

Baterías de ion litio: presente y futuro

Augusto Rodríguez, Mariela Ortiz y Jorge Thomas

Resumen

Las baterías de ion litio se han convertido en los dispositivos de almacenamiento de energía más populares en las últimas décadas, sus altas densidades energéticas y capacidades de descarga, junto al número de ciclos de carga y descarga en su tiempo de vida útil, han respondido satisfactoriamente a los requerimientos energéticos de los dispositivos electrónicos modernos. Si bien las baterías de ion litio comerciales comparten un cierto número de componentes específicos, existe una amplia gama de sustancias y compuestos en estudio, tanto para ánodos, electrolitos y cátodos, que prometen una nueva generación de baterías con mejor desempeño. Este capítulo resume aquellos materiales estudiados hasta la actualidad y los desafíos que conllevan para su aplicación comercial masiva.

Palabras clave: Dispositivos de almacenamiento de energía; Baterías de ion litio; Ánodo; Cátodo; Electrolito; Materiales.

Abstract

Li-ion batteries have become the most popular energy storage devices of the last few decades, their high energy density and discharge capacity, alongside the amount of charge and discharge cycles during their useful lifetime, have successfully fulfilled the energetic requirements of the modern electronic gadgets. Even though the commercial Li-ion batteries share some common specific components, there is a vast range of substances and compounds in study, from anodes, electrolytes to cathodes, that promise a new generation of batteries with better performance. This chapter resumes some of those materials that have been studied until now and the challenges that must be made before their commercial massive application.

Keywords: Energy storage devices; Lithium -ion batteries; Anode; Cathode; Electrolyte; Materials.

1. Introducción a las Baterías de ion litio

Las baterías de ion litio representan uno de los tipos de baterías recargables más desarrolladas hasta la fecha, se han convertido en las fuentes de energía móviles dominantes para dispositivos electrónicos de pequeño tamaño, como celulares y computadoras portátiles [1]. No obstante, la demanda de baterías de ion litio con mayores capacidades de descarga y densidades energéticas ha aumentado rápidamente, especialmente con la demanda proveniente de los vehículos eléctricos [2]. De la misma manera, se espera que estas baterías sirvan para almacenar la energía proveniente de las siempre fluctuantes fuentes renovables [3]. La búsqueda de nuevos materiales capaces de suplir el mercado de dispositivos de almacenamiento de energía con mejores desempeños, ha derivado en una extensa bibliografía que detalla la serie de compuestos sintetizados y estudiados durante los últimos años, sin embargo, ninguno cumple en su totalidad con los requerimientos de una nueva generación de baterías, por lo que se ha producido un campo de investigación activo que produce nuevo conocimiento constantemente.

1.1. Definición y funcionamiento de la batería de ion litio

Se define como batería de ion litio, al dispositivo empleado para el almacenamiento de energía eléctrica, en el cual iones de litio se desplazan del ánodo de la batería hacia el cátodo durante el proceso de descarga, a través de un electrolito que posee, de igual manera, iones litio en su composición. Corresponden a una familia de baterías recargables empleadas extensamente y que han recibido mucha atención en los últimos años debido a su largo ciclo de vida y sus altas densidades energéticas [4].

La primera batería de ion litio comercial estuvo disponible en el mercado en el año 1991 [5] y fue precedida por los trabajos de Goodenough y Mizushima, enfocados en la creación de nuevos materiales para cátodos basados en óxidos de metales de transición que poseían la capacidad de intercalar y des-intercalar iones de litio en su estructura [6].

Tomando como referencia el óxido cobaltato de litio (LiCoO_2) como material catódico empleado, el funcionamiento de la batería puede ser descrito de la siguiente manera (Figura 1): durante el proceso de carga, un potencial eléctrico oxida los centros metálicos del cátodo y este material otorga algunos de sus iones de litio que viajan por el electrolito hasta intercalarse en el ánodo (usualmente de grafito), los iones permanecen en el ánodo hasta el proceso de descarga, en donde el material del cátodo se reduce gracias al circuito externo que conduce los electrones, y los iones Li^+ dejan el ánodo para volver a intercalarse en el cátodo. El movimiento de electrones a través del circuito externo, en los procesos de oxidación y reducción del cátodo corresponde a la corriente eléctrica empleada para realizar el trabajo [7].

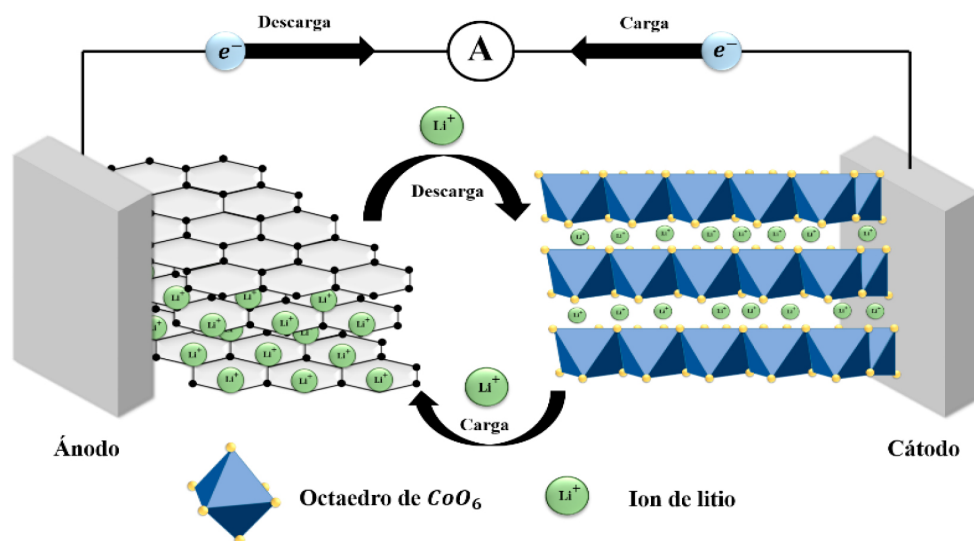


Figura 1. Esquema de funcionamiento de una batería de ion litio

1.2. Componentes de una batería de ion litio

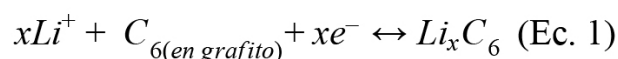
Los materiales involucrados en el proceso de fabricación de una batería de ion litio consisten, en general, en óxidos metálicos muy variados para la construcción del cátodo [8], algún compuesto de carbono para el ánodo, usualmente grafito. Y para el electrolito, sales de litio disueltas en solventes orgánicos [9]. Existen diferentes geometrías empleadas para su construcción, siendo las más comunes, la geometría cilíndrica, prismática, y las baterías con celda tipo botón, o, moneda. Todas estas elaboradas con una cubierta de aluminio sellada y un electrolito líquido.

