

Diseño y caracterización de un electrolito polimérico a partir de poliuretano de base acuosa para mejorar las baterías Li-Ion

Design and characterization of polymeric electrolyte from water-based polyurethane to improve Li-ion batteries

Presentación: 8-9/10/2024

Doctorando:

Agustín VERGALITO

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina
vergalitoagustin@gmail.com

Directora:

Mariela G. ORTIZ

Codirector:

Francisco M. PARDINI y Javier I. AMALVY

Resumen

Este estudio se centra en el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos para su uso como electrolitos en baterías de Li-ion. A pesar de los avances significativos en países desarrollados, en nuestro país no se ha logrado un progreso similar en la temática de electrolitos en estado sólido. En este trabajo, se desarrollaron electrolitos poliméricos en forma de películas basados en poliuretanos de base acuosa, sintetizados mediante el método de emulsión-dispersión y formados por la técnica de casteo. Los electrolitos sólidos poliméricos (SPE) fueron caracterizados utilizando diversas técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Palabras clave: BATERÍAS DE LI-ION, ELECTROLITO, POLIMERO.

Abstract

This work focuses on the design, synthesis, and characterization of new polymeric materials for use as electrolytes for Li-ion batteries. Despite significant advances in developed countries, similar progress has not been achieved in our country on the solid state electrolytes issue. In this work, polymer electrolytes films based on waterborne polyurethanes were developed, synthesized by emulsion-dispersion method, and casting technique. The solid polymer electrolytes (SPE) were characterized by: scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Keywords: LI-ION BATTERIES, ELECTROLYTE, POLYMER.

Introducción

En la continua búsqueda de avances tecnológicos en el campo de las baterías de litio (LB), los electrolitos poliméricos han surgido como una vía de investigación prometedora para mejorar la seguridad y el rendimiento de estos dispositivos energéticos.

Desde los informes pioneros de Wright y otras contribuciones significativas en la literatura, los electrolitos poliméricos, especialmente aquellos basados en óxido de polietileno (PEO), han captado la atención de la comunidad científica dedicada a LB. Estas investigaciones han sido motivadas por la necesidad de superar desafíos críticos, como la seguridad y el rendimiento limitado asociados con los sistemas convencionales que emplean electrolitos líquidos inflamables (Meng et al., 2022; Tang et al., 2021; Wang et al., 2020).

A medida que las LB avanzan hacia una mayor densidad de energía, enfrentan desafíos significativos, como la formación de dendritas de litio en el ánodo, la baja ciclabilidad y la inestabilidad de la interfaz electrodo-electrolito. La alta reactividad del litio y la formación de dendritas son fenómenos críticos que afectan negativamente la vida útil y la seguridad de las baterías. En este contexto, los electrolitos poliméricos emergen como una alternativa prometedora para mitigar estos problemas. Estos materiales no solo pueden inhibir la formación de dendritas, sino que también mejoran la estabilidad de la interfaz y la ciclabilidad de las baterías, ofreciendo un camino viable hacia el desarrollo de baterías de mayor rendimiento y seguridad (Long et al., 2016; Tang et al., 2021; Wang et al., 2020).

La justificación para el uso de electrolitos poliméricos, especialmente aquellos basados en poliuretanos, se fundamenta en su capacidad para abordar una serie de desafíos críticos en las baterías de iones de litio. Estos materiales presentan propiedades únicas que pueden mejorar significativamente el rendimiento y la seguridad de las baterías. Los electrolitos poliméricos permiten la fabricación de baterías más seguras y eficientes, aprovechando las ventajas de su naturaleza sólida. Esto elimina los riesgos asociados con los electrolitos líquidos inflamables que se utilizan en las baterías convencionales, proporcionando una solución más estable y confiable para el almacenamiento de energía (Lv et al., 2022; Misenan et al., 2022). La capacidad de fabricar baterías en configuraciones modulares sólidas y su capacidad para adaptarse a diversos tamaños y formas ofrecen una versatilidad única. Además, la eliminación de problemas como la autodescarga y las fugas intercelulares, comunes en los sistemas líquidos, resalta la robustez de las baterías con electrolitos poliméricos (Long et al., 2016; Lv et al., 2022; Meng et al., 2022; Misenan et al., 2022; Tang et al., 2021; Wang et al., 2020).

