinética de los procesos electroquímicos y la evolución del sistema en función del tiempo), voltamperometría AC (proporciona información sobre la reversibilidad de los procesos electroquímicos y permite estudiar procesos reversibles en presencia de procesos irreversibles que se den a los mismos potenciales) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (permite obtener los valores de los diferentes elementos del circuito equivalente del sistema electroquímico, obtenido así valores para la resistencia de la solución, resistencia asociada a los procesos de transferencia de carga, capacitancias, etc.) En este sentido, las medidas electroquímicas se realizaron usando dos potenciostatos. Las voltamperometrías cíclicas se tomaron con un potenciostato μ-Autolab empleado un parámetro alfa de 1 (que es específico de este potenciostatato), y las técnicas AC se tomaron empleando un potenciostato CHI650E.

La síntesis de PEDOT se realizó en una disolución de acetonitrilo (CH_3CN) y el estudio de las propiedades catalíticas frente a la reducción de azufre elemental en solución se llevó a cabo en dimetilsulfoxido (DMSO) y acetonitrilo (CH_3CN) que contenían azufre en solución con una concentración de 5,0 mM. Adicionalmente se estudiaron los procesos redox de azufre elemental encapsulado en películas de PEDOT inmovilizadas sobre el electrodo de carbón vítreo y utilizando como solventes DMSO, CH_3CN y líquidos iónicos puros. Se usó una disolución de azufre elemental en dicloroetano (Merk) para hacer el procedimiento de inmovilización de las partículas de S_8 sobre el PEDOT (“drop casting”). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente (18 ± 2°C). Los potenciales medidos en medio orgánico son reportados vs Ag/AgCl y en el caso de líquidos iónicos puros se reportan con respecto a (Fc/Fc^+). El electrodo de Ag/AgCl se aisló del compartimiento donde se encontraba el electrodo de trabajo mediante un capilar de Luggin. El electrodo de referencia fue conectado en paralelo con un alambre de platino que a su vez estaba conectado en serie con un capacitor de 22,25 μF con el objetivo de reducir la impedancia

entre el electrodo de referencia y el de trabajo, lo que permite que el potenciostato controle mejor el potencial del electrodo de trabajo y reduzca el ruido [44].

En el caso de los estudios con líquidos iónicos puros, estos fueron sometidos a un proceso de secado empleando un sistema de destilación al vacío durante una hora a temperatura ambiente, con el fin de disminuir la concentración de agua.

Se emplearon soluciones saturadas de azufre para los estudios del azufre disuelto en líquidos iónicos debido a su baja solubilidad. Estas soluciones se prepararon al agregar 4 mg de azufre en 2 mL de [Bmim][BF_4] o [Bmim][OTf]. Estas soluciones se sometieron a ultrasonido por una hora para asegurar su solubilidad e inmediatamente fueron usadas.

2.2 Celda electroquímica

Figura 2.1 Celda electroquímica usada para el estudio de las reacciones redox del S_8.

Se utilizó una celda clásica de dos compartimientos construida en material de vidrio pyrex. La celda electroquímica se lavó durante 42 horas en una disolución de permanganato de potasio ($KMnO_4$) 0,1 M con ácido perclórico ($HClO_4$) 0,1 M. Luego, se sacó el material de la disolución de permanganato y se enjuagó con una disolución de peróxido de hidrógeno

(H_2O_2, 20 ml de disolución al 50% en 1200 ml de agua desionizada) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 M con el fin de retirar las especies de dióxido manganeso remanentes en la superficie del material. Finalmente, el material de vidrio se lava tres veces con agua desionizada (> 18 MΩ cm) en ebullición.

2.3 Síntesis de PEDOT

La síntesis del PEDOT se realizó siguiendo el método reportado por Suarez *et al* [45]. Los electrodos de carbón vítreo se colocaron en contacto con una disolución de EDOT en CH_3CN utilizando como electrolito de soporte $TBAPF_6$, [Bmim][BF_4] ó [Bmim][OTf] en una concentración de 0,10 M en todos los casos. Se empleó una concentración de EDOT de 10 mM en solución. La síntesis se llevó a cabo aplicando una corriente de 1,32 X 10^{-3} A cm^{-2}, durante 10 segundos. Se ha reportado que la electropolimerización de polímeros conductores en presencia de agua produce películas con una baja conductividad, debido a que las moléculas de agua pueden reaccionar con el catión radical inhibiendo la polimerización [46,47]. Para evitar este inconveniente, las películas de polímero fueron sintetizadas en presencia de tamiz molecular en forma de perlas ~ 3 mm (20 g por cada 50 mL) y antes de cada polimerización el electrodo de carbón vítreo fue ciclado veinte veces entre -1,5 V y 0,2 V vs Ag/AgCl en la solución usada para el electro síntesis. Este tratamiento disminuye la cantidad de agua absorbida sobre el electrodo de trabajo. Es importante aclarar que el potencial de 0,2 V se encuentra muy por debajo del potencial necesario para la oxidación del monómero que es mayor a 1 V.

Para los estudios en donde el azufre esta encapsulado en películas de PEDOT sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, se sintetizó durante 3 segundos una primera película de polímero y sobre esta, se colocaron 10 µL de una solución saturada de azufre en dicloroetano, al evaporarse el solvente se forman microcristales de azufre que quedan fijados sobre el electrodo modificado. Este proceso se repite hasta obtener 4 capas de polímero y 3 de azufre teniendo la precaución que al final del proceso se termina con una capa de polímero sintetizada por 10 segundos.

2.4 Electrodo de carbón vitreo

Debido a las propiedades físicas y químicas del carbón vítreo, este se ha convertido en uno de los electrodos más ampliamente usados en electroquímica. Este material exhibe

una alta estabilidad química en un amplio rango de potencial y es relativamente inerte químicamente, además se ha encontrado que presenta tamaños de poros muy pequeños y baja permeabilidad a gases y líquidos [48]. En general es un electrodo que presenta una amplia ventana de potencial. Sin embargo, su principal desventaja está en que este tipo de superficies carbonosas tienden a adsorber impurezas que conllevan a cambios en las estructuras y composición de la superficie y cambios en las propiedades electroquímicas. Un método efectivo para la limpieza de este tipo de electrodos es el tratamiento térmico. Sin embargo, se ha observado que exposiciones por un largo periodo de tiempo a temperaturas altas puede causar una modificación de los átomos y moléculas en las superficies, provocando que los poros aumenten de tamaño y profundidad [49]. Actualmente se han propuesto otros métodos de limpieza que evitan la modificación drástica de la superficie del electrodo, entre ellos se tiene el pretratamiento por pulido [49], pretratamiento empleando ultrasonido [50], el pretratamiento electroquímico [51–53], irradiación con láser [54], y el pretratamiento fotocatalítico [52].

2.5 Limpieza del electrodo de carbón vitreo

El electrodo de carbón vítreo se limpió mecánicamente por abrasión usando γ-alúmina con un tamaño de partícula de 3 µm durante cinco minutos y posteriormente se sometió a irradiación con ultrasonido por tres minutos con el fin de eliminar la γ-alúmina adherida sobre él electrodo. Este procedimiento se repitió al menos tres veces. Posteriormente, se hizo la limpieza electroquímica del electrodo de carbón vítreo en una solución de hidróxido de potasio. Se usa un medio básico debido a que este electrodo adsorbe fuertemente compuestos orgánicos sobre su superficie y estos pueden ser oxidados fácilmente en medios básicos. Se realizaron 20 voltamperogramas cíclicos desde – 2,6 V a 2,1 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 0,1 V s^{-1}. Finalmente, empleando la técnica de cronoamperometría, se realizó un salto de potencial en la misma disolución desde el potencial de circuito abierto hasta 2,0 V por 30 segundos con el fin de activar la superficie mediante la formación de grupos funcionales oxigenados, particularmente grupos carboxílicos que son electrocatalíticos para muchas reacciones de transferencia de carga.

En la **Figura 2-1** se presentan los voltamperogramas para el electrodo de carbón vítreo en medio alcalino durante el proceso de limpieza. Es claro que las corrientes en general

aumentan en función del ciclo del barrido, lo que significa que el electrodo es más activo frente a la oxidación y reducción del agua. Este fenómeno está relacionado con la activación de la superficie del electrodo debido a la generación de grupos funcionales ricos en oxígeno (-COOH, -OH) que facilitan la transferencia de carga [55]. Se puede observar que existe una zona de potencial en donde no se presentan corrientes farádicas significativas (entre -1,8 V y 1,4 V) y en donde el electrodo presenta un comportamiento idealmente polarizable.

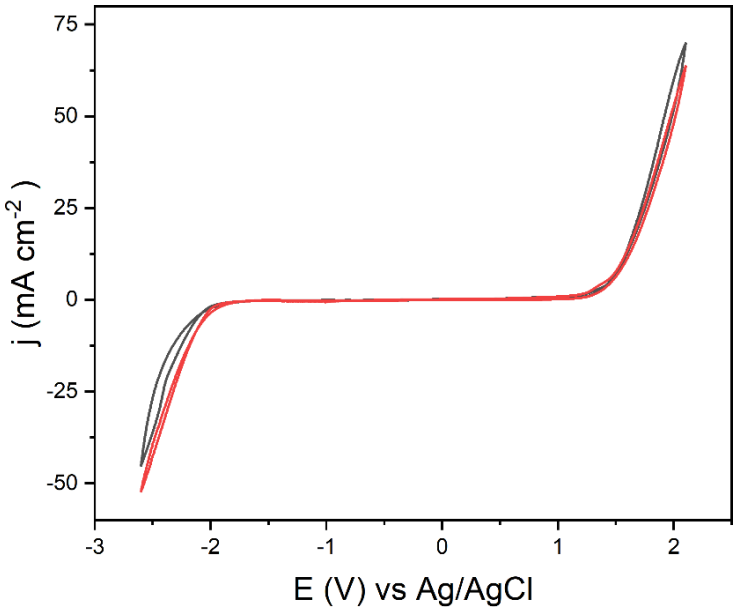

Figura 2.2 Voltamperograma cíclico durante el proceso de limpieza electroquímica del electrodo de carbón vítreo: primer ciclo (línea roja), duodécimo ciclo (línea negra). Velocidad de barrido 0,1 V s^{-1}.

3. Capítulo 3: Síntesis de PEDOT sobre electrodos de carbón vítreo

3.1 Síntesis galvanostática de PEDOT

En la **Figura 3-1**, se presenta la síntesis galvanostática de PEDOT sobre el electrodo de carbón vítreo en acetonitrilo empleando diferentes electrolitos de soporte. Inicialmente se observa que los potenciales alcanzados para llevar a cabo la síntesis dependen del electrolito soporte empleado. Con $TBAPF_6$ se obtiene el potencial más positivo (~ 1,35 V) mientras que con los líquidos iónicos [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] el potencial es menor (~ 1,30 V), esta diferencia se puede deber principalmente a una menor resistencia de la película de PEDOT en la dirección perpendicular al electrodo de trabajo en los líquidos iónicos. Adicionalmente se observa que al emplear $TBAPF_6$ el potencial aumenta y alcanza un máximo durante los primeros 1,5 segundos y posteriormente este disminuye. Este comportamiento es característico de procesos de nucleación 3D, donde un sobrepotencial es necesario para formar los primeros núcleos del polímero y una vez estos se han formado la síntesis posterior es más favorable, por lo que el potencial disminuye. Este fenómeno también se observa al emplear [Bmim][OTf] como electrolito y en menor medida con [Bmim][BF_4]. Por otro lado, se encontró que el tiempo necesario para alcanzar el potencial de síntesis es menor al emplear los líquidos iónicos, esto significa que la energía de activación para llevar a cabo la síntesis del PEDOT es menor. Este fenómeno es consistente con los estudios realizados por Sandoval *et al* [56], en donde se reportó que la síntesis del PEDOT es más favorable y que la energía de activación para los procesos de oxidación y reducción del polímero es baja al emplear líquidos iónicos.

En general se puede establecer que el electrolito de soporte empleado modifica los procesos de nucleación del polímero y las energías necesarias para formar los primeros núcleos, siendo menor al emplear los líquidos iónicos.

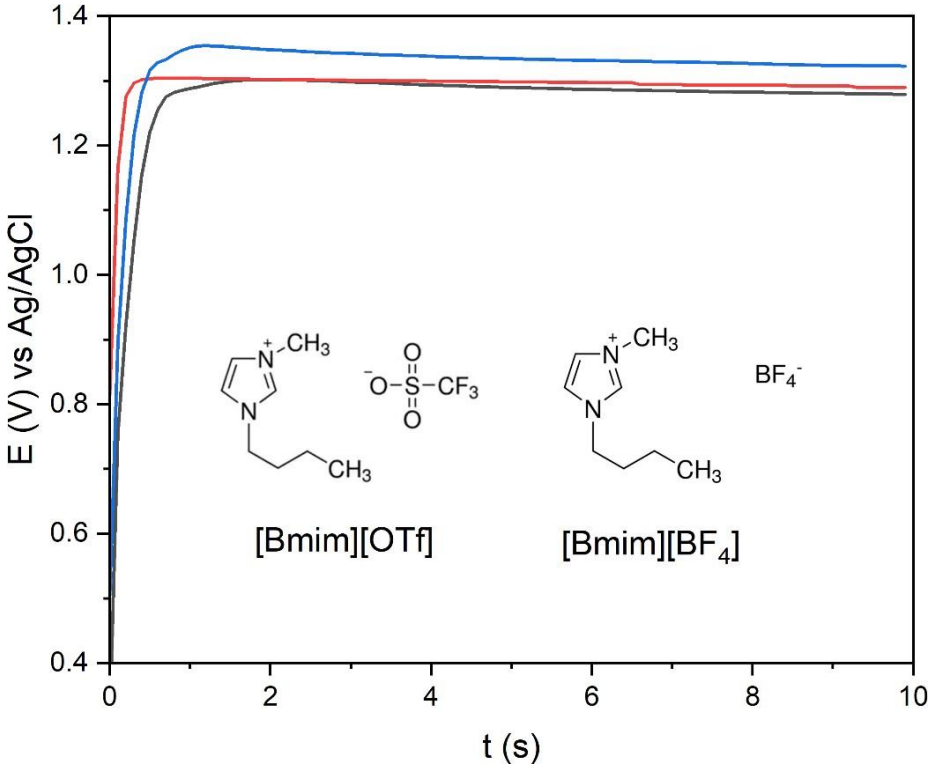

Figura 3-1. Cronopotenciometria durante la síntesis galvanostática de PEDOT en acetonitrilo empleando diferentes electrolitos de soporte. En negro [Bmim][OTf], en rojo [Bmim][BF_4] y en azul $TBAPF_6$. La corriente aplicada fue de 7,21 X 10^{-5} A durante 10 segundos. En el interior se presentan las estructuras químicas de los líquidos iónicos empleados.

3.2 Comportamiento electroquímico de películas de PEDOT en solventes organicos

La **Figura 3-2** muestra los voltamperogramas cíclicos de películas de PEDOT, previamente sintetizadas sobre carbón vítreo en acetonitrilo, en diferentes electrolitos disueltos en DMSO o en CH_3CN.

Se observa que el solvente tiene una influencia marcada en las propiedades electroquímicas de las películas de PEDOT. En DMSO los picos de oxidación y reducción son más pronunciados y para el caso de CH_3CN las corrientes obtenidas son menores. Esto quiere decir que el PEDOT en DMSO es capaz de formar más polarones por unidad polimérica que en CH_3CN.

Existen varios reportes que prueban que la conductividad de películas de PEDOT:PSS es más alta después de un tratamiento con DMSO que la observada en contacto con CH_3CN [57–60]. La explicación más aceptada para este fenómeno se basa en que en presencia de DMSO el PEDOT se organiza en una forma más compacta, lo que reduce la resistencia ocasionada por el transporte de carga entre cadena y cadena de polímero (o en otras palabras hace más eficiente el tunelamiento de electrones porque disminuye las barreras de energía potencial).

Tanto en DMSO como en acetonitrilo las películas de PEDOT sintetizadas en presencia de $TBAPF_6$ presentan las menores capacitancias (menores corrientes AC) cuando el polímero esta oxidado (Figuras 3-2c y 3-2d). Por otro lado, en presencia de [Bmim][OTf] los picos de oxidación y reducción del polímero son más altos y agudos. Estos hechos indican que en presencia de [Bmim][[OTf] la población de polarones es más alta en estado oxidado.

A potenciales negativos (E≈ -1,35 V) en DMSO se presenta un pico catódico que está relacionado con el proceso de dopado n del polímero. Se observa que al emplear los electrolitos $TBAPF_6$ y [Bmim][BF_4] se presenta el pico catódico asociado al dopado n mientras que con el líquido iónico [Bmim][OTf] no se presentan corrientes catódicas en el rango de potencial.

Al estudiar la Figura 3-2b, correspondiente a los datos en CH_3CN, se observa que los potenciales de reducción y oxidación del polímero se presentan a potenciales más negativos comparados con los obtenidos en DMSO (Tabla 3-1). Teniendo en cuenta que la síntesis del PEDOT en todos los casos se lleva a cabo en CH_3CN, se asume que la longitud de las cadenas de PEDOT tienen el mismo tamaño, por lo que la variación de los potenciales de oxido-reducción se debe principalmente a la naturaleza del solvente que genera ambientes químicos diferentes. La capacidad de estabilizar el polímero depende de las propiedades del solvente como la polaridad, la constante dieléctrica y el número donor. Este último es una medida cuantitativa de la capacidad de las moléculas de donar carga [61]. Para el DMSO y el CH_3CN la diferencia entre los valores de polaridad y constante dieléctrica no son significativas, sin embargo, difieren en el número donor (58 kJ/mol y 125 kJ/mol para CH_3CN y DMSO respectivamente). Esto quiere decir que el DMSO tiende a comportarse como una base de Lewis por tanto puede estabilizar más los cationes que compensan la carga durante la reducción del polímero.

