CONACYT

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Saltillo, Coahuila a 10 de septiembre de 2019

Coordinación de Posgrado

Presente.-

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que el documento de Caso de Estudio preparado por **CECILIA VELA REA** titulado ***Formulación de polielectrolitos a base de derivados de poli(óxido de etileno) para su implementación en baterías de litio: una alternativa hacia la electrificación de vehículos*** el cual fue presentado el día **27 de agosto de 2019**, ha sido modificado de acuerdo con las observaciones, comentarios y sugerencias realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

Sinodales

Dr. José Antonio Sánchez Fernández

Dr. Edgar Cuara Díaz

Vo. Bo. de la asesora

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

FORMULACIÓN DE POLIELECTROLITOS A BASE DE DERIVADOS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO: UNA ALTERNATIVA HACIA LA ELECTRIFICACIÓN DE VEHÍCULOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

LQ. CECILIA VELA REA

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2019**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

FORMULACIÓN DE POLIELECTROLITOS A BASE DE DERIVADOS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO: UNA ALTERNATIVA HACIA LA ELECTRIFICACIÓN DE VEHÍCULOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

LQ. CECILIA VELA REA

ASESOR:

Dra. ROSA MARTHA JIMENEZ BARRERA

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2019**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

FORMULACIÓN DE POLIELECTROLITOS A BASE DE DERIVADOS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO: UNA ALTERNATIVA HACIA LA ELECTRIFICACIÓN DE VEHÍCULOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

LQ. CECILIA VELA REA

EVALUADORES:

Dr. José Antonio Sánchez Fernández

Dr. Edgar Cuara Díaz

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2019

Agradecimientos

- Se agradece al Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO), a través del proyecto CONACYT-294030 por dar parte del soporte financiero al presente trabajo.

- El autor agradece el apoyo brindado por el CONACYT al proyecto 299124 de consolidación del “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos”.

Índice general

1. Introducción 1
2. Antecedentes 3
3. Objetivos 4
4. Revisión bibliográfica 5
4.1. Conductividad iónica 5
4.2. Baterías de iones litio (LIBs) 8
4.3. Historia del desarrollo de las LIBs 11
4.4. Funcionamiento y componentes principales de las LIBs 11
4.5. Electrolitos para LIBs 17
4.5.1. Electrolitos líquidos 17
4.5.2. Electrolitos sólidos 18
4.5.3. Electrolitos de polímero de gel 21
4.6. Baterías de ion-Li en el sector automotriz 23
4.6.1. Clasificación de tecnologías de LIBs en el sector automotriz 25
4.6.2. Proyecciones de las LIBs en el sector automotriz 27
4.7. Proveedores y organizaciones globales dentro de la electrificación vehicular 29
4.8. Desarrollo y comercialización de VE en México 32
4.9. Limitaciones actuales de las LIBs para su implementación en la electrificación vehicular 34
5. Estado del arte 37
5.1. ¿Qué son los polielectrolitos? 37
5.2. Polielectrolitos a base de poli(óxido de etileno) (PEO) 38
5.3. Propiedades físicas y químicas del PEO 38
5.4. Estrategias para mejorar la conductividad iónica en PEO 39
5.4.1. Sal en el polímero 39
5.4.2. Plastificantes 41
5.4.3. Mezcla de electrolitos 41
5.4.4. Electrolito de polímero compuesto 42
5.4.5. Copolímeros en bloque 44
5.4.6. Núcleos inorgánicos de PEO 45
5.5. Mejoras en el desempeño electroquímico de las LIBs a través de PEO 46
6. Áreas de oportunidad 50
7. Conclusiones 51
8. Apéndices 53
9. Referencias 55

1. Introducción

El sector automotriz se ha reportado como el segundo mayor consumidor de energía a nivel mundial, causando una gran preocupación por el crecimiento exponencial del consumo energético que enfrenta la sociedad en la actualidad.[1] Con el fin de mitigar esto, se han realizado diferentes iniciativas para implementar la electrificación vehicular, desarrollando nuevas alternativas para disminuir la producción de vehículos con motores de combustión.

La Iniciativa de Vehículos Eléctricos (EVI) es un foro de políticas multigubernamentales dedicado a acelerar la introducción y adopción de vehículos eléctricos en todo el mundo. La electrificación es un componente clave del objetivo de la EVI para mejorar el uso de energía limpia. Los vehículos eléctricos ofrecen un transporte más eficiente energéticamente, reducen las emisiones de gases de efecto invernadero, la dependencia del petróleo, así como la mejora de la calidad del aire local.[2] [3]

Recientemente, se ha anunciado que, en las próximas décadas, todas las armadoras de automóviles aumentarán la producción de nuevos diseños con motores eléctricos a fin de sustituir los vehículos propulsados por motores de combustión interna (ICEV). Se espera que para el año 2050 la venta de vehículos con combustibles de gasolina disminuya de un 93% (2018) a un 75% debido al crecimiento de producción de vehículos con baterías eléctricas (BEV), vehículos híbridos eléctricos enchufables (PHEV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV).[4]

En México, existen diversas compañías automotoras que ya cuentan con modelos eléctricos e híbridos para la venta al público tales como Nissan, BMW, General Motors, Toyota y Porsche. Estos nuevos vehículos se asemejan entre sí por su sistema de propulsión ecológico basado en motores suministrados por baterías, lo que da como resultado la reducción del consumo de combustibles y la disminución de contaminantes ambientales.

Desde su primera aparición en 1991, las baterías de iones litio (LIBs) han sido consideradas como la tecnología con mayor potencial para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía para automóviles de nueva generación, gracias a su alta densidad energética y ligereza, lo cual permite fabricar baterías más pequeñas, de menor peso y con una vida útil más larga que las baterías convencionales. Además, las baterías de ion litio en comparación con las

baterías de plomo ácido y de níquel-hidruro metálico, ofrecen ventajas tales como alta eficiencia energética, mínimos efectos de memoria y ciclos de vida relativamente largos.[7]

Las baterías de litio se utilizan en diversas áreas, en la electrónica de consumo actual como en teléfonos celulares, computadoras portátiles, cámaras digitales y reproductores portátiles de audio/juegos. También son ampliamente utilizadas en el sector aeronáutico, en el área de energías estacionarias para el desarrollo de estaciones de almacenamiento de energías y en el área de medicina para corazones artificiales totales (TAH), instrumentos quirúrgicos y prótesis dinámicas.[5,6]

La mayoría de las baterías comerciales a base de electrolitos líquidos y sales de litio, contienen disolventes orgánicos que tienen un alto rendimiento con respecto a la conductividad. Sin embargo, los electrolitos líquidos incluyen disolventes altamente inflamables y son susceptibles a provocar fugas o explosiones cuando las baterías sufren de un sobrecalentamiento o sobrecarga, lo que dificulta su comercialización a gran escala.[8] Una alternativa que ha venido desarrollándose para acabar con estos riesgos consiste en sustituir los electrolitos líquidos por polielectrolitos (PE) en estado sólido.

Los materiales basados en poli(óxido de etileno) (PEO), que es un compuesto de poliéter con estructura química de $H–(O–CH_2– CH_2)_n–OH$, tienen varias ventajas: alta seguridad, fabricación simple, bajo costo, alta densidad de energía, buena estabilidad química y excelente compatibilidad con sales de litio. Sin embargo, el PEO lineal típico tiene baja conductividad iónica debido a la alta cristalinidad de las cadenas de óxido de etileno (EO), que puede restringir la transición iónica debido a la estructura rígida.[9]

En los últimos años realizar estudios sobre electrolitos más seguros y confiables para LIBs ha dado a los investigadores mucha área de trabajo. Es por ello que se han desarrollado nuevos polielectrolitos a partir de derivados de PEO modificados químicamente con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas disminuyendo la cristalinidad de las cadenas poliméricas de los PEO así como la flamabilidad de los disolventes sin comprometer su flexibilidad y, sobre todo, su conductividad iónica. En esta recopilación de información se mostrarán los últimos avances realizados para la obtención de PE basados en derivados de PEO para su aplicación en baterías de litio en dirección a la electrificación vehicular.

2. Antecedentes

Durante el siglo XX, la mayoría de los polímeros sintéticos fueron utilizados como materiales estructurales o como aislantes eléctricos. Sin embargo, en los últimos 30 años, estos materiales han sido aplicados como conductores de electrones o iones que, al combinarlos con las sales apropiadas, su conductividad iónica puede ser mejorada. Peter V. Wright, un químico de polímeros de Sheffield, demostró por primera vez en 1975 que el PEO puede actuar como un huésped para las sales de sodio y potasio, produciendo así un complejo sólido polímero/sal que puede ser usado como conductor eléctrico. Por su parte, Michel Armand, quien había sugerido el uso de compuestos de intercalación de grafito para los electrodos, se dio cuenta que los complejos de litio/PEO podían actuar como electrolitos sólidos sustituyéndose de los electrodos de intercalación. Dicho de otra manera, una sal de litio podría disolverse en una matriz de polímero solvatante a través de la interacción directa de los pares de cationes y electrones. Los estudios mecánicos establecieron claramente en 1983 que el movimiento iónico en los complejos de polímero de sal no se debe a las cargas que saltan de un sitio a otro, si no que corresponde al movimiento continuo que ocurre en la región amorfa del material polimérico.

En la década de 1970, el PEO sirvió como material prototipo en la década de 1980 para investigar modelos alternativos del transporte de iones y para desarrollar el concepto de celda en película para baterías sólidas. No obstante, el PEO no era en sí un electrolito ideal. Se necesitaron varias manipulaciones para evitar su cristalización y extender el dominio de existencia de la fase elastomérica favorable a una alta conductividad iónica: plastificando la matriz mediante la adición de una molécula polar de bajo peso molecular o copolímeros de bloque o peine.[10]

3. Objetivos

- Realizar una investigación bibliográfica de PE a base de derivados de PEO implementados en las LIBs.
- Identificar los países líderes en el desarrollo de VE, así como la situación actual de México.
- Seleccionar las formulaciones de PE modificados a base de PEO que presentan propiedades electroquímicas superiores.

4. Revisión bibliográfica

4.1 Conductividad iónica

La electroquímica es la rama de la química que trata la relación entre la electricidad y las reacciones químicas. Las reacciones que involucran la transferencia de electrones son reacciones de reducción (ganancia de electrones) y de oxidación (pérdida de electrones). Las reacciones químicas involucran reacciones espontáneas, como en celdas galvánicas o baterías, y reacciones no espontáneas, como en electrólisis o células galvanoplastias. Un electrolito es una sustancia, que en solución, conduce corriente eléctrica como resultado de la disociación de partículas cargadas positiva y negativamente, llamadas iones. Se considera un electrolito fuerte cuando deja pasar fácilmente la corriente eléctrica (contiene muchos iones), pero cuando la deja pasar débilmente (contiene pocos iones) se considera un electrolito débil.[11]

Entre 1800-1830 Michael Faraday, fisicoquímico inglés, realizó estudios cuantitativos referente a la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una solución, como resultado de sus investigaciones nombró las leyes de Faraday. La primera ley de Faraday señala que la masa de una sustancia involucrada en la reacción de cualquier electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por una solución. La segunda ley de Faraday, señala que las masas de las diferentes sustancias producidas por el paso de la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus equivalentes en masa.

La electrolisis, es una parte de la química que trata la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, así como de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. Si se coloca un par de electrodos en una disolución con un electrolito y se conecta una fuente de corriente continua entre ellos, los iones positivos se mueven al ánodo y los negativos hacia el cátodo. Los iones pueden ganar o perder electrones y transformarse en átomos neutros o moléculas al llegar a los electrodos, en donde la naturaleza de las reacciones del electrodo depende de la diferencia de potencial o voltaje aplicado.

La conductividad eléctrica es el movimiento de carga en respuesta a un campo eléctrico. En los conductores sólidos como metales y semiconductores, la corriente, se debe a los electrones y se describe como conductividad electrónica, mientras que la conductividad iónica se debe al movimiento de iones. La conductividad iónica, al igual que la conductividad electrónica, se

puede dividir en un producto de tres términos: la carga del portador (q), la concentración (número de partículas por unidad de volumen, n) y la movilidad (la velocidad promedio de un portador debido a un campo eléctrico aplicado de fuerza unitaria, b). Así podemos escribir una expresión para la conductividad específica, ecuación (1):

$$\boldsymbol{\sigma = q\ n\ b} \qquad \text{ecuación (1)}$$

En el caso de la conductividad iónica, pueden encontrarse muchos portadores diferentes, pero las movilidades iónicas son generalmente mucho más pequeñas que los valores que se encuentran típicamente para los electrones. La movilidad iónica en algunos casos puede expresarse en términos de la conductividad específica (λi), ecuación (2):

$$\boldsymbol{\lambda_i = \frac{\sigma_i}{|z_i|c_i} = Fb_i} \qquad \text{ecuación (2)}$$

Donde la concentración molar es (Ci), el número de carga (Zi) y F es la constante de Faraday. La conductividad iónica total se obtiene con la suma de las contribuciones debidas a todos los iones libres en la muestra, ecuación (3). En la tabla 1 se muestran las conductividades de diferentes materiales. Ilustra el hecho de que los iones son, en general, considerablemente menos móviles en sólidos que en líquidos.

$$\boldsymbol{\sigma = \sum q_i n_i b_i = \sum |z_i| c_i \lambda_i} \qquad \text{ecuación (3)}$$

Tabla 1. Conductividades de varios materiales a 25°C.

Sustancia	Fase	Log10 (conductividad/δcm^{-1})
H_2SO_4 * $2H_2O$	Líquida	2
$LiCF_3SO_3$/THF	Líquida	-2
Na β-alúmina	Cristalina	-3
Li_3N	Cristalina	-3
$LiI/Li_2S/P_2S_5$	Vítrea	-3
PEO_8LiClO_4	Semicristalina	-7
MEEP * $LiClO_4$	Elastómera	-4

(Ionic Conductivity. John Owen. University of Salford, UK).

Hoy en día, existe un gran interés de maximizar la conductividad iónica para aplicaciones especiales, como baterías o celdas de combustible con electrolitos elastoméricos. La mayoría

de los polímeros son malos conductores iónicos porque son principalmente orgánicos y contienen iones sólo adventiciamente en concentraciones muy pequeñas. El requisito para una buena conductividad iónica es una adición deliberada de iones a un entorno que permita una alta movilidad. La figura 1 muestra cómo se pueden introducir iones en los polímeros.

a) Polímero hinchado con una solución electrolítica líquida. Un ejemplo de esto sería el poli(fluoruro de vinilideno) microporoso hinchado que actúa como un soporte de polímero microporoso, permitiendo la movilidad de los iones que están en solución de perclorato de litio ($LiClO_4$) con carbonato de propileno como polielectrolito líquido, figura 1a).

b) Sal polimérica. Una cadena polimérica que contiene restos catiónicos o aniónicos unidos y contraiones móviles. Este tipo de polímero debería tener la ventaja de un número de unidad de transporte para el contraión. Sin embargo, a menos que los contraiones estén solvatados, se ha encontrado que este tipo de polímero tiene una conductividad extremadamente baja debido a la agregación de iones en grupos. Se descubrió que el Nafion, figura 1b), tiene una conductividad de menos de 10^{-13} S/cm, pero se puede convertir en un conductor mucho mejor ($\sigma<10^{-8}$ S/cm), cuando se humedece con polietilenglicol líquido con acetilo terminal.

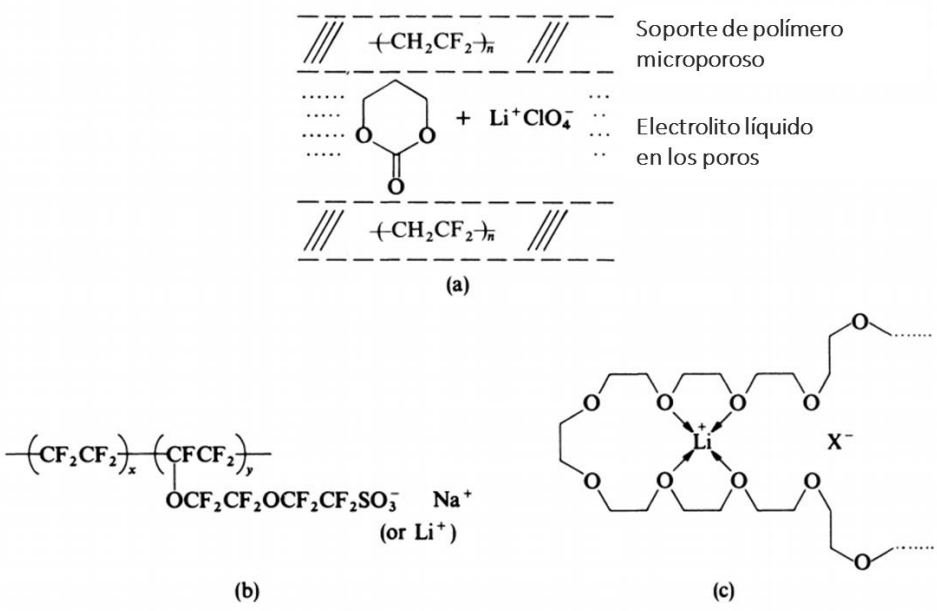


Figura 1. Microporos de poli(fluoruro de vinilideno) hinchado con una solución de perclorato de litio en carbonato de propileno (a), Nafion (b), sal de litio con poli(óxido de etileno) (c) (Ionic Conductivity. John Owen. University of Salford, UK).

c) Solución de una sal en un polímero de solvatación iónica. Este tipo de polímero contiene iones que se han comportado como electrolitos poliméricos casi sólido. Ofrece distintas ventajas sobre los materiales que contienen componentes líquidos ya que tiene presión de vapor despreciable, no tiene transporte de solvente junto con el ion y tiene un soporte adecuado para un electrodo de película delgada. El mejor polímero conocido de solvatación iónica es el poli(óxido de etileno) (PEO), 1c), que puede combinarse con una multitud de sales inorgánicas, orgánicas e incluso poliméricas para formar soluciones conductoras de iones en las que el disolvente es un elastómero.[12]

4.2 Baterías de iones litio (LIBs)

Una batería es un dispositivo que transforma la energía química dentro de sus componentes en energía eléctrica. Está compuesta por varias celdas electroquímicas que están conectadas en serie o en paralelo para proporcionar el voltaje adecuado. Cada celda consta de un electrodo positivo y uno negativo separados por una solución de electrolito, que contiene sales disociadas permitiendo la transferencia de iones entre los dos electrodos. Una vez que estos electrodos están conectados externamente, las reacciones químicas se desarrollan en los mismos, liberando electrones y permitiendo que la corriente sea captada. La cantidad de energía eléctrica, expresada por unidad de peso (Wh/kg) o por unidad de volumen (Wh/l), que una batería puede entregar es una función del potencial de celda (V) y de la capacidad (Ah/kg).

