

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

***NUEVOS ELECTROLITOS POLIMÉRICOS
MONOCONDUCTORES DE IONES DE LITIO
PARA BATERÍAS DE LITIO-METAL***

Estudiante *Fraile Insagurbe, David*
Directora *Lejardi Meavebasterrechea, Ainhoa*
Departamento *Ingeniería Minera y Metalúrgica y Ciencia de los Materiales*
Curso académico *2021/2022*

Bilbao, 2 de marzo de 2022



RESUMEN: El mundo del almacenamiento electroquímico en su constante evolución ha visto en las baterías de litio-metal una alternativa viable para sustituir a las baterías de litio-ion por su densidad energética superior y así satisfacer la demanda de la industria de hoy en día. Los electrolitos en estado líquido tradicionales dan lugar a problemas de seguridad, tales como fuga del electrolito o liberación de gases tóxicos e inflamables. Los electrolitos poliméricos en estado sólido (SPE) ofrecen una solución perfecta para superar estos problemas de seguridad por sus características superiores como, por ejemplo, alta estabilidad química/electroquímica frente al ánodo de litio y ausencia de los riesgos de seguridad causados por los disolventes orgánicos altamente volátiles e inflamables utilizados en los electrolitos líquidos. Aquellos comúnmente utilizados son conductores de iones de litio duales, es decir, tanto los cationes como los aniones son móviles, lo que provoca una polarización de la concentración y, en consecuencia, se da la formación de dendritas de litio que pueden dar lugar al fallo de la batería y problemas de seguridad. Los electrolitos poliméricos en estado sólido monoconductores de iones de litio (SLIC-SPE), que tienen los aniones unidos covalentemente al polímero, solo tienen los cationes móviles por lo que se solucionaría el efecto perjudicial de la polarización aniónica y formación de dendritas de litio. En este Trabajo de Fin de Máster (TFM) se han desarrollado SLIC-SPEs. Para inmovilizar el anión y formar los SLIC-SPEs se han sintetizado dos polímeros. Por un lado, litio 4-aminobencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida (LiATFSI) injertado en poli(etileno-*alt*-anhidro maleico) (PEaMA) y, por otro lado, un copolímero de LiATFSI y poli(óxido de propileno-*co*-óxido de etileno) (Jeffamina[®] M-1000) injertados en PEaMA, PEaMi-*g*-LiPhTFSI y PEaMi-*g*-p(EO/PO)-LiPhTFSI respectivamente. Las membranas del electrolito polimérico presentan conductividades iónicas alrededor de $\sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente y un número de transferencia de iones de litio de $T_{Li^+} = 0.90$. Además, la estabilidad electroquímica frente a la oxidación se acerca a 4 V vs. Li/Li⁺. Es remarcable que el electrolito conformado por el homopolímero PEaMi-*g*-LiPhTFSI muestra una altísima compatibilidad con el litio al permanecer más de 40 días en un test de ciclado galvanostático con una densidad de corriente de 0.1 mA cm⁻², lo que demuestra que puede suprimir la formación de dendritas. Este trabajo muestra la importancia de los SLIC-SPE en las baterías de litio-metal de alta densidad energética.

PALABRAS CLAVE: Baterías de litio-metal, dendritas de litio, electrolitos poliméricos, electrolitos poliméricos monoconductores de iones de litio.

LABURPENA: Biltegitratze elektrokimikoaren munduak bere etengabeko bilakaeran litio-metal baterietan alternatiba ikusi du litio-ioi baterien ordez beraien dentsitate energetiko handiagoagatik, gaur egungo industriaren eskaerari erantzuteko. Egoera likidoan dauden elektrolito arruntek segurtasun-arazoak sortzen dituzte, hala nola elektrolitoaren ihesa edo gas toxiko eta sukoiak askatzea. Solido egoeran dauden elektrolito polimerikoek (SPE) soluzio bideragarria eskaintzen dute segurtasun-arazo horiek gainditzeko beraien ezaugarri hobeengatik, adibidez, egonkortasun kimiko/elektrokimiko handia litio-anodoarekin eta elektrolito likidoetan erabilitako disolbatzaile organiko oso lurrunkor eta sukoiak eragindako segurtasun-arriskuen



