

Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables

Josefa Isasi Marín, Marta Pérez Estébanez

Resumen: Los conductores iónicos rápidos son electrolitos sólidos que presentan una elevada conductividad iónica dependiente, entre otros factores, del tipo estructural en el que cristalizan. Estas estructuras se caracterizan por contener una subred constituida por iones que ocupan posiciones fijas y otra subred que permite el movimiento libre de iones. Su preparación, estudio y posterior desarrollo surge, fundamentalmente, de la necesidad de introducir mejoras en el funcionamiento de las baterías secundarias o recargables y esta investigación forma parte de una tecnología que se encuentra actualmente en estado de desarrollo.

Palabras clave: Electrolitos de conductores iónicos rápidos, baterías, Síntesis sol-gel, ortofosfatos nanoestructurados, Aplicaciones.

Abstract: Fast ionic conductors are solid electrolytes with a high ionic conductivity, dependent among other factors on the structural type adopted by these materials. These structures are characterized by containing a subcell formed by ions that occupy fixed positions and a subcell that allows free movement of the ions. Preparation, study and further development arise primarily from the need of improvements in the functioning of secondary or rechargeable batteries, and this research is part of a technology which is currently in development.

Keywords: Fast ionic conductors electrolytes, batteries, sol-gel synthesis, nanostructured orthophosphates, Applications.

Introducción

Baterías secundarias recargables

El creciente y continuo progreso experimentado por las nuevas tecnologías en los últimos años, se ha constituido en motor generador del perfeccionamiento de muchos de los dispositivos de uso cotidiano. A día de hoy, son múltiples los montajes y sistemas empleados que resultan de utilidad, y que contribuyen a mejorar la calidad de vida dentro de nuestra sociedad. Se puede aludir de forma particular, al conjunto de avances que se han originado en el desarrollo y en la producción de una nueva generación de baterías recargables. De modo que en la actualidad se preparan y estudian algunos materiales diseñados a escala nanométrica, con el objeto de utilizarlos como constitutivos de estas baterías. Las investigaciones desarrolladas en este sentido, buscan dispositivos del tipo indicado, que proporcionen un alto rendimiento por optimización de sus propiedades electroquímicas, además de una mayor estabilidad y seguridad.^[1]

Las baterías son artificios constituidos por materiales de electrodos catódicos y anódicos, separados por una sustancia denominada electrolito. Estos dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica, necesitan de materiales específicos según se vayan a emplear como electrodos o como electrolitos.^[2]

A diferencia de las denominadas baterías primarias o pilas secas, de uso común, las baterías recargables son utilizadas cuando se necesita obtener una elevada densidad de energía.^[3]



J. Isasi



M. Pérez

Departamento de Química Inorgánica I.

Facultad de C. Químicas.

UCM 28040 - Madrid (Spain).

C-e: isasi@quim.ucm.es

Recibido: 17/07/2009. Aceptado: 20/10/2009.

Entre las primeras se encuentran las pilas de Zn-carbón, las de litio o las alcalinas (de bajo costo, no recargables, de pequeño tamaño, con tiempo de vida largo y que no deben descargar en ese periodo). Dentro de las segundas quedan englobadas las pilas o celdas de combustible y las baterías.

Tanto en una celda de combustible como en una batería convencional, el mecanismo de conversión de energía es similar; no obstante, existe una diferencia esencial que radica en la manera en la que se suministran los reactantes. Con respecto a las primeras, el caso más simple lo constituye la reacción de formación del H_2O , a partir de $H_2(g)$ y de $O_2(g)$, (véase Figura 1).

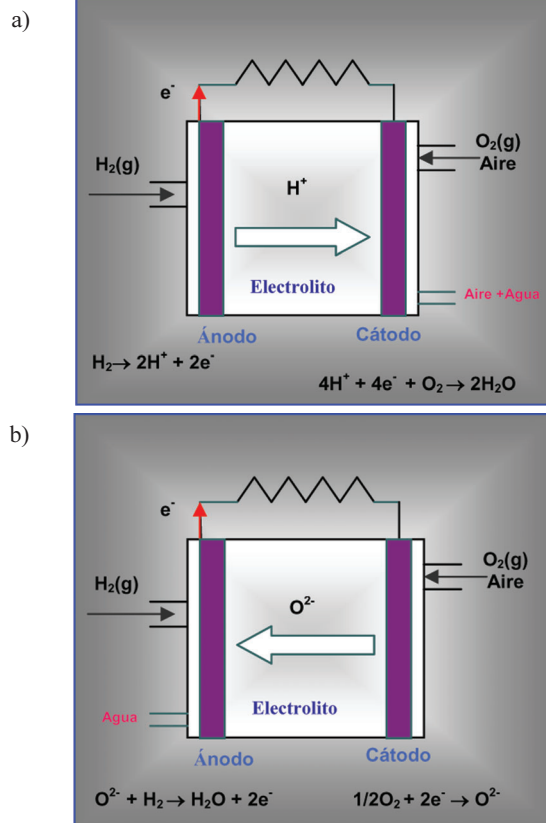


Figura 1 Esquemas de celdas de combustible con electrolito: a) conductor por H^+ y b) conductor por O^{2-} .

