

“Diseño y preparación de materiales para almacenamiento de Energía”

“Nueva Serie de Electrolitos Sólidos para Baterías de ión-Litio”



Dr. Ricardo Faccio
Centro NanoMat – DETEMA
Facultad de Química
Universidad de la República



Esquema de la Presentación

1. Introducción:
 - Energías renovables
 - Almacenamiento de Energía
 - Baterías de Ion-Litio
2. Importancia de Electrolitos Sólidos
3. Proyecto
4. Ejemplo 1: Sistemas Cerámicos
5. Ejemplo 2: Sistemas Poliméricos
6. Conclusiones
7. Perspectivas

1. Introducción:

- ❑ El desarrollo tecnológico y social requiere cada vez más recursos energéticos, los que a su vez son finitos.
- ❑ El requerimiento energético se incrementó en 52% en los últimos 20 años, y se espera que siga creciendo a una tasa de 1.5% anual hasta el año 2040.
- ❑ En este contexto, los combustibles fósiles representan el 88% del consumo mundial de energía.
- ❑ El recurso energético es finito, y actualmente tiene importantes consecuencias ambientales.

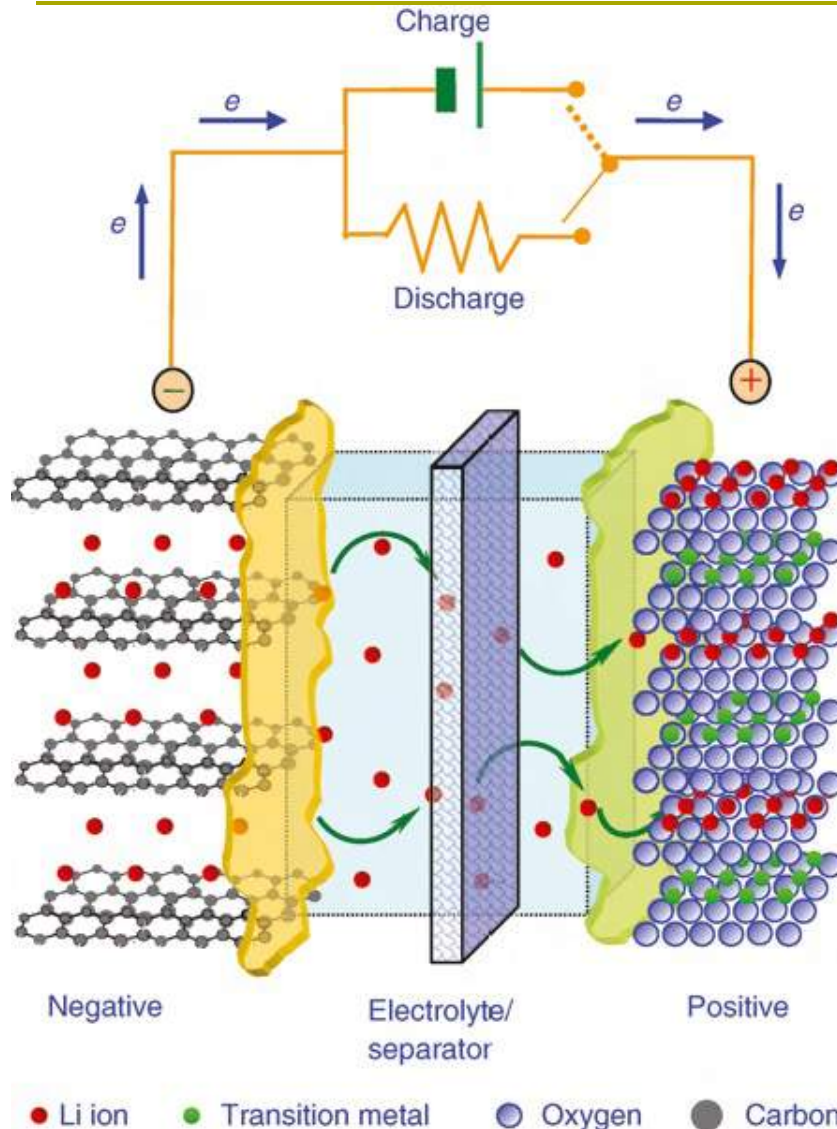
1. Introducción: Energías Renovables

- ❑ Es por ello que surge la necesidad de transitar hacia el uso de energías renovables (ER).
- ❑ Ejemplo de ER son: solar y eólica (entre otras).
- ❑ Pero la generación intermitente de energía requiere de sistemas de almacenamiento para proveer energía de forma estable y fiable.
- ❑ Es importante trabajar en el diseño de nuevos sistemas para el almacenamiento de energía.

1. Introducción: El Litio y su Uso.

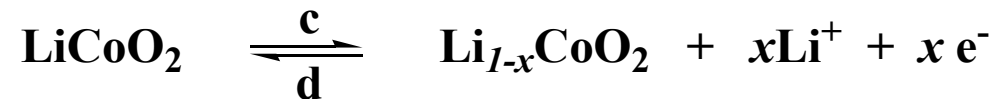
- ❑ El litio es un material importante por su bajo peso y buen desempeño.
- ❑ Recurso estratégico para la región: Argentina, Bolivia, Brasil y Chile suman más del 50% de la producción de Litio a nivel mundial.
- ❑ En el año 2010 el mercado de las baterías recargables de ion-litio alcanzó los U\$S 11000 millones.
- ❑ Demanda de baterías de litio dominada por los dispositivos electrónicos portátiles; pero el emergente mercado de aplicaciones para vehículos eléctricos (VE) y vehículos híbridos (PHEV)

