

UNA REVISIÓN A LOS ELECTROLITOS POLIMÉRICOS DE LAS BATERÍAS ION LITIO

Ana L. Paredes-Doig

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Rímac, Lima, Perú
<https://orcid.org/0000-0002-7180-2823>

Elizabeth Doig-Camino

Sección Matemáticas, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú. San Miguel, Lima, Perú
<https://orcid.org/0000-0002-2407-0738>

Gino Picasso

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Rímac, Lima, Perú
<https://orcid.org/0000-0002-5553-5278>

María R. Sun-Kou

Sección de Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú. San Miguel, Lima, Perú
<https://orcid.org/0000-0002-0432-3013>

Adolfo La Rosa-Toro Gómez

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Rímac, Lima, Perú
<https://orcid.org/0000-0001-8143-9936>

All content in this magazine is licensed under a Creative Commons Attribution License. Attribution-Non-Commercial-Non-Derivatives 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0).



Resumen: Las baterías de Ion Litio son una de las aplicaciones potenciales del mundo de los materiales y el campo de la energía. Se encuentran en la revolución de los dispositivos electrónicos (celulares, laptops, etc.). Así también, como en los autos a corriente eléctrica. Estas baterías tienen que mejorar sus características, optimizando su energía específica, densidad de energía volumétrica, razón de carga, estabilidad, seguridad, entre otras. Además, las baterías ion-litio se emplean para suplir las fuentes de energía convencionales, siendo más amigables con el medio ambiente. Existen varios aspectos importantes de las baterías de Ion-Litio, entre ellos se encuentran los mecanismos de transporte del ion litio, las principales propiedades físicas y químicas y las técnicas de preparación de los componentes de las baterías, principalmente de los electrolitos. En el caso de los electrolitos de base polimérica, los cuales son los que trataremos en esta revisión bibliográfica, se encuentran contenidos en tres las clases fundamentales: los Electrolitos Poliméricos libres de Solventes (SPEs), los Electrolitos Poliméricos de Gel (GPEs) y los Electrolitos Poliméricos de Compositos (CPEs). Estos electrolitos sólidos pueden ser utilizados en baterías de ion litio de alto voltaje, baterías ion litio flexibles, baterías de metal Litio, baterías Li-S, baterías Li-O₂ y baterías ion litio inteligentes. Los prerequisites para un electrolito polimérico para baterías de litio son 1) alta conductividad iónica a temperaturas ambiente y sub-ambiente 2) buena fuerza mecánica 3) apreciable número de transferencia 4) estabildades térmica y electroquímica, y 5) mejor compatibilidad con los electrodos.

Palabras Clave: Baterías ion litio, electrolitos sólidos, energía.

INTRODUCCIÓN: BATERÍAS DE ION LITIO

Las baterías de Litio son altamente avanzadas en comparación de otras baterías recargables en términos de energías gravimétricas y volumétricas. Las baterías ion-litio no sufren del problema del efecto memoria, en contraste con las baterías Ni-Cd. Estas baterías de ion-litio llegan a tener voltajes tres veces más altos que las basadas de Ni.

Las baterías constan de dos electrodos aislados por un separador, el cuál es típicamente una membrana microporosa polimérica, la cual permite el intercambio de iones litio entre los dos electrodos. Asimismo, posee un electrólito que puede ser líquido, polimérico, de gel o cerámico [1-2].

Después de varios intentos, incluyendo el de Exxon (1976) [3-10], el cual tuvo problemas para patentar su batería por el crecimiento dendrítico y ya que este ocasionaba corto circuito, en 1987, Yohsino et al. lograron patentar la primera batería de ion litio. El prototipo construido constaba de una celda con un ánodo de carbono y un cátodo de LiCoO₂. Ambos electrodos eran estables en contacto con el aire, lo cual es muy favorable para las proyecciones en ingeniería y manufactura. Luego, la compañía Sony, en 1991, empezó a comercializar las baterías ion litio.