1.2.1. Materiales anódicos

Los ánodos empleados en baterías de ion litio pueden ser construidos con materiales pertenecientes a tres grupos principales con mecanismo de almacenamiento de litio diferentes; los basados en procesos de intercalación, los basados en reacciones de conversión y los basados en reacciones de aleación. [10]

1.2.1.1. Materiales basados en intercalación

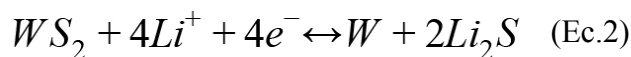
En estos compuestos los iones de litio se intercalan electroquímicamente de forma reversible entre las láminas de su estructura tridimensional. El grafito es el material más representativo de esta familia de compuestos ya sea en su forma sintética o natural, y se utiliza ampliamente en baterías de ion litio para dispositivos móviles. El proceso de intercalación puede ser descrito por la ecuación 1 [10]



En el caso del grafito, el proceso reversible de intercalación de litio ocurre a potenciales menores de 0,25 V vs Li/Li⁺ con capacidades prácticas comprendidas entre 360 y 372 mAhg⁻¹ y eficiencias de carga/descarga que se aproximan al 100% (Figura 2). Sin embargo, y dependiendo del electrolito utilizado, ocurren reacciones irreversibles en la superficie del ánodo durante el primer ciclo de carga que forman una capa pasiva que puede limitar la eficiencia y la capacidad de descarga. [10]

Adicionalmente, las capacidades de descarga obtenidas son menores en comparación con otros materiales, por lo que se han realizado grandes esfuerzos para obtener nuevos materiales carbonosos modificados que exhiban mayores capacidades.

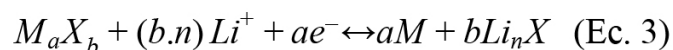
Kim et al. [11] reportó un material anódico basado en nanopartículas de WS₂ soportadas sobre láminas de grafeno, con una capacidad reversible de 587,1 mAhg⁻¹ a una densidad de corriente de 200 mAhg⁻¹, mucho mayor a las capacidades del grafito. Esto gracias a la reacción de conversión de las nanopartículas (ecuación 2) y su mayor espacio interplanar (0,34 nm del grafito, frente a 0,62 nm del WS₂)



Lian et al. [12] reportó en materiales anódicos de láminas de grafeno, sintetizadas mediante expansión térmica de polvo de grafito oxidado, capacidades de descarga reversibles de hasta 848 mAhg⁻¹ a densidades de corriente de 100 mAhg⁻¹. Los materiales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido y se observaron áreas superficiales específicas de hasta 492.5 m²g⁻¹, superiores a las áreas superficiales específicas de algunos grafitos naturales (0,6 m² [13]).

1.2.1.2. Materiales basados en reacciones de conversión

La segunda familia de materiales anódicos corresponde a aquellas sustancias que se someten a la siguiente reacción farádica: (Ecuación 3)



Donde M es un metal de transición (como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru), X es un anión (O, N, F, S y P) y n es la carga negativa del anión empleado. Las capacidades de descarga teóricas de estos materiales son muy variadas, (figura 2) desde aquellos que exhiben capacidades bajas, comparables con la del grafito, alrededor de los 370 mAhg⁻¹ (como el Cu₂S), hasta el MnP₄ y el Fe₂O₃ que poseen capacidades de 1800 mAhg⁻¹ y 1009 mAhg⁻¹ respectivamente [14].

Sin embargo, existen varias deficiencias que deben ser resueltas antes de poder emplear estos compuestos para la construcción de baterías de ion litio comerciales. En primer lugar, estas reacciones tienen una reversibilidad limitada, por lo que se ve reducida de forma considerable la vida útil de los ánodos después de varios ciclos de carga y descarga. De la misma manera, la reacción genera cambios de volumen apreciables que degeneran lentamente la integridad de la batería. Por último, las reacciones se llevan a cabo a potenciales algo mayores a los requeridos para litiar y deslitiar el grafito, y esto se traduce en potenciales de celda menores [10].

Para superar estas desventajas se han seguido varias estrategias, algunos compuestos han sido sintetizados en estructuras porosas con el fin de que los poros posean suficiente espacio para absorber los cambios de volumen ocurridos durante la reacción. Sun et al. [15] sintetizó nanodiscos mesoporosos construidos en base a nanopartículas primarias de CoO de 5 nm de diámetro, con propiedades electroquímicas superiores, entre ellas, una capacidad reversible de 1118,6 mAhg⁻¹ a una densidad de corriente de 200 mAhg⁻¹ después de 50 ciclos de carga y descarga.

Otra estrategia fue sintetizar ánodos que combinen ambos mecanismos de almacenamiento de litio, es decir, de intercalación y de reacción de conversión. En estos materiales se suelen emplear materiales carbonosos como una estructura sólida, sobre la cual se soportan nanoestructuras de los óxidos de metales de transición a emplear, ejemplo de ello corresponde al ánodo construido por Zhang y colaboradores [16] con nanopartículas de NiO en grafito y nanotubos de carbono, cuya caracterización electroquímica evidenció una capacidad específica de 858,1 mAhg⁻¹ a una densidad de corriente de 100 mAhg⁻¹ después de 50 ciclos.

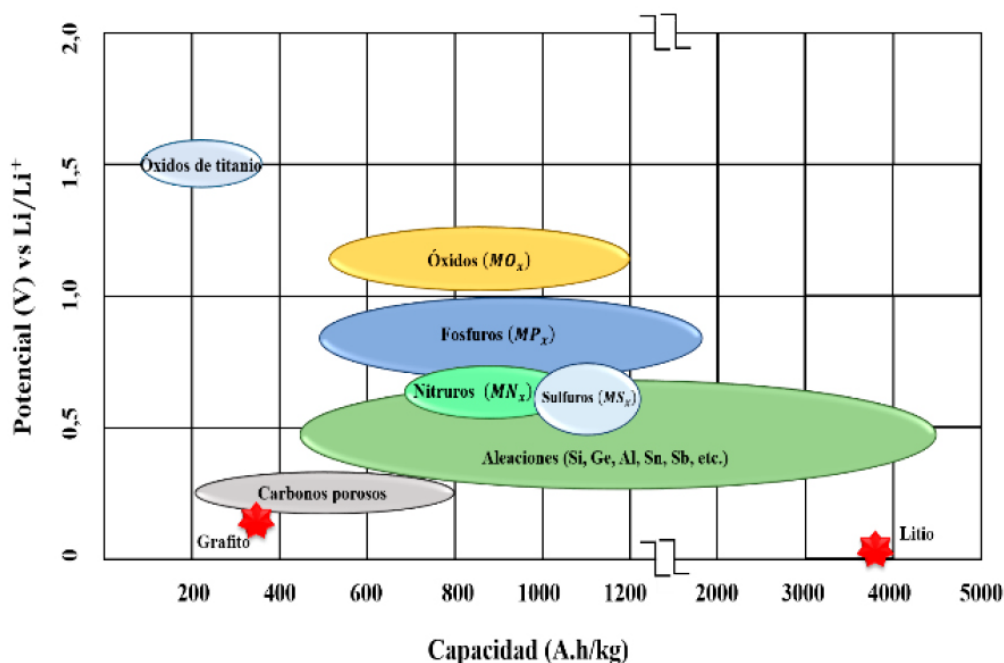
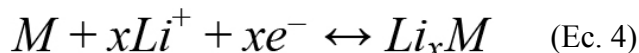


Figura 2. Representación esquemática de materiales electroactivos para ánodos en baterías de ion litio.

