

# Nanoestructura y propiedades de transporte de electrolitos "Water-in-Salt" para baterías de litio

Gabriela Horwitz<sup>1</sup>, Eneli Härk<sup>2</sup>, Paula Y. Steinberg<sup>3</sup>, Leidi Cavalcanti<sup>4</sup> y Horacio R. Corti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), CNEA-CONICET, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, B1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin, Department for Electrochemical Energy Storage, Berlin, Germany

<sup>3</sup>Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, B1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

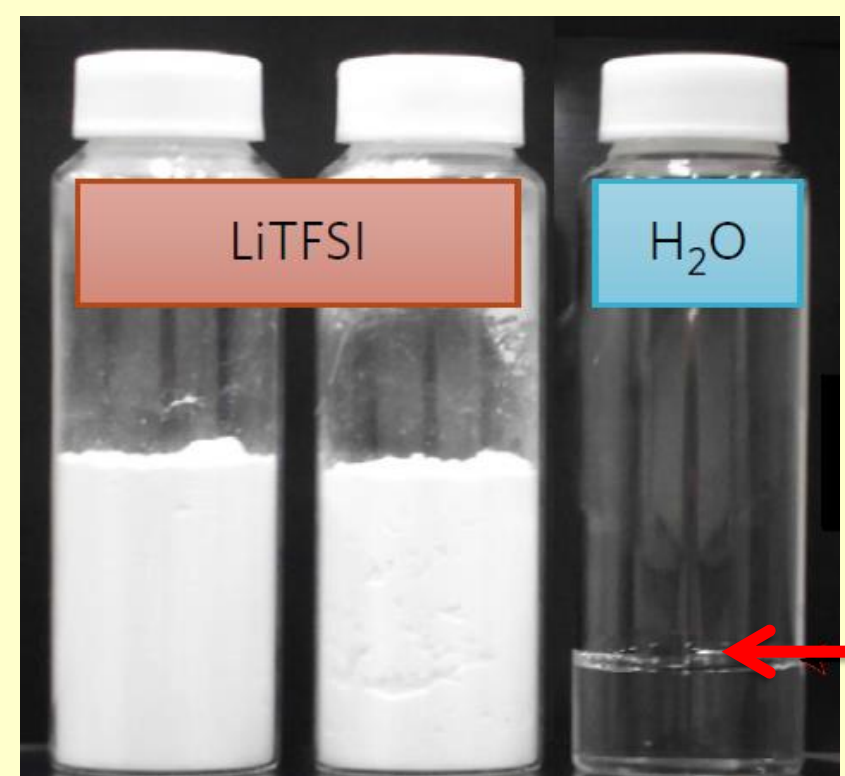
<sup>4</sup>Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Neutron and Muon Source, Didcot, United Kingdom

