

# **ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE BATERÍAS DE ION-LITIO PARA VEHÍCULO ELÉCTRICO**

## *BIBLIOGRAPHICAL STUDY ON LITHIUM-ION BATTERIES FOR ELECTRIC VEHICLES*

***Abisai Jaime Reséndiz Barrón***

Tecnológico Nacional de México / IT de Querétaro, México  
*abisaijr@mail.itq.edu.mx*

***Alil Meza Arellano***

Tecnológico Nacional de México / IT de Querétaro, México  
*alilmezaarellano@gmail.com*

**Recepción:** 22/noviembre/2022

**Aceptación:** 22/diciembre/2022

### **Resumen**

Se realiza un estudio bibliográfico sobre baterías recargables de ion-Li, comenzando con las investigaciones sobre los más comunes materiales químicos usados en cátodo, electrolito, separador y ánodo, en la batería, luego se presenta una revisión de algunos resultados reportados en la literatura, sobre los electrolitos sólidos. Todo esto con la finalidad de observar y discutir la eficiencia en el potencial eléctrico, densidad de carga y descarga, vida útil, seguridad, y costo, de los componentes o del sistema completo de la batería, para ser usadas en vehículos eléctricos.

**Palabras Clave:** Ánodo, cátodo, electrolito sólido, iones de litio.

### **Abstract**

*A bibliographic study on rechargeable Li-ion batteries is carried out, beginning with the investigations on the most common chemical materials used in cathode, electrolyte, separator, and anode, in the battery, then a review of some results reported in the literature is showed, about the solid electrolytes. All this with the purpose of observing and discussing the efficiency in electrical potential, charge and discharge density, useful life, safety, and cost, of the components or of the complete battery system, to be used in electric vehicles.*

**Keywords:** *Anode, cathode, lithium ions, separator, solid electrolyte.*

## 1. Introducción

Una batería eléctrica, también llamada pila o acumulador eléctrico, es un artefacto compuesto por celdas electroquímicas, capaces de convertir la energía química en su interior en energía eléctrica. Así, las baterías generan corriente continua, de esta manera, **sirven para alimentar distintos circuitos eléctricos**, dependiendo de su tamaño y potencia [Moreno-Villanueva, 2013]. Las baterías son parte de un creciente mercado que mueve billones de dólares. Por ejemplo, se estima que el mercado de las baterías de ácido plomo usadas en vehículos, alcance el orden de los 70.1 mil millones de dólares para el 2023, mientras que las baterías de litio deberán alcanzar los 105 mil millones de dólares para el 2025, [Isasi-Marín, 2009] y [Xiong, 2018]. En términos generales se espera que el mercado de baterías tenga un incremento del 6.63%, en la tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) en los próximos 9 años.

Las baterías eléctricas de ion-Litio representan una alternativa como fuente de energía en cualquier dispositivo, pero sobre todo de un vehículo eléctrico (VE) [Quintero, 2021], ya que el avance tecnológico exige cada vez mejores y más eficientes baterías para este fin. La búsqueda de una batería óptima para el funcionamiento de un vehículo cada vez diverge más, debido a que los componentes de la batería a base de ion-Li, como el cátodo [Liang, 2020], Isasi-Marín, 2009], [Rozeira, 2015], [Thangadurai, 2016], etc., el ánodo [Wang, 2013], [Xiong, 2019], [Zhang, 2011], [Gu, 2015], etc., o el electrolito [Arya, 2017], [Balduccio, 2017], [Kim, 2012], [Xia, 2017], etc., tienen como objetivo común el transporte con eficiencia de los iones de litio, desde el cátodo al ánodo y viceversa, en la ciclicidad que exige su uso. La investigación individual de cada componente, sobre optimizar este fin común, a veces afecta el desempeño específico de algún otro componente [Julien, 1990], [Gabriel-Orsetti, 2020], [Xiong, 2019], [Zhu, 2019], etc. Por lo que se hace difícil la optimización absoluta de una batería de ion-Litio. Mediante un breve estudio bibliográfico, se presenta aquí los esfuerzos de las recientes investigaciones acerca de las baterías de ion litio, con la finalidad de

observar y discutir la optimización del rendimiento, ya sea en potencial eléctrico, densidad de carga y descarga, vida útil, seguridad, y costo, de los componentes o del sistema completo de la batería, para ser usadas en vehículos eléctricos (VE), y que podrían servir para hacer una mejor selección.

### Funcionamiento de celdas de litio

En la actualidad, las baterías de litio son los tipos de acumulador de energía más extendido en el mundo, y se utilizan en una enorme diversidad de implementaciones, incluyendo smartphones, notebooks, tabletas y muchos otros dispositivos que requieren una batería confiable y con mayor rendimiento, y actualmente el mercado pretende la introducción del VE, por lo que se ha incrementado la investigación sobre baterías de ion-Li.

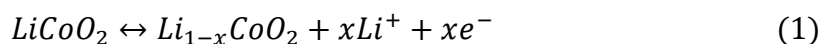
El funcionamiento de las celdas de litio es bastante sencillo, el objetivo es separar el átomo de litio de un óxido de metal en el cátodo de la batería, y guiar el electrón a través de un circuito externo, del cátodo al ánodo. Mientras internamente, una celda utiliza el cátodo, un electrolito, un separador y grafito en el ánodo; el grafito se utiliza para atraer y almacenar los iones de litio, el electrolito actúa como conductor y protector que solo permite el paso a iones de litio [Rodríguez, 2020].

