

Síntesis y Caracterización de Materiales Compuestos con Aplicaciones en Baterías Recargables de Litio

Synthesis and Characterization of Compound Materials for Applications in Lithium Rechargeable Batteries

Presentación: 4 y 5 de Octubre 2022

Doctorando/a:

Micaela Alvarez

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional – CICPBA - Berisso - Argentina
micaela_alvarez98@yahoo.com

Director/a:

Mariela Ortiz

Codirector/a:

Javier Amalvy

Resumen

Este proyecto está dirigido a diseñar, desarrollar y caracterizar materiales compuestos (poliméricos e inorgánicos) para su aplicación, como material activo en los cátodos de baterías recargables de litio. Se propone, en primer lugar, adquirir el conocimiento básico para desarrollar los materiales con alta conductividad y estabilidad físico-química para uso en cátodos de baterías Li/S. Luego, continuar con su aplicación y caracterización en prototipos de baterías a nivel laboratorio. La temática del plan propuesto cubre aspectos de problemas actuales vinculados a la generación de una capacidad experimental y teórica en el desarrollo de materiales para usos específicos; que pretende mejorar el diseño de estos, como así también ampliar su conocimiento y manejo.

Palabras clave: Baterías de Li/S, Materiales de cátodos, Caracterización electroquímica.

Abstract

This work focuses on the design, synthesis and characterization of composite materials (polymeric and inorganic) for their application as active material in the cathodes of rechargeable lithium batteries. It is proposed, in the first step, to acquire the basic knowledge and to synthesize the composite materials with high conductivity and physical-chemical stability for their use in S/Li battery cathodes. Then its application and characterization in lithium battery prototypes at the laboratory level. This topic reaches aspects of current problems related to the generation of an experimental and theoretical capacity in the development of materials for specific uses; which aims to improve the design of these, as well as expand their knowledge and management.

Keywords: Li/S batteries, Cathode materiales, Electrochemical characterization.

Introducción

Las baterías recargables de litio, a través de la tecnología ion-Li, están siendo utilizados hace ya tiempo como dispositivos electroquímicos de acumulación de electricidad, tanto para aplicaciones móviles como estacionarias. Aunque, para alcanzar alta eficiencia de conversión y máxima velocidad de drenaje de corriente en los dispositivos electroquímicos, se requiere minimizar las pérdidas de energía de los procesos involucrados. De ahí, la necesidad de desarrollar nuevos materiales de composición y estructura superficial adecuadas para optimizar los procesos de conversión y almacenamiento de energía.

Las baterías de ion-litio construidas con los materiales existentes y comercializadas en la actualidad tienen una alta energía específica, alcanzan 180 Wh/Kg, en el caso de las comerciales y algunas compañías ofrecen de 220 Wh/Kg, alta densidad de energía volumétrica 350 Wh/L, larga vida bajo ciclado de carga y descarga y presentan pocos problemas de seguridad ya que las mismas no poseen litio metálico en su composición (Jun Lu et al, 2016 & Naoki Nitta et al 2015). Para lograr mejorar estos sistemas se requieren todavía avances en algunos aspectos relacionados principalmente con las características del cátodo, tales como aumentar la capacidad específica y mejorar la cinética de los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en él. Desde el punto de vista del ánodo, el que es construido principalmente de grafito, los principales problemas están relacionados con la mejora de las velocidades de difusión de los iones; el grafito presenta capacidades de carga mayores que los materiales utilizados actualmente en los cátodos, razón que justifica que los mayores esfuerzos estén puestos en la investigación de materiales destinados a cátodos (Tarascon J. et al, 2010 & Ellis B.L. et al 2010). Pero resulta difícil que la capacidad reversible de estos compuestos de intercalación, basados en elementos de transición, se pueda aumentar de manera considerable principalmente por dos causas: (i) la reacción electroquímica suele implicar como máximo un electrón y (ii) el peso elevado del compuesto. De ahí la necesidad de explorar nuevos materiales compuestos, más ligeros y que impliquen reacciones electroquímicas de más de un electrón. Un elemento que satisface estas condiciones es el azufre, capaz de suministrar una capacidad teórica de 1675 mAh/g y una energía específica de 2600 WhK/g (D Linden T.B., 2002), valores notablemente superiores a los suministrados por las baterías de ion-litio.

