



Grupo Interdisciplinario
Ingeniería Electroquímica

UdelaR



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Baterías de Litio Azufre

Andrea Calderón

Laboratorio de Energías Sustentables, Instituto de Física

Enrique Gaviola, CONICET, Universidad Nacional de Córdoba



CONICET



Universidad
Nacional
de Córdoba

I F E G

Clase 6

Baterías de Litio Azufre (Li-S)

Principios de funcionamiento. Azufre como material catódico. Efecto shuttle y estrategias de mitigación. Litio metálico como ánodo. SEI y formación de dendritas. Estrategias de mitigación: modificación de superficies, electrolitos sólidos.

¿Porqué Li-S?

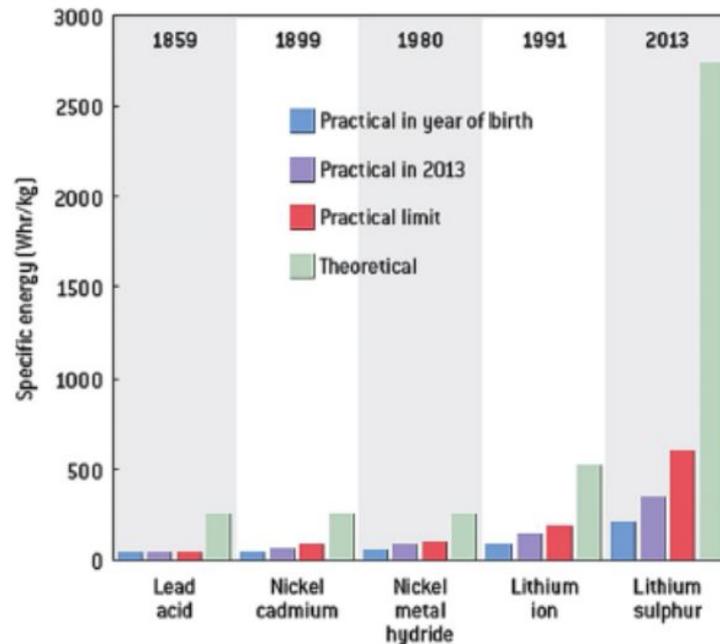
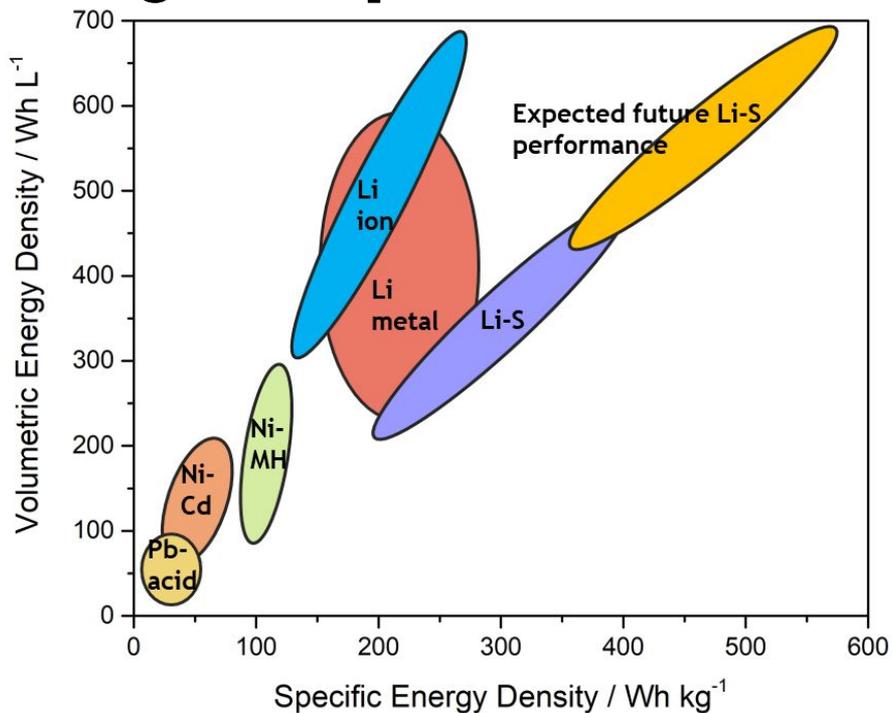


Fig. 11. Specific energy of Li-S battery in comparison with other types [87].

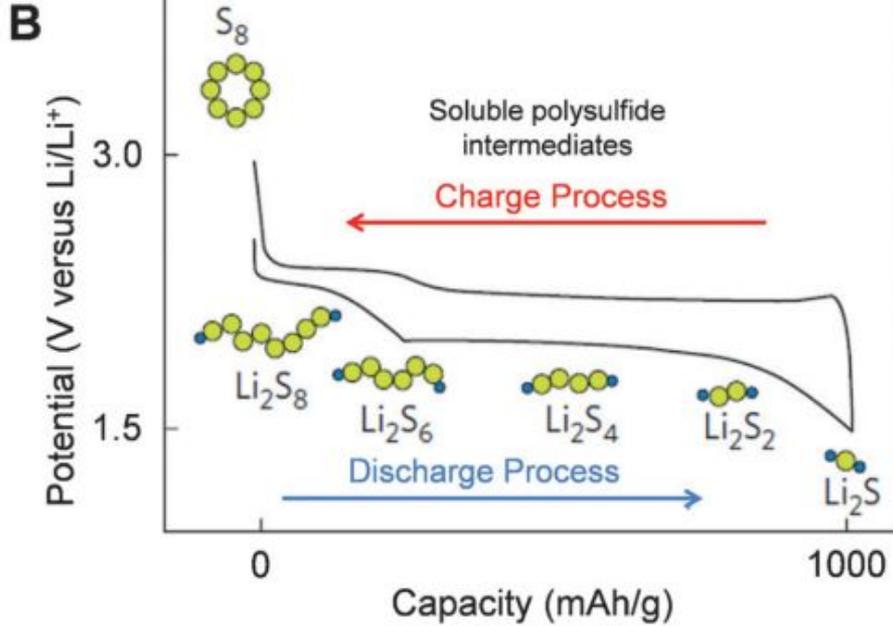
Li metal: 3860 mAh/g ; -3,04V (SHE)

Azufre: 1672 mAh/g ; 2 V (Li/Li+)

Considerando un consumo de 15 kWh/100 km, se requieren baterías de 550 Wh/kg para lograr una autonomía de 500 km aproximadamente.

Journal of Environmental Management (2018), doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.008

Reacciones en una celda Li-S



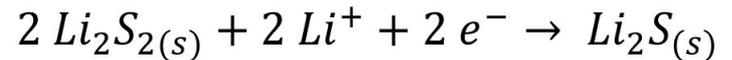
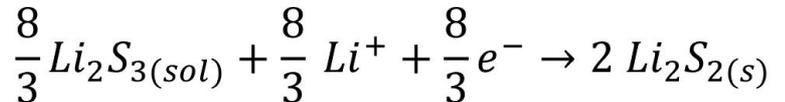
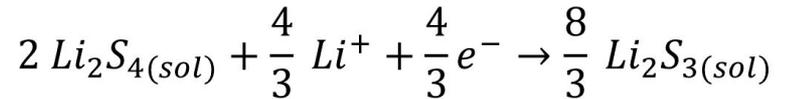
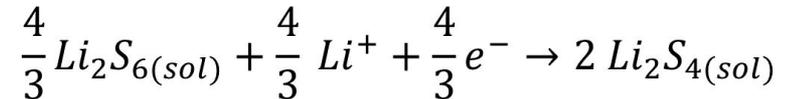
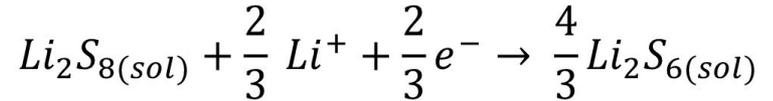
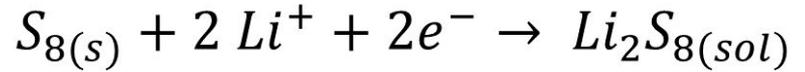
Mecanismo sólido-líquido-sólido

Las reacciones de conversión ocurren EN el electrolito.

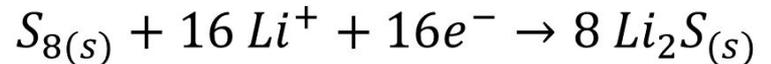
Ánodo



Cátodo

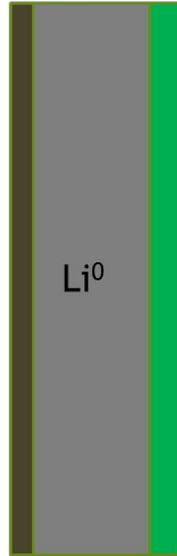


Reacción global



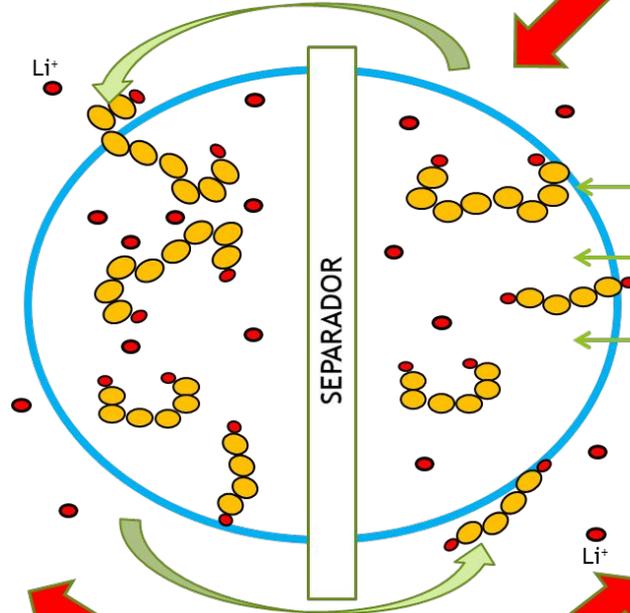
Problemas en una celda Li-S

Litio dendrítico

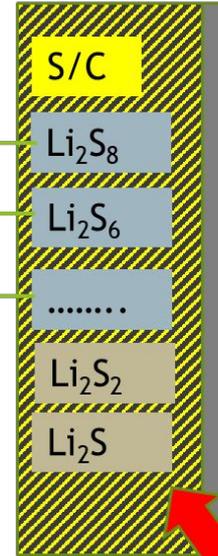


Ánodo(-)

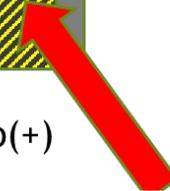
Efecto Shuttle



Disolución de PS intermediarios



Cátodo(+)



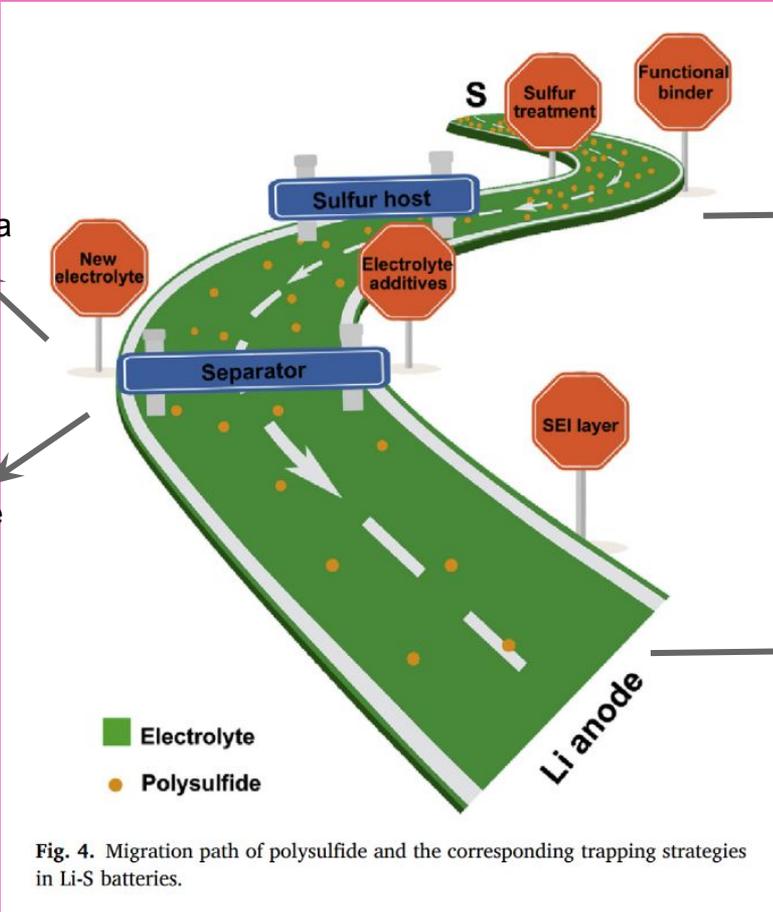
Cambios de volumen

$S_8 - Li_2S_2 - Li_2S$
aislantes eléctricos e iónicos

Estrategias de mitigación del efecto shuttle

Diseño del electrolito para disminuir la solubilidad del PS para lograr una alta eficiencia coulombica y estabilidad cíclica (electrolitos sólidos).

