

# Diseño, Síntesis y Caracterización de Electrolitos Poliméricos para Baterías de Li-ion

## Design, Synthesis and Characterization of Polymeric Electrolytes for Li-ion Batteries

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctorando:

**Agustin Vergalito**

CITEMA "Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales", Universidad Tecnológica Nacional – Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires - Berisso – Argentina.

[Vergalitoagustin@gmail.com](mailto:Vergalitoagustin@gmail.com)

Directora:

**Mariela G. Ortiz**

Codirector:

**Javier I. Amalvy**

### Resumen

El objetivo que se plantea es el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos para su aplicación como electrolito en baterías de Li-ion. Si bien este tema se encuentra avanzado en países desarrollados, hasta nuestro conocimiento no hay en nuestro país un avance similar. Se propone, en primer lugar, adquirir el conocimiento básico y desarrollar materiales poliméricos con características adecuadas de conductividad y estabilidad físico-química para las baterías Li-ion, para luego continuar con su aplicación y caracterización en prototipos de baterías de litio a nivel laboratorio.

Palabras clave: Baterías De Li-Ion, Electrolito, Polímero.

### Abstract

In this work, the objective is the design, synthesis and characterization of new polymeric materials for their application as electrolyte in Li-ion batteries. Although this issue is advanced in developed countries, to our knowledge there is no similar progress in our country. It is proposed, in the first step, to acquire the basic knowledge and develop polymeric materials with adequate characteristics of conductivity and physical-chemical stability for the Li-ion batteries, to then continue with their application and characterization in prototypes of lithium batteries at Laboratory level.

Keywords: Li-Ion Batteries, Electrolyte, Polymer.

### Introducción

Las baterías recargables de ion-litio han comenzado a desempeñar la función de vector energético para las energías alternativas solar y eólica, además de ser empleadas para el almacenamiento de energía para aplicaciones móviles y estacionarias (Wang et al Mao, Stoliarov, Sun, 2019: 95-131). El uso de fuentes de energía basadas en recursos renovables ha sido ya ampliamente reconocido como la alternativa óptima para resolver los problemas asociados con la combustión térmica convencional de los combustibles fósiles. La incorporación en el sector productivo local de sistemas de generación de electricidad por métodos alternativos no contaminantes, tales como convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas, contribuirá a reducir la demanda de combustibles derivados del petróleo, preservar el medio ambiente y mejorar la calidad de vida. Por sus

características de funcionamiento intermitente estos sistemas deben complementarse con dispositivos electroquímicos de acumulación de electricidad, tales como baterías recargables avanzadas o sistemas de almacenamiento de hidrógeno producido por electrólisis. Para alcanzar alta eficiencia de conversión y máxima velocidad de drenaje de corriente en los dispositivos electroquímicos, se requiere minimizar las pérdidas de energía de los procesos involucrados. De ahí, la necesidad de desarrollar nuevos materiales para el sistema, de composición, propiedades de transporte y conductividad, y estructura superficial adecuada para optimizar los procesos de conversión y almacenamiento de energía.

En varios países productores de baterías (China, Japón, Corea del Sur, etc.), se prioriza el desarrollo de nuevas tecnologías dada su importancia estratégica y comercial. Para poder utilizar industrialmente este tipo de tecnología en nuestro país se requiere avanzar en el conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas, métodos de síntesis y en el desarrollo de los nuevos materiales apropiados para ser utilizados en dichas baterías. Particularmente en nuestro país y hasta nuestro conocimiento, no hay líneas de trabajo directamente relacionadas con la síntesis y caracterización de materiales poliméricos para uso como electrolitos en baterías de Li-ion, pero a nivel mundial existen importantes desarrollos en esta área de estudio enfocándose en polímeros con (Scrosati, 1993: Vol. 75), (Gray, 1997), (Vincent, 1987: 145-261) y (MacCallum and Vincent, 1989: Vol. 2).