La batería litio/azufre ha sido investigada por diferentes grupos en décadas pasadas (R.D. Rauh et al, 1979 & E. Peled et al 1983). Sin embargo, mucho de estos estudios se limitan a configuraciones convencionales basadas en S como electrodo positivo, Li metálico como electrodo negativo y una disolución de una sal de Li en disolventes orgánicos como electrolito. Existen serios inconvenientes, aún no superados, que limitan el desarrollo práctico de la batería litio/azufre, entre ellos se pueden mencionar: (i) la escasa conductividad eléctrica del azufre y del sulfuro formado (J. Wang et al, 2008), (ii) significativos cambios estructurales y de volumen durante la reacción (Y. Yang et al, 2010), (iii) formación de polisulfuros de litio durante el proceso de carga/descarga que son solubles en el electrolito orgánico, por lo que se produce una pérdida de material activo en el cátodo (J. Wang et al, 2008), (iv) los polisulfuros solubles pueden depositarse en la superficie del ánodo dando lugar a problemas de corrosión y a un aumento de la resistencia interna de la celda con su consiguiente pérdida en capacidad de carga/descarga (L.X. Yuan, 2008 & Zheng-LongXu et al, 2018).

Actualmente, para resolver estos desafíos y mejorar el rendimiento general, los desarrollos proponen utilizar la combinación de diferentes materiales (azufre con óxidos de metales de transición y/o materiales carbonosos porosos y/o polímeros conductores) y que cada uno aporte sus mejores propiedades para que su funcionamiento conjunto alcance los mejores desempeños, con un comportamiento sinérgico óptimo. Según las problemáticas expuestas, se considera que el diseño de nuevos materiales compuestos es un componente clave para optimizar el buen

funcionamiento de la batería en su conjunto, por lo que la propuesta de este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de materiales compuestos a base de óxido de manganeso y carbón con azufre.

Desarrollo

Síntesis de MnO₂

Para la síntesis de microesferas huecas de MnO₂ (Jinbo Fei et al, 2008) se utilizó MnCO₃ como precursor ya que se pueden oxidar fácilmente con KMnO₄ a MnO₂. Posteriormente, se realizó la eliminación selectiva del cristal de MnCO₃ con HCl. La síntesis consta de tres pasos como se ve en la Figura 1 y responde a las siguientes reacciones:

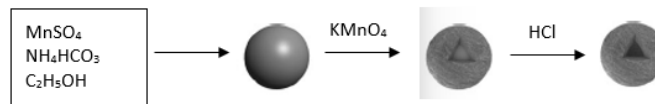
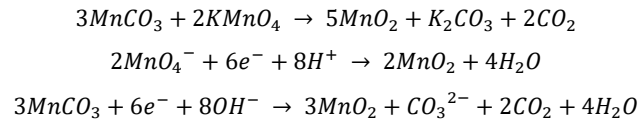


Figura 1: Reacciones involucradas en la síntesis de microesferas huecas de MnO₂.

Síntesis del material compuesto S-MnO₂

En cuanto a la síntesis del material S-MnO₂ se utilizó S en polvo y MnO₂, cuya síntesis fue descrita anteriormente (Síntesis de MnO₂), en proporciones 70:30, esta mezcla se molió empleando un molino de bolas a 500 rpm por 2 horas. Luego, se calcinó en un horno tubular a 155°C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de Ar. Los cátodos compuestos de S se prepararon con un procedimiento de recubrimientos en suspensión convencional, es decir, 80% en peso de material activo, 10% de Super P y 10% de PVDF disuelto en NMP. La suspensión homogénea se colocó sobre láminas de Al y se secó a 60°C durante 24 horas. Una vez finalizado el secado, se prensó la lámina de Al con la pintura y se cortaron electrodos de 15 mm de diámetro.

Para los estudios electroquímicos se ensamblaron celdas en la caja seca, utilizando Celgard 2500 como separador y litio bis (trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI) 1 M como ion portador de carga en DOL y DME con una relación de volumen de 1:1 y LiNO₃ 0,25 M como aditivo. El electrolito para cada celda es de 19 µL/mg S (Shuibin Tu et al, 2019).

El material fue caracterizado mediante las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico TGA (thermo-gravimetric analyzer, Mettler Toledo- TGA/DSC, desde 25 a 600°C en atmósfera de N₂), espectroscopía infrarroja (espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IRAffinity-1 en conjunto con un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR)), microscopía electrónica de barrido SEM (microscopio electrónico de barrido ambiental marca FEI, modelo Quanta 200), voltamperometría cíclica VC y espectroscopía de impedancia electroquímica EIE (potenciostato Gamry Reference 3000, VC a una velocidad de 0.1 mVs-1 en un rango de potencial de 1,8 a 2,8 V, y la EIE se realizó en un rango de frecuencias de 10 kHz a 1 mHz).

