



ANÁLISIS DEL TRANSPORTE Li^+ EN LA INTERFAZ ELECTRODO/ELECTROLITO HÍBRIDO GRAFITO/ (PEO/LITFSI/ SiO_2) MEDIANTE EIS

Abraham Fuentes Villagómez

Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, División de Estudios de Posgrado e Investigación

abrahamfuentes833@gmail.com

ORCID: 0009-0007-6090-4617

Laura Nadxieli Palacios Grijalva

Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, División de Estudios de Posgrado e Investigación

Correo Electrónico

laura.pg@tlalnepantla.tecnm.mx

ORCID: 0000-0002-5615-5672

Gregorio Guzmán González

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

gguzmang@izt.uam.mx

ORCID: 0000-0002-8080-0862

Resumen

En esta investigación se analizó el proceso de transporte de iones en las diferentes fases e interfaces de celdas electroquímicas ensambladas con un electrolito polimérico de poli (óxido de etileno) (PEO) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) (PEO-LiTFSI) además de un electrolito híbrido con nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) (PEO-LiTFSI-NPs) utilizando celdas simétricas con electrodos no bloqueantes de grafito, preparados con diferentes aglomerantes. Específicamente los aglomerantes convencional y catiónico, fluoruro de polivinilideno (PVDF) y poli (dialildimetil aminio) bis (trifluorometanosulfonil)imida (PDADMA-TFSI)), respectivamente. Los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) demuestran que la incorporación de NPs en el electrolito poliméricos es una estrategia eficaz para incrementar la conductividad iónica en los electrolitos y el transporte en la interfaz electrodo/electrolito, mientras que independientemente de la capacidad intrínseca para conducir iones, el uso de aglomerantes rígidos como PDADMA-TFSI, genera un efecto adverso en el rendimiento de electroquímico global de la celda.

Palabras clave: Electrolitos híbridos, PDADMA-TFSI, PEO, Nanopartículas de SiO_2 , Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).



El desarrollo de baterías de ion litio modernas han logrado un estado de madures avanzado, sin embargo, alcanzar el máximo de capacidad de los materiales activos que las componen requiere el proceso de optimización de la cantidad y características de los componentes de los electrodos.

Desde el punto de vista de la formulación de electrodos, el uso de aglomerante poliméricos de uno de los factores determinantes, ya que de estos dependen las propiedades mecánicas, compatibilidad con el electrolito y la disminución de sobrepotenciales generados por gradientes de concentración de iones en la superficie de los electrodos, principalmente a altas densidades de corriente, durante los procesos de carga /descarga.

El fluoruro de polivinilideno (PVDF) es el polímero más utilizado en la preparación de electrodos para baterías de iones litio, debidos a tu alta estabilidad electroquímica y mecánica. Sin embargo, este polímero carece de habilidad intrínseca para conducir iones, generando sobrepotenciales asociados a la acumulación de iones en la superficie de los electrodos. (Del Olmo, et al., 2023) reportaron el uso polielectrolitos como aglomerantes y encontraron el mejoramiento de las propiedades de transporte de en las diferentes faces he interfaces de los electrodos al utilizar electrolitos líquidos convencionales. Asimismo, (Vauthier, et al., 2023) reportaron la modulación de los mecanismos de transporte iónico mediante la variación de los iones móviles en los electrodos. Para elucidar los factores que determinan el transporte iónico en la interfaz electrodo electrolito polimérico. En este trabajo, se analizaron mediante EIS las variaciones de los de mecanismos de transporte iónicos en la interface electrodo electrolito polimérico y electrolito hibrido, utilizando ánodos de grafito preparados con aglomerantes de naturaleza iónica neutra y catiónica.

2. Metodología

2.1 Materiales y preparación

Grafito (99.99%, Alfa aesar), carbón conductor (Súper P, Timcal), fluoruro de Polivieno (PV) y poli(dialildimetilamonio bis(tri fluorometano sulfonil)imida) (PD, preparado de acuerdo con la metodología reportada por (Del Olmo, et al., 2023)), fueron utilizados como material activo, aditivo conductor electrónico, aglomerante neutro y catiónico, respectivamente, en el proceso de preparación de electrodos.