En una batería convencional los reactantes se encuentran contenidos en un envase cerrado y su proporción está limitada por su volumen. En una celda de combustible, éstos son suministrados desde el exterior y la celda puede ser operada de manera continua, de esta manera gases como el hidrógeno, el metano y otros hidrocarburos son empleados como combustibles, en tanto que el oxígeno o el aire puro se utilizan como oxidantes.

El electrolito es el material principal de la celda electroquímica y para que resulte de utilidad, tanto en baterías secundarias como en celdas de combustible, ha de cumplir una serie de requisitos. Además de una alta conductividad iónica, $\sigma_i > 1 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$, y una baja conductividad electrónica, $\sigma_e < 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, 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.

Baterías secundarias o recargables y conductores iónicos rápidos (FIC, referidos a sus siglas en inglés)

Debido al excelente comportamiento de los conductores iónicos rápidos, a temperaturas elevadas, donde no funcionan bien ni los electrolitos líquidos ni los basados en polímeros, los FIC suponen una alternativa de empleo como electrolitos sólidos en baterías recargables. Estos materiales son sólidos en los que existe una elevada conductividad iónica, que depende, entre otros factores, del tipo estructural en el que cristalizan. 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.

La conducción rápida debida a vacantes aniónicas es observable en materiales constituidos por óxido de zirconio, ZrO_2 , dopado con un 15–28% CaO ó en compuestos del tipo zircona estabilizada con ytria, YSZ. Contrariamente, la conducción catiónica rápida existe en compuestos del tipo $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-AgI}$, RbAg_4I_5 , la β -alúmina de sodio, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, el NASICON, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$, o el LISICON, $\text{Li}_{14}\text{ZnGeO}_{16}$.

Aunque los conductores iónicos rápidos pueden ser utilizados en aplicaciones diversas, tales como baterías secundarias, sensores electroquímicos y dispositivos electrocrómicos; en este trabajo únicamente se va a hacer alusión, al potencial de utilización que a día de hoy presentan en las baterías recargables.

Diversos estudios realizados en celdas de combustible del tipo SOFC ("solid oxide fuel cells"), que emplean electrolitos cerámicos del tipo zircona estabilizada en su fase cúbica con 8–12% molar de Y_2O_3 y que funcionan bien a alta temperatura, han mostrado cómo las modificaciones microestructurales producidas sobre el electrolito empleado e inducidas por el método de preparación, provocan cambios en su conductivi-

dad.^[4-5] Actualmente, también se están desarrollando investigaciones dirigidas a la fabricación de celdas de combustible que resulten de utilidad a temperaturas intermedias (500°C). Se ha observado que el empleo de la fase tetragonal de la zircona dopada con ytria, resulta adecuada para utilizarse como electrolito; sin embargo, este compuesto presenta también problemas de estabilidad.^[6] Para mejorar la conductividad inter e intragranular en el material resultante, se usan hoy electrolitos sólidos constituidos por óxidos nanocristalinos basados en la ceria (CeO_2) dopada con Sm_2O_3 , Gd_2O_3 o Y_2O_3 y algunas perovskitas de estequiometrías (La, Sr)(Ga; Mg) CoO_3 .^[7-9] El empleo de nuevos electrolitos cerámicos requiere, por otra parte, de nuevos materiales para cátodo y para ánodo que resulten compatibles con los mismos. Entre los primeros se usan perovskitas de fórmula (La/Sm, Sr) CoO_3 y entre los segundos, materiales compuestos de composición Ni/ CeO_2 , Cu/ CeO_2 y NiO/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.^[10-11]

Dentro del campo en el que se desarrollan hoy las baterías, se puede hacer mención al crecimiento vertiginoso que ha experimentado la fabricación de algunos dispositivos electrónicos, tales como los teléfonos móviles, las cámaras de video o las de fotografía, entre otros. El fenómeno producido es el que ha originado un interés gradual en este tipo de investigación y en la posterior fabricación de baterías mucho más pequeñas, compactas, ligeras y que ofrezcan además altas densidades de energía, si se les compara con otros sistemas de baterías, sean éstas del tipo plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel metal hidruro o de ión litio (véase Figura 2).

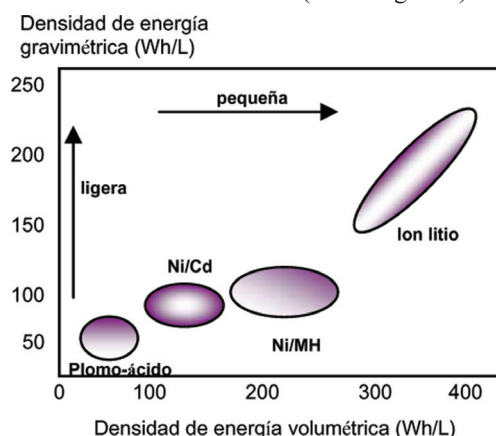


Figura 2. Comparación entre las densidades de energía gravimétrica y volumétrica en diferentes baterías recargables.

