

Efecto de la Arquitectura Molecular de Copolímeros Catiónicos obtenidos vía Polimerización RAFT sobre Propiedades Mecánicas y Electroquímicas de Cátodos de Baterías Li-S

Ricardo Mirón-Velázquez ^{a*}, Hortensia Maldonado-Textle ^b, Judith Nazareth Cabello-Romero ^b, Enrique Jiménez Regalado ^a, Claude St. Thomas ^a, José J. Alcaráz ^c, Guadalupe Ramos-Sanchez ^c, Ignacio González ^c

^{a)} Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila. ^{b)} Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila. ^{c)} Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, CDMX.

*ricardo.miron.24@ciqa.edu.mx

Resumen: En esta investigación se comparó el efecto de la arquitectura macromolecular sobre las propiedades de aglutinantes poliméricos en baterías Li-S. Para ello, se sintetizaron copolímeros a partir de monómeros catiónicos PAETMAC (flexible) y PVBTMAC (rígido) mediante la polimerización RAFT, obteniendo arquitecturas lineales (en bloque y estadístico) y ramificados (tipo estrella con núcleo entrecruzado y tipo red). La caracterización de estos copolímeros con TFSI como contraión muestra que la temperatura de transición vítrea (T_g) se puede modular a través de la secuenciación de los monómeros y la arquitectura. En donde el polímero tipo estrella y estadístico mostraron los valores de T_g menores (36.46 y 46.41 °C), por otra parte, estos dos copolímeros mostraron una mejora significativa en la tenacidad y la deformación a la ruptura. En las pruebas de deposición de sulfuro de litio, se encontró que la introducción de AETMA a la estructura mejora la cinética de electrodeposición del Li_2S en comparación con el homopolímero PVBTTMA, pasando de una deposición en 2D a una deposición 3D instantánea. Estos resultados confirman que el diseño de la secuenciación y arquitectura del copolímero es una estrategia viable para la modulación de las propiedades mecánicas, térmicas y la mejora de la cinética de la conversión del azufre, mitigando el efecto shuttle.

Introducción.

Las baterías de litio-azufre (Li-S) son sistemas de almacenamiento de energía que ofrecen una alta densidad energética en comparación con las baterías de litio comerciales (6 veces mayor). ¹ Sin embargo, presentan dos retos principales. El primero es la solubilización de las especies intermedias de azufre en el electrolito, lo cual limita su capacidad de almacenamiento y tiempo de vida. El segundo corresponde a la expansión volumétrica de aproximadamente el 80% del volumen original. ²

Para solucionar estos desafíos, se han desarrollado aglutinantes poliméricos

multifuncionales capaces de mitigar estos desafíos como: propiedades de alta retención de polisulfuros y una modulación de la robustez mecánica para soportar los cambios volumétricos asociados a la conversión del azufre. ³

El diseño de aglutinantes para baterías Li-S se ha encontrado que una interacción de los aglutinantes con los polisulfuros presenta un impacto significativo sobre la mitigación del efecto *shuttle*, asociado a la disolución de los polisulfuros ⁴. Entre los diferentes polímeros, los polímeros catiónicos presentan una fuerte afinidad por los polisulfuros debido a sus atracciones electrostáticas. ⁵

Por otra parte, la modulación en las propiedades mecánicas, principalmente con tenacidad y el módulo elástico han demostrado un desempeño superior en cátodos de baterías Li-S.⁶ Por esto, en este trabajo se utilizó la polimerización RAFT para modular las propiedades de copolímeros catiónicos en bloque y estadísticos a partir de monómeros tipo estirénico (VBTMAC) y acrilato (AETMAC). Por otra parte, se llevó a cabo la síntesis de copolímeros entrecruzados para un mayor aumento de la robustez mecánica de los polímeros.

Parte experimental.