Existen dos grandes grupos de baterías: las primarias, cuya carga no puede renovarse cuando se agota y por lo tanto se debería reponer la sustancia química que la conforma y las secundarias, que sí se pueden recargar sometiéndolas al paso de una corriente eléctrica en el sentido inverso al que la corriente de la batería fluye normalmente. El campo de aplicación de las baterías primarias se enmarca fundamentalmente dentro de las potencias bajas, y de ahí que sean de tamaño pequeño. Las baterías secundarias, en cambio, se comercializan en un amplio margen de potencias y capacidades, desde unos cientos de miliamperios-hora hasta capacidades de varias decenas de amperios-hora.

Durante muchos años las baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd) fueron las únicas que podían usarse en aplicaciones como teléfonos móviles y ordenadores. A principios de 1990

aparecieron las baterías de níquel-hidruro metálico (Ni–MeH) y las de ion–litio ofreciendo mayores capacidades y menores pesos. Las más utilizadas hoy en día son las de ion–litio. El litio es el metal más ligero que existe ya que sólo cuenta con tres protones. Esto le concede al material un gran potencial químico para crear baterías de gran capacidad con un peso muy reducido. Al principio de su descubrimiento, estas baterías eran bastante problemáticas debido a la inestabilidad química del litio, especialmente durante su carga. Esto implicaba poner en riesgo la seguridad y fiabilidad de las baterías. Al solucionarse esos inconvenientes empezó su comercialización.[13]

En la figura 2 se muestra una comparación de las diferentes tecnologías de baterías en términos de densidad de energía volumétrica y gravimétrica. El porcentaje de ventas mundiales de baterías portátil de Ni-Cd, Ni-MeH y de ion-Li es del 23, 14 y 63%, respectivamente. El uso de baterías de Pb-ácido está restringido principalmente al arranque, iluminación y encendido en automóviles, mientras que las baterías de Ni-Cd siguen siendo las tecnologías más adecuadas para aplicaciones de alta potencia.[5]

Tal como se mencionó anteriormente, las baterías de iones litio presentan alta eficiencia energética, mínimos efectos de memoria y buena estabilidad de vida de ciclado. Además, la densidad de energía de las baterías de iones litio puede ser incrementada a través de la implementación de nuevos materiales avanzados para ánodo y cátodo. En la tabla 2 se presenta una comparación de rendimientos de las distintas tecnologías de baterías..[7]

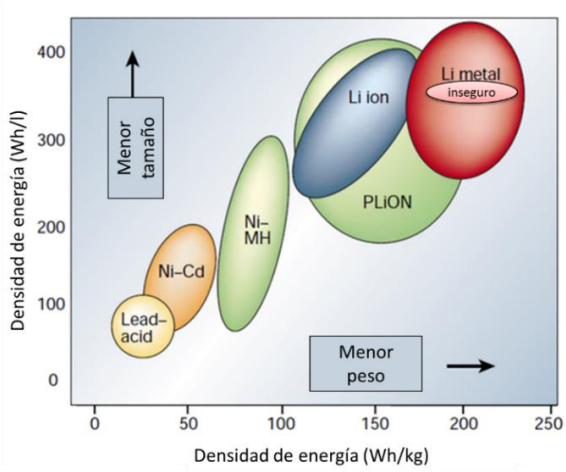


Figura 2. Comparación de las tecnologías de baterías en términos de densidad de energía volumétrica y gravimétrica (Armand. M., 2001).

La preferencia de usar Li metálico como ánodo con respecto a otros electrodos además de su alta ligereza (peso equivalente M=46.94 g/mol^{-1} y gravedad específica ρ=40.53 g/cm^{-3}) es debido a que el Li es el elemento más electropositivo (–3,04 V). El uso de Li metálico se demostró por primera vez en la década de 1970 con el ensamble de celdas de Li de tipo primarias (no recargables). El descubrimiento de este material, que posteriormente se identificó como compuesto de intercalación, fue crucial para el futuro desarrollo de sistemas de Li recargables de alta energía.

Fue en 1972 cuando Exxon descubrió que el TiS_2 podía funcionar como electrodo positivo, junto con Li metálico como electrodo negativo y perclorato de litio en dioxolano como electrolito. El TiS_2 fue en ese momento, el mejor compuesto de intercalación disponible, con una estructura en capas favorable. Sin embargo, a pesar del buen funcionamiento de este electrodo positivo, el sistema no era tan viable, ya que la combinación entre Li-metal/electrolito líquido proporcionaba un crecimiento desigual (dendrítico) de Li, dando lugar a riesgos de explosión. Al sustituir el metal de Li por una aleación con Al, se resolvió el problema de la formación de dendritas, sin embargo, los electrodos de aleación no presentaban una buena estabilidad de ciclado debido a los cambios drásticos de volumen durante su operación.

Tabla 2. Comparación del rendimiento de tecnologías en baterías para vehículos.

Tipo de batería	Plomo ácido	Ni-Cd	Ni-MeH	Ion-Litio
Densidad de energía (Wh/Kg)	35	40-60	40-110	>150
Potencia específica (W/Kg)	180	150	250-1000	1800
Ciclo de vida	4500	2000	2000	3500
Costo ($/kWh)	269	280	500-1000	1000-2000
Características de las baterías	Alta confiabilidad, bajo costo	Efecto de memoria	Más popular para baterías de HEVs	Tamaño pequeño y peso bajo

(Lowe M, Tokuoka S, Trigg T, Gereffi G., 2010).

4.3 Historia del desarrollo de las LIBs

Para evitar los problemas de seguridad relacionados con el uso de Li metálico, se siguieron dos estrategias, la modificación del electrodo negativo o del electrolito. La primera estrategia implicaba sustituir el Li metálico por un segundo material de inserción. Se sustituyó el Li-metal por el Li en su estado iónico, demostrando que las celdas ion-Li resuelven el problema de la formación de dendritas y son, en principio, más seguras que las celdas Li-metal. La segunda estrategia implicaba reemplazar el electrolito líquido por un electrolito de polímero seco, conocidos como electrolitos de polímeros sólidos (SPEs). Sin embargo, esta última tecnología está restringida a sistemas grandes y no a dispositivos portátiles, ya que requiere de temperaturas de hasta 80°C.

Poco después, varios grupos intentaron desarrollar una batería de litio con un electrolito de polímero híbrido (Li-HPE), para aprovechar las ventajas que ofrecen los electrolitos poliméricos, o bien, sin los riesgos asociados al uso de Li metálico. “Híbrido” significa que el electrolito incluye tres componentes: una matriz de polímero hinchada con un solvente líquido y una sal. Diversas compañías participaron en el desarrollo de estas baterías, sin embargo, los HPEs nunca se materializaron a escala industrial porque las dendritas de metal de Li seguían siendo un problema de seguridad.

Finalmente, se introdujeron electrolitos poliméricos líquidos en un sistema de iones litio, lo que dio lugar a la primera batería recargable ion-Li de tipo HPEs, llamada PLiON, cuya configuración es considerablemente diferente a las de celda de tipo moneda, cilíndrica o prismática convencionales. A partir de entonces, las investigaciones se basaron principalmente en celdas ion-Li con electrolitos poliméricos líquidos.[5]

4.4 Funcionamiento y componentes principales de las LIBs

Como se ha mencionado, una batería consta de cuatro componentes principales: cátodo, ánodo, electrolito y separador, figura 3. En el proceso, los iones litio se mueven entre el ánodo y el cátodo, creando un flujo de electricidad. La tabla 3 muestra las funciones de los componentes principales y las composiciones de los materiales.[14] En el ciclo de descarga, el litio en el ánodo (material de carbono) se ioniza y se emite al electrolito. Los iones litio se mueven a través de un separador de plástico poroso y se insertan en orificios de tamaño

atómico en el cátodo (óxido de metal de litio). Al mismo tiempo, los electrones son liberados desde el ánodo. Esto se convierte en corriente eléctrica que viaja a un circuito eléctrico exterior.

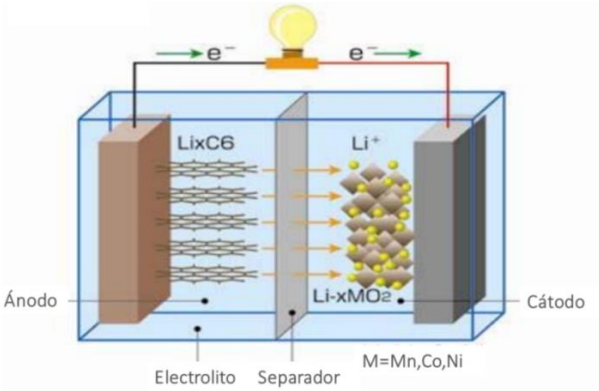


Figura 3. Mecanismo de descarga de una batería de ion-litio (Automotive Energy Supply Corporation, 2007).

Durante la carga, los iones litio van del cátodo al ánodo a través del separador. Dado que se trata de una reacción química reversible, la batería se puede recargar.[7] El ánodo, o electrodo negativo, se oxida, es decir, libera electrones en el circuito externo e iones en el electrolito. Este electrolito tiene que ser un conductor iónico, comúnmente es un líquido como el agua con sales disueltas. El cátodo, o electrodo positivo, generalmente se reduce, es decir, acepta electrones del circuito externo.

Tabla 3. Funciones de los componentes principales y materiales de una LIB.

Componentes	Función	Materiales
Cátodo	Emisión de ion-litio al ánodo durante la carga. Recepción de ion-litio durante a descarga.	$LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, y $LiFePO_4$
Ánodo	Recepción de ion-litio del ánodo durante la carga. Emisión de ion-litio durante la descarga.	Materiales a base de carbono. Polvo de grafito.
Electrolito	Pasar el ion-litio del ánodo y del cátodo.	Sales de litio y disolventes orgánicos
Separador	Evitar cortocircuitos entre cátodo y ánodo.	Membranas microporosas

Dunn, Rick, (2010).

Proceso de carga y descarga

El principio de los procesos de carga y descarga en las baterías de iones litio, tomando $LiCoO_2$ como electrodo positivo y grafito como electrodo negativo, los cuales son los materiales más utilizados para electrodos, se presenta en la figura 4 y las reacciones involucradas en los electrodos se expresan en las siguientes ecuaciones:

Electrodo positivo:

$$LiCoO_2 \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}CoO_2 + xe^- + xLi^+ \qquad \text{ecuación (4)}$$

Electrodo negativo:

$$6C + xLi^+ + xe^- \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6 \qquad \text{ecuación (5)}$$

Reacción total:

$$6C + LiCoO_2 \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \qquad \text{ecuación (6)}$$

El $LiCoO_2$ tiene una estructura de red octaédrica estequiométrica con una disposición alterna de capas Li^+ y Co^{3+}, como se puede observar en la figura 4 (lado derecho). Durante el proceso de carga, los iones litio (en estado iónico) se desintercalan de la estructura de entre las capas del material del electrodo positivo, se libera un electrón y, al mismo tiempo, el Co^{3+} se oxida a Co^{4+}. En el proceso de descarga, con la intercalación de Li^+ en la red, Co^{4+} se reduce a Co^{3+}, ganando un electrón.

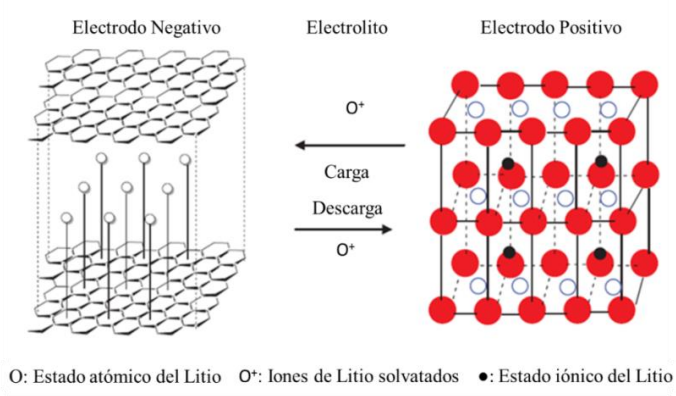


Figura 4. Esquema del principio de operación de LIB: ●Oxígeno; ○ Co (u otro metal de transición); ●Litio (Yuping Wu. Lithium-ion batteries, 2014).

En el caso del electrodo negativo, (utilizando grafito como ejemplo, lado izquierdo), con la intercalación de Li^+ en la capa intermedia de grafito, se obtendrá un electrón de la red al mismo tiempo para convertirse en litio en estado atómico. Durante el proceso de descarga, el estado atómico del litio pierde un electrón para convertirse en un ion litio (estado iónico) y se desintercala de las capas de grafeno. Como el litio se mueve hacia adelante y hacia atrás entre el cátodo y el ánodo, anteriormente solía llamarse batería de silla mecedora. Sony Corporation fue el primero en llamarlo una batería de iones litio, que es el nombre que generalmente se usa.[15]

Separador

En las baterías, los separadores se utilizan para evitar cortocircuitos entre los electrodos negativos y positivos. Por lo tanto, generalmente se considera que son conductores no de electrones sino de iones. En las baterías de iones litio, los electrolitos poliméricos actúan no solo como electrolitos sino también como separadores. Algunos separadores para baterías y sus propiedades se muestran en la tabla 4.[16]

Electrodo positivo

Originalmente, el material catiónico más utilizado en las baterías comerciales de iones litio era óxido de litio-cobalto, $LiCoO_2$. Sin embargo, el uso de Co tiene el inconveniente de su disposición limitada mundial debido a las reservas naturales, por lo que no podría satisfacer a largo plazo el crecimiento exponencial de las baterías de litio. Además, el Co es el elemento más caro, seguido de Ni y Mn.[17] Una alternativa bastante atractiva como material de electrodo positivo para baterías ion-Li de vehículos eléctricos es el óxido de manganeso de litio.[18] Además de tener un menor costo, el óxido de manganeso y litio ($LiMn_2O_4$) presenta un menor impacto ambiental y buen comportamiento térmico, por lo que no requiere de dispositivos de seguridad costosos adicionales.

Otro material para la fabricación de electrodos positivos es el fosfato de fierro (II) y litio, $LiFePO_4$. Este material tiene buenas características de intercalación/desintercalación de litio reversibles, sin embargo, sus conductividades electrónicas e iónicas son muy bajas y no es adecuado para procesos de carga y descarga a altas densidades de corriente.[19] Hasta el momento, los principales materiales de los electrodos positivos para baterías de iones litio son

$LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ y $LiFePO_4$. Algunos de los materiales que también se han explorado para esta aplicación son fosfatos, sulfatos, silicatos, boratos, titanatos, óxido de vanadio (V_2O_5) y otros óxidos.[20]

Tabla 4. Separadores, electrodos y electrolitos para algunas baterías.

Batería	Material de electrodo		Electrolito	Separador	
	Positivo	Negativo		Material	Propiedad requerida
Pb-ácido	PbO_2	Pb	H_2SO_4	Fibra de vidrio	Contener electrolitos
Ni-Cd	NiOOH	Cd	KOH	Tela no tejida de Poliamida y de Poliolefina	Contener electrolitos
Ni-MeH	NiOOH	MeH	KOH	Tela no tejida de Polipropileno	Evitar auto-descarga
Ion-Litio (electrolito líquido)	$LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$	Carbono, $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn-Co-C	Electrolito orgánico como EC, DEC, DMC, PC, DEC	Membrana microporosa de Poliolefina	Durabilidad de los electrolitos orgánicos, membrana delgada,
Ion-Litio (electrolito de polímero)	$LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$	Carbono, $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn-Co-C	Electrolitos de polímero de gel de electrolitos orgánicos como EC, DEC, y DMC con polímeros como PVDF, PEO y PAN		Contener electrolitos, buena fuerza mecánica

Nota: DEC, dietil carbonato; DMC, dimetil carbonato; EC, carbonato de etileno; PAN, poliacrilonitrilo; PEO, poli(óxido de etileno); PVDF, poli(fluoruro de vinilideno); PC carbonato de propileno; DEC, carbonato de dietilo. **(**Yuping Wu. Separators. Lithium-ion batteries. Fundamentals and applications, 2014).