E-mail: ga.horwitz@gmail.com

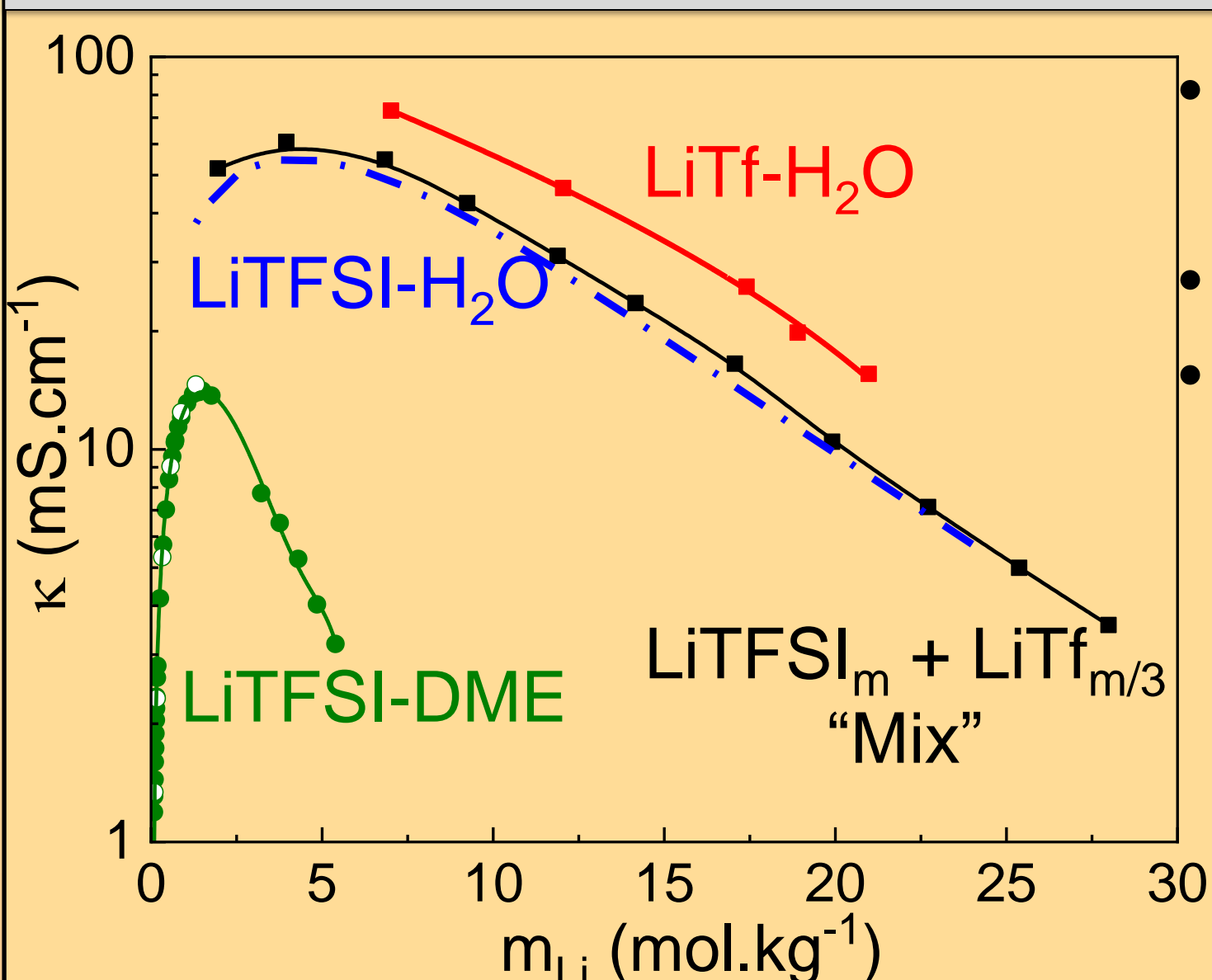
## Motivación

Los electrolitos de litio Water-in-Salt (WiS, soluciones superconcentradas de sales de litio) son altamente atractivos debido a su potencial aplicabilidad en tecnologías de baterías y capacitores. Éstos combinan las ventajas típicas de los electrolitos acuosos con una amplia ventana de estabilidad electroquímica [1].

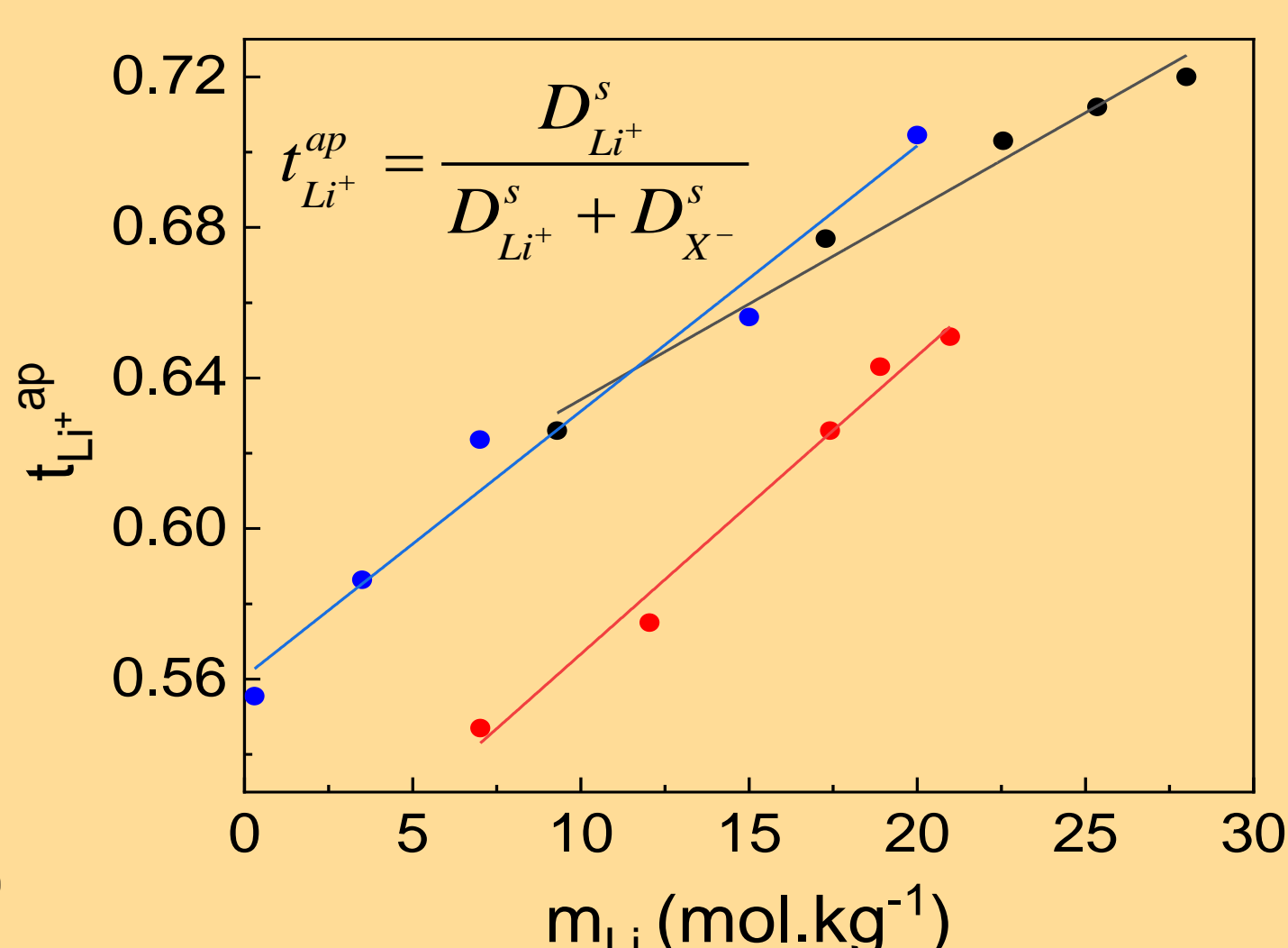
Sin embargo, sus propiedades estructurales y de transporte no se conocen completamente. En particular, el transporte de iones  $\text{Li}^+$  juega un rol crítico en el desempeño de dispositivos de almacenamiento de energía. En este trabajo, se analizan las propiedades de transporte de estos electrolitos y se relacionan con su nanoestructura.