Entre los electrolitos poliméricos, los poliuretanos (PU) son particularmente interesantes. Los PU consisten en un segmento blando (polieter o poliéster) y un segmento duro (diisocianato). Los segmentos blandos basados en polieter pueden disolver sales de metales alcalinos como el litio y poseen alta movilidad segmental de cadena, resultando en un material con alta conductividad iónica (Andersson et al., 2022; Lv et al., 2022; Misenan et al., 2022). Los segmentos duros actúan como sitios de entrecruzamiento físico entre los segmentos blandos y duros, proporcionando buenas propiedades mecánicas. Diseñar electrolitos poliméricos efectivos implica encontrar el equilibrio adecuado entre conductividad iónica, estabilidad mecánica y facilidad de fabricación de películas (Andersson et al., 2022; Lv et al., 2022; Misenan et al., 2022).

Generalmente, los electrolitos basados en PU se sintetizan reaccionando PEO lineal con diisocianato para formar un PU termoplástico generalmente lineal. Aunque el PEO puede disolver fácilmente sales de litio a temperaturas elevadas, a temperatura ambiente se cristaliza, lo que lleva a una drástica reducción en la conductividad térmica. La incorporación de éteres, con grupos laterales o estructuras ramificadas en forma de peine, promueve una disminución en la cristalinidad y un aumento en la conductividad iónica del polímero (Liu et al., 2023).

Este trabajo se centra en el desarrollo de electrolitos poliméricos basados en PU y óxido de polietileno (PEO) para su aplicación en LB, proporcionando una perspectiva novedosa sobre la integración de estos materiales poliméricos para mejorar las características fundamentales de estos sistemas electroquímicos.

Desarrollo

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

Síntesis del polímero

Para la síntesis del poliuretano se empleó el método de prepolímero por emulsión-dispersión. Los reactivos empleados fueron diisocianato de isoforona (IPDI), polietilenglicol (PEO), trimetilolpropano a base de poli(etilenglicol monometil éter) (MPEG- diol) , 1-4 butanodiol (1,4-BDO) y etilendiamina (EDA). La reacción se llevó a cabo en un reactor de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico (150 RPM), entrada de nitrógeno, termómetro y condensador de reflujo. Se añadieron al sistema PEG, MPEG-diol, IPDI, DBTDL y MEK como disolvente, y la mezcla se mantuvo durante aproximadamente 4 h a 70 ± 1 °C con una atmósfera de nitrógeno seco. Para la extensión de la cadena del prepolímero se añadió 1,4-butanodiol y la temperatura de reacción se mantuvo a 70 ± 1 °C durante 2 horas. A continuación, la mezcla de prepolímero terminado en -NCO se enfrió a 40 ± 1 °C. El prepolímero se dismejó en agua destilada y EDA a altas velocidades (2000 RPM) para producir la extensión de la cadena en agua. Finalmente, se eliminó la MEK con un evaporador rotatorio.

Preparación de Electrolitos Poliméricos

El SPE se preparó mezclando PU y 5% en peso de LiCl (SPE5), con agitación continua durante 1 hora. Las películas de SPE se prepararon vertiendo la dispersión polimérica en moldes de teflón y se dejaron secar durante 5 días a temperatura ambiente. Luego, las películas poliméricas se secaron en un horno de vacío a 75°C durante 1 día. Finalmente, las películas secas se almacenaron en una caja de guantes bajo atmósfera de Ar y con menos de 0,5 ppm de agua.

Técnicas de caracterización

FTIR

La identificación de la composición química se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un Shimadzu IRAffinity¹ con el accesorio ATR de reflexión única QATR 10 con un cristal de diamante, a una resolución de número de onda de 4 cm^{-1} . Se promediaron aproximadamente 128 escaneos a temperatura ambiente. Las muestras se analizaron entre $4000\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$.

SEM

La morfología superficial de las películas del EPU y SPE se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (ESEM FEI QUANTA 250) a un voltaje de aceleración de 15 kV, con un aumento de x1000. Las muestras se montaron en la superficie de un porta muestras de aluminio para SEM y se recubrieron con una fina capa de oro mediante pulverización catódica antes de la observación para prevenir efectos de carga de la muestra.