2. Esquema de Batería de Ion-Litio

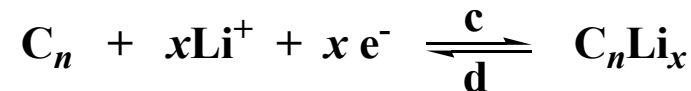


Reacciones Electroquímicas

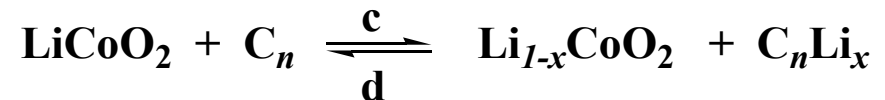
• Cátodo



• Ánodo



• Reacción Global

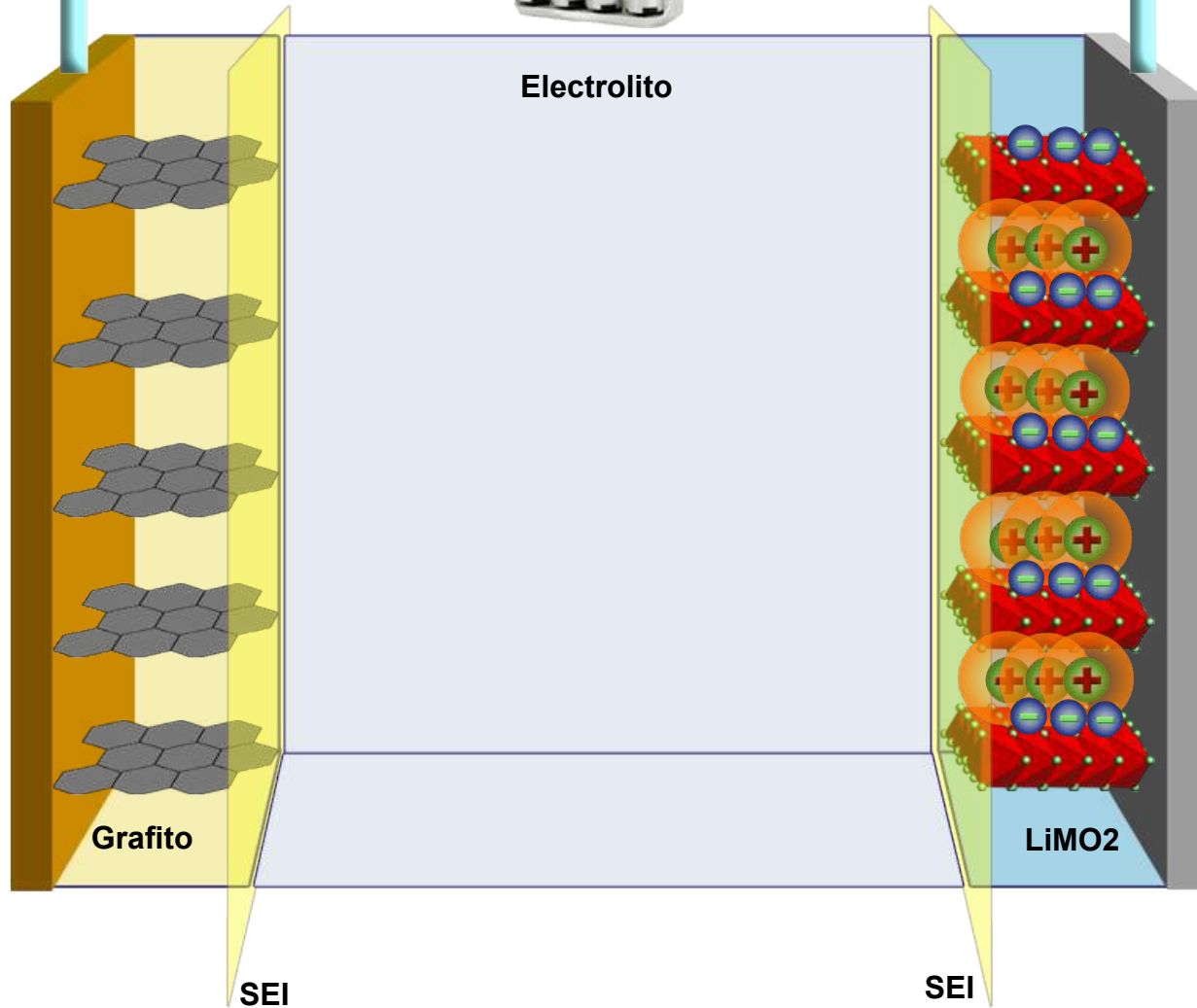


• Electrolito:

- No forma parte de la reacción
- Pero afecta el desempeño de la celda
- Pueden ser Líquidos o Sólidos

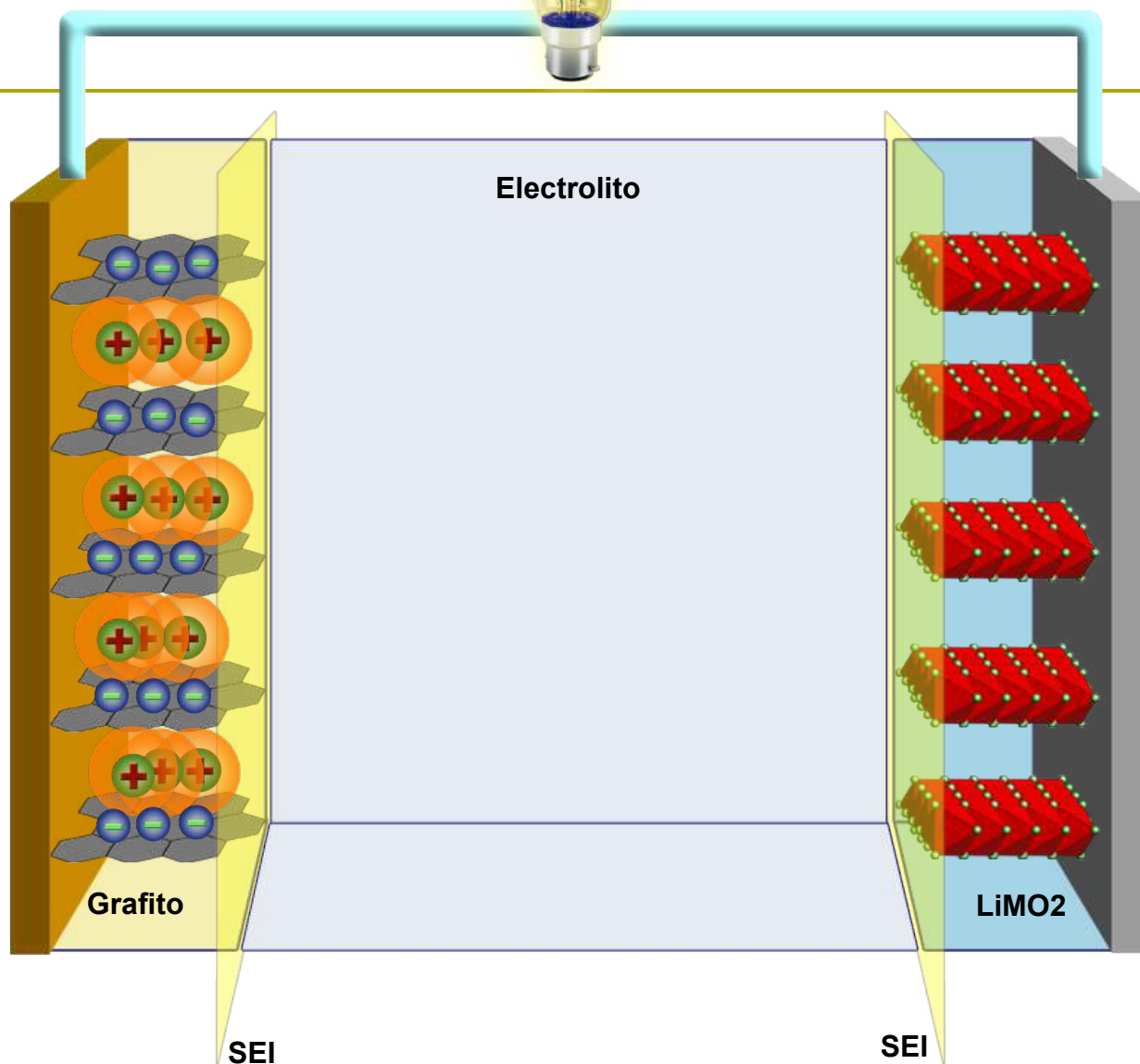
Batería Ion-Litio

Carga



Baterías de Ion-Litio

Descarga



2. Electrolitos Sólidos

□ Ventajas

- Mayor Durabilidad
- Mayor Estabilidad Térmica
- Posibilidad de Miniaturización
- Mejor Seguridad
- Mayor Eficiencia
- Mejor trato del Medio Ambiente

□ Desventajas

- Altas Energías de Activación
- Bajas Conductividades

3. Proyecto: Estrategia y Metodología

- ❑ Utilización de materiales Cerámicos y Poliméricos con canales para el transporte de Li^+
- ❑ Síntesis de nuevos Materiales y Nanomateriales
- ❑ Caracterización Químico Estructural
- ❑ Caracterización y evaluación de desempeño Eléctrico