## Propiedades de transporte en WiS [2]



- Alta conductividad comparados con electrolitos basados en glicinas (DME).
- Alto número de transporte de litio,  $t_{\text{Li}}$ .
- Óptimos para lograr una alta velocidad de carga/descarga en baterías.



Relación empírica (aditiva) de la conductividad:

$$\kappa_{\text{mix}}(m_{\text{Li}}) \approx \frac{1}{4} \kappa_{\text{LiTf}}(m_{\text{Li}}) + \frac{3}{4} \kappa_{\text{LiTFSI}}(m_{\text{Li}})$$

## Desacople movilidad-viscosidad

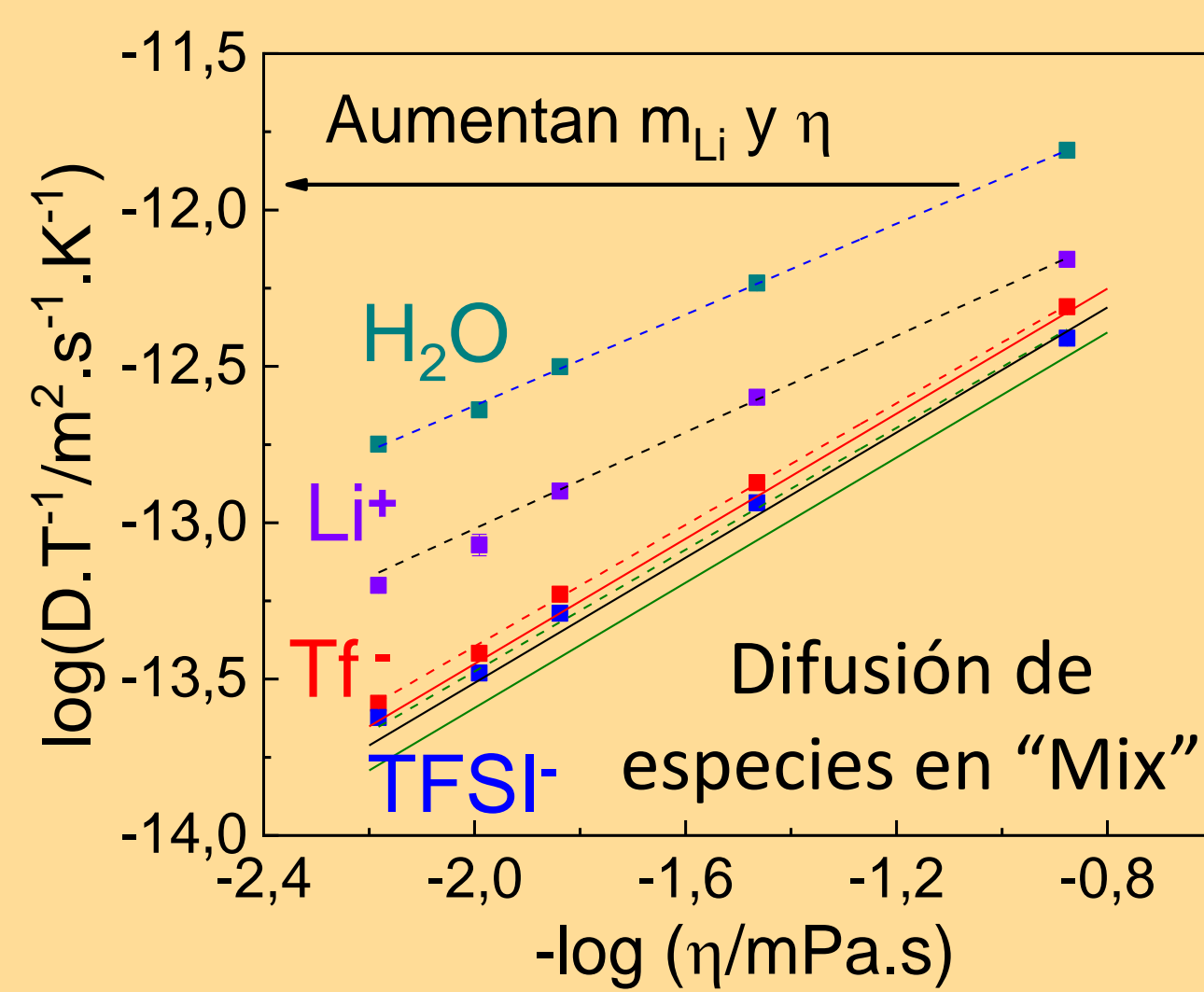
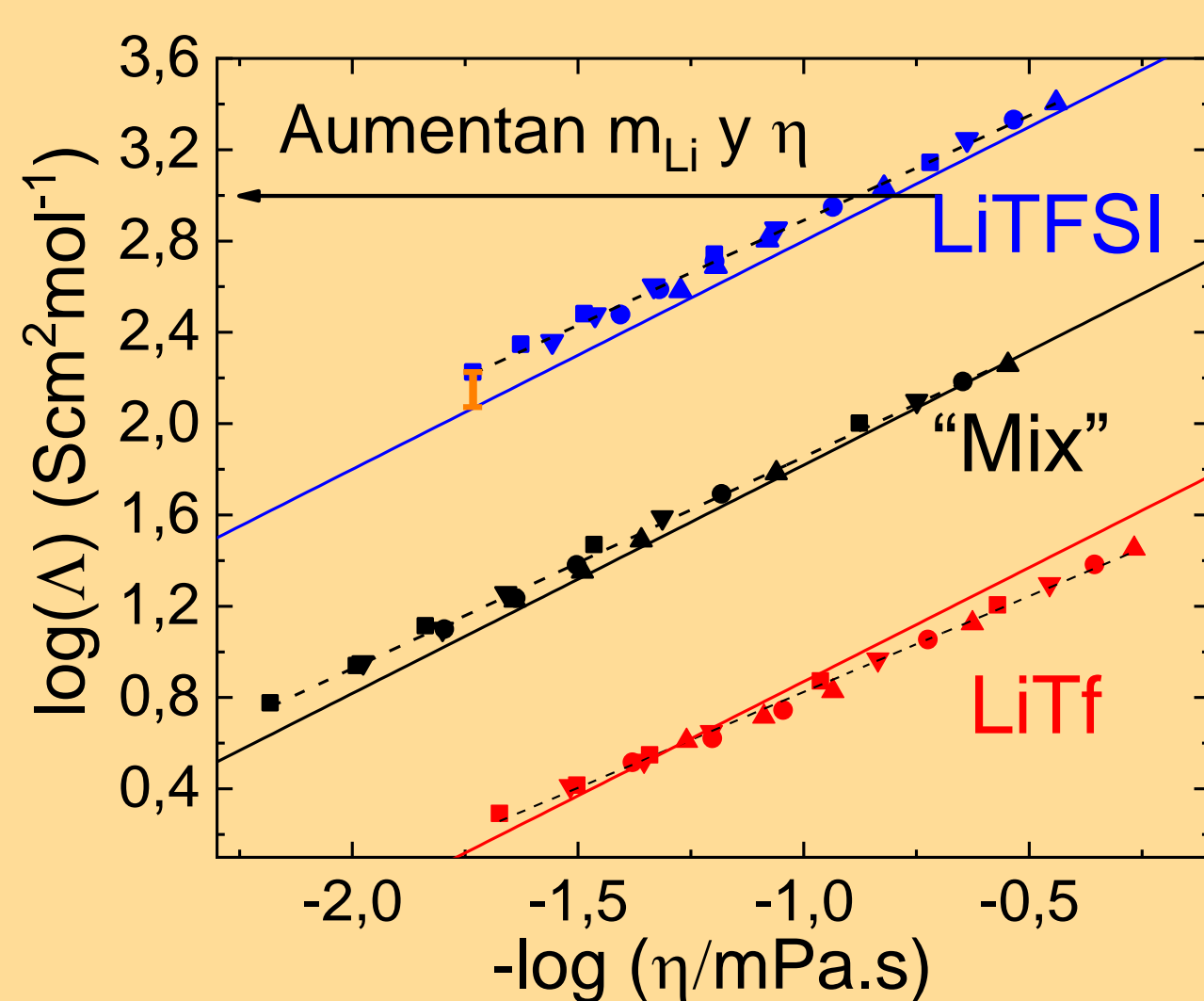
En una solución ideal de partículas no interactuantes, la conductividad molar,  $\Lambda$ , obedece la regla de Walden y la difusión,  $D$ , la relación de Stokes-Einstein. El comportamiento esperado según estas reglas en el límite de máxima movilidad (dilución infinita) está representado por las líneas continuas.

