

Líquidos iónicos como electrolitos estables para baterías de litio y otros dispositivos de almacenamiento de energía

Alberto V. Puga

Resumen: Los líquidos iónicos son alternativas razonables a los electrolitos utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía, como las baterías de litio, pues ofrecen importantes ventajas en materia de seguridad. Esto se debe a las favorables propiedades de muchos de ellos, principalmente no-inflamabilidad y no-volatilidad. Los candidatos con cationes amonio alifáticos ofrecen una elevada estabilidad electroquímica, especialmente frente al litio. En este artículo se presentan dos nuevas familias de líquidos iónicos, basados en cationes azepanio o 3-metilpiperidinio, cuyas ventanas de potencial superan los 6 V.

Palabras clave: Líquidos iónicos, baterías de litio, electrolitos, electroquímica, conductores iónicos.

Abstract: Ionic liquids are reasonable alternatives to electrolytes used in energy storage devices, such as lithium batteries, given the important safety advantages they provide. This is due to the favourable properties they often possess, mainly non-flammability and non-volatility. Candidates with aliphatic ammonium cations exhibit high electrochemical stabilities, especially towards lithium. Two new families of ionic liquids, based on azepanium or 3-methylpiperidinium cations and having potential windows above 6 V, are presented herein.

Keywords: Ionic liquids, lithium batteries, electrolytes, electrochemistry, ionic conducting materials.

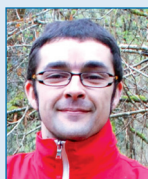
Introducción

Durante los últimos veinte años, el avance en la tecnología de las baterías (o pilas) de litio ha revolucionado el sector de los dispositivos electrónicos portátiles.¹⁻³ En la actualidad, no es extraño que una gran parte de la población utilice a diario varios de estos aparatos, como por ejemplo ordenadores portátiles, teléfonos móviles, cámaras fotográficas, reproductores de audio (como los populares mp3) o herramientas eléctricas. Es por ello que el mercado de las pilas de litio está en pleno auge y se estima que su volumen de producción es del orden de miles de millones de unidades al año.³ Por tanto, la tecnología de estos dispositivos está en un estadio muy avanzado, al menos por lo que respecta a celdas relativamente pequeñas. En la Figura 1 se muestra una fotografía de la batería de litio de un ordenador portátil.

No obstante, la aplicación de las pilas de litio para automóviles eléctricos o para almacenamiento de grandes cantidades de energía todavía se encuentra en fase de intensa investigación. Ambas aplicaciones tienen una importancia estratégica



Figura 1. Fotografía de una batería de litio de ordenador portátil; en la ampliación se muestran su voltaje (10.8 V) y su capacidad de carga (5100 mA h). La masa de la batería es 0.32 kg, de lo cual se puede calcular una densidad de energía de 172 W h kg⁻¹.⁴



Alberto V. Puga

¹ The QUILL Research Centre, School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University Belfast.

Stranmillis Road, Belfast, BT9 5AG, Reino Unido.

² Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

Av. de los Naranjos, s/n, 46022, Valencia, España.

C-e: quill@qub.ac.uk; a.puga@csic.es

Recibido: 01/06/2012. Aceptado: 07/09/2012.

enorme por lo que respecta a dos aspectos clave: en primer lugar, el control de la contaminación atmosférica, en especial en áreas urbanas y, en segundo lugar, la gestión de energías renovables que se obtienen de manera discontinua, mediante su almacenamiento en grandes baterías para su posterior dosificación según demanda. A pesar de que ya existen prototipos de baterías de litio para vehículos eléctricos, todavía hay aspectos que impiden su definitiva comercialización, principalmente la garantía de una total seguridad, dado que el litio y los materiales relacionados son altamente reactivos y pueden dar lugar a reacciones indeseadas. En ocasiones, un mal funcionamiento de la pila puede dar lugar a cortocircuitos que conllevan un aumento incontrolado de la temperatura, pudiendo incluso acarrear un elevado peligro de incendio debido a los disolventes inflamables que forman parte del electrolito. Dadas la magnitud y las exigentes condiciones de uso de las baterías para vehículos eléctricos o fuentes de energía renovable, no es extraño que las empresas fabricantes extremen precauciones antes de que las baterías de litio puedan ser comercializadas para tales aplicaciones. Para mejorar la seguridad, son necesari-

rios avances en los materiales esenciales de dichas pilas, sobre todo en aquellos que componen los electrodos o el electrolito.

En este artículo se detalla en primer lugar el funcionamiento de las baterías de litio. A continuación, se presenta el estudio de un nuevo grupo de electrolitos basados en líquidos iónicos, los cuales presentan un creciente interés práctico debido a su elevada estabilidad y sus propiedades ignífugas, que pueden suponer un importante avance en la seguridad de las baterías de litio u otros dispositivos de almacenamiento de energía. Finalmente, se reflexiona sobre el futuro de estas tecnologías en relación con las reservas de litio.

Baterías de litio

Las baterías son dispositivos compuestos por una o más celdas electroquímicas que almacenan energía eléctrica en forma de energía química. Cada celda electroquímica consiste en un electrodo negativo y un electrodo positivo conectados internamente por un electrolito que permite el transporte de iones entre ambos, mientras que la corriente eléctrica generada es transportada externamente mediante un material conductor. Durante su uso (descarga), en el electrodo negativo (ánodo) se da una reacción de oxidación que libera electrones, los cuales son asimismo consumidos en la reacción de reducción que tiene lugar en el electrodo positivo (cátodo) —en caso de que la batería sea recargable, estos procesos se invierten durante la carga por aplicación de un potencial eléctrico externo—. Cada una de estas reacciones de transferencia electrónica (oxidación y reducción) tiene un potencial electroquímico asociado (comúnmente conocido como potencial redox). En la práctica, los potenciales del polo negativo (E_-) y del positivo (E_+) tienen valores muy cercanos a los potenciales de ánodo (E_a) y cátodo (E_c), respectivamente. El voltaje de la batería (E) es, a su vez, igual a la diferencia entre los potenciales de ambos polos, definiéndose por convenio según la ecuación (1):⁵

$$E = E_+ - E_- \quad (1)$$

En la Tabla 1 se recogen valores de potencial de varios pares redox que suelen encontrarse en baterías comerciales. Claramente, los potenciales de los pares Li^+/Li y $\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{C}_y$ son los más negativos, y de hecho están entre los más negativos conocidos. Por ello, las celdas de litio pueden proporcionar voltajes de hasta alrededor de 4 V, aproximadamente el doble que otros tipos de baterías comunes (en la Figura 1, el voltaje de 10.8 V equivale a tres celdas de 3.6 V conectadas en serie). En contrapartida, los altos voltajes son incompatibles con electrolitos acuosos, como los usados en baterías de plomo/ácido, pues el agua se descompone peligrosamente en contacto con litio generando hidrógeno gas.