Los electrodos fueron preparados en tres etapas; inicialmente los aglomerantes (20 mg) fueron disueltos en 80 μ L de N-metil-2-pirrolidinona, posteriormente se agregan 160 mg grafito y 20 mg de carbón súper P los cuales se agitan hasta tener una dispersión (pasta) homogénea, la cual se esparce homogéneamente sobre la superficie de una lámina de cobre (colector de corriente) y por último el electrodo se coloca en el horno de vacío durante 24 h a 60°C, para remover los disolventes. Los electrodos son almacenados en condiciones de secado hasta su uso en celdas.

2.2 Análisis de EIS

Las propiedades intrínsecas de conducción iónica de los electrolitos polimérico (EP) e híbrido (EPH), fue realizada en función de la temperatura, utilizando una celda simétrica de electrodos bloqueantes de acero inoxidable (SS/electrolito/SS). Por otro lado, la compatibilidad de los electrolitos con los electrodos preparados en los diferentes aglomerantes, fue analizada en función de la temperatura utilizando una celda simétrica de electrodos no bloqueantes de grafito (G/electrolito/G).

Los espectros de EIS de las celdas analizadas (utilizando electrodos de 6 mm de diámetro), fueron obtenidos en un intervalo de frecuencias de 1 MHz y 100 mHz, aplicando una perturbación de 10 mV, en un equipo con VMP3 Bio Logic Science Instruments. Los espectros de EIS fueron obtenidos y analizados a partir de su representación en diagramas de Nyquist; para obtener valores de conductividad iónica y R_{ion} que posteriormente son asociados a la tortuosidad y compatibilidad electrodo electrolito.

Análisis de resultados

Los valores de conductividad iónica intrínseca obtenidos para las muestras EP y EPh, son presentados en el diagrama tipo Arrhenius (figura 1). Los valores de conductividad iónica 0.0379 y 0.145 $mS \cdot cm^{-1}$ a 45 °C para las muestras EP y EPh, respectivamente, muestran que el uso de NPs favorece la movilidad de iónica (Chen, et al., 2024), debido a su interacción con los grupos éter de las cadenas de poliméricas de PEO que propicia la disminución de dominios semicristalinos en la matriz de PEO en todo el intervalo de temperaturas analizado, el incremento en los caminos de conducción de Li^+ y con ello incrementando la conducción iónica (Lyu, He, & Liu, 2020), (Shi, et al., 2023). Por otro lado, el análisis de la interfaz electrolito-electrodo para las celdas EP- G_{PV} , EPh- G_{PV} , demuestra que las NPs generan una mayor compatibilidad con los electrodos de grafito preparados con el aglomerante PV, valuado en términos de la disminución de la resistencia, y consecuentemente el incremento de la conductividad iónica total. Mientras que las celdas con electros preparados con PD como aglomerante EP- G_{PD} , EPh- G_{PD} , la rigidez del aglomerante genera la disminución de la conductividad iónica que afecta la compatibilidad en la interfaz electrodo electrolito.

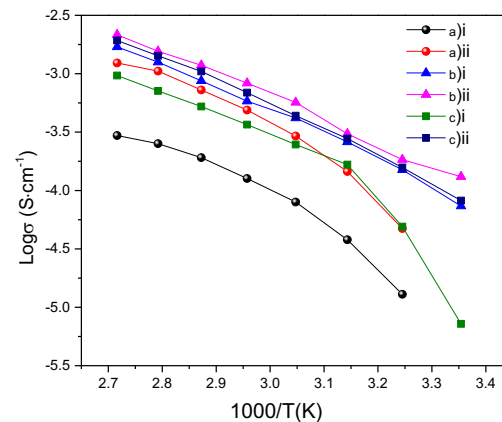


Fig. 1. Variación de la conductividad total de las celdas electroquímicas simétricas en representación de tipo Arrhenius; a) SS/Electrolito/SS, b) G_{PV} /Electrolito/ G_{PV} y c) G_{PD} /Electrolito/ G_{PD} , Electrodo i) EP y ii) EPh.