Walden

$$\log \Lambda = \alpha \log \left( \frac{1}{\eta} \right) + ct_{\Lambda}$$

Stokes-Einstein

$$\log D = \beta \log \left( \frac{1}{\eta} \right) + ct_D$$



- Mayor conductividad que la predicha
- Movilidad de  $\text{Li}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$  incrementada
- Comportamiento ideal de los aniones
- Desacople  $\leftrightarrow$  Número de transporte
- LiTFSI muestra desacople a concentraciones más bajas

Hipótesis:

Nanodominios "rápidos" ricos en  $\text{H}_2\text{O}$  permiten el transporte de  $\text{Li}^+$  mientras que los nanodominios "lentos" ricos en aniones determinan la viscosidad [2].

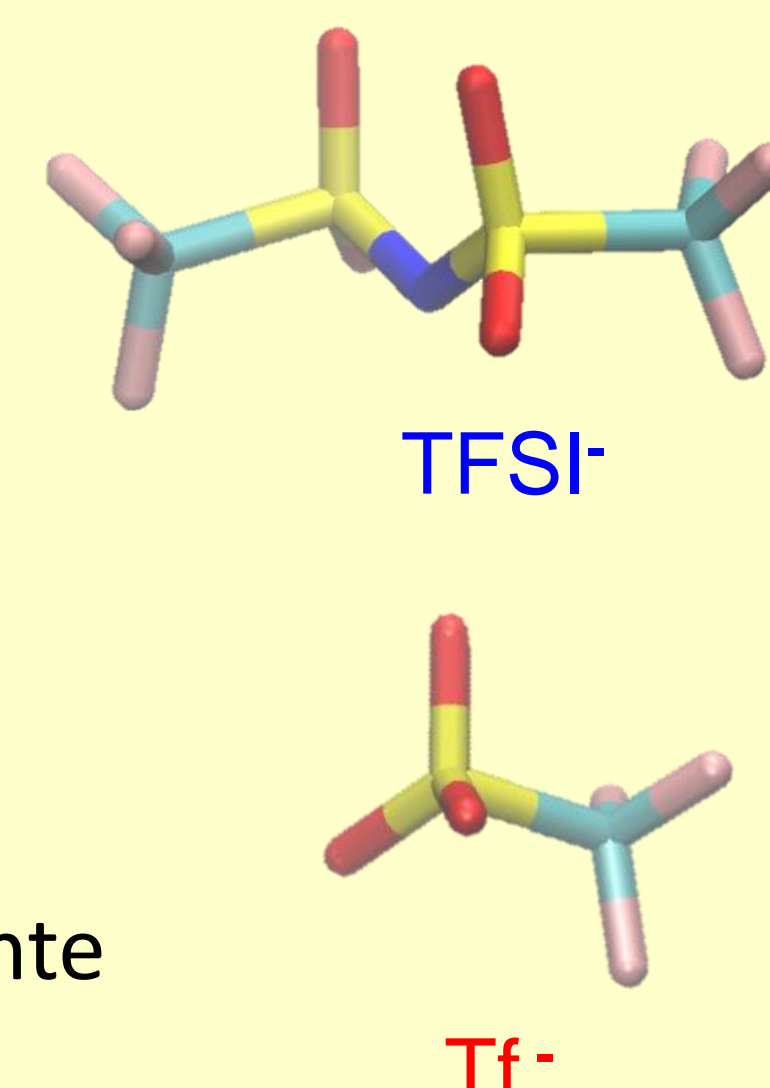
## Agradecimientos

HRC es miembro de la CIC de CONICET. GH y PYS agradecen becas de CONICET y ayuda de IAEA. Agradecemos apoyo de CONICET (PIP 112 2013 01 00808) y al Helmholtz-Zentrum Berlin (V4 SANS) y a ISIS Neutron and Muon Source (Oxford) por el tiempo de haz.

## Experimental

### Materiales

- Soluciones super-concentradas de bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI), trifluorometanosulfonato de litio (LiTf) y mezclas de estequiometría  $\text{LiTFSI}_m + \text{LiTf}_{m/3}$  (Mix)
- Rango de molalidad:  $7 \text{ mol.kg}^{-1} < m < 21 \text{ mol.kg}^{-1}$