Por otra parte, el bajo peso del litio, comparado con otros metales usados para electrodos, supone otra ventaja por lo que respecta a la densidad de energía (también llamada energía específica), como muestra la Tabla 1. Una mayor densidad de energía permite la construcción de baterías más ligeras, lo cual es una característica importante para vehículos eléctricos. Las baterías de litio pueden llegar a densidades de energía un orden de magnitud mayores que las de plomo/ácido (100–600 y 20–30 W h kg^{-1} , respectivamente). Por ejemplo, la batería de ordenador portátil mostrada en la Figura 1 posee

Tabla 1. Especificaciones aproximadas de diferentes tipos de baterías y de sus ánodos, detallándose tanto los potenciales estándar de reducción asociados a los pares redox de los ánodos (E_a°) como los voltajes de las correspondientes baterías (E).

Tipo de batería	Par redox (ánodo)	$E_a^\circ/\text{V}^{[a]}$	$E/\text{V}^{[b]}$	Densidad de energía/ $\text{W h kg}^{-1}[b]$
Li-metal ^[c]	Li^+/Li	-3.0	1.5–4.0	100–600
Ión litio ^[d]	$\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{C}_y$	-2.8–-2.9	1.5–4.0	100–160
Alcalina ^[c]	ZnO/Zn	-1.3	1.5	110–170
Pb/ácido ^[d]	PbSO_4/Pb	-0.4	2.1	20–30
Ni/Cd ^[d]	Cd^{2+}/Cd	-0.4	1.2	20–30

^[a] De la referencia 6. ^[b] De las referencias 7 y 8. ^[c] Baterías primarias, no recargables.

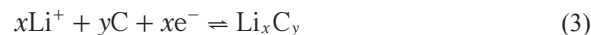
^[d] Baterías secundarias, recargables.

una densidad de energía de 172 W h kg^{-1} .⁴ Es por ello que la construcción de un vehículo eléctrico alimentado totalmente por baterías es inviable con el sistema plomo/ácido (ampliamente utilizado en vehículos con motores de explosión por su importante función para la puesta en marcha) debido a su elevado peso, pero posible con sistemas de ión litio.

Existen dos tipos de baterías de litio: las de litio-metal y las de ión litio. Las primeras, basadas en ánodos de litio-metal, son generalmente primarias (no-recargables), mientras que las segundas, basadas en ánodos en los que los iones litio se intercalan en un material matriz (generalmente grafito u otro material carbonoso), son secundarias o recargables. Las reacciones implicadas en cada caso son las siguientes: en baterías de litio-metal,



y en baterías de ión litio,



donde Li_xC_y es grafito con litio intercalado ($x \approx 0.5$, $y = 6$). En su forma reducida, el litio se halla intercalado en la estructura del material anfitrión, a potenciales muy cercanos al del litio metálico (véase la Tabla 1). Los cátodos, por su parte, pueden estar formados por una amplia diversidad de materiales basados en químicas muy diferentes. En la Figura 2 se puede observar el esquema de una batería de ión litio en proceso de descarga, durante el cual los iones litio se desprenden del ánodo (Li_xC_y) en el que estaban intercalados, difunden a través del electrolito y se intercalan en el cátodo ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$).

En ambos casos, el electrolito suele consistir en una disolución de una sal de litio (por ejemplo, LiPF_6 o LiClO_4) en un disolvente orgánico. Entre estos disolventes, los más populares, debido a su relativa estabilidad a potenciales negativos, son los carbonatos alquílicos cíclicos o acíclicos (Figura 3). Otro factor a favor de estos electrolitos es que ofrecen aceptables conductividades iónicas. No obstante, todavía existe margen para mejoras en el electrolito, pues estos carbonatos pueden sufrir cierta descomposición a lo largo de la vida de la batería. Además, son disolventes inflamables y volátiles, lo cual puede conducir a serios accidentes en caso de cortocircuito, sobrecarga o calentamiento. Por tanto, la tecnología de las baterías de litio está en cierta manera limitada por la poca estabilidad de los electrolitos usados.

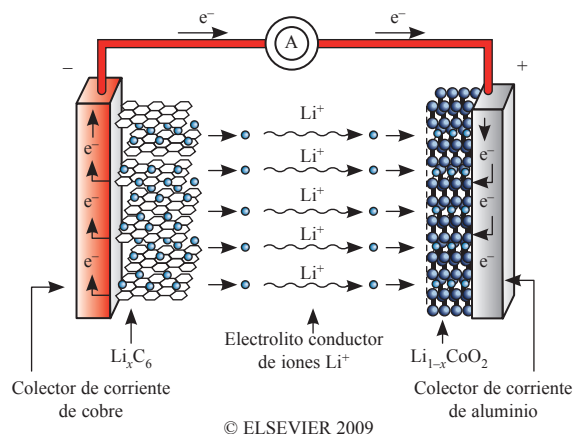


Figura 2. Esquema de una batería de ión litio, con ánodo de Li_xC_6 y cátodo basado en $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Las flechas indican los fenómenos de transporte de electrones e iones litio que ocurren durante la descarga. Adaptado de la referencia 3.

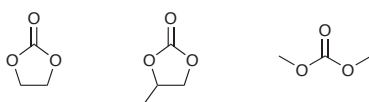


Figura 3. Estructuras de los disolventes más comunes en electrolitos para baterías de litio. De izquierda a derecha: carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo.

