

Desarrollo de Electrolitos Poliméricos de Poliuretano Modificados con Óxido de Grafeno para Baterías de Ion-Litio

Development of Polyurethane-Based Polymeric Electrolytes Modified with Graphene Oxide for Lithium-Ion Batteries

Doctorando:

Agustín VERGALITO

<https://orcid.org/0009-0007-4313-880X>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Argentina

vergalitoagustin@gmail.com

Director/a:

Mariela Gisela ORTIZ

Codirector/a:

Francisco Martín PARDINI

Resumen

Las baterías de ion-litio (LIBs) constituyen una de las tecnologías más importantes para el almacenamiento electroquímico de energía debido a su aplicación en dispositivos electrónicos portátiles, sistemas de almacenamiento estacionario y vehículos eléctricos (Lv et al., 2022). Sin embargo, los electrolitos líquidos convencionales presentan limitaciones relacionadas con la seguridad, tales como inflamabilidad, fugas y formación de dendritas de litio. En este contexto, los electrolitos poliméricos sólidos (SPE) han surgido como una alternativa prometedora para mejorar la seguridad y estabilidad de estos sistemas (Lv et al., 2022; Wang et al., 2020).

En este trabajo se desarrollaron SPE basados en matrices de poliuretano (PU) obtenidas a partir de dispersiones acuosas incorporando cloruro de litio (LiCl). La síntesis del poliuretano se realizó empleando MPEG-diol, 1,4-butanodiol (1,4-BDO), diisocianato de isoforona (IPDI), GO, y etilendiamina (EDA), utilizando dilaurato de dibutilestano (DBTDL) como catalizador. Se prepararon películas con diferentes contenidos de sales de litio para evaluar su influencia sobre las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados mostraron que la composición con 10 % en peso de LiCl presentó la mayor conductividad iónica, alcanzando un valor de $1,25 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Estos hallazgos evidencian el potencial de los sistemas desarrollados como SPEs para aplicaciones en LIBs.

Palabras clave: baterías de ion litio; electrolitos poliméricos sólidos; poliuretano; óxido de grafeno.

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) are among the most important technologies for electrochemical energy storage due to their widespread application in portable electronic devices, stationary energy storage systems, and electric vehicles (Lv et al., 2022). However, conventional liquid electrolytes present several safety concerns, including flammability, electrolyte leakage, and lithium dendrite formation, which may compromise battery performance and lifespan. In this regard, solid polymer electrolytes (SPEs) have emerged as a promising alternative to enhance the safety and stability of LIB systems (Lv et al., 2022; Wang et al., 2020).

In this work, SPEs based on waterborne polyurethane (PU) matrices incorporating lithium chloride (LiCl) were developed. The polyurethane was synthesized using methoxy poly(ethylene glycol) diol (MPEG-diol), 1,4-butanediol (1,4-BDO), isophorone diisocyanate (IPDI), graphene oxide (GO), and ethylenediamine (EDA), with dibutyltin dilaurate (DBTDL) as the catalyst. Films containing different LiCl concentrations were prepared to evaluate the influence of lithium salt content on the physicochemical and electrochemical properties of the resulting SPEs.

The resulting materials were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results revealed that the formulation containing 10 wt.% LiCl exhibited the highest ionic conductivity, reaching $1.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. These findings demonstrate the potential of the developed systems as SPEs for lithium-ion battery applications.

Keywords: lithium-ion batteries; solid polymer electrolytes; polyurethane; graphene oxide.