Han sido las baterías de litio junto a las de hidruro metálico, las que han encontrado posiblemente una mayor aceptación en cuanto a su potencial y sobre las que se ha realizado un mayor esfuerzo en investigación a nivel mundial. Las razones que han originado este consenso son debidas fundamentalmente, a que el litio es el metal más ligero que existe, al tener únicamente tres protones, y además, a que este elemento tiene un peso atómico muy bajo, lo que permite obtener un gran potencial químico para fabricar baterías de gran capacidad específica, utilizando para ello una pequeña cantidad de sustancia (el valor de la carga específica para ánodos de diferentes metales es de Pb/260Ah/Kg, Cd/470Ah/Kg, Li/3860 Ah/Kg, mientras que la masa necesaria para producir un amperio durante una hora es para el Pb/3.85g, Cd/2.13g y Li/0.26g).

La comercialización de las baterías de litio encontró en su momento serios obstáculos, lo que condujo al desarrollo de las baterías de ion litio.

Es de prever que tanto a corto como a medio plazo, se habrá de incrementar la demanda en el mercado de nuevas baterías recargables. De momento, la búsqueda de baterías más ligeras, más estables, que proporcionen mayor densidad de energía, más potencia y mejor ciclabilidad, es ya una necesidad urgente para el mercado de la electrónica de consumo, ya que a nadie le gustaría comprar un equipo electrónico en el que la batería ocupara la mayor parte del espacio.

Con el fin de mejorar aspectos específicos de las características técnicas de las baterías recargables de litio, tanto en nuestro país como a nivel mundial, continúa el estudio y la mejora de esta tecnología. Todo ello forma parte de una investigación que se encuentra hoy en día en estado de desarrollo, y en la que tanto el estudio de la ciencia como la tecnología de los denominados conductores iónicos rápidos, despierta una enorme expectación.

Razones que justifican el desarrollo de los conductores iónicos rápidos para su aplicación en baterías recargables

Durante muchos años han sido las baterías recargables de plomo y las de níquel-cadmio, las que han dominado el mercado. Actualmente, las baterías de plomo se encuentran en los automóviles, aunque solamente se destinan a cubrir necesidades de arranque, iluminación e ignición, ya que no tienen energía suficiente para mover el coche. A falta de mejores baterías, las baterías de níquel-cadmio se emplean en artículos de electrónica de consumo, tales como videocámaras y ordenadores o teléfonos móviles. Cualquier usuario de estos artículos, podría dar testimonio de la necesidad de mejora técnica de este tipo de baterías, ya que se descargan rápidamente, presentan un peculiar efecto memoria que reduce su capacidad y los elementos que las componen, plomo y cadmio, son altamente contaminantes, no estando bien establecidos los procesos de reciclado en el caso del plomo.

A este macro-comercio mundial se podría añadir, el no menos importante mercado de baterías recargables, que han de resultar de utilidad para la tracción de automóviles eléctricos, ya que debido a que existe en la sociedad una demanda creciente de tecnologías mucho más limpias y respetuosas con el medio ambiente, al menos para su uso en entornos urbanos, se hace deseable el desarrollo de vehículos eléctricos. La necesidad de mejora dentro de este campo queda igualmente patente, por las prestaciones limitadas y el alto precio relativo de los nuevos prototipos eléctricos, que comienzan a aparecer en el mercado del automóvil.

Una breve lista de baterías secundarias que se encuentran hoy en estado de desarrollo, podría incluir las de sodio/azufre, zinc/aire, hidruro metálico/óxido de níquel y las de litio. Todas ellas presentan ventajas e inconvenientes, que intentan paliarse con diseños adecuados, aunque donde se han realizado amplios estudios ha sido en las baterías de litio.

La tecnología de litio es de las más versátiles y puede llegar a encontrar aplicaciones comerciales en muy distintos ámbitos, desde los que requieren pequeñas y delgadas microbaterías, hasta aquellos en los que interesan baterías de alta capacidad y reducido peso, con potencial de utilización en automóviles eléctricos.

Los materiales que componen las baterías más prometedoras de litio, a diferencia de las de plomo o las de níquel-cadmio, no representan un problema de posible contaminación ambiental.

Con el fin de llegar a ser realmente aplicables, las baterías recargables de litio han tenido que superar una serie de inconvenientes, algunos de ellos graves. Su comercialización encontró su obstáculo más serio en la gran reactividad del litio metálico. El uso de este metal como ánodo se vio asociado a problemas de crecimiento dendrítico del litio, durante los procesos de recarga continuados. Este fenómeno llegó a causar problemas en su funcionamiento y en cuanto a seguridad. Asimismo, las baterías convencionales de litio estaban constituidas por un electrolito líquido –generalmente una solución orgánica de una sal de litio– que aunque proporcionaba buenos contactos con los electrodos sólidos y altas conductividades iónicas; sin embargo, presentaba desventajas importantes, como eran la formación de dendritas y capas pasivas en la interfase electrodo/electrolito o la corrosión de los electrodos. Todo ello en conjunto originaba el mal funcionamiento de la batería. Por tanto, la aplicación de baterías de litio que hacen uso de electrolitos líquidos, se ve limitada a temperaturas mayores de 60°, por la descomposición in situ que sufre el electrolito.