Electrodo negativo

El ánodo debe ser un buen agente reductor, exhibir una buena conductividad así como alta estabilidad, ser fácil y barato de producir. Actualmente, los electrodos negativos más utilizados son los electrodos a base de materiales de carbono. En particular, el grafito natural está dominando el mercado como material de electrodo negativo para baterías de iones litio. A bajas temperaturas, aproximadamente −20°C, el rendimiento electroquímico del grafito natural no es bueno para la transiciones de iones litio, lo que se atribuye principalmente a la difusión lenta de Li^+.

El carbono tiene varios alótropos que incluyen grafito, nanotubos de carbono (CNT), diamante, fulereno y grafeno. Los fulerenos no muestran un buen rendimiento electroquímico como materiales anódicos para sistemas ion-Li, aunque tiene una baja capacidad de almacenamiento de litio.[21] Los materiales de carbono grafítico incluyen grafito artificial, MCMBs grafítico, fibras de carbón grafítico y grafito natural modificado. Las MCMBs grafíticos (microperlas de mesocarbono), desempeñan un papel importante en la promoción de la aplicación práctica de las baterías de iones litio. El diámetro de las partículas de MCMBs está en el rango de 5 a 40μm, y tienen una superficie lisa con estructura lamilar esférica. Esta estructura favorece la intercalación y desintercalación del litio en todas direcciones, solucionando el problema de sobreexpansión de las capas de grafeno debido a su anisotropía.[22]

La capacidad reversible de la batería tiende a aumentar con el grado de orden estructural del material grafítico. La ciclabilidad de las baterías es independientemente del grado de orden estructural del material grafítico utilizado como electrodo. La eficacia del ciclado de la batería mejora al aumentar el grado de orden estructural del material grafítico. Entre los materiales de electrodos negativos libres de carbono más importantes para las baterías de litio se encuentran los óxidos de titanio, fosfuros, nanoóxidos, nitruros, y los materiales a base de Si, Sn, Ge y Sb.[23]

Tipos de empaque de baterías de litio

La figura 5 muestra los 4 tipos de empaque de baterías de iones litio más comunes: cilíndrica, prismática, botón y en bolsa; con sus partes representativas que las conforman. Las celdas de la batería de iones litio, en general, están estructuralmente formadas por tres películas delgadas que consisten en el cátodo, ánodo y separador. Una ventaja de las baterías cilíndricas es que son de menor costo en comparación con los otros modelos de baterías por su alta producción a mayor escala, pero su empaquetamiento es más complicado al momento de su fabricación. Las baterías prismáticas y de bolsa tienen un empaquetamiento más fácil pero tienen mayores costos.[24]

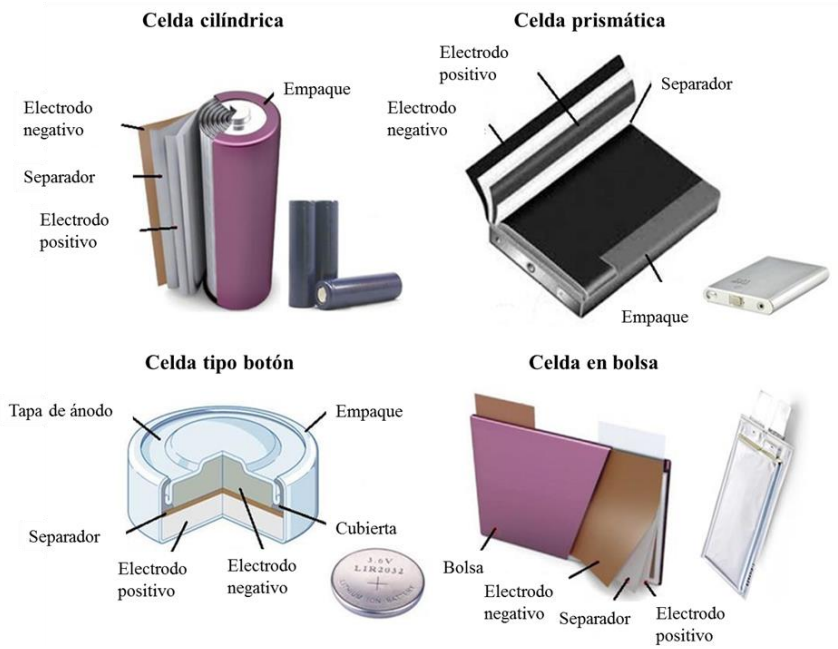


Figura 5. Tipos de empaque de baterías de ion-litio más comunes (Higashimoto K. Automotive lithium.ion batteries, 2011).

4.5 Electrolitos para LIBs

El electrolito debe ser un aislante de electrones para evitar que la celda de la batería se descargue automáticamente y al mismo tiempo debe ser un conductor iónico. También sirve como separador físico de los dos electrodos. Se clasifican en 3 distintos tipos electrolitos: electrolitos líquidos (electrolitos líquidos orgánicos), electrolitos sólidos (éstos se dividen en sólidos inorgánicos y en polímeros sólidos) y electrolitos de polímero de gel.

4.5.1 Electrolitos líquidos

Los electrolitos líquidos son los electrolitos más utilizados en las baterías de litio. Estos están conformados por una mezcla de disolventes orgánicos y sales de litio. También son conocidos como electrolitos líquidos orgánicos. Dado que el potencial del electrodo negativo de las baterías de iones litio es cercano al de Li metálico, éste es relativamente activo e inestable en soluciones acuosas, y existen problemas de seguridad tales como fugas, alta flamabilidad y baja estabilidad. Por lo tanto, se debe usar un disolvente orgánico aprótico no acuoso como portador de iones litio. Es por ello que es necesario desarrollar electrolito que presenten una alta conductividad iónica, buenas propiedades interfaciales y mecánicas, estabilidad térmica y

electroquímica, alta estabilidad entre los electrodos así como mayor seguridad.[8] Idealmente, los electrolitos líquidos para baterías de iones litio deben tener las siguientes características:

- Alta conductividad de iones litio; de entre 3×10^{-3} a 2×10^{-2} S/cm en un amplio intervalo de temperatura.
- Amplio intervalo electroquímico; voltaje estable hasta 4,5 V.
- Buena estabilidad química; reaccionar mínimamente con los materiales de la batería, tales como los electrodos positivos y negativos, separadores, etc.
- Intervalo de temperatura adecuado; de (-40°C a +70°C) para existir en estado líquido.
- Buena capacidad de solvatación para iones, fácil preparación y bajo costo.

Para la elección de los disolventes orgánicos se deben considerar los siguientes parámetros: la volatilidad, la toxicidad y las reacciones con otros materiales de la batería. Como la batería de iones litio produce un voltaje relativamente alto (generalmente 4 – 4,5V), el electrolito también debe tener una estabilidad de oxidación suficiente. Dos criterios importantes para la selección de disolventes son reducir el efecto del número de transferencia de iones litio causado por la polarización y mejorar la conductividad iónica del electrólito.

Los principales parámetros para la elección de las sales de litio son: la estabilidad térmica, estabilidad electroquímica, alta conductividad de los iones, bajo costo, facilidad de preparación y bajo impacto ambiental.[15] La mayoría de los electrolitos líquidos utilizados en las LIBs comerciales son disoluciones no acuosas, en las que se disuelve una sal de litio, como el hexofluorofosfato de litio ($LiPF_6$), en una mezcla de disolventes.[25]

4.5.2 Electrolitos sólidos

Los electrolitos sólidos se pueden clasificar principalmente en dos clases: electrolitos sólidos inorgánicos y electrolitos sólidos orgánicos o poliméricos:

a) Electrolitos sólidos inorgánicos

Actualmente se han encontrado muchos electrolitos sólidos con mayor conductividad iónica a temperatura ambiente y con alta estabilidad química, especialmente en los campos de aplicación de celdas de combustible y baterías. La conductividad iónica de los electrolitos sólidos inorgánicos (ISEs) es generalmente de 1 a 5 órdenes de magnitud más baja que la de

los electrolitos orgánicos (o electrolitos de polímeros sólidos), lo que hace imposible que la batería se descargue a grandes densidades de corriente, y limita la aplicación de baterías de iones litio de estado sólido. Los electrolitos inorgánicos se han utilizado hasta ahora sólo en baterías de película delgada y micro baterías cuya capacidad de velocidad no es alta.

La mayoría de los ISEs muestran una baja conductividad iónica a temperatura ambiente, y la conductividad iónica es muy sensible a la composición y estructura del sólido inorgánico. Las LIBs de estado sólido basados en ISEs enfrentan el problema de un rendimiento deficiente del ciclo, como resultado de una interfaz de electrolito/electrodo inestable durante el proceso de carga/descarga. Además, la alta rigidez de los ISEs conduce a una conformación deficiente, lo que limita sus aplicaciones en dispositivos flexibles.[8] Los materiales de ISEs ideales para baterías de iones litio deben cumplir las siguientes condiciones:

- Alta conductividad iónica, relativamente alta a temperatura ambiente, con una conducción electrónica lo más baja posible para evitar fugas de corriente.
- Buena estabilidad estructural de fase: la transición de fase no debe ocurrir durante el uso, y la recristalización debe evitarse para electrolitos sólidos vítreos.
- Se debe mantener una buena estabilidad química, especialmente durante el proceso de carga.
- Buena estabilidad electroquímica, por encima de 4,2 V.[15]

La mayoría de los ISEs no son adecuados para baterías de iones litio con alto voltaje de salida. Por ejemplo, la conductividad iónica de Li_3N es 10^{-3} S/cm, pero su potencial de descomposición es solo de 0.45 V, lo que limita el voltaje. Los electrolitos cerámicos inorgánicos, incluyendo nitruro de fósforo de Li, Li_3N, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, y $Li_{10}GeP_2S_{12}$ han sido ampliamente investigados y desarrollados en los últimos años. Este tipo de electrolitos compiten con las de los electrolitos líquidos en cuanto conductividad iónica a temperatura ambiente.[26]

b) Electrolitos de polímeros sólidos

Los electrolitos sólidos orgánicos también se llaman electrolitos de polímeros sólidos, se consideran en general como una clase de electrolitos que contienen materiales poliméricos y permiten el movimiento de iones. En los últimos años, los electrolitos de polímeros sólidos

(SPEs) han llamado considerablemente la atención para el desarrollo de las LIBs debido a sus excelentes propiedades mecánicas, seguridad y flexibilidad.

Asimismo, estos polímeros pueden almacenar (hospedar) a los iones litio. Los iones se pueden mover en el espacio provisto por el volumen libre del polímero y, por lo tanto, la conductividad iónica puede llevarse a cabo por encima de la temperatura de transición vítrea (Tg), la cual muestra un comportamiento de tipo líquido difusivo en el electrolito sólido.

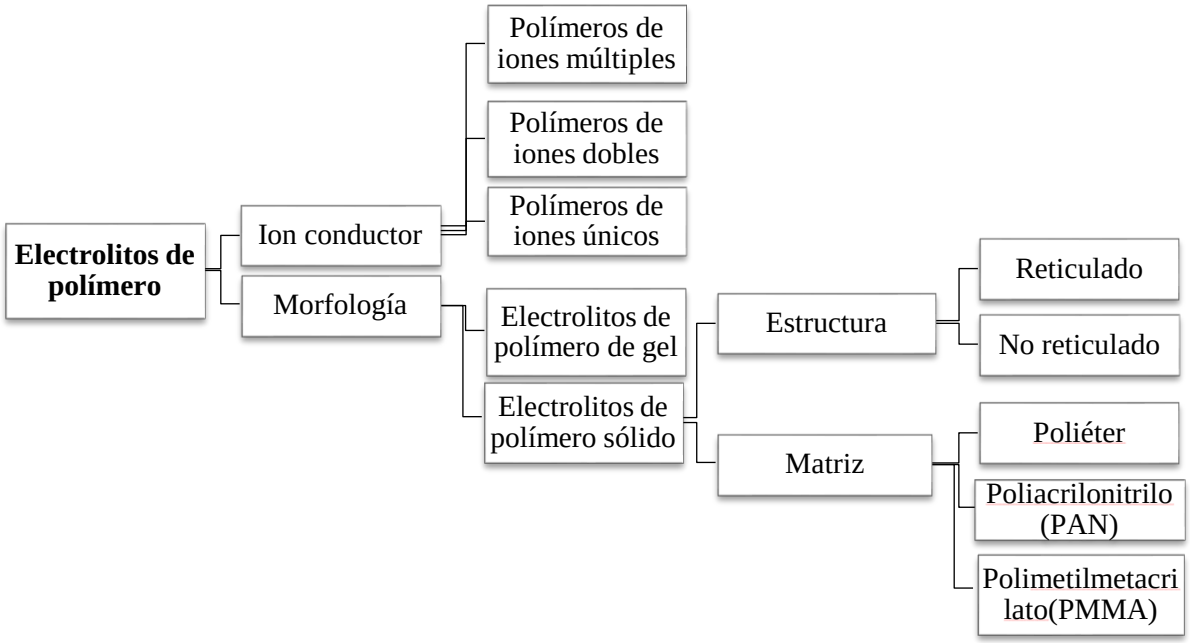
En la actualidad se ha logrado un gran progreso en la aplicación de electrolitos de polímeros sólidos. Éstos pueden reducir o inhibir el crecimiento de la dendrita en algunos casos, y este campo se ha desarrollado desde la comercialización de baterías de iones litio basadas en electrolitos líquidos. Las baterías que usan electrolitos de polímeros sólidos presentan varias ventajas sobre las que usan electrolitos líquidos:

- Evita la fuga de electrolito líquido.
- Pueden reducir las altas corrientes de fuga causadas por electrolitos líquidos orgánicos.
- Las baterías pequeñas se pueden fabricar fácilmente.
- Buena tolerancia al estrés/tensión durante los procesos de carga y descarga, debido a la flexibilidad de los electrolitos poliméricos.

Existe una gran variedad de electrolitos de poliméricos que pueden clasificarse según diferentes criterios, como se puede observar en la figura 6. Cuando se clasifican de acuerdo con el ion conductor, se puede distinguir entre electrolitos de polímeros de iones múltiples, de iones dobles y de ion único. La clasificación según la morfología del polímero distingue entre electrolitos de polímero de gel y electrolitos de polímero sólido. La diferencia entre los electrólitos de polímero de gel y los electrólitos de polímero sólido es principalmente que los primeros contienen plastificante líquido.

Los SPEs basados en PEO se han estudiado ampliamente como conductores iónicos de electrolitos poliméricos a pesar de que muestran baja conductividad iónica en el rango de 10^{-8} a 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente, lo cual no es adecuado en diversas aplicaciones. En 2014, un grupo de investigadores, prepararon un polímero compuesto de cadenas de PE semicristalinas rígidas, entrecruzadas covalentemente por segmentos de PEO utilizando una ruta de polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP). Las estructuras de SPEs

reticuladas proporcionaron una supresión precisa de la cristalinidad de PEO, los electrolitos poliméricos mostraron una alta conductividad iónica (>10^{-4} S/cm a 25°C) y una eliminación del crecimiento de dendritas. En general, hasta la fecha, las baterías de polímero de litio no han alcanzado la etapa de producción comercial a gran escala. El desafío y el problema crítico



con los SPEs es mejorar la conductividad iónica, los contactos interfaciales entre electrodos y electrolitos así como la estabilidad electroquímica.[8]

Figura 6. Clasificación de los electrolitos poliméricos (Wu Y.P. Lithium Ion Batteries: Practice and Applications, 2011).

4.5.3 Electrolitos de polímero de gel

Los electrolitos de polímero en gel (GPEs) representan un tipo intermedio entre electrolito líquido y sólido. En comparación con las propiedades de los electrolitos líquidos y los SPEs, los GPEs combinan las ventajas de un electrolito líquido (alta conductividad iónica) y de los SPEs (buenas propiedades mecánicas). Pero en general los electrolitos de polímero gel tienen bajas propiedades mecánicas. Por lo tanto, es importante mejorar las características interfaciales entre los electrodos y el GPE.[8]

Los electrolitos de polímero de gel deben cumplir los siguientes requisitos:

- Alta conductividad iónica en un amplio intervalo de temperatura, especialmente a bajas temperaturas, para que pueda reducir la resistencia interna.
- El coeficiente de transferencia de iones litio debe ser relativamente constante para eliminar la polarización de la concentración.
- Debe tener una conductividad electrónica despreciable para garantizar un aislamiento efectivo entre los electrodos.
- Debe tener una alta estabilidad química y electroquímica con respecto a los materiales del electrodo.
- La presión de vapor del disolvente orgánico en los electrolitos de polímero de gel debe ser lo más baja posible.
- Debe haber una buena adhesión entre el electrolito de polímero de gel y los materiales del electrodo.
- Todos los disolventes deben ser fijados o absorbidos en la matriz del polímero, y no debe haber disolventes orgánicos libres, para evitar fugas de líquidos.

Las conductividades iónicas logradas con electrolitos de polímeros sólidos, hasta ahora, se han mantenido por debajo de 10^{-3} S/cm, y por lo tanto aún no se pueden aplicar en baterías de iones litio comunes ni de gran escala. Por el contrario, los GPEs se pueden utilizar de forma segura en LIBs conectadas en serie. Debido a la buena termoplasticidad y la capacidad de moldeo de estos polímeros, éstas pueden fabricarse en diferentes formas, como planas, redondas o cuadradas, para una variedad de aplicaciones. Como se mencionó anteriormente, la matriz polimérica de los GPEs proporciona principalmente resistencia mecánica.