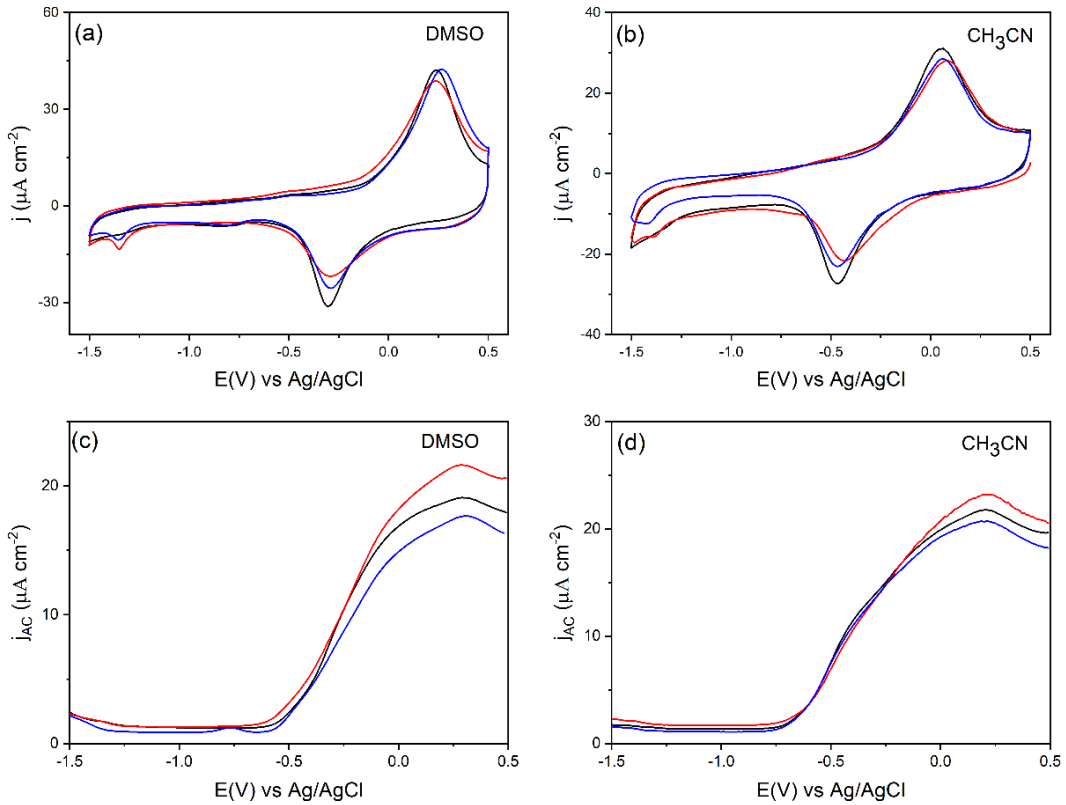

Figura 3-2. Caracterización de las películas de PEDOT en diferentes solventes ((a) (c) DMSO y (b) (d) CH_3CN) empleando diferentes electrolitos soporte: (línea a negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. (a) y (b) Voltamperometrías cíclicas de las películas de PEDOT, velocidad de barrido 20 mV s^{-1}, en todos los casos se presenta el quinto ciclo. (c) y (d) Voltamperometrías AC de las películas de PEDOT, el incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz.

En CH_3CN y en presencia de los LIs se observa que a potenciales negativos no hay picos catódicos debido al dopado n del polímero conductor, lo que sugiere que se necesita de un sobre potencial para llevar a cabo este proceso de dopado. Por otro lado, al emplear los líquidos iónicos [Bmim][OTf] y [Bmim][BF_4] como electrolito de soporte en CH_3CN a potenciales negativos se presenta una inclinación pronunciada de la corriente, lo que sugiere un aumento en la resistencia. Se cree que este fenómeno se debe al hecho de que hay un menor grado de interacciones acido-base entre el PEDOT y el CH_3CN, lo que disminuye su conductividad (ya que dificulta la conducción iónica y por efecto tunel) y por lo tanto aumenta su resistencia.

Finalmente, en las Figuras 3-2c y 3-2d se presentan los voltamperogramas AC de las peliculas de PEDOT en CH_3CN y DMSO. Es general, se puede observar que las corrientes

AC son mayores en CH_3CN, hecho que está relacionado con una mayor capacitancia del polímero en este solvente. Esto sugiere que la estructura tridimensional del PEDOT es diferente en cada solvente, probablemente en DMSO el polímero se encuentre más compacto y en CH_3CN este presenta una estructura más porosa y rugosa de mayor área efectiva.

Tabla 3-1. Potenciales de los picos de oxidación y reducción de películas de PEDOT previamente sintetizadas sobre carbón vítreo en acetonitrilo, en diferentes electrolitos disueltos en DMSO o en CH_3CN. Los potenciales fueron determinados en el décimo ciclo.

	E(V) vs Ag/AgCl					
	DMSO			CH_3CN		
Electrolito de soporte	Ox	Red	ΔE_p	Ox	Red	ΔE_p
$TBAPF_6$	0,267	-0,292	0,559	0,062	-0,466	0,528
[Bmim][BF_4]	0,237	-0,294	0,531	0,083	-0,431	0,514
[Bmim][OTf]	0,239	-0,304	0,543	0,063	-0,468	0,531

3.3 Comportamiento electroquímico de películas de PEDOT en líquidos iónicos puros

La Figura 3-3 muestra los voltamperogramas cíclicos de películas de PEDOT, previamente sintetizadas sobre carbón vítreo en acetonitrilo, en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf].

En la Figura 3-3a, se observa que los líquidos iónicos tienen un efecto marcado en las señales electroquímicas del PEDOT. En general se observa que hay una mayor contribución de corrientes capacitivas, mientras que en los solventes orgánicos hay una mayor contribución de corrientes farádicas, lo que indica que la organización de PEDOT es más compacta en los líquidos iónicos. Este fenómeno está relacionado con las propiedades químicas de los líquidos iónicos. Específicamente el número donor para [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] es menor a 20 kJ/mol [62]. Este último valor es mucho menor que los reportados para DMSO y CH_3CN. Esto significa que [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] no estabilizan eficientemente los polarones formados al oxidar el PEDOT.

En [Bmim][BF_4] los picos de oxidación y reducción se encuentran desplazados a potenciales más positivos en comparación a cuando se usa [Bmim][OTf], lo que significa que en este líquido iónico los potenciales formales de reducción son más altos. Por otro lado, se observa un pico anódico adicional a potenciales más positivos cuando se emplea [Bmim][BF_4] que puede estar asociado a la formación del bipolarón en el PEDOT (Ox_{b-p}) o

a un posible cambio en la estructura del polímero que lleve a cambios en su capacitancia. Este hecho sugiere que el [Bmim][BF_4] es capaz de desplazar el potencial al cual se forman los bipolarones hacia potenciales más positivos debido a la alta energía que se necesita para su formación en un medio poco polarizable.

La Figura 3-3 muestra que al emplear [Bmim][OTf] se observan una gran cantidad de hombros o puntos de inflexión en los voltamperogramas, especialmente en el barrido anódico. Particularmente el dopado n se observa bien definido en [Bmim][OTf] (Red_{d-n}) y en [Bmim][BF_4] no se observa claramente. La oxidación del polímero dopado negativamente se presenta a potenciales cercanos a -1,2 V (Ox_{d-n}). La Figura 3-3b muestra que hay dos puntos de inflexión bien definidos cuyas alturas son similares, lo que posiblemente puede estar relacionado con las transiciones del estado reducido al estado polarónico y de este último al estado bipolarónico.

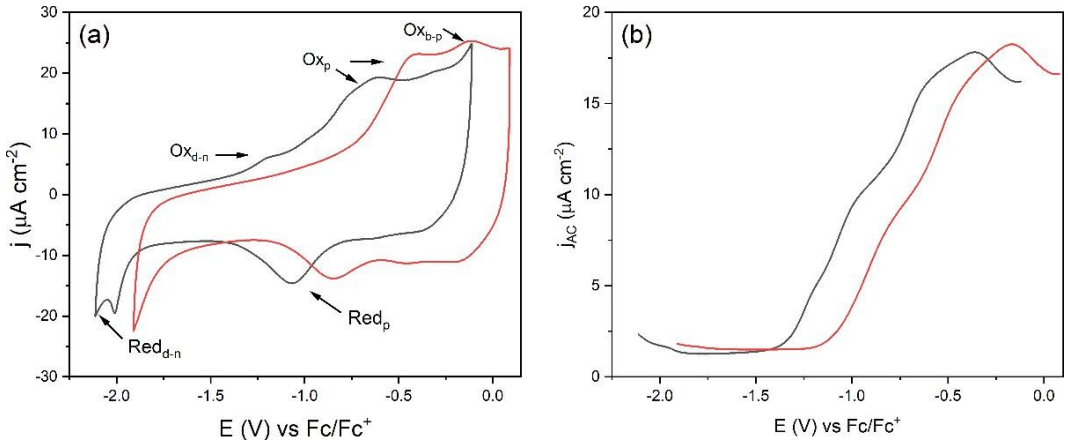

Figura 3-3. Caracterización de las películas de PEDOT en líquidos iónicos (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF4]. (a) Voltamperometría cíclicas de las películas de PEDOT, velocidad de barrido 20 mV s^{-1}, en todos los casos se presenta el quinto ciclo. (b) Voltamperometrías AC de las películas de PEDOT, el incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz.

Al estudiar la Figura 3-3b, se puede determinar que las corrientes capacitivas del PEDOT son iguales en [Bmim][OTf] y [Bmim][BF_4], lo que sugiere que en estos líquidos iónicos la estructura y morfología del polímero no varían significativamente. Sin embargo, los líquidos iónicos si generan ambientes químicos diferentes que pueden cambiar las energías necesarias para su oxidación a la forma de bipolares o su reducción al dopado n.

4. Capítulo 4: Procesos redox del azufre elemental sobre electrodos de carbón vítreo

4.1 Estudio en solventes orgánicos

4.1.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica

La Figura 4-1, muestra los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la reducción de azufre elemental disuelto en DMSO y CH_3CN cuando se utiliza el electrodo de carbón vítreo limpio como electrodo de trabajo. Las Figuras 4-1a y 4-1b presentan los voltamperogramas obtenidos en DMSO correspondientes al primer y decimo ciclo respectivamente. Durante el primer ciclo se observa que la primera reducción del S_8 (Red_1) se presenta a potenciales más positivos cuando se emplean los líquidos iónicos como electrolito de soporte, este hecho sugiere que es posible favorecer la reducción del S_8 modulando el ambiente químico al cambiar el electrolito de soporte. Adicionalmente, durante el décimo ciclo se puede observar que la señal Red_1 se presenta a potenciales más positivos comparados con los obtenidos durante el primer ciclo. Este fenómeno sugiere que la reducción inicial de S_8 ocurre a potenciales más negativos que la reducción de los polisulfuros formados a medida que se hacen más ciclos de potencial. Otra posible explicación puede ser que la presencia de los polisulfuros cataliza la reducción de S_8.

En la Figura 2-1b la señal Red_2 presenta un prepico alrededor de -0,9 V en todos los electrolitos empleados. Este fenómeno sumado al hecho de que los potenciales de los procesos redox varían, sugieren que la distribución de especies de polisulfuros es diferente y dependen del electrolito de soporte empleado. Se observa que la señal Red_2 depende del electrolito utilizado ya que cuando se utiliza $TBAPF_6$ esta señal se desplaza 150 mV hacia valores más negativos en comparación con los líquidos iónicos. Este hecho sugiere que debe haber una interacción entre el $S_3^{\bullet-}$ y/o el S_6^{-2} y los cationes presentes para formar pares iónicos que presentan diferentes potenciales de oxidorreducción de acuerdo con la naturaleza del catión. Por otro lado, la forma del pico de la señal Ox_1 no es

característica de un proceso electroquímico controlado por difusión, se observa que a potenciales positivos la corriente disminuye de manera lineal con el potencial, seguramente debido a la oxidación de polisulfuros de alto peso molecular que tienen potenciales de oxidorreducción muy similares. Finalmente, se observa que los potenciales del proceso Ox_1 son menores y las corrientes obtenidas son mayores al emplear los líquidos iónicos como electrolitos, hecho que sugiere la formación de pares iónicos con diferentes potenciales de oxidorreducción y un aumento en la cinética de los procesos de transferencia de carga.

La altura, área y forma de los picos de oxidación indica que hay procesos irreversibles, reacciones químicas acopladas en fase homogénea y reacciones de especies adsorbidas sobre el electrodo de trabajo. La posición de los picos se encuentra tabulada en la Tabla 4-1. La diferencia entre los picos Red_1 y Ox_1, decrece en el orden [Bmim][BF_4] > [Bmim][OTf] > $TBAPF_6$, lo que muestra una mejora en el grado de reversibilidad del proceso redox al emplear los líquidos iónicos. Particularmente, parece que en presencia de cationes altamente polarizables como el $Bmim^+$, en contraposición al TBA^+, se estabilizan mejor los aniones $S_3^{\bullet -}$ y S_6^{-2}.

Las Figuras 4-1c y 4-1d presentan los voltamperogramas obtenidos en CH_3CN correspondientes al primer y décimo ciclo respectivamente. Inicialmente, se evidencia que al emplear $TBAPF_6$ como electrolito de soporte, durante el primer ciclo se presentan un primer proceso de reducción (Red_1) que es completamente irreversible debido a la ausencia de corrientes anódicas asociadas a este pico. En el décimo ciclo, se presenta un proceso de oxidación (Ox_1) a un potencial de -0,250 V, este comportamiento sugiere que en función de los ciclos de barrido la distribución de especies de azufre es diferente y probablemente estos modifican la superficie del electrodo, haciendo que el electrodo de trabajo sea más activo hacia las reacciones de oxido-reducción de las especies de azufre.

Cuando se utiliza [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] se observa que el proceso Red_1 se presenta a potenciales más positivos comparados con $TBAPF_6$ y que este en función del cíclico de barrido se desplaza a potenciales positivos. Este hecho soporta la idea de que la reducción inicial de S_8 es favorecida por los líquidos iónicos. Adicionalmente, se observa que existe una diferencia en los valores de corriente y la forma del pico en el proceso Ox_1 cuando se emplean los líquidos iónicos. Este fenómeno es más claro en la Figura 4-1d en donde al emplear [Bmim][OTf] las corrientes son más grandes y el pico más ancho para el primer

proceso redox del azufre (Red_1/Ox_1). Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos por Park *et al* [27] en donde se demostró que el grado de reversibilidad electroquímica y solubilidad de los polisulfuros es afectada drásticamente por la naturaleza de anión del líquido iónico debido a la interacción de estos con los polisulfuros. Se ha observado que específicamente el anión tetrafluoroborato (BF_4^-) presenta un desempeño bajo en las baterías debido a las reacciones de sustitución que puede presentar los F^- con los polisulfuros y los OH^- de las moléculas de agua presentes en el medio [63,64]. Por otro lado, el anión triflato (OTf^-) presenta una alta estabilidad química y tiene la capacidad de formar agregados con los polisulfuros evitando que estos migren al ánodo de las baterías mejoran así su desempeño [65] .

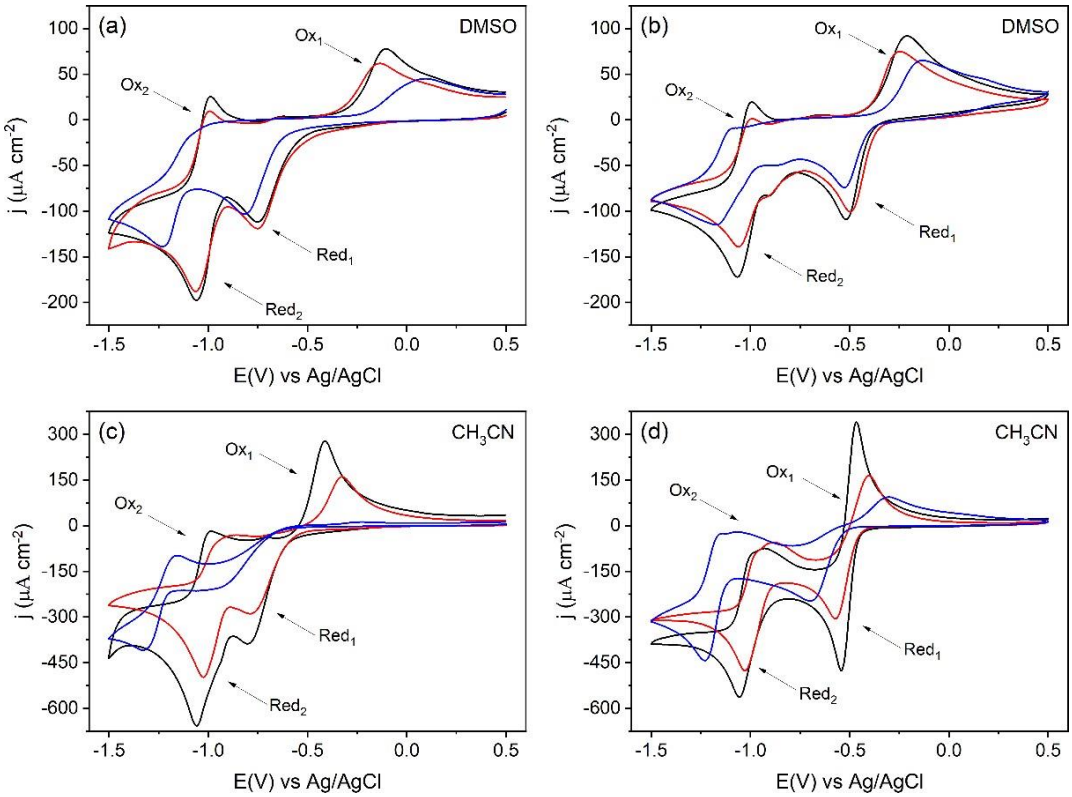

Figura 4-1. Voltamperogramas cíclicos de azufre elemental (5 mM) disuelto empleando diferentes electrolitos soporte sobre el electrodo de carbón vítreo en DMSO (a)(b) y CH_3CN (c)(d) y diferentes electrolitos: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. Se presenta el primer ciclo (a) (c) y el décimo ciclo (c) (d). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.

Por otro lado, se puede observar que en CH_3CN los potenciales a los cuales se presentan los procesos redox dependen del electrolito empleando, corroborando una vez más que la formación de pares iónicos entre los polisulfuros y el catión en solución afecta los potenciales de oxido-reducción de las distintas especies de polisulfuros.

En general se observa que las corrientes obtenidas en CH_3CN son más grandes que las obtenidas en DMSO a la misma concentración de azufre. Esto se debe principalmente que el transporte de materia en acetonitrilo es más eficiente debido a su menor viscosidad en comparación con DMSO (0,343 cP para CH_3CN y 1,996 cP para DMSO a 25 °C) ya que de acuerdo con la ecuación de Stokes–Einstein, el coeficiente de difusión para él azufre es inversamente proporcional a la viscosidad del medio. Adicionalmente, se puede observar que los procesos electroquímicos del azufre ocurren a potenciales más positivos en DMSO que en CH_3CN. La posición de los picos se encuentra tabulada en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Potenciales de oxidación y reducción de los procesos redox del azufre elemental sobre electrodo de carbón vítreo empleando diferentes electrolitos de soporte en DMSO y CH_3CN. Los potenciales fueron determinados en el décimo ciclo.

	E (V) vs Ag/AgCl							
	DMSO				CH_3CN			
Electrolito de soporte	Ox_1	Red_1	Ox_2	Red_2	Ox_1	Red_1	Ox_2	Red_2
$TBAPF_6$	-0,133	-0,527	-1,10	-1,17	-0,303	-0,700	-1,15	-1,23
$[Bmim][BF_4]$	-0,252	-0,497	-0,991	-1,06	-0,404	-0,571	-0,884	-1,03
[Bmim][OTf]	-0,212	-0,518	-0,933	-1,066	-0,393	-0,598	-0,945	-1,04

4.1.2 Estudio del proceso de oxido-reducción de azufre elemental empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica

La voltamperometría AC permite hacer un análisis más detallado de la reversibilidad de los procesos electroquímicos ya que las señales completamente irreversibles no se observan en esta técnica y los procesos quasireversibles dan señales más débiles mientras que los procesos reversibles dan señales intensas. Si existe un mecanismo EC (reacción química después de una etapa de transferencia de carga) las señales ac serán más débiles dependiendo del valor de la constante cinética de la reacción química homogénea [66].