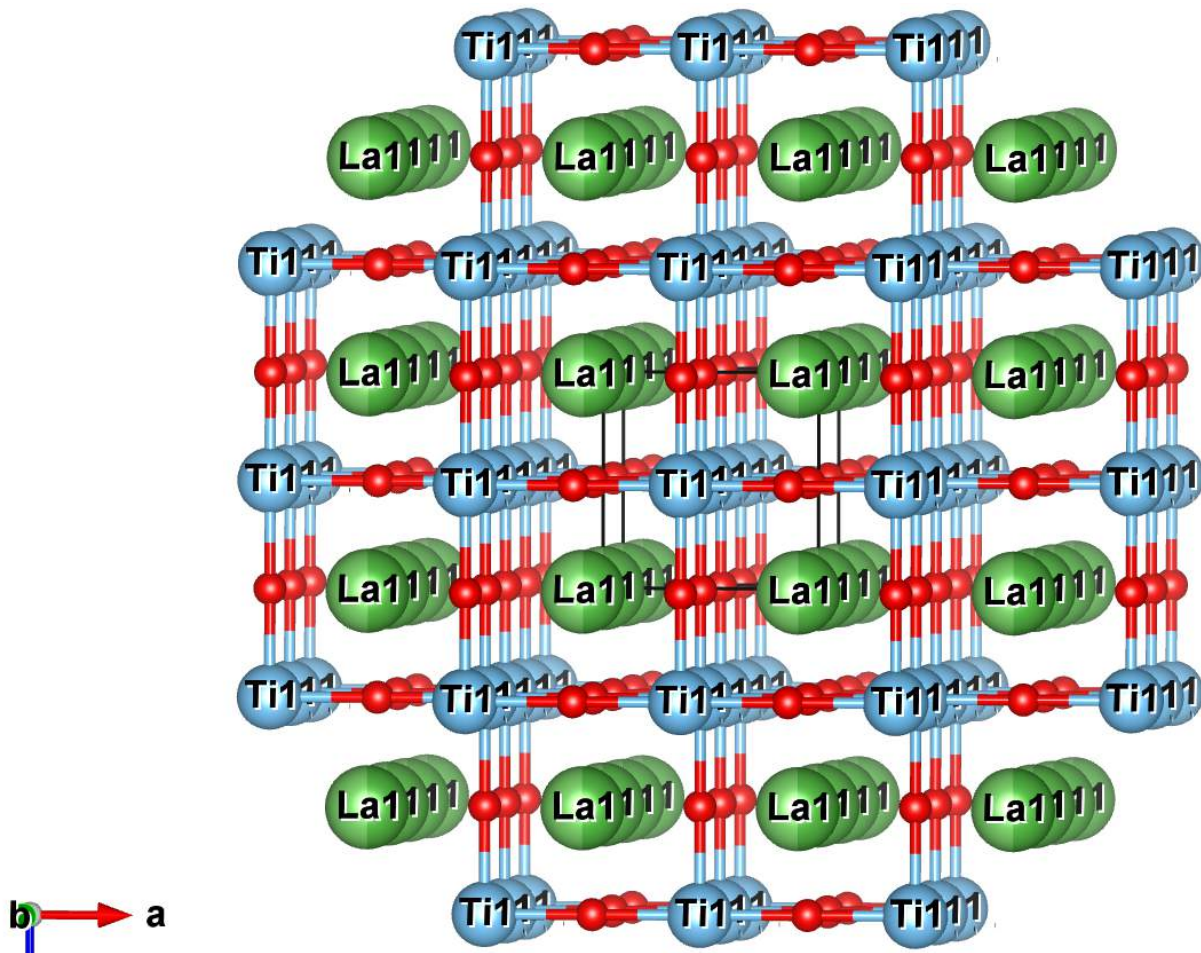
4. Ejemplo 1: Cerámicos de la Serie

$\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ (LLTO)

□ Introducción:

- Preparación de LLTO por el método Sol-Gel en medio Acético.
- LLTO en estructura cristalina cúbica Pm-3m
- Síntesis a Baja Temperatura.
- Menor pérdida de Litio en las estructura.

4. LLTO: Estructura Cristalina



4. LLTO: Síntesis

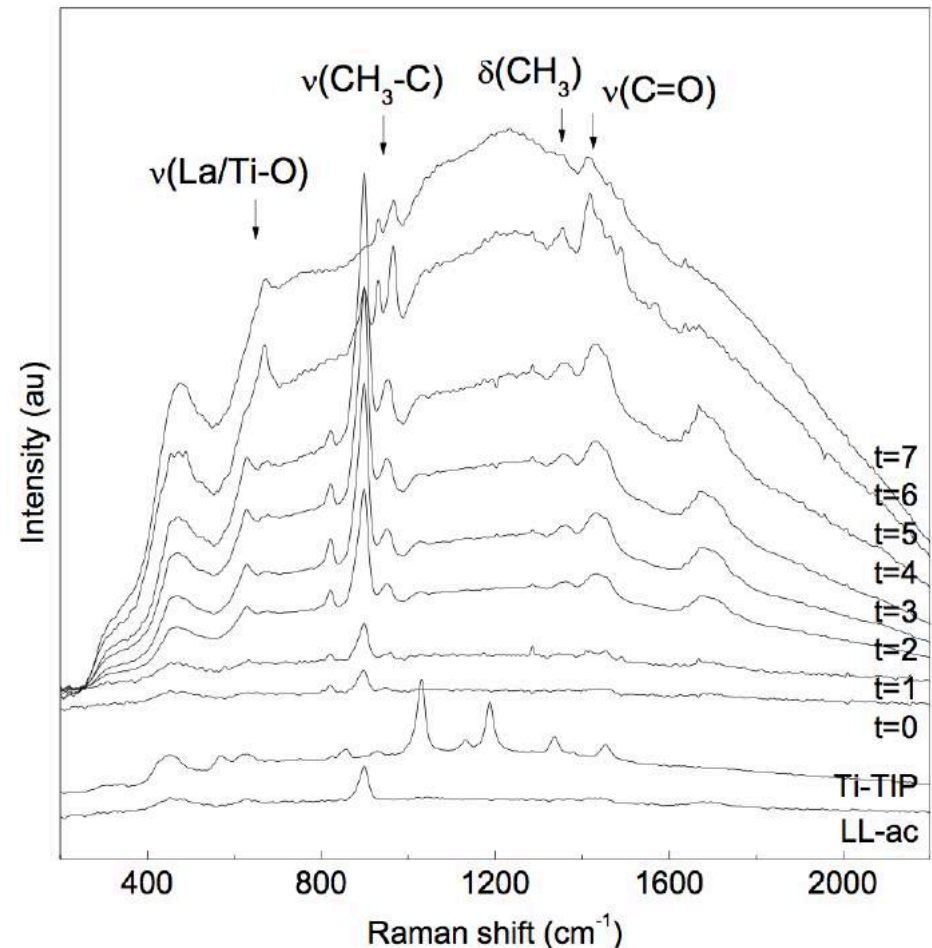
□ Preparación:

- La_2O_3 y Li_2CO_3 se disuelven en ácido acético
- Se agrega isopropóxido de titanio gota a gota
- Se calienta a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 7 h para la obtención del gel.
- El gel se calienta a diferentes temperaturas $T=600, 700, 800$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$.

