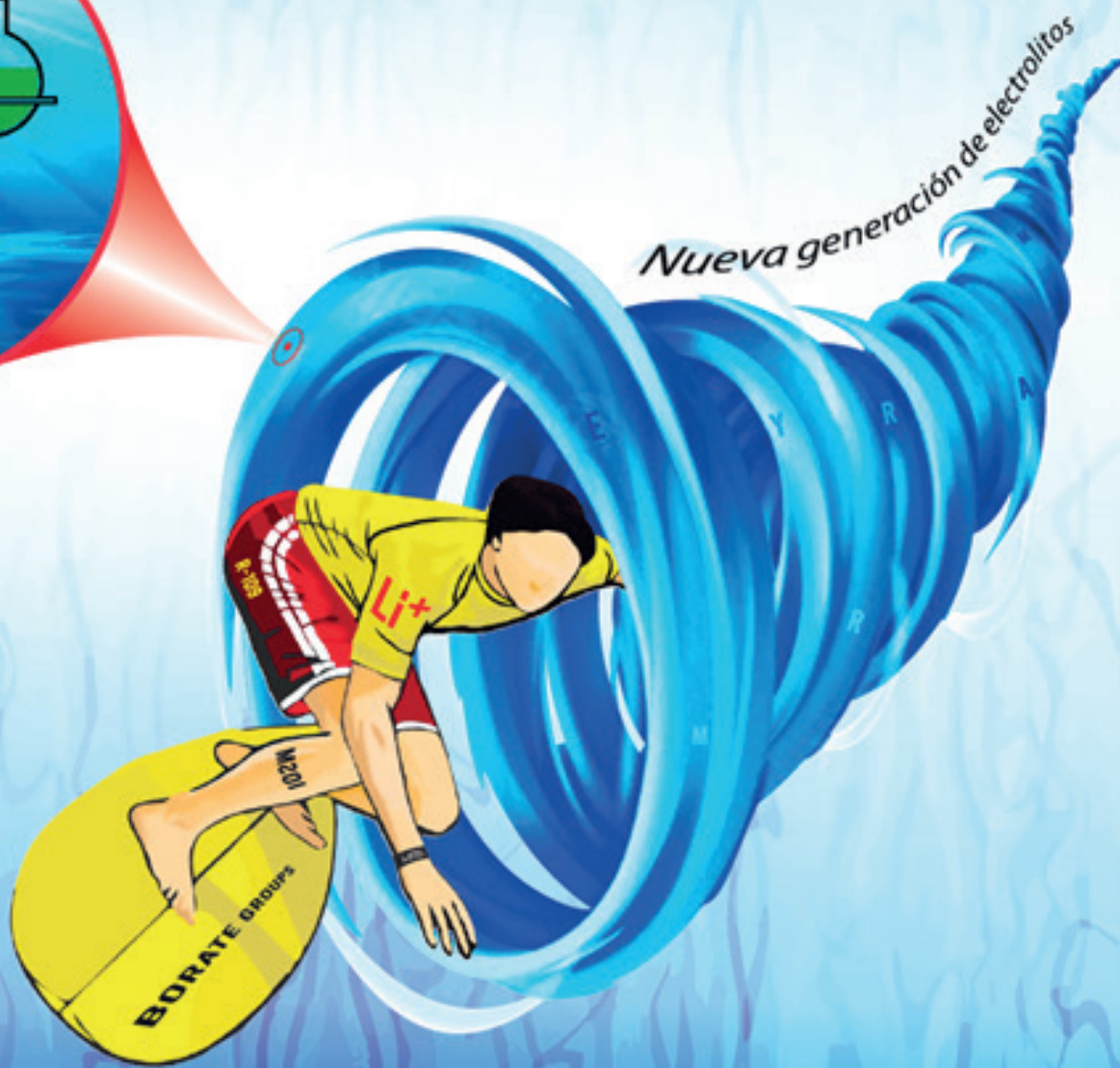


# Electrolitos innovadores para el desarrollo de baterías de ion litio modernas



Gregorio Guzmán González  
Departamento de Química,  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

