

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE ELECTROLITOS POLIMÉRICOS CON APLICACIONES EN BATERÍAS DE LITIO

Paola Girbal¹; Javier I. Amalvy^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CCT La Plata CONICET-UNLP, Diagonal 113 y 64, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA). La Plata, Argentina.

paolagirbal@gmail.com

RESUMEN: Las baterías ion Li- polímero son una variación de las baterías de ion-Li y aunque sus características son muy similares, las primeras utilizan un polímero sólido como electrolito, permiten una mayor densidad de energía y tienen una velocidad de descarga bastante superior. A fin de contribuir con la búsqueda de alternativas viables, se prepararon películas de poliuretano (PU), poli(óxido de etileno) (PEO) y mezclas de PU y PEO. Posteriormente mediante diferentes estrategias se incorporó a las películas una sal de Li en varias concentraciones. Las películas puras de PU presentan una alta resistencia a la conducción, pero la combinación con PEO permite obtener sistemas con valores de conductividad adecuados para su empleo en baterías.

PALABRAS CLAVES: Electrolitos poliméricos, baterías de litio, conductividad iónica.

Las baterías ion Li-polímero son una variación de las baterías de iones de litio. Además de las características ya destacadas, puede mencionarse que son más finas o ligeras (o una combinación de ambas características) y las diferencias se deben al electrolito empleado. En el caso de las baterías ion Li-polímero se emplea un polímero sólido. Sin embargo, cuando se intenta emplear un polímero sólido se obtienen sistemas con baja eficiencia por la baja conductividad o alta resistencia interna que presentan.

El PEO es un polímero empleado frecuentemente en aplicaciones de baterías de litio [1]. Sin embargo este homopolímero produce materiales con baja resistencia mecánica y estabilidad en el tiempo por su tendencia a cristalizar lo que impide su utilización como sistema puro. Una solución es la combinación de materiales poliméricos para obtener sistemas con propiedades especiales y particulares. Por ejemplo, los PU son polímeros versátiles que permiten la funcionalización de sus cadenas y pueden ser combinados con una amplia gama de polímeros. Estos poseen propiedades mecánicas excepcionales y además una muy buena transparencia. En este trabajo se propone el uso de sistemas mezclas PU:PEO, en diferentes proporciones. Al introducir PEO en la red poliuretánica se pretende obtener un sistema mecánicamente estable, y con propiedades de conducción iónica adecuadas.

En el presente trabajo se describen la preparación de mezclas de PU:PEO, PEO puro en acetonitrilo y la síntesis de un PU. Estos sistemas fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y se los evaluó como potenciales electrolitos sólidos en baterías de Li-polímero determinando la conductividad iónica por el método de cuatro puntas.

1 Síntesis y Preparación de los polímeros

1.1 Síntesis de la dispersión de poliuretano

La síntesis del prepolímero poliuretánico PU se realizó mediante la reacción de condensación de diisocianato de isoforona (IPDI) y poli(propilenglicol) de $M_n=1000$ (PPG), con la inclusión de un monómero funcional (ácido dimetilpropiónico) (DMPA). Luego, la extensión de cadena del prepolímero se llevó a cabo con hidracina [2].

Primero se realizó la deposición de la dispersión sobre un molde de teflón en estufa a 60 °C durante 24 horas, la película así obtenida fue disuelta en una solución de dimetilformamida (DMF) hasta alcanzar una concentración del 5 % p/p, por un lado para formar una película sin litio (como referencia) y por otro lado DMF con la cantidad necesaria de LiCl para obtener concentraciones de 0,5 y 1 mmol Li/g de película. Se dejó agitando durante 24 horas.

1.2 Preparación de la dispersión de PEO(AN) y mezclas PU:PEO.

Para la preparación de las dispersiones se empleó poli(óxido de etileno) (PEO, Mv 600.000, Aldrich), cloruro de litio (LiCl, Anedra) y acetonitrilo (AN, 99,99%, J.T. Baker).

El PEO y el LiCl fueron secados en estufa de vacío durante 24 horas a 45 °C y 120 °C respectivamente.

Luego del secado se disolvió el PEO en acetonitrilo en una concentración de 5 % p/p con agitación durante 24 horas. El LiCl fue disuelto en 3 gramos de acetonitrilo y se mantuvo también en agitación por 24 horas. La cantidad de LiCl empleada fue calculada de manera tal de obtener relaciones entre la unidad monomérica del PEO y el litio (EO:Li) de 10:1; 20:1 y 30:1, siendo la más concentrada en Li⁺ la 10:1. Luego del mezclado las soluciones se agitaron por 24 horas más.

Para obtener las mezclas PU:PEO la dispersión de PEO se preparó disolviendo este polímero en agua a una concentración de 5% p/p en agitación durante 24 horas. Las mezclas fueron preparadas a partir de las dispersiones de PU y PEO, goteando la dispersión de PU sobre la de PEO bajo agitación durante 24 horas. Estas mezclas fueron denominadas en forma abreviada como "PU:PEO x:y" para el sistema compuesto por x % p/p de PU e y % p/p de PEO.

Para dopar las dispersiones de PU:PEO se agregó una solución acuosa de LiCl 1 M gota a gota y bajo agitación constante, hasta lograr una proporción de 1 mmol Li⁺/g de película.

1.3 Preparación de las películas

Las películas de PU puro se prepararon por deposición (casting) de las dispersiones sobre un molde de teflón en estufa a 60 °C por 48 h.