gabezia. Normalean erabiltzen diren elektrolitoak litio ioi eroale dualak dira, hau da, katioiak eta anioiak mugikorrek dira eta, horrek, kontzentrazioaren polarizazioa eragiten du eta, ondorioz, litiozko dendritak sortzen dira bateriaren errore eta segurtasun-arazoak eragin ditzaketenak. Egoera solidoan dauden elektrolito polimeriko litio ioi monoeroaleetan (SLIC-SPE), anioiak polimeroari kobalenteke lotuta dituztenak, katioiak bakarrik mugikorrek dituzte. Beraz, polarizazio anionikoaren efektu kaltegarria eta litiozko dendriten formazioaren efektua ere saihestuko litzateke. Master Amaierako Lan (MAL) honetan SLIC-SPE-ak garatu dira. Anioia immobilizatzeko eta SLIC-SPE-ak garatzeko bi kopolimero sintetizatu dira. Alde batetik, litio 4-aminobentzenosulfonyl(trifluorometanosulfonyl)imida (LiATFSI) poli(etileno-*alt*-anhidro maleiko)-ean (PEaMA) txertatuta eta, bestetik, LiATFSI eta poli(propileno oxido-*co*-etilen oxidoa) (Jeffamina[®] M-1000) PEaMA-n txertatuta, PEaMi-*g*-LiPhTFSI y PEaMi-*g*-p(EO/PO)-LiPhTFSI hurrenez hurren. Elektrolito polimerikoz osatutako mintzek $\sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ inguruko konduktibitate ionikoa dute eta litio ioi transferentzia zenbakia $T_{Li^+} = 0.90$. Gainera, oxidazioari aurre egiteko egonkortasun elektrokimikoa 4 V vs. Li/Li⁺-tik hurbil dago. Azpimarratzekoa da PEaMi-*g*-LiPhTFI-z konformatutako homopolimeroak litioarekiko bateragarritasun handia erakusten duela. Ziklatze galbanostatikoko testan 40 egun baino gehiago iraundu baitu 0.1 mA cm⁻²-ko korrante dentsitatearekin, erakusten duena dendritak sortzea ekidin dezakeela. Lan honek energia-dentsitate handiko litio-metalezko baterietan SLIC-SPEek duten garrantzia erakusten du.

HITZ-GAKOAK: Litio-metal bateria, litiozko dendrita, elektrolito polimerikoak, elektrolito polimeriko litio ioi monoeroaleak.

ABSTRACT: The constantly evolving world of electrochemical storage has identified lithium-metal batteries as a viable alternative to lithium-ion batteries due to their superior energy density to meet the demand of today's industry. Traditional liquid electrolytes give rise to safety concerns, such as leakage of the electrolyte or release of toxic and flammable gases. Solid state polymer electrolytes (SPE) offer a perfect solution to the mentioned drawbacks due to their superior characteristics, *i.e.*, high chemical/electrochemical stability against lithium anode and absence of the safety hazards caused by the highly volatile and flammable organic solvents used in liquid electrolytes. Commonly used electrolytes are dual lithium-ion conductors, both cations and anions are mobile, which leads to concentration polarisation and consequently, to formation of lithium dendrites that could cause battery errors and security problems. Single lithium-ion conductor solid state polymer electrolytes (SLIC-SPE), which have the anions covalently bonded to the polymer, have only cations mobile, thus limiting anion polarisation and the formation of lithium dendrites. In this Master's thesis, SLIC-SPEs are developed. Two SLIC-SPE has been synthesized lithium 4-aminophenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiATFSI) grafted in poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) (PEaMA) and LiATFSI and poly(propylene oxide-*co*-ethylene oxide) (Jeffamina[®] M-1000) grafted in PEaMA, PEaMi-*g*-LiPhTFSI and PEaMi-*g*-p(EO/PO)-LiPhTFSI respectively. The polymer electrolyte membranes exhibit an ionic conductivity around $\sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ and a lithium-ion transference number of $T_{Li^+} \approx 0.90$.



Moreover, the electrochemical stability towards oxidation is close to 4 V *vs.* Li/Li⁺. Remarkably, the electrolyte composed by PEaMi-g-LiPhTFSI homopolymer shows a very high compatibility with lithium-metal by remaining for more than 40 days in a galvanostatic cycling test under a current density of 0.1 mA cm⁻² which shows that lithium dendrites formation can be suppressed. This work shows the importance of SLIC-SPEs in high energy density lithium-metal batteries.

KEYWORDS: Lithium-metal batteries, lithium dendrites, polymer electrolytes, single lithium-ion conductor polymer electrolytes.