## Resumen

El crecimiento de las ciudades y la población han incrementado el interés internacional por la fabricación de dispositivos que permitan facilitar el camino hacia la transición energética. Desde el punto de vista de la descarbonización, la movilidad eléctrica es uno de los caminos más prometedores, para lo cual, el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía con alta densidad gravimétrica y volumétrica (ligeras y pequeñas) es indispensable. En este sentido las baterías de iones litio se ha convertido en uno de los dispositivos de almacenamiento de energía más relevantes en las últimas décadas. Este tipo de baterías han sido catalogadas de acuerdo con la naturaleza de sus electrodos como baterías de ion-litio, litio-metal, litio-azufre, litio-aire. Donde la capacidad y voltaje son propiedades intrínsecas de la naturaleza química de los materiales utilizados para el desarrollo de los electrodos “ánodos y cátodos” y de la combinación de ellos, respectivamente. Por otro lado, la densidad de corriente en las baterías depende en gran medida de la velocidad de transporte de iones litio a través de las diferentes faces e interfaces de la batería. Por lo tanto, la conductividad iónica de los electrolitos y aglomerantes; así como su compatibilidad con el resto de los componentes de la celda son un factor determinante en el rendimiento electroquímico global de estos dispositivos. Aquí son presentados las principales características de los diferentes tipos de electrolitos utilizados en baterías de ion litio, sus limitaciones y algunas estrategias desarrolladas en el grupo de almacenamiento de energía de la universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa (UAM-I), para el desarrollo de electrolitos innovadores con aplicación en baterías de ion litio modernas.

## Abstract

The growth of cities and population has increased international concern for the development of devices to facilitate the path towards energy transition. From the point of view of decarbonization, the development of electric mobility is one of the most promising paths, for which the development of energy storage devices with high gravimetric and volumetric density (light and small) is essential. In this sense, the development of lithium-ion based batteries has become one of the most relevant energy storage devices in the last decades. These types of batteries have been classified according to the nature of their electrodes as lithium-ion, lithium-metal, lithium-sulfur, lithium-air batteries. Where capacity and voltage are intrinsic properties of the chemical nature of the materials used for the development of the electrodes “anodes and cathodes” and the combination of them, respectively. On the other hand, the current density in batteries depends largely on the rate of transport of lithium ions across the different faces and interfaces of the battery. Therefore, the ionic conductivity of the electrolytes and binders as well as their compatibility with the rest of the cell components are a determining factor in the overall electrochemical performance of these devices. The main characteristics of the electrolytes and binders are presented here.

## Introducción

El crecimiento de la demanda energética, el agotamiento de los recursos provenientes de combustibles fósiles, las crisis ambientales de energía se están combinando para cambiar el uso de combustibles fósiles por fuentes de combustibles confiables, limpios o bien por fuentes de energía

renovables (sustentables). La producción de energía a partir de fuentes renovables ha mostrado un notable incremento en todo el mundo. El principal problema de la energía derivada de fuentes renovables, así como su aplicación, es su producción intermitente, que pocas veces permite satisfacer las demandas espontáneas de energía, es decir existe una brecha entre la oferta y la demanda. Por lo tanto, el uso eficiente de la energía generada requiere de la aplicación de sistemas prácticos de almacenamiento de energía, que permitan almacenar la mayor cantidad de energía generada de forma irreversible; y además que puedan suministrar la energía, según el tipo de demanda. En ese sentido, uno de los principales problemas de hoy en día es el desarrollo de nuevas tecnologías para el almacenamiento de energía, con diversas aplicaciones incluyendo dispositivos electrónicos portátiles, médicos, vehículos de transporte y recursos energéticos. En la mayoría de las aplicaciones son de gran importancia e interés especial la alta densidad de carga, el alto voltaje de la batería, la alta eficiencia en los procesos de carga y descarga, el tiempo de vida de la batería y la seguridad de los dispositivos. Hoy en día, el desarrollo y uso de baterías de ion litio (LIB por sus siglas en inglés lithium-ion battery) son de gran interés dentro de los sistemas de rendimiento continuo, debido a que las LIB poseen densidades de energía gravimétrica y volumétrica superiores a las de otras baterías.