Entre los dos electrodos se coloca un separador polimérico poroso de unos 0.025 mm de espesor, fabricado a base de polietileno y polipropileno, para así evitar un corto circuito, si el electrolito llegara a secarse. Esta capa es permeable para los iones de litio, permitiendo su paso debido a su microporosidad.

Por último, el óxido de metal recubre láminas de metal que actúan como cátodo, así mismo se hace con el grafito en el lado opuesto para formar el ánodo. Se agrega entre estas 2 láminas una sal orgánica de litio, que actúa como electrolito y se recubre la hoja separadora, estas 3 láminas están enrolladas dando una celda de litio, comúnmente de  $\text{LiCoO}_2$  [Xiong, 2019], figura 1.

Las reacciones que se resuelven en este proceso, en la batería de  $\text{LiCoO}_2$  son:

- Reacción de semicelda en el cátodo, ecuación 1.



- Reacción de semicelda en el ánodo, ecuación 2.



- Reacción global de celda, ecuación 3.

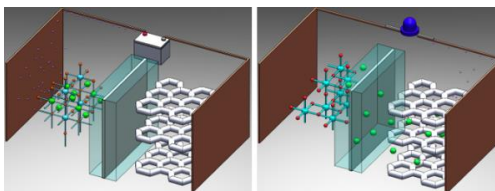
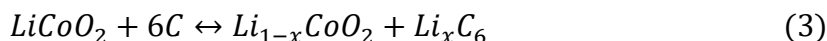
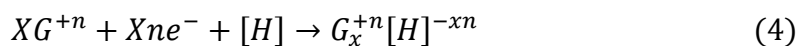


Figura 1 Carga y descarga: estructura interna de una batería de ion litio.

Los iones litio no están siendo realmente oxidados, sino que se transportan desde el electrolito hacia el cátodo o ánodo, siendo el metal de transición el material oxidado (de  $Co^{3+}$  a  $Co^{4+}$ ) durante el proceso de carga, y reducido (de  $Co^{4+}$  a  $Co^{3+}$ ) durante la descarga [Antolini, 2004], [Sun, 2012].

De especial interés en el ámbito de las baterías, son las reacciones de inserción que implican fenómenos de transferencia ión-electrón. Estas reacciones pueden describirse de forma simplificada mediante la ecuación 4.



Donde  $G^{+n}$  es un ión móvil, frecuentemente de un metal alcalino, que se inserta en la red del material anfitrión  $[H]$ . La carga de los iones introducidos se compensa con la adquisición simultánea, de una cantidad equivalente de electrones en la banda de conducción del sólido  $[H]$ . Por esta razón, el estudio de la electroquímica de inserción requiere el conocimiento de los aspectos estructurales, electrónicos y termodinámicos involucrados en la reacción [Huang, 2018], [Aifantis, 2010].

En esencia las propiedades electroquímicas más buscadas en las sustancias de los componentes de una batería son: bajo peso molecular, alta capacidad de descarga, alta capacidad energética, facilidad de síntesis, alto potencial de descarga, vida útil, no contaminante, no inflamable, y bajo costo.

La investigación sobre las partes que componen la batería de ion-litio, es abundante y variada, por mencionar algunos reportes en la literatura [Kamali Heidari, 2018], [Bensalah 2016], [Rozeira, 2015], etc.

## **2. Métodos**

En base al funcionamiento de la celda de ion-litio, se presenta la metodología que se sigue aquí, para el estudio bibliográfico de baterías de ion-litio para VE. Se hace el estudio bibliográfico de los aportes más destacados sobre los componentes de las baterías de ion-litio, en el siguiente orden:

- El cátodo.
- El electrolito.
- El ánodo.

Luego se presenta un breve estudio sobre los avances en el electrolito sólido, y finalmente se discute sobre el aporte de este estudio en las baterías para vehículo eléctrico.

## **3. Resultados**

### **El cátodo de batería de ion-Li**

El cátodo, representa el factor limitante en términos de la ciclación, la capacidad total y la densidad energética de la batería.

Como se mencionó el cátodo está recubierto con una película de óxido metálico que le permite una estabilidad al ion-litio, el más común es el  $\text{LiCoO}_2$ . Sin embargo, hay otros compuestos laminares con buenas propiedades electroquímicas, estos son por ejemplo  $\text{LiMnO}_2$  o  $\text{LiNiO}_2$  y sus combinaciones, las espinelas y las olivinas, como el  $\text{LiFePO}_4$  entre otros. Cada uno de ellos con propiedades electroquímicas que por un lado mejoran el funcionamiento del electrodo, pero por otro lado tienen una característica que es un inconveniente. En general los óxidos con los metales de transición y sus diferentes combinaciones han sido reportados como los más comunes [Bensalah, 2016], incluyendo algunas propuestas de oxidación y enriquecimientos con litio [Roziera, 2015].