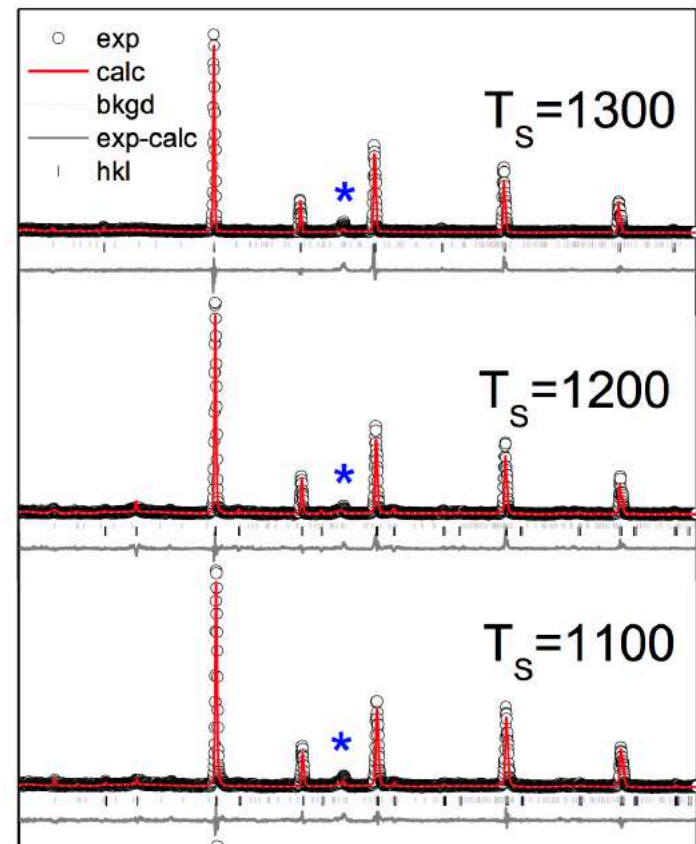
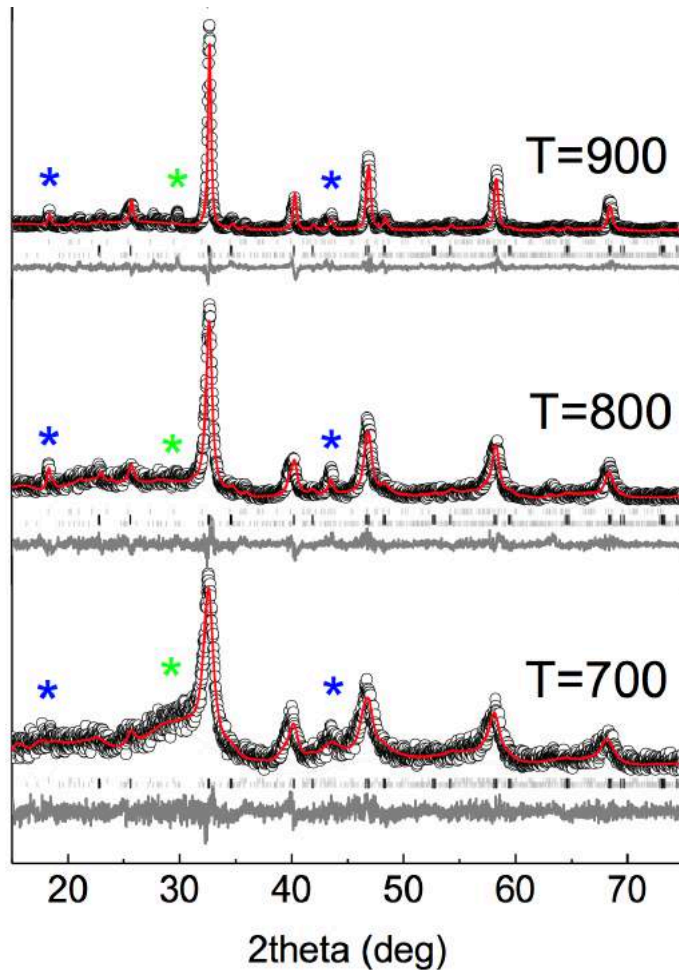
4. LLTO: Caracterización R

□ Espectroscopia Raman:

- Seguimiento de reacción
- Formación Sol-Gel
- Seguimiento de bandas características.



4. LLTO: Caracterización XRD



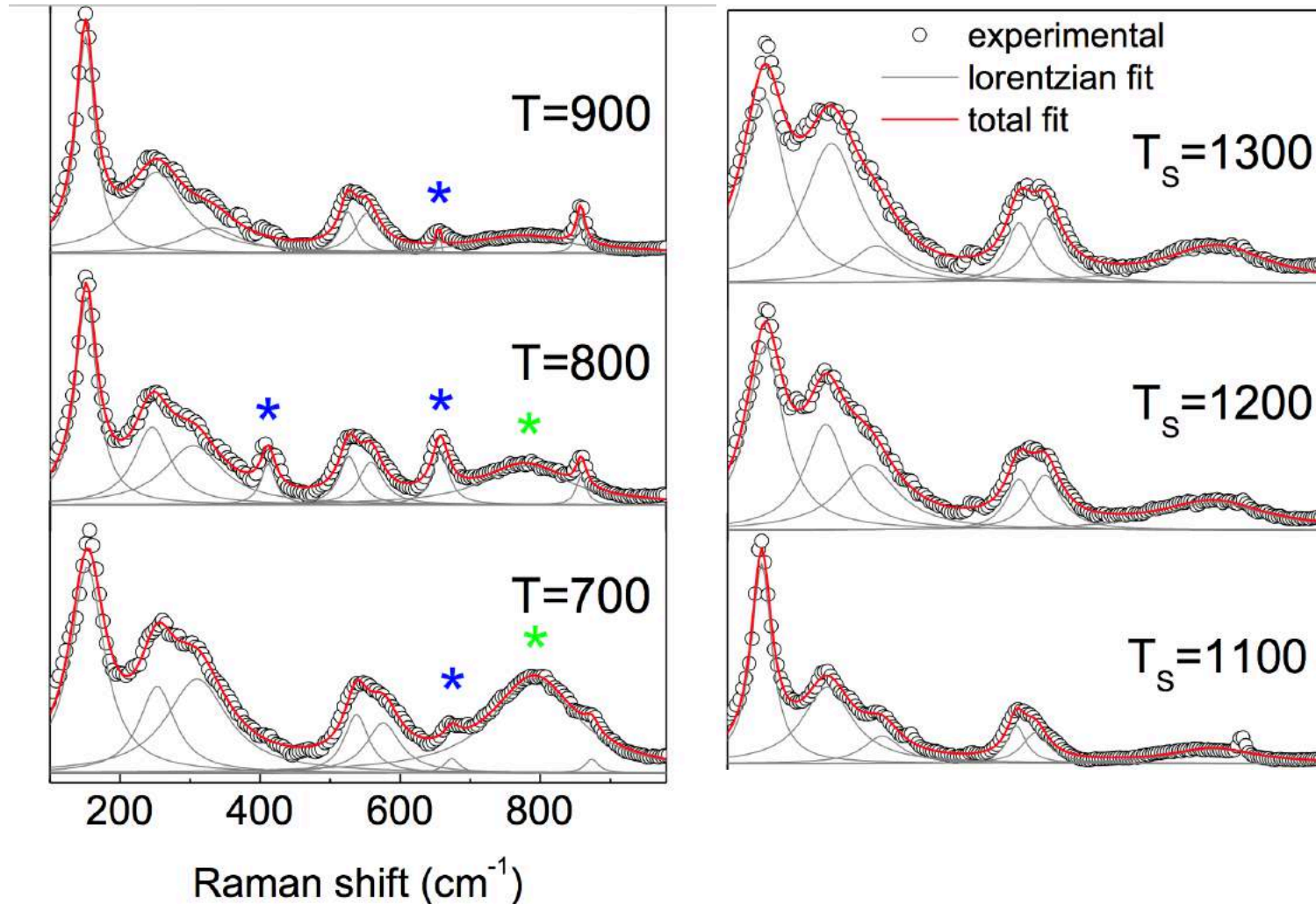
4. LLTO: Resultados XRD

Table I – Rietveld analysis and mean crystallite size estimation using Scherrer equation for LLTO-T with T= 700, 800, 900 and LLTO-900-Ts with Ts=1000, 1100, 1200, 1300.

LLTO-T	T=700	T=800	T=900	T _s =1000	T _s =1100	T _s =1200	T _s =1300
Spacegroup	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>Pm-3m</i>
a=b (Å)	3.8779(23)	3.8740(13)	3.8723(6)	3.8709(4)	3.8643(8)	3.8720(4)	3.86969(17)
c (Å)	7.825(7)	7.7893(40)	7.7722(18)	7.7668(12)	7.765(3)	7.7394(15)	3.86969(17)
d(Ti-O1) (Å)	1.931(26)	1.937(14)	1.948(10)	1.950(8)	1.932(13)	1.908(7)	1.93484(8)
d(Ti-O2) (Å)	1.982(26)	1.957(14)	1.938(10)	1.9399(11)	1.936(13)	1.962(7)	1.93484(8)
d(Ti-O3) (Å)	1.9404(21)	1.9455(23)	1.9542(23)	1.9399(11)	1.9482(19)	1.9388(8)	1.93484(8)
L _x	90.9(23)	56.2(10)	24.8(4)	12.2(3)	6.0(3)	3.39(15)	0.9(4)
D (nm)	8.16(21)	13.21(24)	29.9(5)	60.8(4)	123(6)	> 200	>> 200
χ^2	1.230	1.494	1.741	2.070	1.851	2.316	1.929

All Ti-O distances were extracted from Rietveld analysis and mean crystallite diameter estimations (D) were performed using the lorentzian component (L_x) from the Rietveld analysis. D values for Ts=1200 and 1300 are high enough above the application limit of the Scherrer equation and only the lower limit is given.