Generalmente las LIB están compuestas por cinco elementos principales: colector de corriente anódico, material anódico, electrolito, material activo catódico y colector de corriente catódico; que para el caso de una LIB clásica son: lámina de cobre,

LiC<sub>x</sub>, LiPF<sub>6</sub>:PC:DM, LiFePO<sub>4</sub> y lámina de aluminio, respectivamente. Sin embargo, la representación simple de una LIB está dada por tres componentes; ánodo, electrolito y cátodo (Figura 1).

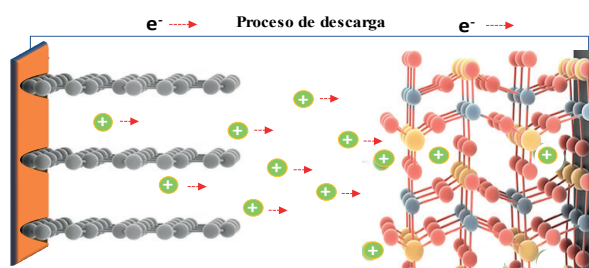


Figura 1. Esquema representativo de una batería de ion litio (LIB).

En las baterías de ion litio son deseables tres características principales: valores altos de capacidad de carga, voltaje y potencia. La capacidad de carga teórica de las LIBs depende de la cantidad de iones litio que pueden ser almacenados por cada gramo de material activo para las reacciones redox durante los procesos de carga y descarga. Mientras que potencial teórico o potencial estándar de las LIBs depende de la diferencia de potenciales estándar  $\Delta E^\circ$  de los electrodos ánodo  $E^\circ_{\text{ánodo}}$  y cátodo  $E^\circ_{\text{cátodo}}$  seleccionados para cada LIB. Por otro lado, la potencia de las LIBs depende tanto de las propiedades intrínsecas de los materiales como de las condiciones de operación determinadas por la densidad de corriente  $I$  que fluye entre los electrodos, la cual en la mayoría de los casos está limitada por la velocidad del transporte de iones litio entre los electrodos, a través de un electrolito y las diferentes fases e interfases de la celda. Por lo tanto, el potencial real  $\Delta E_{\text{real}}$  de una LIB puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{\text{real}} = \Delta E^\circ - (\eta_{\text{cat}} + \eta_{\text{an}})_{TC} - (\eta_{\text{cat}} + \eta_{\text{an}})_{TM} - IR$$



ya que cuando la corriente ( $I$ ) comienza a fluir en la celda, existen pérdidas del voltaje y por tanto de la potencia de la celda, por efecto de polarización que producen sobrepotenciales, estas pérdidas incluyen:

- Polarización por transferencia ( $\eta_{cat} + \eta_{an}$ )<sub>TC</sub> de carga en la interfase electrodo electrolito.
- Polarización por concentración, ( $\eta_{cat} + \eta_{an}$ )<sub>TM</sub> resultante de la diferencia de concentración de reactivos y productos en las fases, como resultado de las limitaciones por transporte de masa.
- Caída óhmica debido a la impedancia interna de la celda. El sobrepotencial es proporcional a la corriente aplicada, dada por ( $IR$ ). Y la impedancia interna total es la suma de la impedancia del electrolito, los electrodos, en el electrodo - interfase electrolito, y los contactos con colectores de corriente.

Los parámetros de referencia para la evaluación del transporte de carga, asociado a la movilidad del ion litio  $\text{Li}^+$  intra e interfacial, son la conductividad iónica, el número de transporte de  $\text{Li}^+$ . Además, la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito es un parámetro fundamental ya que determina la capacidad de evitar reacciones secundarias de oxidación o reducción de componente de la celda, que podrían disminuir la capacidad de carga de los electrodos o bien incrementar los valores de sobrepotencial en la celda, mediante a formación de capas pasivas.