### **Primeros cátodos**

El  $\text{LiCoO}_2$  fue reportado como uno de los primeros cátodos de batería ion-litio [Mizushima, 1980]. Este compuesto tiene bajo peso molecular, alta capacidad de

descarga (150 mAh/g), alta capacidad energética, facilidad de síntesis y alto potencial de descarga. Tiene una estructura tridimensional, consiste en láminas semi-infinitas construidas de octaedros consecutivos de  $\text{CoO}_6$ , esto permite que los iones de litio puedan entrar y salir en la carga y descarga de la batería [Antolini, 2004]. Para mejorar sus propiedades electroquímicas se han hecho combinaciones con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiTiO}_{12}$ , etc. [Julien, 1990], en particular se ha logrado una capacidad de descarga inicial hasta 190 mAh/g, por otro lado, se han logrado incrementar la cantidad de ciclos de carga y de descarga.

El  $\text{LiMnO}_2$  tiene un menor costo y baja toxicidad, pero su producción en masa es más compleja.

El  $\text{LiNiO}_2$  tiene una estructura similar al  $\text{LiCoO}_2$ , una capacidad y densidad energética superior, pero su síntesis requiere de temperaturas muy elevadas y proceso complejo.

### **Cátodos espinelas**

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (representante de la estructura espinela), tiene una baja toxicidad por el manganeso, el cual es un material abundante, alcanza una capacidad de descarga 120 mAh/g [Tang, 2014]. Para mejorar las características de estabilidad estructural y respuesta electroquímica, se han adicionado elementos como Al, B, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Na, Ni, Ti, y en ocasiones dopados superficialmente con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , mejorando sus características electroquímicas. Por ejemplo, el  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  tiene una alta densidad energética (650 mAh/g) y levanta hasta 4.7 V, pero posee una rápida pérdida de la capacidad de descarga [Liang, 2020].

### **Cátodos olivinas**

El  $\text{LiCoPO}_4$  (representante de estructuras olivinas), tiene propiedades electroquímicas y estructurales apropiadas para VE, la sustitución del Co por elementos como Fe, Mn, Ni, V han sido también alternativas de esta estructura, en particular  $\text{LiFePO}_4$ , llama la atención de los investigadores por su bajo costo y abundancia, además la fuerza de sus enlaces en la estructura es más estable que

el  $\text{LiCoO}_2$ , con excelentes características de ciclado [Sun, 2012], pero tiene una baja capacidad de carga de apenas 170 mAh/g, baja densidad energética, conducción electrónica pobre y baja difusión iónica.

En [Liu, 2011] reportaron la síntesis de nanopartículas de  $\text{LiFePO}_4$  bajo tratamiento hidrotermal, con la inclusión de surfactantes, de 100 nm de diámetro, con capacidades de descarga reversibles de hasta 166.5 mAh/g a 0.1 C. Luego recubriendo las partículas con carbón conductor, lograron coeficiente de difusión ( $1.79 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). También combinaron con metales de transición elevando la capacidad de descarga. Por ejemplo, en [Gabriel-Orsetti, 2020] obtuvieron capacidades de descarga de hasta 162.3 mAh/g, con inserción estequiométrica de 0.025 de Mo, sintetizada mediante sol-gel.

### **Cátodos enriquecidos de Li**

Los llamados óxidos laminares ricos en litio en el que el primitivo  $\text{LiCoO}_2$ , el Co es remplazado de forma enriquecida con la combinación  $\text{Co}^{3+}_{1-2x}\text{Co}^{4+}_x\text{Li}^+_x$ , con su respectiva estequiometría para x, el anterior remplazo puede ser también con los materiales Ni y Mn como ya se había practicado, pero ahora de forma enriquecida, consiguiendo capacidades de descarga encima de 270 mAh/g, a pesar de que el resultado es accidental ya que la teoría de su estructura predice lo contrario [Bensalah, 2016], pero su ciclicidad resulta ser muy pobre según se reporte en [Sun, 2012], donde se tiene la teoría que se debe a la pérdida irreversible del oxígeno en la estructura, proponiendo para resolver esto, el típico recubrimiento laminar.

Por ejemplo, [Wang, 2017] presentó el compuesto  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$  con recubrimiento de  $\text{FePO}_4$ . 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 [Sun, 2012]. Acudiendo al dopaje de los materiales con átomos de diferentes metales de transición, aumentando ciclación e impidiendo capas interfaciales, poco conductoras [Rozeira, 2015]. En [Wang, 2017] reportaron la síntesis del óxido laminar enriquecido con

$\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}$  y recubrimiento de  $\text{FePO}_4$ , obteniendo una capacidad de descarga de 257.3 mAh/g, con una excelente retención de carga en la ciclación. Otro ejemplo similar, pero sin Co, y dopado con  $\text{WO}_3$  al 1 % vol., alcanzando descarga de 284 mAh/g [Huang, 2018], [Liu, 2011], hicieron por separado, la caracterizaciones físicas y electroquímicas de nanopartículas de Ag incorporadas en  $\text{LiFePO}_4$ , con un rendimiento electroquímico superior: la capacidad específica, la eficiencia coulombica, el coeficiente de difusión de  $\text{Li}^+$  y el sobrepotencial, mejoraron significativamente.