Introducción

El desarrollo de electrolitos poliméricos sólidos SPEs constituye una de las principales estrategias para mejorar la seguridad y el desempeño de las LIBs, al reemplazar los electrolitos líquidos inflamables y reducir problemas como la formación de dendritas de litio, la degradación de la interfaz electrodo-electrolito y las fugas de electrolito (Long et al., 2016; Tang et al., 2021; Wang et al., 2020). Entre los SPEs, los sistemas basados en poliuretano (PU) y óxido de polietileno (PEO) han despertado un creciente interés debido a que combinan una elevada capacidad para solvatar sales de litio con buenas propiedades mecánicas y estabilidad química (Andersson et al., 2022; Lv et al., 2022; Misenan et al., 2022). Sin embargo, la elevada cristalinidad del PEO a temperatura ambiente limita la movilidad segmentaria de las cadenas poliméricas y, en consecuencia, la conductividad iónica. Para superar esta limitación, se han propuesto arquitecturas moleculares tipo peine (comb-like), capaces de incrementar la fracción amorfa y favorecer el transporte de los iones de litio (Yang et al., 2021). Asimismo, la incorporación de GO durante la síntesis del polímero constituye una estrategia eficaz para mejorar simultáneamente las propiedades mecánicas, térmicas y electroquímicas de estos materiales, al reducir la cristalinidad de la matriz y facilitar el transporte iónico (Lv et al., 2022; Misenan et al., 2022). En este contexto, el presente trabajo desarrolla electrolitos poliméricos sólidos nanocompuestos basados en poliuretano de base acuosa, basados en MPEG-diol y GO, orientados al desarrollo de LIBs de estado sólido más seguras y de mayor rendimiento.

Desarrollo

El poliuretano de base acuosa (WPUD) se sintetizó mediante polimerización en solución utilizando IPDI, MPEG-diol, 1,4-BDO, EDA y DBTDL como catalizador, empleando metiletilcetona (MEK) como solvente. Se incorporó un 0,25% p/p de GO, respecto de la masa del sistema polimérico, durante la etapa de síntesis del prepolímero.

Previamente a la polimerización, el GO se dispersó en dimetilformamida (DMF) mediante agitación mecánica y tratamiento ultrasónico para favorecer su exfoliación y obtener una dispersión homogénea. Posteriormente, el GO disperso se incorporó al poliéter MPEG-diol y la mezcla reaccionó con IPDI en presencia de DBTDL bajo atmósfera de nitrógeno. La extensión de cadena se realizó en dos etapas sucesivas utilizando 1,4-BDO y EDA, obteniéndose finalmente una dispersión acuosa estable con un contenido de sólidos del 30% p/p (Figura 1). La formulación se diseñó con una relación molar NCO/OH de 2,5 y un contenido de NCO libre del 3,87%.

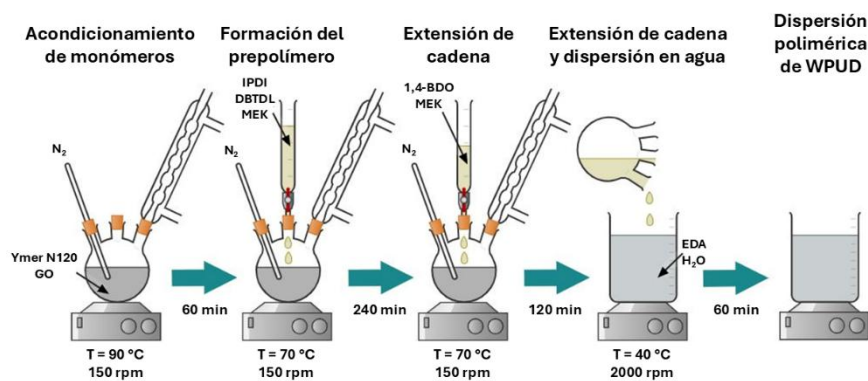


Figura 1. Esquema experimental de síntesis del WPUD.

Los SPEs se prepararon a partir de la dispersión acuosa de WPUD incorporando la sal LiCl en diferentes concentraciones. Las sales se pesaron en una caja de guantes bajo atmósfera de argón (H_2O y $O_2 < 0,1$ ppm) y posteriormente se disolvieron en la matriz polimérica mediante agitación mecánica durante 1 h para asegurar una distribución homogénea, obteniendo formulaciones con 5, 10, 15 y 20% p/p de LiCl.