Aunque, el electrolito polimérico fue lanzado en 1973 por Fenton y colaboradores (Fenton et al., Parker, Wright, 1973, 589), su importancia tecnológica fue apreciada a principios de 1980 (Bruce, 1997); y desde la fecha hasta la actualidad, su desarrollo ha pasado por tres etapas (i) polímero seco de estado sólido, (ii) sistemas de electrolitos poliméricos gel / plastificado, y (iii) compuestos poliméricos.

Se ha encontrado en la bibliografía que las matrices poliméricas más estudiadas y utilizadas en los GPEs (del inglés Gel Polymer Electrolytes, mezcla electrolito polimérico gelificado) son el poli(metil metacrilato) PMMA; poli(fluoruro de vinilideno) PVDF; poli(óxido de etileno) PEO; y poli(acrilonitrilo) PAN.

Estas matrices son secas al tacto, pero pueden contener de 30% a 50% de solvente líquido. Huang y Akridge (Huang and Akridge, 1999) demostraron que las celdas de ion-Li y LiPB tienen el mismo rendimiento.

Por ejemplo, en el caso del PEO como matriz polimérica al agregar un solvente orgánico mejora la conductividad iónica del GPE hasta  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ . Este tipo de GPE es usado por varios fabricantes de baterías de Japón, como Sanyo Electric Co. Ltd., Yuasa Corporation, Hitachi Maxell Ltd y Mitsubishi Chemical Corporation. La solución electrolítica consiste de una mezcla solvente de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC), y la sal  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  (Narukawa et al., Nakane, Watanabe, 2000).

P. Santosh y col., sintetizaron un poliuretano acrilato (PUA) empleando diisocianato de hexametileno y polietilenglicol, entrecruzado con hidroxibutil metacrilato (HBMA). La sal utilizada fue perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ) (Santhosh et al., Vasudevan, Gopalan, Lee, 2006: 609-620).

Estos desarrollos demuestran que las mezclas de polímeros son las más prometedoras y factibles debido a la facilidad de preparación y fácil control de las propiedades físicas del polímero, lo que permitiría un buen diseño. Todos estos hechos confirman que el paso de los sistemas líquidos a los sólidos no es sólo un concepto académico si no que es una realidad. De hecho, varias industrias de baterías en Japón, Estados Unidos y Europa tienen líneas de producción para la fabricación de baterías de polímero Li-ion. Es inminente que este tipo de baterías encuentre su posición en el mercado de consumo.

Todos estos hechos confirman que el paso de los sistemas líquidos a los sólidos no es sólo un concepto académico si no que es una realidad. De hecho, varias industrias de baterías en Japón, Estados Unidos y Europa tienen líneas de producción para la fabricación de baterías de polímero Li-ion. Es inminente que este tipo de baterías encuentre su posición en el mercado de consumo.

En base a lo anteriormente expuesto, se plantea el diseño y la obtención de compuestos con potencialidad para su uso como electrolitos poliméricos, combinados con diferentes sales de litio, intentando alcanzar los requerimientos mínimos, ya sea variando la composición y/o estructura de los materiales y estudiando sus propiedades. Se realizará la síntesis y caracterización de diferentes tipos de polímeros y en particular derivados de poliuretanos funcionales, empleando polioles que aportan mecanismos de movilidad a los iones litio.

## Desarrollo

### Métodos

En esta sección se describen los procedimientos realizados para llevar a cabo la síntesis y la caracterización de los electrolitos poliméricos.

## Síntesis del Poliuretano

Se sintetizaron diversos tipos de polímeros con el objetivo de obtener un material con buenas propiedades electroquímicas y además que tenga buenas propiedades mecánicas.

### Síntesis polímero

Para la síntesis de los polímeros se utilizaron poliprolenglicol de Mn 2000 (PPG 2000), poliprolenglicol de Mn 1000 (PPG 1000), polietilenglicol de Mn 400 (PEO 400), polietilenglicol de Mn 1500 (PEO 1500), trimetilolpropano a base de poli(etilenglicol monometil éter (MPEG-diol 1000), 1,4-butanodiol (1,4-BDO), diisocianato de isoforona (IPDI), etilendiamina (EDA), dilaurato de dibutilestano (DBTDL).