En la figura 7 se muestra una clasificación típica de electrolitos de polímeros en gel. Los que no están reticulados tienen una estabilidad mecánica muy alta y no se pueden aplicar en baterías de iones litio. Existen dos tipos que sí cuentan con reticulación, los físicos, donde el entrecruzamiento se forma debido a las interacciones moleculares. Cuando aumenta la temperatura, las interacciones pueden debilitarse, y luego la matriz polimérica se hincha, lo que provoca la precipitación de los plastificantes. Con los polímeros reticulados químicamente, la reticulación química no se ve afectada por la temperatura ni el tiempo, y la estabilidad térmica es muy buena.[28]

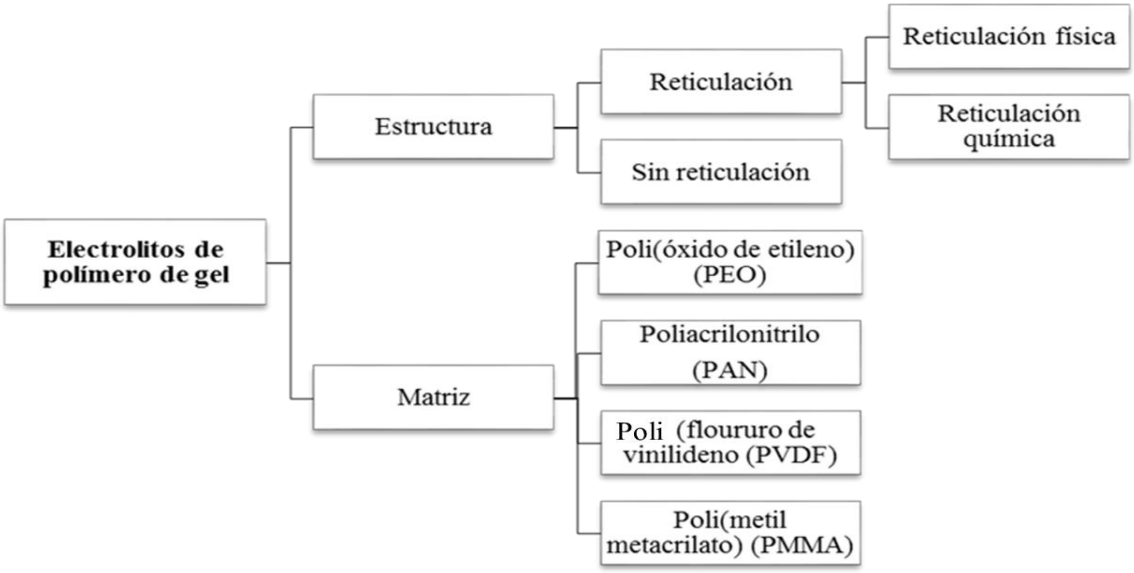


Figura 7. Clasificación de los electrolitos de polímero de gel (Wu Y.P. et al., Lithium Ion Batteries: Practice and Applications, Chemical Industry Press, Bejing, 2011).

4.6 Baterías de ion-Li en el sector automotriz

La producción de LIBs se está expandiendo rápidamente en el sector de transporte, así como en los dispositivos electrónicos y en los sistemas de almacenamiento de energía de red e industrial, figura 8.[36] Las industrias del transporte desempeñan un papel importante en la economía mundial y el desarrollo social. Desafortunadamente, también traen algunos efectos negativos, como el gran agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación ambiental. Actualmente, casi una cuarta parte de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) relacionadas con la energía en el mundo provienen de los vehículos de transporte. Para mitigar estos problemas, el desarrollo de energía ecológica y sustentable junto con los automóviles de combustible alternativo, en particular los que funcionan con baterías se han convertido en una alternativa prometedora en el sector automotriz.

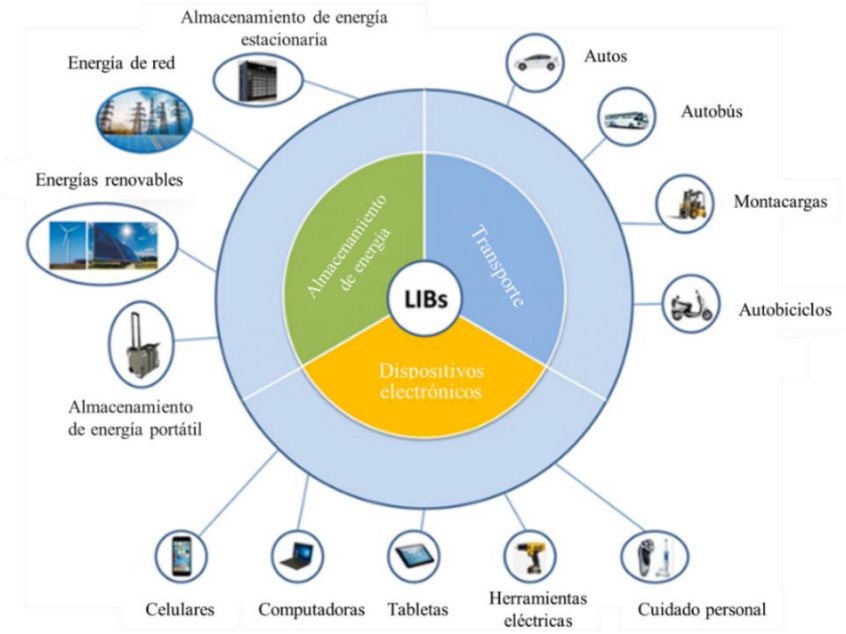


Figura 8. Aplicaciones de las LIBs por sector (Ding Y. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives, 2019).

Las baterías de iones litio (LIBs) son actualmente el dispositivo de almacenamiento de energía más adecuado para alimentar vehículos eléctricos (VE) debido a sus propiedades atractivas que incluyen alta eficiencia energética, falta de memoria, vida útil prolongada, alta densidad de energía y mayor potencia. Sin embrago, los VE modernos todavía sufren de barreras de rendimiento (tasa de carga, vida útil, etc.) y barreras tecnológicas (alto costo, seguridad, confiabilidad, etc.), lo que limita su adopción generalizada.

Los vehículos eléctricos de batería (BEV) fueron construidos por primera vez en Escocia por Robert Anderson en 1834, pero las baterías de esta nueva tecnología no eran recargables y por lo tanto no eran prácticas. No fue sino hasta, 1859, Gaston Plante inventó la batería de plomo-ácido recargable y a partir de principios del siglo XX, los BEV se convirtieron en el tipo de tecnología dominante de automóviles.

Con la invención de los vehículos a gasolina en 1910, los automóviles eléctricos fueron desplazados gradualmente del mercado debido a sus costos relativamente altos, alcance limitado (40 millas) y velocidad (45 millas por hora). Durante la década de 1970, los automóviles eléctricos se reactivaron nuevamente debido al agotamiento del petróleo y la

crisis energética de 1973. Durante las siguientes décadas, el mercado de VE estuvo cubierto por baterías de plomo-ácido (primera generación) desarrollas por General Motors (GM) con autonomía de 80–100 millas[37] y por baterías de Ni–MeH (segunda generación) con autonomía de 100-140 millas.[38] Sin embargo, debido a las bajas ventas y la limitada competitividad con los ICEV convencionales, GM finalmente canceló su programa de arrendamiento.

En 1991, con la comercialización exitosa de baterías recargables de iones litio, se redujo la producción de las convencionales de Ni-MeH y Ni-Cd. Las LIBs son la tecnología más adecuada para cumplir con los requisitos de los VE de próxima generación debido a su flexibilidad, mayor densidad de energía y potencia, menores costos, relativamente menor contaminación así como diseños más livianos.

4.6.1 Clasificación de tecnologías de LIBs en el sector automotriz

Existen diferentes tipos de VE, como por ejemplo los BEV utilizan motores eléctricos que funcionan con una batería que debe enchufarse a un cargador; los HEV utilizan un motor de combustión interna con motores eléctricos y una batería, pero no necesitan ser cargados; los PHEV son similares a los HEV, pero la batería se puede cargar cuando el vehículo no está en uso; y los vehículos eléctricos de pila de combustible (FCEV) utilizan un combustible, como el hidrógeno comprimido, para generar electricidad que luego alimenta los motores.[39]

Las LIBs comprenden una familia de compuestos químicos para baterías que utilizan diversas combinaciones de materiales de cátodos y ánodos. Cada combinación tiene distintas ventajas y desventajas en términos de densidad de energía, potencia, seguridad, costos y vida útil. Todos los compuestos químicos de las baterías de automóviles requieren sistemas elaborados de monitoreo, balanceo y enfriamiento para controlar la liberación química de energía, evitar pérdidas térmicas y garantizar la seguridad y una larga vida útil.

Actualmente, la tecnología de batería más utilizada para el sector electrónico de consumo es el óxido de litio y cobalto (LCO). Esta tecnología no es adecuada para aplicaciones automotrices debido a su inestabilidad, lo que conlleva riesgos de seguridad. Otras tecnologías como el óxido de litio y manganeso (LMO), óxido de aluminio cobalto níquel y litio (NCA), óxido de cobalto manganeso níquel y litio (NMC) y fosfato de hierro y litio (LFP), son utilizadas

especialmente en el sector automotriz, porque tienen recursos mucho más abundantes y costos más bajos en comparación con LCO.

En 2016, NMC y LFP representaron el 83% de la producción total para VE. Se espera que para 2025, las baterías de NMC aumenten su producción del 26% al 41% debido a su mayor densidad de energía que la LFP. La tecnología NCA es utilizada principalmente por Tesla, mientras que la mayoría de los otros fabricantes de automóviles utilizan LFP, NMC, LMO o NMC y LMO combinados. En la tabla 5 se muestran las diferentes tecnologías de baterías de litio con las diversas combinaciones entre los materiales de ánodos y cátodos que se utilizan en el sector automotriz.[36]

El modelo Tesla S, como se puede observar en la figura 9, incluye más de 7,000 baterías individuales, también llamadas como celdas, las cuales son similares en tamaño a las baterías AA usadas en los controles remotos de TV. Estas baterías individuales forman módulos con aproximadamente 444 baterías, y se necesitan de 16 de éstos para formar un paquete de batería.

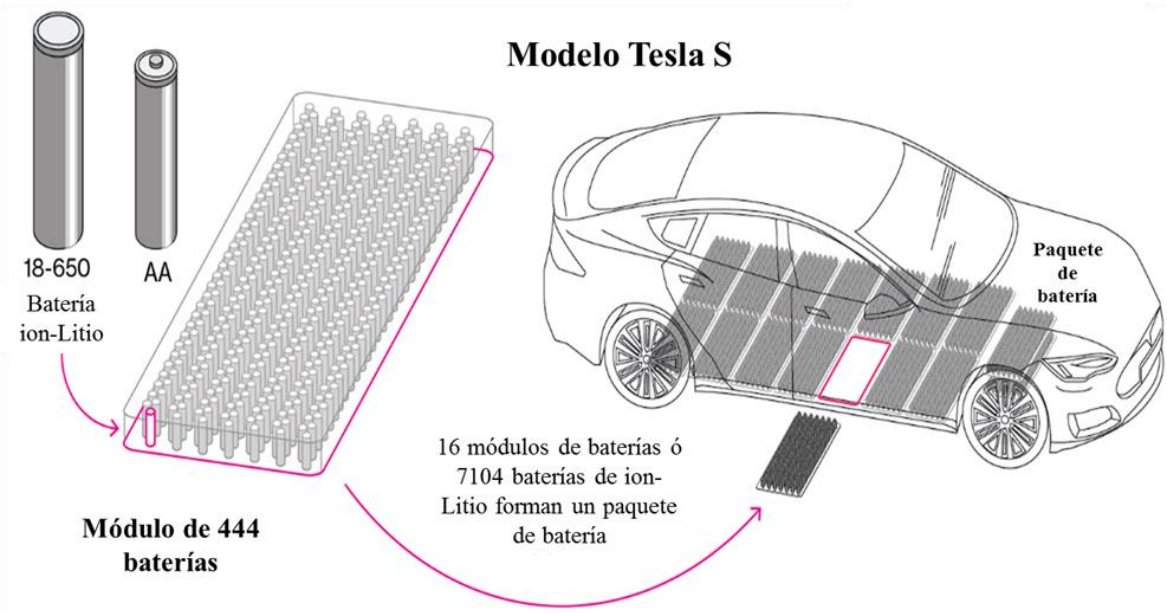


Figura 9. Esquema del modelo Tesla S (Tesla, Dundee Securities Corp.)

Tabla 5. Tecnologías de baterías de litio para el sector automotriz.

Tecnología	Combinación (ánodo/cátodo)	Celdas				Paquete de batería		Modelo de VE
		Productor	Tipo	Capacidad (Ah)	Densidad de energía (Wh/kg)	Energía (kWh)	Rango (km)	
LFP	LFP/C	A123	Bolsa	20	131	21	130	Chevrolet spark EV (2012)
NCA	NCA/C	Panasonic	Cilíndrica	3.2	236	60-100	330-500	Tesla S (2012)
	NCA/Si-C NCA/SiO-C	Panasonic	Cilíndrica	3.4	236	60-100	330-500	Tesla X (2012)
NMC	NMC/Si-C	Panasonic	Cilíndrica	4.75	260	75-100	350-500	Tesla 3 (2017)
	NMC/C	Panasonic/ Sanyo	Prismática	25	130	24	190	VW eGolf (2015)
	NMC/LTO	Toshiba	Prismática	20	89	20	130	Honda Fit EV (2013)
	NMC/C	Li-Tec	Bolsa	52	152	17	145	Smart Fortwo EV (2013)
	NMC/C	LG Chem	Bolsa	56	186	60	383	Chevrolet Bolt (2016)
	NMC/C	LG Chem	Bolsa	59	241	41	400	Renault Zoe (2017)
Mezclas de tecnologías	NMC-LMO/C	Samsung SDI	Prismática	63	172	24	140	Fiat 500e (2013)
	NMC-LMO/C	LG Chem	Bolsa	36	157	26	150	Renault Zoe (2012)
	LMO-NCA/C	AESC	Bolsa	40	167	30	172	Nissan Leaf (2015)

Nota: C: grafito; LTO: $Li_4Ti_5O_{12}$; Si: silicio; LFP: $LiFePO_4$; LMO: $LiMn_2O_4$; NCA: $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$; NMC: $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (Electrochemical Energy Reviews (2019).[36]

4.6.2 Proyecciones de las LIBs en el sector automotriz

El diagrama de la figura 10 muestra el posible inicio del desarrollo de la tecnología de baterías para automóviles con diferentes materiales. Se espera que el ion de litio siga siendo la tecnología de elección para la próxima década, pero se pretende que aproveche una serie de mejoras para aumentar el rendimiento de la batería. Estos nuevos tipos de materiales de baterías tendrán mayor energía, alta densidad, potencias elevadas y mejor seguridad. Se espera

también que otras opciones de tecnología como las baterías de Li-aire y Li-azufre, estén disponibles después de 2030. Estas tecnologías se consideran una tecnología mejorada de "próxima generación".