Las dispersiones se moldearon en placas de PTFE, se secaron a temperatura ambiente durante 5 días y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico en vacío a $75^\circ C$ durante 24 h (Figura 2). Finalmente, las películas obtenidas se cortaron en discos de 11 mm de diámetro y aproximadamente $353 \mu m$ de espesor, los cuales fueron almacenados en atmósfera inerte para evitar la absorción de humedad. La conductividad iónica de los sistemas se evaluó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a $25^\circ C$.

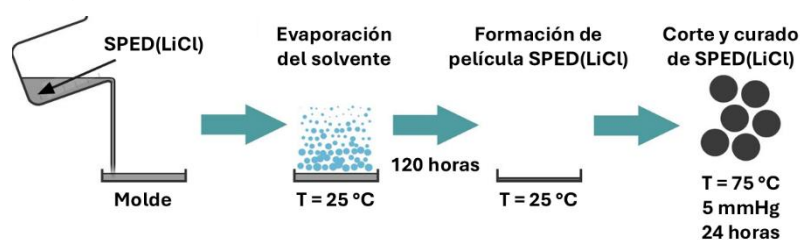


Figura 2. Esquema de formación de película de SPE(LiCl).

Resultados

El avance de la reacción de polimerización se verificó mediante espectroscopía FTIR-ATR. Como se observa en la Figura 3, el aumento del tiempo de reacción se refleja en una disminución progresiva de la intensidad de la banda en 2265 cm^{-1} correspondiente a los grupos isocianato. La conversión alcanzó el 41,38% durante la formación del prepolímero (240 min), aumentó al 71,46% tras la incorporación de 1,4-butanodiol y llegó al 100% luego de la adición de etilendiamina (420 min), confirmando la completa formación del polímero.

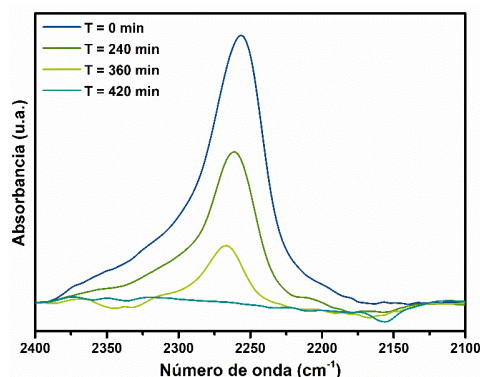


Figura 3. Espectro FTIR-ATR del WPUD (banda 2265 cm^{-1}) medidos a diferentes tiempos de reacción.

La estructura química del WPUD se confirmó mediante el espectro FTIR-ATR (Figura 4). El espectro presentó las bandas características de los grupos uretano, urea y poliéter, evidenciando la formación exitosa del polímero. Se identificaron las vibraciones correspondientes a los enlaces N-H (3330 cm^{-1}), C-H ($2950\text{-}2867 \text{ cm}^{-1}$), C=O/C=C de uretano y urea (1711 y 1670 cm^{-1}), C-N (1533 y 1302 cm^{-1}) y C-O-C (1238 y 1036 cm^{-1}), características de la matriz basada en MPEG-diol. Debido a la baja concentración de GO incorporada ($0,25\%$ p/p), no fue posible identificar sus bandas características, atribuyéndose a su escasa contribución espectral frente a la matriz polimérica.

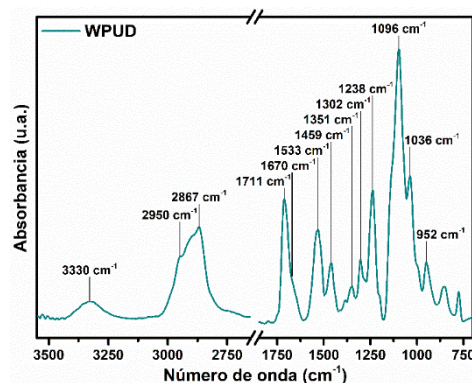


Figura 4. Espectro FTIR-ATR de película polimérica de WPUD.