EIS

La conductividad iónica se determinó mediante EIS utilizando el Gamry Reference 3000. Las películas de SPE se colocaron entre colectores de corriente de acero inoxidable (11 mm de diámetro), con un espesor de los

electrolitos poliméricos de $200 \pm 10 \mu\text{m}$. La frecuencia en la que se realizó la medida de EIS fue de 0,01 Hz a 1 MHz con una amplitud de voltaje aplicada de 10 mV en el potencial de circuito abierto (OCV). El análisis experimental se realizó a una temperatura controlada de $20 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Resultados

FTIR

La película de polímero fue caracterizada por FTIR para analizar su estructura química (Figura 1). La banda a 3326 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de la amida N-H en grupos uretano secundarios. Dentro del rango de 2950 cm^{-1} a 2872 cm^{-1} , se pueden atribuir dos bandas a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H, específicamente asociados con los grupos (CH_3 y CH_2). La banda a 1716 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), encontrados en el grupo uretano de la banda amina I. A 1672 cm^{-1} , se asignó a la vibración de $-\text{C}=\text{O}$ en los grupos urea. La banda a 1543 cm^{-1} representa una combinación del estiramiento del enlace C-N y la flexión del enlace N-H, correspondiente a la región de la amida II. La banda a 1461 cm^{-1} corresponde a la flexión simétrica del grupo C-H y al "cizallamiento" de los enlaces C-H. La banda a 1386 cm^{-1} corresponde a la flexión simétrica de los enlaces C-H. Además, a 1305 cm^{-1} , asignamos una banda que resulta de la combinación de la flexión de los enlaces N-H y el estiramiento de los enlaces C-N. A 1242 cm^{-1} , observamos otra banda de combinación que involucra la flexión de los enlaces N-H y el estiramiento de los enlaces C-H. Finalmente, la banda a 1112 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento asimétrico del enlace C-O-C (Trovati et al., 2010; Zhang et al., 2007).

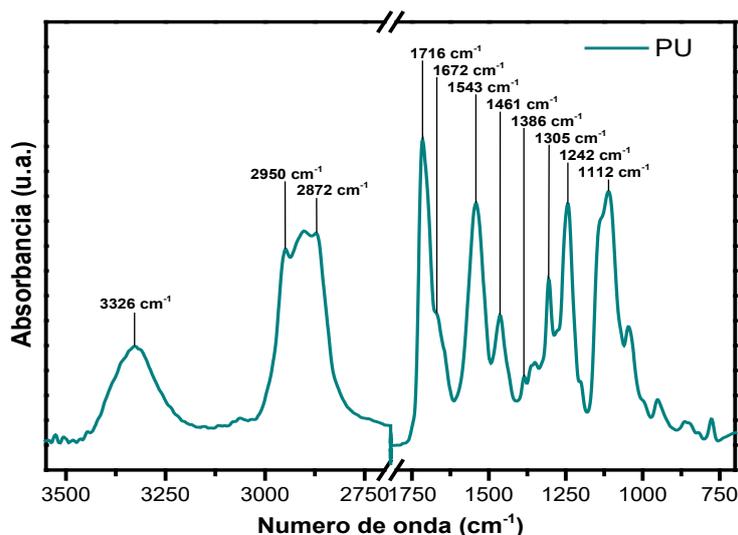


Figura 1: Espectro FTIR de película PU.

SEM

Las Figura 2 (a) y (b) muestran las imágenes SEM de las películas de polímero. La Figura 2 (a) corresponde al electrolito polimérico puro (EPU), mientras que la segunda Figura 2 (b) representa el SPE con la adición de 5% en peso de LiCl. En la Figura 2 (a), que muestra el electrolito polimérico puro, se observa una superficie lisa y uniforme, consistente con un material homogéneo. La morfología revela una estructura homogénea sin irregularidades notables ni patrones distintivos en la superficie. La ausencia de características rugosas sugiere una distribución uniforme de los componentes del electrolito polimérico en ausencia de aditivos, manteniendo su homogeneidad. Por el contrario, la Figura 2 (b) ilustra la morfología del electrolito polimérico con la inclusión de 5% en peso de LiCl. A pesar de la homogeneidad del material, se observa una superficie texturizada y rugosa, lo que indica cambios inducidos por la adición de LiCl. La presencia de estructuras distintivas en la superficie sugiere una microestructura modificada, posiblemente relacionada con la interacción del LiCl con la matriz polimérica. En resumen, la sal de litio parece ser compatible con el PU, como lo demuestra el mantenimiento de la homogeneidad en las películas de polímero y la ausencia de separación de fases o conglomerados de partículas en las micrografías SEM.