La principal estrategia para lograr LIBs con alta densidad energética ha sido la exploración de nuevos materiales activos

para cátodos avanzados con gran capacidad específica y altos voltajes de operación (~5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ). Algunos materiales catódicos como  $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (4.9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ),  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (4.7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  (4.8-5.1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ), y  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  (5.1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ),<sup>1</sup> han demostrado tener un buen funcionamiento, manteniendo estables sus estructuras durante los procesos de intercalación y desintercalación de  $\text{Li}^+$  en las pruebas de ciclado. Desafortunadamente, el voltaje de trabajo de estos materiales activos está más allá de la ventana de estabilidad electroquímica de los electrolitos convencionales basados en sales de litio como  $\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiTFSI}$  disueltas en mezclas de carbonatos orgánicos, cuya estabilidad electroquímica suele ser inferior a 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Por lo tanto, la estabilidad electroquímica de los electrolitos se ha convertido en uno de los factores restrictivos para el uso de materiales catódicos de alto voltaje en el desarrollo de LIBs avanzadas, que además deben buscar un efecto sinérgico entre todos sus componentes, ánodos, cátodos, y electrolitos; por lo tanto, cada combinación de electrodos de ánodo-cátodo habría dado lugar a la formulación de diferentes composiciones de electrolitos.

### Panorama general del diseño de electrolitos

Los electrolitos líquidos clásicos, formulados a base de la sal  $\text{LiPF}_6$  en carbonatos orgánicos ha persistido a la evolución de los electrolitos, este aparente estancamiento podría atribuirse a dos factores distintos pero independientes: (i) los componentes del electrolito (especialmente los disolventes) son más sensibles al potencial de trabajo que a la capacidad de los electrodos; por lo tanto, mientras los nuevos materiales activos funcionen razonablemente

dentro de la ventana de estabilidad electroquímica de los electrolitos convencionales, no será necesario realizar cambios importantes en la composición del electrolito. (ii) Tal vez lo más importante, desde el punto de vista científico, el diseño y uso más eficaz de los aditivos de los electrolitos se convirtieron en prácticas habituales, apoyadas por importantes avances en el conocimiento fundamental del proceso de formación de las “interfases electrolíticas sólidas” (SEI) en las superficies de los electrodos. Para lo cual han sido diseñados e implementados diversos tipos de aditivos para electrolitos, que a menudo, pero no siempre son sustancias sacrificables y destinadas a la formación de interfases estables durante la activación de las LIBs en sus primeras etapas de ciclado.

Las LIBs de nueva generación requieren el mejoramiento del rendimiento electroquímico, juzgado por métricas como la densidad de energía y la densidad de potencia, sin hacer de lado la seguridad durante su operación. En las últimas décadas se han diseñado y sintetizado muchos compuestos basados en átomos de boro representados por el bis(oxalato)borato de litio (LiBOB) que al igual que esta sal fueron inicialmente sintetizadas con la finalidad de ofrecer nuevas alternativas de sales de litio capaces de superar las limitaciones electroquímicas y problemas de medio ambientales de las sales de litio convencionales como  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ , y  $\text{LiBOB}$ , que con excepción de las dos últimas, todas contienen flúor en su estructura, incrementando las preocupaciones de seguridad. En este sentido, BOB y otros aniones libres de F son candidatos interesantes para las LIB. Existen diferentes formas de clasificar a los tipos de electrolitos con aplicación en baterías

de iones litio, una de ellas basada en la naturaleza física de sus componentes es prestada en la Figura 2 [2].