1.2.1.3. Materiales basados en reacción de aleación

La tercera familia de materiales anódicos corresponde a aquellas sustancias y compuestos que son capaces de formar aleaciones con el Li, tales como el Si, Ge, Sn y las aleaciones que se han creado entre estos 3 elementos. [10]



Los ánodos elaborados con estas sustancias muestran capacidades teóricas muy elevadas, sobre todo, aquellas aleaciones con silicio que pueden superar hasta diez veces las capacidades teóricas del grafito, tal como el $Li_{21}Si_5$ sintetizado por Iwamura y colaboradores [17] mediante reacción en estado sólido, cuya capacidad práctica de extracción de litio fue alrededor de 1000 mAhg^{-1} .

Sin embargo, los cambios volumétricos durante la reacción son bastante grandes, y esto se acentúa si la solubilidad del Li es baja en el seno del otro elemento seleccionado, ya que se promueve la formación de nuevas fases, esto nuevamente lleva a una disminución su vida útil. Se han investigado algunas estrategias similares a las empleadas para enfrentar el cambio volumétrico en los compuestos que incorporan litio por reacción de conversión, esto es, reducir el tamaño del material con el cual se formará la aleación de Li y soportarlo sobre estructuras rígidas de materiales carbonosos. Wang et al. [18] incorporó Sn en un ánodo de grafeno que mostró una capacidad reversible de 466 mAhg^{-1} a una densidad de corriente de 879 mAhg^{-1} (1C) después de 4000 ciclos, y una capacidad de casi 800 mAhg^{-1} durante 400 ciclos a una densidad de corriente de $1/3 \text{ C}$, siendo esta capacidad un 200% mayor a la obtenida por ánodos de grafito convencionales a una misma densidad de corriente.

1.2.2. Electrolito

Se ha invertido una gran cantidad de tiempo y esfuerzo en el desarrollo de una amplia gama de sustancias y compuestos empleados para la construcción de los electrodos de las baterías recargables de ion litio, en especial, el cátodo, ya que este último representa el factor limitante en términos de la ciclabilidad, la capacidad total y la densidad energética de la batería. Sin embargo, el electrolito seleccionado también determina la densidad de corriente, la estabilidad en el tiempo y la seguridad de la batería [9], debido a que este componente mantiene contacto estrecho con todos los demás constituyentes (cátodo, ánodo y separadores). Aún más importante, es la interfaz electrolito/electrodo y sus propiedades fisicoquímicas que juegan un papel importante a la hora de facilitar o impedir el transporte de iones litio.

Un buen electrolito debe cumplir con las siguientes características: debe ser un buen conductor iónico y al mismo tiempo un buen aislante electrónico, de modo que los iones Li^{+} puedan ser transportados con facilidad y los procesos de auto-descarga se eviten; debe tener una amplia ventana electroquímica que permita el funcionamiento de la batería en un rango de potenciales sin que ocurra ninguna reacción que degrade el electrolito; debe ser térmicamente estable e inerte frente a los componentes de la batería [9].

Los electrolitos de interés pueden ser clasificados en los siguientes grupos: electrolitos no acuosos, electrolitos en solución acuosa, líquidos iónicos, electrolitos poliméricos.

1.2.2.1. Electrolitos no acuosos

Consisten en una sal de litio disuelta en un solvente orgánico. Desde la aparición de las primeras baterías de ion litio comerciales, la sal más empleada consiste en el hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$) y esta se disuelve en combinaciones de solventes orgánicos como carbonato de etileno con dimetil carbonato, carbonato de propileno, dietil carbonato y también etil metil carbonato. (Figura 3)

No obstante, con la búsqueda y desarrollo de baterías con mayores capacidades de descarga, densidades de energía y potenciales de trabajo, se ha requerido el estudio, diseño y preparación de nuevos solventes. Una de las estrategias más utilizadas ha sido aumentar la capacidad y el potencial bajo el cual el electrolito se mantiene inerte. Para ello, los compuestos que poseen flúor en su estructura se han convertido en candidatos perfectos para la creación

de nuevos solventes para electrolitos, capaces de operar a potenciales elevados; esto gracias al efecto electroattractor del átomo de flúor. [9]

Xia y colaboradores [19] reportaron la implementación de un electrolito de carbonato de fluoroetileno en una celda tipo botón, con una espinela de alto potencial ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) como material catódico. El conjunto mostró mejoras considerables en la estabilidad del ciclado, sin embargo, algunas sustancias como el borato de litio bis (oxalato) fueron requeridas para estabilizar el electrolito sobre el ánodo de la batería.

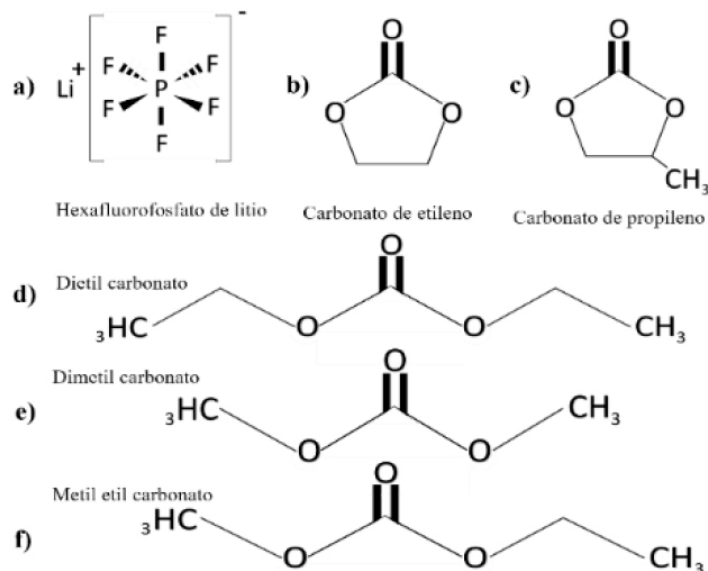
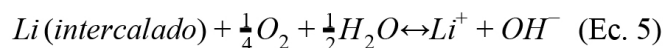


Figura 3. Estructura química de los compuestos empleados para la elaboración de electrolitos no acuosos.