El hecho de que las baterías de litio-metal no sean recargables no es debido a que el sistema Li^+/Li no sea reversible, sino a que el litio metálico puro es demasiado reactivo y, en ciclos de carga-descarga, puede desencadenar reacciones de descomposición del electrolito acompañadas de un aumento de la temperatura y peligro de explosión y/o incendio. Otro factor que dificulta la recarga es el crecimiento de dendritas, que pueden cortocircuitar la celda. Estas serias limitaciones en materia de seguridad impiden la comercialización de baterías de litio-metal recargables, pese a que sus valores de voltaje y densidad de energía son los más altos conocidos (Tabla 1).

Las baterías recargables de ión litio surgieron gracias al descubrimiento de los ánodos de intercalación de litio anteriormente mencionados, fruto de la búsqueda de sistemas más seguros. A pesar de que el electrolito se descompone en contacto con el electrodo, éste queda recubierto por una capa protectora formada por productos de dicha descomposición (a semejanza de la pasivación por óxidos de ciertas superficies metálicas, como la del hierro). Esta cubierta, llamada interfase sólido-electrolito, permite la carga y descarga de manera segura hasta en centenares de ciclos. No obstante, en caso de sobrecalentamiento o cortocircuito, también existe peligro de incendio, lo cual ha dado lugar a incidentes ocasionales. El caso que más repercusión tuvo fue el de varios incendios accidentales que obligaron a una conocida multinacional a retirar millones de baterías de ordenadores portátiles del mercado.⁹

La búsqueda de electrolitos más estables frente al litio continúa siendo objeto de intensa investigación. Entre las principales alternativas destacan los electrolitos basados en líquidos iónicos, pues son materiales ignífugos y no volátiles, lo cual representa claras ventajas para la seguridad de los dispositivos. En las siguientes secciones se describen brevemente los líquidos iónicos. Por último, se presentan resultados

sobre dos nuevas familias de líquidos iónicos con altas estabildades electroquímicas, principal característica que deben poseer para ser utilizados en baterías de litio.

Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son, como su nombre indica, compuestos en estado líquido formados totalmente por iones. En la actualidad, el término líquido iónico suele designar a un grupo de materiales más correctamente denominados líquidos iónicos a temperatura ambiente; por convenio, entran en esta definición aquellos que están en forma líquida por debajo de $100\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁰ Mientras muchas sales inorgánicas funden a temperaturas muy elevadas, ciertas sales con iones orgánicos se mantienen en su estado líquido incluso por debajo de $0\text{ }^\circ\text{C}$. La Tabla 2 muestra las temperaturas de fusión de diferentes sales. En la Figura 4 se muestran las estructuras de diversos cationes que forman líquidos iónicos.

Tabla 2. Puntos de fusión (T_f) para diferentes ejemplos de sales inorgánicas clásicas (columna izquierda) y de líquidos iónicos basados en cationes orgánicos (columna derecha).^[a,b]

Sal	$T_f/^\circ\text{C}$	Sal	$T_f/^\circ\text{C}$
NaCl	801	$[\text{N}_{4.4.4.4}]^+\text{Cl}^-$	74
LiCl	610	$[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{Cl}^-$	67
NaNO_3	306	$[\text{P}_{6.6.6.14}]^+\text{Cl}^-$	-61 ^[c,d]
LiClO_4	236	$[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{BF}_4]^-$	-85 ^[c]

^[a] Datos de la referencia 6 salvo donde se indique otra fuente. ^[b] Véase estructura y nombre de los cationes orgánicos para cada abreviatura en la Figura 4. ^[c] Temperatura de transición vítrea, es decir, de sólido vítreo a líquido. ^[d] De la referencia 11.

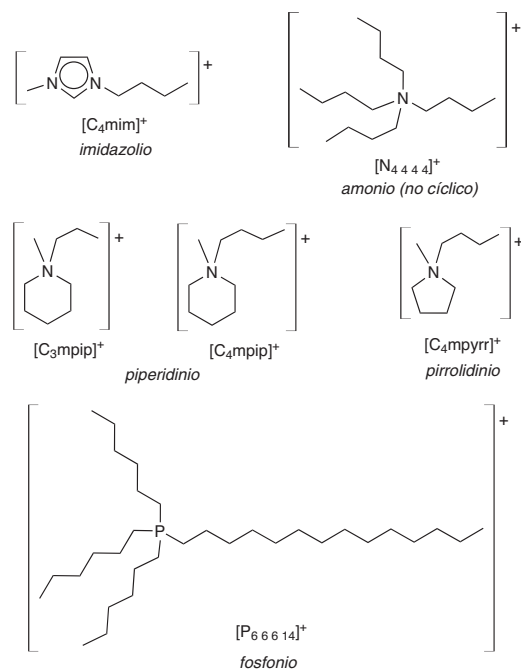


Figura 4. Estructuras de cationes pertenecientes a diferentes familias (indicadas en cursiva) que suelen formar parte de líquidos iónicos. $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ = 1-butil-3-metilimidazolio; $[\text{N}_{4.4.4.4}]^+$ = tetrabutilamonio; $[\text{C}_3\text{mpip}]^+$ = 1-propil-1-metilpiperidinio; $[\text{C}_4\text{mpip}]^+$ = 1-butil-1-metilpiperidinio; $[\text{C}_4\text{mpyrr}]^+$ = 1-butil-1-metilpirrolidinio; $[\text{P}_{6.6.6.14}]^+$ = trihexil(tetradecil)fosfonio.

Los bajos puntos de fusión de los líquidos iónicos se deben a múltiples factores; la estimación del punto de fusión de una sal no es una tarea trivial. En general, los puntos de fusión dependen de la energía reticular (U_{ret}), que para compuestos iónicos viene dada por la ecuación de Kapustinskii:¹²

$$U_{\text{ret}} \propto \frac{n|z^+||z^-|}{r^+ + r^-} \quad (4)$$

donde n es el número de iones en la fórmula empírica de la sal, z^+ y z^- las cargas eléctricas de catión y anión, respectivamente, y r^+ y r^- , sus radios iónicos. La energía reticular, la cual tiene relación con la interacción electrostática entre partículas cargadas eléctricamente o ley de Coulomb, es directamente proporcional a las cargas de los iones e inversamente proporcional a la suma de sus radios. No es de extrañar pues, que al aumentar el tamaño de los iones, aumentando a su vez los radios iónicos, las fuerzas de atracción se atenúen. Esto queda ilustrado en los datos de la Tabla 2. Es el caso de los cloruros de sodio y de trihexil(tetradecil)fosfonio; la primera es una sal cristalina con un punto de fusión por encima de los 800 °C, mientras que la segunda, basada en el mismo anión pero con un catión mucho más grande, es líquida a temperatura ambiente y no cristaliza al enfriar, sino que forma un sólido vítreo por debajo de -61 °C.