### **El electrolito de la batería de ion-Li**

El electrolito también determina la densidad de corriente, la ciclación y seguridad de la batería. Como se ha mencionado un electrolito debe ser un buen conductor iónico y al mismo tiempo un buen aislante electrónico, en el proceso de carga y descarga se debe evitar reacción que degrade el electrolito; debe ser térmicamente estable e inerte frente a los componentes de la batería [Li, 2016]. Entre los más estudiados están:

### **Los primeros electrolitos**

Los electrolitos no acuosos fueron de los primeros en utilizarse en las baterías de ion Litio, es una sal hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) disuelta en un solvente orgánico como carbonato de etileno con dimetil carbonato, carbonato de propileno, dietil carbonato y también etil metil carbonato, todos ellos de alta inflamabilidad. Con la finalidad de optimizar sus propiedades mencionadas se acude al flour que tiene un efecto electroatractor [Gabriel-Orsetti, 2020]. Por ejemplo, en [Xia, 2017] obtuvieron un electrolito de carbonato de fluoro etileno, en una celda tipo botón implementada en un cátodo de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , observando buena estabilidad del ciclado, pero se requirió de borato de litio para estabilizar el electrolito sobre el ánodo de la batería.

### **Los electrolitos acuosos**

Los electrolitos acuosos nacen con la necesidad de disminuir el efecto inflamable que tienen las sales orgánicas, pero los electrolitos acuosos tienen oxígeno



disuelto, que fácilmente reacciona con el litio de los electrodos, ocasionando una disminución en la capacidad de descarga, ganando por un lado seguridad a costa de la capacidad de descarga, con un potencial máximo de 1.23V. Ejemplo exitoso de esto es el uso de agua saturada de sal, como solvente de las sales de litio, disminuyendo la reacción del litio con el oxígeno y obteniendo potenciales hasta 3V, densidad energética de 62.4 Wh/kg y más de 1000 ciclos [Chen, 2020].

### **Los electrolitos de líquidos iónicos**

Los electrolitos de líquidos iónicos son sustancias no inflamables, y son estables térmica y químicamente. Corresponden a sales fundidas a temperatura por debajo de los 100 °C, están formados por cationes orgánicos como el piridinio, imidazolio, pirrolinidio y piperidinio y aniones como BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, TFSi, FSi. La sustancia se presenta en estado líquido a temperatura ambiente, trabaja a potenciales más altos, pero tienen elevados costos y su alta viscosidad disminuye la movilidad de los iones, lo cual afecta el desempeño de la batería en corrientes elevadas [Rodríguez, 2020]. En la literatura se encuentra un prototipo de batería, que usó LTO como cátodo y LFP como ánodo, con un electrolito a base de PYR<sub>14</sub>FSi y LiTFSi, capaz de retener su capacidad inicial después de 800 ciclos de carga y descarga, con energías específicas de 80 Wh/kg y 105 Whdm<sup>3</sup> [Kim, 2012]. Estos materiales son los precursores de los electrolitos sólidos, que actualmente se divulga en [Chen, 2020] y [Maldonado-Manso, 2004].

### **Los 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 solventar/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 la ventaja de poca volatilidad y bajos riesgos de inflamabilidad [Balduccio, 2017].

### **El ánodo de la batería de ion-Li**

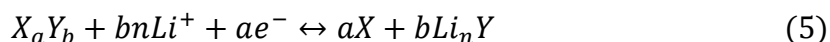
Los ánodos empleados en baterías de ion litio, pueden ser construidos con materiales pertenecientes a tres grupos principales, con mecanismo de almacenamiento de litio diferentes; los basados en procesos de intercalación, los basados en reacciones de conversión, y los basados en reacciones de aleación [Sun, 2012].

### **Ánodos con materiales de intercalación**

Aquí, 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. En el caso del grafito, el proceso reversible de intercalación de litio ocurre a potenciales menores de 0.25 V vs Li/Li<sup>+</sup>, con capacidades prácticas comprendidas entre 360 y 372 mAh/g, y eficiencias de carga/descarga que se aproximan al 100%. 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 [Antolini, 2004].

### **Ánodos obtenidos por reacciones de conversión**

Los ánodos obtenidos mediante la ecuación 5.



Donde  $X$  es metal la transición Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru,  $Y$  es un anión O, N, F, S o P, y  $n$  es su carga. Las capacidades de descarga teóricas de estos materiales son muy variadas, desde aquellos que exhiben capacidades bajas, comparables con la del grafito, alrededor de los 370 mAh/g para el Cu<sub>2</sub>S, y para el

MnP<sub>4</sub> y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que poseen capacidades, de 1800 mAh/g y 1009 mAh/g respectivamente [Zhang, 2013]. Sin embargo, su ciclación es muy limitada. Además, las reacciones se llevan a cabo a potenciales algo mayores a los requeridos para almacenar y retirar los iones de litio en el grafito, lo que implica potenciales menores [Antolini, 2004].

En [Sun, 2012] se sintetizó nano discos mesoporosos, construidos en base a nanopartículas primarias de CoO de 5 nm de diámetro, con propiedades electroquímicas superiores, entre ellas, obteniendo una capacidad reversible de 1118.6 mAh/g a una densidad de corriente de 200 mAh/g, 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, 2016], con nanopartículas de NiO en grafito y nanotubos de carbono, cuya caracterización electroquímica evidenció una capacidad específica de 858.1 mAh/g, a una densidad de corriente de 100 mAh/g después de 50 ciclos.