Una batería ion litio es construida por celdas básicas ion litio conectadas en paralelo (para incrementar la corriente), en serie (para incrementar el voltaje) o configuraciones combinadas. Varias celdas de batería pueden ser integradas en un módulo. Varios módulos pueden ser integrados en un paquete de batería.

Aunque las baterías son muy exitosas a nivel comercial, presentan algunas desventajas:

- 1) El costo basado por unidad de energía es caro.

- 2) Es difícil que una batería trabaje bien a temperatura ambiente.
- 3) Al mismo tiempo, no es seguro cargar una batería a temperatura ambiente.
- 4) Son poco seguras, y pueden llegar a quemarse.

La elección de los materiales de los electrodos determina el voltaje de la celda, así como su capacidad y ciclaje. La energía libre total de Gibbs cambia debido a las reacciones electroquímicas en los dos electrodos, lo que determina que material de electrodo escoger.

En un principio se seleccionó al carbón como ánodo y al LiCoO_2 como cátodo; sin embargo, existen aleaciones de composites, silicio, materiales basados en Sn y materiales de óxidos metálicos de la serie 3d que tienen capacidades específicas relativamente más altas que las del carbono. Lo que ocurre es estos materiales sufren de una severa expansión de volumen durante el proceso de litación, lo cual causa fractura.

DIFERENTES TIPOS DE ELECTRODOS EN BATERÍAS DE ION LITIO

1) Cátodos

Generalmente se usa el LiCoO_2 o el LiFePO_4 por su larga vida de ciclado (más de 500 ciclos) Aunque el LiCoO_2 se puede preparar a gran escala y es estable al aire, tiene una baja capacidad práctica; además, que es costoso y el cobalto es tóxico.

En cambio, los materiales basados en LiFePO_4 son de bajo costo y menos impacto ambiental. Así también, el LiFePO_4 es estable, presenta una larga vida de ciclado y una tolerancia a la temperatura (-20 a 70 °C). Sin embargo, el LiFePO_4 tiene conductividades electrónicas y iónicas muy pobres (10^{-10}S/cm y $10^{-8}\text{ cm}^2/\text{seg}$, respectivamente) [11]. Para incrementar estas conductividades, se han diseñado dos estrategias: una es el dopaje con

iones y la otra, el recubrimiento con carbono [11-13].

Recientemente, Kang y colegas [14] reportaron que la estructura nanocristalina $\text{LiFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{PO}_4$ (donde $0 \leq x \leq 0.07$) podía ser sintetizada usando Sn como dopante por medio de la técnica sol-gel. Ellos notaron que bajo los efectos sinérgicos entre la compensación de la carga y la distorsión del cristal, la conductividad eléctrica se incrementa primero para luego decrecer con el incremento de la cantidad de agente dopante.

Por otro lado, Amine et al. Exploraron el uso del carbono. Ellos reportaron que la presencia de una lámina de carbono incrementa drásticamente la conductividad global de los electrodos. Se puede creer que C-LiFePO_4 puede convertirse en una buena promesa para reemplazar los tóxicos metales de transición en los que se basan los cátodos actualmente [15].

2) Ánodos

Definen las características electroquímicas como ciclabilidad, razón de carga y densidad de energía de las baterías de ion-litio.

Predominan los materiales carbonosos. El carbono grafito con su estructura laminar puede facilitar el movimiento de los iones litio con un mínimo de irreversibilidad, dando como resultado una excelente ciclabilidad.

Como otra alternativa podemos encontrar al LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), el cual se ha comercializado con gran éxito debido a que permite la combinación de la estabilidad térmica superior, una alta razón, una capacidad volumétrica relativamente alta y una vida de ciclos elevada [16]. Las desventajas son el caro costo del Titanio, el reducido voltaje de celda y su baja capacidad.

Asimismo, se han investigado materiales de aleación y conversión [17].