Las películas de PEO(AN) y PU:PEO se prepararon por deposición (casting) de las dispersiones sobre un molde de teflón en atmósfera controlada.

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 1 una foto de las películas obtenidas de PU:PEO sin dopar y dopadas con litio.



Figura 1. Películas de mezclas PU:PEO 30:70; 50:50 y 70:30 sin dopar (arriba) y dopadas (abajo).

2. Métodos de caracterización

2.1 Espectroscopia ATR-FTIR

Los espectros FTIR se midieron por reflectancia total atenuada (ATR) utilizando un espectrómetro FTIR Nicolet 380 con un accesorio de ATR. Los espectros se obtuvieron con 64 barridos entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . El procesamiento de los espectros se realizó utilizando el software EZ Omnic.

2.2 Conductividad iónica

La conductividad iónica (σ , S/cm) en equilibrio se calculó utilizando la siguiente ecuación (Ec.1):

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (1)$$

Donde l es el espesor de la película en cm, A el área sobre la que se aplica la diferencia de potencial en cm^2 y R la resistencia eléctrica medida en Ω , la que se determinó por el método de cuatro puntas aplicando una presión de 4400 Kgf/m^2 con una pesa de 1 Kg para asegurar un buen contacto entre los electrodos y la película de polímero, utilizando un multímetro Keithley 197A. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y por triplicado.

3. Caracterización por espectroscopia ATR-FTIR

3.1 ATR-FTIR de las películas de PEO(AN).

Los oxígenos del grupo éter del PEO tienen pares de electrones libres que pueden coordinar con el ion Li^+ y esa interacción puede estudiarse por espectroscopia infrarroja [1].

Se observó un cambio en la señal correspondiente al estiramiento C-O-C, lo que podría indicar una interacción del ion Li^+ con el par de electrones libres del oxígeno en el enlace C-O-C [3].

3.2 ATR- FTIR de las películas de PU.

Comparando el espectro de PU puro con los dopados con litio se observó un corrimiento del pico correspondiente al carbonilo del enlace uretano.

Esto podría sugerir una interacción entre el catión litio y los pares de electrones libres del oxígeno del carbonilo. Este pico se asocia al estiramiento del carbonilo del uretano, dada la capacidad de éste de formar puentes de hidrógeno, el corrimiento hacia menores números de ondas podría sugerir que la incorporación del Li^+ debilita este enlace de puente de hidrógeno, ya que el catión estaría interactuando con el par de electrones libres del oxígeno del carbonilo [4]

3.3 ATR- FTIR de las películas de PU:PEO dopadas con litio.

Se observó que para todas las mezclas la banda de estiramiento del grupo carbonilo del uretano se desplaza hacia menores valores de números de onda. Esto podría sugerir una interacción entre el catión litio y los pares de electrones libres del oxígeno del carbonilo. Dada la capacidad de éste de formar puentes de hidrógeno, el corrimiento podría sugerir que la incorporación del Li^+ debilita los enlaces puente de hidrógeno, ya que el catión estaría interactuando con el par de electrones libres del oxígeno del carbonilo [4].

4. Conductividad iónica

Para el PEO puro en acetonitrilo se observó que a medida que aumenta la cantidad de litio aumenta la conductividad, presentando una tendencia lineal.

Para el caso de las mezclas de PU:PEO no se observó una tendencia definida con el agregado de PU al PEO, más bien presentaron valores muy distintos entre sí de conductividad con la proporción de PU agregada, esto puede deberse a que el PU y el PEO no son totalmente miscibles entre sí [5], lo que será motivo de estudios adicionales.

El PU puro presentó alta resistencia a la conducción a temperatura ambiente, tal como ha sido reportado previamente [4]. Los valores de resistencia son mayores a 250 $\text{M}\Omega$ por lo que no pudieron medirse con el multímetro Keithley 197A. Los sistemas PEO(AN) y PU:PEO mostraron ser buenos candidatos para preparar electrolitos poliméricos.

Si bien los valores de conductividad obtenidos no son óptimos para aplicaciones en baterías de litio-polímero, éstos pueden mejorarse con el agregado de solventes orgánicos para aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas [4] o bien empleando otras sales de litio con aniones voluminosos [1].

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICPBA, CONICET y ANPCyT (PICT 2011 – 0238) por el apoyo económico y a O.R. Pardini por la colaboración en la preparación de los poliuretanos. PG es becaria doctoral de CONICET.

REFERENCIAS

- [1] Y. Wu, *Lithium-ion Batteries: Fundamentals and Applications*. Taylor & Francis Group, New York, **2015**.
- [2] O. Pardini, J. Amalvy. "FTIR, $^1\text{H-NMR}$ spectra and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids." *J. Appl. Polym. Sci.* **107**, **2008**, 1207-1214.
- [3] S. Rajendran, O. Mahendran, R. Kannan. "Investigations on poly(methylmethacrylate)-poly(ethylene oxide) hybrid polymer electrolytes with dioctylphthalate, dimethylphthalate and diethylphthalate as plasticizers." *J. Solid State Electrochem.* **6**, **2002**, 560-564.
- [4] T. Wen, S. Luo, C. Yang. "Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethanes." *Polymer*, **41**, **2000**, 6755-6764.
- [5] T. Wen, H. Tseng, T. Cheng. "Composite electrolytes comprising polytetramethylene /polypropyleneglycol-based waterborne polyurethanes and polyethylene oxide via a mixture design approach." *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, **2000**, 72-78.