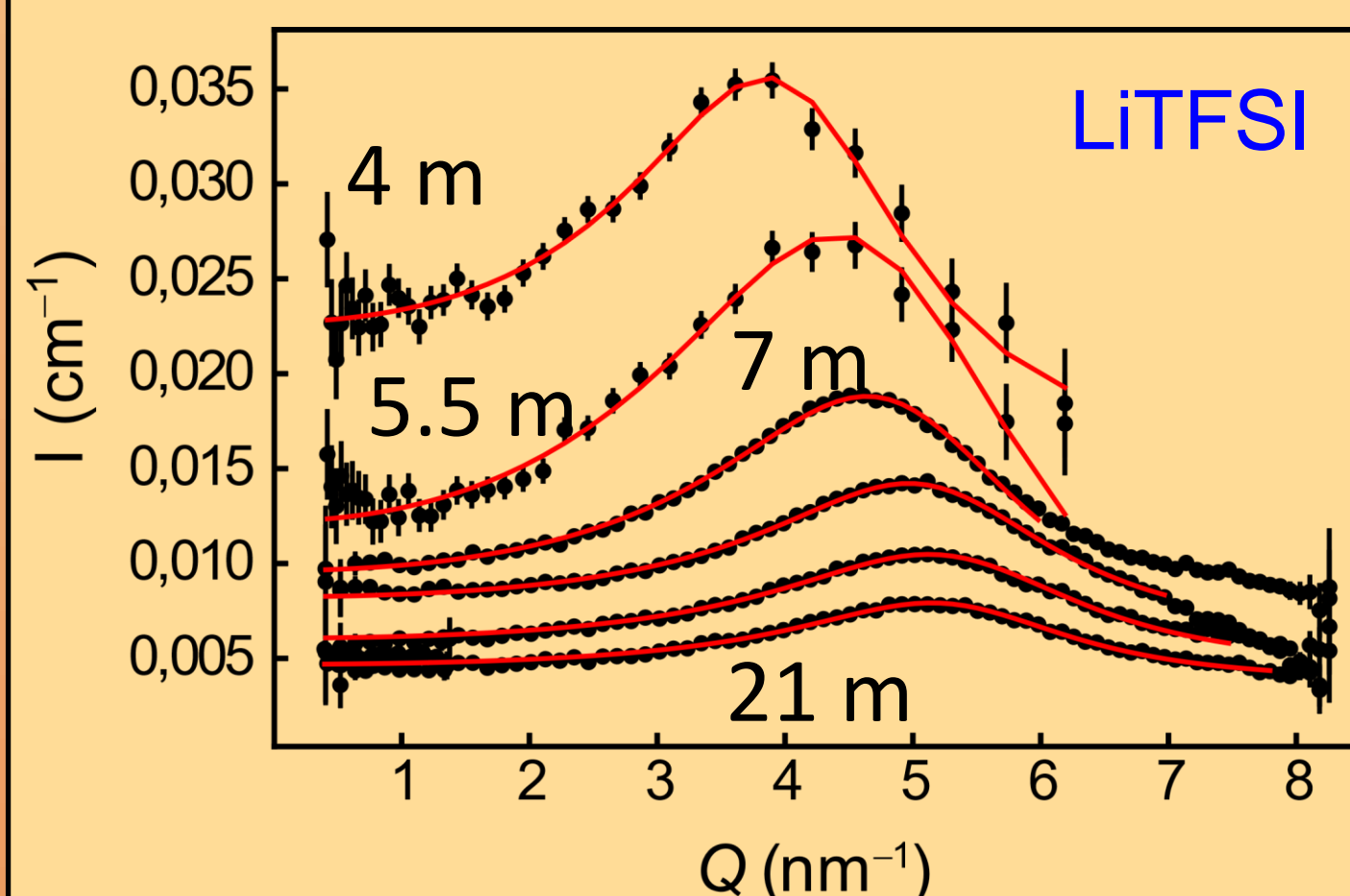
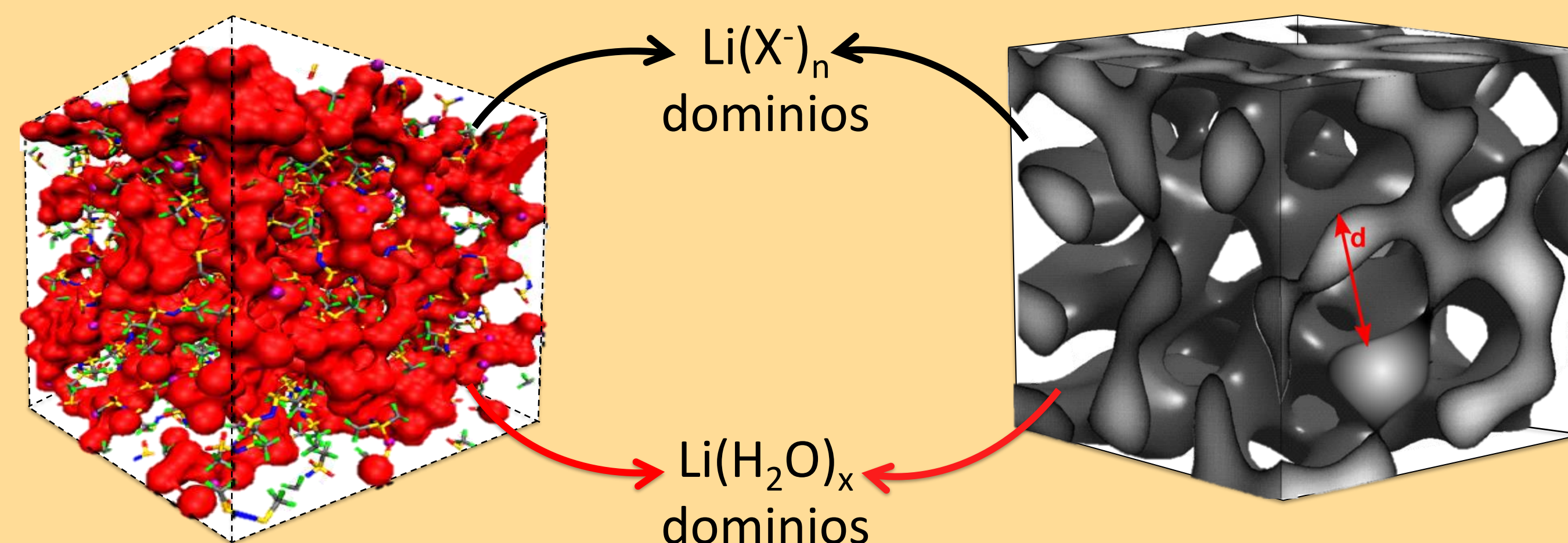


