

Separador de polipropileno modificado con CaTiSiO_5 para baterías de iones de litio



Colaboración

Balter Trujillo Navarrete; Mariela Mirza Ruiz Ramírez, Tecnológico Nacional de México\ IT de Tijuana; Jassiel Rolando Rodríguez Barrera, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

Fecha de recepción: 15 de septiembre de 2024

Fecha de aceptación: 07 de octubre de 2024

RESUMEN: En el presente trabajo de investigación, se sintetizó titanato de calcio (CaTiSiO_5) vía ruta cerámica, seguido de un proceso de molienda mecánica. Se aplicó un diseño de experimento considerando el número de ciclos y la secuencia de esferas. El material procesado se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X (DRX). Conjuntamente, se realizó la caracterización electroquímica de los catalizadores por capacitancia (Cdl). Separadores de polipropileno (PP) fueron modificados con CaTiSiO_5 para su uso en batería de iones de litio, mejorando su comportamiento térmico y aumentando la eficiencia.

PALABRAS CLAVE: Titanita (CaTiSiO_5), energía renovable, separador de polipropileno, baterías de iones de litio, molino de bola.

ABSTRACT: In the present research work, calcium titanate (CaTiSiO_5) was synthesized via a ceramic route, followed by a mechanical milling process. An experimental design was applied considering the number of cycles and the sequence of spheres. The processed material was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). In addition, electrochemical characterization of the catalysts was performed using capacitance (Cdl). Polypropylene separators (PP) were modified with CaTiSiO_5 for use in lithium-ion batteries, improving their thermal behavior and increasing efficiency.

KEYWORDS: Titanite (CaTiSiO_5), renewable energy, polypropylene separator, lithium-ion batteries, ball mill.

INTRODUCCIÓN

La titanita (CaTiSiO_5) cerámica también conocida como esfeno, pertenece a la familia de los nesosilicatos. [1] Su estructura cristalina contiene cadenas de octaedros de TiO_6 conectadas por tetraedros de SiO_4 coordinados con iones Ca^{2+} intersticiales. El cerámico pasa de la fase monoclinica $\text{P}2_{1/c}$ a la monoclinica $\text{A}2/a$ (i. e., C_2/c) a temperatura mayor de 500 K. [2], [3] El CaTiSiO_5 tiene excelentes propiedades, p. ej., estabilidad química y térmica, además, el material es un excelente material anfitrión. Esto es debido a su capacidad para incorporar elementos químicos de alto peso molecular en su red

crystalina, por lo que se ha utilizado en la disposición de residuos radiactivos de muy baja actividad de vida larga (p. ej., U^{238} , U^{235} y Th^{232}) materiales luminiscentes y pigmentos. [1], [4].

Un área de gran interés entre los científicos es el desarrollo de sistemas de almacenamiento y conversión de energía. Donde $CaTiSiO_5$ debido a sus propiedades particulares puede ser de utilidad para almacenamiento, p. ej., las baterías de ion litio (LIBs). Las cuales están compuestas de cuatro componentes: (1) ánodo (p. ej., grafito), (2) cátodo ($LiCoO_2$), (3) separador (p. ej., polietileno (PE), polipropileno (PP) y laminado PE/PP) y (4) un electrolito no acuoso. [5], [6] Particularmente, el separador es una membrana polimérica porosa intercalada entre el cátodo y ánodo que evita el contacto físico y eléctrico, y permite la transferencia de iones durante los procesos de carga y descarga. [7].

Las características requeridas de los separadores son la porosidad, el tamaño de los poros, la resistencia mecánica y la estabilidad térmica, las cuales influyen en el transporte de iones, la vida útil, el rendimiento y la seguridad de las baterías [8], [9].

Los separadores comerciales de PP son rentables, sin embargo, sufren de baja estabilidad térmica a temperaturas elevadas, [9], lo que puede provocar cortocircuitos, sobrecalentamiento y falla de la batería, [7], [10], [11], [12]. Diversas estrategias han sido propuestas, e. g., Roh et al. (2022) diseñaron una reticulación química entre partículas cerámicas y aglutinantes poliméricos para minimizar el espesor de la capa de revestimiento cerámico manteniendo al mismo tiempo su estabilidad térmica, [13] y Hao et al. (2020) modificaron la superficie usando polidopamina, mejorando el comportamiento térmico del separador de PP. [14] Por último, Li et al. (2018) reportaron una mejora de la estabilidad térmica (165 °C) para LIBs usando multicapa de polipropileno/polietileno (PP/PE) mediante coextrusión multicapa. [15] Sin embargo, no se ha investigado el uso de nanomateriales cerámicos depositados en el diseño de separadores de membrana. En el presente trabajo de investigación, se reporta la síntesis de $CaTiSiO_5$ y el procesamiento por molienda mecánica; y la evaluación en LIBs como separador modificado de PP.