ÍNDICE

1. LISTA DE TABLAS, FIGURAS, ECUACIONES Y ACRÓNIMOS.....	7
1.1 LISTA DE TABLAS	7
1.2 LISTA DE FIGURAS	7
1.3 LISTA DE ECUACIONES	9
1.4 LISTA DE ACRÓNIMOS	10
2. INTRODUCCIÓN	13
3. CONTEXTO	14
3.1 LAS BATERÍAS DE LITIO-METAL COMO ALTERNATIVA A LAS BATERÍAS DE LITIO-ION	17
3.2 ELECTROLITOS EN ESTADO SOLIDO COMO ALTERNATIVA A LOS ELECTROLITOS EN ESTADO LÍQUIDO	18
3.3 ELECTROLITOS POLIMÉRICOS EN ESTADO SOLIDO MONOCONDUCTORES DE IONES DE LITIO COMO ALTERNATIVA A LOS ELECTROLITOS CONDUCTORES DE IONES DE LITIO DUALES.....	21
3.3.1 ESTRATEGIAS PARA LA OBTENCIÓN DE ELECTROLITOS POLIMÉRICOS MONOCONDUCTORES DE IONES DE LITIO.....	22
4. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO	26
5. BENEFICIOS QUE APORTA EL TRABAJO	28
5.1 BENEFICIOS CIENTÍFICOS	28
5.2 BENEFICIOS SOCIALES	28
6. METODOLOGÍA.....	29
6.1 MATERIALES	29
6.2 TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN	29
6.2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	29
6.2.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	31
6.2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	31
6.3 SÍNTESIS DEL ELECTROLITO POLIMÉRICO MONOCONDUCTOR DE IONES DE LITIO.....	36
6.3.1 SÍNTESIS DEL MONOMERO DE SAL DE POTASIO (KNTFSI).....	37
6.3.2 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE LA SAL DE POTASIO (KATFSI) 38	
6.3.3 PRIMERA LITIACIÓN DEL MONÓMERO PARA OBTENER EL MONÓMERO DE SAL DE LITIO (LiATFSI)	38
6.3.4 SINTESIS DEL HOMOPOLÍMERO PEaMi-g-LiPhTFSI.....	39
6.3.5 SINTESIS DEL COPOLIMERO PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.....	40
6.4 PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS	41
6.5 MONTAJE DE CELDAS	43



7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	45
7.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	45
7.1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	45
7.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	46
7.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	47
7.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	47
7.2.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	49
7.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	50
7.3.1 CONDUCTIVIDAD IÓNICA (σ).....	50
7.3.2 NÚMERO DE TRANSFERENCIA DE IONES DE LITIO (T_{Li^+})	52
7.3.3 ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA FRENTE A LA OXIDACIÓN .	53
7.3.4 ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL ELECTROLITO FRENTE AL ELECTRODO DE LITIO	54
8. CONCLUSIONES	59
9. BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXO 1: ESPÉCTROS RMN Y FTIR DE LOS PASOS INTERMEDIOS DE LA SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.....	65
1.A SÍNTESIS DEL MONOMERO DE SAL DE POTASIO (KNTFSI).....	65
1.B REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE LA SAL DE POTASIO (KATFSI)	67
1.C REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE INJERTO DEL HOMOPOLÍMERO (PEaMi-g-KPhTFSI)	69
1.D REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE INJERTO DEL HOMOPOLÍMERO (PEaMi-g-LiPhTFSI).....	72
1.E REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO DEL COPOLÍMERO PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.....	75
ANEXO 2. TEST PLATING/STRIPPING A DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE.....	76



1. LISTA DE TABLAS, FIGURAS, ECUACIONES Y ACRÓNIMOS

1.1 LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de litio y potasio tras el primer intercambio de iones de potasio a litio del monómero. 39

Tabla 2. Resumen de los electrolitos preparados mediante casteado de disolvente..... 43

Tabla 3. Temperatura onset de la primera curva de degradación obtenida por TGA de los polímeros y electrolitos preparados..... 48

Tabla 4. Resumen de los datos sobre las fases de transición térmica de los polímeros y electrolitos preparados..... 50

Tabla 5. Conductividades iónicas de los electrolitos preparados a 25 y 70 °C. 51

Tabla 6. Valores T_{Li^+} mediante las ecuaciones de Bruce y Vincent y Watanabe de los electrolitos obtenidos..... 53

1.2 LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Suministro energético mundial por tipo de combustible en el año 2019 [3]14

Figura 2. Comparación de los diferentes tipos de baterías recargables respecto a su energía específica y densidad energética [10]..... 15

Figura 3. Proceso esquemático de la descarga de una batería de litio-ion [17]..... 17