### Métodos

- Medidas de viscosidad: Viscosímetro de bola rodante Lovis 2000 M/ME
- Medidas de conductividad mediante EIS con un potenciostato Autolab PGSTAT302 N.
- Medidas de difusión: DOSY-NMR (F, H y Li)
- Dispersión neutrónica de bajo ángulo (SANS) medido en el instrumento V4 en Helmholtz-Zentrum Berlin usando  $\text{D}_2\text{O}$  como solvente para mejorar el contraste. Vector de dispersión  $Q = 4\pi/\lambda \sin \theta$

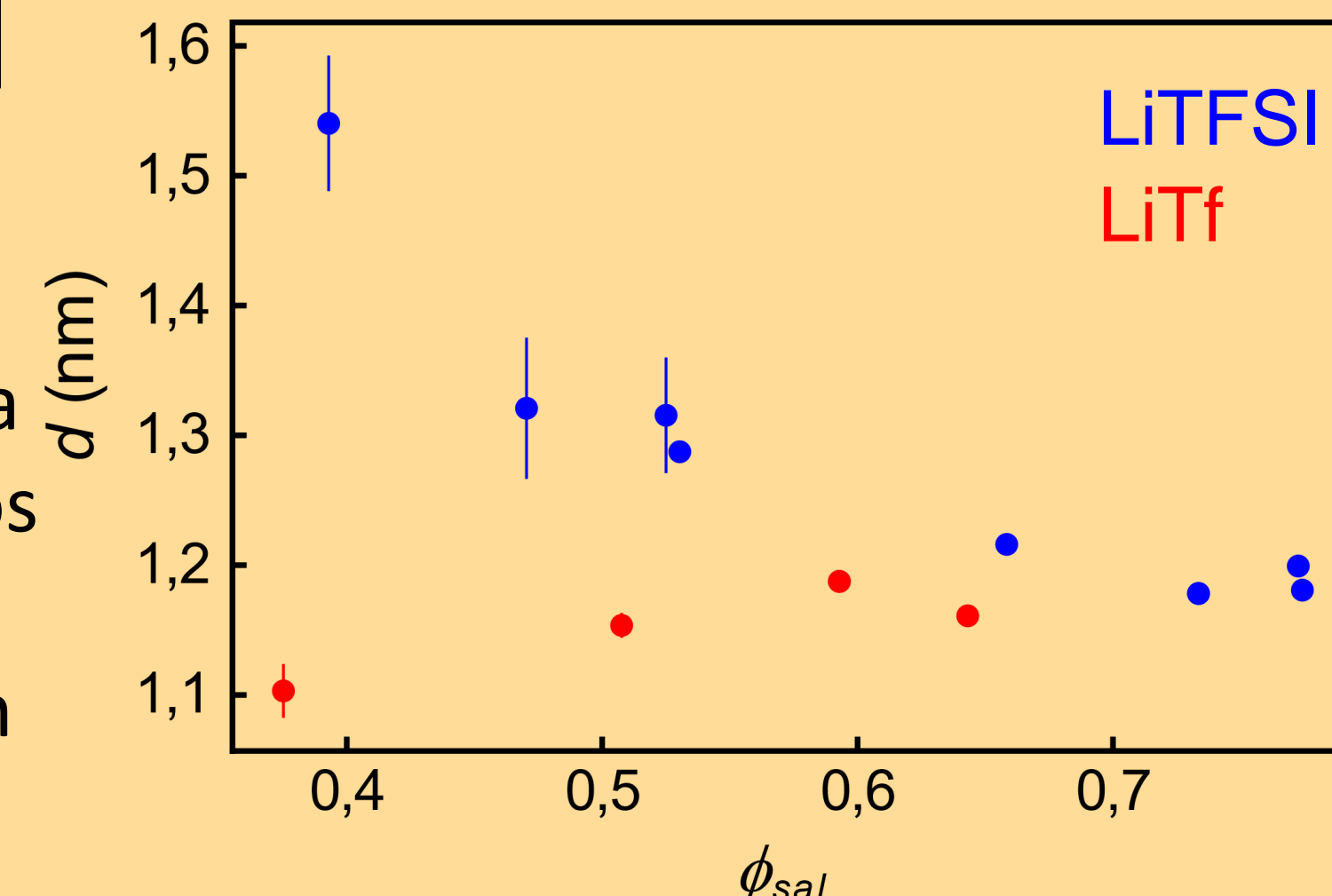
## Nanoestructura de electrolitos WiS

- Visión atomística de la nanoestructura de WiS predicha por Dinámica Molecular.[3]
- Visión de grano grueso (modelo de Teubner-Strey [4]): distribuc[ión] aleatoria bifásica. [5]