MATERIAL Y MÉTODOS

Todos los reactivos se utilizaron tal como se recibieron, sin purificación adicional, y fueron adquiridos de Sigma-Aldrich: óxido de silicio (SiO_2 , 99.9%), dióxido de titanio (fase anatasa, TiO_2 , 99.8%), etanol (CH_3CH_2OH , 95%), metanol (CH_3OH , 99%), sulfato de sodio (Na_2SO_4 , 98%), ácido clorhídrico (HCl, 37%), soluciones de Nafion® 117 (5%), N-metil-2-pirrolidona (NMP, 98%) y solución de hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$). El carbonato de calcio ($CaCO_3$, 99%) y el ferricianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$, 100%) fueron suministrados por Productos Químicos Monterrey y J.T. BakerTM, respectivamente.

El recubrimiento de fluoruro de polivinilideno (PVDF), el separador de polipropileno (PP, espesor de 25 μm), el fosfato de hierro y litio ($LiFePO_4$), la lámina de litio (espesor 0.6 mm, 99.9 %) y el polvo de negro de carbono estructurado (Super P® Li).

La síntesis de $CaTiSiO_5$ se realizó utilizando la ruta cerámica. SiO_2 , $CaCO_3$ y TiO_2 se disolvieron en etanol a una temperatura de 25 °C con agitación magnética constante por $\frac{1}{4}$ h. La mezcla se secó por 24 h a 80 °C en un horno de convección. La pasta resultante $TiO_2-SiO_2-CaO_3$ se pulverizó, transfiriéndose a un crisol y colocándolo en un horno de mufla a 1,300 °C por 4 h. Posteriormente, el polvo sintetizado se sometió a un proceso de molienda utilizando un molino de bolas con esferas de zirconio (8 mm, 10 mm y 11,5 mm) y el número de ciclos de $\frac{1}{2}$ h (1, 2 y 3) a 1,200 rpm.

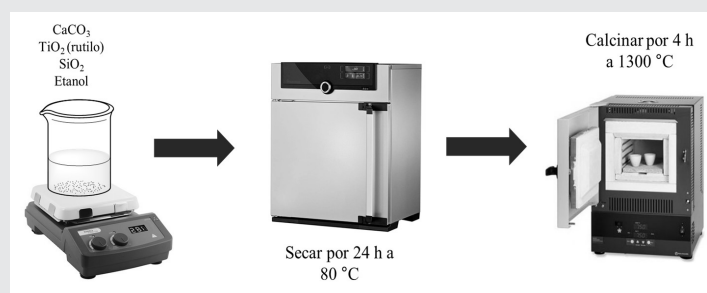


Figura 1. Metodología de síntesis de $CaTiSiO_5$.

Fuente: Elaboración propia.

Caracterización fisicoquímica: La forma se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido (Tescan®, Vega) en microscopía electrónica de barrido (SEM) operado en modo alta resolución a 15 kV. La fase cristalina y el tamaño promedio de los cristales se analizaron utilizando un difractor de rayos-X (Bruker®, D8 Advance da Vinci). Las intensidades de pico se recopilaron desde 10.0 hasta 90.0 de 2θ (°) con un tamaño de paso de 0.01.

Caracterización electroquímica: Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato (Biologic, VMP-300). La celda electrolítica consta de tres electrodos: (1) carbono vítreo como electrodo de trabajo con un área activa de 0.07 cm^2 , (2) espiral de platino como contraelectrodo y (3) un electrodo de referencia $Ag/AgCl$ (3M KCl). La superficie expuesta se modificó utilizando una tinta catalítica preparada a partir de polvos de $CaTiSiO_5$, dispersada en una solución de Nafion®/metanol (0.009:1 v/v). La capacitancia electroquímica de doble capa (Cdl) se midió en una solución electrolítica de Na_2SO_4 1.0 M. El potencial de ventana varió desde -0.2 hasta 0.6 V vs. $Ag/AgCl$, variando la velocidad de barrido de 1 a 100 mVs^{-1} .