Materiales. Cloruro de (Vinilbencil)trimetilamonio **VBTMAC** (99%); cloruro de [2-(Acriloloxi-etil)- trimetilamonio **AETMAC** (80 wt. % H₂O, MEHQ inhibidor 600 ppm); polietilenglicoldiacrilato (Mn = 250 Da) (75 wt. % H₂O), ácido 4,4'-azobis(cianovalérico) **ACVA** (>98%); dimetilsulfóxido (> 99.9 %), agua deuterada (99.9% D) dimetilsulfóxido deuterado (99.9% D), bis(trifluorometansulfanil)imiduro de litio (**LiTFSI**) (99.95%) 1,3-dioxolano (99.5 %) (DOL), 1,2-dimetoxietanol (99.5%) (DME), Azufre fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, se utilizó carbón super p, Ketjen black y aluminio recubierto con carbón grado batería, adquiridos por MTI, mientras que la acetona utilizada fue grado industrial. Todas las sustancias descritas anteriormente fueron utilizadas sin previa purificación. Se utilizó el ácido ciano-4-((propiltio)carbonotioil)pentanoico como agente de transferencia RAFT preparado de acuerdo con el procedimiento reportado por Xu y colaboradores (2008).⁷

La síntesis de los (co)polímeros se llevó a cabo dentro de un reactor enchaquetado de tres bocas, equipado de refrigerante, agitación mecánica y con una septa para el suministro de gases inertes y la sustracción de alícuotas. En una reacción típica se utilizaron cantidades de monómero(s), agente RAFT y ACVA como iniciador los cuales fueron solubilizados en una mezcla de DMSO al 15% en agua desionizada y se introdujeron al sistema de reacción. Posteriormente, se burbujeó gas de argón durante 30 minutos y posteriormente se calentó a 70°C durante 48 h. Transcurrido este tiempo, se precipitó la mezcla de reacción en acetona y se llevaron a cabo lavados para

eliminar el monómero remanente. Finalmente se secaron los polímeros en una estufa de vacío a 40°C durante 48 horas. Se sintetizaron los polímeros de cloruro de poli(vinilbencil)trimetilamonio de 45 kDa y se extendió la cadena polimérica con AETMAC para obtener copolímeros en bloque de PVBtMA-*b*-AETMA. Además, se llevó a cabo la adición simultánea de ambos monómeros para la obtención de copolímeros estadísticos. En la preparación de los copolímeros entrecruzados se agregó el entrecruzante poli(etilenglicol)diacrilato al 15% mol al sistema de reacción para la obtención de polímeros tipo estrella con núcleo entrecruzado y tipo red.

Se llevó a cabo el intercambio iónico de los iones cloruro por el Bis(trifluorometan)sulfanilimiduro (TFSI) en los (co)polímeros debido a que presentan una mayor compatibilidad con los sistemas Li-S. Para esto, se disolvieron 100 mg de (co)polímero en 10 mL de agua desionizada y se adicionó lentamente los equivalentes a 1.2 moles de LiTFSI por cada mol de cloruro disueltos en 20 mL. La mezcla se mantuvo bajo agitación a 40°C durante 10 h y posteriormente se lavó 3 veces con agua desionizada. El sólido se secó en una estufa de vacío a 40°C durante 24 h.

En el ensamble de celdas utilizadas para la prueba de electrodeposición de Li₂S se utilizaron electrodos compuestos por 80% de material activo de composito ketjen black-azufre, 10% de carbón super p, y 10% de aglutinante y se utilizó un colector de corriente de aluminio recubierto con carbón. Se ensamblaron celdas de tipo coin CR2032, utilizando LiTFSI 1 M en DOL:DME (1:1 v/v) con 0.2M de LiNO₃ como electrolito. La relación azufre-electrolito fue de 33 μ L mg⁻¹. Se utilizó una membrana de polipropileno como separador y litio metálico (16mm de diámetro y 0.4 mm de grosor) como ánodo y electrodo de referencia. La celda ensamblada fue descargada galvanostáticamente a 2.15 V vs. Li⁺/Li por 48 h hasta que la corriente fue menor a 0.1 mA. Posteriormente se descargó hasta 2.05 V vs. Li⁺/Li por 3 h, y la curva de electrodeposición fue adquirida.

