

Estudio de Vigilancia Tecnológica orientado a la determinación del Estado de la Técnica de electrolitos utilizados en pilas de litio.

Romina, Serrano.

Programa de Inteligencia Estratégica y Tecnológica (PIET). FIQ-UNL.

Área: Ingeniería Sub-área: Otras ingenierías Grupo X

INTRODUCCIÓN

La Argentina posee uno de los reservorios de litio más abundantes del planeta. La producción nacional de baterías de Li requiere de trabajos de inteligencia tecnológica que brinden información procesada para la toma de decisiones en relación a las tecnologías que deberían ser desarrolladas localmente y aquellas que pueden ser incorporadas sin riesgos estratégicos. Este trabajo ha utilizado las herramientas provenientes de la Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Estratégica (VTeIE) para observar, captar, analizar y comunicar información, sobre los hechos relevantes del entorno en este campo tecnológico. En particular se investigaron las tecnologías y tendencias en la producción de electrolitos utilizados en pilas de litio. Además, continuando el trabajo de Arredondo, 2014; se presenta la situación de las empresas internacionales líderes en este campo y que además tienen intereses en la producción primaria de litio en Argentina, como son Toyota y Mitsubishi.

Palabras claves: Pilas de litio, Electrolitos, Minería de datos.

OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivo la determinación del Estado de la Técnica y la identificación de tendencias en las tecnologías de obtención de electrolitos para pilas de litio, a partir del análisis de patentes de invención y de documentación científica.

METODOLOGÍA

Se realizó una búsqueda de documentos científicos, reviews y estudios prospectivos en bases de datos tales como Scopus, ScienceDirect y Engineering Village, estudiando en profundidad las publicaciones científicas más relevantes para determinar el Estado de la Técnica de electrolitos de pilas de litio. A partir de la bibliografía analizada se logró clasificar los electrolitos que se utilizan en la fabricación de pilas de litio. Así también se definieron las palabras claves y los campos tecnológicos tabulados en la Clasificación Internacional de Patentes de Invención, con lo que se determinó un cuerpo de información que consiste en alrededor de 19000 familias de patentes rescatadas mediante una búsqueda en PatBase. Esta base de datos internacional de patentes cubre más de 47 millones de familias de patentes de más de 95 autoridades emisoras de todo el mundo. Este cuerpo de patentes fue analizado con la herramienta de minería de datos tecnológicos Vantage Point, que permite el tratamiento estadístico, identificando tendencias, nuevas tecnologías, principales actores y madurez de desarrollo entre otros indicadores.

RESULTADOS

Proyecto: "Estudios de futuro y tendencias sobre tecnologías asociadas a la producción de pilas de litio."

Colaboradores: Marcelo, Grabois (Director). Cristina, Cámara (Co-Director). Alejandro, Regodesebes. Lucía Agramunt.

1. Clasificación de electrolitos: Del análisis de los documentos se identificaron las diferentes clases de electrolitos utilizados en la elaboración de pilas de litio que se exponen de modo sintético a continuación:

Electrolitos orgánicos líquidos: son los electrolitos más utilizados que se constituyen a partir de sales de litio disueltas en solventes orgánicos polares apróticos y aditivos que se incorporan para diversos fines. Presentan alta conductividad iónica, amplio rango de temperatura de funcionamiento y baja toxicidad. Sin embargo, la presencia de solventes plantea preocupaciones en cuanto a la seguridad dado que presentan un rango de estabilidad electroquímica estrecho, elevada presión de vapor e inflamabilidad que afecta la seguridad de la batería. Los disolventes más utilizados son una combinación de carbonato de etileno, carbonato de di-metilo, carbonato de di-etilo, y etil-metil carbonato con una sal de litio, como LiPF₆, LiBF₄, LiBOB o LiClO₄.

Electrolitos orgánicos sólidos: proporcionan alta estabilidad electroquímica, simplicidad de diseño y eliminan los riesgos de seguridad asociados a la presencia de disolventes debido a la no inflamabilidad, ausencia de fugas del electrolito, baja presión de vapor y amplio rango de temperatura de funcionamiento. Presentan conductividades iónicas inferiores que los electrolitos orgánicos líquidos, lo que restringe su uso.

Puede subdividirse en dos clases: a) *electrolitos poliméricos completamente sólidos* compuestos por una sal de litio solvatada por un polímero matriz. El polímero más utilizado es el poli (óxido de etileno) (PEO), con diversas sales tales como LiTf, LITFSI, LIBETI, LiCLO₄ y LiBOB. Otros polímeros empleados son PAN, PVDF y PMMA; b) *electrolitos poliméricos gelificados* compuestos por un polímero matriz al que se le incorpora un electrolito líquido orgánico. Tienen una conductividad iónica un poco menor que la de los electrolitos orgánicos líquidos convencionales pero presentan la ventaja de una mayor seguridad. Electrolitos poliméricos gelificados se han basado en matrices hechas de PEO, PMMA, PVDF y su copolímero con hexafluoropropileno (HFP), PAN, PVC y también en sistemas de poliacrilato.