DIFERENTES TIPOS DE ELECTROLITOS

ELECTROLITOS LÍQUIDOS

El electrolito debe ser seleccionado con mucho cuidado para resistir el ambiente redox en ambos lados del cátodo y el ánodo y en el rango de voltaje involucrado sin correr riesgo de descomposición o degradación. Además, el electrolito debe ser inerte y estable en un rango de temperatura aceptable. Sin embargo, el electrolito líquido orgánico puede potencialmente incendiarse bajo condiciones de fuga térmica o cortocircuito debido a la naturaleza volátil e inflamable de los disolventes que son altamente tóxicos. Para solvatar sales de litio en una alta concentración (típicamente 1 M) se eligen solventes orgánicos como el dimetil carbonato, carbonato de dietilo, carbonato de metilo y etilo, propileno carbonato, carbonato de etileno, dietoxietano, dioxolano, γ -butirolactona, y tetrahidrofurano. que contiene heteroátomos.

Se han explorado varias sales de litio, incluso LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 y LiCF_3SO_3 [18].

ELECTROLITOS DE BASE POLIMÉRICA

1) SPEs (Solvent-free Polymer Electrolytes) [3]

Definición y descripción

Son matrices poliméricas y sales de Litio que se emplean como solutos sin la adición de solventes líquidos como *plasticizers*. Una de estas matrices, de manera ideal, deberían incluir lo siguiente:

a) Naturaleza de la solvatación del catión

Se busca que haya interacciones polímero-catión tan fuertes como para asegurar la solubilidad de sal a través de la solvatación del catión, y de esta manera favorecer la disociación de la sal.

b) Constante Dieléctrica

Sirve para obtener una separación efectiva de las cargas de las sales. Esto puede conducir a altas concentraciones de portadores de carga.

c) Alto peso molecular

Provee al SPEs de una buena fuerza mecánica.

Los electrolitos sólidos de base polimérica PEO pueden encontrarse en diferentes composiciones:

a) Compositos Inorgánicos-PEO

El incremento de sales de litio dentro de la matriz polimérica mejora la conductividad iónica, además de una degradación de la resistencia mecánica y electro estabilidad de estos materiales [19].

Las técnicas de colado, casting, se pueden dividir en fundición de solución de dos pasos y fundición *in situ* combinada con rellenos. Hasta la fecha, el modo que más se usa es el *in situ*, ya que posee buenas distribución de nanorrellenos y es escalable para aplicaciones prácticas [20-21]. Las reacciones de dos pasos normalmente incluyen la formación de los rellenos (paso I) y la operación de incorporación (paso II).

En general, los SPE de PEO inorgánico muestran una superioridad considerable con una conductividad iónica mejorada, resistencia mecánica mejorada y accesibilidad para ampliar la preparación.

b) SPEs compuestos de PEO orgánico

En comparación con los SPE compuestos de PEO inorgánico, estos compuestos de PEO orgánico han sido ampliamente estudiados en trabajos anteriores [19]. Se pueden clasificar como estructuras organometálicas (MOF), organismos simples y polímeros moleculares.

Los materiales MOF han sido investigados en los campos de la catálisis electroquímica, electrodos, y electrolito debido a su alta área de superficie específica y estructura microporosa ordenada. Por ejemplo, los rellenos MOF-5 muestran una fuerte capacidad de absorción

para las impurezas solventes y ayudar a las SPE a prevenir esas impurezas acumulables en la interfaz Li/SPE. Además, rellenos orgánicos simples como el silicato [22-23] y carbonato (He et al., 2017) han sido introducidos con éxito en las SPE basadas en PEO, mejorando la conductividad iónica y mejorando la cristalinidad del polímero. [23].

c) Otros SPEs compuestos

Compuestos multifásicos como PEO-inorgánico-orgánico, PEO-orgánico-orgánico, y otros más complicados también han sido estudiados.