Figura 4. Comparación de la estructura entre una batería de litio-ion y una batería de litio-metal [22]..... 18

Figura 5. Estructura química del óxido de polietileno (PEO). 20

Figura 6. Estructura química del PEaMi-g-p(EO/PO)..... 21

Figura 7. Esquema de la polarización por concentración en los electrolitos conductores de ion de litio duales (a) y la no-polimerización por concentración de electrolitos monoconductores de iones de litio (b) [18]. 22

Figura 8. Comparación entre un electrolito polimérico en estado sólido conductor dual de litio y monoconductor de iones de litio [20]..... 23

Figura 9. Esquema con los componentes típicos de un polímero con una sal de litio sin cadena polimérica que aporte capacidad de solvatación (a) y con cadena polimérica con fuerte capacidad de solvatación (b) [19]..... 24



Figura 10. Ejemplo de un espectro de impedancia para una celda con configuración acero inoxidable electrolito acero inoxidable.	33
Figura 11. Ejemplo de un espectro de impedancia para una celda con configuración Li ^o electrolito Li ^o	33
Figura 12. Ruta de síntesis del homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI.	37
Figura 13. Ruta de síntesis del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.....	37
Figura 14. Esquema de proceso de casteado de disolvente	41
Figura 15. Ejemplo de una membrana PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI con PEO/PEGDME.....	42
Figura 16. Configuración esquemática de las celdas a) acero inoxidable SPE acero inoxidable, b) asimétrica de litio Li ^o SPE acero inoxidable y c) simétrica de litio Li ^o SPE Li ^o	44
Figura 17. Espectro ¹ H RMN del homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI.	45
Figura 18. Espectro ¹ H RMN del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.....	46
Figura 19. Espectro FTIR del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.....	47
Figura 20. Análisis termogravimétrico de los polímeros y electrolitos preparados desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.	58
Figura 21. Termogramas de DSC para los electrolitos preparados.	49
Figura 22. Conductividad iónica de los electrolitos preparados.....	52
Figura 23. a) Respuesta de la corriente respecto a la polarización frente al tiempo (cronoamperometría) y b) espectro de impedancia para el electrolito H4060 a 70 °C.	53
Figura 24. Curvas LSV para los electrolitos preparados a 70 °C.	54
Figura 25. Prueba de impedancia durante una semana para los electrolitos preparados.	55
Figura 26. a) Resistencia total (resistencia del electrolito y resistencia de la interfase electrodo/electrolito) 8 horas después de la fabricación de las celdas y el espesor de cada electrolito y b) resistividad de los electrolitos preparados a 70 °C.....	55
Figura 27. Ciclado galvanostático de celdas simétrica de litio a 70 °C con una densidad de corriente de 0.1 mA cm ⁻² a) durante 50 días y b) los días 1, 21 y 37 para los electrolitos basados en H3070 Y H4060.	57
Figura 28. Ciclado galvanostático a diferentes corrientes para el electrolito a) C3070 y b) C4060.	58



Figura 29. Imagen correspondiente al metal de litio y electrolito desmontado de la celda C3070 después del plating/stripping a distintas corrientes.....	58
Figura 30. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del KNTFSI.....	66
Figura 31. Espectro FTIR del KNTFSI.....	67
Figura 32. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del KATFSI.....	68
Figura 33. Espectro FTIR del KATFSI.....	69
Figura 34. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del PEaMi-g-KPhTFSI sin isoquinolina	70
Figura 35. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del PEaMi-g-KPhTFSI con isoquinolina...	71
Figura 36. Espectro FTIR del PEaMi-g-KPhTFSI.....	72
Figura 37. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del PEaMi-g-LiPhTFSI con el primer método de litación.....	73
Figura 38. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del PEaMi-g-LiPhTFSI con el segundo método de litación.....	74
Figura 39. Espectro FTIR del PEaMi-g-LiPhTFSI.....	75
Figura 40. Espectro ^{19}F RMN del PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.....	76
Figura 41. Ciclado galvanostático a diferentes corrientes a 70 °C para los electrolitos H3070 y H4060.....	76

1.3 LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ecuación de Sand.....	21
Ecuación 2. Ecuación para el cálculo de la conductividad iónica.....	32
Ecuación 3. Ecuación del número complejo de la impedancia.....	32
Ecuación 4. Ecuación análoga a la ley de Ohm de la impedancia.....	32
Ecuación 5. Aproximación propuesta por Bruce y Vincent para la estimación del número de transferencia de iones.....	35
Ecuación 6. Aproximación propuesta por Watanabe <i>et al.</i> para la estimación del número de transferencia de iones.....	35