Capas funcionalizadas o modificación de los separadores para minimizar la migración de PS.



Matrices conductoras, funcionalización de superficies y revestimiento con distintos materiales

recubrimiento del metal de litio para evitar la reacción con los PS y mejorar la eficiencia coulombica

Fig. 4. Migration path of polysulfide and the corresponding trapping strategies in Li-S batteries.

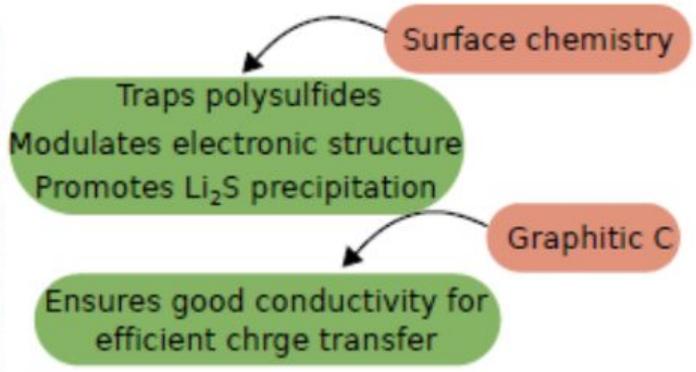
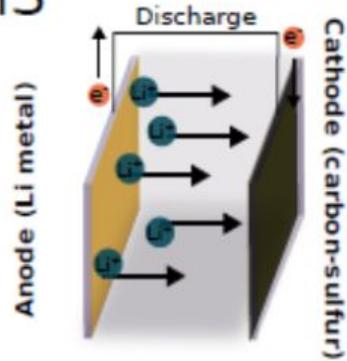
Matriz conductora: Carbonos porosos

- La matriz de carbono mejora la conductividad eléctrica del electrodo lo que ayuda a la cinética de reacción y el aprovechamiento del material activo.
- Los polisulfuros quedan confinados en los poros, previniendo el efecto shuttle.
- La estructura porosa permite soportar el cambio de volumen entre la fase litiada y no litiada

b)

- Large pore volume { Enable high sulfur utilization and loading
- Micropores { Promote effective confinement of polysulfides
- Meso/macropores { Facilitate ion transport

LiS



Matriz conductora: Carbonos porosos

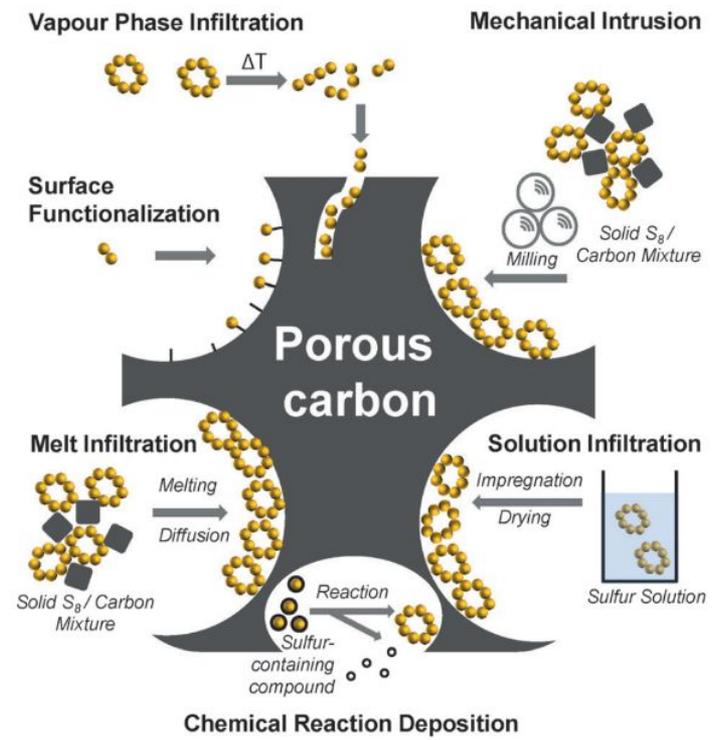
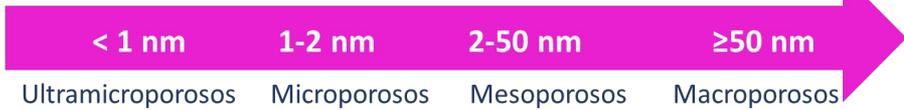
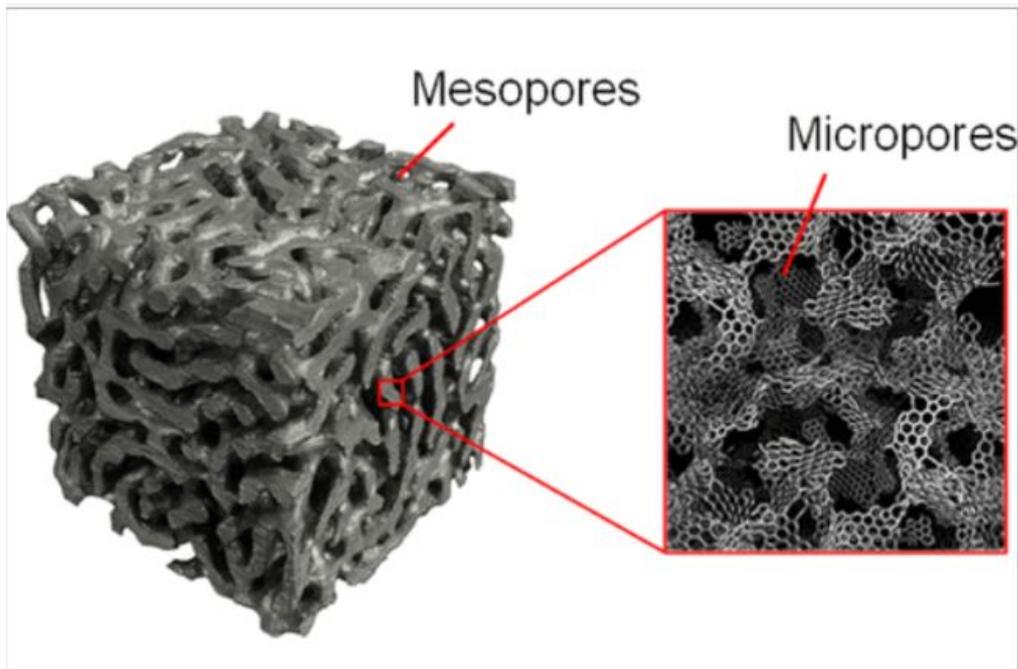
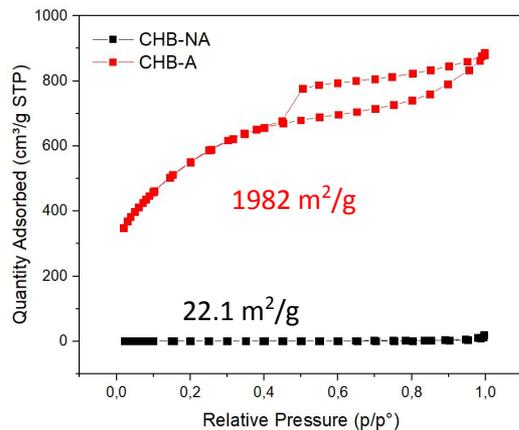


Figure 2. Different approaches for introducing sulfur into carbon.

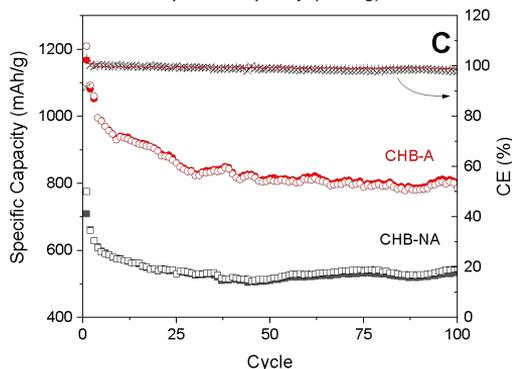
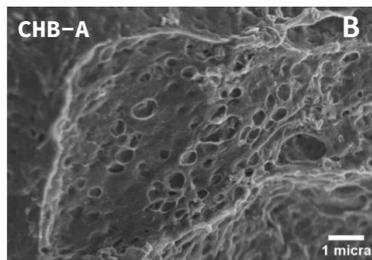
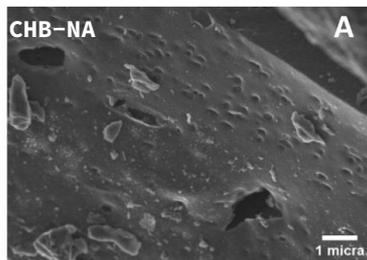
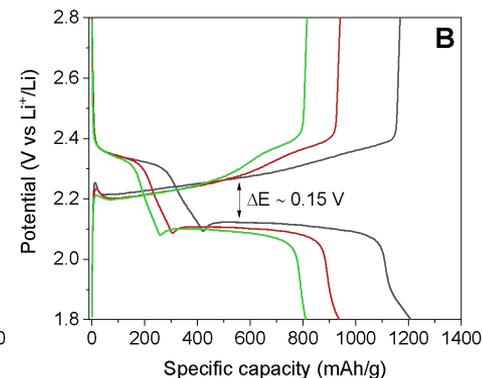
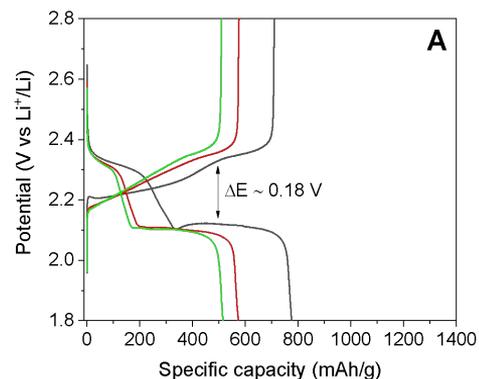
Ejemplo: Biocarbón de pelo de vaca

| Name | Pretrated at 500 °C for 30 min | Activation with KOH | Calcinated at 900 °C for 1 h |
|--------|--------------------------------|---------------------|------------------------------|
| CHB-NA | yes | no | yes |
| CHB-A | yes | yes | yes |