El análisis de los diagramas de Nyquist, fue realizado para elucidar los posibles efectos de los componentes en las magnitudes de los procesos de transporte iónico que ocurren en las diferentes faces de interfaces de las celdas (fig.2). Los valores de resistencia total de 922 y 1054 $k\Omega$ a 45°C para las celdas simétricas G_{PV} /EP/ G_{PV} y G_{PV} /EPh/ G_{PV} , respectivamente, revelan que el uso de NPs disminuye la resistencia total de las celdas. Mientras que la contribución de la región de frecuencia medias disminuye significativamente, lo cual es asociado al mejoramiento de los procesos difusionales en la interfaz electrodo-electrolito (M. A. Girard, Wang, Yunis, C. Howlett, & Forsyth, 2020), indicando que las NPs pueden interactuar y retener los TFSI y promover el transporte de Li^+ , disminuyendo los valores de resistencia iónica total, por otra parte, el uso de aglomerante PVDF mejora el contacto de la interfaz electrodo/electrolito.

Por otro lado, al análisis de la compatibilidad de los electrolitos poliméricos sin NPs, exhiben valores de resistencia más altos. Mientras que la forma de los diagrama de

Nyquist en la región de bajas frecuencias mantiene una curva cóncava, que indica la acumulación de especies iónicas sobre la superficie de los electrodos (Del Olmo, et al., 2023), (Chattopadhyay, Sankar Pathak, & M. F. Santos, 2023), además, se puede observar una zona de intersección entre la región de alta frecuencia y el eje real conocido como R_{ion} , (Pouraghajan, et al., 2018) región que es asociada a la resistencia de difusión de Li^+ en la interface electrodo/electrolito. Al comparar R_{ion} entre las muestras se obtiene que el uso de NPs disminuye los valores de R_{ion} , indicando que hay mejora en la difusión de Li^+ . Por otra parte al analizar las muestras con PD como aglomerante, se observan valores de resistencia de 1013 y 1645 $k\Omega$ para $G_{PD}/EPH/G_{PD}$ y $G_{PD}/EP/G_{PD}$, respectivamente, indicando menor compatibilidad en la interfaz electrodo/electrolito, debido a la alta rigidez intrínseca del aglomerante PD que perjudica el contacto interfacial-, la transferencia de Li^+ a través de la interfaz, reflejado en el incremento de los valores de R_{ion} .

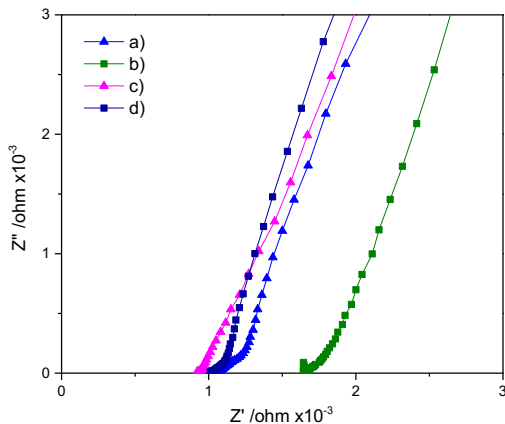


Fig. 2 Diagrama de Nyquist, obtenidos a 45°C para las celdas simétricas: a) $G_{PV}/EP/G_{PV}$, b) $G_{PD}/EP/G_{PD}$, c) $G_{PV}/EPH/G_{PV}$, d) $G_{PD}/EPH/G_{PD}$. Los valores de R_{ion} obtenidos en todo el rango de temperaturas analizado (Fig. 3), muestran una tendencia que indica que el uso de NPs disminuye la resistencia interfacial, mejorando el contacto electrodo-electrolito, no obstante

también se observa que el uso de aglomerante PV mejora el contacto de la interfaz electrodo-electrolito, principalmente al aumentar la temperatura, debido a la fusión del electrolito que origina el mejoramiento de la conductividad entre las dos partes.