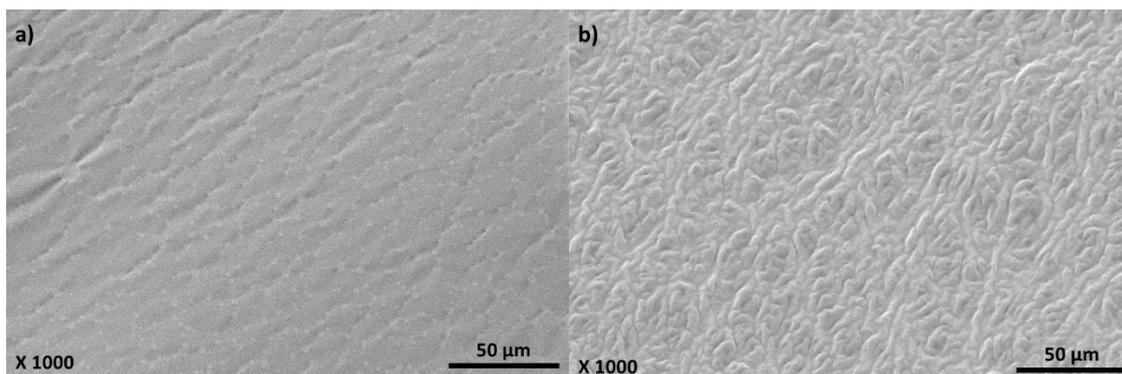


Figura 2: Imágenes SEM de la superficie de (a) EPU y (b) SPE 5.

EIS

EIS Se llevaron a cabo mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para las muestras de EPU y SPE5. En la Figura 3 se presenta el espectro de impedancia electroquímica correspondiente a SPE5. Previo a las mediciones, todas las películas poliméricas fueron recortadas en formas circulares con un diámetro de 11 mm. El gráfico de impedancia para SPE5 muestra un semicírculo en la región de alta frecuencia y una línea recta en la región de baja frecuencia. La resistencia total (Rb) del electrolito puede determinarse a partir del diagrama de Nyquist mediante dos métodos: (1) identificando el punto de intersección entre el semicírculo de alta frecuencia y la línea inclinada de baja frecuencia, y (2) ajustando el diagrama de Nyquist utilizando software estándar con parámetros predefinidos. En este estudio, se empleó el primer método para el cálculo de Rb.

La conductividad de los iones litio se midió a temperatura ambiente en función de la resistencia aparente obtenida del diagrama de Nyquist (impedancia real frente a impedancia imaginaria). La conductividad iónica (σ , S cm⁻¹) del electrolito polimérico sólido (SPE) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{R S}$$

Donde R (Ω) es la resistencia aparente de la muestra, L (cm) es el espesor de la película y S (cm²) es el área de la película polimérica. La conductividad iónica del EPU fue nula, indicando que el electrolito compuesto por el polímero puro no presenta conductividad iónica. En contraste, para el SPE5, que incorpora LiCl en su matriz, la conductividad iónica fue de 1,37E⁻⁰⁶ S cm⁻¹.

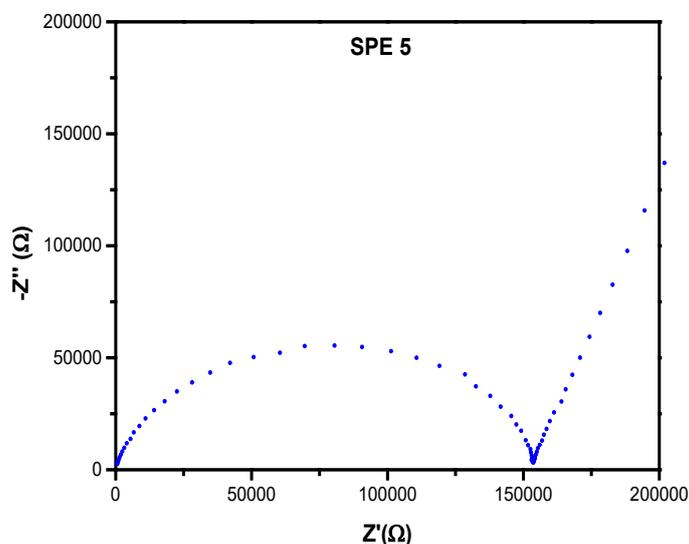


Figura 3: Espectro de impedancia de SPE 5.