1.2.2.2. Electrolitos acuosos

La naturaleza inflamable de los solventes orgánicos utilizados en las baterías de ion litio comerciales, que a su vez se encuentran en contacto estrecho con el grafito litiado del ánodo, ha motivado numerosas investigaciones en el desarrollo de electrolitos acuosos, debido a su mayor seguridad y bajos costos.

No obstante, el desempeño de las baterías construidas con electrolitos acuosos se ve afectado en gran medida por el oxígeno disuelto, que es capaz de reaccionar con el litio intercalado en los electrodos generando una considerable disminución en la capacidad de descarga [20]



Además, el éxito de estas baterías también se encuentra limitado si se considera la estrecha ventana de potenciales en la cual se puede operar una celda con electrolito acuoso (1,23 V).

Investigaciones recientes han implementado un sistema denominado "agua en sal" para enfrentar estas dificultades, el cual consiste en disolver las sales de litio en grandes concentraciones en el medio acuoso, lo que limita la solubilidad del Oxígeno gaseoso, ampliando la ventana de potenciales hasta 3,0 V e inhibiendo la reacción de reducción del O_2 [20].

Chen et al. [20] estudiaron el desempeño de una batería con configuración $\text{LiMn}_2\text{O}_4 // \text{Al}_2\text{O}_3, \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en electrolito acuoso "agua en sal" de concentración 28 M de LiTFSI y LiOTf, y sus resultados demostraron que la solubilidad del oxígeno disminuye de 1,97 ppm a casi 0,95 ppm, y esto se puede traducir en una celda con densidad energética de $62,4 \text{ Whkg}^{-1}$ y una vida útil de más de 1000 ciclos.

1.2.2.3. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos corresponden a aquellas sales fundidas cuya temperatura de fusión se encuentra por debajo de los 100°C, están conformados en su mayoría por cationes orgánicos de gran tamaño junto a aniones poco coordinantes. El tamaño de los iones genera que las interacciones intermoleculares sean más débiles que en otras sales, dando origen así a su estado líquido a temperatura ambiente [21].

Estas sustancias poseen una presión de vapor casi nula, no son inflamables y muestran gran estabilidad térmica y química, además pueden operar en ventanas de potencial más amplias. Estas características mencionadas han llamado la atención de los investigadores para la construcción de baterías con electrolitos iónicos. No obstante, estos materiales presentan costos elevados y son, por lo general, más viscosos, lo que reduce la movilidad de los iones.

Los cationes más empleados para la síntesis de estos líquidos iónicos son el piridinio, imidazolio, pirrolinidio y piperidinio. Por otro lado, los aniones seleccionados suelen ser BF_4^- , PF_6^- , TFSI, FSI [21].

Los resultados obtenidos a bajas densidades de corriente para baterías de ion litio con líquidos iónicos como electrolitos, son comparables con los obtenidos para baterías con solventes no acuosos. Sin embargo, a corrientes elevadas, el desempeño de los líquidos iónicos es menor debido a la viscosidad y la poca movilidad de los iones de litio [21].

Appetecchi y colaboradores [22] reportaron un prototipo de batería capaz de retener su capacidad inicial, después de 800 ciclos de carga y descarga, con energías específicas de 80 Whkg^{-1} y 105 Whdm^3 , utilizando LFP y LTO como material anódico y catódico respectivamente, y un electrolito de $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ y LiTFSI . Lo que demuestra cómo estos materiales son potencialmente candidatos promisorios para sustituir, en un futuro, a los electrolitos líquidos con solventes orgánicos usados en las tecnologías actuales disponibles.

1.2.2.4. Electrolitos poliméricos

Los electrolitos poliméricos representan una familia de sustancias introducidas en el año 1970, con características fisicoquímicas que las hacen compatibles para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía. Pueden estar conformados por:

- una matriz macromolecular disuelta en un solvente orgánico junto a una sal de litio. (Electrolito líquido o en gel)
- un polímero capaz de solvatar/acomplejar iones de Li de una sal agregada sin la presencia de un solvente. (Electrolito sólido, en cuyos casos esta sustancia cumple ambos papeles tanto de electrolito como separador de la batería)
- una sal de litio polimérica.

Los electrolitos poliméricos presentan varias ventajas como: conductividad iónica elevada, alta densidad energética, buena estabilidad estructural. Y para aquellos electrolitos poliméricos sin solvente, se tienen las ventajas de poca volatilidad y bajos riegos de inflamabilidad [23]. A continuación, se presenta un resumen de los polímeros y sales empleados para la fabricación de electrolitos poliméricos líquidos y en gel (Tabla 1).

Polímero	Sal/Líquido iónico	Solvente	Conductividad
PEO-PVdF	LiTFSI	Acetona/DMAc	$4,9 \times 10^{-3}$
PVdF-HFP	[BMIM][BF_4]	Acetona	$1,6 \times 10^{-2}$
PVA	LiClO_4 /[EMIM][EtSO_3]	DMSO	$1,9 \times 10^{-6}$
PVdF-HFP	PAni-MMT/ BMIMBr	Acetona	$7,7 \times 10^{-3}$
PVdF-HFP	NaClO_4 -EC/DMC/DEC	DMF	$0,60 \times 10^{-3}$
P(EO-co-PO)	LiPF_6	DMF + agua destilada	$2,8 \times 10^{-3}$
P(MMA-AN-VAc)	LiPF_6	DMF	$3,48 \times 10^{-3}$

Tabla 1. Algunos electrolitos poliméricos líquidos y en gel y sus propiedades [23].

Los criterios de selección del polímero a utilizar para la elaboración del electrolito son los siguientes:

- tener un grupo electro donador como -O, -N, -S para coordinar iones,
- proveer rápida movilidad segmentaria en la cadena polimérica,
- poseer una alta estabilidad térmica,
- alto peso molecular,
- conformación espacial para mayor disociación de sales.

En lo que respecta a la selección de la sal como especie conductora, la misma debe cumplir con los siguientes criterios [23]:

- alta estabilidad térmica y química,
- alta conducción iónica,
- bajo costo,
- el anión debe ser estable a la descomposición oxidativa sobre el cátodo,
- disolverse y disociarse por completo en el medio no acuoso seleccionado.

1.2.3. Materiales catódicos

En baterías de ion litio comerciales, el compuesto laminar LiCoO_2 se encuentra dominando ampliamente el mercado de materiales catódicos. No obstante, algunos compuestos han llamado la atención de los investigadores como alternativas válidas para la creación de cátodos con buenas propiedades electroquímicas, los compuestos laminares como el LiMnO_2 o LiNiO_2 y sus diferentes derivados, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Ni}_y\text{O}_2$. La espinela LiMn_2O_4 junto a sus derivados y las olivinas, como el LiFePO_4 representan sólo algunos de ellos (figura 4). Pero, de la misma forma que ocurre en los demás materiales constituyentes de las baterías, existen un conjunto de retos que deben ser superados para la aplicación masiva de algunos de estos cátodos [24].