Adicionalmente a partir de la posición de los picos es posible determinar el potencial formal de oxido-reducción ($E^{0'}$) de las reacciones electroquímica. En la Figura 4-2, se presentan los voltamperogramas AC para los procesos redox del azufre elemental sobre electrodo de carbón vítreo en DMSO y CH_3CN.

Se pueden observar dos picos bien definidos (P_1 y P_2) en todos los casos, los potenciales $E^{0'}$ de este proceso redox se encuentran reportados en la Tabla 4-2. En DMSO se observa que el $E^{0'}$ para el proceso P_1 no varía significativamente con el electrolito soporte usado, sin embargo, en CH_3CN el $E^{0'}$ es más negativo y disminuye en el orden [Bmim] [OTf]> [Bmim] [BF_4] > $TBAPF_6$. En la Figura 4-2b se observa que la altura del pico P_1 es más grande cuando se usa [Bmim][OTf] como electrolito soporte en acetonitrilo, lo que demuestra que es posible cambiar el grado de reversibilidad del primer proceso redox del S_8 (Figura 4-1, señal Red_1 / Ox_1) al cambiar el electrolito soporte y el solvente.

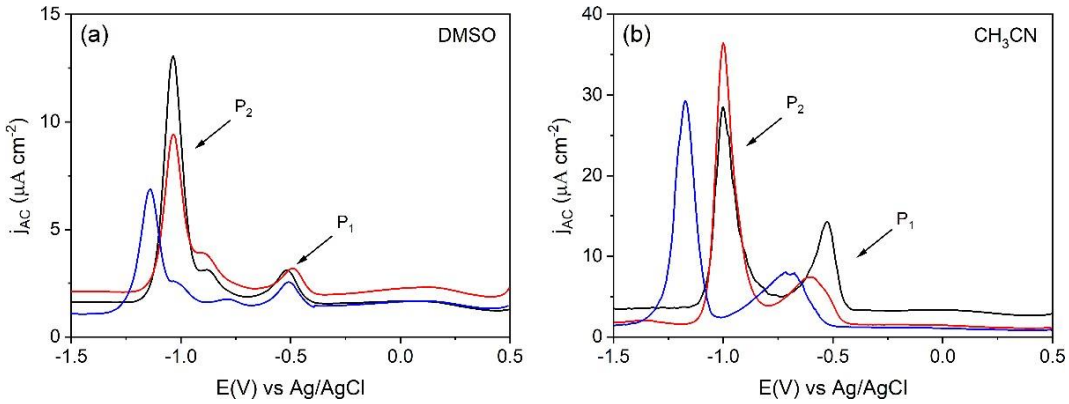

Figura 4-2. Voltamperometría AC de azufre elemental (5 mM) disuelto empleando diferentes electrolitos soporte en (a) DMSO y (b) CH_3CN: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. El incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 s a 0,5 V.

Teniendo en cuenta que la altura de los picos en la voltamperometría AC es proporcional a la constante de transferencia de carga y a la presencia de reacciones químicas en fase homogenea, la Figura 4-2 muestra que la constante de transferencia de carga es más reversible para el segundo proceso de reducción (pico P_2) en todos los casos, si se supone que el número de electrones transferidos en ambos procesos es el mismo. Adicionalmente, se puede determinar que el valor del $E^{0'}$ de la señal P_2 es el mismo cuando se usa [Bmim][OTf] o [Bmim][BF_4] como electrolito soporte, sin embargo, al usar $TBAPF_6$ el $E^{0'}$ se desplaza a potenciales más negativos en comparación con los anteriores casos (Tabla 4-

2). Este fenómeno indicaría que el catión $Bmim^+$ puede estabilizar el anión S_6^{2-} formado a partir del primer proceso de reducción (ecuación 3), el cual es posteriormente reducido a potenciales más positivos que $S_3^{\bullet-}$ o S_8^{-2} [43]. Por lo tanto, es claro que la naturaleza del catión del electrolito soporte puede modificar el valor del E^0, posiblemente a través de la formación de pares iónicos con los polisulfuros o al modificar el mecanismo de las reacciones electroquímicas del azufre.

Por otro lado, el valor de $E^{0'}$ para el segundo proceso electroquímico (P_2) es más positivo al usar líquidos iónicos, lo que indica que los pares iónicos formados entre los polisulfuros y el catión $Bmim^+$ presentan diferentes potenciales redox de los formados con el catión TBA^+. Finalmente, se observa que en CH_3CN a potenciales mayores de -0,4 V la capacitancia es mayor al emplear [Bmim][OTf] como electrolito soporte, lo que sugiere un alto grado de modificación del electrodo de trabajo, probablemente debido a la adsorción de diferentes especies de polisulfuros.

Tabla 4-2. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodo de carbón vítreo en DMSO y CH_3CN, empleado diferentes electrolitos soporte. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC.

		$E^{0'}$ (V) vs Ag/AgCl	
Proceso	Electrolito	DMSO	CH_3CN
P_1 (Red_1/Ox_1)	$TBAPF_6$	-0,510	-0,715
	[Bmim][BF_4]	-0,490	-0,600
	[Bmim][OTf]	-0,520	-0,525
P_2 (Red_2/Ox_2)	$TBAPF_6$	-1,140	-1,175
	[Bmim][BF_4]	-1,035	-1,00
	[Bmim][OTf]	-1,035	-1,00

Es claro que el solvente tiene un efecto directo sobre el grado de reversibilidad de los procesos redox del azufre y en los valores $E^{0'}$. En CH_3CN la primera reacción de reducción de S_8 es más reversible que en DMSO, pero en DMSO los valores de $E^{0'}$ son más positivos que en acetonitrilo (Tabla 4-2).

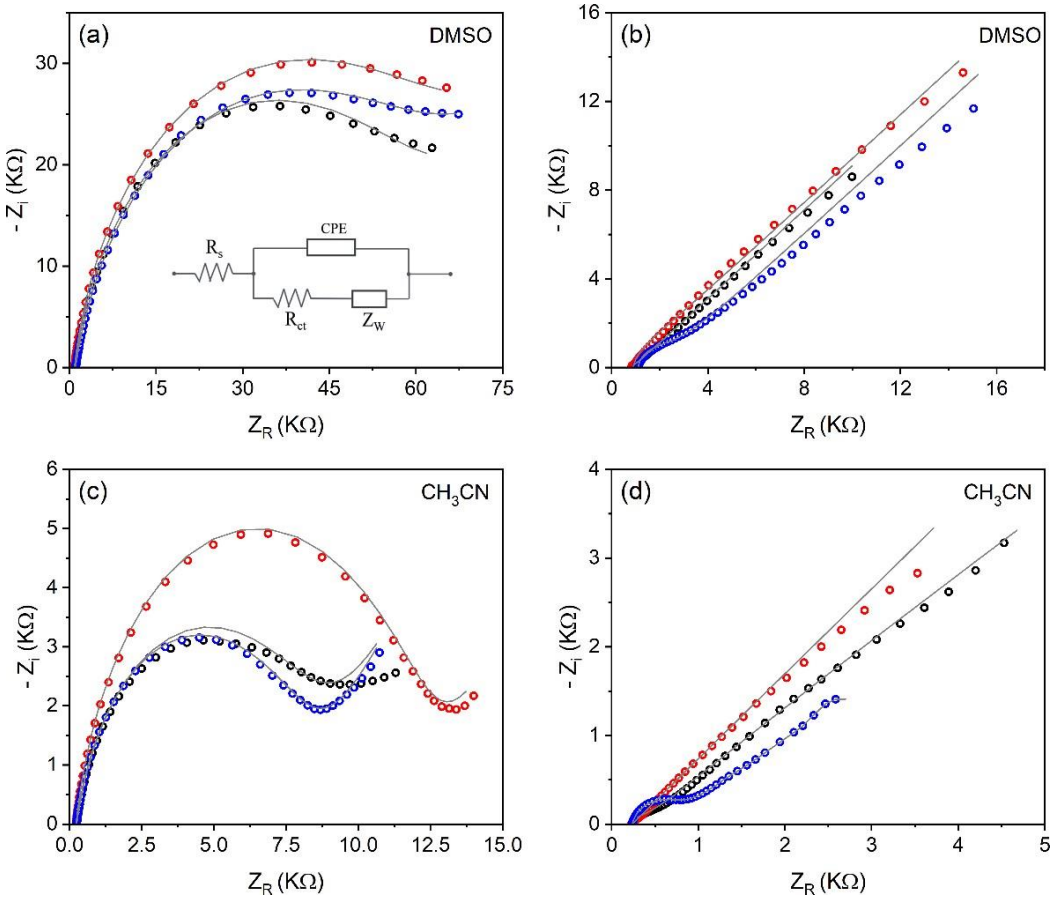

Figura 4-3. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ de la (a,c) primera y (b,d) segunda reacción de reducción de azufre elemental en (a,b) DMSO y (c,d) CH3CN usando [Bmim] [OTf] (círculos rojos), [Bmim] [BF_4] (círculos rojos) y $TBAPF_6$ (círculos azules). Electrodo de trabajo: carbón vítreo, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.

Con el fin de obtener mayor información sobre la interfaz electrodo │ electrolito durante la reducción electroquímica del azufre, se empleó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que fue tomada en los dos potenciales formales de reducción reportados en la Tabla 4-2. Los gráficos de Nyquist en la Figura 4-3a y los valores de R_{CT} en la Tabla 4-3 demuestran que cuando DMSO es usado como solvente la cinética de la primera reducción del azufre no presenta cambios significativos para los diferentes electrolitos soporte empleados. En contraste, en CH_3CN, se observa que los valores de R_{CT} para la primera reducción del azufre son menores que los obtenidos en

DMSO, y que los valores dependen sustancialmente del electrolito soporte utilizado. En DMSO la constante de transferencia de carga de los procesos redox del azufre es menor que en CH_3CN o que la velocidad de la reacción química acoplada a la primera reacción de reducción es más alta en DMSO.

En la **Tabla 4-3** se observa que los valores de R_{CT} para el segundo proceso de reducción (Figura 4-2, señal P_2) es mucho menor que los obtenidos para el primer proceso de reducción (Figura 4-2, señal P_1) en todos los casos y este valor depende del electrolito soporte. El menor valor para R_{CT} en DMSO se obtiene con [Bmim][OTf] y en CH_3CN con [Bmim][BF_4]

Tabla 4-3. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 4-3 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.

	DMSO						Error max %
	[Bmim][OTf]		[Bmim][BF_4]		TBAPF_6		
$E^{0'}$ (V) vs Ag/AgCl	-0,520	-1,035	-0,490	-1,035	-0,510	-1,140	
R_s (KΩ)	0,875	0,881	0,863	0,909	1,03	1,11	5,7
R_{CT} (KΩ)	60,3	0,158	65,0	0,928	62,6	1,22	11
CPE (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^{-6}	4,76	1,38	5,67	4,96	4,15	1,29	7,4
n	0,86	1,00	0,88	1,00	0,84	1,00	2,0
Y_0 (S $s^{1/2}$) x 10^4	1,27	1,39	1,01	0,91	0,88	0,96	4,8
C_{CPE} (μF)*	18,4	1,38	18,0	4,96	20,6	1,29	2,8

	CH_3CN						Error max %
	[Bmim][OTf]		[Bmim][BF_4]		TBAPF_6		
$E^{0'}$ (V) vs Ag/AgCl	-0,520	-1,035	-0,600	-1,000	-0,715	-1,175	
R_S (KΩ)	0,212	0,204	0,229	0,208	0,237	0,233	4,4
R_{CT} (KΩ)	8,11	3,27	12,0	0,0391	7,90	0,669	3,1
CPE (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^6	8,46	5,72	4,37	6,61	4,25	5,50	6,3
n	0,87	0,78	0,87	0,77	0,84	0,81	1,9
Y_0 (S $s^{1/2}$) x 10^4	6,80	4,40	7,18	2,91	4,60	4,12	4,4
C_{CPE} (μF) *	25,8	41,2	12,2	33,0	16,3	28,7	2,4

* La capacitancia del electrod0 (C_{CPE}) fue estimada a partir del valor de elemento de fase constante (CPE) y los parámetros interfaciales (n, R_s y R_{CT}) usando la ecuación reportada por Cordoba-Torres [67].

A partir de los datos obtenidos de la simulación de EIS, es posible determinar la capacitancia del electrodo (C_{CPE}). Estos valores muestran que la capacitancia es mayor

durante la primera reducción electroquímica del azufre (P_1) que las obtenidas para el segundo proceso de reducción (P_2) en DMSO. Este comportamiento es completamente diferente en acetonitrilo en donde el valor de C_{CPE} es mayor para el segundo proceso de reducción electroquímica. Este hecho sugiere que en acetonitrilo la adsorción de polisulfuros sobre el electrodo de trabajo es más probable que en DMSO.

Por otro lado, de acuerdo con los valores obtenidos para el sistema [Bmim][OTf] en CH_3CN en la Tabla 4-3, las capacitancias son mayores comparadas con los demás electrolitos. Esto sugiere que el electrodo de trabajo presenta un alto grado de modificación, probablemente debido a la adsorción de diferentes especies de polisulfuros y/o sales en la superficie. Finalmente, se encontró que el valor del elemento de Warburg (Y_0) aumenta cuando las reacciones redox del azufre se llevan a cabo en CH_3CN, lo cual está relacionado con un coeficiente difusión mayor de las especies electroactivas en este solvente en comparación con DMSO.

4.2 Estudio en líquidos iónicos puros

4.2.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica

La Figura 4-4, muestra los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la reducción de azufre elemental disuelto en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] cuando se utiliza el electrodo de carbón vítreo limpio como electrodo de trabajo. La Figura 4-4a muestra los voltamperogramas obtenidos en [Bmim][BF_4]. Se observa que las corrientes de las señales de los procesos de reducción Red_1 y Red_2 son altas durante el primer ciclo y estas disminuyen posteriormente en función de los ciclos de barrido. Este fenómeno sugiere la formación de sales insolubles entre los polisulfuros formados y el [Bmim][BF_4] que pasivan la superficie del electrodo de trabajo aumentando la resistencia a la transferencia de carga. Por otro lado, las corrientes de las señales asociadas a los procesos de oxidación (Ox_1 y Ox_2) aumentan después del primer ciclo de barrido, lo que puede ser debido a la formación de diferentes polisulfuros en función del número de ciclos. Adicionalmente, por la forma y altura del pico Ox_1 se puede inferir que este está asociado principalmente a la oxidación de especies de polisulfuros adsorbidas a potenciales negativos. Finalmente, a potenciales

mayores a 0,5 V se registra una disminución lineal de las corrientes anódicas, que probablemente se debe la oxidación de diferentes polisulfuros de alto peso molecular que poseen un potencial de oxidación cercano entre ellos.

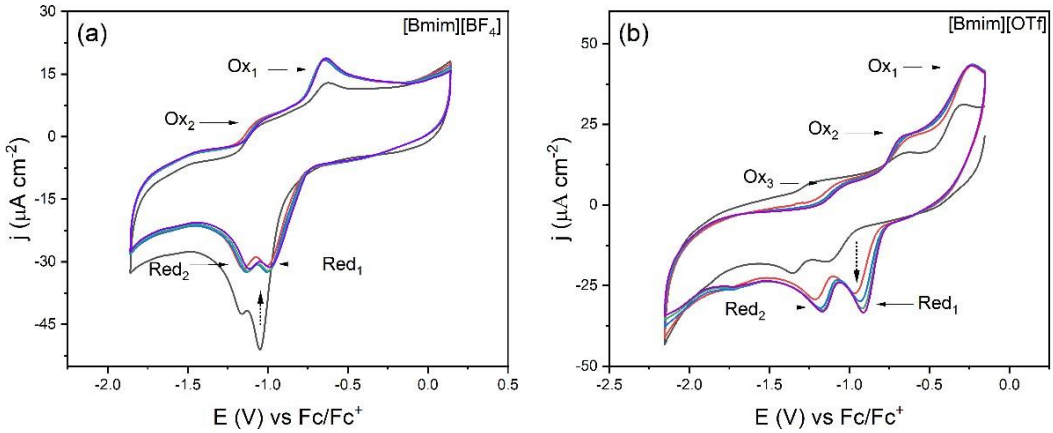

Figura 4-4. Voltamperogramas cíclicos de azufre elemental disuelto en líquidos iónicos: (a) [Bmim][BF_4] (b) [Bmim][OTf]. Se muestra el voltamperograma cada 5 ciclos. Primer ciclo (línea negra) y vigésimo ciclo (línea rosada). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.

La Figura 4-4b muestra los voltamperogramas obtenidos en [Bmim][OTf]. En el primer ciclo de barrido se observan dos señales de reducción (Red_1 y Red_2) que de acuerdo con la forma se puede establecer que corresponde principalmente a procesos mediados por difusión. Sin embargo, en función de los ciclos de barrido se observa un aumento en las corrientes, los potenciales de reducción se desplazan a potenciales más positivos y la forma de los picos se hacen más agudos. Estos hechos sugieren que durante el primer ciclo se forman polisulfuros que se adsorben sobre la superficie del electrodo que son electrocatalíticos para la posterior reducción del S_8. El cambio en la forma de los picos indica que los procesos de reducción evolucionan a un estado en donde el transporte de carga esta mediado por las especies adsorbidas en la superficie del electrodo. Por otro lado, en los voltamperogramas se pueden identificar tres diferentes procesos de oxidación. Las señales Ox_3 y Ox_2 corresponden principalmente a la oxidación de polisulfuros disueltos, mientras que la señal Ox_1 corresponde principalmente a la oxidación de los polisulfuros adsorbidos sobre el electrodo.

Quizás el hecho más notable de la Figura 4-4 es la poca separación entre el primer y segundo pico de reducción si se compara con lo observado en la Figura 4-1 para el caso

cuando se usan solventes moleculares. Esto puede ser debido a que el primer proceso de reducción requiere un sobrepotencial muy grande en los líquidos iónicos.

En general se puede observar que las corrientes debidas a los procesos redox del S_8 en líquidos iónicos son menores que las obtenidas en solventes orgánicos, lo que sugiere que la solubilidad del S_8 es baja en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf]. Por otro lado, es claro que los potenciales de los procesos redox depende sustancialmente del líquido iónico empleado, lo que permite establecer que la distribución de los polisulfuros formados es diferente en cada liquido iónico. Finalmente, el hecho que las señales redox en ambos solventes se deban principalmente a procesos adsortivos, sugiere que los polisulfuros formados son altamente insolubles en los líquidos iónicos.

4.2.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura 4-5, se presentan los voltamperogramas AC para los procesos redox del azufre elemental sobre electrodo de carbón vítreo en [Bmim][OTf] y [Bmim][BF_4]. Se pueden observar dos picos definidos (P_1 y P_2) en todos los casos, los potenciales $E^{0'}$ de estos procesos redox se encuentran reportados en la Tabla 4-4. Se observa que el $E^{0'}$ para el proceso P_1 es más positivo al emplear [Bmim][OTf] lo que demuestra que es posible favorecer la reducción del S_8 al cambiar el líquido iónico. Por otro lado, el $E^{0'}$ para el proceso P_2 es el mismo en ambos líquidos iónicos pero las corrientes AC son mayores al emplear [Bmim][BF_4]. Probablemente el catión $Bmim^+$ estabiliza el anión S_6^{2-}, pero el ambiente químico generado al usar [Bmim][BF_4] favorece la cinética de transferencia de carga para su posterior reducción.