Investigaciones posteriores resolvieron estos problemas, mediante la introducción de dos variantes dentro de estas tecnologías y éstas son las baterías de ion-litio y el desarrollo de electrolitos poliméricos plásticos, menos reactivos que sus análogos líquidos en relación a condiciones de seguridad y estabilidad.^[12]

En las baterías de ion litio el ánodo no está formado por litio metálico, sino por otro material mucho más seguro, como puede ser el grafito, capaz de intercalar o almacenar cationes litio en una forma menos reactiva que la del litio metálico y sin que su densidad energética sufra un notable detrimento. En las Figuras 3 y 4 se indica esquemáticamente el funcionamiento a nivel atómico de este tipo de baterías.

El funcionamiento de una batería recargable de ion litio conlleva la inserción/extracción de iones litio, durante el proceso de carga y descarga, utilizando para ello un electrolito. Dicho proceso se acompaña de una reacción redox ($M^{(n-1)+}$ /

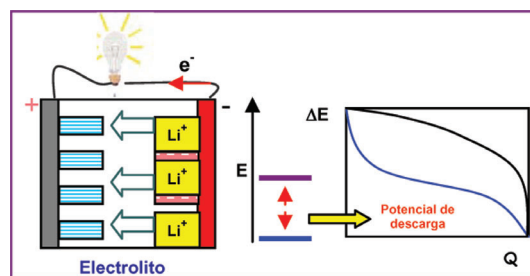


Figura 3. Potencial de descarga ocurrido en una batería de ion litio.

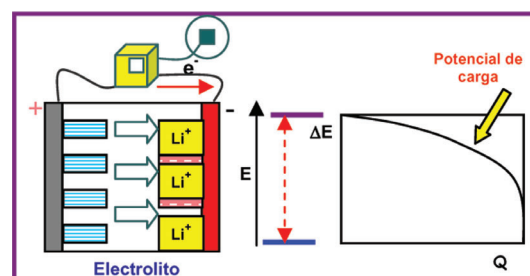


Figura 4. Potencial de carga ocurrido en una batería de ion litio.

M^{n+}) que tiene lugar en la matriz huésped, lo que genera un flujo de electrones que pasa a través de un circuito externo. Se consigue una buena reversibilidad en el ciclo siempre que este dispositivo se mantenga estable durante el proceso de carga y descarga.

En cualquier batería recargable de ion litio, el material utilizado como electrolito debe permitir la reiterada y rápida transferencia de iones Li^+ 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. De este modo, un material ideal para ser usado como electrolito, podría ser un aislante electrónico, ultra delgado, ligero, no explosivo y de bajo costo.

Sin embargo, muchos de los materiales que se utilizan actualmente como electrolitos en las baterías de ion litio, y que son objeto de investigaciones diversas, siguen aún basados en líquidos o en polímeros. Los electrolitos poliméricos, aunque son menos reactivos que los líquidos, presentan como desventaja adicional que se descomponen a temperaturas no excesivamente altas. En este sentido, es posible pensar que los materiales cerámicos que exhiben conducción iónica rápida, y que no sufren descomposición a elevadas temperaturas, pueden ser los sustitutos perfectos, tanto de los electrolitos líquidos como de los poliméricos, en las baterías recargables de estado sólido.

Los electrolitos cerámicos FIC presentan una elevada conductividad iónica, intermedia entre los cristales típicamente iónicos y los electrolitos líquidos, siendo a su vez menor que la de los conductores electrónicos, lo que pone de manifiesto la dificultad que presenta el ion móvil o portador de carga para trasladarse a través de la red cristalina (véase Tabla 1).

Tabla 1. Rangos de valores de conductividad típicos de conductores eléctricos.

	Material	Conductividad (S.cm ⁻¹)
Conductores iónicos	Cristales iónicos	$<10^{-18}$ - 10^4
	Electrolitos sólidos	10^{-9} - 10
	Electrolitos (líquidos) fuertes	10^{-3} - 10
Conductores electrónicos	Metales	10 - 10^5
	Semiconductores	10^5 - 10^{-2}
	Aislantes	$<10^{-12}$

El valor de conductividad observado en los electrolitos cerámicos FIC, es dependiente del tipo estructural adoptado por esos compuestos. Estas estructuras se caracterizan por contener una subred de iones que ocupan posiciones fijas y otra subred que permite el movimiento libre de los iones.^[2-3] Ciertas investigaciones encuentran valores típicos de conductividad a temperatura ambiente del orden de 10^{-1} S.cm⁻¹ en los electrolitos líquidos, de 10^{-2} S.cm⁻¹ en los conductores superiónicos como la β -alúmina, en varios geles y electrolitos poliméricos se observa un rango de conductividades comprendido entre 10^{-3} a 10^{-6} S.cm⁻¹, mientras que en cristales típicos y electrolitos cerámicos sólidos este intervalo es de 10^{-4} a 10^{-8} S.cm⁻¹. En ocasiones pueden prepararse también, electrolitos cerámicos en forma de una capa de menos de 1 μ m, que pueden competir en cuanto a su potencial de utilización, por ejemplo, con electrolitos constituidos por capas mucho más gruesas de un electrolito polimérico. Asimismo,

se encuentra que una capa ultra-delgada de electrolito, puede proporcionar un ahorro en términos de volumen y masa de la batería.^[13]

Electrolitos cerámicos como electrolitos sólidos

Fue en 1997, cuando se inició el estudio relativo a la utilización de los sólidos inorgánicos o cerámicos, como electrolitos sólidos, en baterías de litio de alta temperatura. Algunas publicaciones recientes hacen referencia, a materiales de este tipo fabricados en forma de películas delgadas, mientras que otras contribuciones, versan sobre estudios en los que se analiza su estabilidad electroquímica o sus diferentes mecanismos de conducción eléctrica.^[13]