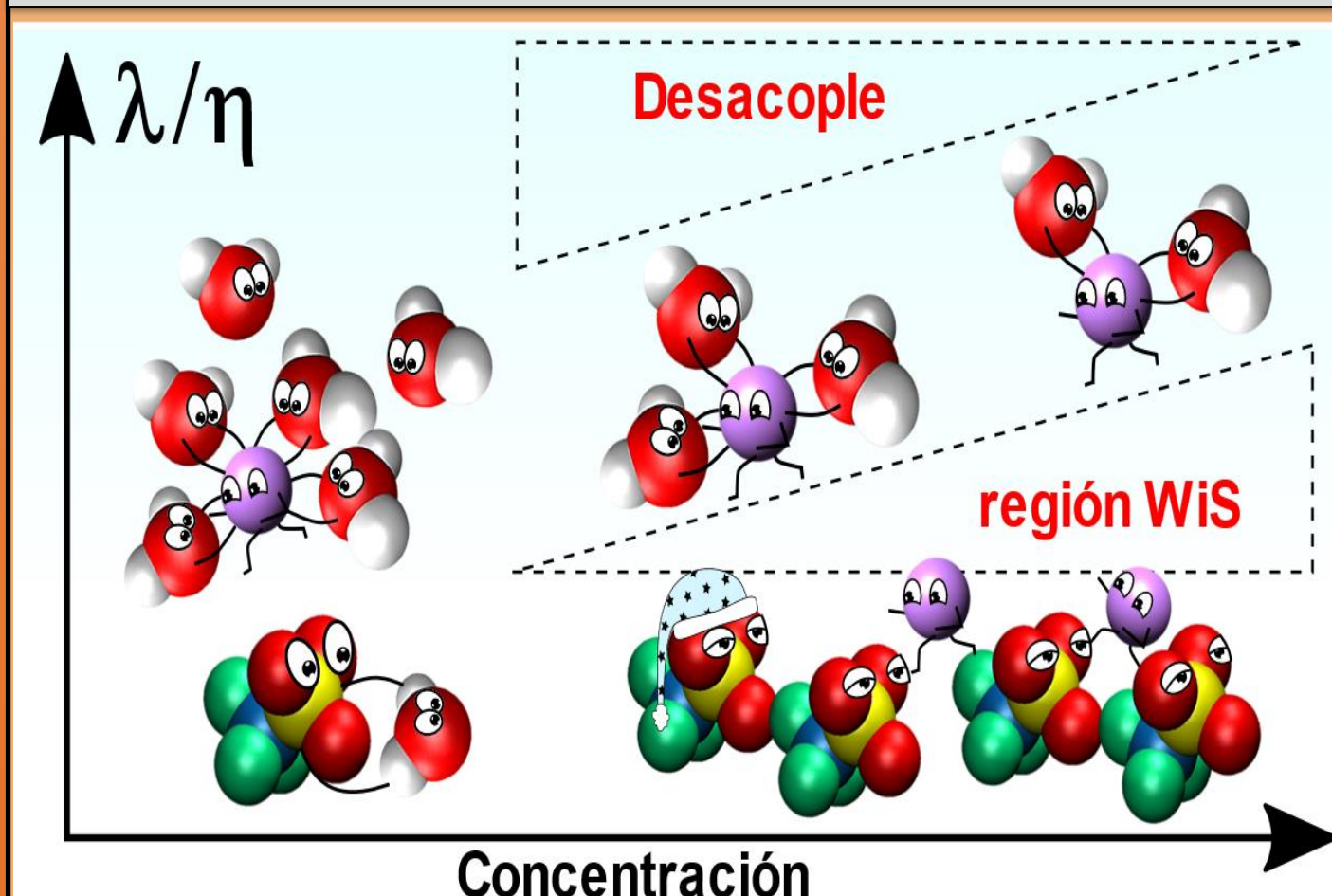


Las medidas de SANS permitieron confirmar experimentalmente la presencia de nanoestructura. Corrimiento del pico:  $d$  cambia con la concentración en el LiTFSi pero no en el LiTf.

- Un decrecimiento de la relación superficie/volumen con  $m_{\text{Li}}$  indica una estructura de canales acuosos dispersos en una matriz aniónica.
- Dependencia de la estructura con la fracción volumétrica de sal.



## Conclusiones



Gracias a medidas de transporte y de dispersión neutrónica, se logró una descripción consistente de los sistemas WiS, confirmando la nanoestructura propuesta por simulaciones de DM y explicando el desacople selectivo movilidad-viscosidad del ion  $\text{Li}^+$ .

## Referencias

- Suo, L. et al. *Science*, 350 (2015) 938.
- Horwitz, G. et al. *Electrochim. Acta*, 359 (2020) 136915,
- Borodin, O. et al. *ACS Nano*, 11 (2017) 10462,
- Teubner, M. y Strey, R. *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 3195,
- Laity, P. R. et al. *Polymer*, 45 (2004), 7273.