Los valores de conductividad iónica que presentan los SPEs están en el rango de $E^{-05} - E^{-06} \text{ S cm}^{-1}$ (Long et al., 2016; Wang et al., 2020). El valor de conductividad iónica obtenido mediante la técnica de EIS de $1,37E^{-06} \text{ S cm}^{-1}$, es adecuado para un SPE. Por lo tanto, este material podría utilizarse como SPE en una batería de iones de litio.

Conclusiones

Se llevó a cabo con éxito la reacción de polimerización en base acuosa del poliuretano. El polímero se caracterizó mediante la técnica de FTIR (ATR), observándose las bandas características de los poliuretanos. Se añadió con éxito LiCl al poliuretano preparado para formar películas de electrolito polimérico sólido (SPE), las cuales se formaron mediante la técnica de casting. El análisis SEM mostró que la incorporación de la sal de litio cambió la microestructura del electrolito polimérico. Sin embargo, la sal de litio parece ser compatible con el PU, como lo demuestra el mantenimiento de la homogeneidad en las películas de polímero y la ausencia de separación de fases o conglomerados de partículas en las micrografías SEM. La conductividad iónica del electrolito es del orden de $E^{-06} \text{ S cm}^{-1}$, siendo un valor aceptable para un SPE. En investigaciones futuras, se prevé la utilización de otras sales de litio como LiCF_3SO_3 y LiClO_4 . Estas sales han sido reportadas en diversos estudios científicos por su capacidad para mejorar la conductividad iónica en electrolitos poliméricos (Long et al., 2016; Tang et al., 2021; Wang et al., 2020). La incorporación de estas sales en la matriz polimérica podría optimizar el rendimiento electroquímico de las baterías de litio, proporcionando una mayor eficiencia y estabilidad. Estudios previos han demostrado que la adición de LiCF_3SO_3 y LiClO_4 no solo incrementan la conductividad iónica, sino que también mejora la compatibilidad entre el electrolito y los electrodos, lo cual es crucial para el desarrollo de baterías de alto rendimiento (Long et al., 2016; Tang et al., 2021; Wang et al., 2020).

Referencias

- Andersson, R., Hernández, G., See, J., Flaim, T. D., Brandell, D., & Mindemark, J. (2022). Designing polyurethane solid polymer electrolytes for high-temperature lithium metal batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 5(1), 407–418.
- Liu, Y., Zeng, Q., Li, Z., Chen, A., Guan, J., Wang, H., Wang, S., & Zhang, L. (2023). Recent development in topological polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Advanced Science*, 10(15), 2206978.
- Long, L., Wang, S., Xiao, M., & Meng, Y. (2016). Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(26), 10038–10069.
- Lv, Z., Tang, Y., Dong, S., Zhou, Q., & Cui, G. (2022). Polyurethane-based polymer electrolytes for lithium Batteries: Advances and perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132659.
- Meng, N., Zhu, X., & Lian, F. (2022). Particles in composite polymer electrolyte for solid-state lithium batteries: A review. *Particuology*, 60, 14–36.
- Misenan, M. S. M., Khair, A. S. A., & Eren, T. (2022). Polyurethane-based polymer electrolyte for lithium ion batteries: a review. *Polymer International*, 71(7), 751–769.
- Tang, S., Guo, W., & Fu, Y. (2021). Advances in composite polymer electrolytes for lithium batteries and beyond. *Advanced Energy Materials*, 11(2), 2000802.
- Trovati, G., Sanches, E. A., Neto, S. C., Mascarenhas, Y. P., & Chierice, G. O. (2010). Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(1), 263–268.
- Wang, H., Sheng, L., Yasin, G., Wang, L., Xu, H., & He, X. (2020). Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 33, 188–215.
- Zhang, S., Ren, Z., He, S., Zhu, Y., & Zhu, C. (2007). FTIR spectroscopic characterization of polyurethane-urea model hard segments (PUUMHS) based on three diamine chain extenders. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(1), 188–193.