Muchos de los electrolitos cerámicos que se han investigado a lo largo de los años, son perovskitas de estequiometría $La_{2/3-x}Li_xMO_3$, con $M=Ti, Ta$ y Nb , estables en un cierto margen de composición. En estos compuestos se han encontrado valores de conductividad a temperatura ambiente, comprendidos entre 10^{-6} a 10^{-3} S.cm⁻¹.^[14-17] Sin embargo, sorprendentemente, estos electrolitos sólidos no han sido utilizados, hasta la fecha, en baterías de litio ni de ion litio. Este hecho se ha debido a que presentan como dificultad añadida, que el litio adicional existente en determinadas composiciones, puede intercalarse dentro de la red, originando una disminución en el potencial electroquímico de inserción de litio, además de una conductividad electrónica significativa por reducción de los iones Ti^{4+} a Ti^{3+} .

Las investigaciones actuales llevadas a cabo en perovskitas, se enfocan hacia la búsqueda de un electrolito estable tipo perovskita, que proporcione una conductividad iónica elevada, que sea fácil de fabricar y que pueda manejarse en el aire.

Otros compuestos análogos que se vienen investigando desde hace años, son las llamadas fases tipo NASICON, de composición $Li_{1+x}MM'(PO_4)_3$, con M y $M' = Al, Ti, Ta, Ge, Zr, Sc$ ó Fe y para $0 < x < 3$.

En los diferentes estudios que se han realizado dentro de este tipo estructural, cabe destacar las contribuciones de Goodenough y colaboradores.^[18] En estos materiales se han encontrado valores de conductividad a temperatura ambiente, comprendidos en el intervalo entre 10^{-7} y 10^{-3} S.cm⁻¹.^[19-26] Las fases puras aisladas en función de la composición, podrían utilizarse como electrolitos sólidos, ya que en la estructura de estos compuestos existe un esqueleto tridimensional, de caminos de conducción interconectados, que presenta alto carácter covalente y cierta elasticidad, facilitándose también de ese modo los cambios composicionales.

Cuando el elemento de transición constitutivo del material con estructura tipo NASICON, que está en contacto con el catión alcalino, no sea fácilmente reducible, estos compuestos pueden ser potencialmente útiles como electrolitos. En las fases constituidas por Ti^{4+} , existirá posibilidad de reducción; por el contrario, en aquellas que contienen, por ejemplo, aluminio y germanio deberán ser electroquímicamente más estables. Cuando el elemento de transición pueda ser fácilmente reducido u oxidado, entonces las fases que retienen este tipo estructural, podrían resultar también interesantes como redes reversibles para inserción y de-inserción de iones alcalinos. Sin embargo, se ha observado que la reacción de inserción de litio no es muy eficaz en electrolitos de este tipo, por lo que se investiga la manera de bloquear la conducción electrónica.^[13]

Dentro de este sistema, se pretende en un futuro la preparación de electrolitos compuestos, con el fin de dilucidar la relación existente entre la estructura y la movilidad del ion.^[27] A día de hoy, se han encontrado conductividades altas o más altas que las halladas en los materiales cerámicos sinterizados de (Al, Ti) y (Al, Ge), en vidrios metálicos a los que se ha adicionado granos de NASICON. Entre las ventajas mostradas por estos electrolitos compuestos cabe destacar: una reducción de las fronteras de grano, una mayor densidad microestructural y una gran facilidad de fabricación. Se ha observado contrariamente, cómo la adición de esos granos en cristales de sulfuro, afecta de forma leve a la conductividad del material resultante.^[28-29]

Al igual que ha sucedido con los electrolitos cerámicos preparados y estudiados de estructura tipo perovskita, aunque se han estudiado muchas composiciones con el tipo estructural NASICON, pocos de esos materiales han sido evaluados en la práctica para su empleo en células electroquímicas.

Otros electrolitos cerámicos sintetizados hasta la fecha, han sido ciertos óxidos, sulfuros, nitruros y haluros, además de una gran variedad de composiciones polianiónicas. Aunque se han publicado en algunos casos impresionantes valores de conductividad, la estabilidad y facilidad de fabricación para la utilización de estos materiales, requiere una mayor atención.^[30-33] Una notable excepción lo constituyen los electrolitos de LiI, utilizados actualmente en marcapasos y en baterías de uso comercial de Li/I₂.

Diferentes son las cuestiones que se han de abordar en investigaciones futuras, en cada uno de los electrolitos cerámicos preparados y entre ellas cabe destacar: la búsqueda de su estabilidad electroquímica –factor a tener en cuenta para su utilización–, la fabricación de láminas delgadas, el estudio de la relación método de preparación-microestructura-técnica de procesado –a fin de encontrar una mejora en la conductividad intra e intergranular–, así como el hecho de posibilitar el diseño de materiales nanoestructurados del tipo indicado, controlando parámetros como la distribución del tamaño de los poros, el área superficial o la funcionalidad de la superficie.