Instrumentación. Los espectros de ¹H RMN fueron obtenidos a partir de polímeros purificados y a partir de sistemas de reacción para determinar el peso molecular y

conversión de monómero, respectivamente. Estos resultados fueron obtenidos a partir de un espectrómetro Bruker Advance III de 400 MHz a una temperatura de 28 °C. Mientras que las distribuciones de peso molecular para los diferentes polímeros fueron determinados mediante un sistema HPLC equipado con series de columna AQUA-GEL-OH específicos para rangos de 0.1-30, 10-200, y 50-100 kDa. Las soluciones de polímero fueron preparadas a concentraciones de 2 mg/mL en soluciones acuosas de acetonitrilo al 40% y con 0.1% de ácido trifluoroacético como eluyente con un flujo de 0.5 mL/min y utilizando estándares de polióxido de etileno desde 0.106 a 895.5 kDa. Las pruebas mecánicas se llevaron a cabo en una maquina universal MTS criterion Model 43, con una velocidad de desplazamiento de 10 mm/min sobre electrodos con dimensiones de 12.7mm de ancho y una separación de 15 mm. La temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros con contraíón TFSI fueron determinados mediante un calorímetro a 10°C/min en atmosfera de nitrógeno. La caracterización electroquímica mediante electrodeposición de Li_2S se llevó a cabo utilizando un potenciostato multicanal VMP3 de BioLogic.

Resultados y discusión.

Los resultados de la polimerización de los (co)polímeros de VBTMAC y AETMAC se muestra en la Tabla 1. Con conversiones mayores al 89.1%, lo cual predice polímeros con pesos moleculares cercanos a los esperados. Para corroborar esto, se determinó la composición de cada monómero mediante 1H RMN, mostrando composiciones cercanas al 50:50 de cada monómero.

Tabla 1. Resultados de la polimerización de los copolímeros.

	Conversión ^a VBTMA/ AETMA (%)	$M_{n,th}$ ^b	Composición ^c VBTMA/ AETMA
PVBTMA	98.67 / 0.00	44.13	100 / 0.00
Cop. Bloque	0.00 / 89.1	84.23	50.25 / 49.75
Cop. Estadístico	100 / 89.6	85.32	50.76 / 49.24
Cop. Estrella	0.00 / 99.2	-	51.70 / 48.30
Cop. Red	100/88.4	-	51.3 / 48.7

^{a)} Determinado mediante 1H RMN. ^{b)} Determinado a partir de la conversión de monómero. ^{c)}

De forma complementaria, se determinó la distribución de pesos moleculares mediante SEC de los (co)polímeros lineales. Los resultados se muestran en la Figura 1 y la Tabla 2. Las distribuciones de peso molecular se encuentran estrechas con valores menores a $\bar{D} < 1.25$, lo cual muestra un control sobre la polimerización. Los copolímeros en bloque muestran un aumento de la distribución de peso molecular, lo que confirma la incorporación de AETMA a las macromoléculas. Por otra parte, los copolímeros estadísticos presentan un menor peso molecular en SEC y una distribución más estrecha respecto a su homólogo en bloque debido a la menor interacción el monómero AETMAC en el solvente, lo cual disminuye el volumen hidrodinámico.

Tabla 2. Resultados de la determinación de peso molecular mediante SEC

	M_n^a (kDa)	M_w^a (kDa)	$\bar{D}^a$
PVBTMAC	58.86	73.55	1.25
Copol. Bloque	74.54	92.68	1.24
Copol. Estadístico	51.30	55.82	1.09

^{a)} Determinado en SEC en agua con 40% AN, 0.1% ATFA como eluyente

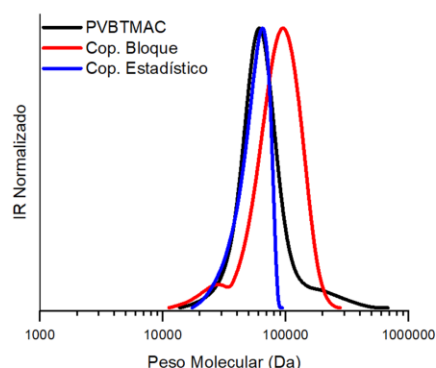


Figura 1. Distribuciones de peso molecular de SEC de (co)polímeros en agua con 40% AN, 0.1% ATFA como eluyente.