Otros factores que pueden hacer disminuir los puntos de fusión son la deslocalización de carga entre más de un átomo o la asimetría de los iones. Los cationes dialquilimidazolio, entre los más habituales en líquidos iónicos, tienen la carga positiva deslocalizada sobre su anillo aromático. Por otro lado, la introducción de cadenas alquílicas de diferente longitud (como en los cationes $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ o $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$, ver Figura 4) provoca asimetría; debido a esta asimetría, el empaquetamiento ordenado de iones que ocurriría durante la cristalización se ve obstaculizado y puede quedar incluso imposibilitado.

A pesar de que durante décadas ha existido interés en utilizar líquidos iónicos como electrolitos, sobretudo en baterías y electrodeposición, ha sido a partir de los noventa, con la proliferación de variedades líquidas y estables frente al oxígeno y a la humedad atmosféricas, cuando esta tecnología ha tomado relevancia en el campo de la electroquímica.¹³⁻¹⁵

Líquidos iónicos como electrolitos

Debido a su naturaleza iónica, los líquidos iónicos poseen propiedades de gran importancia práctica. De entre estas propiedades, destacan: (1) muy baja volatilidad (en muchas ocasiones no se evaporan), (2) elevada resistencia a la combustión, (3) inherente conductividad iónica, y (4) dependiendo de la naturaleza de los iones, alta estabilidad electroquímica. La combinación de estas propiedades ofrece ventajas en aplicaciones electroquímicas, por ejemplo en electrodeposición de metales,¹⁶⁻¹⁸ en pilas de combustible^{18,19} o en baterías^{1,3,17,18,20} y condensadores de alta energía.^{17,21}

La no-inflamabilidad y la no-volatilidad de la mayoría de líquidos iónicos son características clave, pues pueden eliminar o minimizar riesgos comunes en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica. Por ello, no es de extrañar que, tanto en el ámbito académico como en la industria, en la actualidad se investigue activamente en la construcción de baterías de litio²⁰ usando líquidos iónicos como constituyentes principales del

electrolito. Recientemente, se han llegado a fabricar prototipos de baterías comerciales de ión litio con líquido iónico, los cuales presentan una excelente resistencia al fuego.²²

Los líquidos iónicos pueden llegar a ser suficientemente conductores como para formar parte de electrolitos con utilidad práctica. Por ejemplo, las disoluciones de sales de litio en ciertos líquidos iónicos tienen conductividades del orden de 1–10 mS cm⁻¹, similares a las de los electrolitos basados en carbonatos orgánicos usados en baterías de litio.¹⁷ No obstante, los líquidos iónicos suelen ser viscosos, lo que se traduce en bajas conductividades. Este hecho limita en gran medida el número de candidatos con posibilidades reales en baterías. Normalmente, las variedades basadas en aniones fluorados son las más utilizadas como electrolitos, debido a sus bajas viscosidades y, por consiguiente, elevadas conductividades. Es el caso del anión $[\text{NTf}_2]^-$ ($[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$, bis{(trifluorometil)sulfonil}amiduro). La Tabla 3 muestra datos de viscosidad y conductividad de diferentes líquidos iónicos basados en $[\text{NTf}_2]^-$, quedando patente la relación inversa entre ambas magnitudes. La naturaleza del catión también influye: los sistemas basados en imidazolio suelen ser mejores conductores iónicos que los basados en pirrolidinio o piperidinio. Por ejemplo, el $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ es casi la mitad de viscoso y el doble de conductor que el $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ (50 cP/3.8 mS cm⁻¹ y 85 cP/2.2 mS cm⁻¹, respectivamente, a 25 °C). Cabe destacar asimismo la elevada estabilidad frente al agua de los líquidos iónicos constituidos por aniones $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{OTf}]^-$ o $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$.

Tabla 3. Viscosidades (η), conductividades (σ) y ventanas electroquímicas (ΔE), especificando los límites catódico (E_c) y anódico (E_a), de líquidos iónicos basados en el anión $[\text{NTf}_2]^-$.^[a]

Catión ^[b]	η/cP	$\sigma/\text{mS cm}^{-1}$	E_c/V	E_a/V	$\Delta E/\text{V}$
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	50	3.8	-2.7 ^[c]	2.3 ^[c]	5.0 ^[c]
$[\text{C}_4\text{mpyr}]^+$	85	2.2	-3.0 ^[d]	2.5 ^[d]	5.5 ^[d]
$[\text{C}_3\text{mpip}]^+$	151	1.4	-3.4 ^[c]	2.5 ^[e]	5.9 ^[c]
$[\text{C}_4\text{mpip}]^+$	182	1.1	-0.1 ^[e]	5.2 ^[e]	5.3 ^[e]

^[a] Datos medidos a 25 °C, adaptados de la referencia 23. ^[b] Véase estructura y nombre de los cationes orgánicos para cada abreviatura en la Figura 4. ^[c] Medidos frente al par redox ferroceno/ferroceno. ^[d] Medidos frente a un electrodo de referencia de hilo de plata. ^[e] Medidos frente a un electrodo de referencia de litio.

Por último, es característica necesaria para baterías de litio que los materiales que forman parte del electrolito exhiban elevadas estabildades electroquímicas, en especial a los potenciales altamente negativos a los que trabajan los ánodos de litio, y frente al litio en sí. Generalmente, la resistencia a la reducción a potenciales negativos de un líquido iónico está marcada por las características del catión. Los sistemas aromáticos (imidazolio en la Figura 4) son más propensos a la descomposición a potenciales negativos que los alifáticos (amonio, pirrolidinio, piperidinio y fosfonio en la Figura 4). Esto es debido a que los primeros contienen átomos de hidrógeno relativamente ácidos y orbitales π vacantes, ambos sensibles a sufrir reacciones de reducción.^{18,24} Como ejemplo, las reacciones de reducción de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_3\text{mpip}][\text{NTf}_2]$ se inician a -2.7 y -3.4 V, respectivamente (Tabla 3). Debido a su elevada resistencia a la reducción (estabilidad catódica),

los líquidos iónicos basados en cationes amonio alifáticos poseen una alta estabilidad frente al Li(0). Se ha demostrado que pueden posibilitar la electrodeposición de Li(0) y su posterior re-oxidación de forma cíclica, abriendo nuevas posibilidades para el exigente objetivo de la construcción de baterías reversibles de litio metal estables y seguras.²⁵⁻²⁷