La nanotecnología en el uso de las baterías de litio, con escala atómica (10^{-9} m), ofrece un potencial significativo para mejorar los rendimientos. Los materiales nanométricos aumentan la seguridad, la conductividad eléctrica del ánodo y el cátodo (por ejemplo, CNT), así como la estabilidad térmica. El electrodo positivo y el negativo de tamaño nanométrico proporcionan mayor densidad de potencia y de energía, aumenta también la velocidad de carga de la batería.[7] Se espera que la nanotecnología mejore el rendimiento de las partes importantes de una batería de iones litio: cátodos, ánodos, electrolitos y separadores. Los principales desarrollos en tecnología que probablemente se implementarán en los próximos años incluyen:

- **Para el cátodo:** La reducción del contenido de cobalto, con el objetivo de reducir costos y aumentar la densidad de energía. Alrededor del 2025, las baterías tengan aún más bajo el contenido de cobalto, y por lo tanto mayor densidad de energía. Posteriormente los cátodos de metal de litio serán una vía prometedora en donde las baterías de ion de litio tendrán un rendimiento mejorado sin depender de cobalto.
- **Para el ánodo:** Una mejora adicional de la estructura de grafito, agregando silicio en pequeñas cantidades para aumentar la densidad de energía hasta en un 50%. También con la incorporación de nanotubos de carbono (CNT) que mejoran el rendimiento de potencia de las baterías de iones litio.
- **Para el electrolito:** El desarrollo de material de electrolito similar a un gel. En este periodo, los SPEs también podrían introducirse y mejorar aún más la densidad de energía y la seguridad de la batería.
- **Para el separador:** un nuevo tipo de separador cerámico de tamaño nanométrico mejora la seguridad de la batería debido a su robustez y estabilidad en altas temperaturas.[40]

Muchas otras mejoras en el rendimiento de la batería de iones litio se reportan continuamente en las universidades e instituciones de investigación de Estados Unidos de América. Estos avances significativos en nanomateriales acelerarán el desarrollo de la batería de iones litio, por ejemplo el equipo del Instituto de Tecnología de Georgia desarrolló nuevos materiales de

ánodo de nano-compuesto de silicio y carbono que demostraron cinco veces la capacidad de energía en comparación con uno de grafito convencional.[7] Otro ejemplo es de la Rice University, que desarrolló un material de cátodo de "cable coaxial", que es un material de óxido de cobalto (NCA) almacenado dentro de la CNT. El compuesto de CNT y NCA mejora significativamente el rendimiento de la batería.[41]

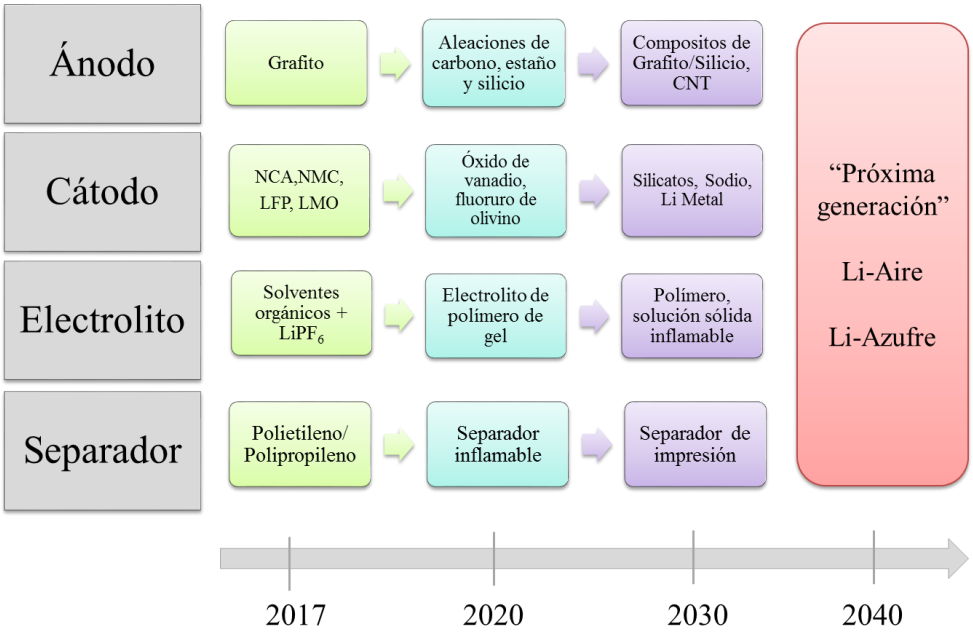


Figura 10. Proyecciones del desarrollo de las tecnologías de baterías (Análisis de IEA basado en Howell, 2016; Meeus, 2018; Nationale Plattform Elektromobilitat, 2016; NEDO, 2018; Pillot ,2017).

4.7 Proveedores y organizaciones globales dentro de la electrificación vehicular

Muchos países han brindado un fuerte apoyo en el desarrollo de automóviles eléctricos. Por ejemplo, la Unión Europea ha invertido colectivamente 43 mil millones de euros (incluidas las inversiones públicas y privadas) en investigación relacionada con VE. China está invirtiendo US $15 mil millones en la industria automotriz eléctrica. Además, en 2015, China se convirtió en el mercado de VE más grande del mundo.[42]

En cuanto a los aspectos de los fabricantes de automóviles, cada vez más compañías automotrices han dedicado mayores esfuerzos para desarrollar vehículos eléctricos.

Recientemente, tres importantes fabricantes alemanes (Volkswagen, Daimler y BMW Groups) comprometieron inversiones de más de 50 mil millones de euros para desarrollar automóviles eléctricos en 2017. Volkswagen Group ha declarado su intención de ser el mayor fabricante de vehículos eléctricos para el 2025, con el objetivo de superar a Renault-Nissan. Mercedes Benz, una división de Daimler, planea invertir 10 mil millones de euros en electrificación. Tesla está construyendo nuevas fábricas de baterías comercializadas como "Gigafactory" en Nevada, EE. UU., con el fin de mejorar el rendimiento de la producción de paquetes de baterías, así como una disminución en los costos, hasta del 30% al término del proyecto.

Durante los años comprendidos entre 2006 y 2016, la capacidad de las LIBs para el mercado automotriz incrementó de 11 a 78 GWh (Gigawatts hora). El crecimiento de la demanda global se ha duplicado aproximadamente cada 5 años, y se prevé que las capacidades de las LIBs en el mundo alcanzarán los 125 (2020), 220 (2025) y 390 GWh (2030). Según la investigación de Navigant, se espera que el mercado global de las LIBs para automóviles crezca de $ 7,8 mil millones en 2015 a $ 30,6 mil millones en 2024. El banco holandés ING pronosticó que todos los autos nuevos vendidos en Europa podrían ser eléctricos para 2035.[36]

La EVI se lanzó bajo la Energía Limpia Ministerial (CEM), que es un diálogo de alto nivel entre los ministros de energía de las principales economías del mundo y la Agencia Internacional de Energía (AIE) que es la coordinadora de EVI. Esta iniciativa facilita los intercambios entre los creadores de políticas que trabajan en gobiernos que están comprometidos a apoyar el desarrollo de los VE. Los gobiernos actualmente activos en la EVI son: Canadá, la República Popular de China ("China"), Finlandia, Francia, Alemania, India, Japón, México, Países Bajos, Noruega, Suecia, Reino Unido y Estados Unidos. Este grupo incluye los mercados de VE más grandes y de alto crecimiento en todo el mundo.[3]

La figura 11 representa los diez países líderes en ventas de VE que están dentro de la EVI. Este ranking se asemeja mucho a los diez principales países del mundo en términos de ventas; la única excepción es Corea (que no es miembro de EVI), que se encuentra en el top ten de los países con 14 780 ventas de autos eléctricos en 2017.

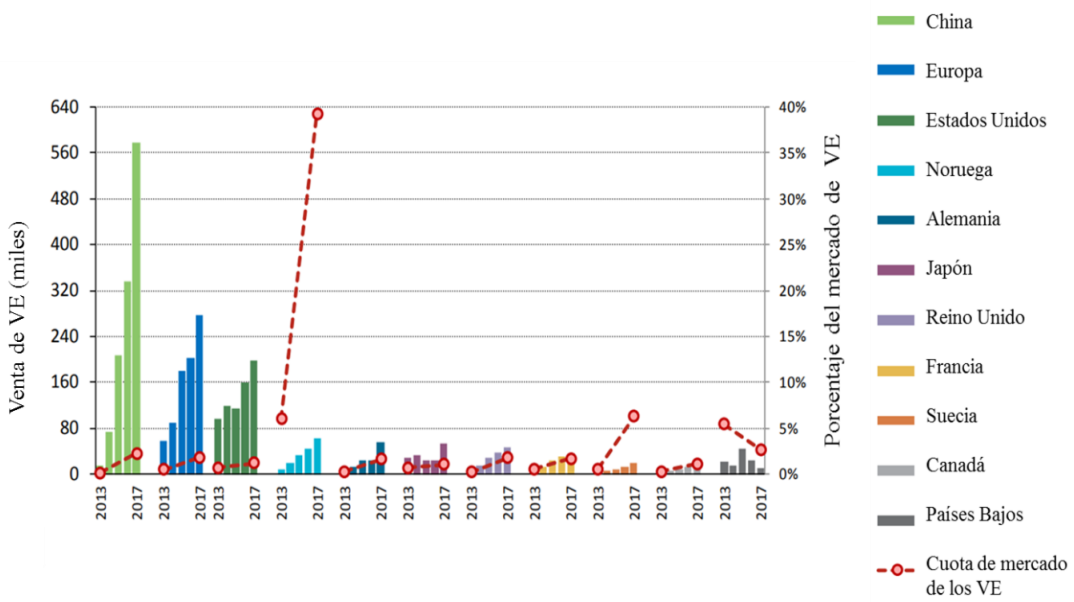
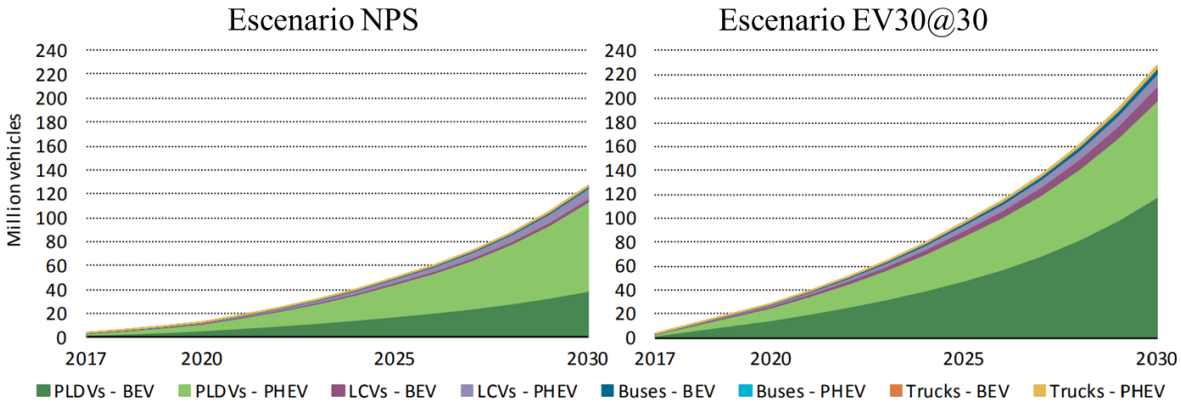


Figura 11. Ventas de autos eléctricos de los 10 países líderes en ventas de VE entre 2013-2017 (IEA analysis based on country submissions, complemented by ACEA, 2018 and EAFO, 2018a).

China representa la mitad del mercado mundial de autos eléctricos y en 2017 se vendieron cerca de 580 000 automóviles, un 72% más que el año anterior. Noruega tiene un 39% de las ventas de autos nuevos eléctricos, seis veces más alto que en Suecia, que tiene el tercer mercado más alto a nivel mundial (6%).[43] El mayor crecimiento de ventas en 2017 fue en Alemania y Japón, donde aumentaron más del doble con respecto a los niveles del 2016. A pesar de que los Países Bajos tienen la segunda participación más alta del mundo en automóviles eléctricos, es el único país miembro de EVI donde el volumen de ventas anual y la participación de mercado disminuyeron de 2013 a 2017.[39]

La EVI planteó enfoques de dos escenarios distintos de vehículos eléctricos para el 2030.[44] El Nuevo Escenario de Políticas (NPS) es el escenario central de la Perspectiva Mundial de la Energía de la AIE. Este escenario proyecta ventas globales de vehículos eléctricos de 13 millones de vehículos para 2020 (hasta 3.7 millones en 2017) y casi 130 millones de vehículos para 2030 (excluyendo vehículos de dos y tres ruedas), como se puede observar en la figura 12. Las ventas de vehículos eléctricos en 2020 serían de aproximadamente 4 millones (frente a 1,4 millones en 2017) y se expandirían a 21,5 millones para 2030. Esto corresponde a un crecimiento promedio anual de ventas del 24% durante el período.

El Escenario EV30@30, es una campaña que fue lanzada por CEM en junio del 2017 con el objetivo de acelerar el despliegue de vehículos eléctricos, al menos el 30% de las ventas en el 2030. La campaña asciende actualmente a 11 países miembros y 29 de apoyo, apoya el mercado de automóviles eléctricos, camionetas comerciales ligeras, autobuses y camiones (incluidos los tipos de batería, híbridos enchufables y vehículos de celda de combustible).[45] Este escenario proyecta ventas globales de 228 millones de VE (excluyendo vehículos de dos y tres ruedas). Esto es aproximadamente 100 millones más en 2030 que en el NPS, figura 12. Alcanzar estos niveles requiere una rápida ampliación y expansión geográfica de los compromisos de políticas, comenzando tan pronto como sea posible.



Nota: PLDVs = Vehículos ligeros para pasajeros; LCVs = Vehículos comerciales ligeros; BEVs = Vehículos eléctricos con batería; PHEV = Vehículo eléctrico híbrido enchufable.

Figura 12. Perspectivas de los escenarios NPS y EV30@30 (IEA analysis developed with the IEA Mobility Model, 2018).

4.8 Desarrollo y comercialización de VE en México

De acuerdo con la Organización Internacional de Constructores de Automóviles (OICA), México es el séptimo productor de autos del mundo, aunque generalmente éstos pertenecen a marcas alemanas, norteamericanas y japonesas. No existen marcas nacionales que compitan con la producción en serie de los fabricantes extranjeros, aunque sí hay intentos mexicanos de incursión en el mercado automotriz.

En la ley General sobre el Cambio Climático de 2012, México estableció un marco con el objetivo de regular las emisiones de GEI para contribuir a la estabilización de su concentración en la atmósfera a niveles que eviten consecuencias negativas en el sistema

climático. En 2016, México se comprometió a cumplir los objetivos del Acuerdo en París, prometiendo una reducción del 22% de sus emisiones de gases de efecto invernadero para 2030. En 2015 México aprobó su Ley de Transición de Energía, con el objetivo de promover la transformación hacia una energía sustentable y económica. Con la incorporación de un sistema, capaz de mantener la competitividad de la economía mexicana.

La Estrategia Nacional para la Transición de la Energía para promover el uso de tecnologías y combustibles más limpios, define las principales políticas y áreas de acción que configuran un sistema de energía limpia para México.[45] En el transporte, esta estrategia prevé:

- La adopción de políticas regulatorias que promuevan el uso de tecnologías eficientes, incluidos los VE.
- Medidas que aceleran la reposición de vehículos en la flota mexicana.
- La definición de una hoja de ruta para la sustitución de combustibles fósiles por energía limpia en las ciudades.
- Programas para adoptar vehículos eficientes, incluidos los VE, en las flotas de transporte público.
- El desarrollo de normas para el despliegue de infraestructura de carga.

Las acciones recientes dirigidas a estimular la aceptación de VE incluyen la adopción de exenciones de impuestos para automóviles eléctricos y el apoyo al despliegue de infraestructura de carga a través del Fondo de Transición de Energía.

Con base en la información publicada por el INEGI, en la Ciudad de México el 7 de mayo del 2019, la Asociación Mexicana de la Industria Automotriz (AMIA) dio a conocer el reporte de venta total de vehículos híbridos y eléctricos por entidad federativa, y los porcentajes de las entidades con mayores ventas comprendidas entre 2018 y 2019. Estos datos se muestran en el esquema de la figura 13. Durante febrero del 2019 la venta de vehículos híbridos y eléctricos fue de 1,455 unidades, 11.2% por encima de lo registrado en el segundo mes del 2018.Estuvieron compuestas por 30 eléctricos, 155 híbridos conectables y 1,270 vehículos híbridos. Entre enero y febrero del 2019 se comercializaron 3,383 vehículos con estos tipos de tecnologías.[47]

La AMIA manifestó en el comunicado del 17 de mayo del 2019, su compromiso con el cuidado del medioambiente y a cumplir las disposiciones legales y normativas, esto con la finalidad de mejorar la calidad del aire de la Ciudad de México y de las demás entidades federativas de México. Esto debido a la contingencia ambiental reciente que se presentó en la Ciudad de México, donde se agudizó la concentración de contaminantes (partículas y precursores de ozono). Uno de los temas que la AMIA destacó para alcanzar este objetivo fue acelerar la introducción de las nuevas tecnologías como vehículos híbridos y eléctricos. Y para esto es necesario resolver la carencia de infraestructura de puntos de recarga, así como establecer un esquema para otorgar incentivos económicos a los consumidores.[48]

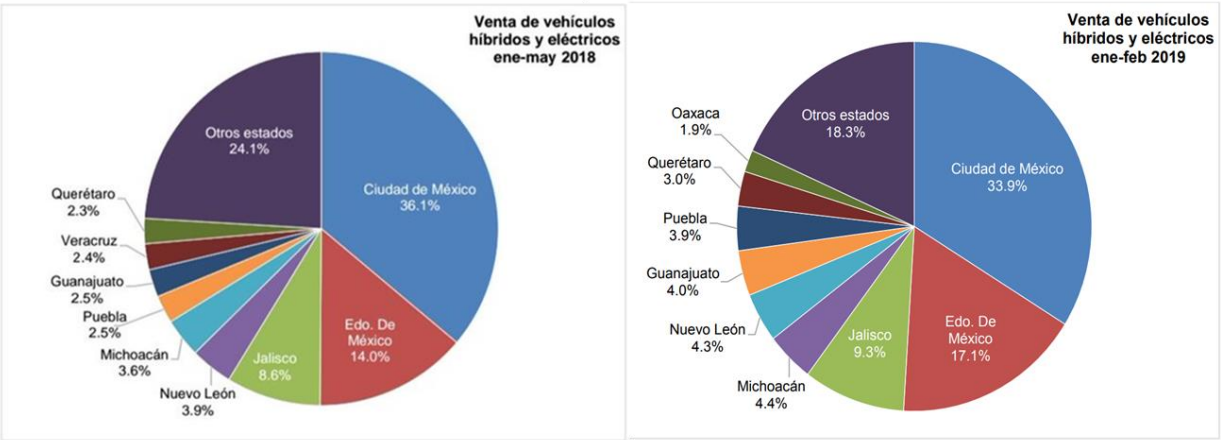


Figura 13. Esquema de la venta de vehículos híbridos y eléctricos en México enero-mayo 2018 vs enero-febrero 2019 (INEGI – Registro administrativo de la industria automotriz de vehículos ligeros).