La síntesis fue realizada en un reactor de 250 mL de 3 bocas, con agitación mecánica, condensador, termocupla, entrada de gases. El reactor fue calefaccionado con un baño de glicerina y este fue calentado con un agitador magnético calefactor. La reacción se llevó a cabo mediante agitación continua y con atmosfera de nitrógeno. En una primera instancia se secaron los polioles en el reactor a 90°C durante 30 min con agitación continua y atmosfera de nitrógeno. Luego se adiciono el IPDI y DBTDL para dar comienzo a la reacción, se mantuvieron las mismas condiciones durante 180 min. En la siguiente etapa de la reacción se redujo la temperatura a 70°C y se adicionó 1,4-BDO disuelto en metil etil cetona (MEK) con un embudo de adición, la adición se realizó lentamente durante 15 min, luego se dejó reaccionar durante 5 h. Para realizar la extensión de la cadena polimérica se redujo la temperatura de reacción a 40°C, el polímero fue adicionado en una solución de agua con EDA, por lo tanto, se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano (Figura 1).



Figura 1 Reactor químico, etapa de polimerización



Figura 2 Reactor químico, etapa de polimerización

Reactivos		Masa [%]						
		Polímero						
		A	B	C	D	E	F	G
Isocianato	IPDI	5,52%	7,19%	9,10%	7,19%	7,19%	1,79%	2,42%
Poliol	PPG 2000	9,89%	X	X	X	6,07%	1,58%	1,44%
	PPG 1000	X	6,55%	X	X	X	X	X
	PEO 400	X	X	3,31%	X	X	X	X
	PEO 1500	X	X	X	7,55%	1,95%	2,37%	2,15%
	MPEG-diol	3,28%	4,36%	5,52%	3,36%	2,89%	3,96%	3,59%
Catalizador	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Sn	0,11%	0,32%	0,08%	0,32%	0,32%	0,03%	0,04%
Extensor de cadena	1,4-BDO	0,75%	0,99%	1,23%	0,99%	0,99%	0,10%	0,14%
	EDA	0,51%	1,04%	1,00%	1,04%	1,04%	0,18%	0,27%
Solvente	H <sub>2</sub> O	79,95%	79,55%	79,77%	79,55%	79,55%	89,97%	89,94%

Tabla 1 Reactivos empleados en la síntesis de los sistemas poliuretánicos

Durante toda la reacción se realizó un seguimiento de misma mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IRAffinity-1 en conjunto con un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR).

#### Síntesis de los electrolitos poliméricos

Se disolvieron diferentes sales de litio como LiCl, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> y LiClO<sub>4</sub> en las dispersiones poliméricas obtenidas. Estas dispersiones dopadas con las diferentes sales de litio fueron vertidas en moldes para obtener las películas poliméricas.

Se doparon a las películas con las sales de litio, en un 0, 5, 10 y 15% de litio p/p con relación a la masa de las películas poliméricas (Ecuación 1).

$$\% Li = \frac{\text{masa del litio}}{\text{masa polímero} + \text{masa del litio}}$$

Ecuación 1 Calculo de porcentaje de litio en electrolito

## Resultados

#### Caracterización por FTIR

Se pudo realizar un seguimiento de las diferentes reacciones de polimerización a través del tiempo mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. En la (Figura 2) se muestran los espectros de los materiales en la reacción química de síntesis. Se observan los picos en 3336 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la vibración de estiramiento N-H de los grupos uretano, que se encuentran enlazados por puentes de hidrogeno con el grupo carbonilo del grupo uretano [(-NHCOO-)] (Yong et al., Liao, Ying, Caizhen, Huang, Pang, 2018: 78-85) y (Hormaztegui et al., Aranguren, Mucci, 2018: 151–160). Se puede observar la disminución de la banda 2271 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo isocianato -NCO donde dicho comportamiento corresponde a la formación total a grupos uretanos (Polo, 2018). La banda observada a 1715 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del grupo carbonilo denominada frecuentemente región amida I [v (-C=O)], se puede observar como a medida que la reacción avanza esta banda aumenta debido a la formación del grupo uretano. La banda denominada amida II se observan en 1531 cm<sup>-1</sup> corresponde a la flexión en el plano -NH y la vibración del estiramiento C-N, mientras que la señal de 1372 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración C-N, la región de 1238 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración de estiramiento del grupo C-N combinada con la flexión N-H y C-Cα correspondientes a la amida III, y la banda a 779 cm<sup>-1</sup> (amida IV) se corresponde a los movimientos fuera del plano de los grupos N-H (Datta and Glowinska 2014: 84–91).