Independientemente de la química de los electrolitos para LIBs, las nuevas formulaciones de electrolitos deben ser termodinámicamente estables o cinéticamente estabilizadas en contacto con los componentes de la batería incluidos los electrodos y los productos de reacción formados durante el ciclado [3], como se ha mencionado anteriormente. Además de una mayor estabilidad térmica y química, los siguientes méritos por los que los de electrolitos a base de la sal  $\text{LiPF}_6$  son conocidos: (i) la capacidad de formar una capa adecuada de interfaz de electrolito sólido SEI en los electrodos especialmente en los ánodos carbonosos para el correcto funcionamiento de las LIBs, (ii) la capacidad de pasivar el colector de corriente de aluminio Al de la disolución anódica, (iii) la estabilidad en una amplia ventana electroquímica, (iv) una solubilidad aceptable y (v) una alta conductividad iónica en varios sistemas de disolventes no acuosos [4].

Las sales de litio basadas en átomos de boro tales como litio bis(oxalato)borate (LiBOB) y litio difluoro (oxalato)borate (LiODFB), así como algunos ésteres de borato como trimethyl borate (TMB) y triphenyl borate (TPhB), han sido utilizados exitosamente en la optimización de electrolitos para diferentes sistemas electrolíticos como electrolitos líquidos, poliméricos en gel y poliméricos sólidos [5-6]; ya sea como sal principal o como aditivos ya que los compuestos de boro han demostrado tener un efecto favorable en el rendimiento electroquímico de las LIBs incluso a proporciones de 1 wt % respecto la sal de litio principal de un electrolito.

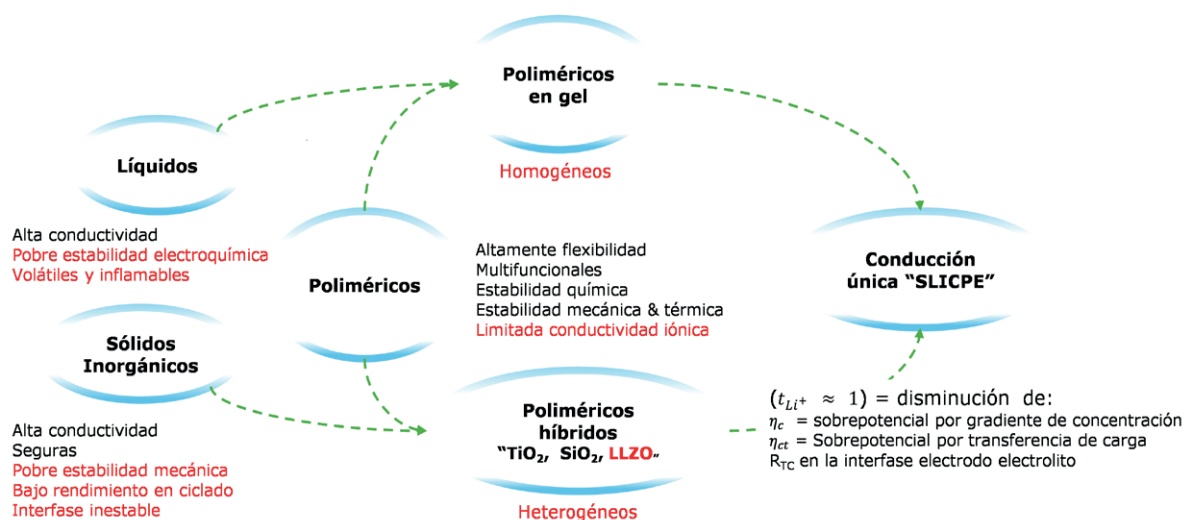


Figura 2. Clasificación a los diferentes tipos de electrolitos con aplicación en baterías de iones litio, basada en la naturaleza física de sus componentes.

Debido a que la incorporación de compuestos de boro en los electrolitos generalmente conduce a: (a) la promoción de la disociación de sales de litio; o (b) un mayor número de transferencia de litio a través del atrapamiento del anión por el átomo de boro, propiedades de inhibición de la corrosión del aluminio de los colectores de corriente catódicos, además de mejoras en términos de estabilidad electroquímica y térmica. A pesar de estas mejoras, los valores pequeños de conductividad iónica de los sistemas electrolíticos basados en compuestos de boro como sal única continúan siendo un reto y la principal razón de su uso como aditivos en electrolitos para LIBs.