Por otro lado, se registra un aumento en las corrientes AC debido a procesos capacitivos a potenciales menores a -1,5 V y mayores a 0,5 V. Este fenómeno está relacionado con el grado de modificación del electrodo de carbón vitreo. Estos resultados permiten establecer que existe un mayor grado de adsorción en [Bmim][BF_4]. Finalmente, note que las corrientes AC obtenidas para los procesos redox del S_8 en líquidos iónicos son mucho menores que las obtenidas en solventes orgánicos (Figura 4-2) debido a la baja solubilidad

del S_8 y a que las reacciones son más irreversibles que cuando se usan solventes moleculares.

En la Figura 4-6 se presentan los espectros de impedancia electroquímica en los $E^{0'}$ para el primer y segundo proceso redox del azufre disuelto en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] al emplear los electrodos de carbón vítreo. Los valores simulados de los datos experimentales se obtuvieron empleando el circuito equivalente en la Figura 4-6a. Los valores de los diferentes elementos se presentan en la Tabla 4-5. Los valores de R_{CT} determinados demuestran que en general los procesos redox del S_8 en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] tienen una constante de transferencia de carga mucho más baja que los obtenidos en DMSO y CH_3CN. Este comportamiento se debe a que en presencia de líquidos iónicos puros se favorece la formación de una capa delgada de polisulfuros sobre el electrodo que presentan una alta resistencia [68,69] .

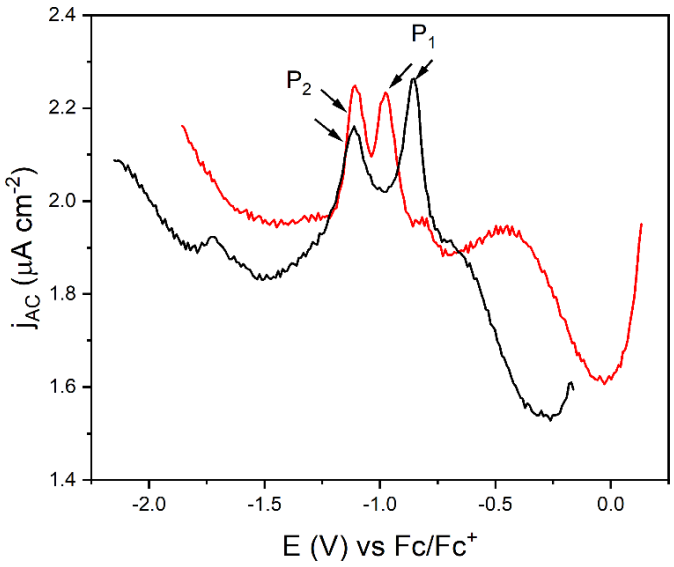

Figura 4-5. Voltamperometría AC de azufre elemental disuelto en (línea negra) [Bmim][OTf] y (línea roja) [Bmim][BF_4]. El incremento potencial fue de 5 mV, la amplitud de 5 mV, y la frecuencia de 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 s a 0,5 V.

Por otro lado, a partir de los datos obtenidos para la capacitancia del electrodo (C_{CPE}) se observa que estas son mayores al potencial del primer pico de reducción. Por otro lado, las capacitancias son mayores para el caso de [Bmim][BF_4], lo que sugiere que en este líquido iónico existe un mayor grado de adsorción de polisulfuros sobre el electrodo.

Tabla 4-4. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre el electrodo de carbón vítreo en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf]. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en la voltamperometría AC.

Proceso	Líquido iónico	$E^{0'}$ (V) vs Fc/Fc^+
P_1 (Red_1/Ox_1)	[Bmim][BF_4]	-0.974
	[Bmim][OTf]	-0.858
P_2 (Red_2/Ox_2)	[Bmim][BF_4]	-1.11
	[Bmim][OTf]	-1.11

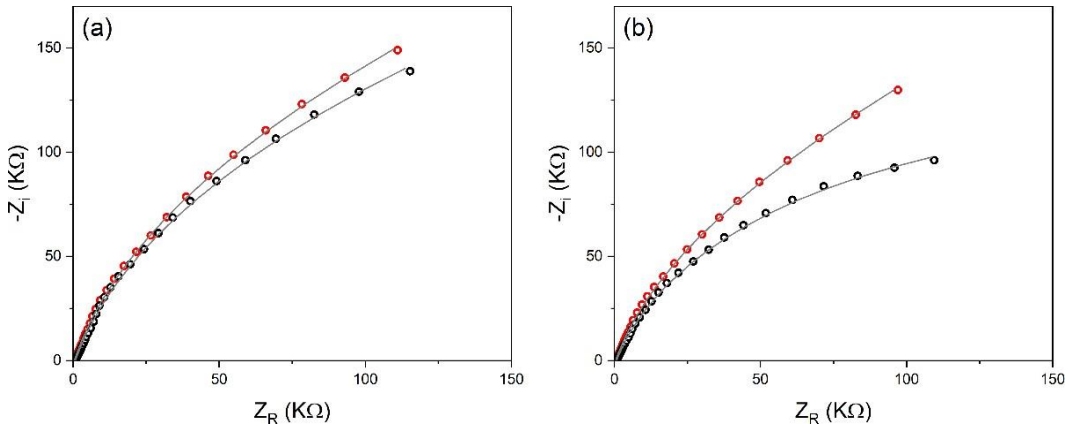

Figura 4-6. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ de la (a) primera y (b) segunda reacción de reducción de azufre elemental en (círculos negros) [Bmim][OTf] y (círculos rojos) [Bmim][BF_4]. Electrodo de trabajo: carbón vítreo, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.

Finalmente, se encontró que el valor del elemento de Warburg (Y_0) disminuye cuando las reacciones redox del azufre se llevan a cabo en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf], lo cual está relacionado con la baja concentración de S_8 en solución. Otro hecho interesante es que el valor de Y_0 para el primer proceso de reducción es igual en ambos líquidos iónicos, pero para el segundo proceso de reducción son muy distintos. El valor tan bajo Y_0 para el segundo proceso de reducción en [Bmim][BF_4] soporta el hecho que los polisulfuros son menos solubles en este líquido iónico.

Tabla 4-5. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 4-6 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.

	[Bmim][OTf]		[Bmim][BF_4]		Error max %
E(V) vs Fc/Fc^+	-0,858	-1,110	-0,974	-1,110	
Rs (KΩ)	0,732	0,725	0,359	0,353	1,7
R_{CT} (KΩ)	262	196	277	221	1,5
CPE (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^{-6}	5,54	5,89	5,61	6,23	0,62
n	0,85	0,83	0,86	0,85	0,41
Y_0 (S $s^{1/2}$) x 10^4	0,13	0,29	0,13	0,11	4,2
C_{CPE} (µF)	2,63	1,83	2,92	2,69	2,4

* La capacitancia del electrod0 (C_{CPE}) fue estimada a partir del valor de CPE y los parámetros interfaciales (n, R_s y R_{CT}) usando la ecuación reportada por Cordoba-Torres [67].

5. Capítulo 5: Procesos redox del azufre elemental sobre electrodos de carbón vítreo modificados con una película de PEDOT

5.1 Estudio en solventes orgánicos

5.1.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica

En la Figura 5-1 se presenta los voltamperogramas cíclicos correspondiente a la reducción de del azufre elemental disuelto en DMSO y CH_3CN sobre carbón vítreo modificado con PEDOT y los voltamperogramas del PEDOT en ausencia de azufre en solución empleando [Bmim][OTf] como electrolito soporte. Cuando se emplea DMSO como solvente durante el primer ciclo (Figura 5-1a) se puede observar que existe una correspondencia entre las corrientes obtenidas con el polímero en ausencia y en presencia de azufre disuelto a potenciales positivos. Es posible observar que durante el primer ciclo de barrido la primera reducción del azufre (Red_1) se presenta a potenciales más negativos que la reducción del PEDOT (Red_{PEDOT}), mientras que durante el décimo ciclo (Figura 5-1b) se observa que el pico de reducción del PEDOT y el azufre ocurren en la misma zona de potencial, lo que es un indicio de electrocatálisis. Esto significa que el proceso Red_1 está asociado a la reducción catalítica del azufre por parte del polímero reducido. Adicionalmente, el hecho que las corrientes capacitivas a potenciales mayores de -0,3 V en presencia de azufre elemental en solución sean más altas que las observadas para el PEDOT (Figura 5-2b) indica que hay una gran cantidad de polisulfuros adsorbidos sobre el PEDOT que incrementan la carga de la superficie del electrodo.

Cuando se emplea CH_3CN como solvente se observa que los potenciales de oxidación y reducción del PEDOT son más positivos que los obtenidos en DMSO y adicionalmente la ausencia de un pico de reducción asociado al dopado n, indica que el CH_3CN genera un ambiento químico sobre el PEDOT que genera un sobrepotencial para llevar a cabo esta reducción. Durante el primer ciclo (Figura 5-1c) y en presencia de azufre se presenta un

solo pico de reducción (Red_1), fenómeno que sugiere que el PEDOT funciona como electrocatalizador para la reducción del S_8 desde el primer ciclo de barrido. Adicionalmente, en el décimo ciclo a potenciales positivos se observa que la capacitancia obtenida con solo PEDOT y PEDOT en presencia de azufre en solución no varía significativamente, lo que sugiere que sobre este solvente la oxidación de polisulfuros de alto peso molecular no se presenta y no existen modificaciones significativas sobre el electrodo modificado.

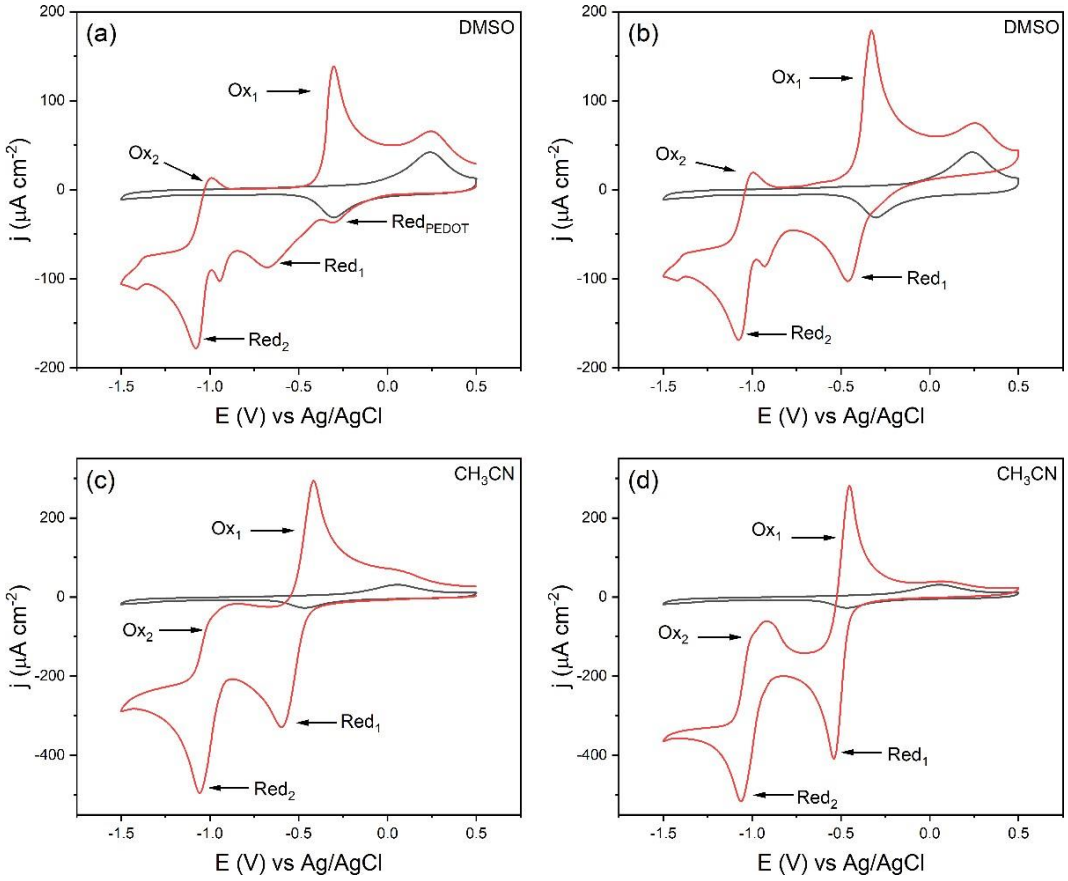

Figura 5-1. Voltamperograma ciclico del azufre elemental (5 mM) sobre carbón vítreo modificado con una película de PEDOT. En negro el voltamperograma correspondiente al PEDOT sin azufre en solución y en rojo el voltamperograma para el PEDOT en presencia de azufre empleando [Bmim][OTf] como electrolito soporte en DMSO (a) (b) y CH_3CN (c) (d). Se presentan el primer ciclo (a) (c) y decimo ciclo (b) (d). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.

La Figura 5-2, muestra el efecto de la naturaleza del electrolito soporte en los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la reducción de azufre elemental disuelto en DMSO y CH_3CN cuando se utiliza el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT como electrodo de trabajo. Las Figuras 5-2a y 5-2b presentan los

voltamperogramas obtenidos en DMSO correspondientes al primer y decimo ciclo respectivamente. Se puede observar que la primera reducción de azufre se presenta a potenciales más negativos que los obtenidos durante el décimo ciclo, posiblemente esto se debe a que en función del tiempo el electrodo se modifica con polisulfuros adsorbidos que tienen constantes de trasferencia de carga altas que terminan siendo electrocatalíticos para la reducción de azufre. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 5-1, se puede observar que la modificación de electrodo de carbón vítreo con PEDOT, modifica los potenciales a los cuales suceden los procesos redox del azufre elemental en solución comparados con los obtenidos con el electrodo sin modificar (Tabla 4-1).

La señal Red_1 tiene asociada la señal Ox_1 que se caracteriza por un ascenso rápido en la corriente en todos los voltamperogramas y de acuerdo con la forma del pico se puede establecer que corresponde a un proceso electroquímico controlado por la cinética de transferencia de carga de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo. A potenciales más negativos se observa un segundo proceso redox del azufre (Ox_2/Red_2), donde las corrientes y el potencial de estos procesos no varían significativamente en comparación con los obtenidas en la Figura 4-1a y 4-1b. Lo que sugiere que para este proceso el PEDOT no actúa como electrocatalizador ya que en esta zona de potencial no puede actuar como intermediario redox. De este modo el principal efecto del PEDOT es como electrocatalizador de la primera reducción del azufre.

A partir de los voltamperogramas obtenidos en DMSO se puede observar que los potenciales a los cuales suceden los procesos redox dependen del electrolito de soporte empleando. Al usar los líquidos iónicos los potenciales formales para el proceso Red_1 son más positivos que los obtenidos con $TBAPF_6$. Por otro lado, la oxidación de cadenas largas de polisulfuros se evidencia a potenciales positivos (entre 0 y 0,5 V) en donde se registran corrientes más altas en comparación con las obtenidas con solo PEDOT y las obtenidas con solo el electrodo de carbón vítreo, estas corrientes se deben a la oxidación de cadenas de polisulfuros de alto peso molecular, las cuales necesitan un mayor potencial para ser oxidadas.

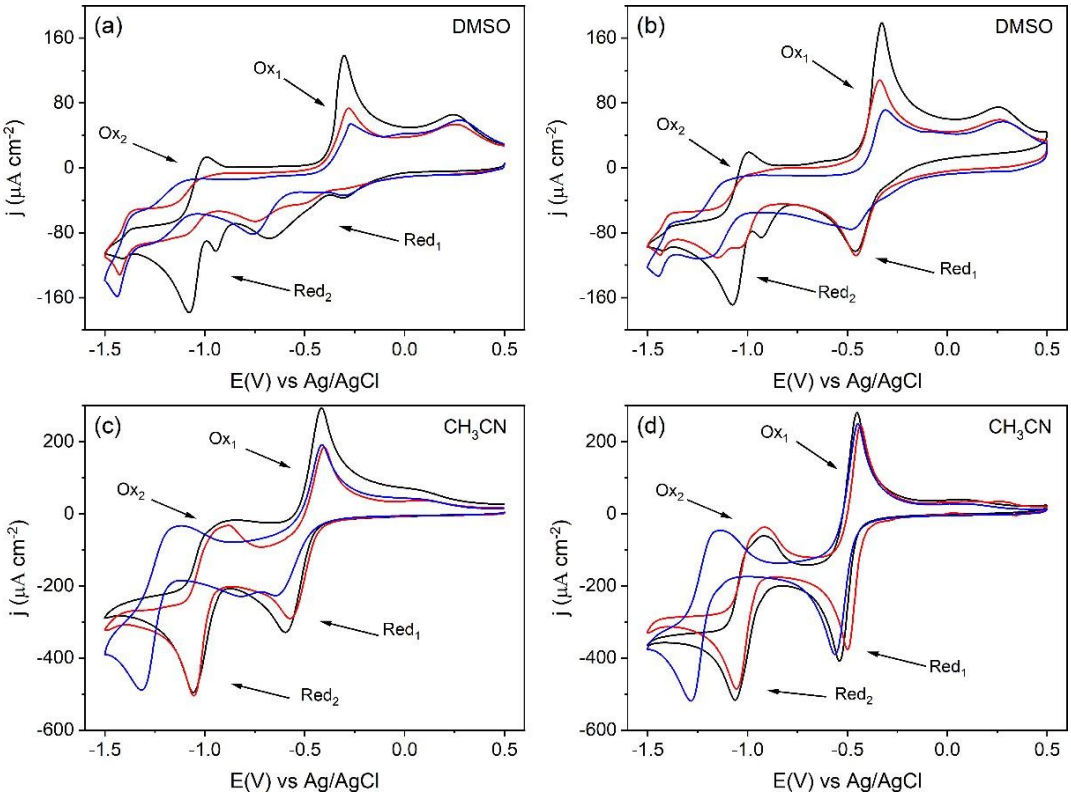

Figura 5-2. Voltamperograma cíclico de azufre elemental (5 mM) sobre el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT en DMSO (a) (b) y CH_3CN (c) (d) y en presencia de diferentes electrolitos: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. Se presenta el primer ciclo (a) (c) y el décimo ciclo (c) (d). La velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.

En las Figuras 5-2c y 5-2d se presentan los voltamperogramas obtenidos en CH_3CN correspondientes al primer y decimo ciclo respectivamente. Inicialmente durante el primer ciclo se observa un solo proceso de reducción inicial (Red_1) con todos los electrolitos empleados. La corriente de este pico aumenta en función del ciclo de barrido y los potenciales se desplazan a potenciales más positivos, lo que sugiere que el electrodo modificado se hace más activo hacia la reducción del S_8 en función del tiempo. En el décimo ciclo se pude observar que los picos del proceso redox (Red_1/Ox_1) son más definidos y que los potenciales dependen del electrolito empleado, siendo con $TBAPF_6$ con quien se obtienen los potenciales de reducción más negativos.