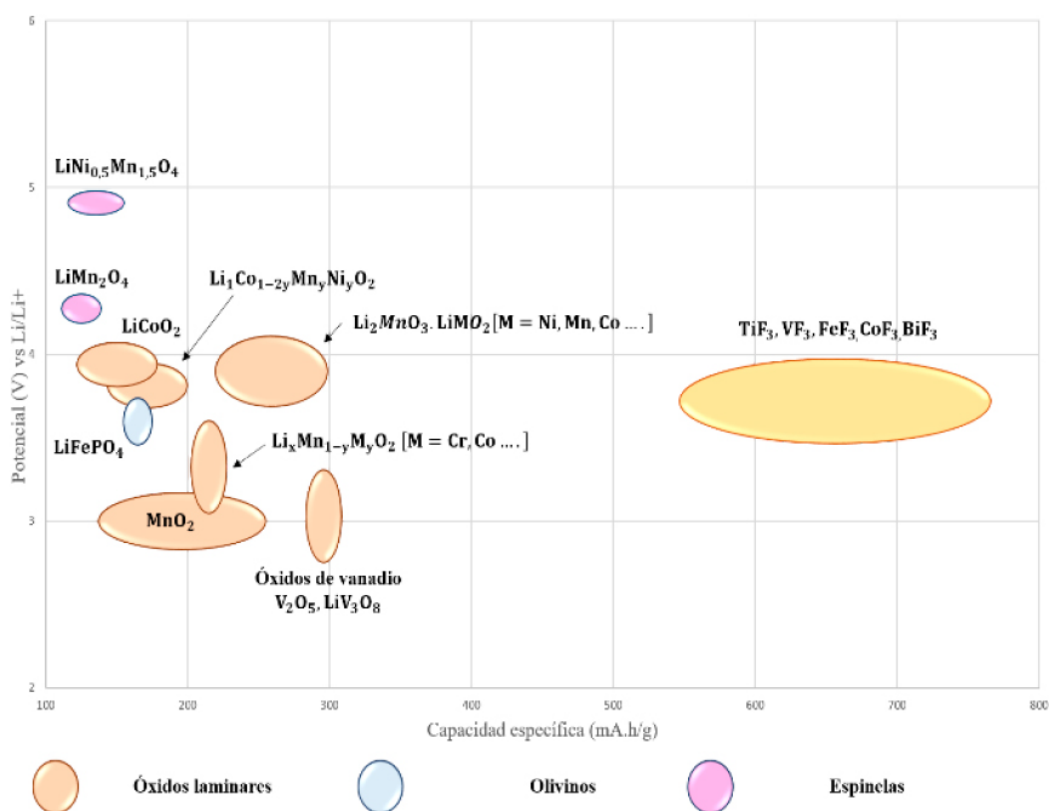


Figura 4. Potencial y capacidades específicas de diferentes materiales catódicos

1.2.3.1. Óxidos laminares de litio y metales de transición

Los compuestos de fórmula general LiMO_2 , donde M representa algún metal de transición como el Co, Mn, Ni, etc., O, diferentes combinaciones de ellos, representan los materiales catódicos más exitosos, gracias a su estructura laminar que le otorga al ion Li^+ múltiples caminos de difusión [24].

1.2.3.1.1. LiCoO_2

Como se ha indicado anteriormente, el LiCoO_2 es el primer material empleado como cátodo en baterías de ion litio, y hasta la fecha, sigue siendo el más utilizado. Su historia comienza desde los trabajos de Mizushima en 1980 [6], algunas de sus características son: bajo peso molecular, alta capacidad de descarga, alta capacidad energética, facilidad de síntesis y alto potencial de descarga.

Su estructura tridimensional se encuentra ampliamente reportada, consiste en láminas semi-infinitas construidas de octaedros consecutivos de CoO_6 , [25] donde los iones de litio se encuentran en el espacio interlaminar disponibles para ser desintercalados/intercalados en el proceso de carga y descarga respectivamente (Figura 5).

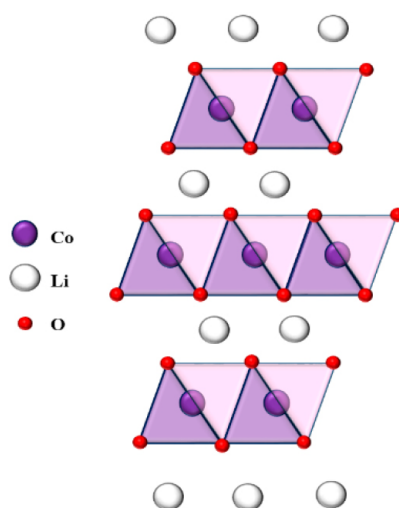


Figura 5. Estructura del material LiCoO_2 .

A pesar de su alta capacidad teórica de descarga (274 mAhg^{-1}), en la práctica solo se han logrado capacidades entre 135 y 150 mAhg^{-1} , por lo que se han realizado grandes esfuerzos para mejorar sus propiedades electroquímicas realizando modificaciones con cubiertas y dopajes con sustancias como Al_2O_3 , ZnO , LiTiO_{12} , etc. [24] Los resultados han sido variados, algunos logrando aumentar la capacidad de descarga inicial hasta 190 mAhg^{-1} , mientras que en otros han logrado aumentar la vida útil del material, incrementando la cantidad de ciclos de carga y de descarga que puede soportar reteniendo altos porcentajes de sus capacidades iniciales.

1.2.3.1.2. LiMnO_2

Su menor costo y baja toxicidad lo convirtieron en un candidato a material catódico como el LiCoO_2 . No obstante su producción en masa es más compleja y su capacidad de descarga es menor a la reportada por el óxido de cobalto y litio. Siendo un óxido laminar con estructura análoga a la presentada por el LiCoO_2 [24].

1.2.3.1.3. LiNiO_2

Con una estructura similar al LiCoO_2 , pero una capacidad y densidad energética superior, el LiNiO_2 fue propuesto como material catódico. Pese a esto, las condiciones de síntesis requieren temperaturas muy elevadas y obtener el material en proporciones estequiométricas suele ser complejo, lo que ha limitado su uso en baterías comerciales [24].

1.2.3.1.4. Materiales derivados de óxidos laminares

Durante las últimas dos décadas, un gran número de grupos de investigación han desarrollado materiales catódicos laminares haciendo uso de diferentes proporciones de los metales de transición mencionados anteriormente. Obteniendo diferentes fórmulas como $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{M}_x\text{O}_2$, y $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (con $M = \text{Mn}$ u otros metales), se ha podido mejorar el desempeño en el ciclado y las capacidades de descarga de los cátodos. Además, modificaciones con elementos dopantes o cubiertas han otorgado estabilidad química a estos materiales derivados [24].