En el caso de fases cristalinas que presentan conducción rápida, al desorden microestructural existente, generalmente se acompaña la existencia de fronteras de grano que impiden el transporte rápido del ion, haciendo que disminuya la conductividad total de esas fases, suma de la contribución dentro del grano y de las fronteras entre los granos. Asimismo, estos electrolitos van a ser muy sensibles a los parámetros de procesado, lo que también va a afectar a su densidad y al tamaño de los granos constituyente de los mismos.

En relación a los materiales que conducen vía defectos de red, como vacantes e intersticiales, las propiedades de transporte van a verse reducidas, tanto por la presencia de fronteras entre los granos como por la coexistencia de una segunda fase dispersa, e incluso, por la existencia de otros defectos extensos.

En la actualidad, son muchos los estudios realizados en electrolitos cerámicos, en los que se presentan resultados obtenidos en cerámicas sinterizadas bajo presión o presión en frío, mientras que en otras investigaciones, se alude a análisis efectuados en electrolitos preparados en forma de capas delgadas, mucho más apropiados para poder utilizarse en baterías.^[13]

Búsqueda de mejoras en las baterías de ion litio

Los electrolitos sólidos inorgánicos ofrecen ventajas y desventajas importantes con respecto a los electrolitos líquidos y poliméricos. Por soportar temperaturas elevadas se

pueden utilizar en baterías de estado sólido, además son materiales conductores de iones individuales, lo que significa que solamente los iones Li⁺ tienen una movilidad apreciable, mientras que los aniones y otros cationes forman un esqueleto rígido. El hecho de eliminar el gradiente de concentración aniónica a través del electrolito, puede ayudar a suprimir las reacciones adversas, o reacciones de descomposición, que puede sufrir el electrolito. Sin embargo, se hace necesario seguir investigando, con el fin de conseguir minimizar, por ejemplo, el producto de la resistividad del electrolito y de su espesor, de forma que a través del electrolito sólido tenga lugar un transporte rápido de iones Li⁺.

Algunas de las baterías recargables de ion-litio que han comenzado ya a aparecer en el mercado están compuestas de cátodos de LiCoO₂, electrolitos poliméricos y ánodos de grafito altamente densificados (véase Figura 5). Presentan además una superficie pequeña para minimizar los fenómenos de pasivación que también les afectan. Pueden recargarse hasta 2500 veces, y gracias a su bajo precio, constituyen la mejor alternativa en el mercado de la electrónica de consumo. No obstante, las baterías de ion litio muestran aún importantes defectos debidos a su frágil estructura, entre éstos pueden citarse: que requieren un circuito de seguridad para mantener los límites de voltaje máximo y mínimo, se degradan con el tiempo, debiéndose almacenar en lugar frío al 40 % de su carga, muestran capacidad de descarga moderada, son más caras que otro tipo de baterías. Por último cabe indicar, que forman parte de una tecnología que se encuentra actualmente en estudio progresivo.

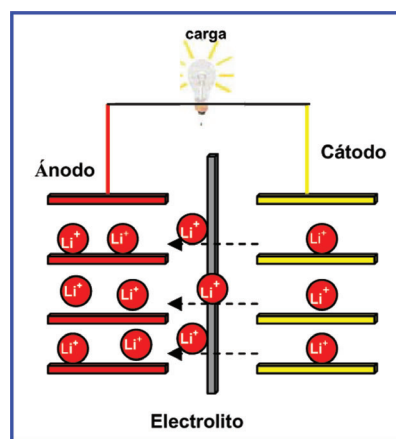


Figura 5. Esquema de una batería de ion litio.

Algunas de las investigaciones llevadas a cabo hoy dentro de nuestro grupo de investigación, están centradas en la preparación y estudio de ortofosfatos nanoestructurados con estructura tipo NASICON –representada de manera esquemática en la Figura 6– y compuestos relacionados, que son susceptibles de presentar conducción iónica rápida, lo que permite poder estudiar su potencial de utilización como electrolitos sólidos. Investigaciones realizadas sobre ortofosfatos no nanoestructurados, encuentran que los valores de conductividad medidos en el interior de los granos constitutivos de esos materiales, son mucho más altos que los que se miden en la frontera existente entre los granos.^[18, 34-36]

La investigación desarrollada en nuestros laboratorios, está impulsada por el deseo de encontrar materiales con propiedades y características mejoradas, en base a su posterior aplicación en nuevas baterías de estado sólido.^[37-42, 33] Hoy en día, son numerosos los artículos científicos en los que se bus-

can y se estudian tipos estructurales diferentes o nuevas composiciones, con el fin de encontrar nuevos electrolitos sólidos de iones rápidos. Para conseguir esos objetivos, se ensayan rutas de síntesis avanzadas, que permitan influir en la microestructura de los compuestos preparados y conseguir una orientación favorable de las fronteras de grano, de modo que la presencia de dichas fronteras afecte lo menos posible a su conductividad.^[19, 35–43]

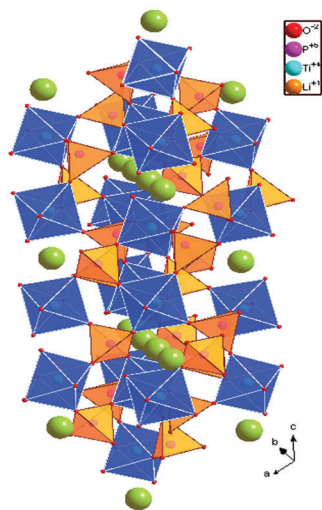


Figura 6. Perspectiva de la estructura tipo NASICON en la que se visualizan los túneles, a través de los cuales tiene lugar la conducción rápida.