Por otro lado, se encontró que al usar [Bmim][OTf] y [Bmim][BF_4] como electrolito de soporte, se presentan potenciales de reducción (Red_1) más positivos y la diferencia de potencial entre los picos (Red_1/Ox_1) es menor que el obtenido con $TBAPF_6$, fenómeno que

sugiere que el ambiente químico generado al emplear los líquidos iónicos y el PEDOT mejora la cinética de trasferencia de carga de la primera reducción de azufre elemental. Adicionalmente, se encontró que al usar los líquidos iónicos se presentan señales redox a potenciales negativos con potenciales de oxido-reducción más positivos que los obtenidos con $TBAPF_6$. Este hecho, sugiere que es posible modificar la reversibilidad electroquímica y los potenciales de los polisulfuros en solución modificando el catión del electrolito empleado, como ya se había observado en ausencia de la película de PEDOT.

Finalmente, las corrientes obtenidas a potenciales mayores de -0,2 V son menores que las obtenidas en DMSO, lo que sugiere que en DMSO se favorece la formación de polisulfuros de cadena larga. Además, el hecho que las corrientes debidas a procesos capacitivos sean menores en CH_3CN indica que hay un menor grado de modificación de la superficie del electrodo debido a especies adsorbidas en este solvente. Por otro lado, en DMSO se observa que el dopado n del polímero a -1,4 V es más reversible en presencia de azufre. En acetonitrilo este proceso no se observa claramente.

Tabla 5-1. Potenciales de oxidación y reducción de los procesos redox del azufre elemental sobre el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT empleando diferentes electrolitos soporte en DMSO y CH_3CN. Los potenciales fueron determinados en el décimo ciclo.

	E (V) vs Ag/AgCl							
	DMSO				CH_3CN			
Electrolito de soporte	Ox_1	Red_1	Ox_2	Red_2	Ox_1	Red_1	Ox_2	Red_2
$TBAPF_6$	-0,309	-0,486	-1,18	-1,13	-0,452	-0,561	-1,144	-1,286
[Bmim][BF_4]	-0,339	-0,457	-1,15	-1,017	-0,438	-0,500	-0,916	-1,054
[Bmim][OTf]	-0,327	-0,457	-1,08	-0,993	-0,452	-0,539	-0,916	-1,062

De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 5-1, se puede concluir que la modificación del electrodo de carbón vítreo con una película de PEDOT, modifica los potenciales a los cuales suceden los procesos redox del azufre elemental en solución. La presencia del PEDOT desplaza los potenciales de los procesos de oxidación a potenciales más negativos, mientras que los potenciales de los procesos de reducción son desplazados a potenciales más altos, lo que significa que el polímero conductor presenta una actividad catalítica en estos procesos electroquímicos. Adicionalmente, se determinó que el solvente y el electrolito de soporte modifican los potenciales de los procesos

electroquímicos del PEDOT y por lo tanto también los del azufre debido al ambiente químico que estos generan y que la distribución de especies es diferente en cada solvente.

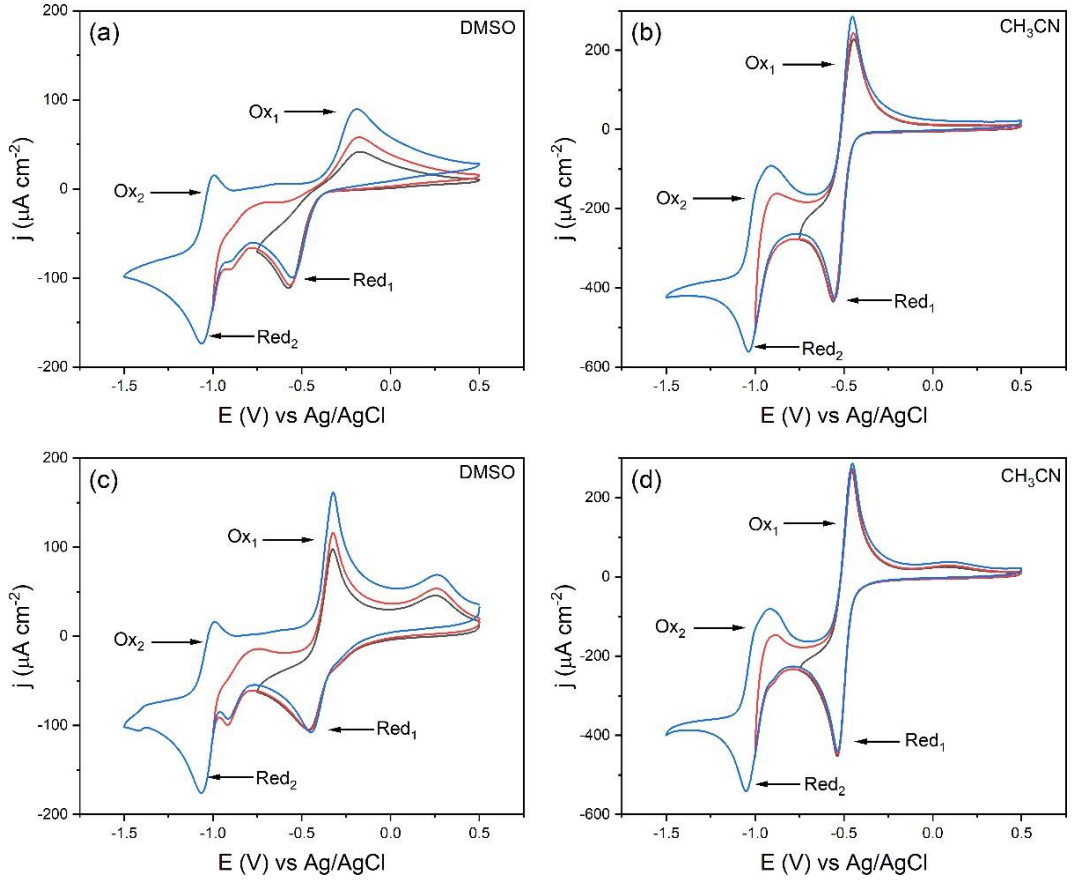

Figura 5-3. Voltamperogramas cíclicos del azufre elemental (5 mM) a diferentes rangos de potencial empleando [Bmim][OTf] como electrolito de soporte sobre carbón vítreo (a) (b) y carbón vítreo modificado con PEDOT en DMSO (a) (c) y CH_3CN (b) (d). Se presenta el segundo barrido en todos los casos. Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.

En la Figura 5-3, se presentan los voltamperogramas cíclicos del azufre elemental en solución sobre el electrodo de carbón vitreo en DMSO y CH_3CN en diferentes rangos de potencial al usar [Bmim][OTf] como electrolito de soporte. Se puede observar que al emplear carbón vítreo como electrodo de trabajo (Figura 5-3a y Figura 5-3c) en ambos solventes las corrientes asociadas al pico de oxidación Ox_1 aumentan a medida que se barre a potenciales más negativos. Este hecho sugiere que a potenciales negativos se generan diferentes especies de polisulfuros, de las cuales una fracción son inicialmente oxidadas en Ox_2 y otra fracción de polisulfuros son oxidadas a potenciales más positivos en Ox_1 (probablemente corresponde a la oxidación de cadenas largas de polisulfuros). Por otro lado, es posible determinar que las corrientes asociadas a los procesos capacitivos a

potenciales positivos aumentan sustancialmente al emplear DMSO a medida que se barre a potenciales más negativos. Este hecho permite establecer que el electrodo de trabajo se modifica sustancialmente a potenciales menores a -1 V, probablemente debido a la adsorción de diferentes polisulfuros en la superficie en DMSO, mientras que en CH_3CN la distribución de polisulfuros es diferente y no se adsorben sobre el electrodo. Adicionalmente, se observa que el potencial asociado del pico Red_1 en DMSO depende del rango de potencial empleado, siendo más positivo cuando se barre a potenciales más negativos. Este hecho permite establecer que la adsorción de polisulfuros sobre el electrodo a potenciales negativos favorece la posterior reducción del S_8.

5.1.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura 5-4 se presentan las voltamperometrías AC de los procesos redox del azufre elemental sobre electrodos de carbón vítreo modificado con PEDOT en DMSO y CH_3CN. Cuando se usa DMSO somo solvente (Figura 5-1a) a potenciales mayores de 0,3 V se presenta un aumento en las corrientes AC. Este incremento está asociado con un aumento en la capacitancia del PEDOT en el estado conductor (Figura 3-2c y Figura 3-2d). En DMSO a potenciales cercanos a -0,4 V se presenta un pico (P_1) asociado con la primera reducción del S_8. Se puede observar que cuando se emplea $TBAPF_6$ como electrolito de soporte, este pico no se encuentra bien definido, debido a la contribución de las corrientes capacitivas del PEDOT. Por otro lado, cuando se usan líquidos iónicos, se observa que este pico se define mejor y presenta corrientes AC mayores. Este fenómeno, sugiere que [Bmim][OTf] y [Bmim][BF_4] mejora la reversibilidad de la primera reducción electroquímica del S_8. En general, se puede establecer que el PEDOT funciona como un electrocatalizador para el primer proceso redox del S_8 al desplazar el potencial formal de reducción a potenciales más positivos (Tabla 5-2) y presentar corrientes AC más grandes.

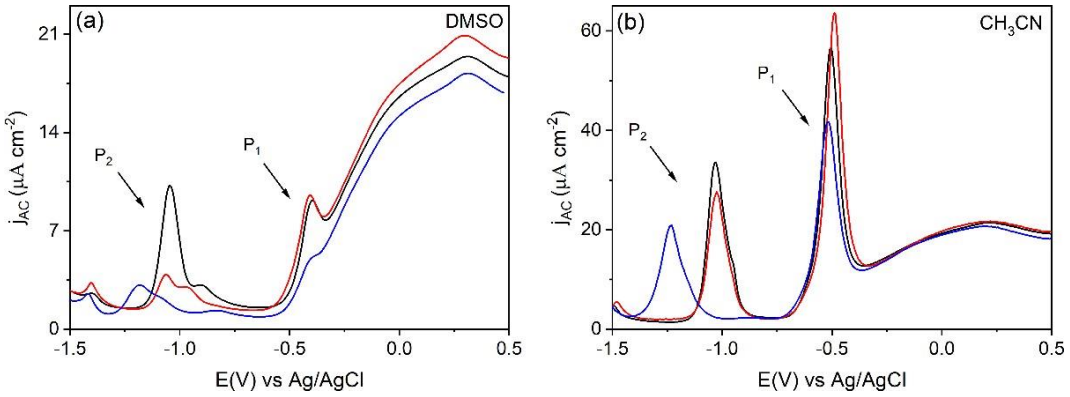

Figura 5-4. Voltamperometría AC de azufre elemental (5 mM) disuelto en DMSO (a) y CH_3CN (b) sobre electrodo de carbon víitreo modificado con PEDOT en presencia de diferentes electrolitos: (línea negra) [Bmim][OTf], (línea roja) [Bmim][BF_4] y (línea azul) $TBAPF_6$. Incremento potencial 5 mV, amplitud 5 mV, frecuencia 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 segundos a 0,5 V.

Adicionalmente, en DMSO se observa que la altura del pico P_2 en la voltamperometría AC es menor al usar PEDOT que el obtenido cuando se usa el electrodo de carbón vítreo (Figura 4-2a). Esto sugiere que el PEDOT puede disminuir la velocidad de transferencia de carga, probablemente debido a que en este rango de potencial se encuentra en estado no conductor aumentando la resistencia a la transferencia de carga. En CH_3CN el pico P_2 también es menor cuando se usa PEDOT, pero la disminución en las corrientes AC es menor que las obtenidas en DMSO. Esto se debe a que la resistencia del polímero en DMSO es mayor que en acetonitrilo a estos potenciales [57,60]. Por otro lado, en la Figura 5-4a se puede observar que a un potencial de -1,45 V hay un pico asociado con el dopado n del PEDOT que no se presenta en la Figura 4-2a. Este hecho sugiere que la presencia de los polisulfuros adsorbidos sobre el polímero conductor favorece el proceso de dopado n y lo hace más reversible electroquímicamente.

Tabla 5-2. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT en DMSO y CH_3CN, empleado diferentes electrolitos de soporte. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC.

		$E^{0'}$ (V) vs Ag/AgCl	
Proceso	Electrolito	DMSO	CH_3CN
P_1 (Red_1/Ox_1)	$TBAPF_6$	-0,395	-0,520
	[Bmim][BF_4]	-0,405	-0,490
	[Bmim][OTf]	-0,395	-0,505
P_2 (Red_2/Ox_2)	$TBAPF_6$	-1,180	-1,23
	[Bmim][BF_4]	-1,060	-1,025
	[Bmim][OTf]	-1,045	-1,035

En la Figura 5-5 se presenta los espectros de impedancia electroquímica obtenidos a los potenciales $E^{0'}$ correspondientes al primer y segundo proceso redox del azufre disuelto en DMSO y CH_3CN al emplear los electrodos de carbón vítreo modificado con PEDOT. Se observa que los valores simulados de los datos experimentales usando el circuito equivalente en la Figura 4-3a es excelente. Los valores de los diferentes elementos se presentan en la Tabla 5-3. Note que la cinética de transferencia de carga para el primer proceso redox del S_8 depende de la naturaleza de electrolito soporte. En DMSO la R_{CT} aumenta en el orden [Bmim][OTf] < [Bmim][BF_4] < $TBAPF_6$ y en CH_3CN en el orden [Bmim][BF4] < [Bmim][OTf] < $TBAPF_6$.

Por otro lado, el segundo proceso redox del azufre elemental en DMSO o en CH_3CN presenta un aumento considerable en los valores de R_{CT} cuando el electrodo de trabajo es modificado con PEDOT en comparación con los valores obtenidos con solo carbón vítreo. Inicialmente, se puede establecer que este fenómeno se debe principalmente al hecho de que en este rango de potencial el polímero no se encuentra en estado conductor, lo que aumenta el valor de su resistencia, dificultando así los procesos de transferencia de carga. El valor de resistencia más alto se obtiene cuando se usa $TBAPF_6$ como electrolito de soporte.

La Tabla 5-3 muestra que la capacitancia para el electrodo modificado con PEDOT es mayor que la obtenida con carbón vítreo, fenómeno que es esperado, debido a que la película del polímero conductor tiene una alta capacitancia. En la Figura 3-2 se observa

que el polímero conductor presenta capacitancias bajas a potenciales negativos, sin embargo, los datos obtenidos en la Tabla 5-3 muestran que al usar CH_3CN las capacitancias en el $E^{0'}$ del primer proceso redox son menores que los obtenidos en el $E^{0'}$ del segundo proceso redox del azufre disuelto. Esto sugiere que los polisulfuros pueden adsorberse fuertemente sobre el PEDOT y/o los polisulfuros pueden afectar la estructura tridimensional del PEDOT. Adicionalmente, en la Tabla 5-3 se puede observar que para la mayoría de los casos el valor del elemento de Warburg (Y_0) aumenta cuando se emplea el electrodo modificado con PEDOT, lo cual está relacionado con un aumento en el área efectiva del electrodo.

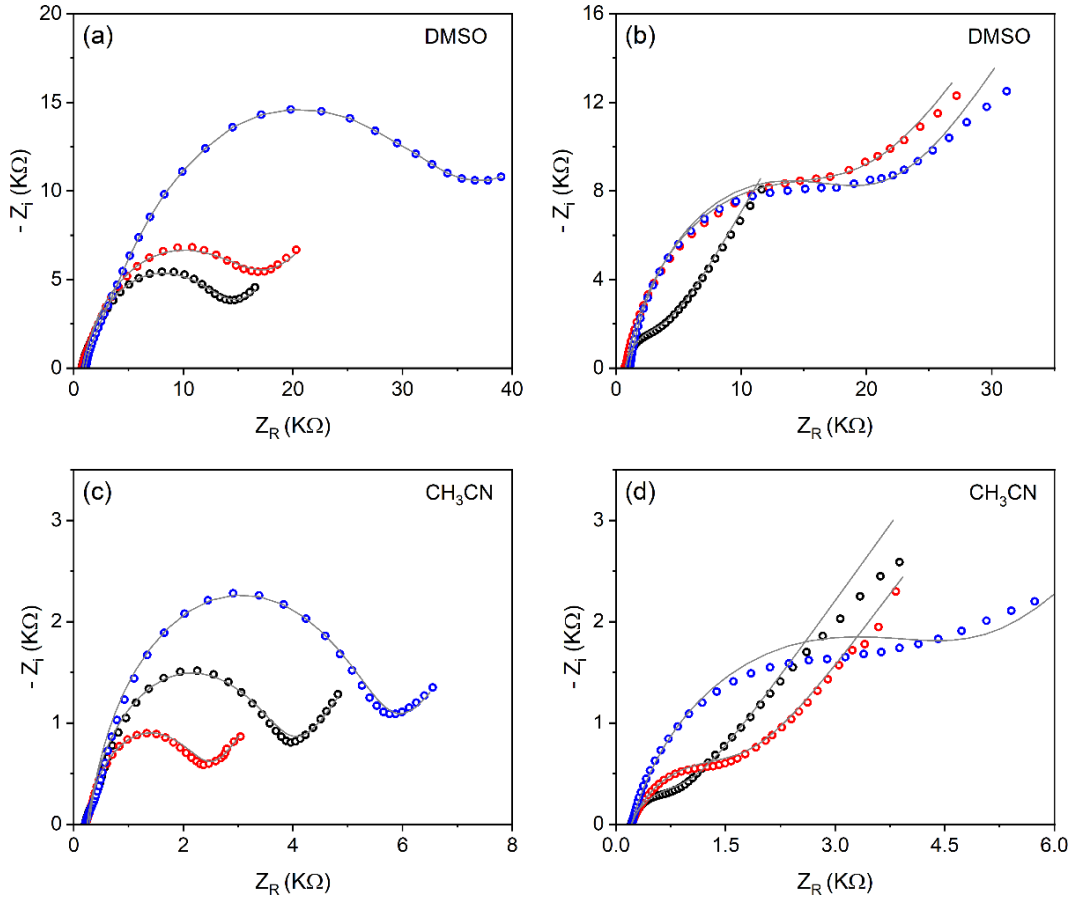

Figura 5-5. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ de la (a,c) primera y (b,d) segunda reacción de reducción de azufre elemental en (a,b) DMSO y (c,d) CH_3CN usando [Bmim] [OTf] (círculos rojos), [Bmim] [BF_4] (círculos rojos) y $TBAPF_6$ (círculos azules). Electrodo de trabajo: carbón vítreo modificado con una película de PEDOT, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.

Tabla 5-3. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 5-5 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto de la Figura 4-3a.