4. LLTO: Microscopia Raman



4. LLTO: Microscopia Raman

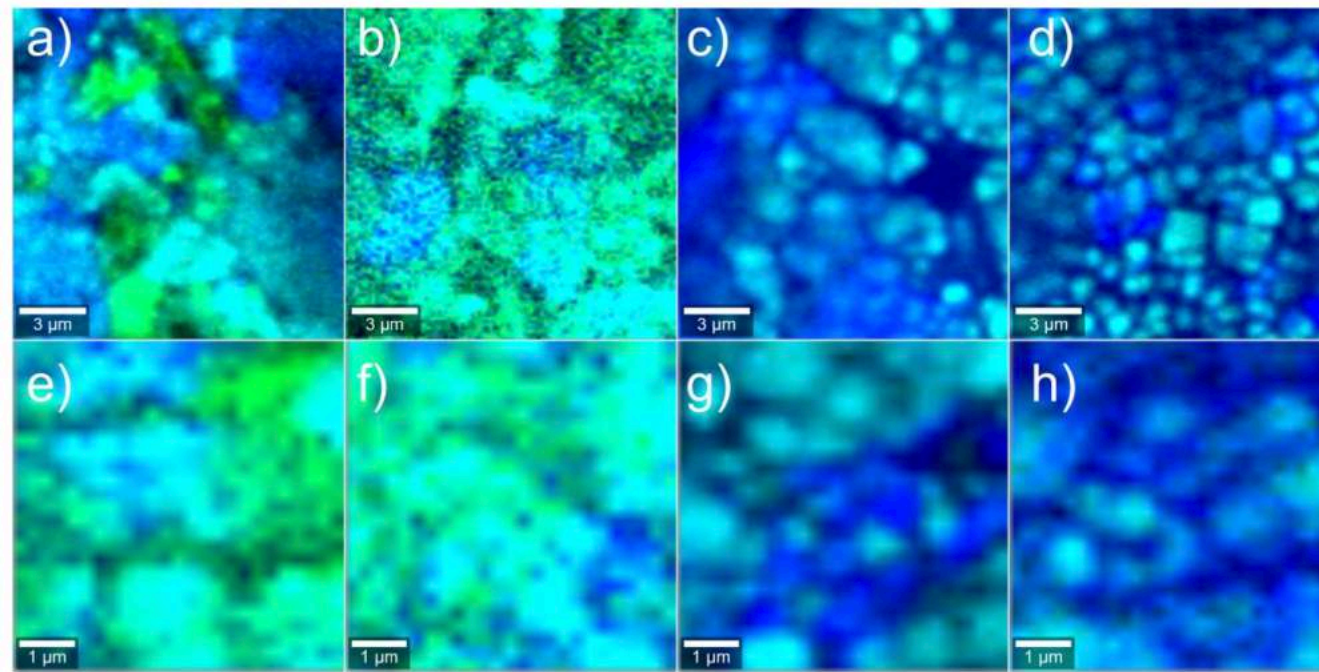
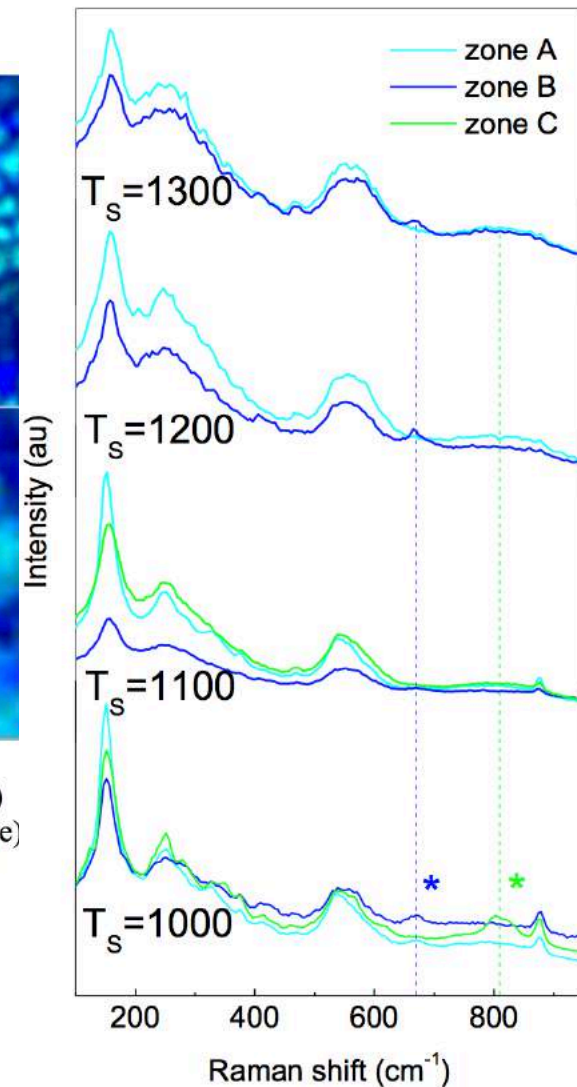


Fig. 5 – Confocal Raman imaging for LLTO-900- T_s pellets with $T_s=1000$ (a,e), 1100 (b,f), 1200 (c,g) and 1300 (d,h). Zone A (light blue) was filtered using the LLTO E_g mode (~ 120 - 180 cm^{-1}), zone B (blue) was filtered using the Li_2TiO_3 Ti-O stretching mode (~ 650 - 690 cm^{-1}) and zone C (green) was filtered using the $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ F_{2g} mode (~ 780 - 820 cm^{-1}).