5.4 Limitaciones actuales de LIBs para su implementación en la electrificación vehicular

El progreso realizado en los últimos años para mejorar el rendimiento de las LIBs ha permitido la implementación de baterías de ion litio dentro del sector automotriz. Las principales limitantes que enfrentan las LIBs para la electrificación vehicular en la actualidad son:

- **Densidad de energía baja**

Para el 2030, se espera que los VE tengan capacidades de batería de 68 GWh en 2017 a 775 GWh en 2030 y con intervalos más largos, de entre 350 a 400 km. La capacidad promedio

actual de la batería para LDVs oscila entre 20 kWh en China y 60 kWh en los Estados Unidos, por lo que se espera un aumento en la capacidad promedio de la batería por automóvil, así como la capacidad promedio de la batería de los PHVE se estabilice en alrededor de 15kWh.[39]

- **Baja seguridad**

La baja seguridad de las baterías se debe principalmente a la formación de dendritas entre los electrodos, que ocasionan explosiones. Para aumentar la seguridad en las LIBs se han propuesto los siguientes temas de investigación:[49]

- Baterías acuosas de mayor densidad de energía específica, por ejemplo, hidruros metálicos de alta capacidad con óxido de níquel o cátodos de aire.
- Baterías de flujo de combustible líquido con altas energías específicas.
- Baterías de estado sólido con (a) electrolitos de alta conductividad; (b) interfaces redox de electrodo/electrolito compatibles; (c) materiales de electrodos con pequeño o nulo volumen de cambio durante la operación; y (d) nuevas técnicas de procesamiento que generan estructuras compuestas de electrodo/electrolito.
- Diseños multifuncionales de baterías que buscan sinergia entre las propiedades mecánicas de los materiales y de las de almacenamiento de energía.

- **Altos costos**

Las baterías son actualmente la razón principal de los altos costos iniciales de los VE en comparación con las tecnologías existentes. Del 2010 al 2016, el precio de las LIBs disminuyó casi el 20% por año. Para que los VE puedan competir en el mercado de los ICEV, los costos de los paquetes de baterías deben caer por debajo de $125 kWh, que es un objetivo establecido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US DOE) para el año 2022.[36] Además del aumento del volumen de producción, la optimización de la fabricación de celdas es otra solución para disminuir los altos costos de baterías, reduciendo precios por manufactura y mejorando la eficiencia en el ensamble del paquete.

Los costos de las baterías para VE, en general, consisten en las celdas, módulos y paquetes (incluidos los sistemas de administración, sensores, sistemas de refrigeración). En cuanto a los costos de las celdas, las materias primas representan entre el 50% y el 70% de los totales,

mientras que los materiales de los cátodos sólo el 22%. Por lo tanto, reducir los precios de las materias primas sería muy favorable para la reducción de los costos de las baterías en el futuro.[49] Se espera que los fabricantes de automóviles tratarán de reducir los costos de las baterías con varias soluciones favorables como:

- Desarrollar materiales de baterías de bajo costo
- Aumentar el volumen de producción
- Disminuir los costos de fabricación
- Optimizar el diseño de la celda

➢ **Escases de materiales**

Por el aumento en el sector automotriz de VE así como de las LIBs, afectará directamente en una alta producción de materias primas. Los materiales principales que están sujetos a un aumento de la demanda incluyen níquel, cobalto y litio. El mayor uso actual del litio es para baterías, que representan el 39% del mercado mundial (cerámica/vidrio: 24%; lubricantes: 12%, médicos: 5%, otros: 20%) en 2015. En 2025, se espera que el mercado de baterías demande casi el doble que el mercado de litio en 2015, lo que representa el 70% del mercado mundial de litio, incluido el 38% para aplicaciones automotrices.[50]

Además del litio, el cobalto también es un elemento crítico en los materiales de cátodos porque permite una mayor densidad de energía y estabilidad estructural, pero también presenta algunos inconvenientes, como la toxicidad, el alto precio y la producción limitada. En general, el cobalto se ha utilizado en muchas áreas industriales como baterías, superaleaciones, catalizadores y magnetismo. Entre ellos, la industria de las baterías representó el 50% del total de la aplicación industrial de cobalto. Otra alternativa son las baterías de iones de sodio, que es una solución para disminuir el gran consumo de las materias primas como Li y Co.[51]

5. Estado del arte

5.1 ¿Qué son los polielectrolitos?

Un electrolito de polímero tiene unidades repetitivas que llevan grupos funcionales ionizables, los cuales se pueden disociar en disoluciones acuosas (agua), haciendo que los polímeros se carguen. Las propiedades de los polielectrolitos son similares tanto a los electrolitos (sales) como a los polímeros (compuestos de alto peso molecular), y en ocasiones se denominan poli-sales. Al igual que las sales, sus soluciones son eléctricamente conductoras, y así como los polímeros, sus soluciones suelen ser viscosas.

Los polielectrolitos son macromoléculas que, cuando se disuelven en un disolvente polar, tienen un número grande de grupos cargados enlazados covalentemente a ellos. Los electrolitos de polímero homogéneos tienen un sólo tipo de grupo cargado. Si se producen grupos tanto negativos (aniónicos) como positivos (catiónicos), se refiere a una molécula "polianfolita". Las propiedades características de los polielectrolitos, en comparación con los polímeros sin carga, son su excelente solubilidad en agua, su tendencia a hincharse y su capacidad para interactuar fuertemente con superficies y macromoléculas con carga opuesta. Debido a estas características, se utilizan ampliamente en reología como modificadores de superficie. Estas propiedades están íntimamente relacionadas con las fuertes interacciones electrostáticas de las disoluciones de los polielectrolitos, por lo tanto, son sensibles tanto al pH como a la cantidad y tipo de electrolitos presentes.[29]

Las propiedades físicas de las soluciones de polímeros son significativamente diferentes de los electrolitos de bajo peso molecular. La razón principal de esta diferencia es la gran proporción de volumen molar de soluto a disolvente junto con el gran número de segmentos consecutivos que constituyen cada molécula única de las cadenas de polímero.

El electrolito es muy importante para preparar LIBs de larga vida útil y alto rendimiento, no sólo debe proporcionar una conducción iónica adecuada, sino que también debe mantener una buena estabilidad química y compatibilidad con los materiales de los electrodos. Existen varios tipos de electrolitos sólidos basados en polímeros para baterías de ion litio incluyendo el óxido de polietileno (PEO), el poliacrilonitrilo (PAN), el metacrilato de polimetilo (PMMA), el cloruro de polivinilo (PVC) y el fluoruro de polivinilideno (PVDF). Entre ellos,

el polímero a base de PEO ha atraído un gran interés debido a su estructura flexible y su buena estabilidad interfacial con los electrodos de litio.[31]

5.2 Polielectrolitos a base de poli(óxido de etileno) (PEO)

El poli(óxido de etileno) (PEO) es un compuesto de poliéter con una estructura química de $H–(O–CH_2– CH_2)_n–OH$. El PEO también se conoce como polietilenglicol (PEG), dependiendo del peso molecular de PEO. En base al grupo terminal que tenga el PEG, ya sea un hidroxilo terminal -(OH), un metil $-(CH)_3$ o dos metilos en los extremos de la cadena, se conocen con el nombre de PEG/PEO, PEGME y PEGDME, respectivamente (figura 14). Normalmente, el PEO es un polímero con un peso molecular superior a 20 000 g/mol, y PEG se refiere al oligómero de óxido de etileno o el polímero con un peso molecular inferior a 20 000 g/mol. El PEO se prepara a menudo mediante la polimerización de óxido de etileno con apertura de anillo catiónica o aniónica, según el tipo de catalizador. PEO es un producto disponible comercialmente con muchas aplicaciones desde la fabricación industrial hasta la medicina. El PEO tiene una baja toxicidad y, por lo tanto, se utiliza en una variedad de productos médicos, químicos, biológicos, comerciales e industriales.[8]

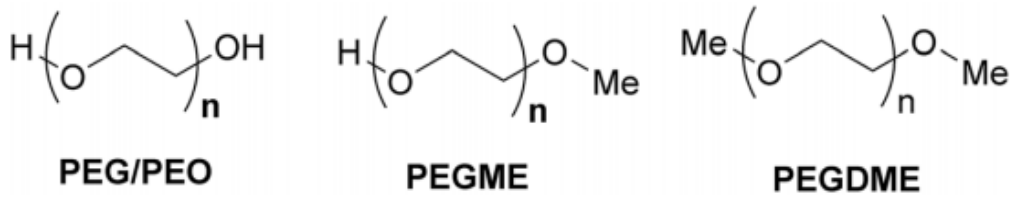


Figura 14. Estructuras de diferentes tipos de PEO lineal (Zue. Z, Xie. X. Poly(ethylene oxide) based electrolytes for lithium-ion batteries, 2015).

5.3 Propiedades físicas y químicas del PEO

El PEO puede formar complejos con sales de litio (Li^+) para formar electrolitos poliméricos. Sus unidades de óxido de etileno (EO) tienen un alto número de donantes para Li^+ y una gran flexibilidad de cadena, que son importantes para promover el transporte de iones. Además, el PEO tiene alta constante dieléctrica y gran capacidad de solvatación de Li^+. Sin embargo, el

poli(óxido de etileno) es un polímero semicristalino, y sólo la fase amorfa con segmentos de cadena activada, estando por encima de Tg, ayuda al transporte de iones.[8]

Se considera que la cristalización de PEO es perjudicial para el transporte de iones debido a la ralentización en la dinámica de la cadena del polímero, es decir, el movimiento de las cadenas poliméricas es lento debido a la estructura cristalina. Por lo tanto, el criterio de diseño para electrolitos eficientes basados en PEO es básicamente la disminución de la cristalinidad de PEO, aumentando el porcentaje de fase amorfa de PEO para el transporte de iones. Diversas estrategias se han tomado en cuenta para la disminución de la fase cristalina del PEO tales como:

- Adición de un plastificante o nano-rellenos
- Mezclas de polímeros
- Injertar oligómeros de PEO cortos en las cadenas principales de polímeros
- Reticulación de polímeros basados en PEO
- Diseño de un copolímero de bloque (BCP) con un bloque de PEO, de poliestireno (PS) y de polietileno (PE)

5.4 Estrategias para mejorar la conductividad iónica en PEO

En varios estudios la conductividad iónica de los electrolitos de PEO-LiX alcanzó valores (10^{-4} S/cm) sólo a temperaturas de 60–80°C.[8] A continuación, se presentan algunos de los agentes que se han utilizado para aumentar la conductividad iónica en los sistemas de PEO, así como diversos ejemplos de modificaciones que se han realizado en los últimos años para la obtención de PE a base de poli(óxido de etileno) con mayores potenciales.

5.4.1 Sal en el polímero

Un electrolito de polímero suele estar compuesto por dos componentes que afectan la conductividad iónica, la matriz de polímero y la sal de litio. El requisito más importante para la elección de las sales de litio es su solubilidad en la matriz polimérica. En general, cuanto más voluminoso sea el anión de la sal de litio, mayor será la conductividad iónica. Por lo cual se prefiere un anión con una carga negativa bien deslocalizada y con baja basicidad para mejorar la conductividad iónica.

Como se ha mencionado, la movilidad iónica se produce predominantemente en la fase amorfa del PEO. Los aniones más grandes pueden disociarse fácilmente en la matriz y desencadenar los cationes de litio libres, lo que resulta en el aumento de la conductividad iónica. Se sabe que la adición de una sal de Li reduce la cristalinidad del PEO, pero aumenta significativamente la temperatura de transición vítrea, lo que reduce la movilidad de los segmentos de EO.

Las sales de litio más utilizadas para electrolitos basados en PEO son: el perclorato de litio ($LiClO_4$), el hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$), el hexafluoarsenato de litio ($LiAsF_6$) y el tetrafluoroborato de litio ($LiBF_4$). El $LiClO_4$ tiene buena conductividad y estabilidad electroquímica. Comparado con $LiBF_4$, el $LiClO_4$ tiene una fuerte capacidad de oxidación, lo que resulta en su uso inseguro en LIBs. El $LiPF_6$ puede descomponerse fácilmente en presencia de humedad y reaccionar con electrolitos a temperaturas elevadas, lo que da lugar a la formación de HF, aunque tiene una alta conductividad iónica.[8] Los complejos de PEO-LiX están por debajo de 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente. Algunas sales de litio se presentan en la tabla 6, con las conductividades encontradas para cada una y las temperaturas a las que funcionan.

La cantidad de sales de litio agregadas en la matriz del polímero también afecta la conductividad iónica. En principio, cuanto mayor sea el número de cationes libres, mayor será ésta. Sin embargo, el rendimiento de movimiento de un segmento de polímero se restringe cuando aumenta la cantidad de sal de litio, como resultado de la coordinación entre los átomos de ion litio y oxígeno en la cadena de PEO, disminuyendo por lo tanto la conductividad iónica.

Tabla 6. Conductividades de sales de litio seleccionadas.

Sal de litio	Conductividad (S/cm)	Temperatura
LiSA (sales de litio superácidas) Base del tipo $C_nF_{2n+1}SO_3Li$, n=4, 8 y 10	$\sim 10^{-6}$	30°C
LiTFSI (litio-bis(trifluorometanosulfonimida))	10^{-5}	30°C
LiCTFSI (1,2,3-ditiazolidina-4,4,5,5-tetra-fluoro-1,1,3,3-tetraóxido)	0.8×10^{-3}	30°C
LiBOB (litio-bis(oxalato)borato)	10^{-4}	40°C
LiTDI (litio-4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol)	$10^{-3} – 10^{-4}$	30°C

(Xue Z, Xie X., 2015).

5.4.2 Plastificantes

Un enfoque para aumentar la conductividad iónica a temperatura ambiente es agregar un plastificante. La plastificación es una de las formas tradicionales de reducir la cristalinidad y aumentar el contenido de fase amorfa de los electrolitos PEO-LiX. La manera más común para bajar la temperatura operativa de las LIBs es agregar plastificantes líquidos, como los disolventes orgánicos apróticos y PEO de bajo peso molecular a la matriz PEO-LiX.

En un ejemplo se añadió PEG de bajo peso molecular como plastificante al sistema PEO, y dio un gran aumento de la conductividad debido a la capacidad de disminuir la cristalinidad y aumentar la movilidad de los iones en el electrolito. La conductividad iónica aumentó de $3x10^{-7}$ a 10^{-4} S/cm a 40°C con la adición de una cantidad adecuada de PEG. Desafortunadamente, el grupo terminal hidroxilo de este plastificante puede reaccionar con el metal de litio, lo que resulta en la inadaptabilidad para las baterías. Cambiando la terminación del grupo hidroxilo por un grupo metilo se encontró un aumento en la conductividad. Se utilizó poli(etilenglicol)dimetiléter (PEGDME) como plastificante a temperatura ambiente, a un electrolito de PEO-LiTFSI y la conductividad alcanzada fue de $1.3x10^{-4}$ – $3.8x10^{-4}$ S/cm.[8]

Agregar plastificantes a los sistemas de PEO es una buena opción para el aumento de la conductividad, sin embargo, la adición de un plastificante líquido da como resultado la pérdida de propiedades mecánicas y también la pérdida de compatibilidad con el electrodo de litio. Las propiedades mecánicas pobres y las propiedades de contacto interfacial pobres causan serios problemas en términos de seguridad y ciclabilidad de la batería. Por lo tanto, los plastificantes líquidos agregados a los electrolitos basados en PEO no son adecuados para la aplicación en la práctica.

5.4.3 Mezcla de electrolitos

Otra forma de aumentar el porcentaje de la fase amorfa de PEO es mezclarlo con otros polímeros. Las mezclas se consideran un método importante porque al combinar las propiedades beneficiosas de dos o más polímeros, los electrolitos combinados pueden producir mejores conductividades iónicas, mayores propiedades mecánicas, mayor rendimiento electroquímico y mejor estabilidad de ciclos. Las principales ventajas de los electrolitos poliméricos sintetizados mediante el método de mezcla son la simplicidad de la

preparación y el fácil control de las propiedades físicas. En 1983, Tsuchida realizó un electrolito de polímero sólido en una matriz inter-macromolecular de tipo enlace de hidrógeno de PEO/poli(ácido metacrílico) (PMAA). La conductividad iónica aumentó con el incremento del contenido de PEO con un peso molecular promedio de 400.[8]

5.4.4 Electrolito de polímero compuesto

Como se ha mencionado con anterioridad, tanto los SPEs como los GPEs no son los electrolitos adecuados para la aplicación en las LIBs, debido a la baja conductividad iónica de los SPEs y las bajas propiedades mecánicas de los GPEs. Es por ello que se ha investigado para explorar y resolver estos problemas prácticos que existen en las LIBs. Entre algunas soluciones, la preparación de un compuesto que se compone particularmente de un relleno y una matriz proporciona una solución ante esta problemática. En estos electrolitos de polímeros compuestos (CPEs), cada componente conserva sus propiedades, las cuales están asociadas con las interacciones entre el relleno y la matriz.

En 1982, Weston y Steele informaron por primera vez un CPEs basado en PEO. Las propiedades mecánicas y la conductividad iónica de $(PEO)_8LiClO_4$ se mejoraron significativamente al doparse con un ácido inerte (α-alúmina, α-Al_2O_3), obteniendo una conductividad iónica de $6.3x10^{-5}$ S/cm.[32] Las partículas inorgánicas pueden compensar el deterioro de las propiedades mecánicas que resulta de la baja cristalinidad. Lo más importante es que estas partículas pueden formar una vía en la interfaz para el transporte de iones, lo que resulta en la mejora de la conductividad iónica.