Investigaciones recientes que abordan temas de este tipo, se enfocan hacia la preparación de materiales electródicos nanoparticulados y/o nanoestructurados, persiguiendo esencialmente dos objetivos, el primero, intentar mejorar la conductividad intra e inter granular, y el segundo, poder fabricar electrolitos composites de utilidad en baterías de estado sólido. De esta manera, el método de spray pirolisis permite, por ejemplo, obtener materiales nanoestructurados con morfología esférica, estrecha distribución de tamaño de partícula y homogeneidad composicional.^[43]

Enfoque actual de la investigación en electrolitos sólidos

Numerosas publicaciones relativas a la investigación y al desarrollo tecnológico de las baterías de ion litio, siguen centrandose 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 estudios electroquímicos rutinarios. Sin embargo, sólo un porcentaje mínimo de contribuciones abordan el potencial de utilización de los electrolitos cerámicos.

Ciertamente, las baterías que contienen electrolitos orgánicos son más baratas, más fáciles de fabricar y, si se controla la capa de interfase electrolito-sólido (SEI) formada y las interfases electrolito-electrodo, se logra una buena ciclabilidad. El consumidor de baterías de ion litio es probable que continúe utilizando los electrolitos orgánicos. Sin embargo, otras aplicaciones que requieren una temperatura extrema de funcionamiento –alta o baja–, máxima vida útil, descarga insignificante y contactos extremadamente delgados, pueden beneficiarse de la introducción de electrolitos cerámicos, tales como los que se recogen en la Tabla 2.^[30, 44–51]

Tabla 2. Conductividad a temperatura ambiente de algunos electrolitos de tipo cerámico y vidrios.

Tipo de electrolito	$\sigma_{(25^{\circ}\text{C})}$ (S.cm ⁻¹)
Li ₂ O.SeO ₂ .B ₂ O ₃	10 ⁻⁸ a 10 ⁻⁶
Li _{1.4} M ₂ (PO ₄) ₃ M = Al+Ti+Ge	7 x 10 ⁻⁶
Li _x PO _y N _z (x = 2.9, y = 3.3, 0.24 < z < 1.2)	7 x 10 ⁻⁶
Li ₂ S.P ₂ S ₅ , Li ₂ S.SiS ₂ , Li ₃ PO ₄ y Li ₃ N.SiS ₂	10 ⁻⁴

Algunos grupos de investigación abordan la síntesis de electrodos laminares, utilizando electrolitos cerámicos y vidrios en conjunción con electrolitos líquidos o poliméricos. El compuesto Li₃PO₄ embebido ha sido utilizado como separador de membranas o como cátodo en fibras, asimismo, también litio metálico embebido en vidrios se ha utilizado como material para ánodos.^[13]

Sin embargo, 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. Del mismo modo, se hace necesario analizar, si la introducción de electrolitos cerámicos o vidrios en las capas de un polímero, puede eliminar la formación de dendritas, inhibir las reacciones químicas de disolución que tienen lugar en los electrodos de las baterías y, si debido a una mejor difusión en electrodos composites, se reducen los gradientes de concentración. Finalmente, puede también resultar interesante en el futuro, estudiar si la introducción de polvos de materiales cerámicos nanoestructurados en electrolitos poliméricos, para dar origen a un electrolito composite, puede resultar de utilidad en las baterías de estado sólido.

Conclusiones

Son numerosas las investigaciones enfocadas hacia la búsqueda de nuevos conductores iónicos, electroquímicamente estables, que posibiliten un mejor funcionamiento de las baterías recargables. Las baterías que contienen electrolitos orgánicos son más económicas y fáciles de fabricar; sin embargo, otras aplicaciones que necesitan de una temperatura de funcionamiento extrema, pueden beneficiarse de la introducción de polvos cerámicos que muestren una conducción rápida.

Las aplicaciones prácticas de los electrolitos cerámicos requieren de un esfuerzo en investigación. Con fin de mejorar el funcionamiento de las baterías de estado sólido, la preparación y el estudio de electrolitos poliméricos, a los que se ha añadido polvos de materiales cerámicos nanoestructurados, y la introducción de electrolitos cerámicos y vidrios, en las capas de un electrolito polimérico, son algunos de los retos que se plantean hoy en día los investigadores.

Agradecimientos

Las autoras de este trabajo agradecen al proyecto PR34/07-15895 BSCH-UCM y a la Fundación Neurociencias y Envejecimiento por el apoyo económico recibido.