4. LLTO:

Espectroscopia de Impedancias

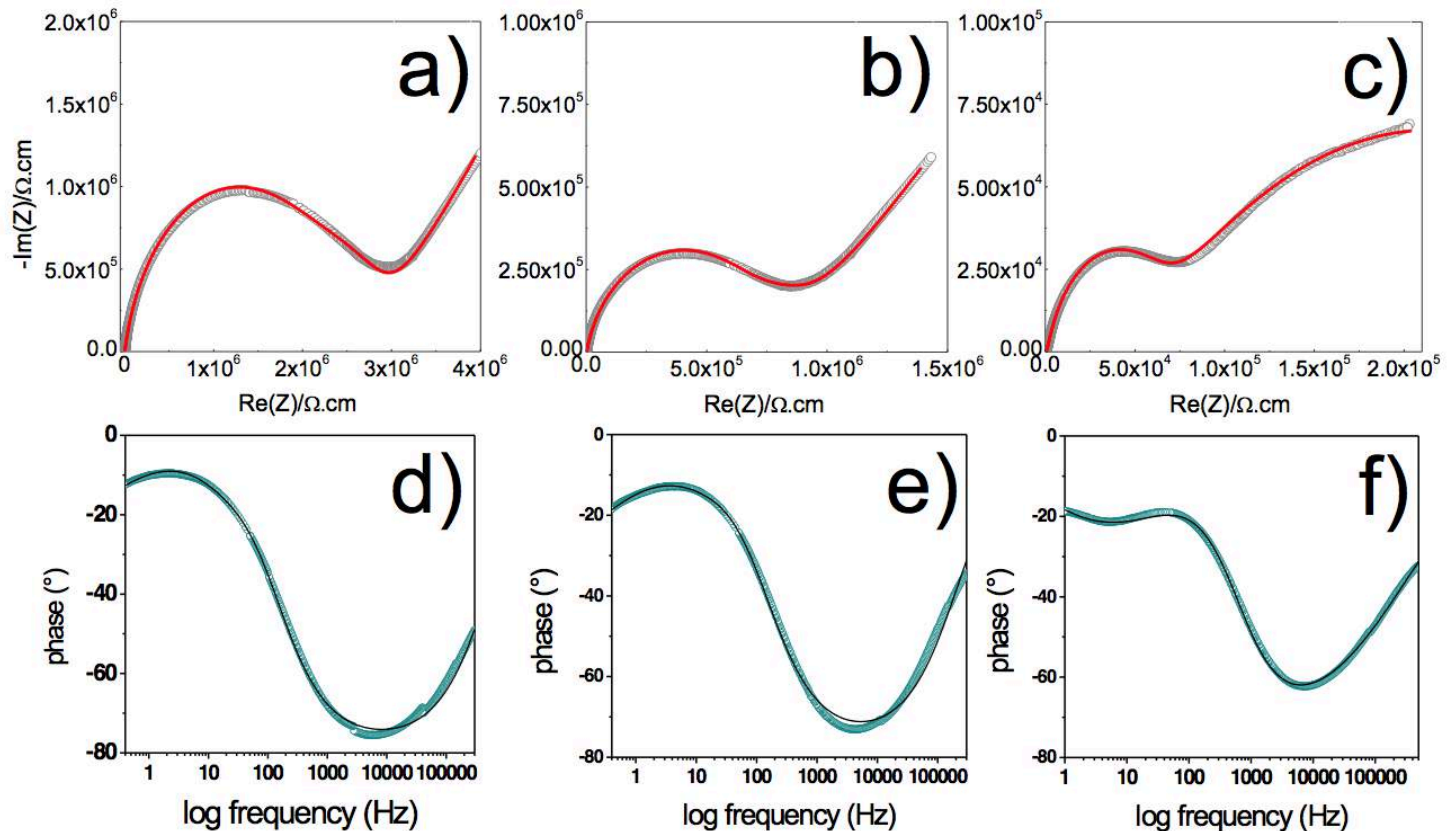


Fig. 7 – Nyquist and Bode plots for LLTO-900- T_s with $T_s = 1100$ (a,d), 1200 (b,e) and 1300 (c,f), respectively.

4. LLTO:

Espectroscopia de Impedancias

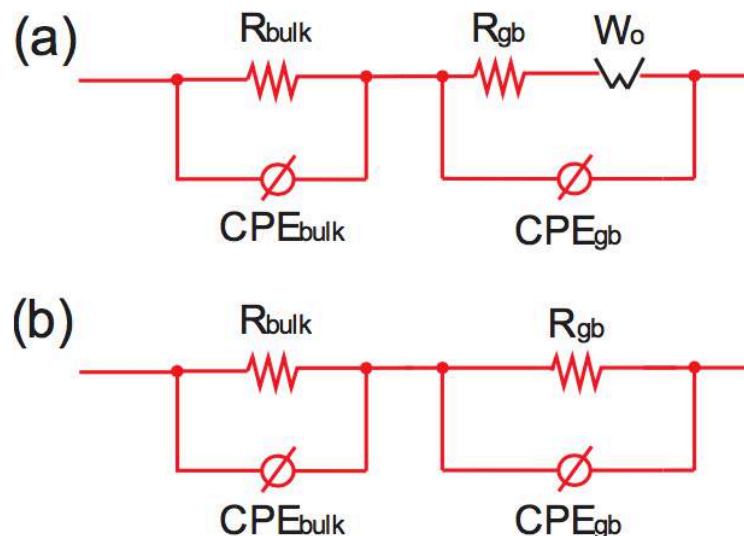


Fig. 8 – Circuit models for LLTO-900-Ts with $T_s = 1100-1200$ (a) and $T_s = 1300$ (b).

Note: “gb” indicates grain boundary.

Table II – Conductivity contributions from EIS characterization of LLTO-900-Ts samples.

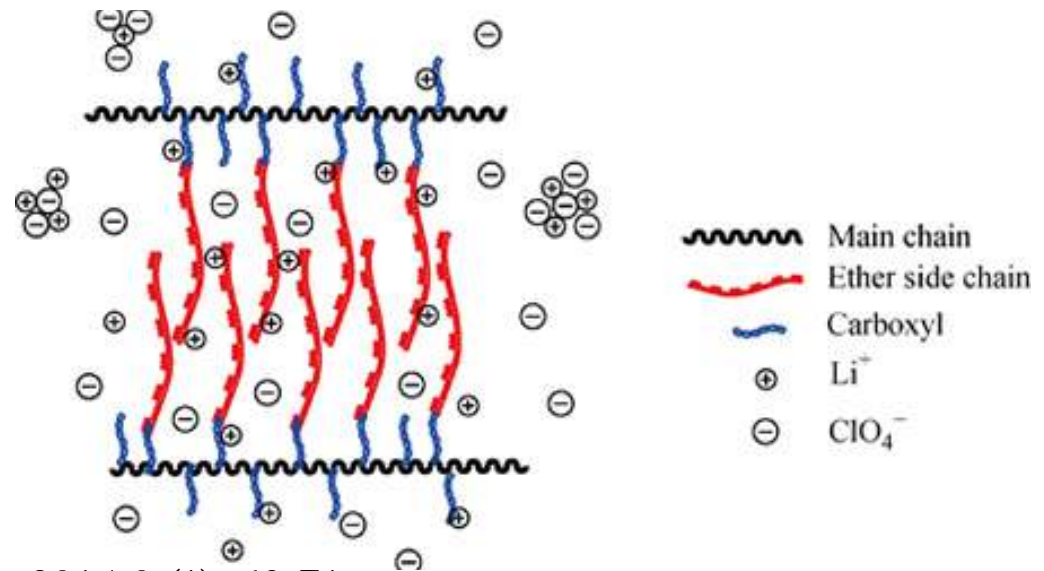
T_s	$\sigma_{\text{bulk}} (10^{-5} \text{ S.cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{gb}} (10^{-5} \text{ S.cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{total}} (10^{-5} \text{ S.cm}^{-1})$
1100°C	0.044	0.179	0.035
1200°C	0.052	0.228	0.042
1300°C	1.464	0.246	0.210

4. LLTO: Conclusiones

- ❑ Se preparó $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ a relativa baja temperatura.
- ❑ Se realiza caracterización estructural completa en todo el rango de Temperatura.
- ❑ Se demuestra que el tratamiento térmico:
 - Mejora conductividad inter-grana.
 - Aumenta la Simetría Cristalina.
 - Produce pérdida de Litio.

5. Sistemas Poliméricos: Introducción

- ❑ Electrólitos poliméricos al estado sólido.
- ❑ Agregado de nanopartículas de LLTO a sistemas poliméricos.
- ❑ Reducción de cristalinidad del polímero, aumento de la conductividad iónica.



5. PMMA-LLTO: Síntesis

□ Preparación:

1. Agregado de Nanopartículas de LLTO de diferente tamaño al polimetilmetacrilato (PMMA).
2. Mezcla de LiNO_3 /PMMA para formar LiPMMA
3. Agregado de LLTO con $D_p \sim 10, 50 \text{ and } 100 \text{ nm}$.
4. Sonicación por periodos reducidos.