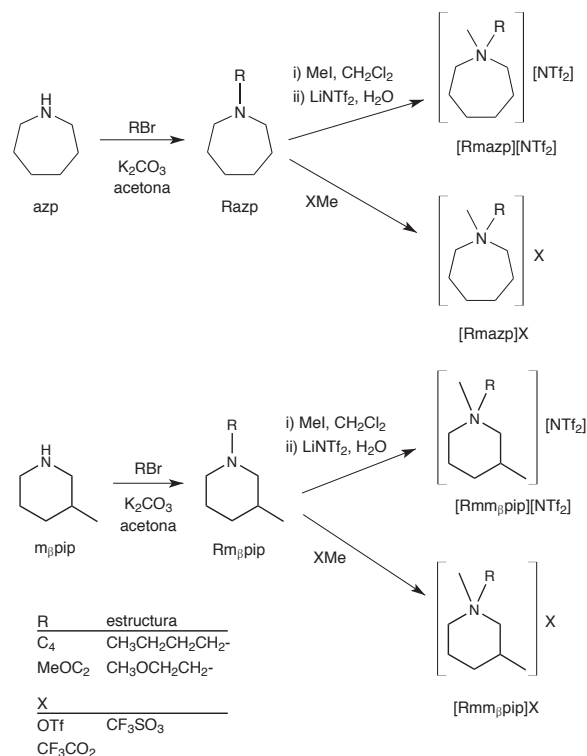
Considerando los datos de la Tabla 3 en su conjunto, queda claro que es difícil encontrar un balance adecuado de propiedades: los imidazolios son, en comparación con los pirrolidinos o los piperidinos, mejores conductores iónicos, mas su estabilidad electroquímica, en especial frente al litio, es sensiblemente menor. Dentro de la categoría de líquidos iónicos basados en cationes amonio alifáticos, la estabilidad catódica (E_c en la Tabla 3) parece ser mayor para los piperidinos, pero sus viscosidades son mayores y sus conductividades iónicas menores.

El trabajo presentado en las siguientes secciones trata de la síntesis de nuevos líquidos iónicos con cationes azepanio y 3-metilpiperidinio, así como de la comparación de sus propiedades físicas y electroquímicas con las de otros sistemas similares. Este estudio permite evaluar cómo afectan el tamaño de anillo y la simetría del catión a la aplicabilidad práctica de los líquidos iónicos en dispositivos electroquímicos. Por otra parte, se presentan estrategias de diseño de los cationes para la obtención de líquidos iónicos con viscosidades reducidas y, por tanto, mejores conductividades iónicas.

Líquidos iónicos basados en cationes azepanio o 3-metilpiperidinio

Las dos nuevas familias de líquidos iónicos aquí presentadas están basadas en cationes azepanio (amonio alifático cíclico de siete miembros) y 3-metilpiperidinio (Esquema 1).^{23,28-30} Estos cationes derivan de las aminas azepano³¹ y 3-metilpiperidina, respectivamente, las cuales se generan como sub-productos en la producción de diaminas. Este proceso se lleva a cabo en la industria de las poliamidas a escala extraordinariamente grande. Por tanto, enormes cantidades de azepanio y 3-metilpiperidina son incineradas anualmente como residuos en todo el mundo.²³ Sería evidentemente más sostenible utilizar dichos productos para la generación de materiales útiles, como por ejemplo, líquidos iónicos apropiados para dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía.

El Esquema 1 muestra la síntesis de los nuevos líquidos iónicos. En primer lugar, las aminas secundarias cíclicas de partida, azepanio (azp) y 3-metilpiperidina (m_{β} pip) son alquiladas en acetona en presencia de carbonato de potasio, dando lugar a las correspondientes aminas terciarias (Razp y Rm_{β} pip). Éstas son posteriormente sometidas a reacciones de metilación, generándose sales de amonio cuaternarias ([Rmazp]X o [Rmm $_{\beta}$ pip]X, $X^- = I^-$, $[CF_3CO_2]^-$ o $[OTf]^-$). Las sales de $[NTf_2]^-$ son a su vez sintetizadas a partir de los correspondientes yoduros mediante reacciones de metátesis con $LiNTf_2$. Para los nuevos líquidos iónicos presentados en este artículo, las cadenas laterales (R) son bien butilo o bien su análogo eterado 2-metoxietilo. Esta leve modificación en las estructuras da lugar a interesantes variaciones de propiedades físicas. Asimismo, estas sales son comparadas con sus análogas basadas en cationes piperidinio o pirrolidinio.



Esquema 1. Síntesis de líquidos iónicos a partir de azepanio (arriba) y 3-metilpiperidina (abajo).

En la Tabla 4 se muestran las temperaturas de transición de fase de las nuevas sales basadas en cationes azepanio o 3-metilpiperidinio. Todas las sales compuestas por aniones $[NTf_2]^-$ son líquidas a temperatura ambiente y se mantienen en estado líquido al enfriar hasta formar sólidos vítreos ($T_v < -69$ °C), sin apreciarse tendencia alguna a la cristalización. Las sales de $[CF_3CO_2]^-$ o $[OTf]^-$, en cambio, presentan comportamientos térmicos muy diferentes dependiendo del grupo R: son sólidos cristalinos de bajo punto de fusión cuando R es butilo, mientras que se presentan en forma líquida a temperatura ambiente cuando R es 2-metoxietilo. Por tanto, entre los derivados con alquilo y sus análogos que contienen grupos éter (simplemente reemplazando una unidad CH_2 por un átomo de oxígeno en la cadena R, ver Esquema 1) se observan importantes reducciones de los puntos de fusión de la sal. Es el caso de las sales $[C_4mm_{\beta}pip][OTf]$ y $[MeOC_2mm_{\beta}pip][OTf]$, que funden a 84 y -60 °C (una diferencia de 144 °C). Por tanto, la introducción de funciones éter en las cadenas laterales de los cationes es una estrategia útil para rebajar los puntos de fusión de este tipo de líquidos iónicos. Por último, la estructura de los diferentes cationes tiene poca influencia en los puntos de fusión. No obstante, las sales con cationes $[Rmm_{\beta}pip]^+$ (asimétricos) muestran menor tendencia a la cristalización que las análogas con cationes $[Rmazp]^+$ (simétricos); por ejemplo, el $[MeOC_2mazp][OTf]$ puede cristalizar por debajo de su punto de fusión de 16 °C, mientras que el $[MeOC_2mm_{\beta}pip][OTf]$ se presenta siempre en forma líquida por encima de -60 °C (Tabla 4).