Evaluación en LIBs: Los polvos de $CaTiSiO_5$ sintetizados se evaluaron como separadores de PP modificados en una batería de botón de iones de litio CR 2032. Estos materiales molidos se usaron en una tinta catalítica,

preparada usando un aglutinante y NMP (8:1:1 p/p/p) como recubrimiento del electrodo. La tinta preparada se depositó usando el método de recubrimiento doctor Blade sobre separadores de PP. El espesor de la capa de recubrimiento fue $\approx 15 \mu\text{m}$. Se usó una lámina de litio como material del ánodo, y se usaron aglutinantes LiFePO_4 , Super P[®] Li y PVDF (8:1:1 p/p/p) como materiales del cátodo.

Todas las baterías de botón de litio CR 2032 se ensamblaron en una caja de guantes con argón. Inmediatamente, la evaluación de la batería se estudió mediante ciclos de carga-descarga galvanostática. Posteriormente, se estudió el comportamiento térmico de los separadores utilizando un analizador termogravimétrico (TGA, TA Instrument[®], Q500). Se adquirieron mediciones de TGA isotérmicas desde 15 hasta 600 °C con N_2 como gas portador en un flujo de aire de 40 mL/min con un paso de 20 °C/min.

RESULTADOS

Análisis SEM: La técnica SEM se utilizó para observar la forma de los materiales sintetizados. La titanita de referencia (S0) consistió en aglomerados de forma irregular y fuertemente sinterizados, como se muestra en la Figura 2a. El diámetro de partícula (D) fue superior a los 5.0 μm (muestra $n > 100$). Los materiales modificados (Figura 2b) por la molienda presentaron un tamaño menor a 1.0 μm (excepto S1), como se muestra en la Tabla 1. La Figura 2b muestra la desfragmentación de las partículas tratadas en el molino de bolas.

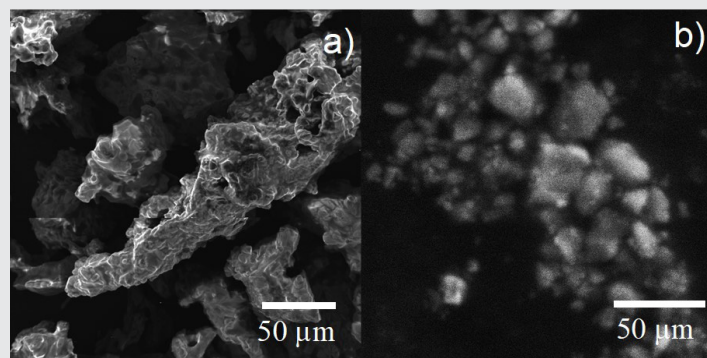


Figura 2. Micrografías de CaTiSiO_5 : (a) sin molienda (S0) y (b) material ilustrativo resultado de la molienda (S1-S5). Fuente: Elaboración propia.

Identificación de fase: La indexación de fase de los difractogramas se realizó usando la base de datos PDF+5 2025 de la International Centre for Diffraction Data (JCPDS). La indexación (Figura 3) confirmó la presencia de CaTiSiO_5 con grupo espacial C_2/c (Tarjeta ICSD No. 159342) y traza de TiO_2 en fase anatasa (Tarjeta No. JCPDS 00-21-1272). Los resultados sugieren que el CaTiSiO_5 sintetizado tiene menor impureza aquellos reportados en la literatura. [16] El tamaño de cristalito (D_{vol}) fue además calculado usando la ecuación de Scherrer. En la Tabla 1, se puede observar el decremento de D_{vol} para los materiales modificados.