Electrodos: 74% S 36% BioC

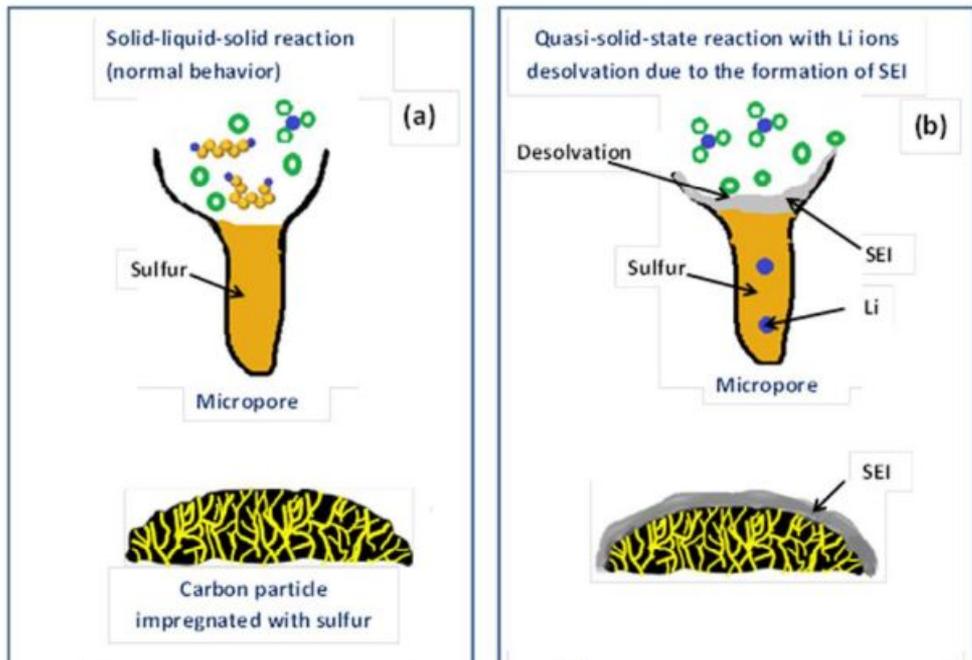


La activación química genera gran cantidad de poros

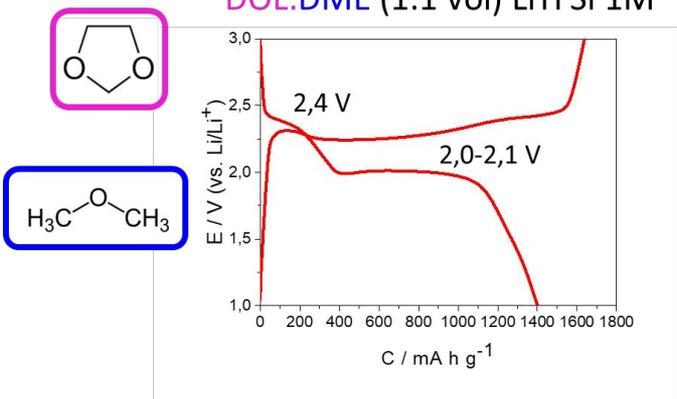


La estructura porosa generada en la activación mejora el rendimiento electroquímico del electrodo.

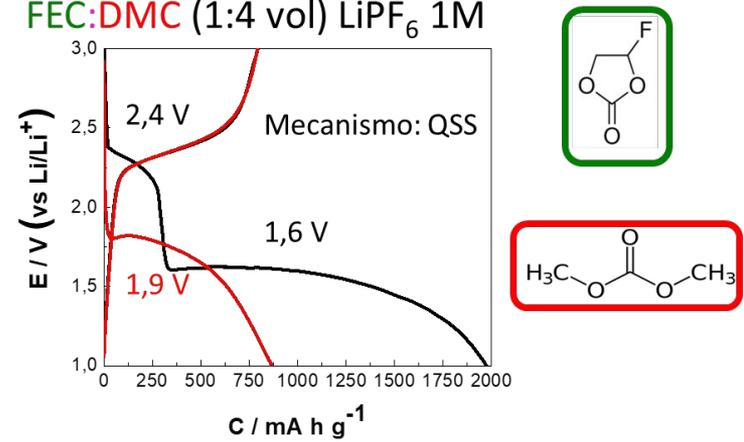
Carbonos ultramicroporosos en carbonatos: Reacción quasi estado sólido



Electrolito de base éter
DOL:DME (1:1 vol) LiTFSi 1M



Electrolito de base carbonato
FEC:DMC (1:4 vol) LiPF₆ 1M



Otras matrices

| Materials | Advantages | Problematic issues |
|-------------------------|--|---|
| Metal oxides | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Strong anchoring effect on limiting polysulfides. | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Intrinsically poor electrical conductivity; ➤ Relatively lower sulfur utilization; ➤ Low surface area nanostructure greatly reduces the adsorption effect. |
| Metal sulfides | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Strong sulphilicity; ✓ Acting as an activation catalyst to promote the oxidation of Li_2S. | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Low conductivity; ➤ Poor charge transfer; ➤ Limited sulfur loading. |
| Metal hydroxides | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Efficient absorption effect toward polysulfides resulting from the abundant hydrophilic and hydroxy groups; ✓ The electrocatalysis enhances the reaction kinetics of polysulfides redox reactions | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Low conductivity; ➤ Insufficient sulfur utilization. |
| Nitrides and carbides | <ul style="list-style-type: none"> ✓ High affinity for polysulfide; ✓ Good electrical conductivity; ✓ Catalytic properties similar to the precious metals, facilitating redox reaction kinetics; ✓ Chemical stability. | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Low sulfur loading; ➤ High cost. |
| MXenes | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Excellent electronic conductivity; ✓ Inherent flexibility; ✓ Sufficient mechanical strength; ✓ Abundant functional groups on the surface. | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Complex preparation procedures with the involvement of HF etching; ➤ The restacking property of 2D structure limiting the accessibility of ions and the full utilization of functional surfaces. |
| MOF and its derivatives | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Strong chemical bondage with sulfur species; ✓ Structural diversity and highly controllable nanostructures; ✓ High sulfur loading achieved by high specific surface area and large amounts of pores. | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Poor electrical conductivity of MOF; ➤ Unstable structure during charge/discharge cycles. |
| Conductive polymer | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Sufficient electric conductivity; ✓ Simple preparation procedures with low treatment temperature; ✓ Elastic and flexible nature could accommodate the volumetric change of sulfur during cycling. | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Low sulfur content and low sulfur loading |
| Organosulfur composite | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Strong confinement of sulfur by forming strong covalent bonds between ring-open sulfur and polymer monomers; ✓ High sulfur content and mass loading; ✓ Molecular controllability | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Fast capacity fading due to the possible dissolution of reduced polymer monomers. |

Funcionalización del cátodo:

-Dopado de la matriz con heteroátomos: Los más usados son N, O y S por el tamaño similar a los átomos de carbono, proporcionan sitios de anclaje a los polisulfuros, disminuyendo su migración al electrolito.

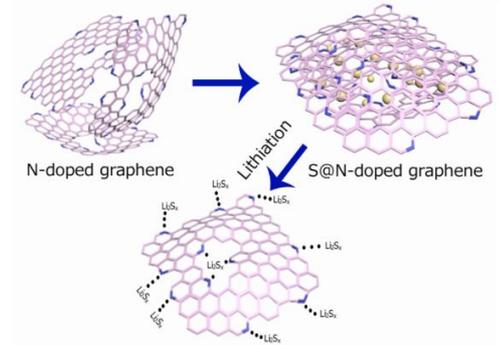
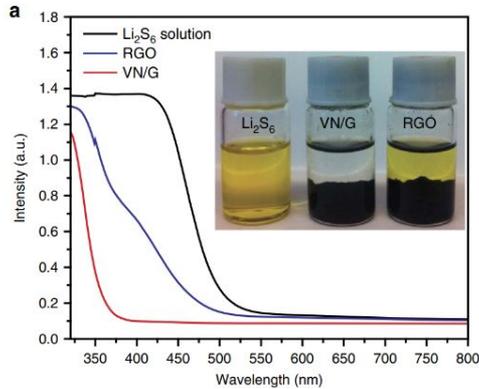
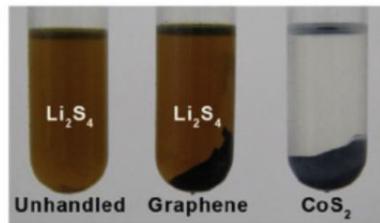


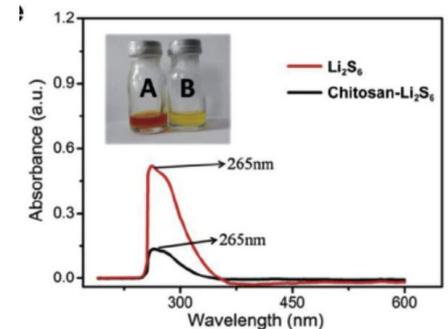
Figure 1. Proposed synthesis route for creating S@NG nanocomposite and N functional groups for trapping Li₂S_x.



-Deposición de compuestos inorgánicos: óxidos (SiO₂, SnO, TiO₂, MnO₂, etc), sulfuros metálicos (CoS, SnS), 2D carburos/nitruros metálicos (Ti₂C, VN), metal organic framework (MOF).



-Moléculas orgánicas



Capas funcionalizadas

Ejemplo: Nanofibras de carbono

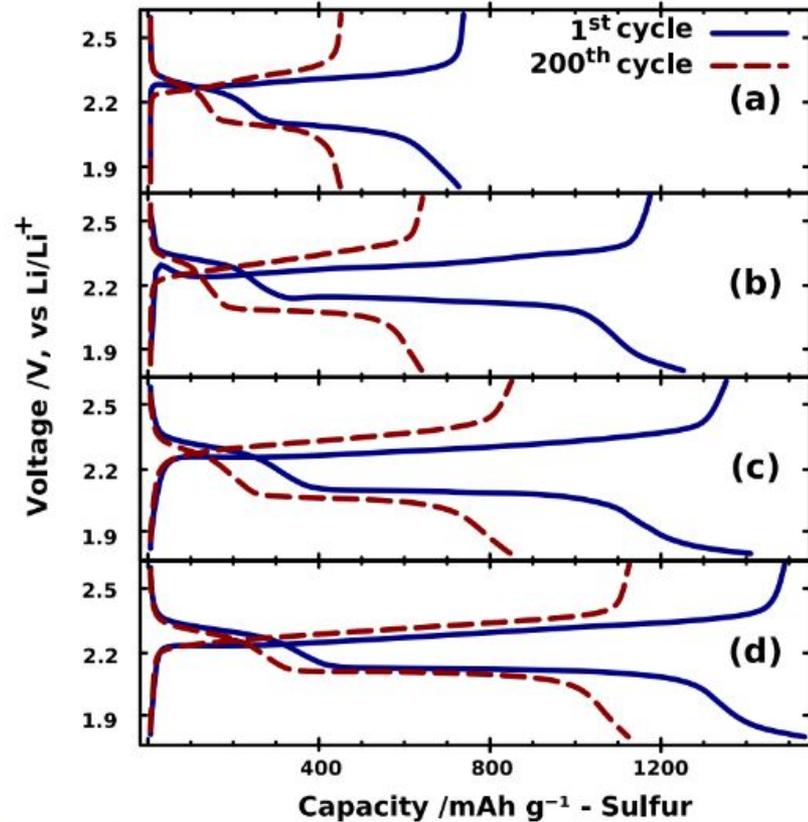
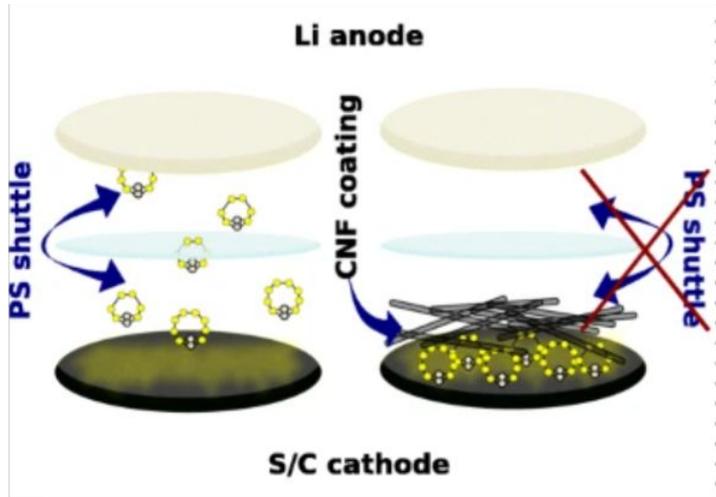
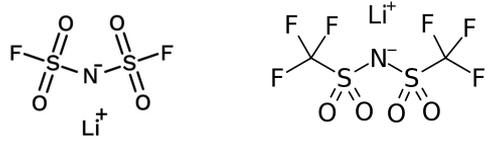


