

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE POE-LiClO₄-LLTO, UN ESTUDIO PRELIMINAR

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POE-LiClO₄-LLTO, A PRELIMINARY STUDY

C. R. MILIAN-PILA[†], E. PÉREZ-CAPPE, Y. MOSQUEDA-LAFFITA

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana (IMRE-UH), Cuba; pila@imre.uh.cu

[†] autor para la correspondencia

Recibido 19/3/2020; Aceptado 13/11/2020

PACS: Lithium-ion battery (batería ion-Litio), 82.47.Aa; electrolyte (electrolitos) 82.45.Gj; polymer (polímeros), 82.45.Wx; composite materials (materiales compuestos), 77.84.Lf; electrical conductivity (conductividad electroquímica), 72.80.Ng

La mayoría de los electrolitos empleados en las baterías de ion-Li comerciales son líquidos. Sin embargo, su inestabilidad electroquímica y su naturaleza inflamable han conducido a plantear su sustitución por electrolitos sólidos poliméricos. Entre los polímeros más estudiados con este fin se encuentra el polioxi-etileno (POE) [1]. Este polímero por sí solo no es capaz de conducir Li, por lo que se mezcla con sales electrolíticas como el LiClO₄ las cuales al ser solvatadas son separadas en especies iónicas capaces de moverse en presencia de un campo eléctrico. Sin embargo, la conductividad iónica de este tipo de electrolito (10^{-7} S/cm) está muy por debajo del valor (10^{-3} S/cm) que exige la tecnología [1, 2]. Una de las estrategias empleadas para incrementar este valor de conductividad es la obtención de compósitos poliméricos usando nanopartículas cerámicas como aditivos, por ejemplo, el Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃ (LLTO). Recientemente nuestro grupo confirmó [3] que al emplearse un 10% en masa de nanopartículas de LLTO se logra una conductividad iónica del orden 10^{-3} S/cm a 65 °C en los electrolitos tipo POE-LiClO₄-LLTO, sin embargo el desempeño electroquímico de estos prometedores compósitos poliméricos no han sido abordados con anterioridad. A continuación se reporta un estudio electroquímico preliminar de los electrolitos tipo POE-LiClO₄-LLTO previamente preparados [3].

Los experimentos electroquímicos fueron realizados en celdas tipo Swagelok de 13 mm de diámetro, ensambladas en atmósfera de argón. El espesor de la membrana del electrolito fue de 510 μ m. Para los experimentos tanto en DC como en AC se empleó un Multi-Potentiostat/Galvanostat VMP3. Los registros de impedancia se realizaron entre 100 mHz y 1 MHz con una amplitud de 10 mV. Las ventanas electroquímicas de los electrolitos con distintas composiciones de LLTO (en lo adelante P-LLTO-x, donde x = 5, 10 y 15% en masa de LLTO, respectivamente) se determinaron a 65 °C en celdas de configuración SS—P-LLTO-x—Li, donde SS es el electrodo de trabajo de acero inoxidable, Li es el electrodo de referencia de litio metálico y P-LLTO-x es el electrolito en estudio. En cada caso se varió linealmente el voltaje de la celda a 10 mV/s, desde el voltaje de reposo (V_o) hasta 5 V; mientras que con otra celda similar a partir de V_o se disminuyó el voltaje hasta 0 V.

En la Fig. 1 se observa que para voltajes menores a 2V (V_o), la densidad de corriente (J) registrada en las celdas ensambladas es despreciable para todos los electrolitos.

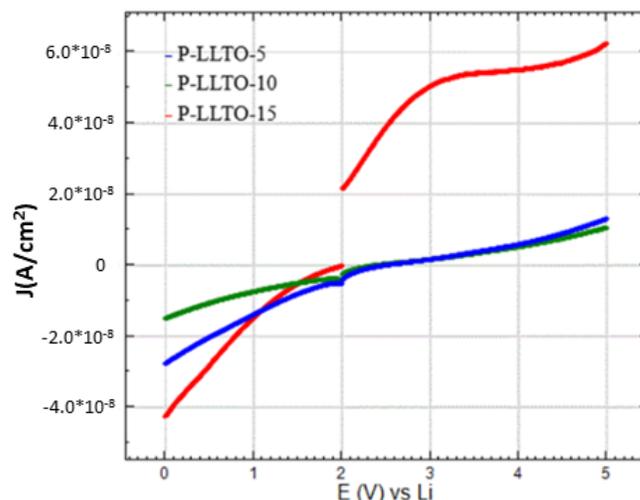


Figura 1. Medición de ventana electroquímica.