### **Ánodos obtenidos mediante reacciones de aleación**

Aleaciones con sustancias y compuestos con el Li, materiales como el Si, Ge, Sn y las aleaciones que se han creado entre estos 3 elementos [Antolini, 2004]. 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<sub>21</sub>Si<sub>5</sub> sintetizado por [Iwamura, 2015], mediante reacción en estado sólido, cuya capacidad práctica de extracción de litio fue alrededor de 1000 mAh/g. 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. En [Wang, 2013] se incorporó Sn en un ánodo de grafito que mostró una capacidad reversible de 466 mAh/g, a una densidad de corriente de 879 mAh/g

(1C) después de 4000 ciclos, y una capacidad de casi 800 mAh/g durante 400 ciclos, a una densidad de corriente de 1/3 C, siendo esta capacidad un 200% mayor a la obtenida por ánodos de grafito, convencionales a una misma densidad de corriente.

## **Los electrolitos sólidos para baterías de iones de litio**

### **Características y clasificación de electrolitos sólidos**

Los electrolitos sólidos abren un campo amplio en la investigación [Li, 2016], [Xia, 2017], [Vélez-Santa, 2015], etc. En general la base científica de las baterías recargables se encuadra en la química de intercalación [Whittingham, 1976]. El litio es reemplazado por un material de intercalación, con un nivel de energía cercano al nivel del litio metálico, por ejemplo, el  $\text{LiC}_6$  ( $\sim 0.1\text{V}$  vs. Li). Aunque dichos materiales poseen una densidad energética, menor que el litio metálico ( $E^0 \sim -3.1\text{V}$  vs. ENH) [Aifantis, 2010]. Si bien el ánodo y el cátodo son elementos que determinan el voltaje nominal, las propiedades de transporte son del electrolito (conductividad iónica, polarización) las que determinan el voltaje real y la eficiencia de descarga de la batería [Contestabile, 2011]. Asimismo, las baterías convencionales de litio presentaban desventajas importantes, como ser muy inflamable y la formación de dendritas durante los procesos de recarga continuados, provocando la corrosión de los electrodos. Este fenómeno llegó a causar problemas en funcionamiento y seguridad. El uso de conductores sólidos evita la corrosión de los electrodos, la formación de dendritas y la presencia de reacciones secundarias, que pueden llevar a la descomposición de los materiales, permitiendo un mejor funcionamiento de la batería, evitando así problemas serios de seguridad [Grandi, 2010].

En la figura 2 se presenta una clasificación de los electrolitos sólidos, en función a su composición química, movilidad de iones y morfología.

### **Electrolitos sólidos como solucionar al problema de dendritas**

Los electrolitos sólidos aptos para su aplicación en la actualidad deben tener una conductividad iónica comprendida entre  $10^{-1}$  y  $10^{-5}$  S/cm, valores que resultan ser intermedios entre los que poseen los metales y los aislantes, y del mismo orden de magnitud que el de los semiconductores y electrolitos líquidos [Thangadurai, 2016].

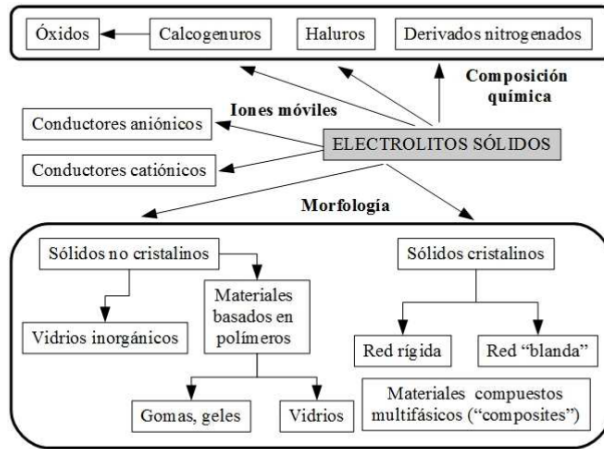


Figura 2 Clasificación de conductores iónicos sólidos, [Xia, 2017].

Por otro lado, algunas de las desventajas que presentan estos materiales están relacionadas con los cambios de volumen, la baja conductividad iónica y los productos generados durante la descarga de la batería [Lavela-Cabello, 1999], esto provoca su bajísima densidad de corriente, o su baja densidad de potencia.

La ecuación 6 permite a los investigadores, el análisis de conductividad iónica específica de un material, para llegar a materiales óptimos.

$$\sigma = \sum_i n_i z_i \mu_i \quad (6)$$

Donde  $n_i$  es el número de portadores de carga y  $z_i$  y  $\mu_i$  la carga y la movilidad de estos [Gabriel-Orsetti, 2020].