Por otra parte, se caracterizaron los polímeros mediante 1H RMN para confirmar su estructura química y la determinar la composición de cada uno de los monómeros. En la Figura 2 se muestran los espectros de los (co)polímeros asignados con una letra para cada desplazamiento químico. Por otra

parte, se encontraron diferencias en la forma de las señales entre los copolímeros en bloque y estadísticos, en donde en los copolímeros en bloque presentan señales más definidas, mientras que el copolímero estadístico presenta señales más anchas, mostrando que presentan entornos químicos diferentes debido a la secuencia de los monómeros.

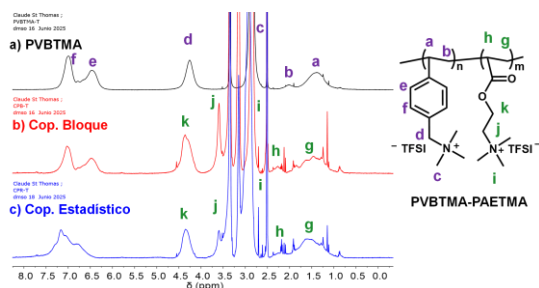


Figura 2. Espectros de ^1H RMN de (co)polímeros con TFSI en $\text{DMSO}-d_6$

En la Tabla 3. se presentan los resultados de las pruebas mecánicas en electrodos de azufre utilizando los copolímeros como aglutinantes. Se puede observar que la adición del monómero AETMAC en los copolímeros en bloque y estadísticos a la estructura disminuye la rigidez de las muestras, aumentando el alargamiento a la fractura y la tenacidad (Figura 3), permitiendo absorber más energía antes de romperse, en el caso de las baterías Li-S permitiendo absorber los cambios mecánicos del material activo de azufre. Por otra parte, el copolímero tipo estrella, muestra una tenacidad superior al copolímero estadístico, esto principalmente por la capacidad de los copolímeros ramificados para la transferencia de esfuerzos debido a la capacidad de enredo e interacción con superficies de los brazos poliméricos.⁸ Mientras que el copolímero tipo red presenta una rigidez mayor y debido a una pobre compatibilidad con el cátodo debido a que la arquitectura molecular impide en mayor medida el enredo de cadenas.

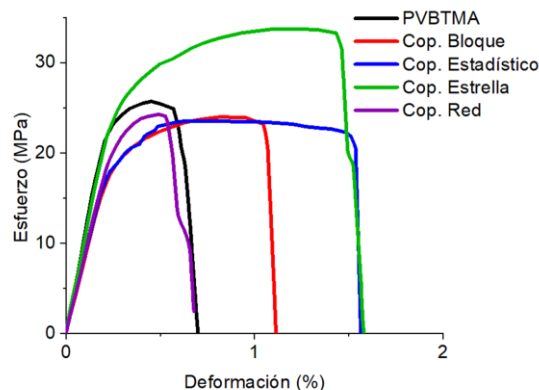


Figura 3. Curva de esfuerzo-deformación de cátodos con (co)polímeros como aglutinantes

Tabla 3. Propiedades Mecánicas de cátodos de los (co)polímeros

	Módulo Elástico (GPa)	Alargamiento a la Fractura (%)	Tenacidad (MJ m^{-3})
PVBtMA	10.88 ± 1.02	0.605 ± 0.116	0.136 ± 0.034
Cop. Bloque	8.41 ± 0.98	1.083 ± 0.489	0.214 ± 0.112
Cop. Estadístico	8.34 ± 2.04	1.498 ± 0.687	0.398 ± 0.297
Cop. Estrella	10.54 ± 0.57	1.428 ± 0.038	0.440 ± 0.007
Cop. Red	8.62 ± 0.34	0.548 ± 0.166	0.115 ± 0.055