Resultados

Para confirmar la forma del MnO_2 preparado se observó este material con el microscopio SEM y, como se puede ver en la Figura 2, se confirma la forma buscada: microesferas de MnO_2 con un tamaño de partícula de aproximadamente $1,6 \mu\text{m}$. De esta forma, como los compuestos metálicos inorgánicos con superficies polares tienen una fuerte interacción química con los polisulfuros, la incorporación de este material (no tóxico y de bajo costo) podría extender considerablemente la vida útil de las baterías Li-S.

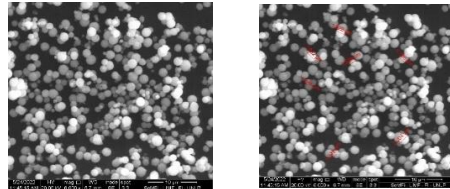


Figura 2: Imágenes SEM de MnO_2 .

En la Figura 3 podemos ver y comparar los espectros obtenidos para el MnCO_3 y el MnO_2 . Se observaron picos correspondientes a la vibración del enlace Mn-O a 558 cm^{-1} y 722 cm^{-1} (Shengjie W et al, 2017), en mayor cantidad en el espectro del MnO_2 . En ambos espectros se observan picos asociados a la vibración de enlaces carbonato a 863 cm^{-1} , lo que indica que el MnO_2 tiene impurezas provenientes del precursor empleado para su síntesis.

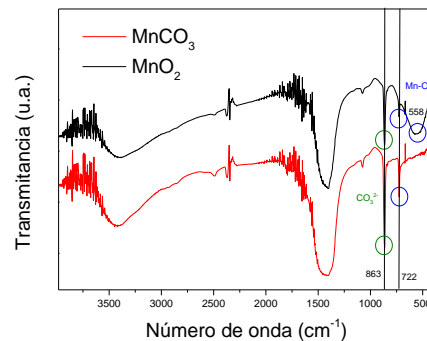


Figura 3: Espectros FTIR de MnCO_3 y MnO_2 .

Además, para verificar la carga de S en la muestra preparada se realizaron medidas de ATG, Figura 4, en la que se evidencia que el porcentaje en peso de S presente en el material es del 70%, luego del proceso de calcinación, dato importante ya que permite cuantificar la carga total de S en la muestra, siendo este el responsable de las propiedades para almacenar energía en forma electroquímica.

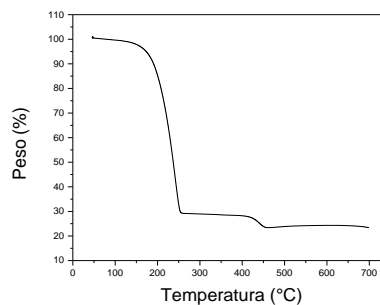


Figura 4: TGA del material compuesto S-MnO₂.

El comportamiento electroquímico de los compuestos S-MnO₂ se estudió mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (Figura 5) y espectroscopía de impedancia electroquímica (Figura 6). Los voltamperogramas evidencian picos poco pronunciados pero característicos del material. En la zona correspondiente a los procesos catódicos (2-2,3 V) se puede ver el pico asociado a la conversión de S elemental a intermediarios de polisulfuro de Li de cadena larga y finalmente a polisulfuros de cadena corta, respectivamente. En la región anódica se presenta un pico (2,6 V) que corresponde a los procesos de transformación reversible de Li₂S en polisulfuros de Li de cadena corta intermedios y polisulfuros de Li de cadena larga, respectivamente.

Por EIE se puede ver dos regiones: la primera a altas frecuencias donde se evidencia un semicírculo que corresponde a la suma de la resistencia de las capas superficiales, como la resistencia de contacto electrónica de interfase en el cátodo y la resistencia de interfaz del ánodo de litio y la resistencia a la transferencia de carga; y una línea inclinada a baja frecuencia que refleja la difusión de iones de Li en el material activo.