Al conjunto de electrolitos que contienen compuestos de boro, se les han atribuido efectos sobre la formación de la capa SEI y las ventajas de sus propiedades como; la disminución de impedancia de la interfase electrodo-electrolito y en general de las LIBs, incrementando su rendimiento electroquímico y tiempo de vida. Por otro lado, el uso de electrolitos poliméricos a base de

boro, principalmente aquellos que poseen propiedades de conducción única de  $\text{Li}^+$ , han sido aceptados como una opción prometedora para la sustitución de electrolitos líquidos convencionales en LIBs de nueva generación, ya que estos son capaces de disminuir los sobrepotenciales por gradientes de concentración aniónica en el electrolito, sus propiedades intrínsecas de estabilidad química térmica y electroquímica, que en condiciones de operación adecuadas (temperatura y velocidad de ciclado) presentan un remarcable rendimiento electroquímico global de las LIB.

### Electrolitos sólidos para baterías de ion litio

El uso de polímeros como electrolitos en LIB presenta ventajas intrínsecas, tales como seguridad durante la operación, facilidad de síntesis, bajo costo de producción, buena estabilidad, excelente compatibilidad con sales de litio, además de excelente estabilidad mecánica, química y electroquímica. Los electrolitos basados

en poli (óxido de etileno) (PEO) son considerados como candidatos prometedores para su uso en LIB de estado sólido de alta densidad de energía. Desafortunadamente, el clásico PEO lineal no cumple los requisitos de conductividad iónica, debido a la formación de dominios semicristalinos que limitan el movimiento de cadenas poliméricas sobre todo a bajas temperaturas. Múltiples grupos de investigación han explorado diversos enfoques a fin de incrementar la conductividad iónica en los electrolitos basado en PEO, incluyendo mezclas de polímeros como poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli (acrilonitrilo) (PAN) y poli (vinil alcohol) (PVA) entre otros, síntesis de derivados de PEO como polímeros ramificados y copolímeros.

En polímeros electrolitos, el transporte de  $\text{Li}^+$  está determinado por los sitios de coordinación dentro de la estructura polimérica. Por lo tanto, el transporte de  $\text{Li}^+$  está acompañado por el movimiento micro browniano de las cadenas poliméricas dependiente de la temperatura, que se manifiesta a partir de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . En consecuencia los polímeros utilizados como electrolitos deben tener  $T_g$  menor que la temperatura ambiente [9]; los electrolitos del tipo polímero- $\text{LiX}$ , presentan valores de conductividad iónica entre  $10^{-4}$  y  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente, sin embargo los números de transporte de ion litio  $0.23 \leq t_{\text{Li}^+} \leq 0.4$  limitan la conductividad iónica del  $\text{Li}^+$ .

En general, la adición de polvos cerámicos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  entre otros, a polímeros electrolitos mejoran las propiedades mecánicas; demostrado la influencia de estos cerámicos en los mecanismos de transporte iónico y propiedades interfa-

ciales [10]. El hecho de que los materiales cerámicos actúan como centro de enlace para cadenas poliméricas promueve la reorganización de las cadenas poliméricas, inhibiendo la cristalinidad y debilitando la coordinación de los cationes, facilitando así la migración de iones  $\text{Li}^+$ . Las interacciones ácido-base entre la superficie de los cerámicos y los aniones, compiten con las interacciones entre cationes y aniones de las sales de litio, promoviendo la disociación de sales a través de la formación de complejos ion-cerámico. Estos factores incrementan la conductividad de entre uno y dos órdenes de magnitud dependiendo del grado de acidez de del cerámico adicionado. Por su parte el número de transporte de ion litio, en estos sistemas muestras ligeros incrementos  $0.3 \leq t_{\text{Li}^+} \leq 0.5$ . Si bien es cierto que el uso de cerámicos como aditivos, genera diferentes rutas de conducción de  $\text{Li}^+$ , estas rutas pueden ser altamente tortuosas [7].