Fig. 3 Charge/Discharge curves of the Li-S cells at 0.2 C of **a** uncoated separator, **b** Sep/C-coated separator, **c** CNF-coated separator, and **d** CNF-coated cathode

Electrolitos líquidos

- Sal: Las sales utilizadas en ion-Li reaccionan con los PS. Se usa LiFSI y LiTFSI



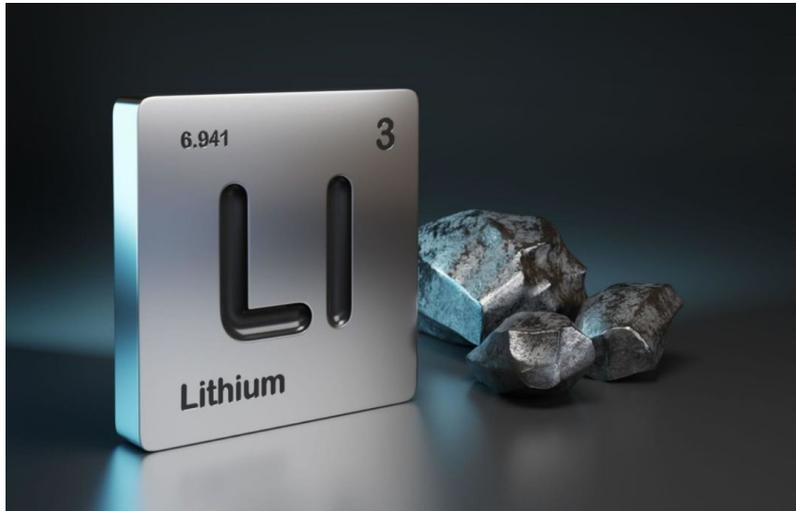
- Solvente: los solventes carbonatados que se usan en ion-Li reaccionan con los PS. Se utilizan solventes de base éter. Están directamente involucrados en la solvatación, estabilidad y difusión de los PS, afectando sensiblemente la respuesta electroquímica de la celda.
- Aditivos: se utilizan para mejorar las propiedades de la SEI y para disminuir la solubilidad de los PS. El más usado en Li-S es LiN₃

Electrolitos sólidos

- Sólidos Poliméricos: baja densidad, no volátiles, no inflamables, baja conductividad iónica
- Gel polimérico: matriz polimérica embebida en electrolito líquido, mejora la conductividad iónica. Se utilizan polímeros entrecruzados para mejorar la estabilidad mecánica.
- Sólidos cerámicos: conductores de Li⁺ inorgánicos con conductividad iónica alta, buena estabilidad térmica y ventana de potencial amplia. Problema de contacto con los electrodos. Se dividen en óxidos y sulfuros.
- Compuestos: Gel polimérico con NPs cerámicas. Mejora conductividad y propiedades mecánicas

Por el lado del ánodo...

¿Por qué Litio?



-Tiene altísima capacidad teórica (3860 mAh/g)

-Tiene el menor potencial de reducción (-3.04V vs. SHE)

-Es el más **ES ALTAMENTE REACTIVO** ligero con una densidad (0.535 g/cm³).

SIEMPRE SE FORMA SEI

Para que la SEI formada proteja al Litio de continuar reaccionando debe ser conductora iónica y aislante electrónica.

$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$: constante en la SEI y el electrolito ya que las fases son conductores iónicos pero aislantes electrónicos.

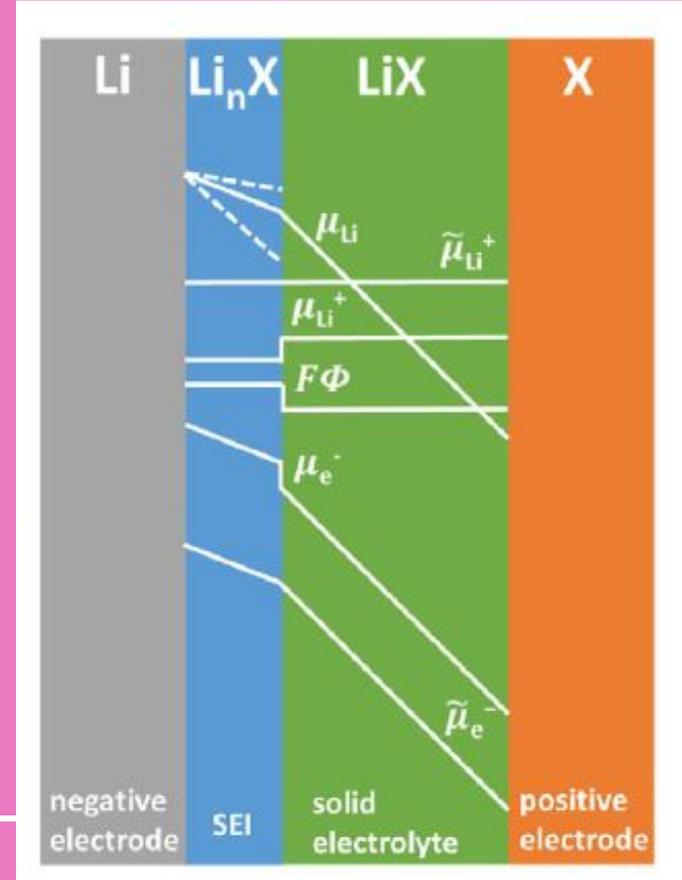
$\tilde{\mu}_{\text{e}^-}$: como las fases son aislantes electrónicos el potencial de los electrones es variable a través de las fases.

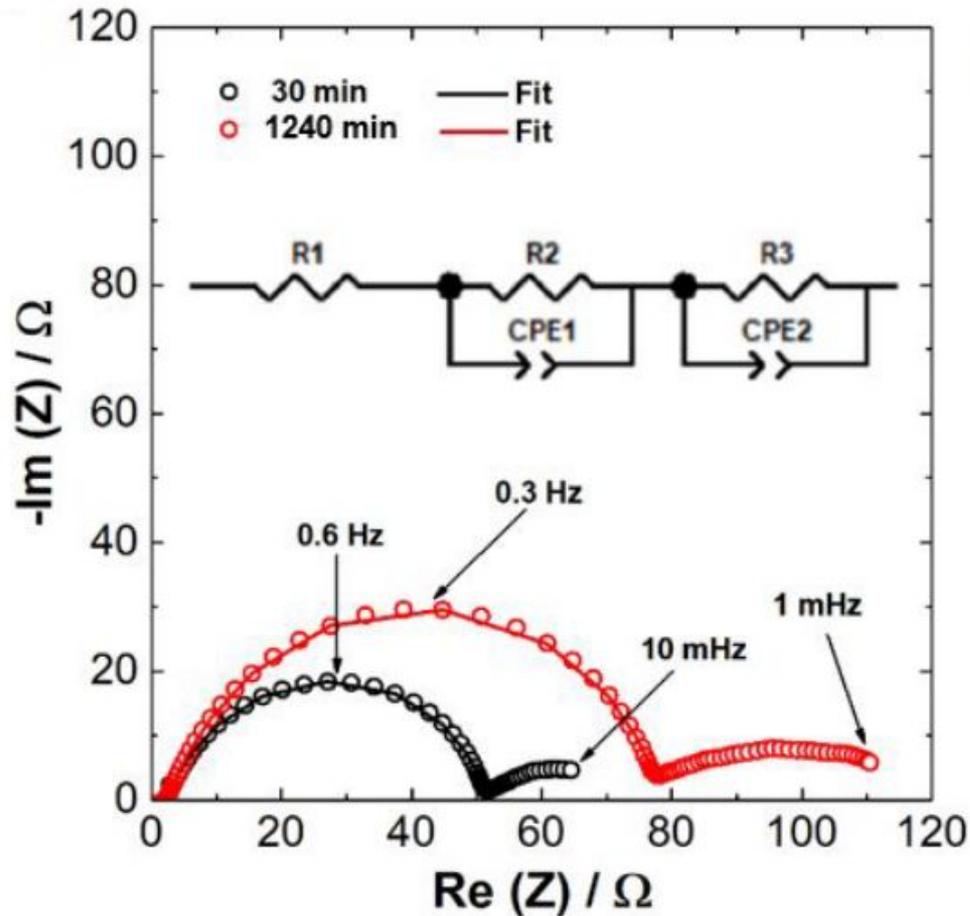
μ_{Li^+} : es la suma de μ_{Li^+} y μ_{e^-} por lo que también varía a través de las fases.

En la realidad las conductividades electrónicas de la SEI y del electrolito son pequeñas pero no nulas por lo que hay pequeños cortocircuitos internos donde $i_{\text{e}^-} = -i_{\text{Li}^+}$.

$$\nabla \mu_j = i_j / \sigma_j$$

(Solid Electrolyte Interface)





La SEI crece con el tiempo incluso a circuito abierto

R1: resistencia del electrolito

R2: resistencia a la transferencia de carga

R3: resistencia de la SEI

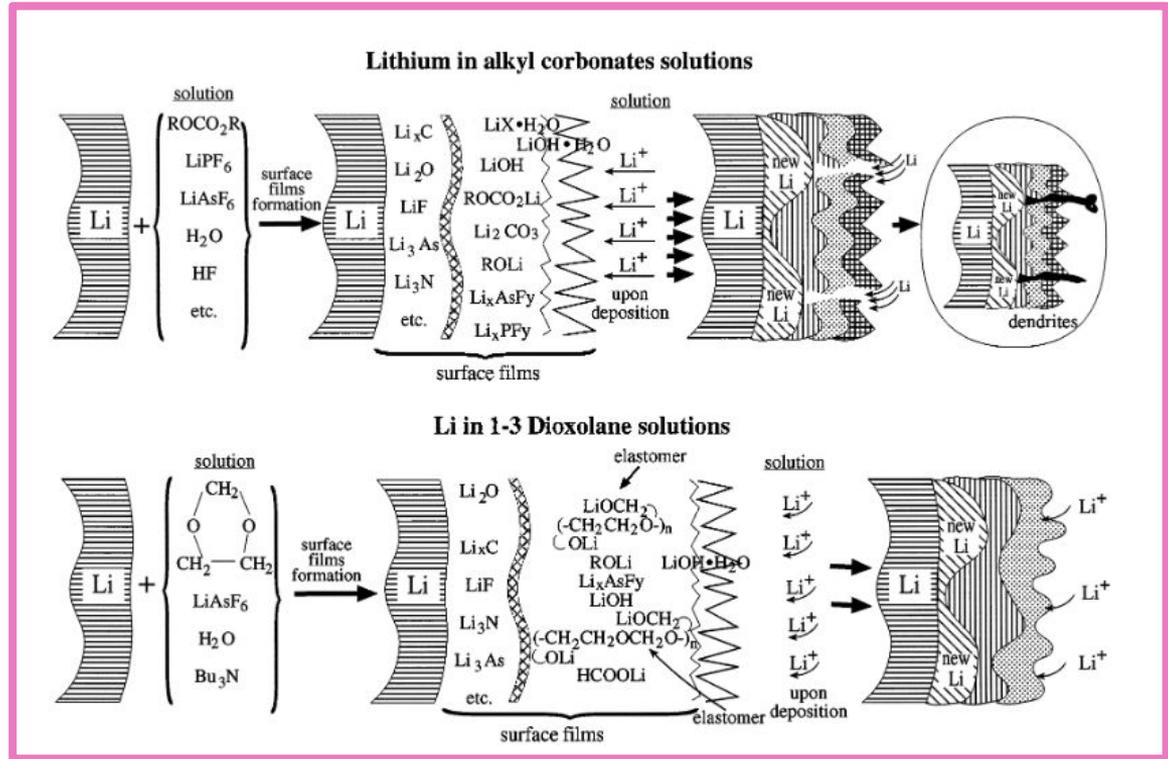
30 min $R2+R3= 49 \text{ Ohm cm}^{-2}$

1240 min $R2+R3= 76 \text{ Ohm cm}^{-2}$

*1M LiPF6 in ethyl carbonate (EC):
 diethyl carbonate (DEC) 1:1 vol.%*

COMO ES LA SEI

La SEI es una mezcla de compuestos, que presenta bordes de fases, poros y otros defectos. Tiene una estructura de multicapas donde el film más cercano al Litio metálico contiene principalmente especies de bajo estado de oxidación, mientras que la capa más cercana a la solución tiene estructura más porosa y contiene especies de mayor estado de oxidación.