Los electrolitos sólidos han demostrado que pueden solucionar el problema de las dendritas. Los materiales cerámicos que exhiben conducción iónica rápida, y que no sufren descomposición a elevadas temperaturas, pueden ser la elección perfecta. Considerando que: En cualquier batería recargable de ion litio, el material utilizado como electrolito debe permitir la reiterada y rápida  $\text{Li}^+$  transferencia de iones, entre el ánodo y el cátodo, todo ello en unas determinadas condiciones de operación, voltaje, temperatura y corriente, sin que la batería se deteriore de manera significativa formando dendritas. Alta conductividad iónica,  $\sigma_i > 1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ , y una baja conductividad electrónica,  $\sigma_e < 10^{-3} \text{ S/cm}$ , el electrolito debe poseer alta estabilidad química y cristalográfica en las condiciones de fabricación y

funcionamiento; es decir, habrá de ser estable frente a los gases a los que está expuesto y a las reacciones ocurridas con los materiales de electrodo.

Acorde con [Zhang, 2013], en investigaciones dirigidas al estudio de los conductores de iones rápidos, se encuentra que la conducción rápida puede ser debida tanto a vacantes aniónicas como a cationes móviles. Este tipo de conducción es característica de materiales, que adoptan tipos estructurales preferentemente tridimensionales, constituidos por túneles, a través de los cuales pueden desplazarse los iones y en los que además existe una alta concentración, de vacantes o posiciones intersticiales accesibles. En estos compuestos debe existir también una subestructura aniónica altamente polarizable, que proporcione una energía potencial similar entre las posiciones estructurales ocupadas y vacías, además de una energía de activación baja que permita el fácil movimiento de los iones, dichas características orillan a los investigadores a tener un nuevo enfoque en los electrolitos.

En [Vélez-Santa, 2015] se reporta que la resistividad en el transporte rápido de iones  $\text{Li}^+$ , dependen del electrolito y de su espesor, tal como ocurre en el electrolito sólido, y en electrolitos con una viscosidad baja y un espesor fino mediante nano partículas.

### **Enfoque actual de la investigación en electrolitos sólidos**

Son numerosas las publicaciones relativas a la investigación y al desarrollo tecnológico de las baterías de ion litio, siguen centrando su atención, en estudios que permitan una mejora del uso de los electrolitos poliméricos, de los geles y de los electrolitos composites; aunque son aún los electrolitos líquidos los que se siguen utilizando en la mayoría de los estudios electroquímicos rutinarios. Sin embargo, sólo un porcentaje mínimo de contribuciones abordan el potencial de utilización de los electrolitos cerámicos.

El consumidor de baterías de ion litio es probable que continúe utilizando los electrolitos orgánicos. No obstante, otras aplicaciones que requieren una temperatura extrema de funcionamiento, considerable vida útil, gran conducción iónica rápida, pueden beneficiarse de la introducción de electrolitos cerámicos, tales como los que se recogen en la tabla 1.

Tabla 1 Conductividad de algunos electrolitos de tipo cerámico y vidrios.

Tipos de electrolito	$\sigma$ (25 °C)(S/ cm)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$10^{-8} \text{ a } 10^{-6}$
$\text{Li}_{1.4} \text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \text{M} = \text{Al} + \text{Ti} + \text{Ge}$	$7 \times 10^{-6}$
$\text{Li}_{2.9} \text{PO}_{3.3} \text{Nz}$ ( $0.24 < z < 1.2$ )	$7 \times 10^{-6}$
$\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ , $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ y $\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{SiS}_2$	$10^{-4}$

Fuente: [Isasi-Marín, 2009].

La mayoría de las investigaciones realizadas actualmente en electrolitos cerámicos, distan mucho de una inmediata aplicación práctica de estos materiales. Faltan estudios que evalúen la estabilidad electroquímica de muchos de los electrolitos sintetizados e informes de diferentes técnicas de fabricación, que pongan énfasis en el espesor óptimo que ha de tener la capa del electrolito.

#### 4. Discusión

Se ha presentado aquí, una breve y general revisión bibliográfica de materiales para los componentes de las baterías de ion litio, como una introducción al estudio actual de las baterías, y como un primer paso en la investigación de baterías para vehículos eléctricos (VE). En el cátodo, a partir del precursor  $\text{LiCoO}_2$ , el remplazo del  $\text{O}_2$  por el fosfato  $\text{PO}_4$  como el caso de  $\text{LiCoPO}_4$  que cambia a una estructura Olivina, las cuales al parecer tiene propiedades electroquímicas y estructurales apropiadas para VE, el  $\text{LiFePO}_4$  es actualmente uno de los más usados para VE, debido a su bajo costo y abundancia, además de la fuerza de sus enlaces en la estructura, con excelentes características de ciclado [Zhang, 2011]. Pero debido a su baja capacidad de carga, baja densidad energética, conducción electrónica pobre y baja difusión iónica, actualmente se hacen esfuerzos tratando de superar estas desventajas como se presenta en [Thangadurai, 2016] y muchos artículos sobre  $\text{LiFePO}_4$ , que amerita una revisión bibliográfica más profunda, en este tema.