1.4 LISTA DE ACRÓNIMOS

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	Acetona deuterada
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	Dimetilsulfóxido deuterado
ΔV	Corriente alterna aplicada (mV)
A	Área (cm^{-2})
ACN	Acetonitrilo
BRTA	Basque Research & Technology Alliance
BV	Bruce y Vicent
C	Carbono
C_0	Concentración del electrolito
C3070	Electrolito basado en PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI en una matriz polimérica con una fracción másica de PEO/PEGDME 30/70
C4060	Electrolito basado en PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI en una matriz polimérica con una fracción másica de PEO/PEGDME 40/60
CH_4	Metano
CPE	Electrolito polimérico cerámico
CO_2	Dióxido de carbono
D_2O	Óxido deuterado
D_{app}	Factor de difusión aparente
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
E_0	Potencial eléctrico (V)
EO	Óxido de etileno
F	Constante de Faraday (C mol^{-1})
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
H_2	Hidrógeno
H3070	Electrolito basado en PEaMi-g-LiPhTFSI en una matriz polimérica con una fracción másica de PEO/PEGDME 30/70
H4060	Electrolito basado en PEaMi-g-LiPhTFSI en una matriz polimérica con una fracción másica de PEO/PEGDME 40/60
HCl	Ácido clorhídrico
I_0	Corriente eléctrica inicial (A)
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
ICP-OES	Plasma de acoplamiento inductivo-Espectrofotómetro de Emisión Óptico
IEA	Agencia Internacional de la Energía
IR	Espectrometría infrarroja
I_s	Corriente eléctrica final (A)
j	Densidad de corriente (A cm^{-2})



K	Potasio	
KATFSI	Potasio aminobencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida	4-
KClO ₄	Perclorato de potasio	
KNTFSI	potasio 4-nitrobencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida	
KOH	Hidróxido de potasio	
l	Espesor del electrolito (mm)	
Li	Litio	
Li ⁺	Catión de litio	
Li ⁰	Litio-metal	
LiATFSI	Litio 4-aminobencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida	
LiClO ₄	Perclorato de litio	
LiOH	Hidróxido de litio	
LiPF ₆	Hexafluorofosfato de litio	
LiTFSI	Litio bis(trifluorometilsulfonil)amina	
LSV	Voltametría de barrido lineal	
N	Nitrógeno	
NO _x	Óxidos de nitrógeno	
O	Oxígeno	
p(EO/PO)	Poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)	
PEaMA	Poli(etileno-alt-anhidro maleica)	
PEaMi	Poli(etileno-alt-imida maléica)	
PEaMi-g-KPhTFSI	Poli(etileno-alt-imida maléica)-g-potasio bencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida	
PEaMi-g-p(EO/PO)	Poli(etileno-alt-imida maléica)-g-poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)	
PEaMi-g-LiPhTFSI	Poli(etileno-alt-imida maléica)-g-litio bencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida	
PEaMi-g-LiPhTFSI-p(EO/PO)	Poli(etileno-alt-imida maléica)-g-poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) litio bencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida	
PEGDME	Éter dimetílico de polietilenglicol	
PEO	Poli(óxido de etileno)	
PM	Peso molecular (g/mol)	
R _b	Resistencia del electrolito (Ω)	
R _b ⁰	Resistencia del electrolito inicial (Ω)	
R _b ^s	Resistencia del electrolito final (Ω)	
R _{elec}	Resistencia del electrolito (Ω)	
R _i ⁰	Resistencia inicial de las capas interfaciales entre el electrodo de litio y electrolito (Ω)	
R _i ^s	Resistencia final de las capas interfaciales entre el electrodo de litio y electrolito (Ω)	
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	
R _t	Resistencia en el tiempo t (Ω)	