5. LLTO-PMMA: Caracterización XRD

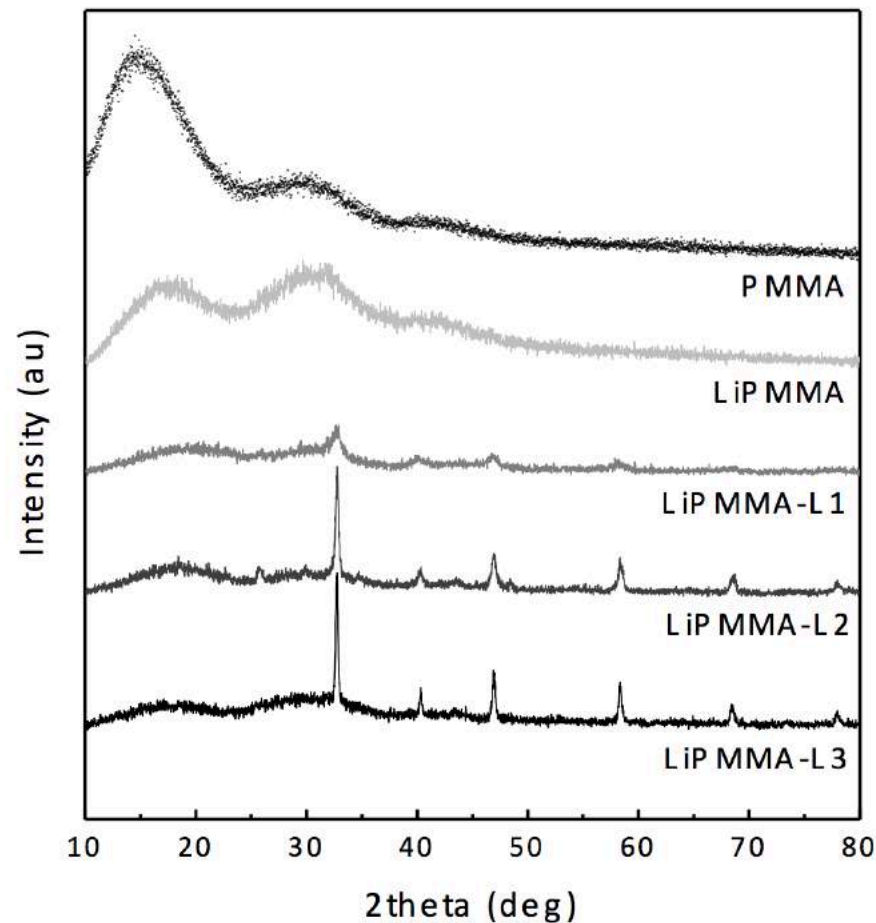


Fig. 1 – X-ray powder diffraction patterns for PMMA and LiPMMA-LX with X=0, 1, 2 and 3.

5. LLTO-PMMA:

□ Microscopia Raman Confocal:

- LLTO muestra muy buena afinidad con grupos nitrato

Fig. 3 – Confocal Raman spectroscopy for LLTO (red), PMMA (blue) and LiNO_3 (black) sample references (a) and LiPMMA-LX with X=0 (b), 1 (c), 2(d) and 3(e). Raman spectra ascribed to LLTO-rich, PMMA-rich and LLTO-PMMA interface zones are represented with red, blue and black lines, respectively.

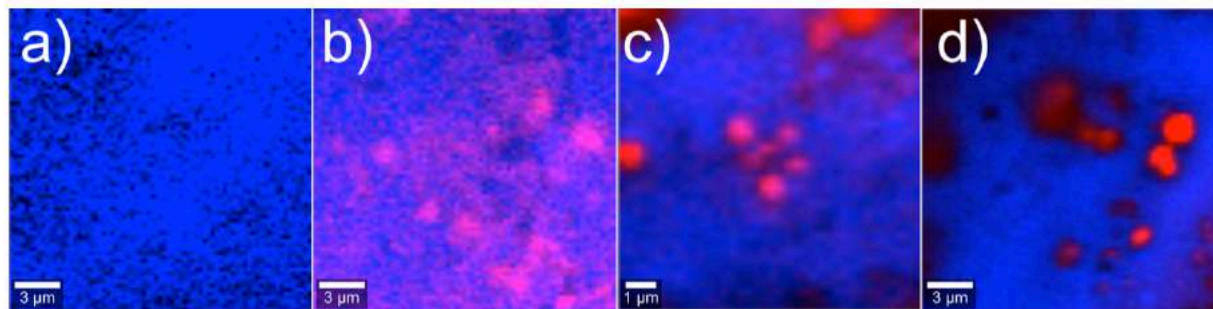
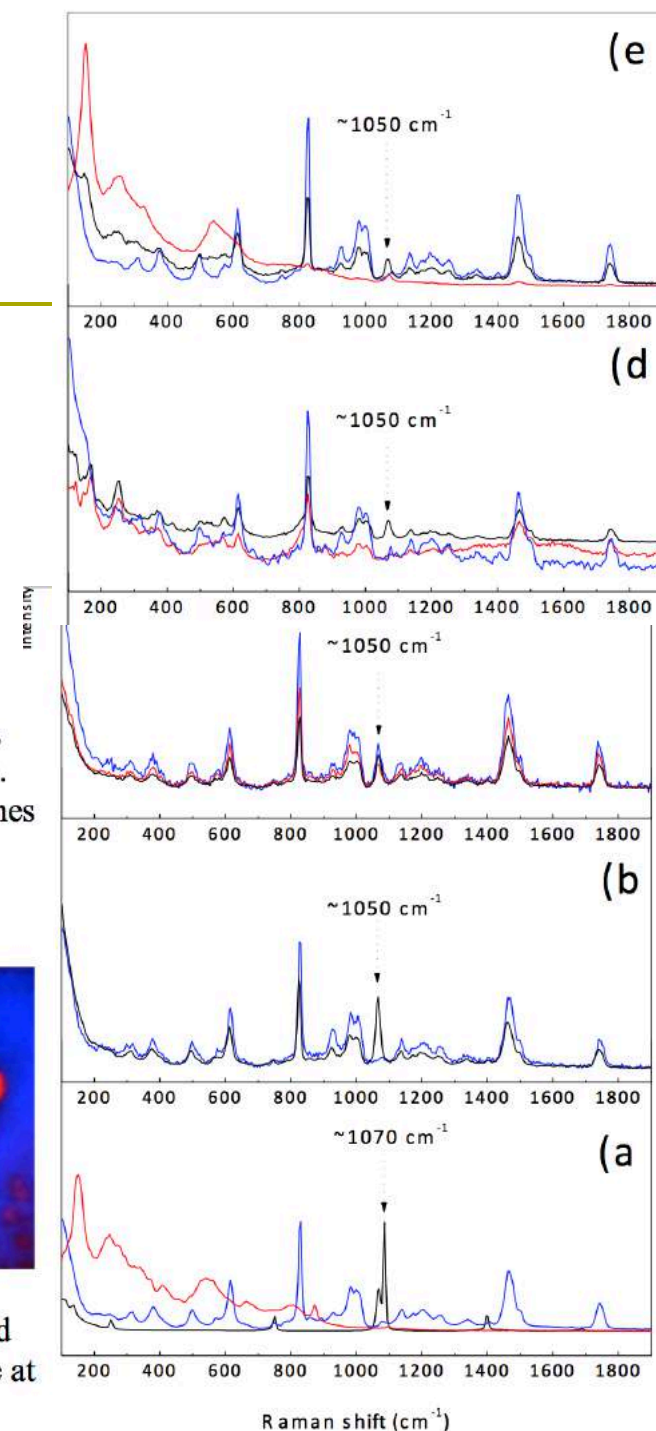


Fig. 4 – Confocal Raman microscopy for LiPMMA-LX with X=0 (a), 1(b), 2(c) and 3(d). The filtering of the LLTO A_{1g} mode at $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$ and the PMMA $\nu(\text{C}=\text{O})$ mode at $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ are shown in red and blue, respectively.



5. LLTO-PMMA: EIS

Table II – Total impedance (Z_{total}) and lithium conductivity (σ_{total}) for LiPMMA-LX with X=0, 1, 2 and 3.

	Z_{total} (ohm.cm)	σ_{total} (S.cm)
X=0	83039	1.20×10^{-5}
X=1	19262	5.19×10^{-5}
X=2	8781	1.13×10^{-4}
X=3	42460	2.36×10^{-3}

Z_{total} values are associated to the R value obtained from the model shown in Fig. 5.