Para el caso del ánodo, la literatura estudiada no especifica claramente cual material es el más apropiado para el uso en baterías para VE, al parecer los más prometedores son el Si, Ge, Sn y sus aleaciones [Antolini, 2004], incluidos en ánodos de grafeno como se hizo con el Si en [Chen, 2016] y el Sn en [Wang, 2013],

aunque para el caso del Si, que es la que más aumenta las bondades del ánodo, queda mucho campo por investigar afín de aumentar la vida útil de la batería. Actualmente la vida útil que se consigue con un paquete de baterías controlado por un BMS puede llegar a los 10 años o 160000 km, ventajas que hacen que los consumidores, ciudades y países las prefieran para un futuro más amigable con el ambiente, [Cuevas, 2018]. Finalmente, en el caso de los electrolitos, como se menciona en sección 5.3.3, el consumidor de baterías de ion litio es probable que continúe utilizando los electrolitos orgánicos, sobre todo en el caso de baterías de ion-litio para VE, aun cuando en esta aplicación se requiere una temperatura extrema de funcionamiento, considerable vida útil, gran conducción iónica rápida, la introducción de electrolitos cerámicos, vendría a beneficiar ampliamente este sector [Isasi-Marín, 2009]. Aun con estas bondades, la introducción de los electrolitos sólidos, va a demorar, mientras se resuelve la problemática de la resistividad en el transporte rápido de iones  $\text{Li}^+$ , la cual dependen del electrolito y de su espesor, tal como ocurre en el electrolito sólido, según reporta [Vélez-Santa, 2015].

## **5. Conclusiones**

La revisión bibliográfica presentada aquí, apenas es una pequeña semblanza de las numerosas investigaciones, enfocadas hacia la búsqueda de nuevos conductores iónicos electroquímicamente estables y almacenadores de iones, para la optimización de las baterías de ion-Litio. Por lo que se logró estudiar de forma sistemática, los principales elementos químicos que actualmente están siendo aplicados para el cátodo, el ánodo, el electrolito y el separador de una batería de ion-litio, en particular se logró identificar el principal elemento usado en la búsqueda, de la optimización del cátodo para baterías de VE, como es el caso del  $\text{LiFePO}_4$  de las estructuras olivinas, y los trabajos en torno a él, a fin de optimizar sus bondades. Se cumplió con el objetivo de hacer un estudio bibliográfico de las baterías de ion litio, aun cuando se hizo de forma genérica, no se perdió el enfoque de su aplicación a VE. Se logró identificar alguna dirección prometedora en las investigaciones de la incorporación de Si, Ge, y Sn, sobre ánodos de grafeno para incrementar las propiedades del ánodo de la batería de litio.



Así mismo se logró identificar hacia donde converge la investigación sobre electrolitos, con el fin de evitar ser muy inflamable y la formación de dendritas durante los procesos de recarga continuas, que provocan la corrosión de los electrodos. Se observó que las aplicaciones prácticas de los electrolitos cerámicos requieren de un esfuerzo mayor en investigación. Finalmente, se puede observar en los antecedentes que hay varios elementos químicos que no han sido ampliamente usados, tal es el caso de los materiales pesados como el mercurio Hg, el Oro Au y la plata Ag, salvo el Hg con éxito en algunas baterías de botón, y nanopartículas de Ag en los trabajos del cátodo  $\text{LiFePO}_4$  en [Liu, 2011]. Es obvio el hecho de no considerarlos, en primera el mercurio por su toxicidad, el oro por su alto costo, y la plata una combinación de estas dos desventajas.

## **6. Bibliografía y Referencias**

- [1] Aifantis, K.E., Hackney, S. & Vasant Kumar, R. High Energy Density Lithium Batteries. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-266, 2010.
- [2] Antolini, E.  $\text{LiCoO}_2$ : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behavior and transport properties. *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3-4, 159-171, 2004.
- [3] Arya, A. L. Sharma<sup>1</sup>, Polymer electrolytes for lithium-ion batteries: a critical study, *Ionics*, vol. 23, no. 1, 497-540, 2017,
- [4] Balduccio, A. Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries, *Topics in Current Chemistry*, vol. 375, 1-20, 2017.
- [5] Bensalah, N. & Dawood, H. Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Material Science & Engineering*, vol. 5, no. 4, 2016.
- [6] Contestabile, M. James O.G, Slade R. Battery electric vehicles, hydrogen fuel cells and biofuels. Which will be the winner? *Energy & Environ. Sci.*, 4(10), 3754-3772, 2011.
- [7] Cuevas, E., Lucero, J., Guzmán A., Rocha, J. & Espinoza, L. Revisión del estado del arte de batería para aplicaciones automotrices. *Enfoque UTE*, vol. 9, núm. 1, 166-176, 2018.