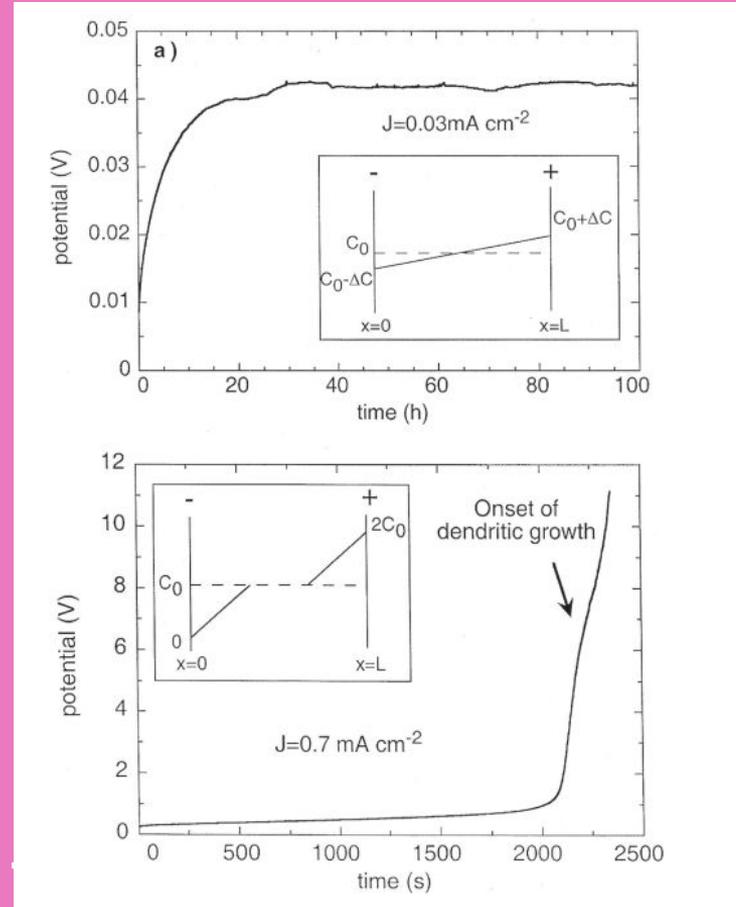
Porque se forman dendritas

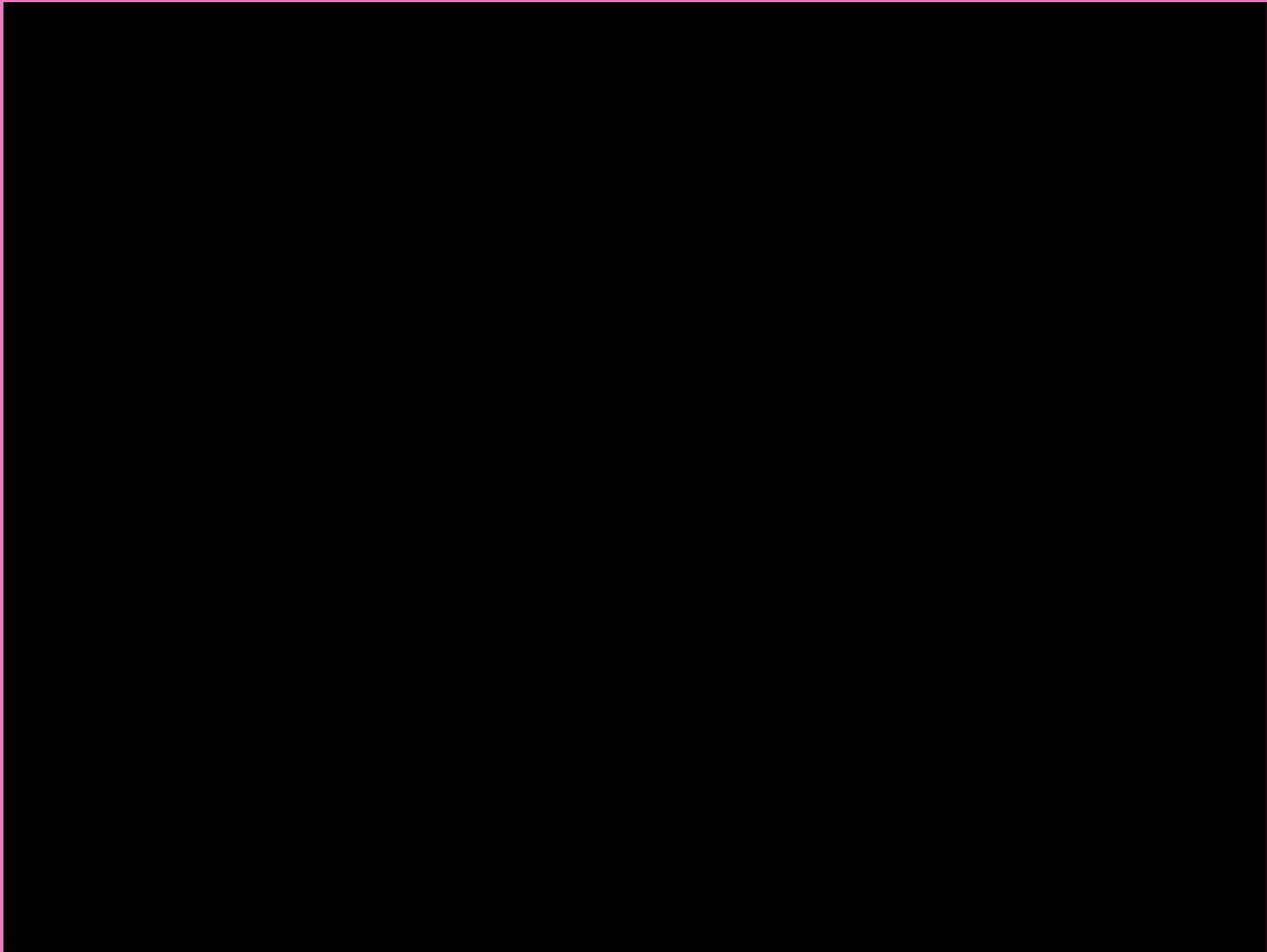
La formación de dendritas es un fenómeno común en la deposición de muchos metales y ocurre debido a una formación de carga espacial sobre la superficie del electrodo cuando la concentración de iones en la superficie del electrodo cae a cero. El tiempo al cual ocurre este fenómeno se denomina tiempo de Sand.

$$\tau_{cc} = \pi D \frac{e^2 c_o^2 (1 + \mu_c / \mu_a)^2}{4J^2}$$

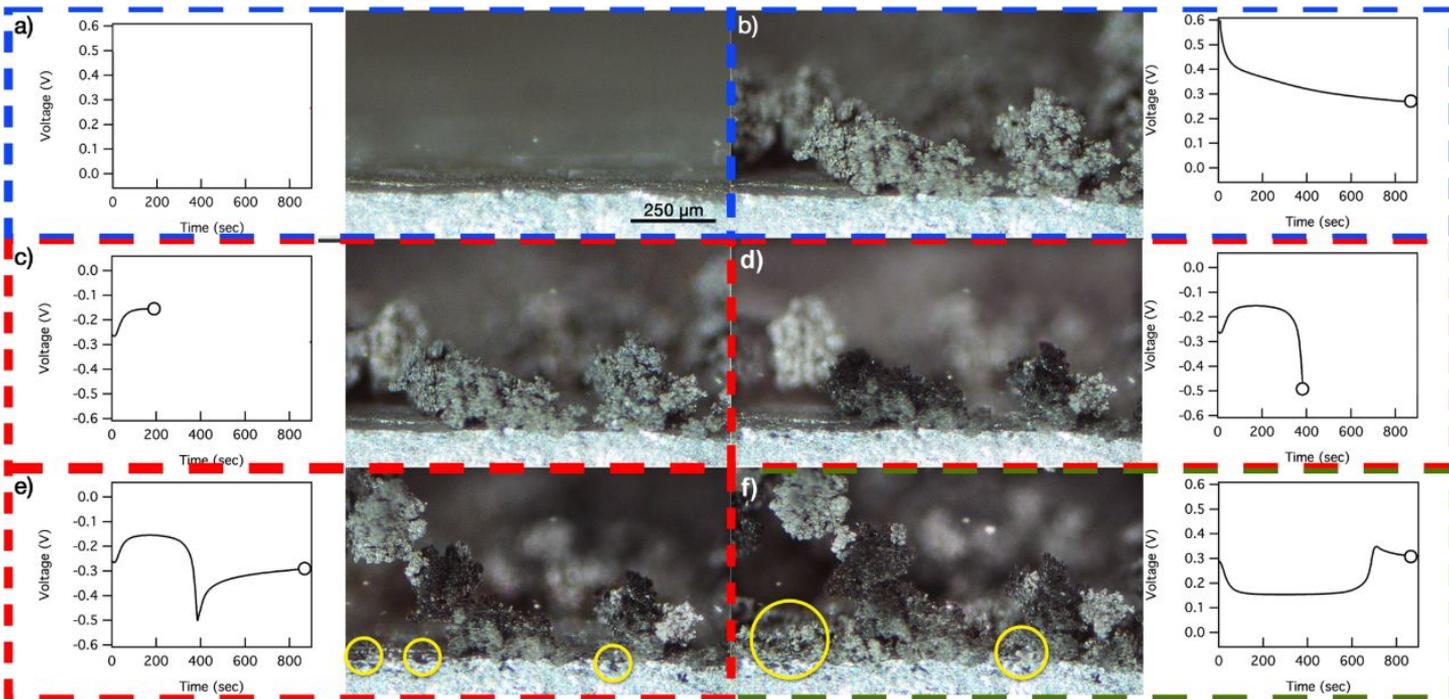
$$J^* = \frac{2eC_oD}{t_aL}$$

Para tiempos cercanos al tiempo de Sand las condiciones de quasi-electroneutralidad no se cumplen y comienza el crecimiento dendrítico