Se midieron los termogramas de DSC de los (co)polímeros para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) para observar flexibilidad de las cadenas para cada tipo de copolímero (Figura 4). Se puede correlacionar el desempeño mecánico en el cátodo con la flexibilidad de la cadena. Se encontró que el copolímero tipo estrella exhibe la T_g más baja (36.48°C), seguido del copolímero estadístico (46.41°C) lo que puede llevar a una mayor capacidad de disipar energía y una tenacidad mayor. En contraste el copolímero tipo red ($T_g = 69.11, 105.53^\circ\text{C}$) y bloque ($T_g = 59.18, 114.35^\circ\text{C}$) presentan mayor rigidez como la observada en los ensayos de tracción.

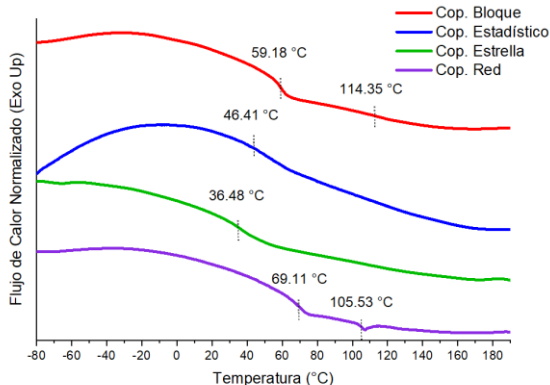


Figura 4. Termogramas de DSC de (co)polímeros

Las pruebas de electrodeposición de sulfuro de litio permiten observar la eficiencia del aglutinante en la captura y posterior conversión de los polisulfuros de litio y, por tanto, la mejora en la cinética de conversión de los polisulfuros, un paso clave en la pérdida del material activo en el cátodo. En la Figura 5. se comparan las cinéticas de electrodeposición del homopolímero y el copolímero estadístico. Se muestra que el homopolímero presenta el pico máximo a 463 s, mientras que el copolímero estadístico presenta un pico más intenso y notablemente más rápido a los 30 s. Esta drástica reducción del tiempo de nucleación sugiere una conversión de polisulfuros superior. Esta mejora en la cinética puede atribuirse a la presencia de los grupos carbonilos del AETMA, que pueden ofrecer sitios de interacción adicionales. También se normalizaron las cinéticas de deposición para poder compararse con el modelo de Scharifker-Hills.⁹ Mostrando que el copolímero estadístico se ajusta de manera óptima al modelo de nucleación instantánea 3D, mientras que la cinética del homopolímero se desvía hacia un comportamiento de nucleación 2D caracterizado por el creciente superficial de películas.

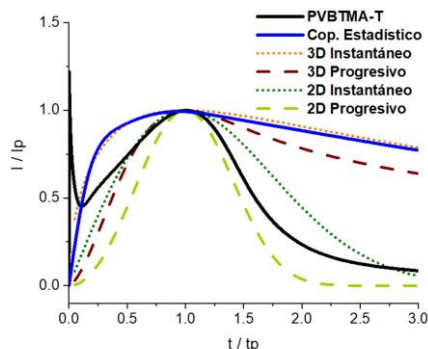
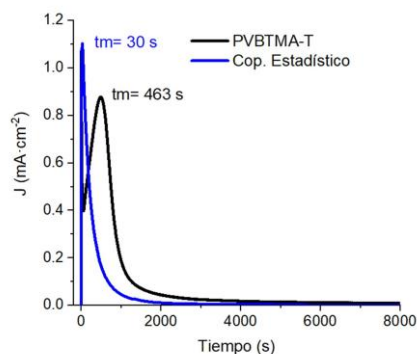


Figura 5. a) Cinética de electrodeposición de azufre, b) cinéticas curvas normalizadas

Conclusiones.

En este trabajo se estableció la relación estructura-propiedades de copolímeros catiónicos sintetizados mediante polimerización RAFT con diferentes secuenciaciones y arquitecturas moleculares. Los resultados revelaron cómo la distribución secuencial de las fracciones de AETMAC (flexibles) y VBTMAC (rígidas) modulan las interacciones inter e intramoleculares de las cadenas poliméricas.