La estabilidad térmica de los líquidos iónicos presentados fue estudiada mediante termogravimetría. Los datos de inicio

Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea (T_v), de fusión (T_f) y de descomposición (T_d), viscosidades (η), conductividades (σ) y ventanas electroquímicas (ΔE), especificando los límites catódicos (E_c) y anódicos (E_a), de líquidos iónicos basados en diferentes aniones (X^-).^[a]

Catión ^[b]	$T_v/^\circ\text{C}$ ^[c]	$T_f/^\circ\text{C}$ ^[c]	$T_d/^\circ\text{C}$ ^[d]	η/cP ^[e]	$\sigma/\text{mS cm}^{-1}$ ^[e]	E_c/V ^[e,f]	E_a/V ^[e,f]	$\Delta E/\text{V}$ ^[e,f]
$X^- = [\text{NTf}_2]^-$								
$[\text{C}_4\text{mazp}]^+$	-69		350	315	0.56	-3.25	3.25	6.50
$[\text{MeOC}_2\text{mazp}]^+$	-79		340	160	1.12	-2.75	2.75	5.50
$[\text{C}_4\text{mm}_\beta\text{pip}]^+$	-69		340	315	0.55	-3.00	3.25	6.25
$[\text{MeOC}_2\text{mm}_\beta\text{pip}]^+$	-70		340	136	1.19	-3.00	3.00	6.00
$X^- = [\text{OTf}]^-$								
$[\text{C}_4\text{mazp}]^+$		55	310					
$[\text{MeOC}_2\text{mazp}]^+$	-67	16	310	798	0.33	-2.75	2.75	5.50
$[\text{C}_4\text{mm}_\beta\text{pip}]^+$		84	320					
$[\text{MeOC}_2\text{mm}_\beta\text{pip}]^+$	-60		330	654	0.34	-3.00	2.50	5.50
$X^- = [\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$								
$[\text{C}_4\text{mazp}]^+$		74	170					
$[\text{MeOC}_2\text{mazp}]^+$	-74	12	170	577	0.41	-3.00	2.00	5.00
$[\text{C}_4\text{mm}_\beta\text{pip}]^+$		58	170					
$[\text{MeOC}_2\text{mm}_\beta\text{pip}]^+$	-61		150	453	0.37	-3.00	2.25	5.25

^[a] Datos tomados de las referencias 23 y 30. ^[b] Véase las estructuras de los cationes orgánicos para cada abreviatura en el Esquema 1. ^[c] Datos medidos por calorimetría diferencial de barrido a 5°C min^{-1} . ^[d] Los datos de T_d corresponden al inicio de la pérdida de peso en cada caso, medidos por análisis termogravimétrico a 5°C min^{-1} . ^[e] Datos medidos a 25°C . ^[f] Potenciales medidos frente a electrodos de referencia Ag^+/Ag .

de descomposición (véase la Tabla 4) indican que la estabilidad térmica depende principalmente del anión. Los líquidos más resistentes, relativamente estables a temperaturas por encima de los 300°C , son los que contienen $[\text{NTf}_2]^-$, seguidos de cerca por los de $[\text{OTf}]^-$. Las sales basadas en aniones $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ son mucho menos estables térmicamente. Cabe recordar que la mayoría de los líquidos iónicos (incluidos aquéllos de los que trata este artículo) no se evaporan en la práctica, aunque sí lo pueden llegar a hacer en condiciones muy extremas.^{32,33} Por tanto, es previsible que los líquidos iónicos de azepanio o 3-metilpiperidinio se mantengan estables en estado líquido a temperaturas de varios centenares de grados centígrados.

La síntesis de los nuevos líquidos iónicos $[\text{Rmazp}]\text{X}$ y $[\text{Rmm}_\beta\text{pip}]\text{X}$ ha permitido la comparación sistemática de sus propiedades físicas con las de sus análogos $[\text{Rmpip}]\text{X}$ y $[\text{Rmpyr}]\text{X}$, ampliamente estudiados para dispositivos electroquímicos. En la Tabla 4 se muestran datos de viscosidad y conductividad de estos nuevos materiales.

En la Figura 5 se compara gráficamente las viscosidades y conductividades (a 25°C) de sales formadas por $[\text{NTf}_2]^-$ y diferentes cationes. Este estudio confirma que la viscosidad y la conductividad siguen tendencias opuestas, es decir, a menor viscosidad, mayor conductividad (véase más arriba). Asimismo se observan dos pautas que relacionan la estructura del catión con estas propiedades:

- La fluidez y la conductividad aumentan al disminuir el tamaño de anillo del catión ($[\text{Rmm}_\beta\text{pip}]^+ \approx [\text{Rmazp}]^+ > [\text{Rmpip}]^+ > [\text{Rmpyr}]^+$, de izquierda a derecha en la Figura 5), probablemente debido a la mayor movilidad de los cationes más pequeños.

- La introducción de funciones éter provoca apreciables reducciones de la viscosidad y, por tanto, incrementos en la conductividad (líneas continuas en la Figura 5); este efecto es común para todos los tipos de cationes, aunque más pronunciado en los nuevos líquidos iónicos. Por ejemplo, la conductividad iónica aumenta más del doble al sustituir el grupo butilo del $[\text{C}_4\text{mm}_\beta\text{pip}][\text{NTf}_2]$ (0.55 mS cm^{-1}) por 2-metoxietilo en el $[\text{MeOC}_2\text{mm}_\beta\text{pip}][\text{NTf}_2]$ (1.19 mS cm^{-1}).