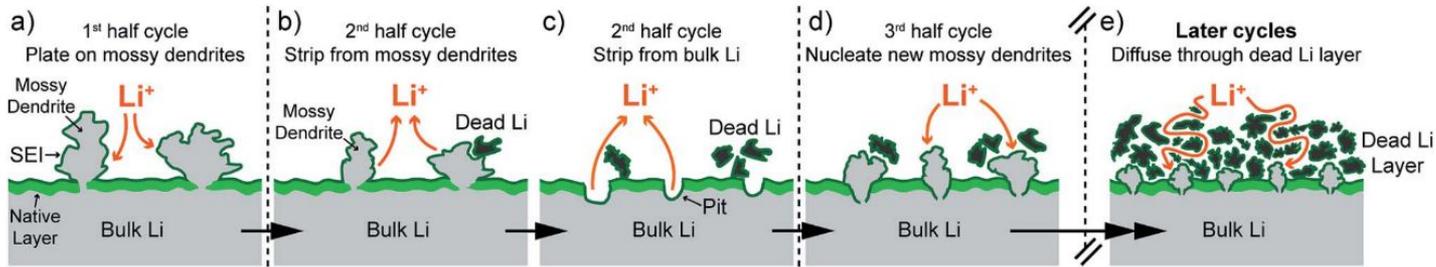




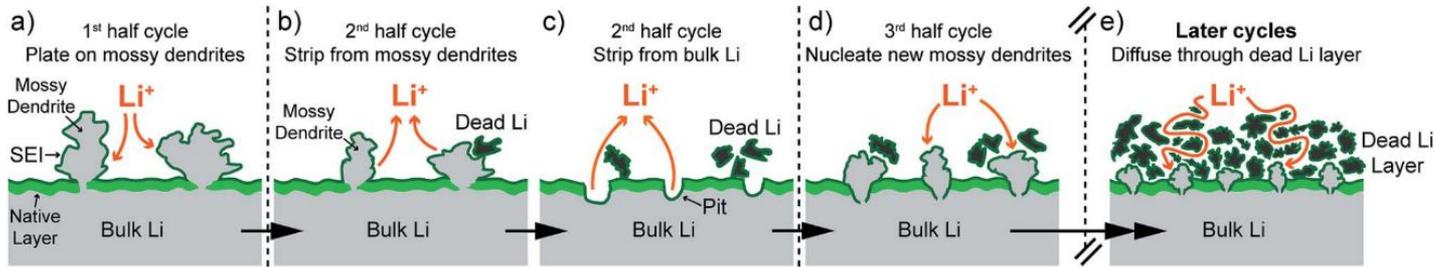
(El signo del potencial está al revés)



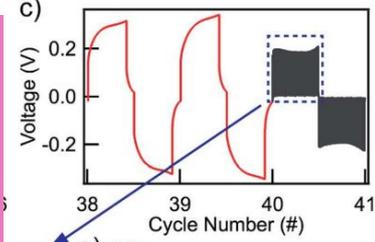
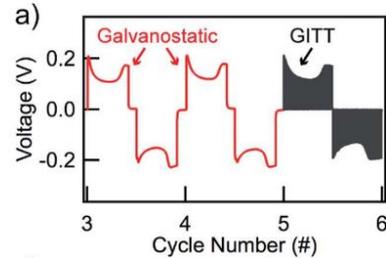
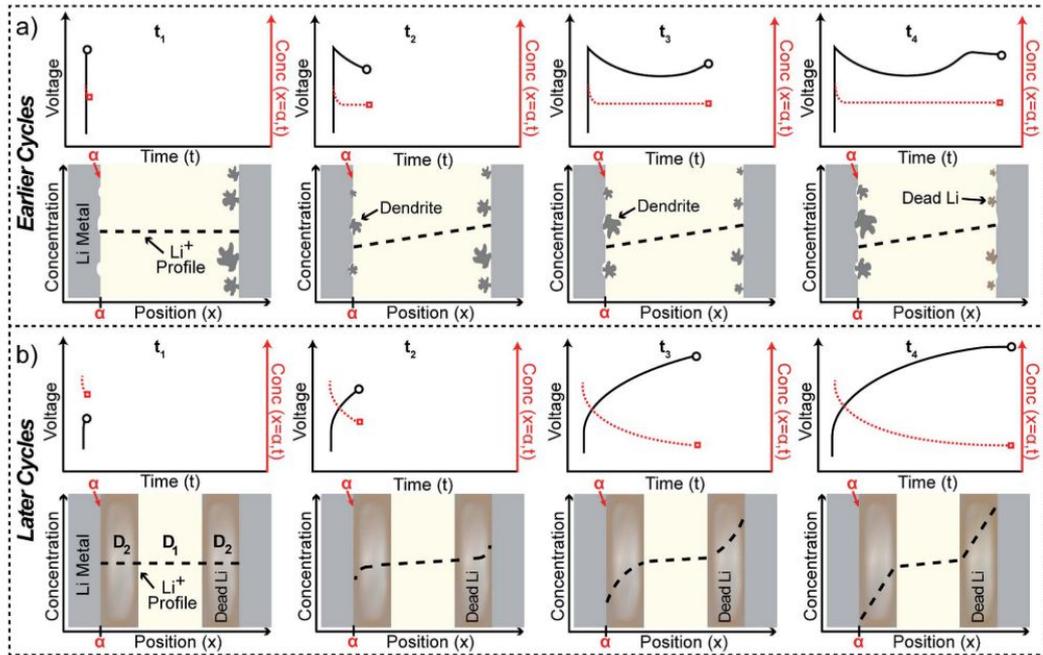
En Li pristino el primer ciclo de deposición presenta sitios preferidos de nucleación, lo que resulta en deposiciones de litio inhomogénea, causando fracturas localizadas en la SEI. Esto expone Litio metálico en la superficie de la dendrita que reacciona inmediatamente formando nueva SEI, consumiendo litio y electrolito. La disolución ocurre inicialmente en las dendritas, que son más reactivas que el litio bulk, esto puede provocar desconexión de estructuras de litio, generando “litio muerto” que se acumula en la interfaz y aumenta la impedancia del electrodo.



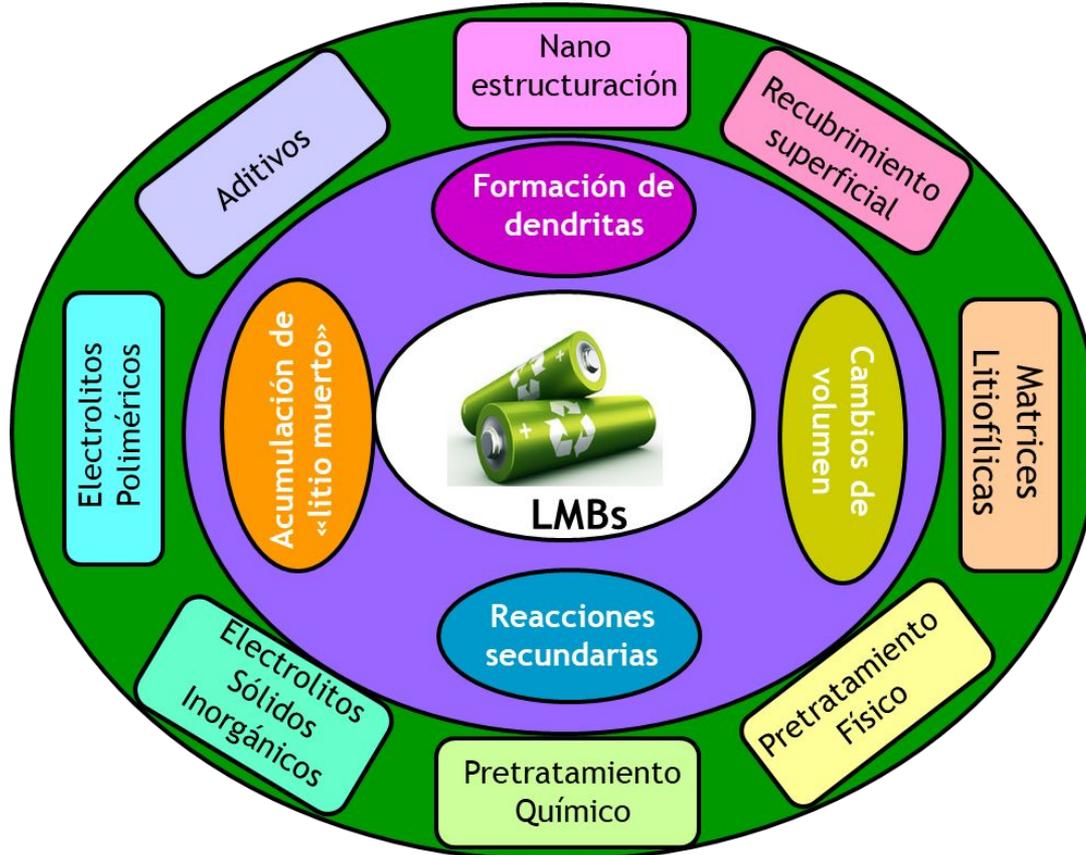
La acumulación de “litio muerto” intensifica los efectos debido al transporte de masa.



La acumulación de “litio muerto” intensifica los efectos debido al transporte de masa.



Estrategias de mitigación

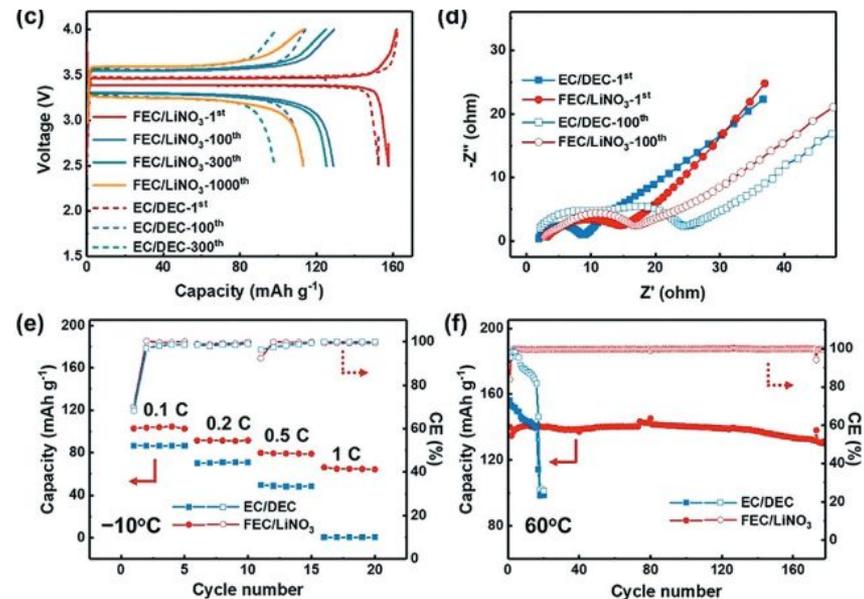
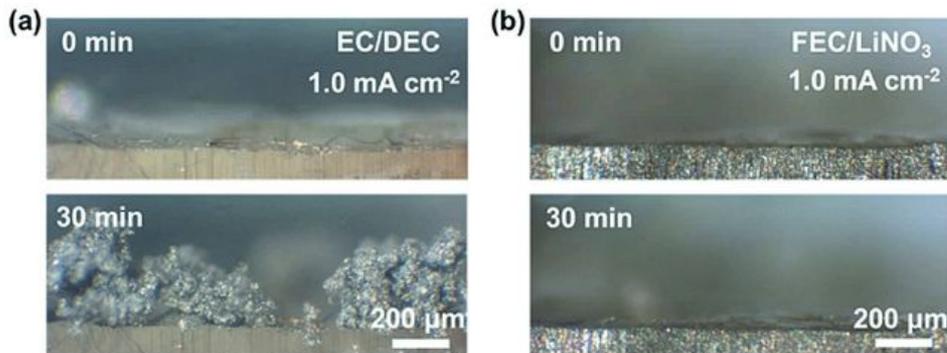