A voltajes superiores a V_o , las celdas ensambladas con los electrolitos P-LLTO-5 y P-LLTO-10 parecen ser estables. Sin embargo, la corriente de la celda que contiene el electrolito P-LLTO-15 aumenta bruscamente en el intervalo de 2-3 V, debido posiblemente a la descomposición electroquímica del electrolito en la superficie del Li. Este hecho es coherente con los resultados de un trabajo previo [3] donde se verifica que P-LLTO-15 es el compósito con mayor contenido de asociados iónicos, hecho que se ha relacionado en la literatura [4] con el incremento de reacciones electroquímicas del anión ClO₄⁻ en la superficie del Li metálico, lo que es equivalente a inestabilidad electroquímica. Para P-LLTO-5 y P-LLTO-10, se observa un ligero cambio de pendiente a partir de los 4.5 V, lo que permite suponer que a partir de ese voltaje la estabilidad electroquímica comienza a disminuir. A partir de estos resultados afirmamos que la ventana electroquímica de P-LLTO-15 es 0-2 V; mientras que para los electrolitos P-LLTO-5 y P-LLTO-10 es de 0-4.5 V, valor que está entre

los más altos reportados para electrolitos poliméricos [5]. A partir de estos resultados y los valores de conductividad iónica previamente determinados [3] se seleccionó el compuesto P-LLTO-10 para continuar el estudio electroquímico.

La estabilidad de la interfase del electrolito sólido P-LLTO-10 con el electrodo de Li metálico se verificó tras imponer 100 ciclos de carga/descarga a una celda simétrica tipo Li—P-LLTO-10—Li con una corriente de 10 μA durante 5 minutos en cada sentido. En la Fig. 2 se observa que durante los primeros 25 ciclos se alcanzan valores cercanos a 0.2 V de voltaje (E) para ambas polaridades. En los siguientes ciclos el valor de E se incrementa hasta estabilizarse en un valor alrededor de 0.3 V a partir del ciclo 50, lo cual es un claro indicio de la formación y posterior estabilización de una capa de pasivación (CP) en la interfase electrodo-electrolito que como se conoce [5–8] incrementa la resistencia de esta interfase.

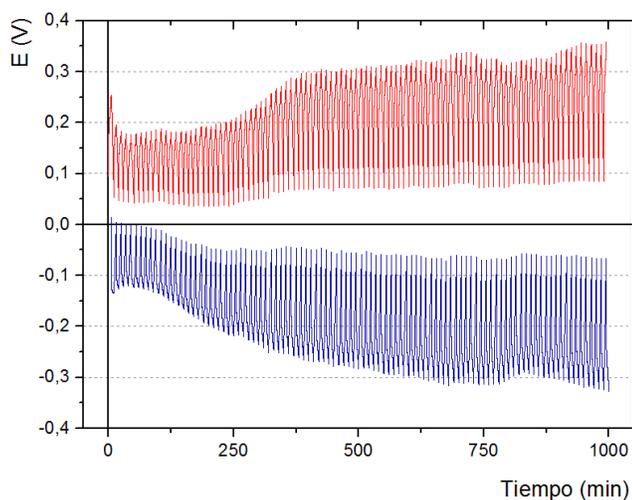


Figura 2. Ciclado de celda Li—POE-LLTO-10—Li a 65 °C para 100 ciclos carga/descarga.

Los estudios de impedancia en el plano complejo, antes y después del ciclado (Fig. 3), muestran a altas frecuencias un semicírculo, que se adjudica en la literatura a la conducción del Li^+ en el electrolito amorfo [5–8].

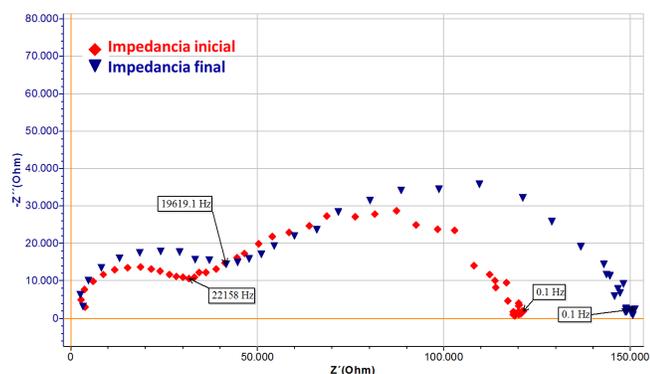


Figura 3. Espectros de Impedancia antes y después de los ciclados de celda Li—POE-LLTO-10—Li a 65 °C.

A bajas frecuencias se aprecia un segundo semicírculo, de un proceso más resistivo, que se asigna a reacciones de transferencia de carga en la interfase Li/POE-LLTO-10 [5–8].

Al terminar el ciclado las resistencias de ambos arcos aumentan, lo cual responde según la literatura [5–8] a la formación de la CP. El aumento de la resistencia del electrolito (primer arco) luego del ciclado sugiere que en la formación de la CP está involucrada la sal electrolítica [7, 8], lo que provoca una disminución de la concentración de portadores de cargas en el electrolito polimérico amorfo. El aumento de la resistencia del segundo arco se debe a que los procesos de transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de Li metálico, luego de varios ciclos carga/descarga, conducen a la formación de una capa nanométrica de un nuevo producto (la CP), que es permeable al Li^+ , pero afecta la transferencia carga en la interfase [7, 8].