Los líquidos iónicos presentados fueron sometidos a estudios de voltametría cíclica. Los datos de potenciales de reducción y oxidación, así como las ventanas de potencial, se muestran en la Tabla 4. La estabilidad electroquímica de las nuevas sales es muy elevada, como sugieren sus amplias ventanas de potencial, de hasta 6.5 V ($[\text{C}_4\text{mazp}][\text{NTf}_2]$). Destacan los límites catódicos, todos ellos alrededor de -3.0 V respecto a Ag^+/Ag , a potenciales altamente negativos. Como muestra la Figura 6, la ventana de potencial de un líquido iónico de azepanio es sustancialmente más amplia que la de uno basado en un catión imidazolio. Estos resultados, entre los mejores en cuanto a estabilidad electroquímica de líquidos iónicos, hacen de $[\text{Rmazp}]\text{X}$ y $[\text{Rmm}_\beta\text{pip}]\text{X}$ candidatos prometedores para ampliar la gama de electrolitos estables para aplicaciones de alta exigencia, como las baterías de litio o los supercondensadores. No es de extrañar pues, que tras aparecer recientemente en la escena de la electroquímica, ya existan ejemplos documentados de su aplicabilidad práctica. Por ejemplo, se ha demostrado que el $[\text{C}_4\text{mazp}][\text{NTf}_2]$ puede actuar como electrolito para celdas de $\text{Li}(0)$ reversibles, dando lugar a baterías de alta capacidad de carga.³⁴ Por otra

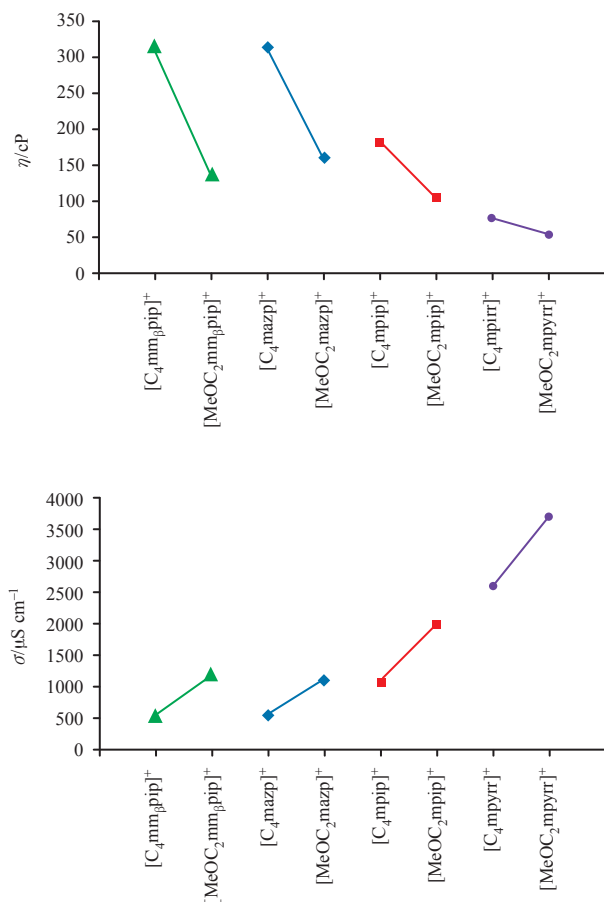


Figura 5. Viscosidades (arriba) y conductividades (abajo) de líquidos iónicos formados por [NTf₂]⁻ y por cationes 3-metilpiperidinio (triángulos), azepanio (rombos), piperidinio (cuadrados) y pirrolidinio (círculos). Véase las estructuras de los cationes orgánicos para cada abreviatura en el Esquema 1 y en la Figura 4.

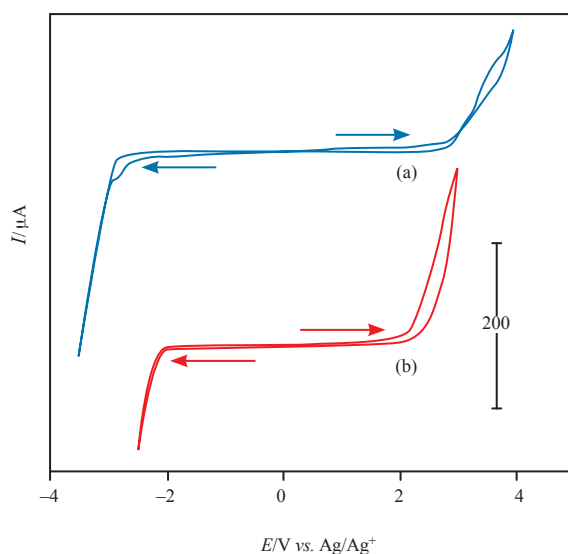


Figura 6. Voltamogramas cíclicos de [MeOC₂mazp][NTf₂] (a, azul), y [C₄mim][NTf₂] (b, rojo) medidos a 25 °C en electrodos de trabajo de carbono vítreo frente a Ag⁺/Ag a 100 mV s⁻¹.

parte, una patente aparecida recientemente describe el uso de líquidos iónicos basados en cationes 3-metilpiperidinio ([Rmm_βpip]⁺), que poseen una elevada estabilidad en celdas de ión litio en comparación con sus análogos de piperidinio ([Rmpip]⁺) no sustituidos, dando lugar a mejores capacidades tras múltiples ciclos de carga/descarga.³⁵

Conclusiones

La tecnología de las baterías de litio y de otros dispositivos de almacenamiento de energía (supercondensadores, etc.) se halla en un estadio ciertamente avanzado. En la actualidad se producen anualmente miles de millones de baterías de ión litio para aparatos electrónicos portátiles. No obstante, todavía existen riesgos asociados con estos dispositivos, como por ejemplo, peligro de incendio o explosión en casos de mal funcionamiento. Estos riesgos se deben a la naturaleza inflamable y volátil de los disolventes usados en los electrolitos. Con el fin de aumentar la seguridad de almacenadores de energía eléctrica para uso cotidiano, se continúa investigando en electrolitos más estables. Entre las alternativas, los líquidos iónicos ocupan un prometedor lugar, debido a que son, en su gran mayoría, no-inflamables y no-volátiles. Además, las estructuras de sus cationes y aniones pueden ser diseñadas en beneficio de su estabilidad electroquímica. En esta línea, los líquidos iónicos basados en cationes amonio alifáticos ofrecen resultados muy satisfactorios incluso en celdas de litio metálico, debido a su gran estabilidad a potenciales negativos. Entre ellos, se ha demostrado que no sólo los pirrolidinos o piperidinos, sino también las nuevas familias de azepanios o 3-metilpiperidinos tienen propiedades muy favorables para electrolitos en baterías de litio. Por otra parte, la presencia de grupos éter en las cadenas laterales de los cationes mejora las conductividades iónicas. La fabricación de baterías recargables de Li(0), las cuales ofrecerían capacidades mayores que las de ión litio comercializadas actualmente, constituye un objetivo exigente pero razonable con electrolitos de líquido iónico, siempre que la seguridad esté garantizada.