1.2.3.2. Espinelas de litio y metales de transición (LiMn_2O_4)

Gracias a la baja toxicidad del Manganeseo, y a la abundancia que presenta este elemento en la corteza terrestre, la espínela de litio y manganeseo se ha posicionado como un candidato de bajo costo y ambientalmente amigable para la construcción de materiales catódicos. Posee una capacidad teórica de 148 mAhg^{-1} , pero capacidades prácticas que rondan los $100\text{-}120 \text{ mAhg}^{-1}$. Su estructura, vista desde el eje cristalográfico 110, corresponde a una distribución en forma de diamante, donde los átomos de Mn forman octaedros MnO_6 y el Li ocupa posiciones tetraédricas [26] (Figura 6).

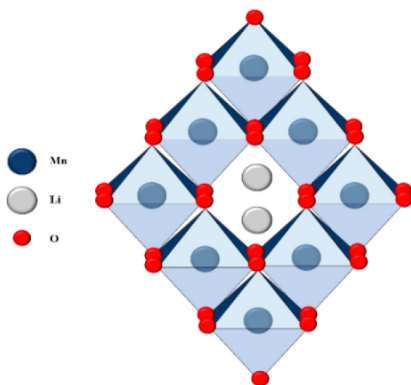


Figura 6. Estructura de diamante del material LiMn_2O_4

1.2.3.2.1. Materiales derivados de espínelas de litio y metales de transición

Los materiales derivados de la espínela LiMn_2O_4 surgen de la necesidad de mejorar sus características de estabilidad estructural y respuesta electroquímica. La sustitución catiónica de una porción del manganeseo por otros metales, se ha traducido en la creación de compuestos de fórmula general $\text{LiM}_x\text{Mn}_{x-2}\text{O}_4$ con $M = \text{Al}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Na}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Sc}$. Al igual para otros compuestos catódicos, la modificación superficial con óxidos como, Al_2O_3 , AlPO_4 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , ha representado una nueva manera de mejorar las características electroquímicas de la espínela LiMn_2O_4 .

La espínela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ se ha convertido en una buena candidata para la fabricación de baterías de ion litio de alto desempeño (próxima generación), posee una alta densidad energética (650 Whkg^{-1}) y un potencial de operación de alrededor de $4,7 \text{ V vs Li/Li}^+$, pese a esto, la rápida pérdida de la capacidad de descarga ha limitado su comercialización [27].

1.2.3.3. Olivinas, (fosfatos de litio y metales de transición)

Las Olivinas, de fórmula LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{V}$) han llamado la atención de los investigadores gracias a sus propiedades electroquímicas y estructurales, con potencial aplicación en baterías de ion litio capaces de abastecer el mercado de los dispositivos de almacenamiento de energía sometidos a mayores exigencias, tales como baterías elaboradas para vehículos eléctricos. Su estructura no cambia de manera significativa durante el proceso de carga y descarga, y su potencial mantiene un perfil plano. De esta familia de compuestos, el más

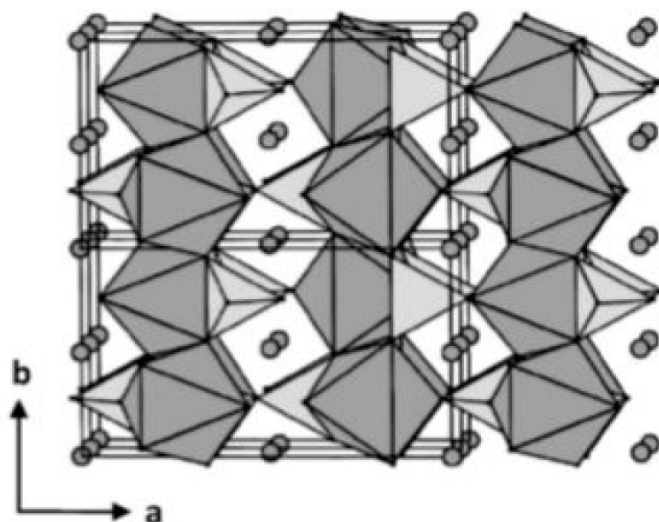


Figura 7. Estructura cristalina del LiFePO_4 vista a lo largo del eje c [28].

estudiado corresponde al LiFePO_4 , gracias a la abundancia de los materiales empleados para su síntesis, su baja toxicidad y su mejor compatibilidad medioambiental [28].

Su estructura se resume en los átomos de hierro y litio ocupando posiciones octaédricas, mientras los átomos de fósforo ocupan posiciones tetraédricas del anión fosfato (Figura 7). La fuerza de los enlaces Fe-O y P-O hacen que el LiFePO_4 sea más estable a temperaturas elevadas que el LiCoO_2 , este último comienza a descomponerse a partir de los 250 °C, mientras que la olivina es estable hasta los 400 °C. Es esta misma fuerza en los enlaces, la responsable de la estabilidad de la estructura que le otorga al material excelentes características de ciclado [28].

Sus deficiencias comprenden, una baja capacidad teórica, siendo esta de solo 170 mAhg^{-1} , baja densidad energética, conducción electrónica pobre y baja difusión iónica. Algunos factores y modificaciones han sido estudiados para lograr superar estas deficiencias siendo uno de estos factores el control del tamaño de partículas del material (se espera que, reduciendo el tamaño de las partículas, la distancia de transporte de iones de Litio y electrones se reduzcan de igual manera).

Lui et al. [29] reportaron la síntesis de nanopartículas de LiFePO_4 bajo tratamiento hidrotérmico con la inclusión de surfactantes en el medio de reacción, obteniendo así partículas de 100 nm de diámetro con capacidades de descarga reversibles de hasta $166,5 \text{ mAhg}^{-1}$ a 0,1 C. Después de recubrir las partículas con carbón conductor, estas mostraron un alto coeficiente de difusión ($1,79 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Otra modificación ha sido el dopaje del material, sustituyendo una pequeña porción del hierro, por algún otro metal de transición multivalente. Los efectos positivos obtenidos en la capacidad de descarga y estabilidad del ciclado se han atribuido a las mejoras intrínsecas en la conductividad iónica y en el coeficiente de difusión de iones Li^+ .

Gao et al. [30] obtuvieron capacidades de descarga de hasta $162,3 \text{ mAhg}^{-1}$ a 0,1C para una serie de materiales de fórmula general $\text{LiFe}_{1-3x}\text{Mo}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,000, 0,025, 0,050, 0,100, 0,150$) sintetizados mediante sol-gel. Siendo el compuesto con $x=0,025$ el que exhibió mejor desempeño electroquímico.