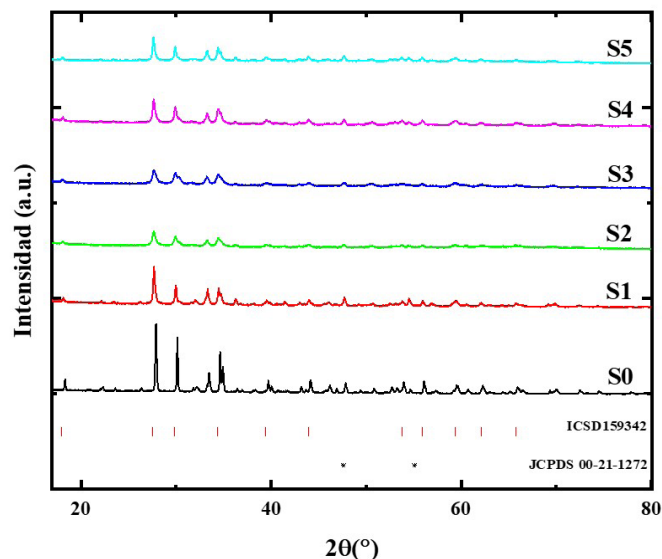


Figura 3. Patrón de difracción de rayos-X de CaTiSiO_5 . Fuente: Elaboración propia.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica y electroquímica de CaTiSiO_5 .

	D (μm)	D_{vol} (nm)	C_{dl} (mFcm^{-2})	Residuo (%)	E_{LIB} (%)
S0	8.0	38.3	1.0	76.11	99.1
S1	3.2	36.1	1.1	54.39	98.5
S2	0.4	22.6	1.5	59.15	98.5
S3	0.6	19.7	1.3	55.97	96.6
S4	0.5	30.6	1.4	58.61	99.8
S5	0.6	30.9	1.5	54.0	95.4

Fuente: Elaboración propia.

Análisis de capacitancia: se midió la capacitancia electroquímica de doble capa (C_{dl}) para comparar las áreas superficiales electroquímicas de los materiales. La mitad de la diferencia entre las corrientes anódica y catódica ($[i_a - i_c]/2$) en el potencial del núcleo se grafica como una función de la velocidad de barrido. (Figura 4). La pendiente corresponde a C_{dl} que representa el área superficial electroquímica. En la Tabla 1, se enlistan los valores de los materiales procesados, todos los materiales procesados tienen un valor mayor que el del carbono vítreo.

Estabilidad dimensional: La Figura 5 muestra la prueba de estabilidad térmica. Los separadores PP comienzan a encogerse a 125 °C, fundiéndose a 175 °C y descomponiéndose a 275 °C. En contraste, los separadores PP CaTiSiO_5 tuvieron un comportamiento térmico mejorado, siendo S4 el material que mostró el menor cambio a 275 °C. Un hallazgo interesante, ya que el uso de CaTiSiO_5 en el separador evito el encogimiento dimensional, el cual afecta la distancia entre los electrodos y la porosidad del separador, lo que puede resultar en cortocircuitos, calentamiento excesivo y fallas de la batería. [7]

dor, no interfiere de forma significativa la transferencia de carga de electrones entre la superficie del electrodo y la solución, mejorando la misma.

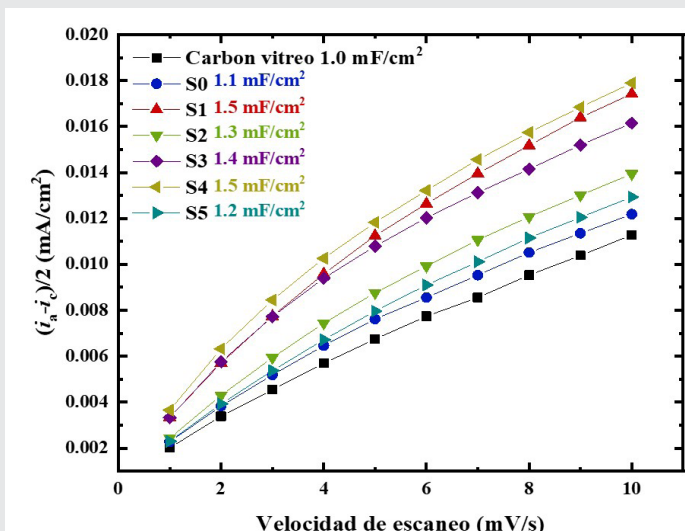


Figura 4. Patrón de difracción de rayos-X de CaTiSiO5 Fuente: Elaboración propia.