Perspectivas de futuro. ¿Cuánto litio queda?

La producción de sales de litio ha crecido considerablemente a escala global en los últimos años debido en gran parte al auge de las baterías de litio. En 2010 se extrajeron aproximadamente 28100 t de litio, mientras que en 2011, esta cifra se incrementó en más del 20% (34000 t).³⁶ Esta expansión en la extracción minera del litio sería tremendamente más rápida en las próximas décadas en caso de que la tecnología se implante en el sector del automóvil y/o para el almacenamiento de energía. Ante este panorama, la viabilidad de esta tecnología suscita controversia. Ciertas fuentes aseguran que los recursos son más que suficientes, del orden de cientos de miles de megatoneladas (10¹¹ t),³⁷ mas otras estiman unas reservas extraíbles de apenas varias decenas de megatoneladas (10⁷ t).³⁶ Un reciente estudio⁸ prevé dos escenarios para la implementación de baterías de litio en vehículos eléctricos: (1) a corto plazo (entre diez y quince años) se podría fabricar un millón de baterías de 40 kW h implicando una expansión modesta de la extracción minera; y (2) un objetivo más ambicioso a largo plazo (entre cuarenta y cincuenta años), de cien millones de

baterías de las mismas características, requeriría una expansión drástica de la producción de litio. Dado que la mayor parte del litio fácilmente extraíble se haya localizado en áreas muy concretas y restringidas, principalmente en los salares de algunos altiplanos andinos en Bolivia, Chile y Argentina, y en menor medida en el Tibet, el segundo escenario requeriría nuevas y mayores vías de suministro, presumiblemente con serias implicaciones políticas, sociales y ambientales. Por tanto, la transición del transporte con combustibles fósiles hacia uno basado en alimentación por baterías constituye un ambicioso objetivo por lo que respecta a las ingentes cantidades de recursos mineros y de energía necesarias.

Agradecimientos

A. V. P. agradece a INVISTA por la financiación de un proyecto de estrecha colaboración con *The QUILL Research Centre* (Belfast, Reino Unido), al Prof. Kenneth R. Seddon y al Prof. Keith Whiston por su supervisión, y a Julián García Revilla por sus valiosas sugerencias.

Bibliografía

- W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati (eds.), *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nueva York, **2002**.
- K. Ozawa (ed.), *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- Energía de la batería = $5100 \text{ mA h} \times (1 \text{ A} / 10^3 \text{ mA}) \times (1 \text{ C} / 1 \text{ A s}) \times (1 \text{ J} / 1 \text{ C V}) \times (1 \text{ W s} / 1 \text{ J}) \times 10.8 \text{ V} = 55.1 \text{ W h}$. Densidad de energía = $(55.1 \text{ W h} / 0.32 \text{ kg}) = 172 \text{ W h kg}^{-1}$.
- I. N. Levine, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, Nueva York, **1991**, pp. 465–466.
- D. R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89ª Edic., CRC Press Boca Raton, Londres, **2008**.
- D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, Nueva York, **2002**.
- C. Wadia, P. Albertus, V. Srinivasan, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1593–1598.
- Dell recalls 4m laptop batteries*, <http://news.bbc.co.uk/2/hi/4793143.stm>, **2006**, visitada el 12/11/2012.
- M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**.
- G. Adamová, *Phosphonium Ionic Liquids*, Tesis Doctoral, The Queen's University of Belfast, Belfast, **2011**.
- A. F. Kapustinskii, *Quart. Rev.* **1956**, *10*, 283–294.
- J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73–80.
- F. Endres, A. P. Abbott, D. R. MacFarlane (eds.), *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2007**, 2539–2541.
- A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.
- A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5814–5819.
- D. Teramoto, R. Yokoyama, H. Kagawa, T. Sada, N. Ogata, en *Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain?*, M. Gaune-Escard, K. R. Seddon (eds.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2010**, pp. 367–388.
- T. Belhocine, S. A. Forsyth, H. Q. N. Gunaratne, M. Nieuwenhuyzen, P. Nockemann, A. V. Puga, K. R. Seddon, G. Srinivasan, K. Whiston, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3137–3155.
- M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1106–1120.
- P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid State Lett.* **2004**, *7*, A97–A101.
- H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 45–50.
- H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1048–1054.
- S. Forsyth, K. R. Seddon, K. Whiston, *Ionic Liquids as Electrolytes*, WO 150842 A1, **2008**.
- K. R. Seddon, T. Belhocine, A. V. Puga, K. Whiston, *Low Viscosity Ionic Liquids*, WO 100232 A1, **2011**.
- T. Belhocine, S. A. Forsyth, H. Q. N. Gunaratne, M. Nieuwenhuyzen, A. V. Puga, K. R. Seddon, G. Srinivasan, K. Whiston, *Green Chem.* **2011**, *13*, 59–63.
- El término “azepano” designa a una amina alifática cíclica de siete átomos; otros nombres para este compuesto: hexametilamina, hexahidro-1H-azepina, perhidroazepina o azacicloheptano.
- M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- F. Heym, B. J. M. Etzold, C. Kern, A. Jess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12089–12100.
- N. Salem, L. Nicodemou, Y. Abu-Lebdeh, I. J. Davidson, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A172–A176.
- K. Ito, T. Itakura, *Power Storage Device, Lithium-Ion Secondary Battery, Electric Double Layer Capacitor and Lithium-Ion Capacitor*, US 0002349 A1, **2012**.
- U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2012*, Reston, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>, **2012**, visitada el 12/11/2012.
- B. Scrosati, J. Hassoun, Y. K. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287–3295.