Los datos de SEC mostraron que la secuenciación del PAETMA afecta significativamente tanto las interacciones electrostáticas como el volumen hidrodinámico de los polímeros en solución. Se encontró una relación entre la mejora de las propiedades mecánicas de alargamiento a la fractura y una menor temperatura de transición vítrea. Encontrando que los copolímeros tipo estrella con núcleo entrecruzado y copolímeros estadísticos. Finalmente, las pruebas electroquímicas revelaron que la arquitectura estadística no

solo mejora las propiedades mecánicas del cátodo, sino que acelera la cinética de nucleación de Li_2S favoreciendo un mecanismo de nucleación instantánea 3D. Estos hallazgos confirman que el diseño macromolecular es un método viable para el desarrollo de aglutinantes de alto rendimiento para baterías Li-S.

Agradecimientos.

Agradecemos a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por financiar el proyecto Ciencia de Frontera CF-1717328. A el Centro de Investigación en Química Aplicada y la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa principalmente al grupo de almacenamiento de energía y el Laboratorio Nacional de Baterías de Ion Litio y post-Litio por brindar la infraestructura para el desarrollo del proyecto. Agradecemos Adán Herrera Guerrero, Myrna Salinas, Guadalupe Méndez Padilla de CIQA por el apoyo con las pruebas de tensión y termogramas de DSC; a Arturo Hernández Sánchez de la UAM-I por las pruebas de electrodeposición del azufre.

Referencias.

- (1) Choi, N. S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y. K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G. Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (40), 9994–10024. <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>.
- (2) Zhang, J.; Li, M.; Younus, H. A.; Wang, B.; Weng, Q.; Zhang, Y.; Zhang, S. An Overview of the Characteristics of Advanced Binders for High-Performance Li-S Batteries. *Nano Mater. Sci.* **2021**, *3* (2), 124–139. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.10.006>
- (3) Qi, Q.; Lv, X.; Lv, W.; Yang, Q. H. Multifunctional Binder Designs for Lithium-Sulfur Batteries. *J. Energy Chem.* **2019**, *39*, 88–100.

- <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2019.02.001>.
- (4) Seh, Z. W.; Zhang, Q.; Li, W.; Zheng, G.; Yao, H.; Cui, Y. Stable Cycling of Lithium Sulfide Cathodes through Strong Affinity with a Bifunctional Binder. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (9), 3673–3677. <https://doi.org/10.1039/C3SC51476E>.
- (5) Ling, M.; Yan, W.; Kawase, A.; Zhao, H.; Fu, Y.; Battaglia, V. S.; Liu, G. Electrostatic Polysulfides Confinement to Inhibit Redox Shuttle Process in the Lithium Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (37), 31741–31745. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06485>.
- (6) Kwok, C. Y.; Pang, Q.; Worku, A.; Liang, X.; Gauthier, M.; Nazar, L. F. Impact of the Mechanical Properties of a Functionalized Cross-Linked Binder on the Longevity of Li-S Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (25), 22481–22491. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06456>.
- (7) Xu, E.; Smith, A. E.; Kirkland, S. E.; McCormick, C. L. Aqueous RAFT Synthesis of PH-Responsive Triblock Copolymer MPEO-PAPMA-PDPAEMA and Formation of Shell Cross-Linked Micelles. *Macromolecules* **2008**, *41* (22), 8429–8435. <https://doi.org/10.1021/ma801725w>.
- (8) Karger-Kocsis, J.; Mahmood, H.; Pegoretti, A. Recent Advances in Fiber/Matrix Interphase Engineering for Polymer Composites. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, *73*, 1–43. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.003>.
- (9) Jiang, H.; Li, Y.; Zhao, B.; Yu, M.; Li, X.; Jiang, X.; He, G. Systematic Design of Li_2S Deposition Modes via Synergistic Microporous Defect Engineering and Transmitted Orbital Overlap. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, *17286*, 1–18. <https://doi.org/10.1002/adfm.202517286>.