Los SPE de copolímero multibloque orgánico-orgánico de PEO han atraído atención debido a su difícil separación de segmentos y propiedades mecánicas mejoradas con sus múltiples dominios separados en microfases.

Las membranas poliméricas contribuyen a la alta conductividad iónica y estabilidad interfacial de SPE híbridos.

Además, los SPE compuestos multicapa basados en PEO son desarrollados para dar una excelente estabilidad mecánica, conductividad iónica y compatibilidad interfacial para el estado sólido baterías de litio [24].

Métodos de preparación

Las técnicas de elaboración de SPEs suelen ser solvent-casting, hot molding o extrusión.

Ejemplos de Polímeros basados en SPEs

En SPEs, el PEO (Polyethylene Oxide) es la matriz polimérica más usada en este tipo de electrolitos. Muestran conductividades muy bajas a temperatura ambiente del orden de 10^{-8} Scm^{-1} [4] Su comportamiento de ciclado también es bajo, alrededor de 200-300 ciclos. Sin embargo, los SPEs basados en PEO llaman la atención por su facilidad de síntesis, baja densidad de masa, buena estabilidad mecánica, baja energía de enlace con las sales

de litio y excelente movilidad de los portadores de carga [25].

• Mecanismo

Bajo el efecto de un campo eléctrico, los cationes suelen saltar de un sitio de coordinación (usualmente compuestos por más de tres grupos donadores de electrones) a otro.

Cada salto del ion litio se facilita por el movimiento de los segmentos de la cadena polimérica o por la función clúster-ion, en que cada reasociación temporal con el contraión ocurre antes de ser otra vez solvatado por los grupos donadores de electrones en el polímero.

2) GPEs (Gel Polymer Electrolytes)

Definición y descripción

Se define como un estado intermedio entre electrolitos líquidos y SPEs. Los GPEs se han desarrollado para incrementar la conductividad iónica limitada de los SPEs. Se componen de matrices poliméricas, solventes líquidos como "plasticizers", sales de litio, y aditivos como "fillers" inorgánicos.

En estos tipos de electrolitos, el transporte de los iones litio ocurre en los "plasticizers" líquidos, mientras que la fuerza mecánica es provista por las matrices poliméricas.

Métodos de preparación

a) Métodos físicos de preparación

Primero, las matrices poliméricas son disueltas en solventes orgánicos y mezcladas con "fillers" inorgánicos u otros aditivos para luego evaporarse el solvente.

Casi siempre los GPEs preparados por esta ruta de síntesis, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas se consigue por interacciones físicas entre macromoléculas. Sin embargo, con esta técnica se obtiene una estabilidad térmica.

b) Métodos químicos de preparación ("Síntesis *in situ*")

Se disuelven los iniciadores de entrecruzamiento y monómeros en un electrolito líquido constituyendo una solución precursora. Luego, la polimerización de los monómeros es iniciada bajo ciertas circunstancias. Los procesos de polimerización *in situ* pueden dividirse en termal-, radiación-, y métodos iniciados electroquímicamente.

- Procesos de polimerización iniciada *in situ* térmicamente

Son los más comunes. Primero, la solución precursora consiste de iniciadores, entrecruzadores, y monómeros, los cuales se inyectan a una batería. Luego del sellado, la batería se calienta entre 50 y 120 °C para iniciar una polimerización por radicales, iónica o por condensación.

Las GPEs obtenidas poseen una buena conductividad iónica y una buena afinidad y contacto con los electrodos. Esto da como resultado un buen comportamiento electroquímico.

- Síntesis iniciada *in situ* por radiación

Emplea luz ultravioleta (UV) para iniciar la polimerización de los monómeros en las GPEs.

- Síntesis iniciada *in situ* electroquímicamente

Se disuelven los monómeros en un electrolito líquido y luego se inyecta la solución precursora obtenido en una batería. A continuación, se procede a sellarla. Finalmente, la polimerización electroquímica de los monómeros es iniciada bajo ciertas condiciones de corriente, voltaje y temperatura.