Diseño de electrolitos

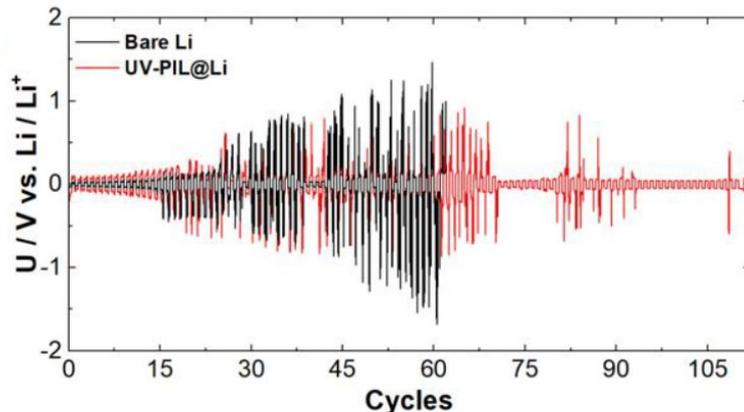
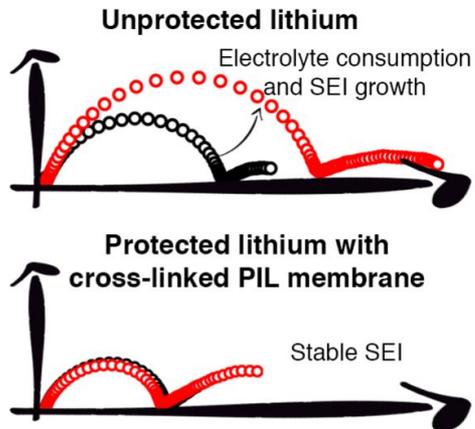
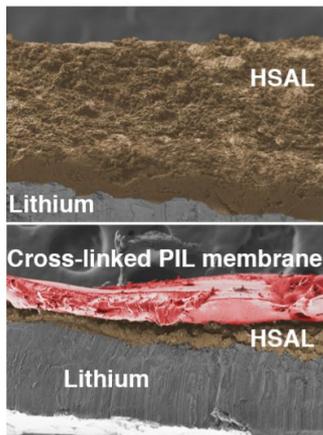
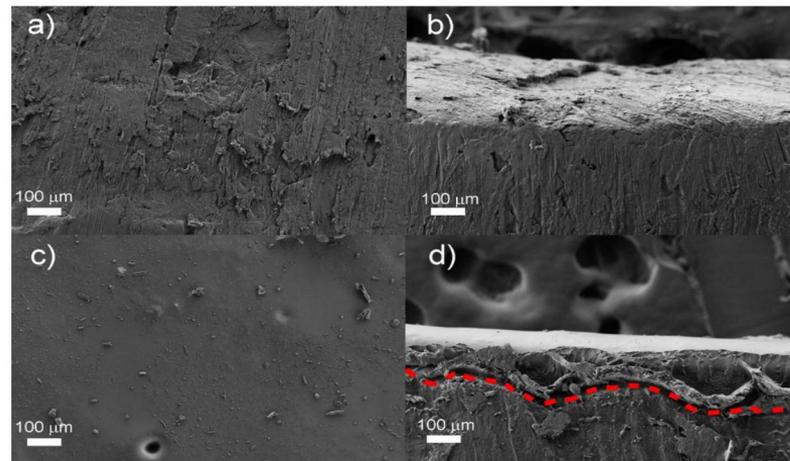
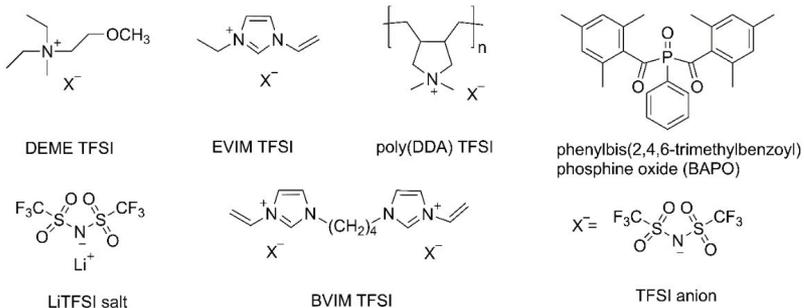
Debido a que las características de la SEI están determinadas por los electrolitos, la composición de estos es vital para inducir la formación de una SEI delgada, estable, densa y elástica.

FEC (fluoroetilencarbonato) mejora la uniformidad de la SEI disminuyendo la formación de dendritas.

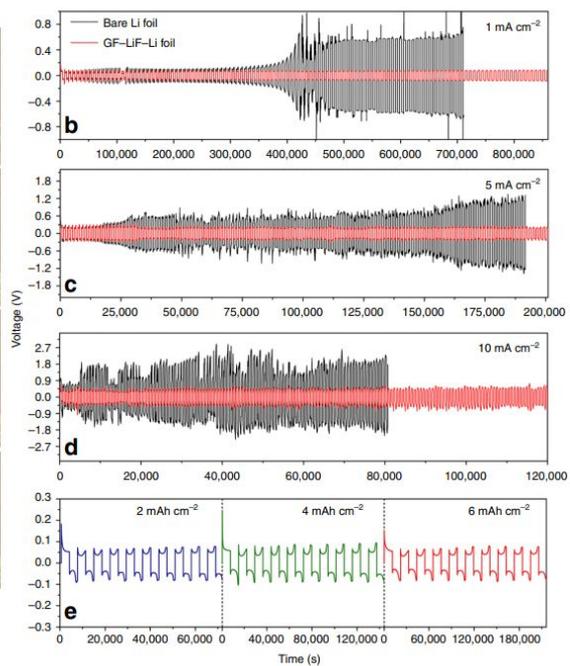
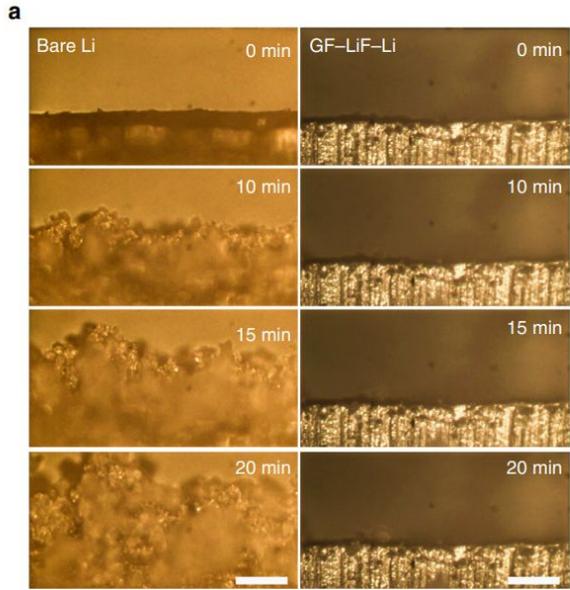
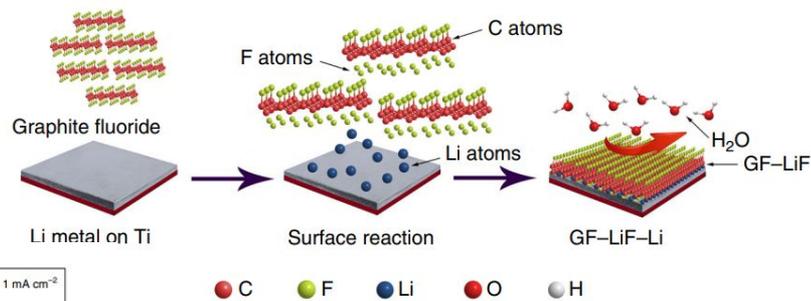
NO_3^- participa en la solvatación de Li^+ y genera especies LiN_xO_y en la SEI, las cuales mejoran la homogeneidad.



Proteccion de Litio: membrana polimérica de líquidos iónicos

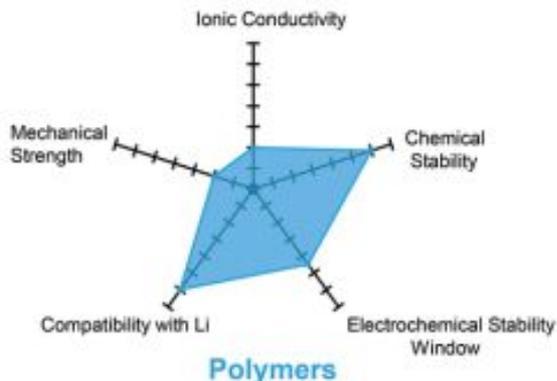
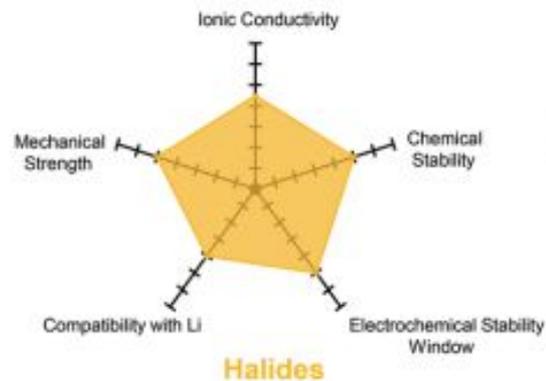
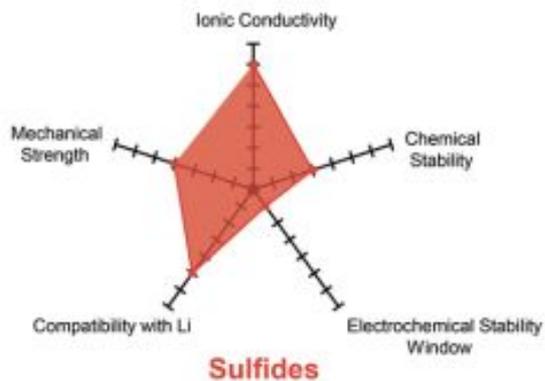
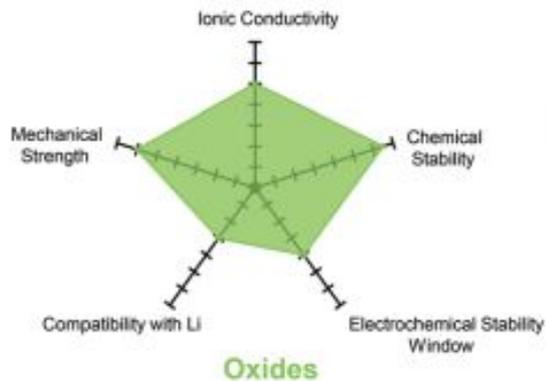


Proteccion de Litio: SEI artificial de LiF y grafito fluorado



La SEI artificial se forma a partir de la reacción entre Grafito fluorado y litio metálico fundido.

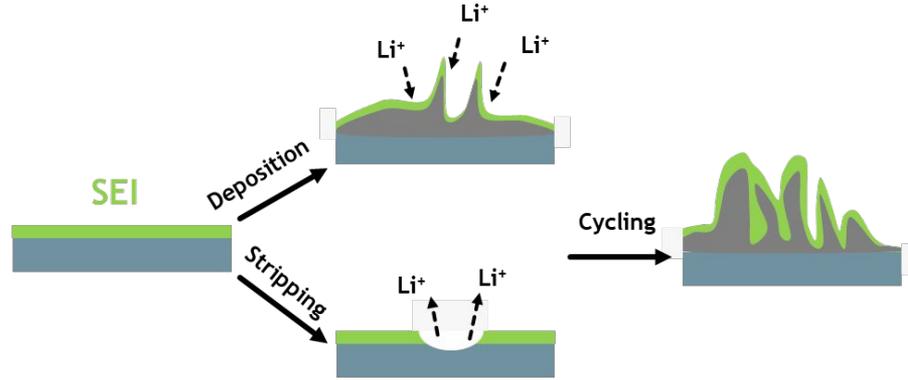
Electrolitos sólidos



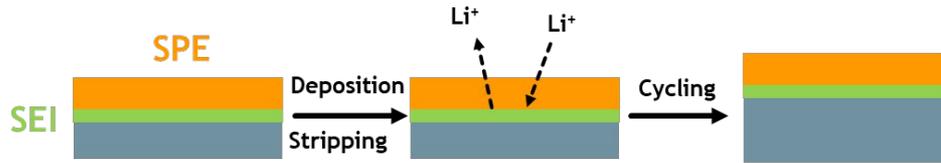
Los electrolitos sólidos pueden ser muy eficientes para mitigar la formación de dendritas debido a su dureza mecánica y altos números de transferencia de Li^+ .