	DMSO						Error max %
	[Bmim][OTf]		[Bmim][BF_4]		$TBAPF_6$		
$E^{0'}$ (V) vs Ag/AgCl	-0,395	-1,035	-0,405	-1,060	-0,415	-1,180	
R_s (KΩ)	0,791	0,745	0,841	0,778	1,21	1,08	4,6
R_{CT} (KΩ)	13,1	31,8	15,5	17,9	35,1	18,8	5,9
CPE (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^6	6,50	7,04	6,41	5,69	4,69	3,19	4,3
n	0,83	0,82	0,84	0,82	0,82	0,84	1,0
Y_0 (S $s^{1/2}$) x 10^4	3,60	1,47	2,46	1,11	1,98	1,61	5,4
C_{CPE} (μF)*	37,0	44,1	32,6	35,6	31,1	14,9	1,4
	CH_3CN						Error max %
	[Bmim][OTf]		[Bmim][BF_4]		$TBAPF_6$		
$E^{0'}$ (V) vs Ag/AgCl	-0,505	-1,035	-0,490	-1,025	-0,520	-1,230	
R_s (KΩ)	0,278	0,253	0,243	0,215	0,285	0,215	4,6
R_{CT} (KΩ)	2,75	0,643	2,07	1,60	5,23	4,58	5,9
CPE (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^6	10,8	9,60	11,7	9,12	8,64	5,33	4,3
n	0,89	0,80	0,87	0,81	0,89	0,78	1,0
W (S $s^{1/2}$) x 10^4	11,2	4,2	11,3	5,14	11,4	2,4	6,3
C_{CPE} (μF)*	28,1	64,7	37,3	52,4	23,6	39,5	1,2

* La capacitancia del electrode (C_{CPE}) fue estimada a partir del valor de CPE y los parámetros interfaciales (n, R_s y R_{CT}) usando la ecuación reportada por Cordoba-Torres [67].

Finalmente se evidencia que el PEDOT no solo posee una excelente conductividad eléctrica y propiedades electrocatalíticas, sino que también puede inhibir en cierta medida el efecto ‘shuttle’ de los polisulfuros, observado en las baterías de Li-S a través de la fuerte adsorción de polisulfuros en PEDOT vía interacción ácido-base de Lewis [70–72].

5.2 Estudio en líquidos iónicos

5.2.1 Estudio por voltamperometría cíclica

La Figura 5-6, muestra los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la reducción de azufre elemental disuelto en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] cuando se utiliza el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT como electrodo de trabajo. En general se puede observar que el potencial de la primera reducción de azufre (Red_1) se desplaza a potenciales más positivos en función de los ciclos de barrido en ambos líquidos iónicos, posiblemente esto se debe a que los polisulfuros formados pueden adsorberse sobre la superficie del electrodo y actúan como electrocatalizadores para la reducción del azufre. De acuerdo con la forma de la señal Red_1 y la manera en cómo incrementa la corriente en función de los ciclos de barrido se puede establecer que los polisulfuros adsorbidos cuando se emplea [Bmim][BF_4] tienen constantes de transferencia de carga más altas que los polisulfuros formados en [Bmim][OTf].

A potenciales más negativos sobre el PEDOT se presenta un segundo proceso de reducción (Red_2), donde las corrientes son significativamente menores que las obtenidas en el primer proceso de reducción (Red_1) para ambos líquidos iónicos. Adicionalmente, se puede identificar una señal de oxidación (Ox_2) menos definida. Estos hechos sugieren que el segundo proceso redox del S_8 es principalmente irreversible electroquímicamente, probablemente debido a que el PEDOT se encuentra en estado no conductor a potenciales negativos.

A potenciales positivos se presenta una señal principal de oxidación (Ox_1) cuyo potencial depende del líquido iónico empleado (Tabla 5-4) siendo más negativo cuando se emplea [Bmim][BF_4]. Adicionalmente la oxidación de cadenas largas de polisulfuros se evidencia a potenciales positivos (mayor a -0,5 V) en [Bmim][OTf], donde se registran corrientes más altas en comparación con las obtenidas con solo PEDOT. Estas corrientes se deben a la oxidación de cadenas de polisulfuros de alto peso molecular, las cuales necesitan un mayor potencial para ser oxidadas. Sin embargo, al emplear [Bmim][BF_4] no hay un incremento significativo en las corrientes a potenciales positivos que se puedan asignar a la oxidación de polisulfuros. Este hecho implica que la distribución de especies de polisulfuros es diferente en cada uno de los líquidos iónicos.

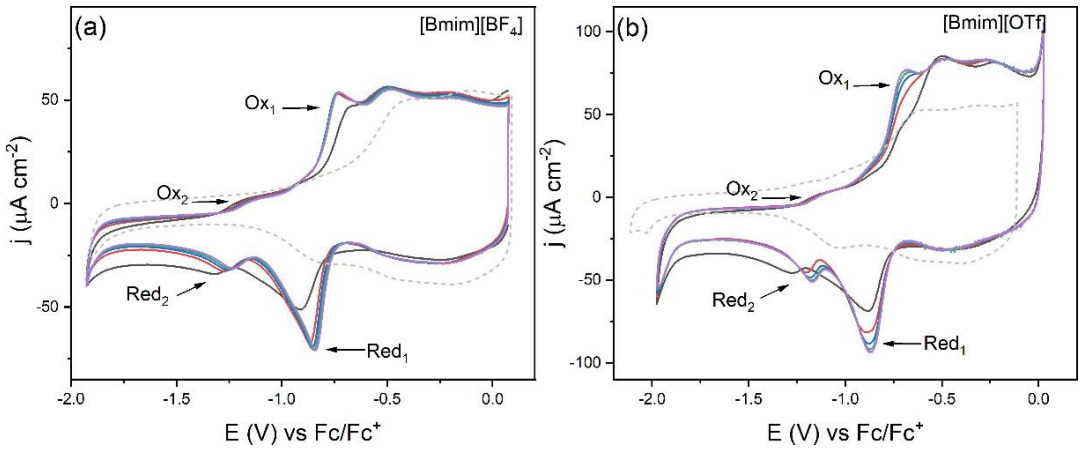

Figura 5-6. Voltamperograma cíclico de azufre elemental sobre el electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT en [Bmim][BF_4] (a) y (b) [Bmim][OTf]. Se presenta los primeros ciclos primer ciclo (línea negra) y vigésimo ciclo (línea rosada). Se presenta el voltamperograma de PEDOT en ausencia de azufre en solución (línea gris punteada). Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.

Tabla 5-4. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodos de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf]. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC.

Liquido ionico	E (V) vs Fc/Fc			
	Ox1	Red 1	Ox2	Red2
[Bmim][BF4]	-0,729	-0,840	-1,15	-1,23
[Bmim][OTf]	-0,690	-0,867	-1,14	-1,17

5.2.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura 5-7 se presentan las voltamperometrías AC de los procesos redox del azufre elemental sobre electrodos de carbón vítreo modificado con PEDOT en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf]. A potenciales mayores de -0,5 V se presenta un aumento en las corrientes AC. Este incremento está asociado con un aumento en la capacitancia del PEDOT en el estado conductor (Figura 3-3). En ambos líquidos iónicos se presenta un solo pico (P_1) asociado con la primera reducción del S_8. Se puede observar que cuando se emplea [Bmim][BF_4] este pico se encuentra bien definido, presenta corrientes AC más grandes y presenta un valor de $E^{0'}$ 170 mV más positivo que el obtenido con carbono vítreo lo que indica que el PEDOT está funcionando como electrocatalizador para la primera reducción del S_8. Cuando se usa [Bmim][OTf], se observa que la señal P_1 es ancha y presenta corrientes AC menores. Este fenómeno, sugiere que en este líquido iónico la señal P_1 corresponde a la reducción de diferentes especies de polisulfuros.

Por otro lado, el hecho que a potenciales menores a -1,25 V no se presente otra señal indica que el proceso redox (Red_2/Ox_2) estudiado en la Figura 5-6 es irreversible electroquímicamente en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf], probablemente debido a la formación de pares iónicos entre los polisulfuros y lo líquidos iónicos que poseen una alta resistencia.

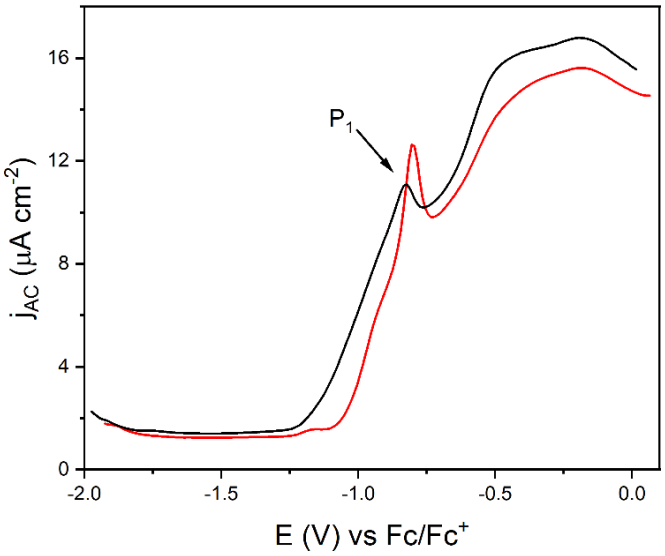

Figura 5-7. Voltamperometría AC de azufre elemental (5 mM) disuelto en [Bmim][BF_4] (linea roja) y [Bmim][OTf] (línea negra) sobre electrodos de carbón vítreo modificado con PEDOT. Incremento potencial 5 mV, amplitud 5 mV, frecuencia 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 segundos a 0,5 V.

Finalmente, se observa que a potenciales mayores a -0,5 V se registran corrientes capacitivas mayores cuando se usa [Bmim][OTf], probablemente debido a que en este rango de potencial se modifica la superficie del electrodo de trabajo debido a la adsorción de polisulfuros de alto peso molecular.

En general se puede observar que el PEDOT mejora la cinética de la primera reducción electroquímica del S_8 al desplazar el potencial formal de reducción a potenciales más positivos (Tabla 5-5) en todos los casos y presentar corrientes AC más grandes que las obtenidas con el electrodo de carbón vitreo limpio (Figura 4-4).

Tabla 5-5. Potenciales formales de reducción del azufre elemental en solución sobre electrodo de carbón vítreo modificado con una película de PEDOT (GC-PEDOT) y carbón vítreo (GC) en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf]. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en la voltamperoetría AC.

Electrodo	Proceso	Liquido iónico	$E^{0'}$ (V) vs Fc/Fc+
GC-PEDOT	P1 (Red_1/Ox_1)	[Bmim][BF_4]	-0,800
		[Bmim][OTf]	-0,824
GC	P1 (Red_1/Ox_1)	[Bmim][BF_4]	-0,974
		[Bmim][OTf]	-0,858

En la Figura 5-8 se presenta los espectros de impedancia electroquímica tomados al potencial $E^{0'}$ para el primer proceso redox del azufre disuelto en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] al emplear los electrodos de carbón vítreo modificado con PEDOT. Se observa que los valores simulados de los datos experimentales usando el circuito equivalente mostrado en el inserto de la Figura 5-8 es bueno. Específicamente este circuito simula dos zonas diferentes sobre el PEDOT, una zona aislante debida a la adsorción de polisulfuros aislantes sobre el PEDOT (elementos en color café), y otra zona activa electroquímicamente (elementos en azul). Donde R_s corresponde a la resistencia de la solución, R_1, la resistencia del polímero, la cual es un indicador del grado de porosidad y de la región electroactiva del material S_8-PEDOT. CPE_1 este asociado al comportamiento no ideal de la capacitancia de las zonas no conductoras del electrodo, las cuales están formadas por islas de azufre o polisulfuros R_{CT} corresponde a la resistencia asociada a la transferencia de carga. CPE_2 simula el comportamiento no ideal de la doble capa entre las

partículas activas de azufre y el electrolito, Z_w cuántica las contribuciones asociadas al transporte de masa. Los valores de los diferentes elementos se presentan en la Tabla 5-6.

De acuerdo con los valores de R_1 calculados, se puede determinar que la resistencia de las zonas aislantes de PEDOT es la misma en ambos líquidos iónicos. Este hecho sugiere que la proporción entre sitios aislantes sobre el PEDOT es la misma en ambos líquidos iónicos. Por otro lado, la resistencia asociada a la transferencia de carga (R_{CT}) para el primer proceso de reducción del S_8 disminuye en cerca de un orden magnitud cuando se emplea el electrodo modificado con PEDOT comparado con el electrodo de carbón vítreo limpio, y este valor es menor al emplear [Bmim][BF_4].

Adicionalmente, en la Tabla 5-6 se puede observar que para todos los casos el valor del elemento de Warburg (Y_0) aumenta cuando se emplea el electrodo modificado con PEDOT, lo cual está relacionado con un aumento en el área efectiva del electrodo.

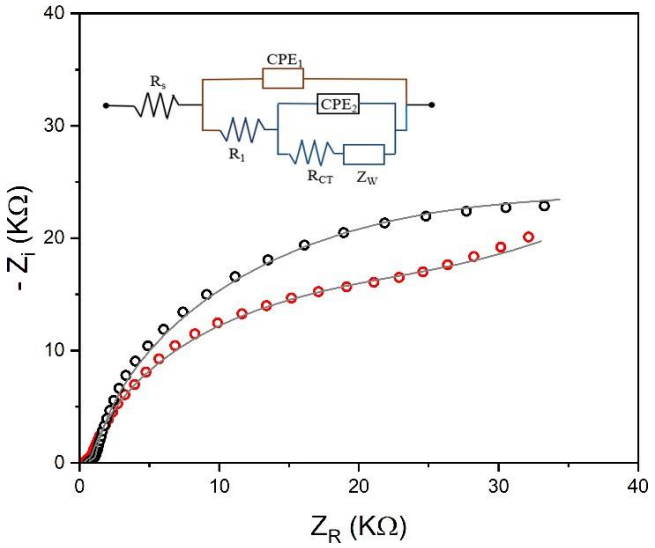

Figura 5-8. Gráficos de Nyquist al potencial $E^{0'}$ correspondiente a la primera reacción de reducción de azufre elemental en (círculos rojos) [Bmim][BF_4] o en (círculos negros) [Bmim] [OTf]. Electrodo de trabajo: carbón vítreo modificado con una película de PEDOT, rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto.

En general, se puede establecer que el PEDOT presenta un comportamiento electroquímico marcadamente diferente al obtenido en solventes orgánicos. Esto debido a que en los líquidos iónicos una fracción de los polisulfuros insolubles formados se adsorben

sobre el electrodo y generan zonas con una alta resistencia a la transferencia de carga. Mientras que en los solventes orgánicos los polisulfuros poseen una alta solubilidad y esto evita que se induzcan cambios en el comportamiento electroquímico del PEDOT.

Tabla 5-6. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 5-8 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto.

	[Bmim][OTf]	[Bmim][BF_4]	Error max %
E(V) vs Fc/Fc^+	-0.824	-0.800	
R_S (KΩ)	0.652	0.341	1.1
R_1 (KΩ)	0.840	0.931	5.9
R_{CT} (KΩ)	41.9	27.6	3.7
Y_0 (S $s^{1/2}$) x 10^4	1.22	0.88	15
CPE_1 (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^{-6}	7.33	4.20	3.0
n_1	0.82	0.83	0.8
CPE_2 (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^{-6}	9.00	6.02	2.3
n_2	0.96	0.90	0.7

6. Procesos redox del azufre elemental encapsulado entre laminas delgadas de PEDOT

6.1 Estudio en solventes orgánicos

6.1.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica

En la Figura 6-1 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos cuando el azufre elemental es encapsulado en películas delgadas de PEDOT en DMSO y CH_3CN empleando diferentes electrolitos de soporte. En DMSO se observa que después de 15 ciclos la cantidad de especies de azufre remanente sobre el electrodo es significativa y depende del electrolito de soporte empleado. Note que al emplear $TBAPF_6$ la capacidad de retención de las especies de azufre al interior de PEDOT es más alta que cuando se emplean los líquidos iónicos. Este hecho sugiere que es posible modificar la solubilidad de los polisulfuros y alterar el tiempo de retención sobre el electrodo. Sin embargo, se observa que el segundo proceso redox del S_8 cuando se emplea $TBAPF_6$ es irreversible, mientras que en los líquidos iónicos se presenta un alto grado de reversibilidad electroquímica.

Al emplear CH_3CN como solvente, se observa que los potenciales de reducción del azufre son más positivos cuando se usa [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf], sin embargo, las corrientes aún son más altas cuando se usa $TBAPF_6$ como electrolito soporte. Después del ciclo 15 se observa que las señales del azufre se mantienen en todos los electrolitos. A partir de las corrientes obtenidas durante el ciclo 15 se puede determinar que las sales formadas entre los polisulfuros y el catión TBA^+ son menos solubles que las formadas con el catión $[Bmim]^+$. Por otro lado, se encontró que a pesar de que las señales del azufre en presencia de los líquidos iónicos, como electrolitos disueltos en solventes moleculares, disminuyen rápidamente en función de los ciclos de barrido, estas presentan un alto grado de reversibilidad y ocurren a potenciales más positivos.

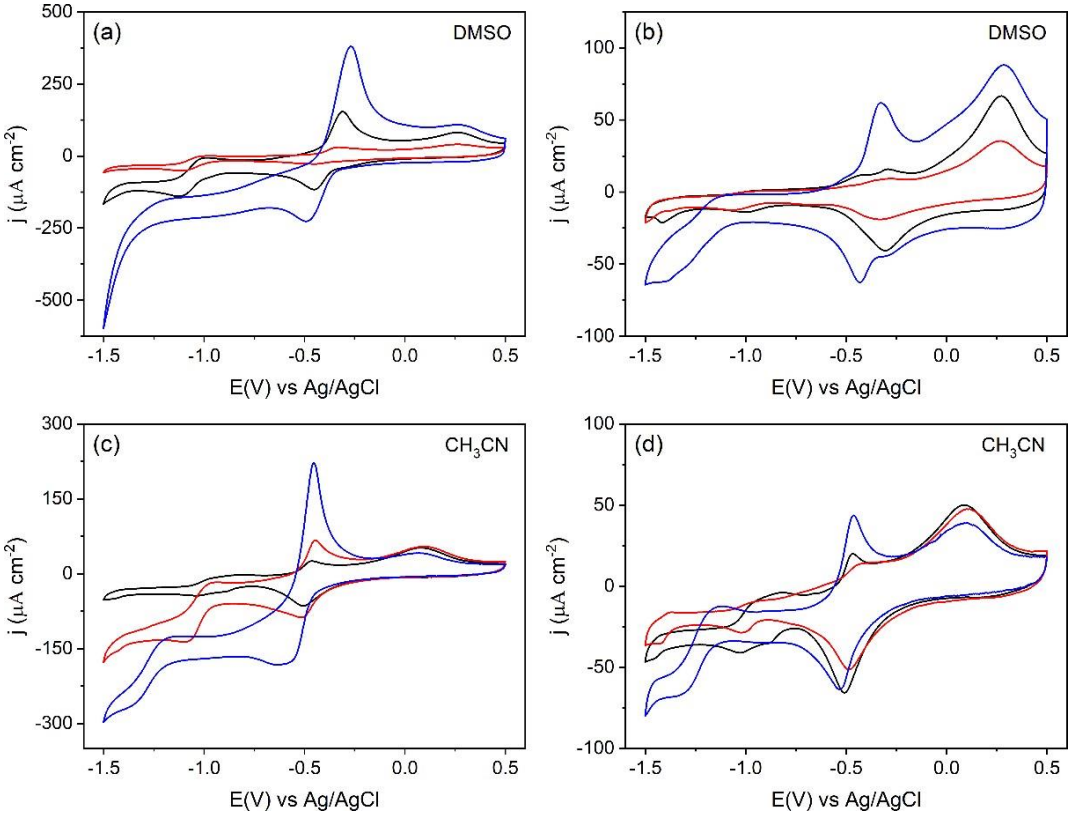

Figura 6-1. Voltamperogramas ciclicos de azufre elemental en estado sólido encapsulado en películas delgadas de PEDOT empleando diferentes electrolitos de soporte sobre electrodo de carbón vítreo. En DMSO (a) (b) y CH_3CN (c) (d). En negro voltamperograma obtenido con [Bmim][OTf], en rojo con [Bmim][BF_4] y en azul con $TBAPF_6$. Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}. (a)(c) ciclo 5, (b)(d) ciclo 15.