Los electrolitos poliméricos híbridos orgánico-inorgánico (PHOI), son derivados de electrolitos poliméricos compuestos, donde la diferencia principal radica en el incremento de concentración de cerámico o bien de átomos metálicos; así como de la formación de enlaces covalentes con las cadenas poliméricas limitando la segregación de fases. Las altas concentraciones  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  en matrices de PEO dieron origen a los materiales conocidos como ORMOCER (por sus siglas en inglés, Organically Modified Ceramics) que se caracterizan por una alta estabilidad mecánica y valores de conductividad del orden de  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente. PHOI a base de  $\text{SiO}_2$  son caracterizados por mostrar ventanas de potencial electroquímico superiores a 6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  y número de transporte de ion litio  $0.3 \leq t_{\text{Li}^+} \leq 0.65$ . Generalmen-

te el precursor inorgánico de los PHOI es compuesto de silicio, sin embargo, elementos como aluminio y boro, pueden ser utilizados en la síntesis de estos electrolitos. El uso de PHOI mejora el contacto electrodo-electrolito, disminuyendo la resistencia intra e interfacial.

Polímeros electrolitos de conducción simple SIPEs por sus siglas en inglés (single-ion polymer electrolytes), son una nueva familia de polímeros electrolitos capaces superar el problema crónico de polarización de la concentración de aniones durante el proceso de carga y descarga de las LIB, que se observó con los electrolitos conductores de  $\text{Li}^+\text{-X}$  típicos incluyendo electrolitos líquidos, poliméricos simples, compuestos y híbridos orgánico-inorgánico basados en sal de litio. Caracterizados por su alta resistencia mecánica, estabilidad térmica, electroquímica y números de transporte  $t_{\text{Li}^+} \approx 1$  [8], sugieren que los SIPEs exhiben prácticamente ninguna polarización de la concentración en los procesos electroquímicos. El alto transporte de  $\text{Li}^+$  surge de la asociación débil entre los  $\text{Li}^+$  y los átomos de boro habilitados por la deslocalización de carga aniónica, permite el salto de  $\text{Li}^+$  a través de los segmentos de cadena polimérica o entre átomos de boro asistidos por los segmentos de cadena polimérica. Desafortunadamente, principal limitación de los SIPEs radica en que la mayoría de estos polímeros muestran conductividades relativamente bajas  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente [9].

Por otro lado, el uso de materiales cerámicos vítreos como electrolitos LIB, representa grandes ventajas debido a la alta estabilidad mecánica, química y electroquímica, alta conducción iónica única de

cationes, disminuyendo el sobrepotencial por concentración de aniones. El mecanismo de conducción en los materiales cerámicos vítreos está dado por el desacoplamiento entre iones y otros componentes del cristal, el cual depende del modo de relajación estructural. Los estados termodinámicamente no estables en los materiales vítreos dan lugar a la formación de fases metaestables, o bien conductores superiónicos. A diferencia de los materiales poliméricos, en los materiales cerámicos vítreos, la conductividad iónica disminuye a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, debido a la cristalización de la fase. Sin embargo, la precipitación de un cristal dentro de la estructura vítrea genera cristales rodeados de fases amorfas de cerámicos vítreos, que generalmente presentan menor resistencia al transporte de iones que los sistemas policristalinos, mejorando la conductividad iónica.