Los electrolitos sólidos poliméricos compuestos combinan polímeros con aditivos inorgánicos que pueden mejorar sus propiedades (efectos sinérgicos)

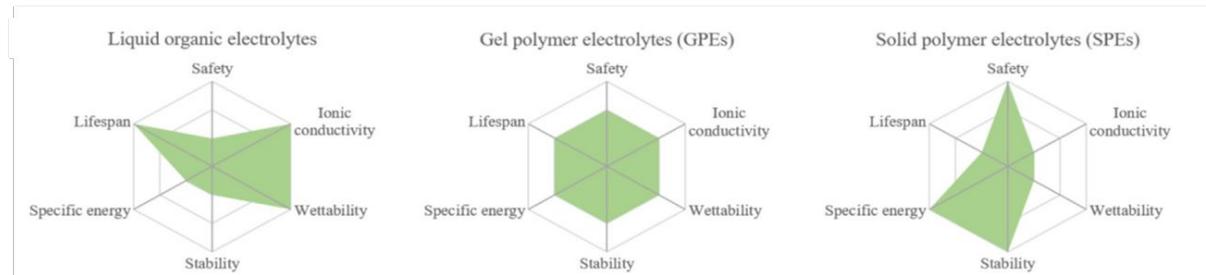
Electrolitos Sólidos Poliméricos



Electrolitos
Líquido

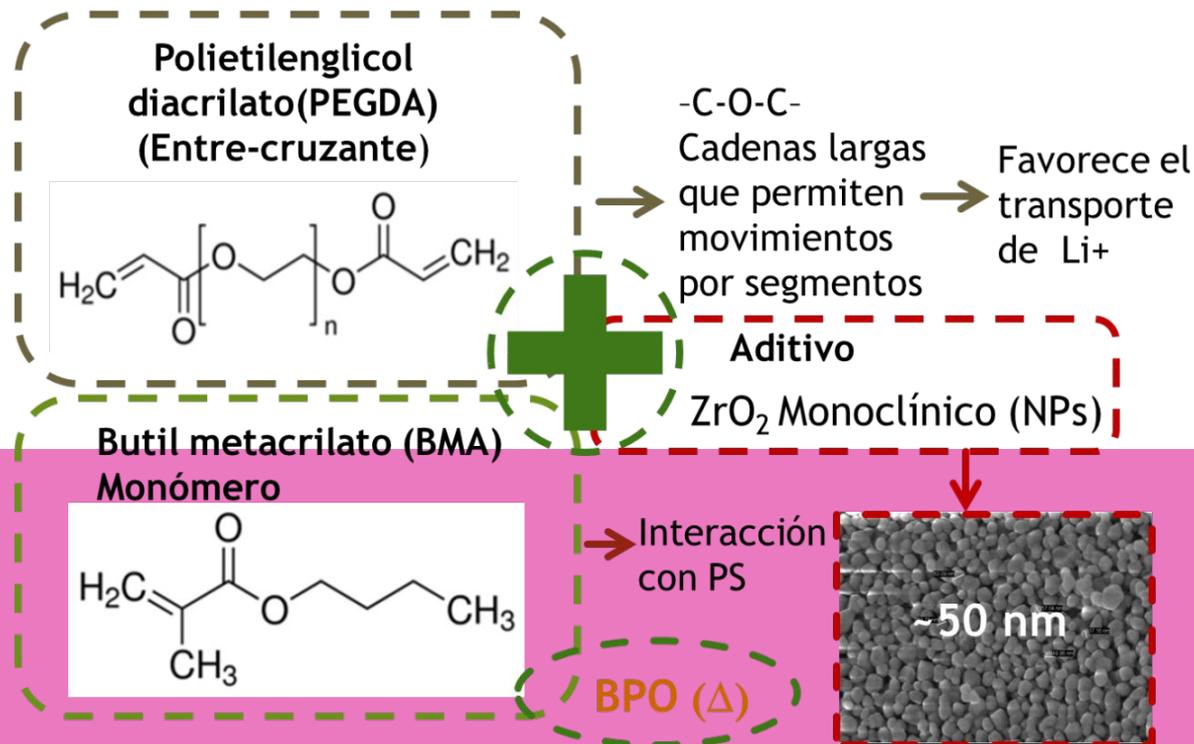


Electrolitos
(Gel)
Sólidos



Electrolitos Sólido Polimérico Compuesto

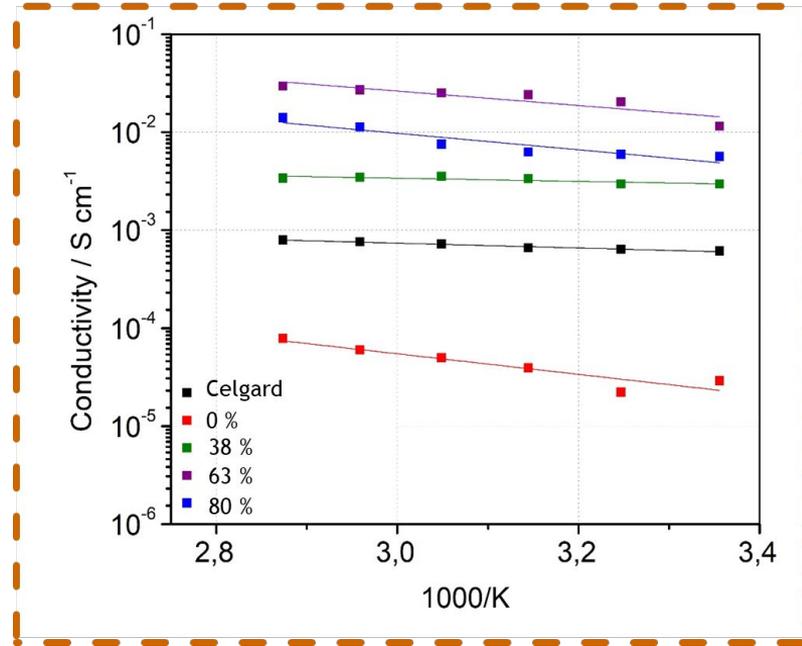
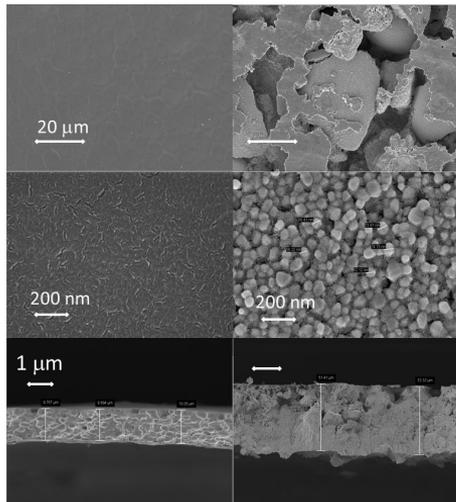
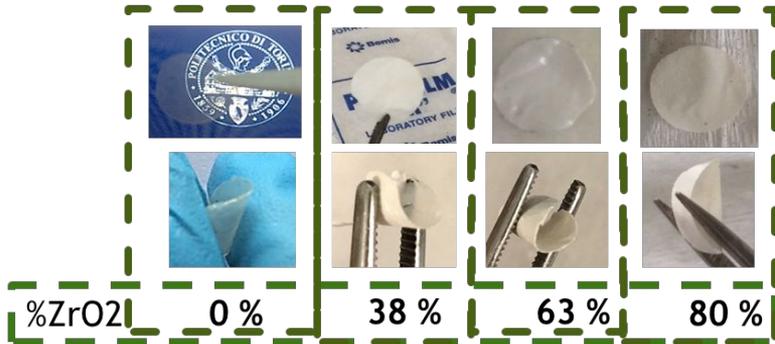
Síntesis del SPE: BMA+PEGDA



Polimerización radicalaria por inducción térmica

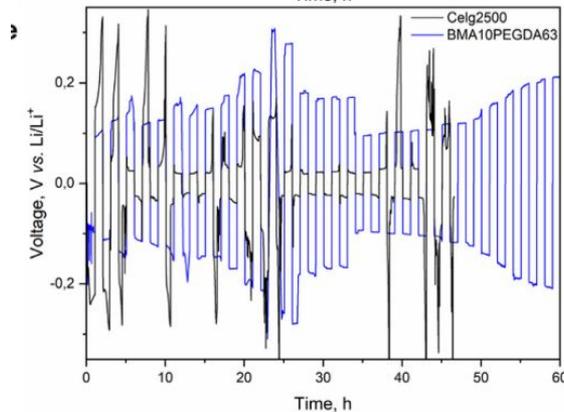
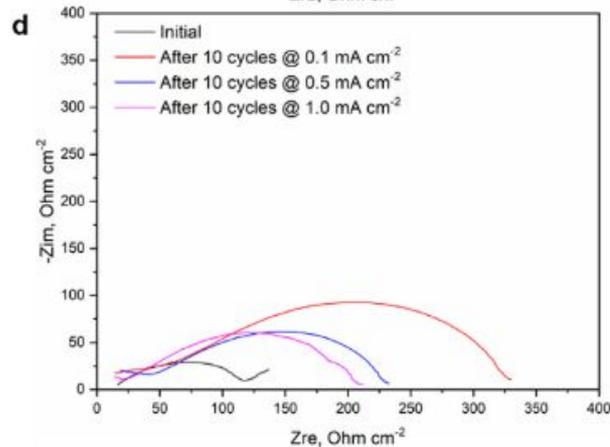
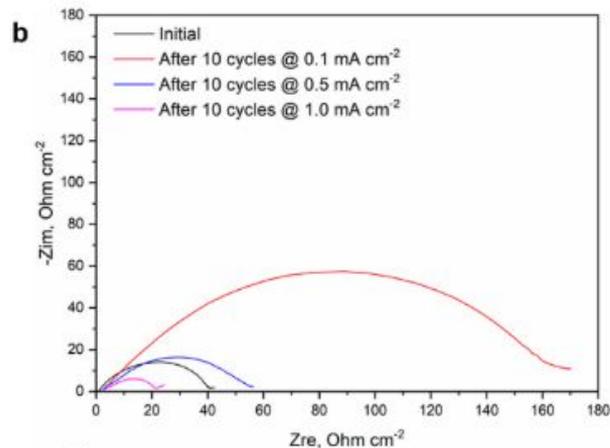
- Libre de solvente
- Permite agregar altas proporciones de aditivo.

Caracterización del SPE

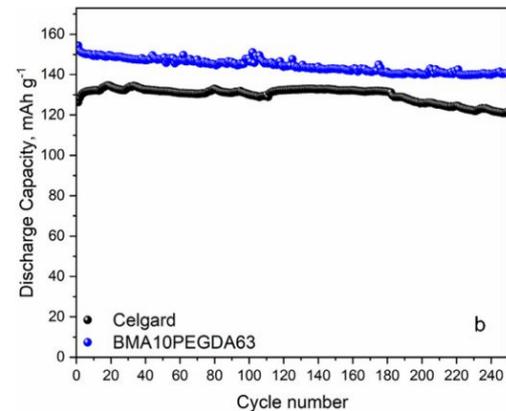
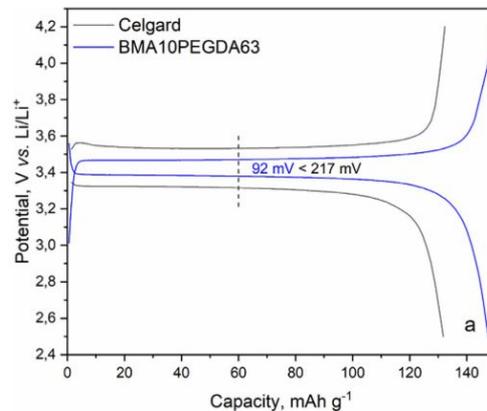


| System | tLi+ |
|--|------|
| Celgard 2500+(EC:DEC (1:1) LiPF ₆ 1M) | 0.45 |
| BMP-63+(EC:DEC (1:1) LiPF ₆ 1M) | 0.50 |

Comportamiento electroquímico



Ciclados a
 1.0 mA cm^{-2}



Celda completa LFP