6.2 Estudio en líquidos iónicos

6.2.1 Estudio empleando voltamperometría cíclica

En la Figura 6-2 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos cuando el azufre elemental es encapsulado en películas delgadas de PEDOT en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] puros. Se puede observar que a diferencia del comportamiento obtenido en solventes orgánicos las señales redox del azufre se mantienen durante 50 ciclos e incluso las señales aumentan en función de los ciclos de barrido. Este hecho sugiere que los polisulfuros formados son bastante insolubles, pero electroactivos, en los líquidos iónicos evitando así la pérdida del material del electrodo.

En las Figuras 6-2a y 6-2b ambos líquidos iónicos presentan un solo proceso de reducción del azufre (Red_1) cuyo potencial depende del líquido iónico empleado, siendo más positivo cuando se usa [Bmim][BF_4]. Adicionalmente, se observa que la reversibilidad, la forma de los picos y los potenciales del primer proceso redox (Red_1/Ox_1) depende del líquido iónico empleado, siendo mas reversible cuando se usa [Bmim][BF_4]. La forma del pico de reducción Red_1 en la figura 6-1a, como es de esperar, es característico de un proceso cuya cinética depende de la transferencia de carga a especies adsorbidas sobre el electrodo. Adicionalmente, el pico de oxidación (Ox_1) se desplaza a potenciales mas positivos cuando se usa [Bmim][OTf], lo cual esta asociado a una baja cinética de oxidación debido a la baja conductividad de los polisulfuros y a un lento transporte de iones necesarios para la compensación de carga.

Por otro lado, la concentración de agua remanente en [Bmim][OTf] debe ser alta incluso después de ser secado en vacío, debido a la alta interacción entre el anión OTf^- y las moléculas de agua [73,74]. El agua presente en el líquido iónico puede reaccionar con los polisulfuros en solución para formar sulfuros de hidrógenos y generar otras especies de azufre que sean irreversibles electroquímicamente a través de las siguientes reacciones [75–77]:

$$S_n^{-2} + H_2O \rightarrow S_{n-1} + HS^- + OH^- \quad (14)$$

$$S_n^{-2} + H_2O \rightarrow HS_n^- + OH^- \qquad (15)$$

$$HS_n^- + H_2O \rightarrow H_2S_n + OH^- \qquad (16)$$

Este fenómeno es claro a potenciales de -2,4 V, en donde se presenta un pico de reducción que es irreversible y cuyas corrientes aumentan en función de los ciclos de barrido. Probablemente debido a la reducción de los diferentes polisulfuros y sulfuros de hidrogeno producidos por la reacción con el agua en el medio.

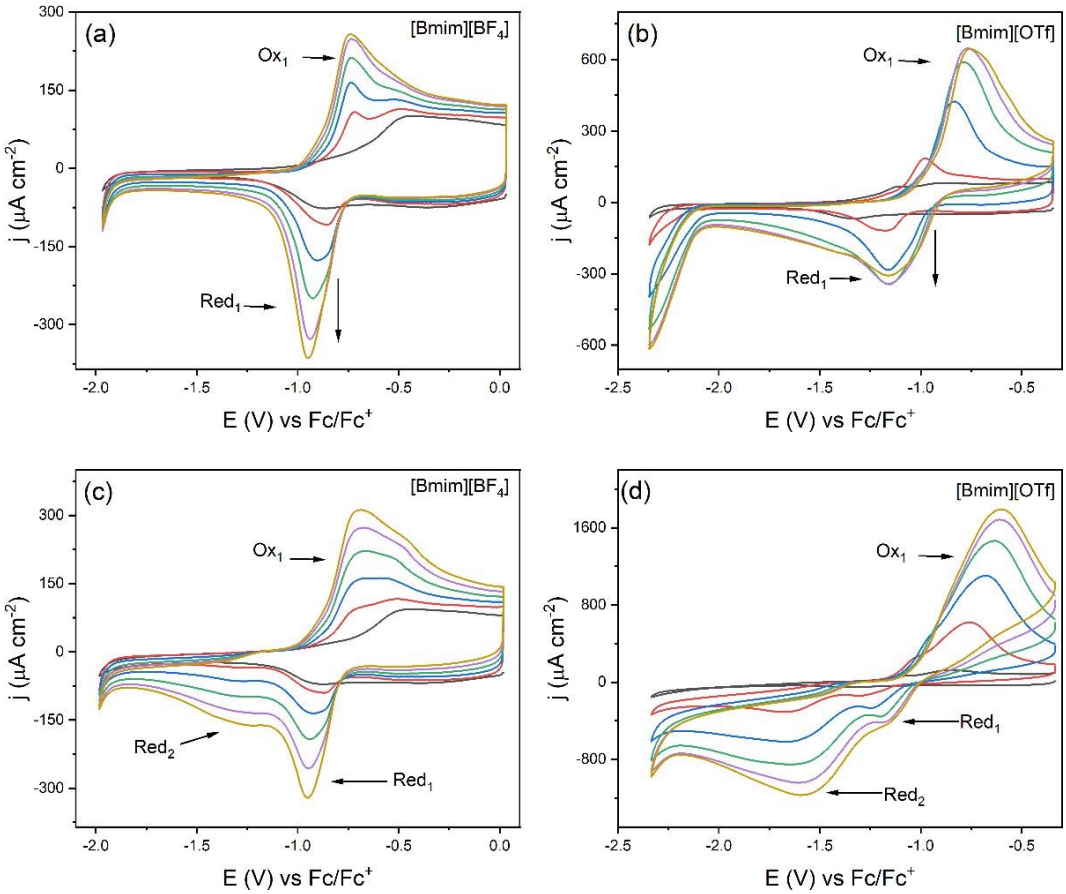

Figura 6-2. Voltamperogramas cíclicos de azufre elemental en estado sólido encapsulado en películas delgadas de PEDOT en (a) [Bmim][BF_4] y (b) [Bmim][OTf] cuando se someten a un proceso de secado al vació (a) (b) y cuando no se realiza tratamiento de secado (c) (d). Se presentan los datos después de 10 ciclos hasta completar 50 ciclos. Velocidad de barrido 20 mV s^{-1}.

En la Figura 6-2c y 6-2d se presenta el efecto del agua en los voltamperogramas cíclicos obtenidos cuando el azufre elemental es encapsulado en películas delgadas de PEDOT en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf]. Es claro que la presencia de altas concentraciones de agua aumenta la irreversibilidad de las reacciones redox y modifica los mecanismos de reacción. Particularmente, una nueva señal ancha de reducción (Red_2) se presenta al usar [Bmim][OTf]. Es razonable inferir que la presencia de agua en los líquidos iónicos aumenta la solubilidad de los polisulfuros, la probabilidad de reacciones cruzadas con agua y que las moléculas de agua facilitan la transferencia de carga entre los polisulfuros activos electroquímicamente y el PEDOT.

6.2.2 Estudio empleando voltamperometría AC y espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura 6-3 se presentan las voltamperometrías AC de los procesos redox del azufre elemental sobre electrodos de carbón vítreo que contienen azufre encapsulado entre láminas de PEDOT en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] después de ser sometidos a un tratamiento de secado al vacío. En general se puede observar que se presenta un proceso redox del azufre encapsulado (P_1), comportamiento similar al obtenido cuando se estudió el azufre en solución (Figura 5-7). Cuando se emplea [Bmim][BF_4] este pico presenta corrientes AC más grandes y presenta un valor de $E^{0'}$ 100 mV más positivo que el obtenido con [Bmim][OTf]. Note que a pesar de que las corrientes obtenidas durante la voltamperometría cíclica son más altas al emplear [Bmim][OTf], las corrientes AC obtenidas en la voltamperometría AC son mucho menores comparadas con las obtenidas con [Bmim][BF_4]. Este hecho sugiere que las reacciones redox del azufre en [Bmim][BF_4] son mucho más reversibles debido a una menor concentración de agua presente.

Por otro lado, a potenciales menores de -2 V se presenta un aumento en las corrientes AC en ambos líquidos iónicos, probablemente debido a la reducción de las diferentes especies de polisulfuros generados a través de las ecuaciones 14-16. Los valores de $E^{0'}$ obtenidos se encuentra reportados en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Potenciales formales de reducción del azufre elemental encapsulado en películas de PEDOT, empleado diferentes líquidos iónicos. Los potenciales fueron determinados a partir de los datos obtenidos en voltamperometría AC.

Proceso	Liquido iónico	$E^{0'}$ (V) vs Fc/Fc+

P_1 (Red_1/Ox_1)	[Bmim][BF_4]	-0,850
	[Bmim][OTf]	-0,954

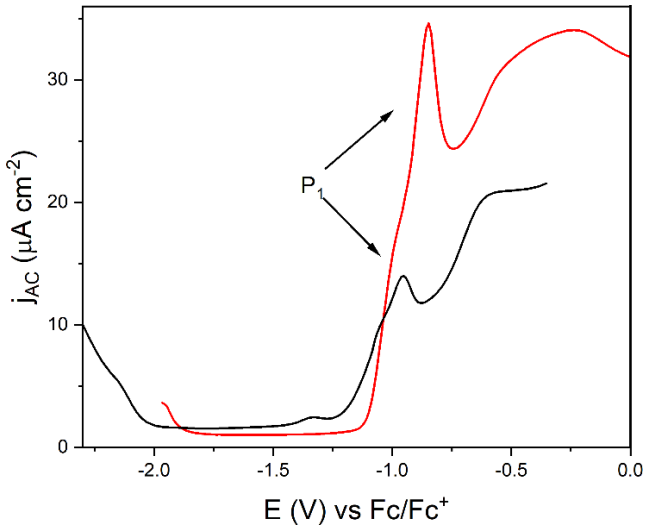

Figura 6-3. Voltamperometría AC de azufre encapsulado en láminas de PEDOT en [Bmim][BF_4] (linea roja) y [Bmim][OTf] (línea negra). Incremento potencial 5 mV, amplitud 5 mV, frecuencia 1 Hz. Se realizo un preacondicionamiento de 30 segundos a 0,5 V.

En la figura 6-4 se presentan los espectros de impedancia obtenidos en los potenciales $E^{0'}$del primer proceso de reducción de las partículas de azufre encapsuladas entre láminas de PEDOT. Los datos fueron simulados empelando el circuito equivalente presentado en la figura 6-4, y cuyos parámetros son reportados en la Tabla 6-2. Donde R_s corresponde a la resistencia de la solución, R_1, la resistencia del polímero, la cual es un indicador del grado de porosidad y de la región electroactiva del material S_8-PEDOT. CPE_1 este asociado al comportamiento no ideal de la capacitancia de las zonas no conductoras del electrodo, las cuales están formadas por islas de azufre o polisulfuros R_{CT} corresponde a la resistencia asociada a la transferencia de carga. CPE_2 simula el comportamiento no ideal de la doble capa entre las partículas activas de azufre y el electrolito, Z_w cuántica las contribuciones asociadas al transporte de masa.

El valor de R_{CT} al emplear el líquido iónico puro y seco [Bmim][BF_4] es menos que el obtenido para [Bmim][OTf], hecho que confirma que la reversibilidad de la primera reacción de reducción de las partículas de azufre es mayor en [Bmim][BF_4].

De acuerdo con los valores de R_1 reportados en la Tabla 6-2 se puede determinar que existe una mayor proporción de zonas aislantes sobre el electrodo al emplear [Bmim][BF_4]. Esto probablemente se debe a que hay una mayor cantidad de agua disuelta en [Bmim][OTf] la cual aumenta la solubilidad de los polisulfuros adsorbidos que poseen una alta resistencia evitando así la formación de zonas aislantes. Adicionalmente, los valores tan bajos del exponente n del elemento CPE_1 sugiere que existe un comportamiento capacitivo no ideal de las islas de polisulfuros no activas electroquímicamente sobre el electrodo de trabajo. En contraste, el valor del exponente n del elemento CPE_2 es cercano a 1, lo cual sugiere que la interfaz entre las zonas electroactivas del material S_8-PEDOT presenta un comportamiento capacitivo ideal.

Por otro lado, el valor del elemento de Warburg (Y_0) es mayor en presencia de [Bmim][BF4], lo que significa que los procesos de transporte de masa acopadlos a las reacciones redox son más eficientes en este líquido iónico.

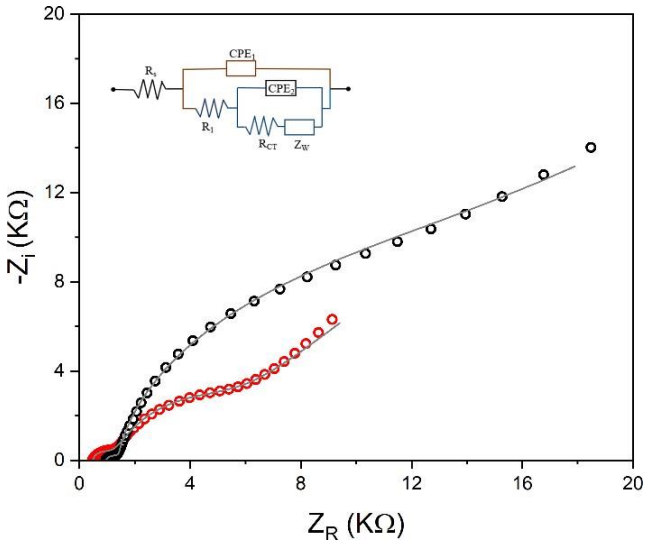

Figura 6-4. Gráficos de Nyquist en el $E^{0'}$ durante la primera reacción de reducción de azufre elemental encapsulado en láminas de PEDOT en (círculos rojos) [Bmim][BF_4] y (círculos negros) [Bmim] [OTf]. Rango de frecuencia 1×10^5 Hz - 0,1 Hz, amplitud 5 mV. Las líneas sólidas representan los valores obtenidos de la simulación del circuito que se muestra en el inserto.

En general, se observa que los polisulfuros son bastante insolubles en [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] lo que permite aumentar el tiempo de retención del azufre encapsulado durante varios ciclos de barrido. Adicionalmente se evidencio que la presencia de agua en los líquidos iónicos puede favorecer la formación de polisulfuros irreversibles electroquímicamente, sin embargo, se evidencia que el agua aumenta la solubilidad de los polisulfuros adsorbidos evitando así la formación de zonas no reactivas en el polímero conductor.

Tabla 6-2. Valores obtenidos de la simulación de los espectros EIS que se muestran en la Figura 6-4 usando el circuito equivalente se muestra en el inserto.

	[Bmim][OTf]	[Bmim][BF_4]	Error max %
E(V) vs Fc/Fc^+	-0,954	-0.850	
R_S (KΩ)	0,955	0,468	1,21
R_1 (KΩ)	0,629	1,29	4,28
Rct (KΩ)	14,7	3,64	3,53
Y_0 (S $s^{1/2}$) x 10^4	1,21	2,29	5,40
CPE_1 (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^{-6}	7,86	6,15	4,33
n_1	0,74	0,78	1,06
CPE_2 (S cm^{-2} s^{n-1}) x 10^{-6}	16,30	13,52	3,39
n_2	0,94	1,00	0,97

7. Recomendaciones y Conclusiones

7.1 Conclusiones

En primer lugar, se encontró que los potenciales de reducción formal de S_8 y la cinética de la transferencia de carga de las reacciones redox son diferentes si se usa solventes orgánicos (DMSO/CH_3CN) o líquidos iónicos ([Bmim][BF_4]/[Bmim][OTf]), siendo en los líquidos iónicos en donde se presenta la mayor resistencia a la transferencia de carga. En segundo lugar, se encontró que PEDOT es un buen electrocatalizador para el primer proceso redox de S_8 y que la cinética de transferencia de carga para la primera reacción de reducción de S_8 depende de la naturaleza del solvente y electrolito. En DMSO el R_{CT} aumenta en el orden [Bmim][OTf] < [Bmim][BF_4] < $TBAPF_6$ y en acetonitrilo el orden es [Bmim][BF_4] < [Bmim][OTf] < $TBAPF_6$. Mientras que en líquidos iónicos puros el menor valor de R_{CT} se obtiene con [Bmim][BF_4].

Finalmente, al encapsular el azufre dentro de las películas de PEDOT se encontró que los polisulfuros formados son altamente solubles en DMSO y CH_3CN. Sin embargo, es posible aumentar el tiempo de retención de las especies de azufre al variar el electrolito de soporte. Por otro lado, al emplear [Bmim][BF_4] y [Bmim][OTf] como solventes, las especies de azufre generadas son bastante insolubles y las señales redox aumentan en función del ciclo. Adicionalmente se pudo comprobar que la presencia del agua tiene un efecto importante en los procesos redox del azufre cuando se emplean líquidos iónicos como solventes, haciendo que las reacciones electroquímicas sean más irreversibles.

7.2 Recomendaciones

Se recomienda que al realizar los estudios de las reacciones redox sobre el electrodo de carbón vitreo se debe asegurar eliminar el agua adsorbida en la superficie después del proceso de limpieza, empleando voltamperometría cíclica a potenciales negativos.

Por otro lado, se debe tener un control estricto de la concentración de agua presente en los solventes orgánicos y líquidos iónicos, ya que esta puede generar polímeros poco conductores y afectar los proceso redox del azufre.

Con el fin de extender este trabajo de investigación se recomienda llevar a cabo los experimentos electroquímicos en presencia de técnicas espectroscópicas como IR o UV-vis con el fin de identificar los diferentes polisulfuros generados y correlacionar el efecto de los solventes y el PEDOT con el mecanismo de reacción de la reducción del S_8.

Teniendo en cuenta los resultados de la presente investigación es importante hacer estudios con baterías de litio/S para comprobar que el uso de PEDOT y los líquidos iónicos estudiados mejoran el desempeño de estas.

Bibliografía

[1] C.-E. Boström, P. Gerde, A. Hanberg, B. Jernström, C. Johansson, T. Kyrklund, A. Rannug, M. Törnqvist, K. Victorin, R. Westerholm, Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air., Environ Health Perspect. 110 (2002) 451–488. https://doi.org/10.1289/ehp.110-1241197.

[2] M.E. Munawer, Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes, Journal of Sustainable Mining. 17 (2018) 87–96. https://doi.org/10.1016/j.jsm.2017.12.007.

[3] G.P. Peters, R.M. Andrew, T. Boden, J.G. Canadell, P. Ciais, C. le Quéré, G. Marland, M.R. Raupach, C. Wilson, The challenge to keep global warming below 2 °C, Nat Clim Chang. 3 (2013) 4–6. https://doi.org/10.1038/nclimate1783.

[4] D. Castelvecchi, Electric cars and batteries: how will the world produce enough?, Nature. 596 (2021) 336–339. https://doi.org/10.1038/d41586-021-02222-1.