SLIC	Monoconductor de iones de litio
SLIC-SPE	Electrolito polimérico en estado sólido monoconductor de iones de litio
SO _x	Óxido de azufre
SPE	Electrolito polimérico en estado sólido
T	Temperatura (°C)
t	Tiempo (s)
T_-	Número de transferencia de aniones
TFM	Trabajo de fin de máster
T_g	Temperatura de transición vítrea (°C)
TGA	Análisis termogravimétrico
T_{Li^+}	Número de transferencia de cationes de litio
T_+	Número de transferencia de cationes
T_m	Temperatura de fusión (°C)
$T_{mJeffamina}$	Temperatura de fusión de la Jeffamina (°C)
$T_{mPEGDME}$	Temperatura de fusión del PEGDME (°C)
T_{mPEO}	Temperatura de fusión del PEO (°C)
t_{sand}	Tiempo de Sand (s)
WEO	World Economic Outlook
Z	Impedancia (Ω)
Z^+	Número de carga de los cationes
$\Delta H_{mJeffamina}$	Entalpía de fusión de la Jeffamina ($J g^{-1}$)
$\Delta H_{mPEGDME}$	Entalpía de fusión del PEGDME ($J g^{-1}$)
ΔH_{mPEO}	Entalpía de fusión del PEO ($J g^{-1}$)
σ	Conductividad iónica ($S cm^{-1}$)
φ	Fase
ρ	Resistividad (Ωcm)



2. INTRODUCCIÓN

En esta memoria se recoge el Trabajo de Fin de Máster que trata sobre nuevos electrolitos en estado sólido monoconductores de iones de litio para baterías de litio-metal realizado en el centro de investigación CIC energiGUNE ubicado en el parque tecnológico de Álava.

CIC energiGUNE es una fundación privada sin ánimo de lucro miembro de BRTA (Basque Research & Technology Alliance) que nació en 2011 con el objetivo de investigar sobre el almacenamiento de energía electroquímica y térmica. A día de hoy, es considerado como uno de los top 3 centros de referencia de Europa gracias al posicionamiento de sus líneas de investigación, a su equipo investigador y a sus avanzadas plataformas de caracterización, infraestructura de testeo y prototipado.

Durante el periodo de prácticas en CIC energiGUNE se ha trabajado en el área de almacenamiento de energía electroquímica, dentro del grupo de investigación de 'integración de electrolitos avanzados y celdas' y en la línea de investigación de 'baterías de electrolitos poliméricos'. Como su propio nombre indica, la investigación de esta línea se centra en la fabricación y posterior estudio de nuevos electrolitos poliméricos para baterías de litio-ion y baterías de litio-metal.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio sobre una nueva síntesis para obtener electrolitos poliméricos para baterías de litio-metal que posteriormente se ha caracterizado química, térmica y electroquímicamente. Para ello, primero se ha puesto en contexto el estudio realizado y la problemática actual presente en el almacenamiento de energía electroquímica. Posteriormente, se han expuesto los objetivos y beneficios del trabajo.

A continuación, se explicará la metodología seguida en el desarrollo de este proyecto, tales como los materiales, las técnicas y equipos de caracterización, la síntesis y preparación del nuevo electrolito polimérico y, por último, el montaje de celdas para la caracterización electroquímica.

Una vez realizado esto, se mostrarán los resultados obtenidos, realizando un análisis exhaustivo de los mismos y comparando los distintos electrolitos poliméricos preparados.

Para finalizar, se van a exponer las conclusiones en base a los resultados obtenidos y la bibliografía empleada para el desarrollo del trabajo. Como suplemento, se mostrarán en el Anexo resultados complementarios obtenidos.

3. CONTEXTO

La Agencia Internacional de la Energía (IEA) presenta en su informe anual *World Energy Outlook* (WEO) del 2021 que estima un incremento del 19% de la demanda energética mundial hasta el año 2040. Este incremento lo achaca entre otras cosas a que la economía mundial crecerá en torno al 3% anual de media durante los próximos 30 años. Además, el WEO estima que la población mundial pasará de 8 mil millones a 8,5 mil millones en 2030 y 9,7 mil millones en 2050, lo que supone un aumento de algo más del 25% en 30 años [1].

Ante este aumento de la demanda energética es necesario reparar en el origen de las fuentes energéticas de hoy en día. El consumo energético actual proviene en gran medida de la combustión de energías no renovables (carbón, petróleo, gas natural...) como se puede observar en la Figura 1. Estas energías fósiles son las principales causantes de las emisiones de los denominados gases de efecto invernadero, como son el dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), metano (CH₄) y óxidos de azufre (SO_x) [2]. La comunidad científica atribuye el calentamiento global al incremento del nivel de emisiones de los gases de efecto invernadero.