El tamaño y el área superficial específica de rellenos también juegan un papel importante en la mejora de la conductividad iónica de los CPEs basados en PEO. Esta mejora se incrementa al aumentar el área superficial específica del relleno. La introducción de nanopartículas puede aumentar las propiedades mecánicas. Algunos grupos de investigación han indicado estos hechos en los electrolitos basados en PEO con rellenos agregados. Un ejemplo de ello fue con el aumento significativo tanto del módulo de Young como en la tensión para el sistema PEO-$LiClO_4$ reforzado con nanopartículas de Al_2O_3 o TiO_2. Se obtuvo una excelente conductividad de $2x10^{-3}$ S/cm a 90°C con PEO reforzado con Al_2O_3.[8]

Polielectrolitos híbridos

Los electrolitos de polímeros híbridos (HPEs) que contienen nanopartículas mediante injertos de nano-rellenos, como partículas de cerámica o modificadas en la superficie, han sido considerados como CPEs. Estos electrolitos son candidatos prometedores para mejorar la conductividad iónica, ya que las nanopartículas pueden proporcionar nuevas vías para la migración de iones litio. Además, podrían actuar como una capa protectora contra las reacciones laterales interfaciales para mejorar la compatibilidad entre los electrodos y los materiales electrolíticos. Entre ellos, el silsesquioxano polihédrico oligomérico (POSS), ha atraído un interés significativo como nano-relleno eficaz para mejorar la conductividad de los iones debido a su estructura única de múltiples cadenas y su estructura híbrida orgánica/inorgánica altamente ordenada a nanoescala.

Varios estudios han demostrado que los HPEs basados en POSS exhiben una alta conductividad iónica, mayor estabilidad térmica y dimensional, así como gran compatibilidad interfacial, lo que demuestra la aplicación potencial en LIBs. Por ejemplo, Kwon et al, (2014). prepararon polielectrolitos híbridos de red orgánicos/inorgánicos (HIPEs) basados en poli(carbonato de óxido de etileno-co-etileno) (PEOEC) y POSS para aplicaciones de baterías de litio de estado sólido.[33] También se han reportado polielectrolitos de HPEs con POSS sintetizados mediante reacción de polimerización por radicales libres, donde se utilizó octavinil octasilsesquioxano (OV-POSS) con ocho grupos funcionales para proporcionar sitios de reticulación en el polímero y una buena resistencia mecánica para separar el cátodo del ánodo. El HPE presentó buena conductividad iónica de 1.39×10^{-3} S/cm a 80°C.[34]

Es difícil para los electrolitos de un solo polímero cumplir con todos los requisitos, y la mayoría posee una conductividad iónica baja (10^{-5} – 10^{-7} S/cm a temperatura ambiente) y baja estabilidad. Un método eficaz para mejorar el rendimiento integral de los electrolitos poliméricos es combinarlos con otros componentes adecuados para aprovechar las propiedades en la construcción de HPEs. Teniendo entonces diferentes combinaciones, como por ejemplo electrolitos híbridos de polímero/líquido, polímero/polímero y compuestos polímero/inorgánico.[26]

5.4.5 Copolímeros en bloque

Los copolímeros en bloque (BCPs) son materiales poliméricos con alta capacidad para autoensamblarse en estructuras supramoleculares ordenadas. Los BCPs se han investigado como una matriz para SPEs. Los BCPs basados en PEO consisten en dos bloques que incluyen la parte de PEO lineal o PEO injertado. Dado que el PEO lineal es un polímero cristalino, no se puede esperar una conducción iónica rápida a temperatura ambiente, por lo tanto, en los BCPs basados en PEO, ésta se logra por encima de la Tm de PEO. La conducción en los BCPs es proporcionada por un bloque que contiene EO, mientras que un bloque no conductor imparte las propiedades mecánicas deseadas.

Un ejemplo de BCPs para obtener conductividades iónicas mayores es el poli(dimetil siloxano-co-etileno óxido) (PDMS-PEO), que fue incorporado con varias concentraciones de sal de $LiClO_4$. El electrolito (PDMS-PEO)-$LiClO_4$ mostró una conductividad iónica máxima de $2.6x10^{-4}$ S/cm para el complejo de sal-polímero con 5% en peso de $LiClO_4$ a temperatura ambiente. Otro ejemplo de BCPs es el poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi)etil glicidil éter (PEO-PMEEGE), que es un poliéter de alto peso molecular en forma de peine. El electrolito mostró una conductividad de $1.4x10^{-3}$ S/cm a 60°C.[8]

La adición de polímeros injertados también es un método eficaz para disminuir la estructura cristalina de PEO, ya que la conductividad iónica de estos electrolitos poliméricos se puede mejorar incorporando cadenas laterales de PEO unidas físicamente aumentando la relajación del electrolito. Otra alternativa es la reticulación entre las cadenas del polímero. La baja conductividad iónica de los electrolitos de polímeros a base de PEO cerca de la temperatura ambiente es un serio inconveniente para las aplicaciones en LIBs, y una conductividad iónica práctica de aproximadamente 10^{-4} S/cm se puede obtener solo por encima de la temperatura ambiente. La reticulación, que se basa en una estructura de red de polímero, puede estabilizar el estado amorfo de PEO lineal por debajo de la temperatura de cristalización. La reticulación entre las cadenas de polímero proporciona dificultad de movimiento para asumir la posición correcta para la cristalización y generalmente se realiza utilizando calor o luz ultravioleta con la ayuda de un iniciador y radiación.

Los polímeros hiperramificados han recibido mucha atención debido a sus estructuras moleculares únicas ya que en comparación de los lineales, éstos pueden suprimir la cristalización de las cadenas más fácilmente, lo que lleva a un aumento de la fase amorfa. Por lo tanto, los polímeros hiperramificados basados en PEO pueden emplearse como hospedadores para electrolitos poliméricos.

Electrolitos poliméricos con complejos cristalinos líquidos y copolímeros tribloque que contienen bloques de PEO lineales son comunes para aumentar la conductividad iónica. Los más representativos son el copolímero tribloque de óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de etileno (PEO-PPO-PEO) y el copolímero tribloque de estireno/óxido de etileno/estireno (PS-PEO-PS).

El uso de injertos de polímeros naturales, como la celulosa, almidón, hule natural, quitosano, gelatina, etc., puede reducir el impacto ambiental. Se han investigado como agentes de refuerzo para mejorar la resistencia mecánica de los electrolitos de polímeros basados en PEO. Considerando aspectos como el precio, la toxicidad y los daños medioambientales, se espera que en futuras aplicaciones los polímeros naturales tengan mayor aplicación que los electrolitos de polímeros tradicionales.[8]

5.4.6 Núcleos inorgánicos de PEO

Los polímeros a base de núcleos inorgánicos de polifosfaceno que contienen una cadena de PEO se han aplicado en el campo de los electrolitos poliméricos. Una característica particular del polifosfaceno es que es fácil unir una gran cantidad de grupos laterales diferentes en el átomo de fósforo. Además, tiene una alta estabilidad térmica y química dependiendo de las cadenas laterales elegidas. Un ejemplo para este tipo de núcleo inorgánico son los electrolitos poliméricos a base de ciclotrifosfaceno. Se prepararon redes de polímeros reticuladas con 10% en peso de sal de Trifluorometano de litio (LiTf), con cadenas laterales de PEO y de grupos vinilo. Estos electrolitos mostraron conductividad iónica de $3.2\ 10^{-5}$ S/cm a 30ºC.[8]

Los electrolitos a base de núcleos inorgánicos de polisiloxano se consideran adecuados para las LIBs debido a la conductividad relativamente alta en comparación con otros materiales poliméricos. Se encontró que los números de transferencia iónica y los coeficientes de difusión incrementaron con el aumento de la longitud de la cadena lateral de EO. Algunos electrolitos

para mejorar la conductividad iónica emplean polímeros de polisiloxano de peine único (-[MeRSiO]$_n$–) y polímeros de polisiloxano bis-sustituido (-[R_2SiO]$_n$–), con cadenas colgantes de oxietileno y con LiTFSI. Se obtuvo para estos electrolitos una conductividad iónica de ~10^{-4} S/cm a temperatura ambiente.[8]

Otra clase de polielectrolitos de PEO con núcleos inorgánicos son aquellos que contienen boro. Existen dos clases diferentes para éstos, el anillo de boroxina y el de éter de borato. La boroxina es el producto de la deshidratación del ácido organoborónico, y con la sustitución trialcoxi se puede aplicar en el campo de los electrolitos poliméricos. Con este método se logró mejorar el número de transferencia de Li^+ al incorporar grupos de anillos de boroxina en el huésped del polímero. Se obtuvieron conductividades a temperatura ambiente de 10^{-5} S/cm mediante la incorporación de (BREO) mostrando estabilidad electroquímica y térmica.[35]

La introducción de borato también puede aumentar el número de transferencia de Li^+, la conductividad iónica y las propiedades térmicas. Un ejemplo de la incorporación de este tipo de núcleo es el poli(ácido 4-vinilbencenobórico) (PVBBA), obtenido a través de una polimerización por radicales del ácido 4-vinilbenceno borónico. La conductividad iónica obtenida de estos electrolitos reticulados con sal de LiTf fue de 10^{-5} S/cm a 20°C, la cual dependió de la longitud de las unidades laterales.

5.5 Mejoras en el desempeño de las LIBs

Teniendo en cuenta las limitaciones de las LIBs convencionales, anteriormente mencionadas, el desarrollo de nuevos tipos de baterías se ha convertido en una tarea importante para cumplir con los requisitos de los VE de próxima generación. Las LIBs están aún en desarrollo en comparación con las de Pb-ácido o de Ni-Cd que son baterías de tecnologías maduras. Por lo tanto, se requieren de diversas mejoras y alternativas, específicamente en la química del sistema, para aumentar la implementación de las LIBs.

Una de las mejoras ha sido el diseño de baterías de estado sólido (SSBs). Las LIBs convencionales usan generalmente electrolitos líquidos, que tienen algunos inconvenientes, como reacciones complejas en la interfaz sólida/líquida e inestabilidad térmica. En este sentido, las SSBs son alternativas superiores debido a que los electrolitos sólidos no son inflamables además de su estabilidad térmica.

La conductividad iónica es una propiedad clave para los electrolitos sólidos. Sin embargo, para la aplicación práctica en sistemas de conversión y almacenamiento de energía electroquímica, otras propiedades también son importantes, como baja resistencia del área iónica, alta resistencia del área electrónica, amplia estabilidad electroquímica y térmica, buena compatibilidad química con otros componentes, excelentes propiedades mecánicas, procesos de fabricación simples, bajo costo, fácil integración del dispositivo y cuidado al medio ambiente.

Actualmente se ha avanzado en la mejora de las propiedades mencionadas anteriormente, tanto con materiales de SPEs como con ISPEs. La tabla 7 muestra un resumen de las propiedades de los materiales más comunes de electrolitos en estado sólido. Los polielectrolitos a base de PEO muestran buenas conductividades iónicas superiores a la de los electrolitos en estado líquido. [52]

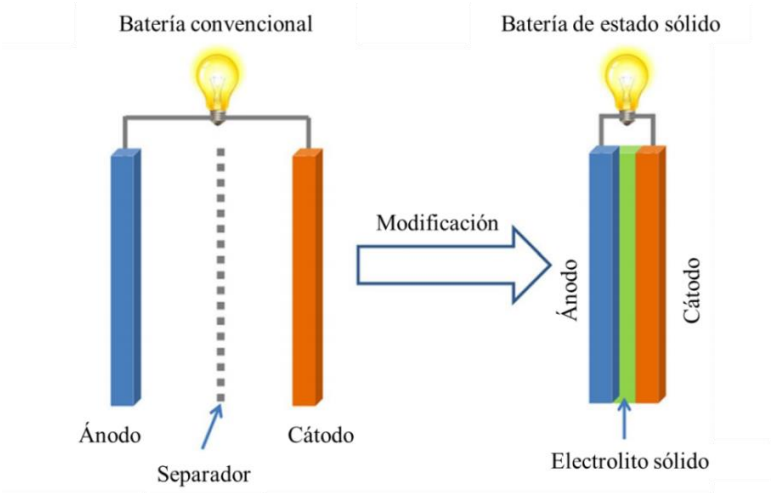


Figura 15. Esquema de una batería convencional y de una batería de estado sólido (Ding Y, Cano ZP, Yu A, Lu J, Chen Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives, 2019).

En comparación con las LIBs convencionales, las SSBs serían más seguras, útil mayor y una gran densidad de energía. Además, los electrolitos sólidos intrínsecos poseen algunas ventajas adicionales para el uso en la aplicación de baterías. Por ejemplo, los electrolitos sólidos actúan no sólo como un soporte de transporte iónico, sino también como separador. La naturaleza sólida del electrolito permite el apilamiento de células en un solo paquete sin cortocircuitos iónicos. Tal configuración de la batería disminuye efectivamente el "volumen muerto" entre

celdas individuales, lo que lleva a un espacio más compacto, como se puede observar en la figura 15. Esto es muy favorable para la aplicación en el sector automotriz.[36]

Los PE a base de PEO son una de las alternativas para mejorar la conductividad del electrolito dentro del sistema de las LIBs y se ha observado que es necesaria la aplicación de combinaciones de los factores principales del sistema, como son: matriz de polímero, sal de litio, temperatura y diversas estrategias de modificación. En la tabla 8 se presenta la recopilación de las combinaciones de electrolitos que tienen mejores conductividades investigadas en este estudio.

Tabla 7. Comparación de las propiedades de los materiales de electrolitos en estado sólido.

Tipo de electrolito	Material	Conductividad (S/cm)	Ventajas	Desventajas
Óxido	Perovskita, $LiTi_2(PO_4)_3$, NASICON, LISICON	$10^{-5} – 10^{-3}$	Alta estabilidad química y electroquímica Alto voltaje de oxidación Altas propiedades mecánicas	No es flexible Producción costosa a gran escala
Sulfuro	Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-MSx	$10^{-7} – 10^{-3}$	Alta conductividad Buenas propiedades mecánicas y alta flexibilidad	Baja estabilidad de oxidación Sensible a la humedad Baja compatibilidad con los cátodos
Híbrido	$LiBH_4$, $LiBH_4$-LiX X = Cl, Br o I, $LiBH_4$-$LiNH_2$, $LiNH_2$, Li_3AlH_6, Li_2NH	$10^{-7} – 10^{-4}$	Estable con Li-metal Buenas propiedades mecánicas y alta flexibilidad	Sensible a la humedad Baja compatibilidad con los cátodos
Polímero	PEO	10^{-4}	Estable con Li-metal Alta flexibilidad Fácil de producir membrana de gran área Módulo de bajo cizallamiento	Estabilidad térmica limitada Bajo voltaje de oxidación (<4V)

Nota: LISICON, conductor superiónico de litio; NASICON, conductor superiónico de sodio (Manthiram A, Yu X, Wang S.,2017).

Un electrolito de PEO es la mejor opción debido a su alta conductividad iónica y buena estabilidad en presencia de metal litio. La combinación de un SPEs y un ISEs puede ofrecer estrategias para mejorar el rendimiento de las baterías de iones litio de estado sólido. Por ejemplo, un diseño de electrolito tipo sándwich SPE/ISE/SPE puede modificar el campo eléctrico de doble capa en la interfaz del electrodo/polímero y bloquear el transporte de aniones, lo que lleva a una mejora en la conductividad iónica.[52]

Tabla 8. Combinaciones de electrolitos con altas conductividades iónicas.

Estrategia de modificación	Matriz de polímero	Sal de Li	Modificación	Temperatura (°C)	Conductividad iónica (S/cm)
Plastificante	PEO	LiTf	PEG	40	10^{-4}
Plastificante	PEO	LiTFSI	PEGME	60	$1.3x10^{-4}$ - $3.8x10^{-4}$
Plastificante	PEO	LiTf	EC	60	9.0×10^{-4}
Plastificante	PEO/(PVDF-HFP)	$LiClO_4$	EC/PC	30	1.25×10^{-3}
Plastificante	PEO/PDMAEMA	LiTFSI	Tetraglyme	25	4.7×10^{-4}
Plastificante	PEO	LiTf	EC	25	1.5×10^{-4}
Plastificante	PEO	LiTf	EC/PC	25	1.2×10^{-4}
Plastificante	PEO	LiTf	EC	30	1.6×10^{-4}
Plastificante	PEO	LiTf	DBP	25	6.0×10^{-4}
Plastificante	PEO	LiTFSI	SN	30	1.0×10^{-3}
Plastificante	PEO	LiTFSI	SN	25	2.9×10^{-3}
Plastificante	PEO	LiTFSI	$PP_{13}FSI$	60	2.18×10^{-3}
Plastificante	PEO	$LiBF_4$	$MMPIBF_4$	25	2.06×10^{-3}
Plastificante	PEO	$LiPF_6$	$MMPIPF_6$	25	1.13×10^{-3}
Mezcla	PEO/PVDF	LiTFSI	-	30	4.9×10^{-3}
Mezcla	PEO/PVDF-TrFE	$LiClO_4$	-	25	7.0×10^{-4}
Mezcla	PEO/PEI	$LiClO_4$	-	25	$\sim 10^{-4}$
Mezcla	PEG/PEO/NC	$LiClO_4$	-	25	$\sim 10^{-4}$
Mezcla	PEG/PEPE	LiTFSI	-	30	$\sim 10^{-4}$
Nanopartículas	PEO	$LiClO_4$	Al_2O_3	90	2×10^{-3}
HPEs	PEO		OV-POSS	80	1.39×10^{-3}
BCPs	PEO	$LiClO_4$	PDMS	60	2.6×10^{-4}
BCPs	PEO	$LiClO_4$	PMEEGE	60	1.4×10^{-3}
Reticulación	PEO	LiTf	CTFF	30	$3.2\ 10^{-5}$
Núcleo borato	PEO	LiTf	PVBBA	20	10^{-5}

Nota: PEGDME, poli(etilenglicol)dimetil éter; EC, carbonato de etileno; PC, carbonato de polipropileno; tetraglyme, tetraetilenglicol dimetil éter; DBP, ftalato de dibutilo; SN, succinonitrilo; $PP_{13}FSI$, N-metil-N-propil piperidina-bis(fluoro metano sulfonil)imida; PEPE, perfluoropolieter; NC, networked cellulose; PVDF-TrFE, poli(fluoruro de vinilideno-co-trifluoroetileno); PEI, polietilenimina; PVDF, poli(fluoruro de vinilideno); OV-POSS, octavinil octasilsesquioxano; PDMS, poli(dimetil siloxano-co-etileno óxido); PMEEGE, poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi)etil glicidil éter; CTFF, Ciclotrifosfazeno; PVBBA, poli(ácido 4-vinilbencenobórico).