La conductividad iónica de los electrolitos poliméricos sólidos se evaluó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a 25°C . Se analizaron el sistema de referencia WPUD y las formulaciones SPED con diferentes contenidos de LiCl ($5\text{-}20\%$ p/p). Los espectros de impedancia correspondientes a los sistemas SPED con LiCl se presentan en las Figura 5 (a), Figura 5 (b), Figura 6 (a) y Figura 6 (b).

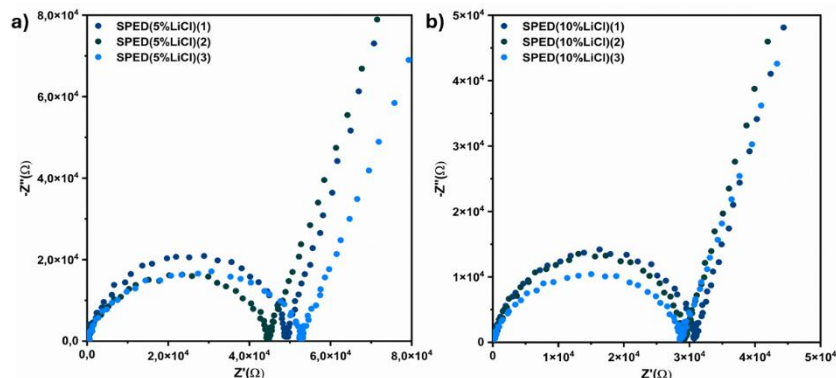


Figura 5. (a) Diagrama de Nyquist del SPED(5%LiCl). (b) Diagrama de Nyquist del SPED(10%LiCl).

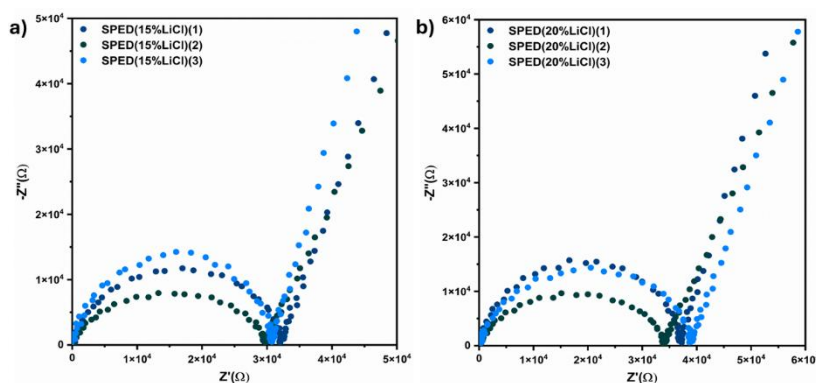


Figura 6. (a) Diagrama de Nyquist del SPED(15%LiCl). (b) Diagrama de Nyquist del SPED(20%LiCl).

La resistencia óhmica del electrolito (R_b) se obtuvo a partir de los diagramas de Nyquist mediante el método de intersección con el eje real (Z'), considerando el punto donde el semicírculo intercepta dicho eje en la región de altas frecuencias. A partir de este valor, junto con el espesor de la película y el área efectiva del electrodo, se calculó la conductividad iónica de cada muestra (Ecuación 1).

$$\sigma = \frac{L}{R_b A}$$

Ecuación 1. Cálculo de conductividad iónica.

Los valores promedio para los sistemas SPED con diferentes concentraciones de LiCl se presentan en la Figura 7.