Finalmente, se determinó el número de transferencia de Li^+ (T_{Li^+}) en P-LLTO-10 empleando el método de Bruce-Vincent [10] el cual combina la polarización del electrolito con un voltaje en DC (30 mV) con la técnica de espectroscopia de impedancia. Estos experimentos se realizaron, antes y después de aplicar el voltaje DC, como método para corregir los valores de corriente inicial de polarización I_0 y estática I_S debido a la posibilidad de formación de una CP en la interfase del electrolito con el Li. La celda empleada con este fin fue tipo Li—P-LLTO-10—Li.

Para el cálculo se emplea la ecuación:

$$T_{\text{Li}^+} = \frac{I_S(\Delta V - I_0 R_{i0})}{I_0(\Delta V - I_S R_{iS})} \quad (1)$$

Donde R_{i0} y R_{iS} representan la resistencia de la interfase antes y después de polarizar. Es válido aclarar que en las celdas ensambladas existen dos interfaces electrolito-electrodo, R_{i0} y R_{iS} , por lo que el formalismo empleado [10] considera la contribución de ambas interfaces a ese parámetro.

A partir de la curva de polarización, se determinó que los valores de I_0 y de I_S a 65 °C son $2.6 \cdot 10^{-4}$ mA y $8.1 \cdot 10^{-5}$ mA, respectivamente, Fig. 4.

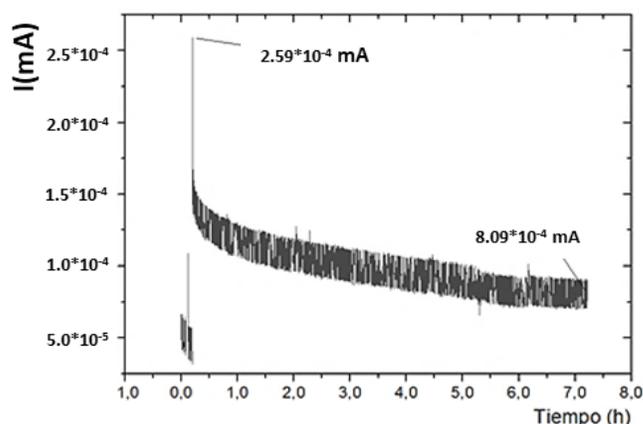


Figura 4. Curva de polarización de la determinación de T_{Li^+} para P-LLTO-10 a 65 °C.

De los registros de impedancia de la celda, antes y después de la polarización (no se muestran), ajustados con un circuito equivalente compuesto por dos bloques ZARC en serie, se determinaron R_{i0} y R_{iS} cuyos valores fueron 49.45 k Ω y 194.83 k Ω , respectivamente.

El T_{Li^+} calculado según la ecuación (1) es 0.52. Este valor es superior a lo reportado (0.3 y 0.4 [7,8]) en materiales similares basados en POE sin LLTO.

Concluimos que a partir de los valores de conductividad iónica, ventana electroquímica y T_{Li^+} , el P-LLTO-10 es un electrolito compuesto polimérico con potencialidades para ser empleado en baterías basadas en Li. Sin embargo, al emplearse Li metálico como ánodo se constata la formación de una capa de pasivación que pudiera comprometer su empleo en este tipo de celdas por lo que se recomienda su estudio con otros electrodos anódicos comerciales, como los carbonosos.

Agradecemos al Proyecto P223LH001-073 del Programa Nacional de Ciencias Básicas de Cuba y al proyecto CONACyT-Mex.CB-2015/253342.

REFERENCIAS

- [1] M. Marcinek, J. Syzdek y col., *Solid State Ion.* **276**, 107 (2015).

- [2] Q. Zhang, K. Liu, F. Ding y X. Liu, *J. Nano Res.* **10**(12), 4139 (2017).
- [3] C. R. Milian, E. L. Pérez, Y. Mosqueda y col., *Solid State Sci.* **88**, 41 (2019).
- [4] M. Wood, C. Fang y col., *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801427 (2018).
- [5] X. Cheng, R. Zhang y col., *Advanced Science* **3**, 1500213 (2016).
- [6] J. Ju, Y. Wang y col., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 13588 (2018).
- [7] L. Yue, M. Jun y col., *Energy Storage Materials* **5**, 139 (2016).
- [8] J. B. Goodenough y Y. Kim, *Chem. Matter.* **22**(3), 587 (2010).
- [9] M. Keller, A. Varzi y col., *J. Power Sources.* **392**, 206 (2018).
- [10] P. G. Bruce, *Solid state electrochemistry*, 1ra Ed. (Cambridge University Press, London, 1997), pp. 95-162.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) license.