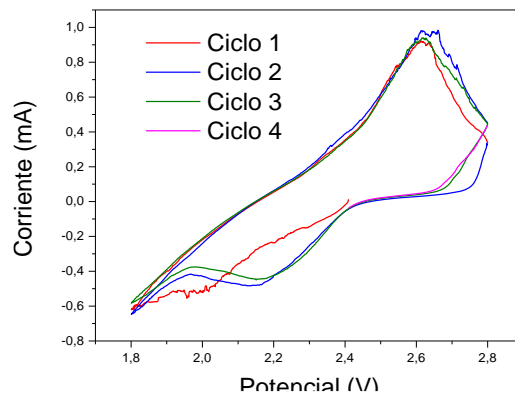


Figura 5: Voltamperometría cíclica (VC).

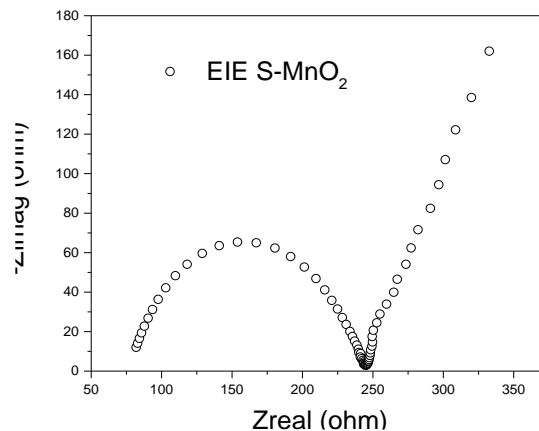


Figura 6: Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

Conclusiones

Se diseñaron y sintetizaron materiales compuestos a base de S y MnO₂ en una proporción en peso 70-30 respectivamente. Los MnO₂ preparados tuvieron la morfología esperada, por lo que se espera aporten mejor estabilidad en el comportamiento electroquímico de los cátodos de S. Si bien se presenta la caracterización

electroquímica donde se evidencia la respuesta característica del S como material activo para completar su estudio se requiere de técnicas de ciclado galvanostático (carga- descarga) para finalizar el estudio de estos materiales.

Referencias

Linden D. & Reddy T. B. (2002). *Handbook of Batteries Tercera Edición*, MacGraw-Hill Ney York.

Yamin, H., & Peled, E. (1983). "Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell". *Journal of Power Sources*, 9(3), 281-287.

Ellis, B. L., Lee, K. T., & Nazar, L. F. (2010). "Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries". *Chemistry of materials*, 22(3), 691-714.

Wang J., Chew S. Y., Zhao Z. W., Ashraf S., Wexler D., Chen J., Ng S. H., Chou S. L., Liu H. K. (2008). "Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries", *Carbon* 46, 229-235.

Fei, J. B., Cui, Y., Yan, X. H., Qi, W., Yang, Y., Wang, K. W., & Li, J. B. (2008). "Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment", *Advanced Materials*, 20(3), 452-456.

Lu, J., Chen, Z., Ma, Z., Pan, F., Curtiss, L. A., & Amine, K. (2016). "The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles". *Nature nanotechnology*, 11(12), 1031-1038.

Cao, Y., Li, X., Aksay, I. A., Lemmon, J., Nie, Z., Yang, Z., & Liu, J. (2011). "Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries". *Physical chemistry chemical physics*, 13(17), 7660-7665.

Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). "Li-ion battery materials: present and future". *Materials today*, 18(5), 252-264.

Rauh, R. D., Abraham, K. M., Pearson, G. F., Surprenant, J. K., & Brummer, S. B. (1979). "A lithium/dissolved sulfur battery with an organic electrolyte". *Journal of the Electrochemical Society*, 126(4), 523.

Tu, S., Zhao, X., Cheng, M., Sun, P., He, Y., & Xu, Y. (2019). "Uniform mesoporous MnO₂ nanospheres as a surface chemical adsorption and physical confinement polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries". *ACS applied materials & interfaces*, 11(11), 10624-10630.

Tarascon, J. M., Reham, N., Armand, M., Chotard, J. N., Barpanda, P., Walker, W., & Dupont, L. (2010). "Hunting for better Li-based electrode materials via low temperature inorganic synthesis". *Chemistry of Materials*, 22(3), 724-739.

Yang, Y., McDowell, M. T., Jackson, A., Cha, J. J., Hong, S. S., & Cui, Y. (2010). "New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy". *Nano letters*, 10(4), 1486-1491.

Xu, Z. L., Kim, J. K., & Kang, K. (2018). "Carbon nanomaterials for advanced lithium sulfur batteries". *Nano Today*, 19, 84-107.