6. Áreas de oportunidad

Las LIBs se están expandiendo principalmente en los sectores de transporte, de dispositivos electrónicos y en sistemas de almacenamiento de energía de red e industrial. Dentro del sector automotriz, las LIBs desempeñan actualmente un papel importante en la economía mundial y en el desarrollo social. Las LIBs tienen propiedades atractivas respecto a las demás tecnologías de almacenamiento de energía, que incluyen alta eficiencia energética, vida útil prolongada, alta densidad de energía y alta densidad de potencia. Sin embargo, existen algunas limitantes que aún frenan la implementación de las LIBs dentro de la electrificación vehicular, como por ejemplo, la baja densidad de energía (que es mayor en comparación de las otras tecnologías, sin embargo es necesaria un aumento), baja seguridad, altos costos y escases de materiales; lo que restringe su adopción generalizada.

Respecto a la implementación de los VE, China es el mercado más grande del mundo. Cada vez más compañías automotrices, así como organizaciones se suman a los nuevos desarrollos de electrificación vehicular. Organizaciones como EVI, CEM, NPS o EV30@30, han sido benéficas para el desarrollo de futuras perspectivas frente al progreso de los VE. Por su parte, México ha efectuado varias leyes y compromisos como la ley General sobre el Cambio Climático (2012) y el Acuerdo en París (2016), para la regulación de emisiones de GEI. De acuerdo con la AMIA, México ha tenido un crecimiento dentro del mercado de los VE en el 2019, con un aumento del 11.2%, por encima de lo registrado en el 2018. Para la aceleración de la introducción de nuevas tecnologías en la electrificación vehicular, la AMIA destacó la implementación de infraestructura de puntos de recarga, así como crear un plan con incentivos económicos a los consumidores.

7. Conclusiones

La mejora de nuevas tecnologías para baterías de iones litio en el sector automotriz aún está en desarrollo, las cuales dependen principalmente de la participación de diversas áreas, como fabricantes de materiales, industrias de baterías, industrias automotrices e industrias electrónicas, así como la disponibilidad de las materias primas. Así mismo, se han desarrollado nuevas tecnologías para la química de las baterías de iones de lito.

Particularmente los electrolitos a base de PEO mejoran la conductividad iónica de las LIBs cuando son combinados con diversos agentes como plastificantes, agentes de entrecruzamiento, adición de nanopartículas, suministro de injertos, mezclas de polímeros o copolímeros de bloque. Estos agentes, disminuyen la cristalinidad de las cadenas poliméricas, provocando movimientos lentos de éstas. Una disminución de la fase cristalina, aumenta el porcentaje de la fase amorfa de PEO y el transporte de iones es mayor, y por lo tanto existe un incremento en la conductividad iónica. La temperatura también es un parámetro importante para los nuevos diseños de baterías, ya que se requiere de estabilidad térmica para el uso de LIBs en el sector automotriz. De acuerdo a la presente investigación, algunas de las mejores propuestas de formulaciones específicas de electrolitos a base de PEO que se pueden aplicar para futuras investigaciones, son:

- Las sales de litio más utilizadas y que presentan mayor conductividad iónica son las sales de $LiClO_4$, LiTf y LiTFSI.
- La modificación química del electrolito mediante la utilización de plastificantes tales como SN, $PP_{13}FSI$, $MMPIBF_4$ y $MMPIPF_6$ presentan las conductividades más altas.
- La implementación de nanopartículas como Al_2O_3 en la matriz molimérica de PEO y con la sal de $LiClO_4$ es una de las mejores combinaciones para potencializar la conductividad iónica, así como también el uso de mezclas de una matriz polimérica entre PEO/PVDF con la sal de LiTFSI.

Estas modificaciones de PE son candidatos potenciales para nuevos desarrollos de LIBs con mejores conductividades dentro de la electrificación vehicular, siendo las más aptas para el uso de LIBs y para el continuo desarrollo de nuevos proyectos.

Los electrolitos de polímeros a pesar de tener una estabilidad térmica limitada y voltajes bajos de oxidación tienen la ventaja de que son altamente flexibles, lo que se traduce a un diseño más compacto de baterías. Actualmente las SSBs son los proyectos de LIBs más seguros respecto a la menor producción de dendritas entre los cátodos, así como baterías con vida útil más amplia, mayor densidad de energía, con diseños más compactos, los cuales son favorables para los VE.

La búsqueda de nuevas alternativas para la electrificación vehicular ha dado en los últimos años el desarrollo de las LIBs, ya que son la tecnología más adecuada para cumplir con los requisitos de los VE de "próxima generación" debido a su flexibilidad, mayor densidad de energía y potencia, menores costos, disminución de contaminación y diseños más livianos.

8. Apéndices

Listado de figuras

Figura 1. Microporos de poli(fluoruro de vinilideno) hinchado con una solución de perclorato de litio en carbonato de propileno (a), Nafion (b), sal de litio con poli(óxido de etileno) (c).

Figura 2. Comparación de las tecnologías de baterías en términos de densidad de energía volumétrica y gravimétrica.

Figura 3. Mecanismo de descarga de una batería de ion-litio.

Figura 4. Esquema del principio de operación de LIB: Oxígeno; Co (u otro metal de transición); Litio.

Figura 5. Tipos de empaque de baterías de ion-litio más comunes.

Figura 6. Clasificación de los electrolitos poliméricos.

Figura 7. Clasificación de los electrolitos de polímero de gel.

Figura 8. Aplicaciones de las LIBs por sector.

Figura 9. Esquema del modelo Tesla S.

Figura 10. Proyecciones del desarrollo de las tecnologías de baterías.

Figura 11. Ventas de autos eléctricos de los 10 países líderes en ventas de VE entre 2013-2017.

Figura 12. Perspectivas de los escenarios NPS y EV30@30.

Figura 13. Esquema de la venta de vehículos híbridos y eléctricos en México enero-mayo 2018 vs enero-febrero 2019.

Figura 14. Estructuras de diferentes tipos de PEO lineal.

Figura 15. Esquema de una batería convencional y de una batería de estado sólido.

Listado de tablas

Tabla 1. Conductividades de varios materiales a 25°C.

Tabla 2. Comparación del rendimiento de tecnologías en baterías para vehículos.

Tabla 3. Funciones de los componentes principales y materiales de una LIB.

Tabla 4. Separadores, electrodos y electrolitos para algunas baterías.

Tabla 5. Tecnologías de baterías de litio para el sector automotriz.

Tabla 6. Conductividades de sales de litio seleccionadas.

Tabla 7. Comparación de las propiedades de los materiales de electrolitos en estado sólido.

Tabla 8. Combinaciones de electrolitos con altas conductividades iónicas.

Términos y abreviaturas

AIE = Agencia Internacional de Energía

AMIA = Asociación Mexicana de la Industria Automotriz

BCPs = Copolímeros de bloque

BEV = Vehículos con baterías eléctricas

CPEs = Electrolitos de polímeros compuestos

EO = Óxido de etileno

EV30@30 = Perspectiva del escenario EV30@30

EVI = Iniciativa de vehículos eléctricos

FCEV = Vehículos eléctricos de pila de combustible

GPEs = Electrolitos de polímero en gel

HEV = Vehículos eléctricos híbridos

HPEs = Electrolitos de polímero híbrido

ICEV = Vehículos con motor de conducción interna

ion-Li = Batería de ion de litio

ISEs = Electrolitos sólidos inorgánicos

LIBs = Baterías de iones litio

Li-HPE = Batería de litio con electrolito de polímero híbrido

Ni-Cd = Batería de níquel-cadmio

Ni-MeH = Batería de níquel-hidruro metálico

NPS = Nuevo escenario de políticas

OICA = Organización Internacional de Constructores de Automóviles

Pb-ácido = Batería de plomo-ácido

PE = Polielectrolitos

PEG = Polietilenglicol

PEO = Poli(óxido de etileno)

PHEV = Vehículos híbridos eléctricos enchufables

PLiON = Batería recargable de ion-Li tipo HPE

SPEs = Electrolitos de polímeros sólidos

SSBs = Baterías de estado sólido

VE = Vehículos eléctricos

Wh/kg = Cantidad de energía eléctrica por unidad de peso

Wh/l = Cantidad de energía eléctrica por unidad de volumen

V = Potencial de celda

Ah/kg = Capacidad de celda

9. Referencias

1. www.eia.gov. 5/04/2019
2. www.cleanenergyministerial.org. 7/04/2019
3. www.iea.org. https://www.iea.org/topics/transport/evi/. 7/04/2019
4. Administration USEI. Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050. 2019. https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/aeo2019.pdf.
5. Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. 2001; 414 (November) : 359-367.
6. Changhe Cao, Yuping Wu and T van R. Applications of Lithium-Ion Batteries. In: Lithium-ion batteries Fundamentals and Applications. ; :525-567.
7. Lowe M, Tokuoka S, Trigg T, Gereffi G. Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles ; 2010.
8. Xue Z, Xie X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. J Mater Chem A Mater energy Sustain. 2015;3:19218-19253. doi:10.1039/C5TA03471J
9. Chintapalli M, Le TNP, Venkatesan NR, et al. Structure and Ionic Conductivity of Polystyrene- block -poly(ethylene oxide) Electrolytes in the High Salt Concentration Limit. 2016. doi:10.1021/acs.macromol.5b02620.
10. Polymer_electrolytes authors.library.caltech.edu. https://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/Polymer_electrolytes.htm.
11. Vante NA, ed. Electroquímica y Electrocatálisis. Vol. 1a.
12. Owen J. 21 Ionic Conductivity. 1(1).
13. Industrial e. Degree in engineering in industrial technologies methods for estimating the state of charge of electrochemical batteries. Barcelona Industrial Technical Engineering School. 2017.
14. Dunn R. Senior Manager, Supply Chain at A123 Systems, Inc. Personal comunication with CGGC. 2010.
15. Wu Y, ed. Lithium-Ion Batteries Fundamentals and Applications. Yuping Wu.

16. Yuping Wu, Shiyong Zhao and T van R. Separators. In: lithium-ion batteries Fundamentals and Applications.

17. Chenglin Hu, Xiangyun Yuan, Yuping Wu and T van R. LiCoO2-Based Positive Electrode Material. In: Lithium-ion batteries Fundamentals and Applications. ; :19-34.

18. Yuyang Hou, Shiyong Zhao, Yuping Wu and T van R. Spinel LiMn2O4-Based Positive Electrode Materials. In: Lithium-ion batteries Fundamentals and Applications. ; :59-94.

19. Yuyang Hou, Faxing Wang, Shiyong Zhao, Yuping Wu A, Ree T van. LiFePO4-Based Positive Electrode Materials. In: Lithium-ion batteries. Fundamentals and Applications. ; :95-124.

20. Faxing Wang, Yuping Wu and T van R. Other Positive Electrode Materials. In: Lithium-ion batteries Fundamentals and Applications. ; :125-160.

21. Lijun Fu, Yuping Wu and T van R. Negative Electrode Materials Based on Carbon. In: Lithium-ion batteries. Fundamentals and Applications.

22. Martínez IC. Preparación De Materiales Grafíticos: Aplicación Como Ánodos. 2011.

23. Lijun Fu, Yuping Wu and T van R. Noncarbon Negative Electrode Materials. In: Lithium-ion batteries. Fundamentals and Applications. ; :225-272.

24. Higashimoto K, Homma H, Uemura Y, Kawai H, Saibara S, Hironaka K. Automotive lithium-ion batteries. Hitachi Rev. 2011;60(1):17-21.

25. Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. 2014. doi:10.1021/cr500003w

26. Shuang-Jie Tan, Xian-Xiang Zeng, Qiang Ma, Xiong-Wei Wu Y-GG. Recent Advancements in Polymer-Based Composite Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. SpringerLink. 2018;1:113-138.

27. Yusong Zhu, Shiying Xiao, Yuping Wu and T van R. Solid Electrolytes. In: LITHIUM-ION BATTERIES Fundamentals and Applications. ; :341-398.

28. Yusong Zhu, Shiying Xiao, Yuping Wu and T van R. Gelled Polymer Electrolytes. In: Lithium-ion batteries. Fundamentals and Applications. ; :399-442.

29. Stuart MC, Vries RDE, Lyklema H. 2 polyelectrolytes. 2005;V:1-84.

30. Hassan PA, Verma G, Ganguly R. 1 Soft Materials À Properties and Applications. Elsevier Inc.; 2012. doi:10.1016/B978-0-12-385142-0.00001-5

31. Ye Sol Lim a MYY y HJH. Nanocomposite electrolyte fabrication of lithium polymer/silica airgel for a solid state lithium battery.

32. Weston JE, Steele BCH. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes. Solid State Ionics. 1982;7(1):75-79. doi:10.1016/0167-2738(82)90072-8

33. Kwon SJ, Kim DG, Shim J, Lee JH, Baik JH, Lee JC. Preparation of organic/inorganic hybrid semi-interpenetrating network polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate) for all-solid-state lithium batteries at elevated temperatures. Polymer (Guildf). 2014;55(12):2799-2808. doi:10.1016/j.polymer.2014.04.051

34. Jinfang Zhang, Xiaofeng Li, Ying Li, Huiqi Wang, Cheng Ma, Yanzhong Wang, Shengliang Hu WW. Cross-Linked Nanohybrid Polymer Electrolytes With POSS Cross-Linker for Solid-State Lithium Ion Batteries. Front Chem. 2018.

35. Kurono, M. A. Mehta TI and TF. Electrochim. Acta. 2001:483–487.

36. Ding Y, Cano ZP, Yu A, Lu J, Chen Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. Electrochem Energy Rev. 2019;2(1):1-28. doi:10.1007/s41918-018-0022-z

37. Chan C. The state of the art of electric and hybrid vehicles. 2002:247–275.

38. Gifford, P., Adams, J., Corrigan D. Development of advanced nickel/metal hydride batteries for electric and hybrid vehicles. J Power Sources. 2000:157–163.

39. Global EV Outlook 2018 Towards cross-modal electrification. Glob EV Outlook 2018International Energy Agency. 2018. doi:10.1787/9789264302365-en

40. Zukunftspreis D. Nano Layer with Megapower – Flexible Ceramic Separator Creates Breakthrough in Large Lithium-Ion Energy Stores. 2010. http://www.deutscher-zukunftspreis.de/en/nominierter/nano-layer-megapowerflexible-%0Aceramic-separator-creates-breakthrough-large-lithium-ion-e.%0ADOE. (2007). Plug in Hybrid Electric Vehicle R&D Plan. Retrieved August 17.

41. Shaijumon R. Nanotechnology: Lithium-Ion Batteries Have Better Performance With New Electrode Material. 2010.

42. BRADSHER K. China leads the way toward an electric-car future. 2017.

43. IEA. Nordic EV Outlook 2018: Insights from leaders in electric mobility. 2018.

44. IEA (2018b). Mobility Model.

https://www.iea.org/topics/transport/mobilitymodelpartnership/%0A.

45. Risco Bermudez R del, Wellington B. EV30@30 Campaingn. Callaloo. 2017;23(3):1045-1046. doi:10.1353/cal.2000.0130

46. IEA. Countries members. https://www.iea.org/countries/members/.

47. Mayén LP, Roo Q. Comunicado Febrero 2019 Venta de vehículos híbridos y eléctricos. 2019;(55).

48. AMIA. Asociación Mexicana de la Industria Automotriz. http://www.amia.com.mx/.

49. Ping Liu, Russel Ross AN. Long-range, low-cost electric vehicles enabled by robust energy storage. MRS Energy Sustain. 2015;2.

50. Desjardins J. Lithium: the future of the green revolution. 2017.

51. Glencore. The EV revolution and its impact on Raw Materials. 2018. https://www.iea.org/media/Workshops/2018/Session3Glencore.pdf%0A.

52. Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. Nat Rev Mater. 2017;2(4):1-16. doi:10.1038/natrevmats.2016.103.