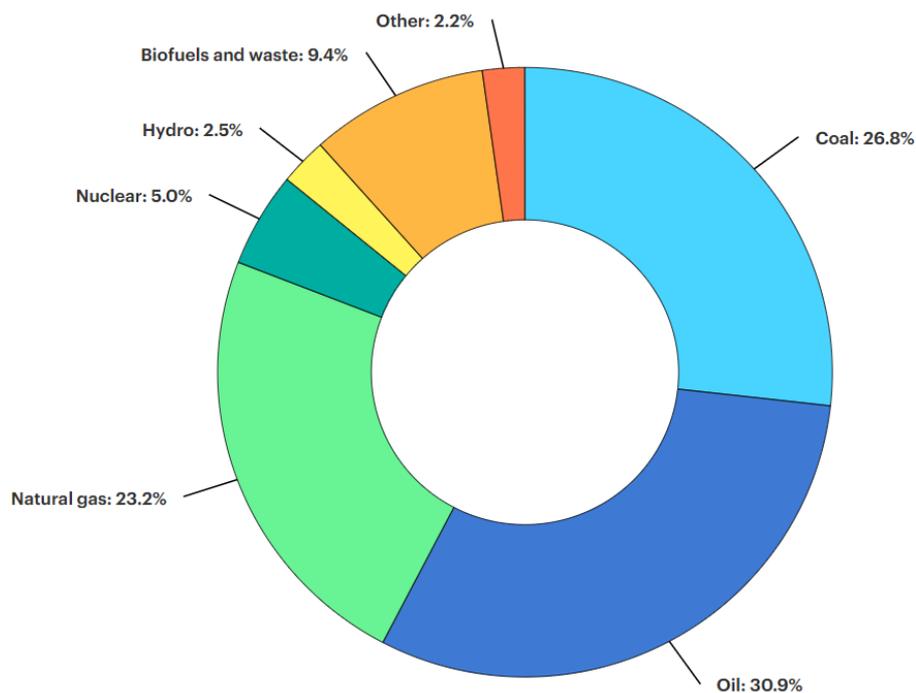


Figura 1. Suministro energético mundial por tipo de combustible en el año 2019 [3].

En la lucha contra el cambio climático, las energías renovables toman una importancia vital frente a las energías fósiles [4]. Sin embargo, las energías renovables tienen dos grandes defectos, baja eficiencia y una disponibilidad intermitente. Por ejemplo, la energía solar y eólica son totalmente dependientes de las condiciones meteorológicas. Por ello, es totalmente necesario equilibrar su producción para mantener un suministro eléctrico constante. Es por ello que los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica son cruciales a la hora de intentar satisfacer tanto el aumento de la demanda de energía como los inconvenientes que presentan las energías renovables.

Los sistemas de almacenamiento electroquímico dan la posibilidad de almacenar y liberar energía eléctrica siempre que sea necesaria. Estos sistemas deben tener unos requerimientos básicos, tales como alta energía específica, alta potencia, alta densidad de energía, recargas rápidas, larga vida útil y no tener problemas de seguridad. Uno de los sistemas de almacenamiento electroquímico más utilizado en la industria y en la vida cotidiana son las baterías recargables.

Las baterías pueden ser clasificadas en dos bloques; baterías primarias y baterías secundarias.

Las baterías primarias son dispositivos desechables que no pueden cargarse, es decir, se suministran cargadas y se desechan una vez son descargadas. Dentro de este tipo de baterías se encuentran entre otras las baterías zinc-aire, zinc-carbono, alcalinas, mercurio, etc. [5,6]

A diferencia de las baterías primarias, las baterías secundarias son un tipo de baterías eléctricas que pueden cargarse y descargarse muchas veces. Estas baterías recargables son sistemas capaces de convertir reversiblemente energía química en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas de oxidación y reducción [7–9].

Las baterías recargables más comunes son las de plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel metal hidruro, litio-azufre, sodio-azufre, litio-ion y sodio-ion. Las baterías de litio desempeñan un papel importante, entre otras cosas, por su gran energía específica (energía por unidad de peso) y su densidad energética (energía por unidad de volumen), como puede observarse en la Figura 2.