1.2.3.4. Óxidos laminares ricos en litio

A partir del año 2006 los estudios exhaustivos de los óxidos laminares derivaron en la creación de materiales con Ni, Co y Mn con exceso de litio. Estos compuestos suelen ser llamados óxidos laminares ricos en litio o *Li-Rich* y se pueden denotar con la fórmula general $\text{Li}[\text{M}^{3+}_{1-2x}\text{M}^{4+}_x\text{Li}^+_x]\text{O}_2$. Desde un principio estos materiales fueron considerados como inactivos, ya que el M^{4+} ,

originalmente Mn^{+4} , no puede seguir siendo oxidado para expulsar el extra de litio. No obstante, los cátodos construidos con los óxidos ricos en litio han mostrado capacidades de descarga elevadas, más de 270 mAhg^{-1} , y el mecanismo de funcionamiento que explica estos resultados todavía se encuentra en estudio. Algunas teorías han propuesto la sobre oxidación de los metales de transición, o la oxidación reversible del oxígeno en la estructura, sin embargo, los estudios no son concluyentes [31].

La estructura de los *Li-Rich* se describe en base a la organización de los óxidos laminares de litio comunes, en la estructura $LiMO_2$ construida por octaedros consecutivos de metales de transición MO_6 , el exceso de litio sustituye parcialmente los centros metálicos de los octaedros. Algunas investigaciones han reportado su estructura como una solución sólida de la fase $LiMO_2$ con la fase Li_2MnO_3 (Figura 8).

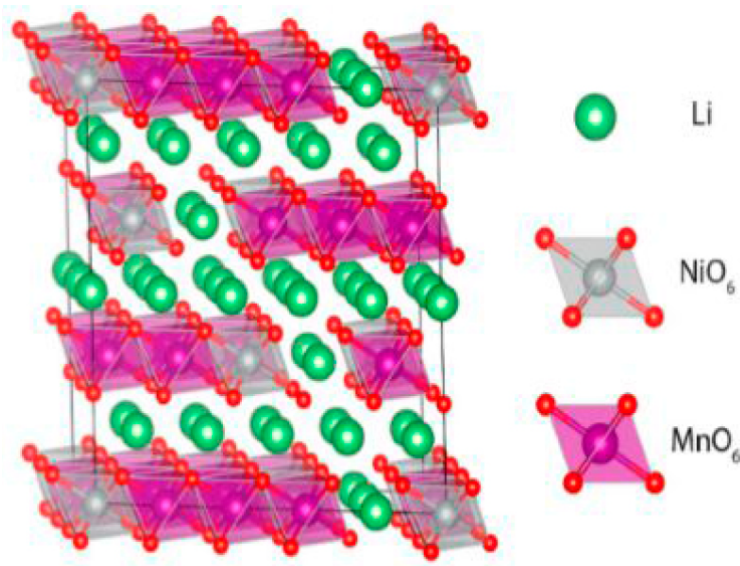


Figura 8. Estructura del óxido doble laminar rico en litio $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$ [32]

Desafortunadamente, estos materiales muestran una disminución en la capacidad de descarga después de unos pocos ciclos, acompañada con un descenso del potencial. Este fenómeno se ha tratado de explicar con varias teorías, siendo una de estas, la pérdida irreversible del oxígeno en la estructura en forma de oxígeno gaseoso [33].

Algunas propuestas realizadas para resolver estas dificultades consisten, una vez más, en el dopaje de los materiales con átomos de diferentes metales de transición o al uso de diferentes recubrimientos. Estas metodologías apuntan a extender el tiempo de vida útil del material (número de ciclos de carga y de descarga) reduciendo las reacciones interfaciales entre el material activo y el electrolito. En algunas oportunidades estos recubrimientos se traducen en mejoras en las capacidades de transporte impidiendo la formación de capas interfaciales poco conductoras [31].

Wang y colaboradores [34] reportaron la síntesis del óxido laminar rico en litio de fórmula $Li[Li_{0,2}Ni_{0,13}Co_{0,13}Mn_{0,54}]O_2$ con un recubrimiento de $FePO_4$, el cual, mostró una capacidad de descarga inicial de $257,3 \text{ mAhg}^{-1}$ con una retención de un 82% después de 100 ciclos, frente al material sin el recubrimiento, que solo mantuvo un 28% de su capacidad inicial.

Huang et al. [35] utilizaron WO_3 para dopar en un 1% vol, un óxido laminar de fórmula $Li_{1,13}Ni_{0,3}Mn_{0,57}O_2$, obteniendo capacidades de descarga de 284 mAhg^{-1} frente a 251 mAhg^{-1} por parte del material sin dopar a C/20; de la misma manera, la estabilidad del óxido dopado presentó mejoras al mantener una capacidad de 188 mAhg^{-1} durante 100 ciclos.

Conclusiones

Grandes avances han ocurrido en el desarrollo de los materiales empleados para la construcción de baterías de ion litio, la gran variedad de materiales anódicos, catódicos y sustancias electrolíticas disponibles, poseen, cada día, características que los acercan a la meta de poder construir baterías con capacidades energéticas más elevadas, y vida útil lo suficientemente larga como para abastecer el mercado emergente con dispositivos para mayores exigencias, tales como los autos eléctricos. No obstante, los desafíos que todavía presentan estos materiales, generan un campo de investigación muy activo y competitivo que produce constantemente nuevo conocimiento.

Reseña: Grupo de Investigación

CAE (INIFTA/UNLP-CONICET) en el área de baterías de ion litio

Desde el año 2010, dentro del grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE), perteneciente al Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, las investigaciones han sido enfocadas en el desarrollo de la tecnología de baterías de ion litio; comprometiendo los recursos humanos, tecnológicos y económicos disponibles para el estudio de materiales de electrodo, tanto para cátodos y ánodos, como para el desarrollo de celdas prototipo. Las investigaciones han seguido las tendencias a nivel global, iniciando con los materiales novedosos para la época como las Olivinas y materiales carbonosos, pasando por diferentes óxidos laminares y espinelas de metales de transición, hasta los estudios actuales donde se priorizan los materiales ricos en litio y las espinelas de alto potencial.

Las contribuciones realizadas por las investigaciones se reflejan en las numerosas y destacadas publicaciones nacionales e internacionales del grupo, junto a los conocimientos adquiridos que pueden visualizarse en los recursos humanos formados. Además, la labor realizada permitió la formación de nuevos grupos de investigación y colaboró con la puesta a punto de otros laboratorios en el país (en las provincias de Catamarca, Córdoba y Jujuy).