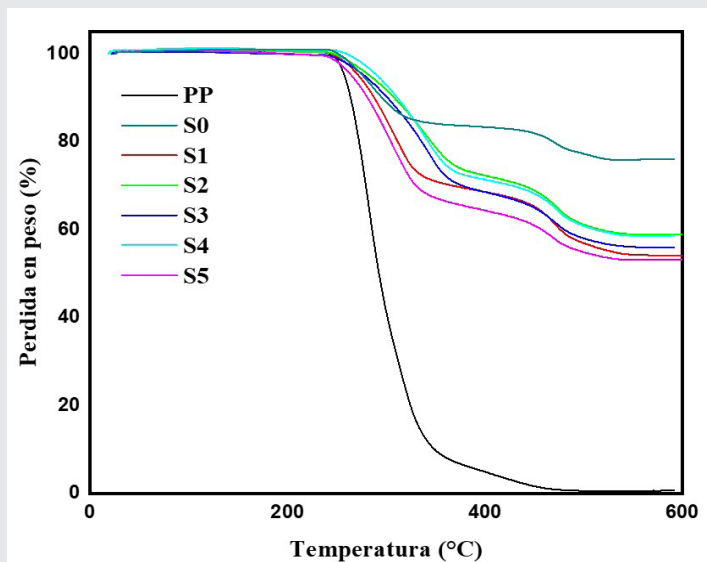


Figura 6. Termogramas de separadores modificados. Fuente: Elaboración propia.

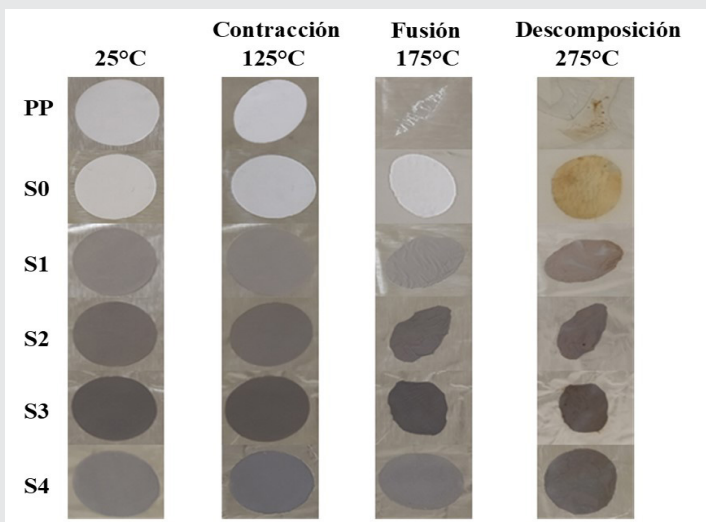


Figura 5. Fotografías de evaluación de resistencia al calor. Fuente: Elaboración propia.

Análisis TGA: La Figura 6 muestra los termogramas, donde la primera caída ≈ 250 °C está relacionada con el separador PP. Se puede observar que los separadores PP CaTiSiO5 mostraron una mejora en su comportamiento térmico donde el residuo entre el separador estándar y el revestido fue ≈ 50 % (Tabla 1). Otro hallazgo que se destaca de los resultados informados, la descomposición térmica de los materiales del separador puede producir gases inflamables y compuestos tóxicos, los cuales pueden provocar fallas de la batería. [7], [15]

Evaluación de LIBs: La eficiencia de la batería de ion litio (ELIB) calculados en la prueba de carga y descarga, se enlista en la Tabla 1. El valor para el separador PP fue de ≈ 96 %, en contraste, los separadores PP CaTiSiO5 mostraron un incremento mayor al 3.0%. Este hallazgo es tranquilizador ya que sugiere que la capa de CaTiSiO5 colocada por doctor Blade en el separa-

En resumen, estos resultados muestran que los separadores PP modificados con nanopartículas cerámicas de CaTiSiO5, pueden ser una opción a los separadores de PP simples o multicapa PP/PE, imposibilitando la descomposición térmica de los materiales del separador en un rango mayor de temperatura. Por lo tanto, es posible que se pueda disminuir las fallas de la batería debido a los gases inflamables y compuestos tóxicos producidos, garantizando la seguridad y el rendimiento a largo plazo de LIBs.