Es bien conocido que muchos de los electrolitos sólidos, independientemente de si son cerámicos vítreos o bien polímero, además de ser química y mecánicamente estables, presentan amplias ventanas de estabilidad electroquímica, en muchos casos superiores a 6 V, números de transporte de  $\text{Li}^+$  cercanos a la unidad, debido a la conducción única de  $\text{Li}^+$  dentro de estructuras de estos materiales. Además de la alta estabilidad interfacial electrodo-electrolito, capaz de mejorar el rendimiento de las LIB. Convierte a estos electrolitos en fuertes candidatos para sustituir a los electrolitos líquidos convencionales. Sin embargo, la principal limitación para el uso de electrolitos de estado sólidos, en comparación con los electrolitos de estado líquido, es la baja densidad de potencia, debido a la di-



ferencia en tiempos de relajación estructural intra e interfaciales, manteniendo así la compatibilidad electrodo electrolito durante el proceso de carga- descarga, como un problema sin resolver.

Por lo tanto, el diseño de electrolitos híbridos en estado sólidos para LIB, a partir de relaciones estructura reactividad de los componentes orgánico-inorgánico, tales como el efecto de la naturaleza de los materiales inorgánicos (átomos metálicos y cerámicos vítreos) sobre la deslocalización de carga asociada a los sitios de interacción en los componentes orgánicos (cadenas poliméricas). A partir de la medición de fenómenos de relajación estructural, conductividad iónica y número de transporte de litio, es posible establecer las características y concentraciones de componentes orgánico/inorgánico, que favorezcan energéticamente al electrolito, para lograr compatibilidad con la superficie de los electrodos, mejorando la estabilidad la interfase electrodo-electrolito y disminuyendo la resistencia al transporte de carga en la interfase electrodo-electrolito [10].

### Referencias

- (1) Guzmán, G.; Vázquez-Arenas, J.; Ramos-Sánchez, G.; Bautista-Ramírez, M.; González, I. Improved Performance of LiFePO<sub>4</sub> Cathode for Li-Ion Batteries through Percolation Studies. *Electrochim Acta* **2017**, 247, 451–459. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.172>.
- (2) Guzmán González, G. Brief Review of the Role of Polymers in Different Lithium-Ion Conducting Electrolytes for LIBs. *J Mex Chem Soc* **2023**, 602–620. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.1959>.
- (3) Younesi, R.; Veith, G. M.; Johansson, P.; Edström, K.; Vegge, T. Lithium Salts for Advanced Lithium Batteries: Li–Metal, Li–O<sub>2</sub>, and Li–S. *Energy Environ Sci* **2015**, 8 (7), 1905–1922. <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E>.
- (4) Xu, K.; Zhang, S.; Jow, T. R.; Xu, W.; Angell, C. A. LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, 5 (1), A26. <https://doi.org/10.1149/1.1426042>.
- (5) Aravindan, V.; Gnanaraj, J.; Madhavi, S.; Liu, H.-K. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17 (51), 14326–14346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201101486>.
- (6) Society, E. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes: IV. Investigations of the Electrochemical Oxidation of Lithium Organoborates A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Li. **1997**.
- (7) Reddy, I. N.; Akkinapally, B.; Reddy, Ch. V.; Sreedhar, A.; Ko, T. J.; Shim, J. A Systematic Study of Annealing Environment and Al Dopant Effect on NASICON-Type LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Solid Electrolyte. *Ionics (Kiel)* **2020**, 26 (9), 4287–4298. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03622-5>.
- (8) Guzmán-González, G.; Vauthier, S.; Alvarez-Tirado, M.; Cotte, S.; Castro, L.; Guéguen, A.; Casado, N.; Mecerreyes, D. Single-Ion Lithium Conducting Polymers with High Ionic Conductivity Based on Borate Pendant Groups. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61 (7),

e202114024. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202114024>.

(9) Alvarez-Tirado, M.; Guzmán-González, G.; Vauthier, S.; Cotte, S.; Guéguen, A.; Castro, L.; Mecerreyes, D. Designing Boron-Based Single-Ion Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries by Photopolymerization. *Macromol Chem Phys*

**2022**, 223 (8), 2100407. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.202100407>.

(10) Li, Z.; Fu, J.; Zhou, X.; Gui, S.; Wei, L.; Yang, H.; Li, H.; Guo, X. Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes. *Advanced Science* **2023**, 10 (10), 2201718. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adv.202201718>.