Referencias

- [1] D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, "Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 8, pp. 818–837, 2009.
- [2] W. Chen, J. Liang, Z. Yang, G. Li, "A review of Lithium-Ion Battery electric vehicle application and beyond", *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 4353-4368, 2019.
- [3] B. Diouf, R. Podes, "Potential of lithium-ion batteries in renewable energy", *Renewable Energy*, vol. 76, pp. 375-380, 2015.
- [4] D. Deng, "Li-ion batteries: basics, progress, and Challenges", *Energy Science and Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 385-418, 2015.
- [5] T. Nagaura, K. Tozawa, "Lithium ion rechargeable battery", *Progress in Batteries and Solar Cells*, vol. 9, no. 20, pp. 209-211, 1990.
- [6] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, pp. 783-789, 1980.
- [7] X. Zhang, L. Ji, O. Toprakci, Y. Liang, Ma. Alcoutlabi, "Electrospun Nanofiber-Based Anodes, Cathodes, and Separators for Advanced Lithium-Ion Batteries", *Polymer Reviews*, vol. 51, pp. 239-264, 2011.
- [8] M. Stanley Wittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials", *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271-4302, 2014.
- [9] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, "Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond", *Green Energy & Environment*, vol. 1, no. 1, pp. 18-42, 2016.
- [10] E. Kamali Heidari, A. Kamyabi-Gol, M. Heydarzadeh Sohi, A. Ataie, "Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review", *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 1-12, 2018.
- [11] I. Kim, S. W. Park, D. W. Kim, "Onion-like crystalline WS₂ nanoparticles anchored on graphene sheets as high-performance anode materials for lithium-ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, pp. 122033, 2019.
- [12] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, "Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3909-3914, 2010.
- [13] O. N. Shornikova, E. V. Kogan, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev, "The specific surface area and porous structure of graphite materials", *Physical Chemistry of Surface Phenomena*, vol. 83, pp. 1022-1025, 2009.
- [14] J. Zhang, T. Huang, Z. Liu, A. Yu, "Mesoporous Fe₂O₃ nanoparticles as high performance anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, vol. 29, no. 1, pp. 17-20, 2013.
- [15] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, "Self-assembled mesoporous CoO nanodisks as a long-life anode material for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 27, pp. 13826-13831, 2012.
- [16] Z. Zhang, X. Zhang, X. You, M. Zhang, M. D. Walle, J. Wang, Y. Li, Y. N. Liu, "3D well-interconnected NiO-graphene-carbon nanotube nanohybrids as high-performance anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, pp. 247, 2016.
- [17] S. Iwamura, H. Nishihara, Y. Ono, H. Morito, H. Yamane, H. Nara, T. Osaka, T. Kyotani, "Li-Rich Li-Si Alloy as A Lithium-Containing Negative Electrode Material Towards High Energy Lithium-Ion Batteries", *SCIENTIFIC REPORTS*, Vol. 5, pp. 8085, 2015.
- [18] C. Wang, Y. Li, Y. S. Chui, Q. H. Wu, X. Chen, W. Zhang, "Three-dimensional Sn-graphene anode for high-performance lithium-ion batteries", *Nanoscale*, vol. 5, no. 21, pp. 10599-10604, 2013.
- [19] L. Xia, S. Lee, Y. Jiang, Y. Xia, G. Z. Chen, Z. Liu, "Fluorinated Electrolytes for Li-Ion Batteries: The Lithium Difluoro(oxalato)borate Additive for Stabilizing the Solid Electrolyte Interphase", *ACS Omega*, vol. 2, no. 12, pp. 8741-8750, 2017.
- [20] L. Chen, L. Cao, X. Ji, S. Hou, Q. Li, J. Chen, C. Yang, N. Eidson, C. Wang, "Enabling safe aqueous lithium ion open batteries by suppressing oxygen reduction reaction", *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 11, pp. 2638, 2020.
- [21] A. Balducci, "Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries," *Topics in Current Chemistry*, vol. 375, pp. 20, 2017.
- [22] G. T. Kim, S. Jeong, M. Z. Xue, A. Balducci, M. Winter, S. Passerin, F. Alessandrini, G. Appetecchi, "Development of ionic liquid-based lithium battery prototypes", *Journal of Power Sources*, vol. 199, pp. 239–246, 2012.
- [23] A. Arya, A. L. Sharma, "Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study", *Ionics*, vol. 23, no. 1, pp. 497-540,
- [24] N. Bensalah, H. Dawood, "Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries", *Journal of Material Science & Engineering*, vol. 5, no. 4, pp. 1000258, 2016.
- [25] E. Antolini, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties", *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3-4, pp. 159-171, 2004.
- [26] D. Tang, L. Ben, Y. Sun, B. Chen, Z. Yang, L. Gu, X. Huang, "Electrochemical behavior and surface structural change of LiMn₂O₄ charged to 5.1 V", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 35, pp. 14519-14527, 2014.
- [27] G. Liang, V. K. Peterson, K. W. See, Z. Guo, W. K. Pang, "Developing high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: current achievements and future prospects", *Journal of*

Materials Chemistry A, pp. 1-52, 2020.

[28] W. J. Zhang, "Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review", *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 2962-2970, 2011.

[29] Y. Liu, J. Gu, J. Zhang, F. Yu, J. Wang, N. Nie, W. Li, "LiFePO₄ nanoparticles growth with preferential (010) face modulated by Tween-80", *RSC Advances*, vol. 5, no. 13, pp. 9745-9751, 2015.

[30] H. Gao, L. Jiao, W. Peng, G. Liu, J. Yang, Q. Zhao, Z. Qi, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, "Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4/C via Mo-doping at Fe site", *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 27, pp. 9961-9967.

[31] P. Roziera, J. M. Tarascon, "Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, pp. A2490-A2499, 2015.

[32] X. Li, Y. Qiao, S. Guo, Z. Xu, H. Zhu, X. Zhang, Y. Yuan, P. He, M. Ishida, H. Zhou, "Direct visualization of the reversible O_2/O^- redox process in Li-rich cathode materials", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 14, pp. 1705197, 2018.

[33] Z. Zhu, D. Yu, Y. Yang, C. Su, Y. Huang, Y. Dong, I. Waluyo, B. Wang, A. Hunt, X. Yao, J. Lee, W. Xue, J. Li, "Gradient Li-rich oxide cathode particles immunized against oxygen release by a molten salt treatment", *Nature Energy*, vol. 4, no. 1, pp. 1049-1058, 2019.

[34] Z. Wang, H. Q. Lu, Y. P. Yin, X. Y. Sun, X. T. Bai, X. L. Shen, W. D. Zhuang, S. G. Lu, "FePO₄-coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ with improved cycling performance as cathode material for Li-ion batteries", *RARE METALS*, vol. 36, no. 1, pp. 899-904, 2017.

[35] J. Huang, H. Liu, T. Hu, Y. S. Meng, J. Luo, "Enhancing the electrochemical performance of Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ via WO_3 doping and accompanying spontaneous surface phase formation", *Journal of Power Sources*, vol. 375, no. 1, pp. 21-28, 2018.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Augusto Rodríguez

augustorodriguez@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Mariela Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

Jorge Thomas

enryjt@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

YPF Tecnología S.A., Av. del Petróleo Argentino S/N (entre 129 y 143), B1923 Berisso, Buenos Aires, Argentina.