Una desventaja de la polimerización *in situ* fue observada por Lee et al. [26]. Ellos revelaron que durante los procesos de carga-descarga después de la síntesis, los monómeros residuales que no habían reaccionado en las GPEs tendían a descomponerse o depositarse en la superficie de los electrodos, lo que significaba un incremento de la resistencia

interfacial electrodo/electrolito y daba como resultado una deteriorización del comportamiento del ciclo, especialmente a baja temperatura o a una razón baja.

3) CPEs (Composite Polymer Electrolytes)

Definición y descripción

Para construir los CPEs, se añaden rellenos inorgánicos a los SPEs con el objetivo de mejorar la conductividad iónica y la fuerza mecánica. Los rellenos se pueden dividir en dos grupos: rellenos no iónicamente conductores (pasivos) o rellenos iónicamente conductores (activos).

a) Rellenos Pasivos: la importancia radica en la interacción entre la polarización espontánea de los rellenos ferroeléctricos y el oxígeno del grupo éter del PEO adsorbido, lo que incrementa el momento dipolar de la cadena del PEO, aumentando la conductividad en la región interfacial. Además, la carga superficial de las partículas ferroeléctricas puede producir un alto volumen de la fase amorfa [3].

b) Rellenos Activos: los electrolitos inorgánicos sólidos o conductores rápidos iónicos poseen una alta conductividad iónica, que supera los 10^{-2} Scm^{-1} a temperatura ambiente; además de poseer propiedades anti inflamables. Algunos ejemplos de estos rellenos son $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [3].

SEPARADORES

Los separadores tienen un papel hasta ahora casi indispensable en las baterías ion litio. Los separadores son muy usados en la mayoría de los sistemas electroquímicos, específicamente los contienen electrolito líquido, incluyendo celdas de combustible, capacitadores y varios tipos de baterías con diferentes características químicas. Es importante porque evita el contacto físico directo entre los electrodos, y previene un corto circuito. Otra característica

del separador es que permite que los iones litio pasen a través de él. Los separadores deben ser estables químicamente e inertes en contacto, tanto con el electrolito como con los electrodos [2].

CONCLUSIONES

El futuro próximo de las baterías de ion litio recae en la naturaleza del electrolito. Es por ello que los electrolitos sólidos estudiados en la presente revisión bibliográfica muestran gran atractivo para su aplicación en la industria.

Como se ha visto, se requiere un material polimérico que conceda a la batería propiedades requeridas como las de baja propensión a quemarse, flexibilidad (debido a la demanda de los dispositivos electrónicos que se producen actualmente), estabilidad térmica, seguridad, entre otras. Además, que presenten una elevada conductividad iónica a temperatura ambiente, y que se procure prescindir de los separadores, evitando al mismo tiempo el crecimiento dendrítico que puede conducir al corto circuito.

Los electrolitos SPEs, GPEs y CPEs basados en el PEO son los más investigados hasta el momento; sin embargo, aún se necesita que su performance se adecúe a los requerimientos de la industria, por ejemplo, que eleven su tiempo de ciclado, bajen su costo, entre otros.