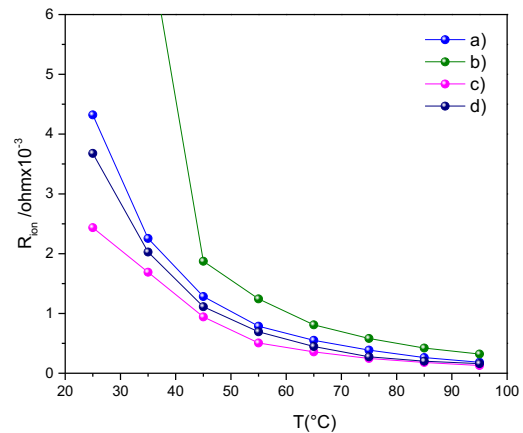


Fig. 3 Diagrama de R_{ion} en función de la temperatura para las celdas simétricas: a) $G_{PV}/EP/G_{PV}$, b) $G_{PD}/EP/G_{PD}$, c) $G_{PV}/EPH/G_{PV}$, b) $G_{PD}/EPH/G_{PD}$

Conclusiones

Se demostró que la incorporación de NPs en electrolitos PEO+LiTFSI es una estrategia efectiva para incrementar la conductividad iónica, ya que las interacciones electrostáticas entre NPs y TFSI, promueven el transporte de Li^+ , así como disminuir el efecto capacitivo en la superficie de los electrodos, incrementar sustancialmente la difusión iónica desde el electrolito hasta el seno de los electrodos. Por otro lado, la rigidez del aglomerante PDADMA-TFSI incrementa la resistencia interfacial, disminuyendo la compatibilidad en electrodos.



Referencias

- Chattopadhyay, J., Sankar Pathak, T., & M. F. Santos, D. (2023). Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review. *Polymers*, 1-29. doi:10.3390/polym15193907
- M. A. Girard, G., Wang, X., Yunis, R., C. Howlett, P., & Forsyth, M. (2020). Stable performance of an all-solid-state Li metal cell coupled with a high-voltage NCA cathode and ultra-high lithium content poly(ionic liquid)s-based polymer electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistr*, 2479–2485. doi:10.1007/s10008-020-04775-z
- Chen, Y., Xu, L., Yang, X., Li, Q., Yao, M., & Wang, G. (2024). Nanocomposite design for solid-state lithium metal batteries: Progress, challenge, and prospects. *Advanced Nanocomposites*, 120-143. doi:10.1016/j.adna.2024.03.002
- Del Olmo, R., Guzmán-González, G., Santos-Mendoza, I., Mecerreyes, D., Forsyth, M., & Casado, N. (2023). Unraveling the Influence of Li⁺-cation and TFSI⁻ anion in Poly(ionic liquid) Binders for Lithium-Metal Batteries. *Batteries & Supercaps*, 1-10. doi:10.1002/batt.202200519
- Lyu, W., He, G., & Liu, T. (2020). PEO-LITFSI-SiO₂-SN System Promotes the Application of Polymer Electrolytes in All-Solid-State Lithium-ion Batteries. *ChemistryOpen*, 713-718. doi:10.1002/open.202000107
- Pouraghajan, F., Hannah, H., Wray, M., Mazzeo, B., Subbaraman, R., Christensen, J., & Wheeler, D. (2018). Quantifying Tortuosity of Porous Li-Ion Battery Electrodes: Comparing Polarization-Interrupt and Blocking-Electrolyte Methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 2644-2653.
- Shi, L., Zhang, L., Yang, Y., Zhang, H., Yao, R., Yuan, C., & Cheng, S. (2023). In Situ Nano-SiO₂ Electrospun Polyethylene-Oxide-Based Nano-Fiber Composite Solid Polymer Electrolyte for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *nanomaterials*, 2-12. doi:10.3390/nano13071294
- Vauthier, S., Alvarez-Tirado, M., Guzman-González, G., Tome, L., Cotte, S., Castro, L., . . . Casado, N. (2023). High-performance pyrrolidinium-based poly(ionic liquid) binders for Li-ion and Li-air batteries. *Materials Today Chemistry*, 1-10. doi:10.1016/j.mtchem.2022.101293