Electrolitos inorgánicos sólidos: electrolitos cerámicos que tienen como ventajas un amplio rango de estabilidad electroquímica y estabilidad térmica, ausencia de fugas y contaminación. Son adecuados para elevadas temperatura u otros ambientes agresivos. Como desventaja, tienen baja conductividad y su costo es demasiado alto.

Se incluyen electrolitos del tipo LISICON, thio-LISICON, Garnet, Perovskite, NASICON y cerámicas de vidrio. Se usan en tecnologías de película delgada que permiten reducir la resistencia interna y compensar la baja conductividad.

Electrolitos inorgánicos líquidos: incluye los líquidos iónicos, que son sales fundidas a baja temperatura, y que pueden utilizarse para reemplazar los tradicionales electrolitos a base de disolventes orgánicos con el fin de aumentar la seguridad. Tienen una amplia estabilidad electroquímica, baja volatilidad, inflamabilidad reducida, baja toxicidad y una buena estabilidad térmica permitiendo su uso en un amplio rango de temperaturas. Sus

principales desventajas son la alta viscosidad, baja conductividad iónica y costo elevado.

2. Determinación del corpus de análisis: La estrategia de búsqueda para la determinación del corpus implicó la combinación de clasificadores internacionales de patentes y palabras claves,

Tabla 1: Clasificadores empleados en la determinación de cada campo tecnológico asociados a los electrolitos de pilas de litio.

Electrolitos	Clasificador
Orgánicos Líquidos	H01M10/0566 o H01M10/0567 o H01M10/0568 o H01M10/0569
Orgánicos Sólidos	H01M10/0565
Inorgánicos Líquidos	H01M10/0563
Inorgánicos Sólidos	H01M10/0562

definiéndose la siguiente sentencia de búsqueda para el año de publicación comprendido desde 1990 al 2014: (PD=1990:2014 and IC= H01M10/056* and (IC = (H01M10/052*) or TAC = (LITHIUM or Li or lith*)) or ((PD=1990:2014 and TAC=(Li or Lithium) and (batter* or cell*) and TI=electrolyt* and (IC= (H01M*))))). Dicha sentencia arrojó un corpus de 19474 familias de patentes y un total de 75115 documentos de patentes actualizadas al 17 de setiembre de 2015. El corpus de 75115 documentos se exportó a Vantage Point, luego de ser sometido a múltiples validaciones, eliminándose duplicados y restringiendo el corpus a una patente por familia. El corpus resultante fue de 19038, el cual se utilizó para el análisis tendencial.

En la tabla 1 se detallan los clasificadores utilizados en la identificación de las distintas clases de electrolitos.

3. Análisis tendencial en Vantage Point: En la figura 1 se muestra la tendencia histórica de inversión en registros de patentes para electrolitos de pilas de litio en base al número de familias de patentes por año de publicación comprendido desde 1990 al 2014. La primer batería de Litio recargable fue comercializada en 1991 por Sony, donde surge el interés por estas baterías y comienza a incrementar la actividad de patentamiento. En el año 2000 se produce un crecimiento en la actividad de patentes debido al acrecentamiento de los dispositivos electrónicos portátiles que requieren mayor rendimiento de los sistemas de almacenamiento de energía.

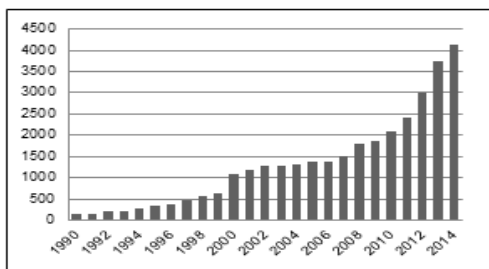


Fig. 1: N° de familias de Patentes de Electrolitos por Año de Publicación.

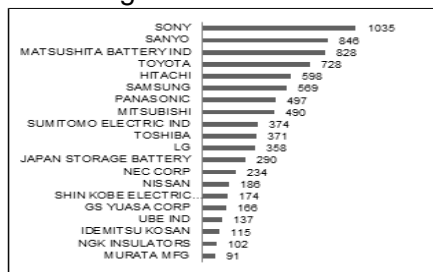


Fig. 2: N° de familias de Patentes Top 20 Empresas.

En la Figura 2 se representan las 20 empresas más relevantes que desarrollan electrolitos a nivel mundial. La Figura 3 muestra la evolución de la inversión en I+D de las principales 5 empresas con mayor desarrollo tecnológico en electrolitos para pilas de litio, destacándose Toyota por su creciente actividad en los últimos años.

El trabajo de Arredondo, 2014, identifica las empresas que desarrollan actividades de I+D a nivel nacional, entre ellas Toyota, Mitsubishi y FMC Lithium. Las primeras dos se encuentran dentro de las principales empresas que presentaron mayor actividad de patentamiento en electrolitos. Por su parte, para FMC Lithium sólo se encontraron 3

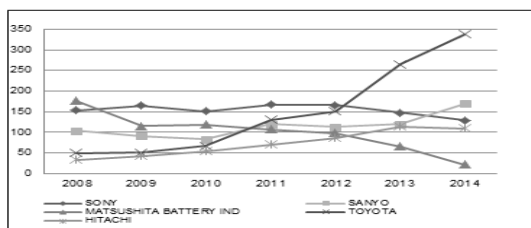


Fig. 3: N° familias de Patentes por Año de Publicación: Top 5 Empresas.

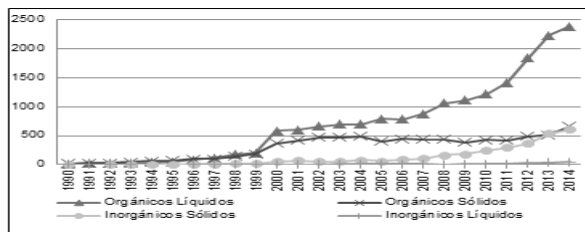


Fig. 4: N° de familias de Patentes por Año de Publicación de los distintos tipos de electrolitos.

familias de patentes en los últimos 24 años dentro del corpus de electrolitos estudiado.

CONCLUSIONES

En los últimos años, se observa una alta tasa de crecimiento en la actividad de patentamiento en electrolitos para pilas de litio, identificándose como un área clave para el desarrollo, dado que el rendimiento global de las baterías de litio está estrechamente relacionado con el electrolito usado.

Las corporaciones que más invierten en el desarrollo de electrolitos son: Sony, Sanyo, Matsushita (Panasonic), Toyota e Hitachi. Sin dudas Japón es el país más desarrollado en este campo tecnológico. La figura 3, así como los trabajos previos del PIET, confirman claramente que Toyota ha apostado fuertemente al desarrollo de vehículos eléctricos y ha invertido en toda la cadena del litio, desde la extracción hasta el desarrollo tecnológico más sofisticado. Este es un dato importante a la hora de concretar alianzas estratégicas, ya que existe ya una fuerte interrelación entre sus actividades y el territorio nacional.

Por otra parte, como se ve en la figura 4, el uso de materiales orgánicos para el diseño de electrolitos predomina ante los inorgánicos, siendo los electrolitos orgánicos líquidos los más utilizados convencionalmente. Se puede concluir además, que estos últimos concentran los mayores recursos de I+D en la carrera por optimizar las baterías de litio. Por su parte, los electrolitos inorgánicos sólidos muestran un creciente desarrollo en los últimos años, tanto así que han alcanzado en número de patentes por año a los electrolitos orgánicos sólidos. Este es un dato no-menor a la hora de decidir inversiones. Por último los electrolitos inorgánicos líquidos, a pesar de resultar alternativas tecnológicas interesantes por sus características, no muestran un interés de los desarrolladores de tecnología en este campo. Lo que sí se ha identificado en este estudio es el uso de estos líquidos iónicos como aditivos de los electrolitos orgánicos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Arredondo M., Cámara C., Odino V., Grabois M.**, 2014. "Producción de pilas de litio: estudios para la implementación de un proceso de Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Competitiva". Congreso Internacional "Ingeniería 2014 – Latinoamérica y Caribe" – Buenos Aires.
- Balbuena P.B.**, 2014. Electrolyte materials - Issues and challenges. AIP Conference Proceedings, 1597, 82-97.
- Baskakova Yu.V., Yarmolenko O.V., Efimov O.N.**, 2012. Polymer gel electrolytes for lithium batteries. Russian Chemical Reviews, 81(4), 367-380.
- Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D.**, 2011. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. Energy and Environmental Science, 4, Issue 9, 3243-3262.
- Fergus J.W.**, 2010. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 195(15), 4554-4569.
- Goodenough J.B., Park K.S.**, 2013. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. Journal of the American Chemical Society, 135(4), 1167-1176.
- Hayner C.M., Zhao X., Kung H.H.**, 2012. Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 3, 445-471.
- Knauth P.**, 2009. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. Solid State Ionics, 180(14-16), 911-916.
- Scrosati B., Garche J.**, 2010. Lithium batteries: Status, prospects and future. Journal of Power Sources, 195(9), 2419-2430.
- Takada K.**, 2013. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. Acta Materialia, 61(3), 759-770.