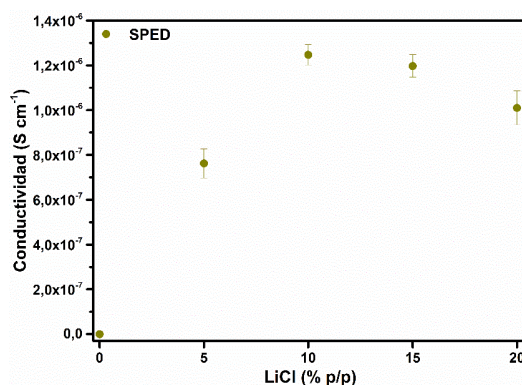


Figura 7. Conductividad iónica del sistema SPED a diferentes contenidos de LiCl.

El sistema WPUD presentó una conductividad iónica de $2,50 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$, característica de una matriz polimérica aislante. La incorporación de LiCl produjo un incremento significativo de la conductividad, alcanzándose un valor máximo de $1,25 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ para la formulación con 10 % p/p de sal. Al incrementar la concentración de LiCl hasta 15 y 20 % p/p, la conductividad disminuyó ligeramente, lo que se atribuye a la formación de pares o agregados iónicos que reducen el número de iones libres disponibles para el transporte y limitan su movilidad (Bao et al., 2018; Ng et al., 1998; Verma et al., 2014).

Estos resultados indican que una concentración de 10 % p/p de LiCl proporciona el equilibrio más favorable entre la concentración de portadores de carga y su movilidad dentro de la matriz polimérica, maximizando la conductividad iónica del sistema.

Conclusiones

En este trabajo se logró la síntesis exitosa del sistema WPUD modificado con 0,25% p/p de GO. El seguimiento por FTIR-ATR confirmó el consumo completo de los grupos isocianato hasta alcanzar el 100% de conversión, identificando además las bandas de absorción características de los grupos uretano, urea y poliéter en la estructura polimérica final. La evaluación electroquímica mediante EIS demostró que la incorporación de LiCl incrementa sustancialmente la conductividad iónica en

más de cinco órdenes de magnitud en comparación con la matriz pura de WPUD ($2,5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$). La formulación óptima correspondió al sistema con 10% p/p de LiCl, alcanzando una conductividad iónica máxima de $1,25 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C . Concentraciones superiores de sal (15% y 20% p/p) provocaron una leve disminución del transporte iónico, fenómeno atribuido a la formación de pares y agregados iónicos que restringen la cantidad y movilidad de las cargas libres. En conjunto, los resultados obtenidos confirman la viabilidad y el gran potencial de las películas desarrolladas para su aplicación como electrolitos sólidos en baterías de ion-litio.

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.
- Bao, J., Shi, G., Tao, C., Wang, C., Zhu, C., Cheng, L., Qian, G., & Chen, C. (2018). Polycarbonate-based polyurethane as a polymer electrolyte matrix for all-solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 389, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.020>
- 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.
- Misenan, M. S. M., Khiar, A. S. A., & Eren, T. (2022). Polyurethane-based polymer electrolyte for lithium ion batteries: a review. *Polymer International*, 71(7), 751–769.
- Ng, S. T. C., Forsyth, M., MacFarlane, D. R., Garcia, M., Smith, M. E., & Strange, J. H. (1998). Composition effects in polyetherurethane-based solid polymer electrolytes. *Polymer*, 39(25), 6261–6268.
- Tang, S., Guo, W., & Fu, Y. (2021). Advances in composite polymer electrolytes for lithium batteries and beyond. *Advanced Energy Materials*, 11(2), 2000802.
- Verma, M. L., Minakshi, M., & Singh, N. K. (2014). Synthesis and characterization of solid polymer electrolyte based on activated carbon for solid state capacitor. *Electrochimica Acta*, 137, 497–503.
- 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.
- Yang, Y., Kong, W., & Cai, X. (2021). Synthesis and characterization of comb-like crosslinking polyurethane based form-stable phase-change materials for thermal energy storage. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(10), 4162–4170. <https://doi.org/10.1002/pat.5425>