- [8] Chen, L., Cao, L., Ji, X., Hou, S., Li, Q., Chen, J., Yang, C., Eidson, N. & Wang, C. Enabling safe aqueous lithium-ion open batteries by suppressing oxygen reduction reaction, *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 11, 26-38, 2020.
- [9] Gabriel-Orsetti, N., Suárez, G., y Lorenzo, G. Obtención De Materiales Para Electrolitos Sólidos De Baterías De Litio En Capa Delgada Basados En Zirconato De Litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ). Estudio, Optimización Y Correlación De Variables. Vol. 7 Núm. 2, 2020.
- [10] Grandi, S., Carollo, A., Tomasi, C. Quartaroni, E. & Magistris A. PWA Doped  $\text{SiO}_2$  PEG hybrid Materials of Class II. *Materials Sciences and Applications*, 1: 285-291, 2010.
- [11] Gu, Y.J., Zhang, J., Yu, F., Wang, J., Nie, N. & Li, W.  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles growth with preferential (010) face modulated by Tween-80. *RSC Advances*, vol. 5, no. 13, 9745-9751, 2015.
- [12] Huang, J., Liu, H., Hu, T., Meng, Y.S., & Luo, J. 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  $\text{WO}_3$  dopaje and accompanying spontaneous surface phase formation. *Journal of Power Sources*, vol. 375, no. 1, 21-28, 2018.
- [13] Isasi-Marín, J. y Pérez-Estébanez, M. Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables. Madrid, España: Real Sociedad Española de Química, 2009.
- [14] Iwamura, S., Nishihara, H., Ono, Y., Morito, H., Yamane, H., Nara, H., Osaka, T. & Kyotani, T. Li-Rich Li-Si Alloy as A Lithium-Containing Negative Electrode Material Towards High Energy Lithium-Ion Batteries. *SCIENTIFIC REPORTS*, Vol. 5, 80-85, 2015.
- [15] Julien, C. Technological applications of solid state ionics. *Materials Science and Engineering: B*, 6(1): 9-28, 1990.
- [16] Kim, G.T., Jeong, S., Xue, M.Z., Balducci, A., Winter, M., Passerin, S., Alessandrini, F. & Appetecchi, G. Development of ionic liquid-based lithium battery prototypes. *Journal of Power Sources* 199, 239– 24, 2012.

- [17] Lavela-Cabello, P. & Tirado-Coello, J.L. *Baterías Avanzadas*, Córdoba: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 1999.
- [18] Kamali Heidari, E., Kamyabi-Gol, A., Heydarzadeh Sohi, M., Ataie, A. Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 51, no. 1, 1-12, 2018.
- [19] Liang, G., Peterson, V.K., See, K.W., Guo, Z., Pang, W.K. Developing high-voltage spinel  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: current achievements and future prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 1-52, 2020.
- [20] Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X. & Lu, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment*, vol. 1, no. 1, 18-42, 2016.
- [21] Liu, Z., Tay, S.W., Hong, L. y Lee, J.Y. Caracterizaciones físicas y electroquímicas de nanopartículas de Ag incorporadas en  $\text{LiFePO}_4$ . *Revista de electroquímica de estado sólido*, 15, 205-209, 2011.
- [22] Maldonado-Manso, M.P. Preparación, Cristalografía y Comportamiento Eléctrico de Electrolitos Sólidos de Estequiometría NASICON. Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga: Málaga. 1- 355, 2004.
- [23] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P. J., & Goodenough, J.B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, 783-789, 1980.
- [24] Moreno-Villanueva, J.A. Sobre el origen y la evolución del término pila en español. *De Gruyter*, 385-396, 2013.
- [25] Quintero, V., Che, O., Ching2, E., Auciello, O. & De Obaldía, E. Baterías de Ion Litio: características y aplicaciones, *Revista de I+D Tecnológico, Universidad Tecnológica de Panamá, Pa.*, vol. 17 No.1, 2021.
- [26] Rodríguez, A., Ortiz, M., Thomas, J. E., & Díaz, F. J. El litio en la Argentina, Cap. *Baterías de ion litio: Presente y futuro*. UNLP, Argentina, 181-196, 2020.
- [27] Thangadurai, V. & Weppner, W. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics*, 12: p. 81-92, 2016.

- [28] Roziera, P. & Tarascon, J.M. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, A2490-A2499, 2015.
- [29] Sun, Y. Hu, X., Luo, W. & Huang, Y. Self-assembled mesoporous CoO nanodisks as a long-life anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 27, 13826-13831, 2012.
- [30] Tang, D., Ben, L., Sun, Y., Chen, B., Yang, Z., Gu, L. & Huang, X. Electrochemical behavior and Surface structural change of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> charged to 5.1 V. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 35, 14519-14527, 2014.
- [31] Vélez-Santa, J.F. Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ión litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel. Tesis Doctoral, U.A Madrid, Fac., de C, Dep., Quím., Inorgánica, 2015.
- [32] Wang, C., Li, Y., Chui, Y.S., Wu, Q.H., Chena, X., & Zhang, W. Three-dimensional Sn-graphene anode for high-performance lithium-ion batteries. *Nanoscale*, vol. 5, no. 21, pp. 10599-10604, 2013.
- [33] Wang, Z., Lu, H.Q., Yin, Y.P., Sun, X.Y., Bai, X. T., Shen, X.L., Zhuang, W.D., Lu, S.G: FePO<sub>4</sub>-coated Li [Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>] O<sub>2</sub> with improved cycling performance as cathode material for Li-ion batteries. *RARE METALS*, vol. 36, no. 1, pp. 899-904, 2017.
- [34] Whittingham, M.S. Electrical Energy Storage, and Intercalation Chemistry. *Science*, 192(4244): p. 1126-1127, 1976.
- [35] Xia, L., Lee, S., Jiang, Y., Xia, Y., Chen, G.Z. & Liu, Z. 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.
- [36] Xiong, H., Dufek, E.J., & Gering, K.L. *Batteries*, vol. 2–5. 2018.
- [37] Zhang, J., Huang, T., Liu, Z., & Yu, A. Mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, vol. 29, no. 1, pp. 17-20, 2013.
- [38] Zhang, W.J. Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 2962- 2970, 2011.