Bibliografía

- [1] ENERGÍA. Informe. Departamento de Energía de CI-DETEC, **2009**.
- [2] A. R. West, "Basic Solid State Chemistry, 2ª Ed., Wiley, New York, **2000**.
- [3] L. Smart, E. Moore, "Solid State Chemistry: An Introduction", 2ª Ed, Stanley Themes Publ., London, **1998**.
- [4] J. García-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, S. and J. Santamaría, *Science*. **2008**, *321*, 676–680.
- [5] X. Guo, R. Waser, *Progress in Materials Science*. **2006**, *51*, 151–210.
- [6] M. Yoshimura, *Ceram. Bull.* **1988**, *67*, 1950–1955.
- [7] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. of the American Chemical Society*. **1994**, *116*, 3801–3803.
- [8] M. Feng y J. B Goodenough, *European J. of Solid State and Inorganic Chem.* **1994**, *31*, 663–672.
- [9] G. M. Christie and F. P. F van Berkel, *Solid State Ionics*. **1996**, *83*, 17–27.
- [10] E. P. Murray, T. Sai, and S. A. Barnett, *Nature*. **1999**, *400*, 649–651.
- [11] S. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Nature*. **2000**, *404*, 265–267.
- [12] T. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, H. Sasaki, S. Hondo, Y. Michiue, S. Nakano, M. Tabuchi, M. Watanabe. *Solid State Ionics*. **2004**, *172*, 25–30.
- [13] G-A. Nazri and G. Pistoia en *Lithium Batteries Science and Technology*, Science+ Bussiness Media **2009**.
- [14] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, M. Torres Martínez, J. Sanz, *Solid State Ionics*. **2000**, *134*, 219–28.
- [15] K. Mizumoto, S. D. Hayashi, *Solid State Ionics*. **2000**, *127*, 241–251.
- [16] Y. Inaguma, L. Q. Chem, M. Itoh; T. Nakamura. T. Uchida, H. Uchida, H. Ikuta, M. Wakinara. *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.
- [17] S. García Martín, J. M. Rojo, H. Tsukamoto, E. Morán, M. A. Alario-Franco, *Solid State Ionics*. **1999**, *116*, 11–18.
- [18] J. B. Goodenough, H. Y-P Hong, J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203–220.
- [19] M. Pérez Estébanez, DEA Universidad Complutense **2008**.
- [20] V. Thangadurai, A. K. Shukla, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 739–741.
- [21] H. Yamamoto, M. Tabuchi, T. Takeuchi, H. Kageyama, O. Nakamura, *J. Power Sources*. **1997**, *68*, 397–401.
- [22] A. K. Ivanov-Schitz, A. V. Nistud, L.N. Demianets, N. G. Chaban, *Solid State Ionics*. **2001**, *144*, 133–141.
- [23] T. Suzuki, K. Yoshida, D. Uematsu, T. Kodama, K. Toda, Z.-G. Ye, M. Sato, *Solid State Ionics*. **1997**, *104*, 27–33.
- [24] Y. J. Kang, H. J. Park, G. M. Choi. *Solid State Ionics*. **2008**, *179*, 1602–1605.
- [25] X. Xu, Z. Wen, X. Yan, L. Chen. *Mat. Res Bull.* **2008** *43*, 2334–2341.
- [26] M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard. *J. of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 2933–2939.
- [27] R. Sobiestianskas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Kezionis, E. Kazakevicius, A. Orluikas, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*. **2000**, *B76*, 184.
- [28] J. Fu, *Solid State Ionics*. **1997**, *96*, 195–200.
- [29] K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, *Solid State Ionics*. **2001**, *139*, 241–247.
- [30] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 111–195.
- [31] H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1352–1354.
- [32] R. F. Bartholomew, D. M. Young, A. J. G. Ellison, *J. Non-Cryst. Sol.* **1999**, *257*, 242.
- [33] A. Hayashi, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics*. **2002**, *148*, 381–389.
- [34] M. A. Paris-Torres, A. Martínez-Juarez, J. M. Rojo y J. Sanz, *J. Phys. Condens. Matter*. **1996**, *8*, 5355.
- [35] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 1023.
- [36] Y. J. Kang, H. J. Park, G. M. Choi. *Solid State Ionics*. **2008**, *179*, 1602–1605.
- [37] X. Xu, Z. Wen, X. Yan, L. Chen. *Mat. Res Bull.* **2008**, *43*, 2334–2341.
- [38] M. Mazaheri, A. Simchi, F. Golestani-Fard. *J. of the European Ceramic Society*. **2008**, *28*, 2933–2939.
- [39] J. Isasi Marín y M. Pérez. Estébanez, *Reduca*. Vol. 1 Nº 4, **2009**.
- [40] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka y G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1023.
- [41] K. Arbi, S. Mandal, J. M. Rojo y J. Sanz, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1091.
- [42] X. X. Xu, Z. Y. Xu, J. G. Wu, X. L. Yang. *Solid State Ionics*. **2007**, *178*, 29.
- [43] IX Reunión de electrocerámica Universidad Carlos III de Madrid, Junio **2009**.
- [44] N. Imanaka, T. Shimizu, G. Adachi. *Solid State Ionics*. **1993**, *62*, 167.
- [45] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison Jr., R. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 524.
- [46] F. Vereda, R. B. Goldner, T. E. Haas, P. Zerigian, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A239.
- [47] H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1352.
- [48] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics*. **1995**, *79*, 284.
- [49] K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouiguchi, S. Kondo, M. Watanabe, *J. Power Source*. **2001**, *97–98*, 762.
- [50] K. Lio, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2444.
- [51] N. J. Dudney. *J. Power Sources*. **2000**, *89*, 176.