REFERENCIAS

1. Deng, D., M. G. Kim, J. Y. Lee, and J. Cho. (2009). Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries. *Energ. Environ. Sci.* 2:818–837.
2. Deng, D. (2015) Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. Review. *Energy Science and Engineering*; 3(5):385–418.
3. Dong Zhou, Devaraj Shanmukaraj, Anastasia Tkacheva, Michel Armand, Guoxiu Wang. (2019) Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. Review. *Chem* 5, 2326–2352.
4. Fenton, D.E., Parker, J.M., and Wright, P.V. (1973). Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer* 14, 589.
5. Scrosati B. Applications of electroactive polymers. London: Chapman Hall; 1993.
6. Gray FM. Polymer electrolytes, RSC materials monographs. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 1997.
7. MacCallum JR, Vincent CA. Polymer electrolytes reviews—I. London: Elsevier; 1987.
8. MacCallum JR, Vincent CA. Polymer electrolytes reviews—II. London: Elsevier; 1987.
9. Levine, S. 2010. The Great Battery Race. *Foreign Policy* 182:88–95.
10. Whittingham, M. S. (1976). Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* 192:1126–1127.
11. Chung, S. Y., J. T. Bloking, and Y. M. Chiang. (2002). Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.* 1:123–128.
12. Malik, R., D. Burch, M. Bazant, and G. Ceder. (2010). Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity. *Nano Lett.* 10:4123–4127.
13. Meethong, N., Y. H. Kao, S. A. Speakman, and Y. M. Chiang. (2009). Aliovalent Substitutions in Olivine Lithium Iron Phosphate and Impact on Structure and Properties. *Adv. Funct. Mater.* 19:1060–1070.
14. Ma, J., B. H. Li, H. D. Du, C. J. Xu, and F. Y. Kang. (2011). Effects of tin doping on physicochemical and electrochemical performances of LiFe_{1-x}Sn_xPO₄/C (0 ≤ x ≤ 0.07) composite cathode materials. *Electrochim. Acta* 56:7385–7391.
15. Belharouak, I., C. Johnson, and K. Amine. (2005). Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO₄. *Electrochem. Commun.* 7:983–988.
16. D. Doughty, E.P. Rother (2011), *Electrochem. Soc. Interface* 21 (2) 35.
17. Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee and Gleb Yushin (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* 18 (5), 252-264.
18. Croce, F., G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati. (1998). Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* 394:456–458.
19. Lopez, J., Mackanic, D. G., Cui, Y., and Bao, Z. (2019). Designing polymers for advanced battery chemistries. *Nat. Rev. Mater.* 4, 312–330. doi: 10.1038/s41578-019-0103-6
20. Yap, Y. L., You, A. H., Teo, L. L., and Hanapei, H. (2013). Inorganic filler sizes effect on ionic conductivity in polyethylene oxide (PEO) composite polymer electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 2154–2163.

21. Xu, Z., Yang, T., Chu, X., Su, H., Wang, Z., Chen, N., et al. (2020). Strong Lewis acid-base and weak hydrogen bond synergistically enhancing ionic conductivity of poly (ethylene oxide)@SiO₂ electrolytes for a high rate capability Li-metal battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 10341–10349. doi: 10.1021/acsami.9b20128
22. Mehdi, A., Cerclier, C. V., Le Bideau, J., Guyomard, D., Dalmas, F., Chenal, J.-M., et al. (2017). PEO-silsesquioxane flexible membranes: organic-inorganic solid electrolytes with controlled homogeneity and nanostructure. *ChemistrySelect* 2, 2088–2093. doi: 10.1002/slct.201601798
23. Mohanta, J., Panda, S. K., Singh, U. P., and Si, S. (2017). Nanostructure PEO-Silica hybrids: a new class of additive material for composite polymer electrolytes. *ChemistrySelect* 2, 12019–12027. doi: 10.1002/slct.201702787.
24. Liu, K., Zhang, R., Sun, J., Wu, M., and Zhao, T. (2019). Polyoxyethylene (PEO)|PEO-Perovskite|PEO composite electrolyte for all-solid-state lithium metal batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 46930–46937. doi: 10.1021/acsami.9b16936
25. Shuangshuang Zhao, Qinxia Wu, Wenqing Ma and Lishan Yang. (2020) Polyethylene Oxide-Based Composites as Solid-State Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry*. Volume 8,
26. Liu, Y., Lee, J.Y., and Hong, L. (2004). In situ preparation of poly (ethylene oxide)-SiO₂ composite polymer electrolytes. *J. Power Sources* 129, 303–311.