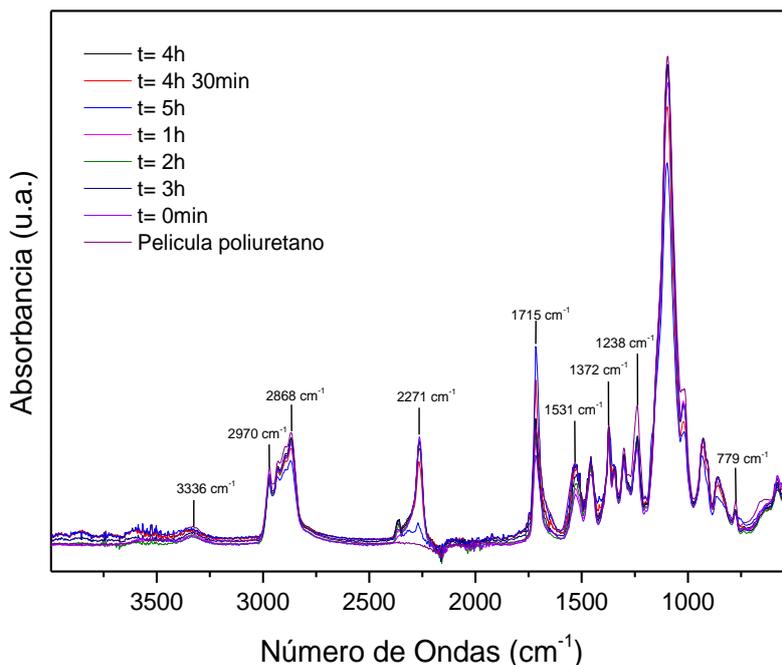


Figura 3 Espectro completo de FTIR durante el proceso de polimerización

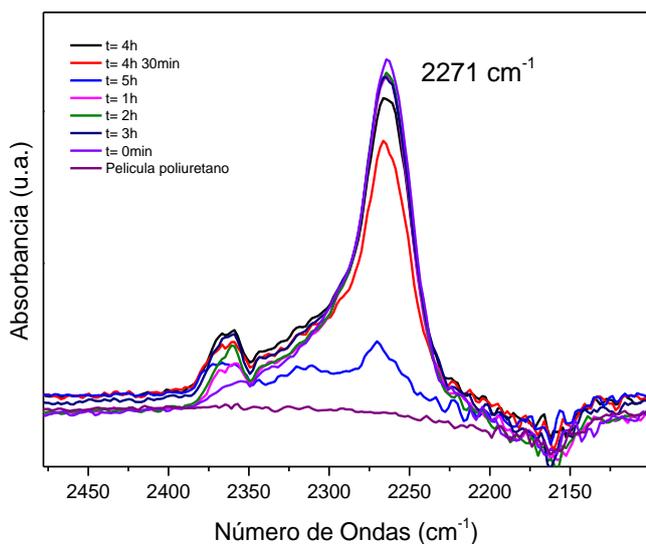


Figura 4 Zonas ampliadas de los picos a 2271 cm<sup>-1</sup>

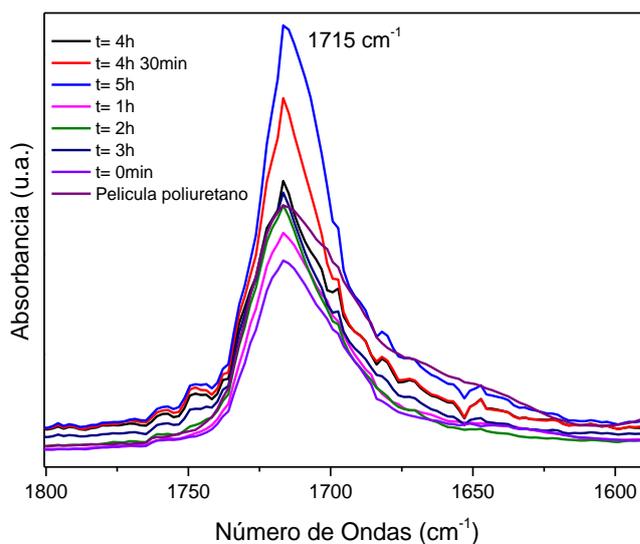


Figura 5 Zonas ampliadas de los picos a 1715 cm<sup>-1</sup>

## Conclusiones

Se pudo realizar con éxito las reacciones de polimerización de los diferentes tipos de polímeros. Cuando se utilizó como monómero PPG 2000 se pudo observar que las propiedades mecánicas de los materiales no eran adecuadas, por lo tanto, los electrolitos poliméricos obtenidos eran difíciles de manipular. Utilizar estos materiales representara un problema cuando se realicen los ensayos de impedancia.

El polímero C debido a la presencia de PEO 400 presento propiedades mecánicas muy buenas. Por lo tanto, es una buena opción utilizar este material como electrolito polimérico. En un futuro se realizarán ensayos de impedancia para determinar que el material cumple con las propiedades electroquímicas necesarias para ser utilizado como electrolito.

El polímero D no pudo sintetizarse con éxito debido al su alto porcentaje de PEO 1500. Por lo tanto, en la reacción de síntesis se produjo la gelificación del sistema.

En el futuro se utilizarán los electrolitos poliméricos obtenidos en celdas prototipos para poder determinar cómo es su comportamiento en un sistema electroquímico en las condiciones reales.

## Referencias

- Bruce, P. G. (Ed.). (1997). Solid state electrochemistry (No. 5). Cambridge university press.
- Datta, J., Glowinska. (2014). Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Industrial Crops and Products*, vol 61, p. 84–91.