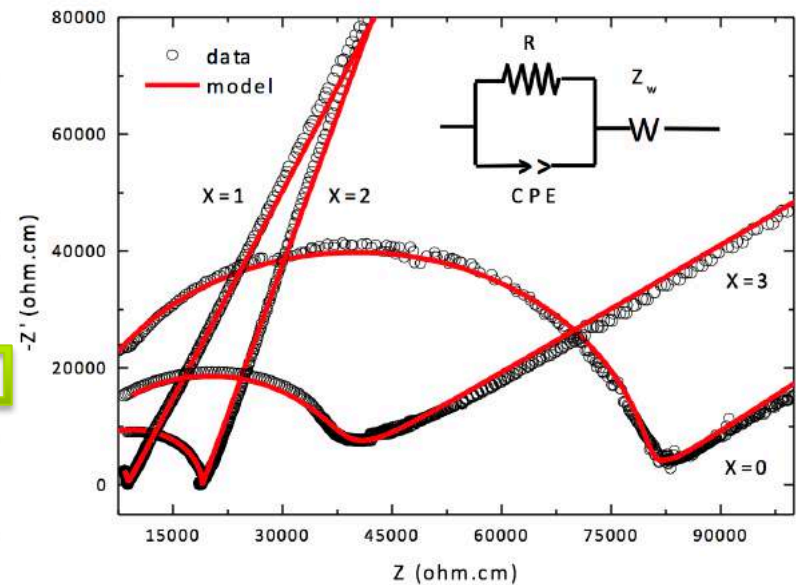


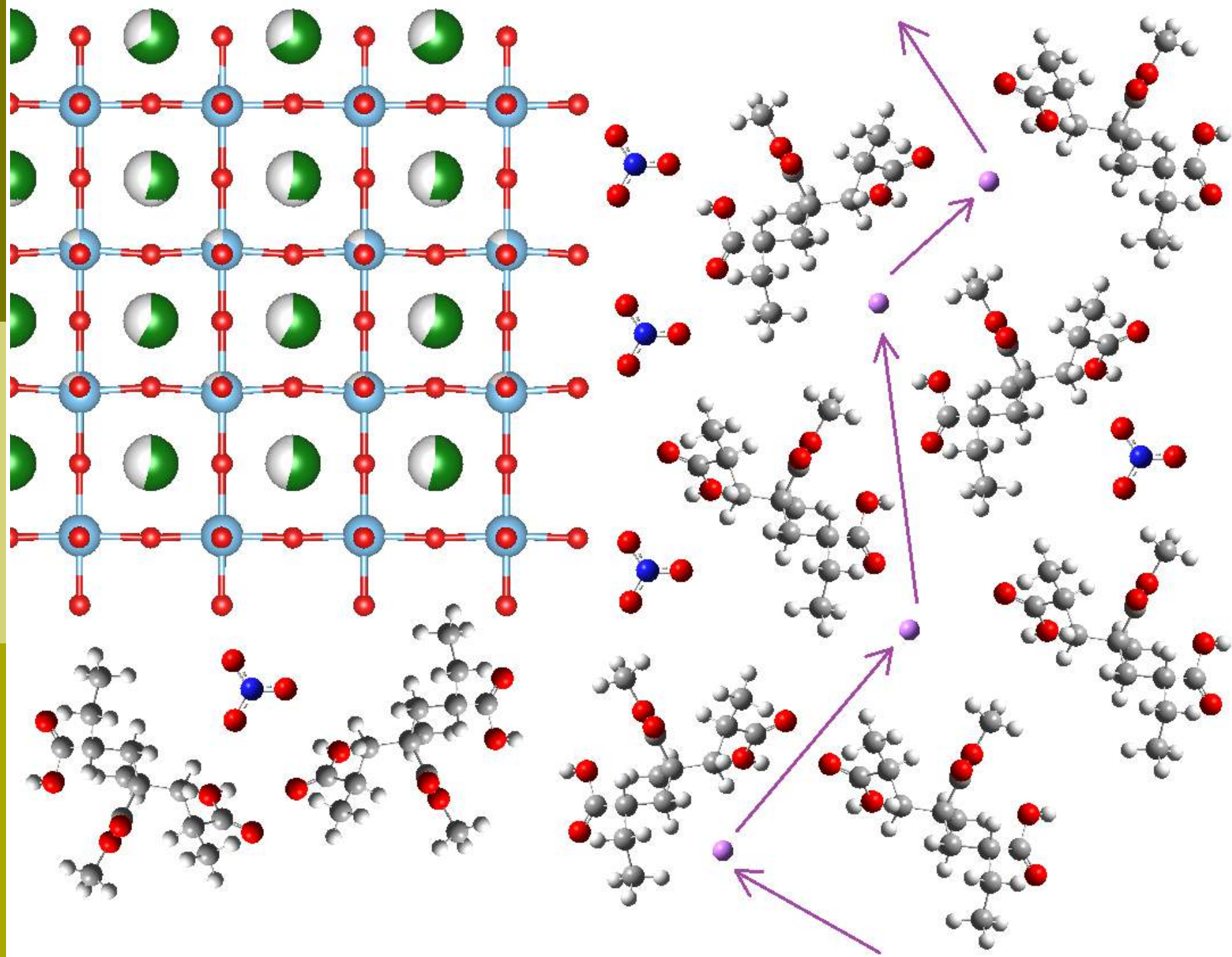
Fig. 5 – Electrochemical impedance spectroscopy for LiPMMA-LX with X=0, 1, 2 and 3. Total impedance (Z_{total}) is marked with a dotted line.

Referencia:

$\sigma = 2.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ para PAN-LiClO₄-LLTO
 Liu et al. *Nano Lett.*, **2015**, 15 (4), pp 2740–2745

4. LLTO-PMMA: Conclusiones

- ❑ Se preparó LLTO-LiPMMA.
- ❑ Se realizó la caracterización estructural completa por XRD y Microscopia Raman Confocal.
- ❑ Se realizó la caracterización eléctrica por EIS.
- ❑ Se obtiene un valor de conductividad muy bueno:
 $\sigma = 1.13 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ para $D_p \approx 50 \text{ nm}$.
- ❑ La Microscopia Raman demuestra la mejor afinidad entre grupos nitratos y LLTO, lo que podría explicar la mejora en la movilidad de Li^+ en el electrolito.



6. Conclusiones Generales

Proyecto FSE_1_2011_1_6458 permitió:

- ❑ Generar capacidades humanas y técnicas para el desarrollo en sistemas para uso en Baterías de Ion-Litio.
- ❑ Se han generado dos trabajos actualmente bajo revisión:
 - Mariano Romero, Ricardo Faccio*, Santiago Vázquez, Álvaro W. Mombrú. **Enhancement of lithium conductivity and confocal Raman spectroscopy evidence of lithium dissociation for LLTO-PMMA polymer nanocomposite electrolytes.** En revisión 2015.
 - Mariano Romero, Ricardo Faccio*, Sebastián Davyt, Santiago Vázquez, Álvaro W. Mombrú. **A confocal Raman microscopy and electrochemical study on the preparation and characterization of LLTO electrolyte by the sol-gel method in acetic medium,** En revisión 2015.

7. Perspectivas

- ❑ Proyecto FSE_1_2014_1_102008 :
- ❑ Titulado: “Nanomateriales para almacenamiento de energía: nueva serie de cátodos para baterías de ion-Litio”.
- ❑ Se están preparando los primeros nanomateriales para cátodos (LiFePO_4).
- ❑ Al finalizar el proyecto se armará el primer prototipo de batería ion-Litio.
- ❑ Estrategia asociativa:
 - Grupo Int. Electroquímica (Fac. Ciencias y Fac. De Ingeniería)
 - Inicio de Colaboración: INIFTA (La Plata, Argentina)

Agradecimientos:

