

Diseño de nuevos polímeros para mejorar la capacidad específica de baterías de Litio-Azufre

Susan Abigail Flores Peña^{1*}, Claude St. Thomas^{1*}, Enrique Jiménez Regalado¹, Judith Cabello-Romero², Luis Ernesto Elizalde², Hortensia Maldonado-Textle²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada – CIQA, C.P.25294, Procesos de Polimerización.

*Susan.flores.m24@ciqa.edu.mx, claudestthomas@ciqa.edu.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada - CIQA.P.25294, Química Macromolecular y Nanomateriales.

Resumen: El trabajo aborda el desarrollo de nuevos materiales poliméricos aplicables en baterías de litio-azufre (Li-S), una alternativa prometedora para mejorar la capacidad de las baterías de ion-Litio. En este estudio se sintetizó y caracterizó un monómero derivado de pirrolidona, N-(2-acriloiloxi)etil pirrolidona (NAEP). Posteriormente, se obtuvieron homopolímeros de PNAEP y copolímeros en bloque y aleatorios de NAEP y acrilato de etilo de trimetil cloruro de amonio AETMAC mediante polimerización controlada RAFT. Se evaluaron el efecto de la temperatura y la relación de monómeros en la reacción de polimerización. El seguimiento de las reacciones se realizó por ¹H-RMN, confirmando la adecuada reactividad del monómero y la obtención de materiales con potencial aplicación como aglutinantes en cátodos de baterías Li-S.

Introducción

El panorama energético actual depende en gran medida de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), que representan alrededor del 80% del suministro energético actual (IEA, 2023). Esto ha generado problemas ambientales y sociales, que ha impulsado el desarrollo e implementación de nuevas fuentes de energías renovables. Sin embargo, debido a la intermitencia de estas fuentes se plantean diversos retos para la adecuada gestión del suministro eléctrico. Ante este panorama, los sistemas de almacenamiento resultan fundamentales al permitir acumular el excedente de energía y suministrarlo cuando haya alta demanda.

Entre estos sistemas, destacan las baterías de ion-Litio (LIBs) debido a su alta densidad energética, larga vida útil y versatilidad las cuales han posicionado en el mercado como el principal sistema de almacenamiento de energía en dispositivos portátiles y vehículos eléctricos. Su funcionamiento se basa en el movimiento reversible de iones de Litio entre el ánodo (ej. Grafito) y un cátodo (ej. Óxidos

metálicos como LiCoO₂), a través de un electrolito. Aunque estas baterías son eficientes, en la actualidad existe una creciente necesidad por el desarrollo de sistemas más eficientes, económicos y sostenibles. En este contexto, las baterías de Litio-Azufre (LSBs) emergen como una alternativa, pues en teoría son capaces de almacenar hasta seis veces más energía que una LIB convencional. Además, el azufre es abundante, económico e inocuo en comparación con los metales empleados en los cátodos de las LIBs (Zeng, 2017).

Sin embargo, LSBs presentan desafíos como la difusión de polisulfuros hacia el ánodo de la batería (*efecto shuttle*), que ha impedido su lanzamiento al mercado. Para mitigar estas limitaciones, se ha preparado e investigado polímeros funcionales con grupos ricos en electrones con átomos de Oxígeno, Nitrógeno y halógenos (Cloro, Bromo y Flúor) con la finalidad de que actúen como aglutinantes dentro del cátodo de la batería y sean capaces de interactuar con los polisulfuros a partir de una interacción de tipo coordinación (Seh, 2013). La principal función del polímero en el

cátodo de la batería es actuar como una matriz que se integra al azufre y al aditivo de carbón conductivo en un compuesto. Además, el polímero seleccionado debe cumplir con una serie de características para lograr funcionar adecuadamente, entre ellas, debe ser insoluble en el electrolito, pero a su vez, debe permitir ser hinchado por este para permitir el paso de los iones entre los electrodos de la batería, debe ser químicamente inerte y electroquímicamente estable (Dirlam, 2017).

Su y colaboradores observaron que polímeros con cargas positivas con grupos aminas cuaternarias y polímeros con doble funcionalidad como el grupo pirrolidona son capaces de promover la retención de polisulfuros mediante la atracción entre la cadena principal cargada positivamente y los aniones de polisulfuro (Su, 2017). En este contexto, aglutinantes poliméricos como la polivinilpirrolidona (PVP), óxido de polietileno (PEO), polimetilmetacrilato (PMMA), entre otros, han sido ampliamente investigados para su implementación en cátodos de baterías de Li-S, ya que presentan mejores propiedades de absorción de polisulfuros en comparación con el fluoruro de polivinilideno (PVDF), aglutinante comúnmente empleado en baterías de ion-Litio (Liu, 2018).

Con base en lo anterior, el presente trabajo describe la síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros en bloque y aleatorio del monómero N-(2-acrilóiloxi)etil pirrolidona (material sintetizado en nuestro laboratorio) a partir de polymerizaciones RAFT, empleando como agente RAFT un tritiocarbonato simétrico con grupos -COOH en ambos extremos, 4,4'-azobis(4-ácido cianoaléxico) (ACVA) como iniciador, agua como disolvente y usando como comonomero el acrilato de etilo de trimetil cloruro de amonio (AETMAC), estudiando como variables la temperatura de reacción, la reactividad de los

monómeros, así como las propiedades de los materiales obtenidos.

Parte experimental.

Síntesis del agente RAFT. La síntesis del agente RAFT, S,S'-bis(2,2'-ácido dimetilacético) tritiocarbonato, se realizó de acuerdo con lo reportado por Lai (2002) y se caracterizó por ^1H - y ^{13}C -RMN en $\text{DMSO}-d_6$.

Síntesis del monómero. El monómero N-(2-acrilóiloxi)etil pirrolidona (NAEP) se obtuvo a partir de 1-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona y cloruro de acrilóilo, siguiendo el procedimiento de Sun (2010). Su estructura se confirmó por ^1H - y ^{13}C -RMN en CDCl_3 (ver Figura 1a).

Reacciones in-Situ en RMN. Las polymerizaciones RAFT se llevaron a cabo con una relación molar $[\text{RAFT}]:[\text{ACVA}] = 10:1$, empleando agua como disolvente y atmósfera inerte de argón. Para las reacciones in situ en RMN, se utilizaron con tubos QPV (5 mm), manteniendo las mezclas a diferentes temperaturas durante 80 min para dar seguimiento a la conversión de monómero.

Síntesis de homopolímeros de NAEP. Los homopolímeros de NAEP se sintetizaron en matraces de fondo redondo equipados con condensador y agitación magnética, manteniendo la reacción a 70°C durante 24 h. Los productos se purificaron por liofilización, lavado con éter y secado al vacío. El sistema de reacción se muestra en la Figura 1b.

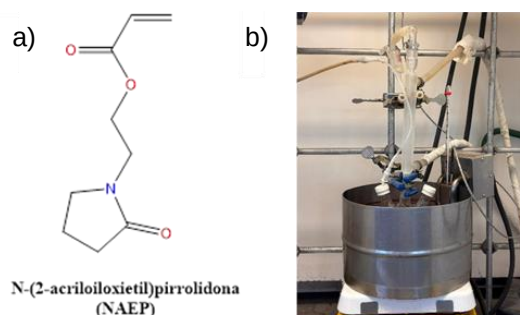


Figura 1. a) Estructura química del monómero sintetizado; b) sistema de reacción.

Síntesis de copolímeros en bloque y aleatorio.

Los copolímeros en bloque se obtuvieron por adición secuencial de monómeros bajo las mismas condiciones, mientras que los copolímeros aleatorios se sintetizaron mediante la adición simultánea de NAEP y AETMAC.

Cabe mencionar que se evaluaron las siguientes variables: la temperatura de reacción, la arquitectura y composición de los monómeros [NAEP]:[AETMAC].

Instrumentación.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Las alícuotas de cada reacción y los productos finales fueron caracterizados por ^1H -RMN, en espectrómetros de la marca Bruker de 400 y 500 MHz. Las muestras se disolvieron en tubos de cuarzo de 5 mm de diámetro utilizando óxido de deuterio (D_2O) deuterado como solvente y posteriormente fueron analizadas a temperatura ambiente en un equipo de la marca Bruker de 500 MHz.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los polímeros sintetizados se analizaron por DSC en un equipo Discovery Series 2500 de TA-Instruments. Las condiciones de medición se establecieron a partir de -90 hasta 200 $^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Análisis Termogravimétrico (TGA). Los polímeros sintetizados se analizaron por TGA en un equipo Discovery Series 5500 de TA-Instruments.

Las condiciones temperatura se establecieron de 0 hasta 800 $^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Resultados y discusión.

Síntesis y caracterización. En la caracterización del agente RAFT se obtuvo un sólido amarillo con olor característico a compuestos azufrados. El análisis por ^1H - y ^{13}C -RMN en $\text{DMSO}-d_6$ confirmó su estructura, destacando señales de los grupos metilo ($\delta = 1.6$ y 23 ppm), ácido carboxílico ($\delta = 12.9$ y 172 ppm), carbono cuaternario adyacente al azufre ($\delta = 55$ ppm) y la señal característica del tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$) a $\delta = 218$ ppm. Este último indica una síntesis exitosa del agente RAFT.

Por otro lado, el monómero obtenido fue un líquido incoloro analizado en cloroformo deuterado (CDCl_3). En el espectro de ^1H -RMN se identificaron señales de los protones vinílicos ($\delta = 5.62$, 5.90 y 6.19 ppm) y de los grupos ($\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$) a $\delta = 3.36 - 3.26$ ppm y ($\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) en $\delta = 2.13$ y 1.81 ppm. El espectro de ^{13}C -RMN mostró señales del grupo carbonilo ($\delta = 165.51$ y 170.04 ppm) y de los carbonos vinílicos ($\delta = 127.90$ y 131.04 ppm), además de las correspondientes al resto de la estructura del NAEP que pueden identificarse con ayuda de la Figura 2. La detección e integración de los desplazamientos químicos confirman la exitosa síntesis del monómero (NAEP).

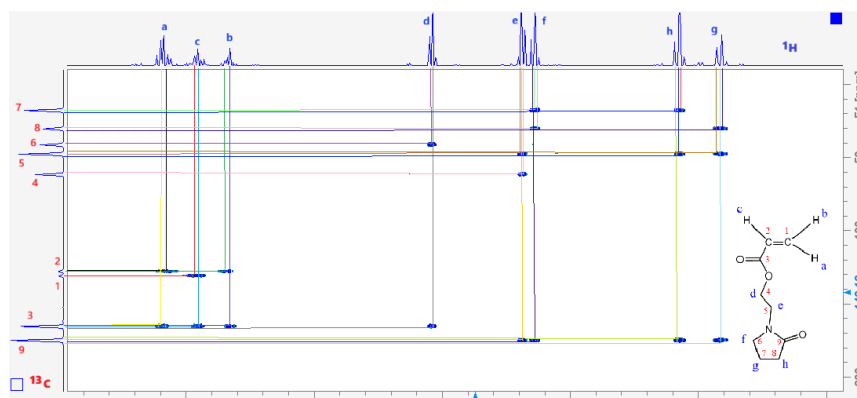


Figura 2. Espectro de HMBC del monómero sintetizado.

Después de caracterizar exitosamente el agente RAFT y el monómero previamente sintetizado, se realizaron experimentos *in-Situ* mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN) a 60, 65 y 70°C, estableciendo una relación molar [RAFT]:[INICIADOR] = 10:1, con un tiempo de reacción 80 minutos, esto con la finalidad de observar el efecto de la temperatura en la conversión de NAEP (Figura 3).

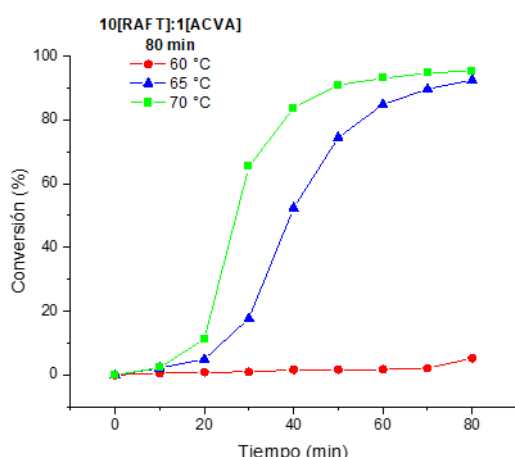


Figura 3. Efecto de la temperatura en la conversión de NAEP en polimerización *in-Situ*.

A partir de dichos experimentos, se estableció una temperatura de reacción de 70°C para realizar el resto de polimerizaciones, ya que bajo esta condición hay mayor conversión de monómero. Para la síntesis de copolímeros en bloque y aleatorios las polimerizaciones se realizaron a mayor escala, primeramente, se realizaron homopolímeros de NAEP con $M_n^{\text{teórico}} = 50,000$ y $100,000$ g/mol a 70 °C, con un tiempo de reacción de 24 horas, en donde se obtuvieron conversiones de 97.8 y 96.3 %, respectivamente. Después de purificar y caracterizar los debidos homopolímeros se realizó la extensión de cadena utilizando AETMAC como comonómero bajo las mismas condiciones de reacción antes mencionadas, obteniendo así, copolímeros en bloque. Por otro lado, para la síntesis de copolímeros en

aleatorio se seleccionaron distintas relaciones molares de monómeros fijando un $M_n^{\text{teórico}} = 100,000$ g/mol (Tabla 1).

Tabla 1. Composición y peso molecular teórico de los copolímeros en bloque y aleatorio

[NAEP]:[AETMAC]	Conversión (%)		Mn Teórico (g/mol)	
	NAEP	AETMAC	PNAEP	PAETMAC
1:1 ^a	76.8	34.7	38,290	18,081
2:1 ^a	90.7	61.4	58,318	22,384
1:2 ^a	84.8	57.5	30,058	39,730
1:1 ^b	97.8*	36.8	48,506	17,889
1:1 ^b	96.3*	24.2	95,530	25,140

*conversión de homopolímeros de NAEP

^a copolímeros aleatorios

^b copolímeros en bloque

La evolución de las polimerizaciones se llevó a cabo mediante análisis de ^1H -RMN. Con ayuda de los espectros fue posible observar la desaparición del grupo vinílico del monómero NAEP ($\delta = 5.62, 5.90$ y 6.19 ppm) y la aparición de una señal a $\delta = 4.18$ ppm que pertenece y confirma la presencia de polímero de NAEP en la reacción, mientras que para el caso del AETMAC, se observa una aparición de una señal a $\delta = 4.53$ ppm, la cual pertenece a cadenas poliméricas de este comonómero. El efecto de la relación de monómeros de presenta en las Figuras 4a y 4b, en donde se observa que para los tres casos la conversión de NAEP es mayor en comparación con el AETMAC.

Deane y colaboradores reportan la polimerización del monómero NAEP como un análogo metacrílico de la N-vinilpirrolidona y los resultados demostraron el buen control de este monómero (NAEP) polimerizado mediante la técnica RAFT y adicionalmente se ha reportado la síntesis de copolímeros en bloque y aleatorios con buena conversión (Deane, 2018). Por su parte el monómero AETMAC exhibe una rápida conversión mediante la polimerización RAFT (Hernández-Sánchez, 2025).

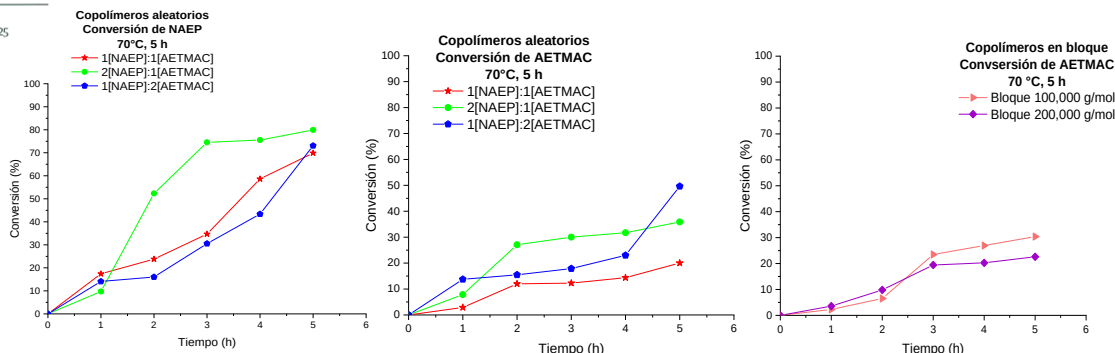


Figura 4.a) y b) efecto de la relación [NAEP]:[AETMAC] en la conversión de monómeros de copolímeros aleatorios; c) conversión de AETMAC en los copolímeros en bloque.

Sin embargo, el AETMAC (utilizado como comonomero o extensión de cadena) presenta una pobre reactividad en el medio de reacción y una concentración [RAFT]:[ACVA] = 10:1, por lo que se pretende cambiar a una relación 5:1, con la finalidad de alcanzar mayores conversiones de este comonomero tanto en los copolímeros aleatorios como en los copolímeros en bloque (Figura 4c). De esta forma lograr analizar de manera adecuada los materiales y obtener datos más cercanos a lo teóricamente establecido.

Análisis térmico. En la Figura 5 se observan los termogramas de DSC de los homopolímeros y copolímeros en bloque y aleatorio, este análisis nos permite presenciar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los distintos materiales, destacando la ausencia de la T_g del AETMAC en los copolímeros en bloque, lo cual se atribuye principalmente a la baja conversión de este monómero y el efecto plastificante.

Mientras tanto, el análisis termogravimétrico indica pérdidas de peso del 53.22 % a 319.1 °C en el homopolímero de 50,000 g/mol y de 86.36% a 392.2 °C para el homopolímero de 100,000 g/mol y corresponden a la cadena principal de estos materiales. Por otro lado, los termogramas de TGA de los copolímeros aleatorios presentan pérdidas de peso importantes entre 234.6°C y 386.9 °C que se asocian a las cadenas poliméricas de PNAEP

Y PAETMAC, respectivamente. Finalmente, los copolímeros en bloque presentan pérdidas en peso en 256.5 °C (bloque de PNAEP) y 390.08 °C (bloque de PAETMAC).

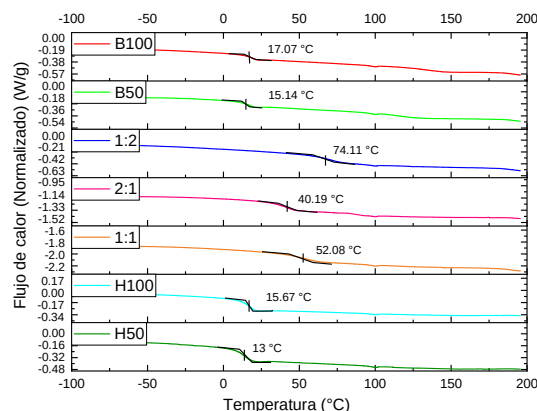


Figura 5. Temperatura de transición vítrea (T_g) de los homopolímeros y copolímeros obtenidos.

Conclusiones.

Se sintetizó un monómero derivado de la pirrolidona el cual presenta buena reactividad y fue exitosamente caracterizado por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono. El material obtenido fue utilizado como monómero principal para las polymerizaciones RAFT de copolímeros en bloque y aleatorios, usando como comonomero AETMAC, un agente RAFT tritiocarbonato simétrico, empleando agua como disolvente y el 4,4'-azobis(4-ácido cianovalérico) como iniciador. Se evaluaron

distintas condiciones experimentales en las copolimerizaciones, así como su efecto en la conversión de monómero y propiedades térmicas. El seguimiento del consumo de monómero en las distintas reacciones se llevó a cabo por ^1H -RMN

Agradecimientos.

Agradecemos a SECITHI por el apoyo con el proyecto de ciencia de frontera 1717328 y LNC-2023-123 y al laboratorio nacional SECITHI de baterías de Ion-Litio y post – Litio para el diseño y escalamiento de Materiales y Prototipos (LC BIL-DEMO).

Referencias.

Deane, O. J., Lovett, J. R., Musa, O. M., Fernyhough, A., & Armes, S. P. (2018). Synthesis of well-defined pyrrolidone-based homopolymers and stimulus-responsive diblock copolymers via RAFT aqueous solution polymerization of 2-(N-acryloyloxy)ethylpyrrolidone. *Macromolecules*, 51(19), 7756–7766. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01627>

Dirlam, P. T., Glass, R. S., Char, K., & Pyun, J. (2017). The use of polymers in Li-S batteries: A review. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 55(10), 1635–1668. <https://doi.org/10.1002/pola.28551>.

Hernández-Sánchez, A., Alcaraz-Espinoza, J. St Thomas, C. Jiménez-Regalado, E. Mayrén, A., González, I., Ramos Sánchez, G., “Choline based poly-ionic liquid as outstanding binder for Li-S batteries, *J. Energ. Stor.*, **106**, (2025): 114746. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114746>

Liu, J., Zhang, Q., & Sun, Y. K. (2018). Recent progress of advanced binders for Li-S batteries. In *Journal of Power Sources* (Vol. 396, pp. 19–32). Elsevier B.V.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.096>

Seh, Z. W., Zhang, Q., Li, W., Zheng, G., Yao, H., & Cui, Y. (2013). Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder. *Chemical Science*, 4(9), 3673–3677.

<https://doi.org/10.1039/c3sc51476e>

Su, H., Fu, C., Zhao, Y., Long, D., Ling, L., Wong, B. M., Lu, J., & Guo, J. (2017). Polycation binders: An effective approach toward lithium polysulfide sequestration in Li–S batteries. *ACS Energy Letters*, 2(11), 2591–2597.

<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00779>

Zeng, L. C., Li, W. H., Jiang, Y., & Yu, Y. (2017). Recent progress in Li–S and Li–Se batteries. In *Rare Metals* (Vol. 36, Issue 5, pp. 339–364). University of Science and Technology Beijing. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0891-z>