- Fenton, D.E., Parker, J.M., & Wright, P.V. (1973). Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14, 589.
- Gray, F.M. (1997). Polymer electrolytes, RSC materials monographs. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Hormaiztegui, V., Aranguren, M., Mucci, V. (2018). Síntesis y caracterización de un poliuretano base agua a partir de aceite de ricino y ácido tartárico. *European Polymer Journal*, Vol. 102, p. 151–160.
- Huang, W. & Akridge, J. (1999). *ITE Letters*.
- MacCallum, J. R., & Vincent, C. A. (Eds.). (1989). *Polymer electrolyte reviews (Vol. 2)*. Springer Science & Business Media.
- Narukawa, S., Nakane, I. & Watanabe, H. (2000). *The Committee of Battery Technology. The Electrochemical Society of Japan*.
- Polo, M. L. (2018). Poliuretanos termoplásticos segmentados lineales: síntesis, caracterización y modelado matemático.
- Santhosh, P., Vasudevan, T., Gopalan, A., & Lee, K. P. (2006). Preparation and properties of new cross-linked polyurethane acrylate electrolytes for lithium batteries. *Journal of power sources*, 160(1), 609-620.
- Vincent, C. A. (1987). Polymer electrolytes. *Progress in solid state chemistry*, 17(3), 145-261.
- Wang, Q., Mao, B., Stoliarov, S. I., & Sun, J. (2019). A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 73, 95-131.
- Scrosati, B. (Ed.). (1993). *Applications of electroactive polymers (Vol. 75)*. London: Chapman & Hall.
- Yong, Q., Liao, B., Ying, G., Caizhen, L., Huang, H., Pang, H. (2018). Preparation and characterization of a novel low gloss waterborne polyurethane resin. *Surface & Coatings Technology*, vol 341, p. 78-85.