CONCLUSIONES

El estudio describe los efectos de la molienda sobre las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de CaTiSiO5. Se redujo exitosamente el tamaño de partículas y nanocristales, mejorando la tasa de transferencia de electrones y la capacitancia. Conjuntamente, la estabilidad térmica mayor del separador PP con el revestimiento de CaTiSiO5 con respecto al separador de referencia. La titanita sintética modificada tiene un gran potencial para aplicaciones ambientales en materia de almacenamiento de energía.

AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento para realizar el proyecto No. 13765.22-P. Igualmente, al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías por la beca de posgrado No. 908766 de la estudiante de doctorado Mirza Mariela Ruiz Ramirez.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Maletaskic et al., "Synthesis and characterization of monophase CaO-TiO2-SiO2 (sphene)

- based glass-ceramics," *Sci. Sinter.*, vol. 52, no. 1, pp. 41–52, 2020, doi: 10.2298/SOS2001041M.
- [2] X. Peng, Z. Liu, Y. Gu, F. Zhang, and Y. Li, "Dielectric properties of (Al₃+Nb₅+) co-doped CaTi-SiO₅ ceramics at elevated temperature," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 132, pp. 83–88, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jpccs.2019.04.021.
- [3] S. Y. Vaselnia, M. K. Aminian, H. Motahari, and R. D. Banadaki, "A joint experimental and theoretical study on the structural, electronic and optical properties of malayaite and Chromium-doped malayaite structures as pigments," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 141, p. 109402, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jpccs.2020.109402.
- [4] Y. Sun et al., "Influence of radiation damage on the structure and chemical durability of titanites," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 164, p. 109165, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.apradiso.2020.109165.
- [5] G. M. Gladysz and K. K. Chawla, "Applications," in *Voids in Materials*, Elsevier, 2021, pp. 231–279. doi: 10.1016/B978-0-12-819282-5.00010-7.
- [6] M. R. Zakaria, M. F. Omar, M. S. Zainol Abidin, H. Md Akil, and M. M. A. B. Abdullah, "Recent progress in the three-dimensional structure of graphene-carbon nanotubes hybrid and their supercapacitor and high-performance battery applications," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 154, p. 106756, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106756.
- [7] N. Lingappan, W. Lee, S. Passerini, and M. Pecht, "A comprehensive review of separator membranes in lithium-ion batteries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 187, p. 113726, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113726.
- [8] S. S. Zhang, "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 164, no. 1, pp. 351–364, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [9] D. M. D. Babiker et al., "Superior lithium battery separator with extraordinary electrochemical performance and thermal stability based on hybrid UHMWPE/SiO₂ nanocomposites via the scalable biaxial stretching process," *Compos. Part B Eng.*, vol. 211, p. 108658, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108658.
- [10] J. Shi et al., "Porous membrane with high curvature, three-dimensional heat-resistance skeleton: a new and practical separator candidate for high safety lithium ion battery," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 8255, Feb. 2015, doi: 10.1038/srep08255.
- [11] B. Mao, H. Chen, Z. Cui, T. Wu, and Q. Wang, "Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 122, pp. 1103–1115, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.02.036.
- [12] F. Dai and M. Cai, "Best practices in lithium battery cell preparation and evaluation," *Commun. Mater.*, vol. 3, no. 1, p. 64, Sep. 2022, doi: 10.1038/s43246-022-00286-8.
- [13] Y. Roh et al., "Highly improved thermal stability of the ceramic coating layer on the polyethylene separator via chemical crosslinking between ceramic particles and polymeric binders," *Chem. Eng. J.*, vol. 433, p. 134501, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.134501.
- [14] W. Hao et al., "Self-Polymerized Dopamine Nanoparticles Modified Separators for Improving Electrochemical Performance and Enhancing Mechanical Strength of Lithium-Ion Batteries," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, p. 648, Mar. 2020, doi: 10.3390/polym12030648.
- [15] Y. Li, H. Pu, and Y. Wei, "Polypropylene/polyethylene multilayer separators with enhanced thermal stability for lithium-ion battery via multilayer coextrusion," *Electrochim. Acta*, vol. 264, pp. 140–149, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.114.
- [16] S. Y. Vaselnia, M. Khajeh Aminian, and H. Motahari, "Fe-doped titanite pigment: Synthesis, DFT/TDDFT calculations by Lanczos and Bethe-Salpeter equation methods and comparison of computational and experimental color properties," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 138, p. 109244, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jpccs.2019.109244.