[5] K. Siczek, Next-generation Batteries with Sulfur Cathodes, 1st Edition, Academic Press, (2019) 44-92. ISBN 9780128163924.

[6] K. Siczek, The Toxicity of Secondary Lithium-Sulfur Batteries Components, Batteries. 6 (2020) 45. https://doi.org/10.3390/batteries6030045.

[7] X. Gu, L. Hencz, S. Zhang, Recent Development of Carbonaceous Materials for Lithium–Sulphur Batteries, Batteries. 2 (2016) 33. https://doi.org/10.3390/batteries2040033.

[8] R. Wang, K. Wang, H. Tao, W. Zhao, M. Jiang, J. Yan, K. Jiang, Controllable electrolytic formation of Ti2O as an efficient sulfur host in lithium–sulfur (Li–S) batteries, Journal of Materials Chemistry A. 8 (2020) 11224–11232. https://doi.org/10.1039/D0TA01454K.

[9] S.K. Yongju Jung, Effect of Organic Solvents and Electrode Materials on Electrochemical Reduction of Sulfur, International Journal of Electrochemical Science. 3 (2008) 566-577.

[10] Z. Gong, Q. Wu, F. Wang, X. Li, X. Fan, H. Yang, Z. Luo, PEDOT-PSS coated sulfur/carbon composite on porous carbon papers for high sulfur loading lithium–sulfur batteries, RSC Advances. 5 (2015) 96862-96869. https://doi.org/10.1039/C5RA18567J.

[11] J. Lee, W. Choi, Surface Modification of Sulfur Cathodes with PEDOT:PSS Conducting Polymer in Lithium-Sulfur Batteries, Journal of the Electrochemical Society. 162 (2015) A935-A939. https://doi.org/10.1149/2.0651506jes.

[12] A.B. Puthirath, A. Baburaj, K. Kato, D. Salpekar, N. Chakingal, Y. Cao, G. Babu, P.M. Ajayan, High sulfur content multifunctional conducting polymer composite electrodes for stable Li-S battery, Electrochimica Acta. 306 (2019) 489–497. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.136.

[13] S. Zeng, L. Li, L. Xie, D. Zhao, N. Wang, S. Chen, Conducting Polymers Crosslinked with Sulfur as Cathode Materials for High-Rate, Ultralong-Life Lithium-Sulfur Batteries, ChemSusChem. 10 (2017) 3378-3386. https://doi.org/10.1002/cssc.201700913.

[14] Y. Luo, R. Guo, T. Li, F. Li, Z. Liu, M. Zheng, B. Wang, Z. Yang, H. Luo, Y. Wan, Application of Polyaniline for Li-Ion Batteries, Lithium–Sulfur Batteries, and Supercapacitors, ChemSusChem. 12 (2019) 1591-1611. https://doi.org/10.1002/cssc.201802186.

[15] G.-C. Li, G.-R. Li, S.-H. Ye, X.-P. Gao, A Polyaniline-Coated Sulfur/Carbon Composite with an Enhanced High-Rate Capability as a Cathode Material for Lithium/Sulfur Batteries, Advanced Energy Materials. 2 (2012) 1238-1245. https://doi.org/10.1002/aenm.201200017.

[16] J. Wang, S.Y. Chew, Z.W. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S.H. Ng, S.L. Chou, H.K. Liu, Sulfur–mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries, Carbon. 46 (2008) 229–235. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.007.

[17] K. Liu, Z. Wang, L. Shi, S. Jungsuttiwong, S. Yuan, Ionic liquids for high performance lithium metal batteries, Journal of Energy Chemistry. 59 (2021) 320-333. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.017.

[18] L.X. Yuan, J.K. Feng, X.P. Ai, Y.L. Cao, S.L. Chen, H.X. Yang, Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte, Electrochemistry Communications. 8 (2006) 610–614. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.007.

[19] J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson, A review of electrolytes for lithium–sulphur batteries, Journal of Power Sources. 255 (2014) 204–218. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.023.

[20] L.F. Nazar, M. Cuisinier, Q. Pang, Lithium-sulfur batteries, MRS Bulletin. 39 (2014) 436-442. https://doi.org/10.1557/mrs.2014.86.

[21] J.W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, Ionic Liquid Electrolytes for Lithium–Sulfur Batteries, The Journal of Physical Chemistry C. 117 (2013) 20531-20541. https://doi.org/10.1021/jp408037e.

[22] M. Liu, X. Wu, X. Shen, K. Luan, Y. Zhang, S. Yao, Effects of nano-TiO_2 particle size on microstructure and electrochemical performance of TiO_2/PEDOT nanocomposites cathode in lithium-sulphur battery, Materials Technology. 36 (2021) 616–622. https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1782310.

[23] Y. Ansari, S. Zhang, B. Wen, F. Fan, Y. Chiang, Stabilizing Li–S Battery Through Multilayer Encapsulation of Sulfur, Advanced Energy Materials. 9 (2019) 1802213. https://doi.org/10.1002/aenm.201802213.

[24] Y. Jia, Y.-S. Zhao, X.-X. Yang, M.-X. Ren, Y.-Q. Wang, B.-Y. Lei, D.-L. Zhao, Sulfur encapsulated in nitrogen-doped graphene aerogel as a cathode material for high performance lithium-sulfur batteries, International Journal of Hydrogen Energy. 46 (2021) 7642-7652. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.199.

[25] Y. Fu, Z. Wu, Y. Yuan, P. Chen, L. Yu, L. Yuan, Q. Han, Y. Lan, W. Bai, E. Kan, C. Huang, X. Ouyang, X. Wang, J. Zhu, J. Lu, Switchable encapsulation of polysulfides in the transition between sulfur and lithium sulfide, Nature Communications. 11 (2020) 845. https://doi.org/10.1038/s41467-020-14686-2.

[26] L. Wang, J. Liu, S. Yuan, Y. Wang, Y. Xia, To mitigate self-discharge of lithium–sulfur batteries by optimizing ionic liquid electrolytes, Energy and Environmental Science. 9 (2016) 224-231. https://doi.org/10.1039/C5EE02837J.

[27] J.W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, Ionic Liquid Electrolytes for Lithium–Sulfur Batteries, The Journal of Physical Chemistry C. 117 (2013) 20531–20541. https://doi.org/10.1021/jp408037e.

[28] E. Levillain, F. Gaillard, A. Demortier, J.P. Lelieur, Electrochemical and spectroelectrochemical study of the oxidation of S2−4 and S2−6 ions in liquid ammonia, Journal of Electroanalytical Chemistry. 405 (1996) 85–94. https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04334-9.

[29] T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Okazaki, M. Hojo, Electrochemical Reduction of Elemental Sulfur in AcetonitrileBulletin of the Chemical Society of Japan. 53 (1980) 2851-2855. https://doi.org/10.1246/bcsj.53.2851.

[30] J. Paris, V. Plichon, Electrochemistry of polysulphide ions in dimethylacetamide: basic properties and oxidation in acid medium, Electrochimica Acta. 27 (1982) 1501–1508. https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80045-5.

[31] F. Gaillard, E. Levillain, Visible time-resolved spectroelectrochemistry: application to study of the reduction of sulfur (S8) in dimethylformamide, Journal of Electroanalytical Chemistry. 398 (1995) 77–87. https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04144-1.

[32] E. Levillain, F. Gaillard, P. Leghie, A. Demortier, J.P. Lelieur, On the understanding of the reduction of sulfur (S8) in dimethylformamide (DMF), Journal of Electroanalytical Chemistry. 420 (1997) 167-177. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04796-1.

[33] R. Chen, T. Zhao, F. Wu, From a historic review to horizons beyond: lithium–sulphur batteries run on the wheels, Chemical Communications. 51 (2015) 18–33. https://doi.org/10.1039/C4CC05109B.

[34] M. v. Merritt, D.T. Sawyer, Electrochemical reduction of elemental sulfur in aprotic solvents. Formation of a stable S8- species, Inorganic Chemistry. 9 (1970) 211–215. https://doi.org/10.1021/ic50084a003.

[35] R. Bonnaterre, G. Cauquis, Spectrophotometric study of the electrochemical reduction of sulphur in organic media, Journal of the Chemical Society. (1972) 293. https://doi.org/10.1039/c39720000293.

[36] A.S. Baranski, W.R. Fawcett, C.M. Gilbert, Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrons involved in an electrode reaction, Analytical Chemistry. 57 (1985) 166–170. https://doi.org/10.1021/ac00279a041.

[37] R.P. Martin, W.H. Doub, J.L. Roberts, D.T. Sawyer, Electrochemical reduction of sulfur in aprotic solvents, Inorganic Chemistry. 12 (1973) 1921–1925. https://doi.org/10.1021/ic50126a047.

[38] P. Leghié, J.-P. Lelieur, E. Levillain, Comments on the mechanism of the electrochemical reduction of sulphur in dimethylformamide, Electrochemistry Communications. 4 (2002) 406–411. https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00333-8.

[39] F. Gaillard, E. Levillain, M.-C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J.P. Lelieur, Polysulphides in dimethylformamide: a micro-Raman spectroelectrochemical study, Journal of Raman Spectroscopy. 28 (1997) 511–517. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199707)28:7<511::AID-JRS119>3.0.CO;2-4.

[40] F. Gaillard, E. Levillain, J.P. Lelieur, Polysulfides in dimethylformamide: Only the radical anions S3− and S4− are reducible, Journal of Electroanalytical Chemistry. 432 (1997) 129–138. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00192-7.

[41] A. Evans, M.I. Montenegro, D. Pletcher, The mechanism for the cathodic reduction of sulphur in dimethylformamide: low temperature voltammetry, Electrochemistry Communications. 3 (2001) 514–518. https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00203-X.

[42] N.S.A. Manan, L. Aldous, Y. Alias, P. Murray, L.J. Yellowlees, M.C. Lagunas, C. Hardacre, Electrochemistry of Sulfur and Polysulfides in Ionic Liquids, Journal of Physical Chemistry B. 115 (2011) 13873–13879. https://doi.org/10.1021/jp208159v.

[43] Q. Zou, Y.-C. Lu, Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV–vis Spectroscopic Study, Journal of Physical Chemistry Letters. 7 (2016) 1518-1525. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00228.

[44] C.C. Herrmann, G.G. Perrault, A.A. Pilla, Dual reference electrode for electrochemical pulse studies, Analytical Chemistry. 40 (1968) 1173–1174. https://doi.org/10.1021/ac60263a011.

[45] M.F. Suárez-Herrera, M. Costa-Figueiredo, J.M. Feliu, Electrochemical and electrocatalytic properties of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grown on basal plane platinum electrodes, Physical Chemistry Chemical Physics. 14 (2012) 14391. https://doi.org/10.1039/c2cp42719b.

[46] M.F. Suarez-Herrera, J.M. Feliu, Electrochemical Properties of Thin Films of Polythiophene Polymerized on Basal Plane Platinum Electrodes in Nonaqueous Media, Journal of Physical Chemistry B. 113 (2009) 1899–1905. https://doi.org/10.1021/jp8089837.

[47] M.F. Suárez-Herrera, M. Costa-Figueiredo, J.M. Feliu, Voltammetry of Basal Plane Platinum Electrodes in Acetonitrile Electrolytes: Effect of the Presence of Water, Langmuir. 28 (2012) 5286–5294. https://doi.org/10.1021/la205097p.

[48] W.E. van der Linden, J.W. Dieker, Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry, Analytica Chimica Acta. 119 (1980) 1–24. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00025-8.

[49] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B.Ž. Nikolić, V.M. Jovanović, Glassy carbon electrodes, Carbon. 39 (2001) 1195–1205. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00228-1.

[50] Honghua. Zhang, L.A. Coury, Effects of high-intensity ultrasound on glassy carbon electrodes, Analytical Chemistry. 65 (1993) 1552–1558. https://doi.org/10.1021/ac00059a012.

[51] R.C. Engstrom, V.A. Strasser, Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes, Analytical Chemistry. 56 (1984) 136–141. https://doi.org/10.1021/ac00266a005.

[52] O. Dumanlı, A.N. Onar, Activation of glassy carbon electrodes by photocatalytic pretreatment, Electrochimica Acta. 54 (2009) 6438–6444. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.096.

[53] G.K. Kiema, M. Aktay, M.T. McDermott, Preparation of reproducible glassy carbon electrodes by removal of polishing impurities, Journal of Electroanalytical Chemistry. 540 (2003) 7–15. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01264-0.

[54] R.J. Rice, N.M. Pontikos, R.L. McCreery, Quantitative correlations of heterogeneous electron-transfer kinetics with surface properties of glassy carbon electrodes, Journal of the American Chemical Society. 112 (1990) 4617–4622. https://doi.org/10.1021/ja00168a001.

[55] L.H. Edelson, A.M. Glaeser, Method for removing surface porosity on glassy carbon tiles, Carbon. 24 (1986) 635–637. https://doi.org/10.1016/0008-6223(86)90153-3.

[56] A.P. Sandoval, M.F. Suárez-Herrera, J.M. Feliu, Hydrogen redox reactions in 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide on platinum single crystal electrodes, Electrochemistry Communications. 46 (2014) 84–86. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.016.

[57] E. Yildirim, G. Wu, X. Yong, T.L. Tan, Q. Zhu, J. Xu, J. Ouyang, J.-S. Wang, S.-W. Yang, A theoretical mechanistic study on electrical conductivity enhancement of DMSO treated PEDOT:PSS, Journal of Materials Chemistry C. 6 (2018) 5122–5131. https://doi.org/10.1039/C8TC00917A.

[58] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, Polymer. 45 (2004) 8443–8450. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.001.

[59] T.R. Chou, S.-H. Chen, Y.-T. Chiang, Y.-T. Lin, C.-Y. Chao, Highly conductive PEDOT:PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display, Journal of Materials Chemistry C. 3 (2015) 3760–3766. https://doi.org/10.1039/C5TC00276A.

[60] Y. Xia, J. Ouyang, PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer

photovoltaic cells, Journal of Materials Chemistry. 21 (2011) 4927. https://doi.org/10.1039/c0jm04177g.

[60] F. Arnaud-Neu, R. Delgado, S. Chaves, Critical evaluation of stability constants and thermodynamic functions of metal complexes of crown ethers (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry. 75 (2003) 71–102. https://doi.org/10.1351/pac200375010071

[61] F. Arnaud-Neu, R. Delgado, S. Chaves, Critical evaluation of stability constants and thermodynamic functions of metal complexes of crown ethers (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry. 75 (2003) 71–102. https://doi.org/10.1351/pac200375010071.

[62] M. Schmeisser, P. Illner, R. Puchta, A. Zahl, R. van Eldik, Gutmann Donor and Acceptor Numbers for Ionic Liquids, Chemistry - A European Journal. 18 (2012) 10969–10982. https://doi.org/10.1002/chem.201200584.

[63] M. Barghamadi, A.S. Best, A.I. Bhatt, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, M. Musameh, T. Rüther, Effect of Anion on Behaviour of Li-S Battery Electrolyte Solutions Based on N-Methyl-N-Butyl-Pyrrolidinium Ionic Liquids, Electrochimica Acta. 180 (2015) 636-644. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.132.

[64] K. Ueno, J.-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, Anionic Effects on Solvate Ionic Liquid Electrolytes in Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries, The Journal of Physical Chemistry C. 117 (2013) 20509-20516. https://doi.org/10.1021/jp407158y.

[65] C. Dillard, A. Singh, V. Kalra, Polysulfide Speciation and Electrolyte Interactions in Lithium–Sulfur Batteries with *in Situ* Infrared Spectroelectrochemistry, The Journal of Physical Chemistry C. 122 (2018) 18195-18203. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02506.

[66] C.Y. Lee, J.P. Bullock, G.F. Kennedy, A.M. Bond, Effects of Coupled Homogeneous Chemical Reactions on the Response of Large-Amplitude AC Voltammetry: Extraction of Kinetic and Mechanistic Information by Fourier Transform Analysis of Higher Harmonic Data, The Journal of Physical Chemistry A. 114 (2010) 10122–10134. https://doi.org/10.1021/jp105626z.

[67] P. Córdoba-Torres, T.J. Mesquita, R.P. Nogueira, Relationship between the Origin of Constant-Phase Element Behavior in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrode Surface Structure, The Journal of Physical Chemistry C. 119 (2015) 4136–4147. https://doi.org/10.1021/jp512063f.

[68] J. Zheng, M. Gu, H. Chen, P. Meduri, M.H. Engelhard, J.-G. Zhang, J. Liu, J. Xiao, Ionic liquid-enhanced solid state electrolyte interface (SEI) for lithium–sulfur

batteries, Journal of Materials Chemistry A. 1 (2013) 8464. https://doi.org/10.1039/c3ta11553d.

[69] S. Xiong, K. Xie, E. Blomberg, P. Jacobsson, A. Matic, Analysis of the solid electrolyte interphase formed with an ionic liquid electrolyte for lithium-sulfur batteries, Journal of Power Sources. 252 (2014) 150–155. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.119.

[70] D. Su, M. Cortie, H. Fan, G. Wang, Prussian Blue Nanocubes with an Open Framework Structure Coated with PEDOT as High-Capacity Cathodes for Lithium–Sulfur Batteries, Advanced Materials. 29 (2017) 1700587. https://doi.org/10.1002/adma.201700587.

[71] J. Zheng, J. Tian, D. Wu, M. Gu, W. Xu, C. Wang, F. Gao, M.H. Engelhard, J.-G. Zhang, J. Liu, J. Xiao, Lewis Acid–Base Interactions between Polysulfides and Metal Organic Framework in Lithium Sulfur Batteries, Nano Letters. 14 (2014) 2345–2352. https://doi.org/10.1021/nl404721h.

[72] I.C. Monge-Romero, M.F. Suárez-Herrera, Electrocatalysis of the hydroquinone/benzoquinone redox couple at platinum electrodes covered by a thin film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Synthetic Metals. 175 (2013) 36–41. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.04.027.

[73] E.S. Stoyanov, K.-C. Kim, C.A. Reed, A Strong Acid that Does Not Protonate Water, Journal of Physical Chemistry A. 108 (2004) 9310–9315. https://doi.org/10.1021/jp047409l.

[74] D.K. Singh, P. Donfack, B. Rathke, J. Kiefer, A. Materny, Interplay of Different Moieties in the Binary System 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate/Water Studied by Raman Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations, Journal of Physical Chemistry A B. 123 (2019) 4004–4016. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b00066.

[75] A. Kamyshny, A. Goifman, J. Gun, D. Rizkov, O. Lev, Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at 25 °C: A New Approach for the Study of Polysulfides' Equilibria, Environmental Science & Technology. 38 (2004) 6633–6644. https://doi.org/10.1021/es049514e.

[76] H.-L. Wu, R.T. Haasch, B.R. Perdue, C.A. Apblett, A.A. Gewirth, The effect of water-containing electrolyte on lithium-sulfur batteries, Journal of Power Sources. 369 (2017) 50–56. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.044.

[77] H. Liu, M.N. Radford, C. Yang, W. Chen, M. Xian, Inorganic hydrogen polysulfides: chemistry, chemical biology and detection, British Journal of Pharmacology. 176 (2019) 616–627. https://doi.org/10.1111/bph.14330.