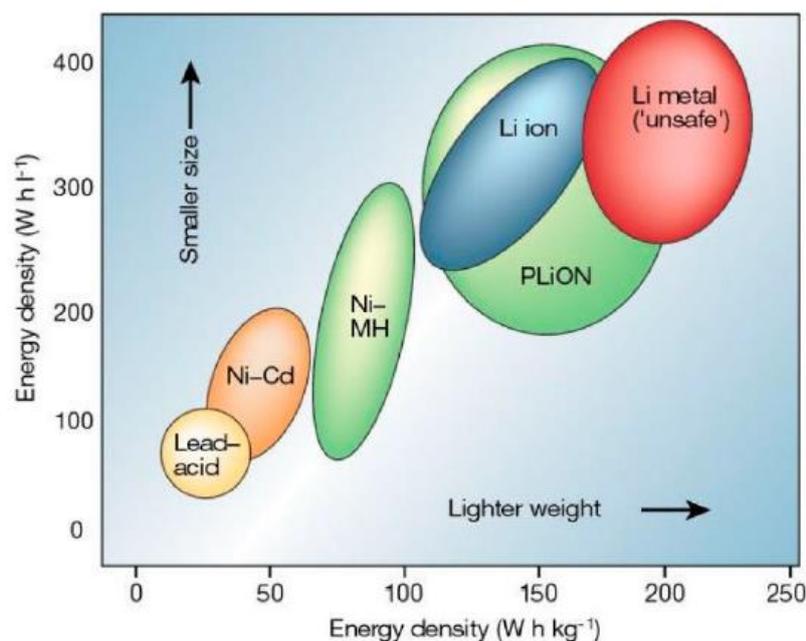


Figura 2. Comparación de los diferentes tipos de baterías recargables respecto a su energía específica y densidad energética [10].

En 1749, Benjamin Franklin utilizó por primera vez el término 'batería' para referirse a un dispositivo que constaba de varios condensadores de vidrio que había unido



para generar electricidad. No fue hasta 1800, cuando el físico Alessandro Volta descubrió que ciertos fluidos generaban un flujo continuo de energía eléctrica cuando se combinaban con una serie de metales. Este descubrimiento dio pie a la invención de la primera celda voltaica o batería [11–13]. En 1859, el físico francés Gaston Planté inventó la primera batería recargable, basada en plomo-ácido, sistema que a día de hoy es todavía utilizado [14]. A finales del siglo XIX, en 1899, el científico sueco Waldemar Jungner inventó la primera batería de níquel-cadmio. Se trataba de una batería recargable que contenía electrodos de níquel y cadmio sobre una solución de hidróxido de potasio. Es considerada la primera batería que hace uso de un electrolito alcalino lo que le da la capacidad de producir una mayor densidad energética en comparación a las baterías de plomo-ácido [13]. Dos años después, Thomas Edison, tomando como referencia la batería de níquel-cadmio, diseñó una batería alternativa sustituyendo el cadmio por el hierro. El objetivo de la batería de Edison era su utilización en vehículos, pero no tuvo demasiado éxito [11].

A lo largo del siglo XX, las baterías de níquel-cadmio y plomo-ácido eran las más empleadas y eran desechadas sin ningún cuidado a pesar de su alta toxicidad. En los años 80 y 90, la preocupación por la contaminación ambiental aumentó, y eso hizo que muchos países europeos comenzaran a restringir estas baterías y pedir a la industria la búsqueda de una alternativa. Muchas de estas investigaciones se centraron en las baterías de litio, ya que presentaban una energía y densidad específicas superiores al resto, además de ser mucho más ligeras lo que las hace compatibles con un rango de aplicaciones muy amplio [14].

Las primeras baterías recargables de litio comerciales fueron lanzadas a finales de los años 70. La empresa americana Exxon desarrolló una batería de litio utilizando como cátodo disulfuro de titanio, litio metálico como ánodo y un líquido orgánico como electrolito. Sin embargo, su comercialización no tuvo ningún éxito debido a los problemas de seguridad que presentaban estas baterías derivadas por el uso de litio metálico como ánodo [12–14]. Sony desarrolló la primera batería recargable comercial de litio-ion en 1991, la cual se convirtió en un éxito total de ventas. La principal característica de estas exitosas baterías era el uso de un ánodo de grafito en sustitución al peligroso ánodo de litio metálico, además de que su pequeño tamaño las hacía adecuadas para los productos electrónicos portátiles [11,13,14].

A día de hoy, los investigadores de todo el mundo siguen explorando formas de fabricar baterías de litio-ion más seguras, potentes y duraderas. La configuración típica de estas baterías consiste en dos electrodos (cátodo y ánodo) separados por un electrolito conductor de iones de litio que actúa como medio para el flujo de iones entre el cátodo y ánodo. Durante el proceso de descarga, como se puede observar en la Figura 3, el ánodo se oxida y los electrones migran del ánodo al cátodo, que se reduce, a través del circuito externo. Al mismo tiempo, los iones de litio migran al cátodo a través del electrolito. Durante el proceso de carga se observa el comportamiento contrario. Cabe destacar, que el proceso de descarga es un proceso espontáneo y, por el contrario, en el proceso de carga debe aplicarse un flujo de corriente en sentido contrario [15,16].

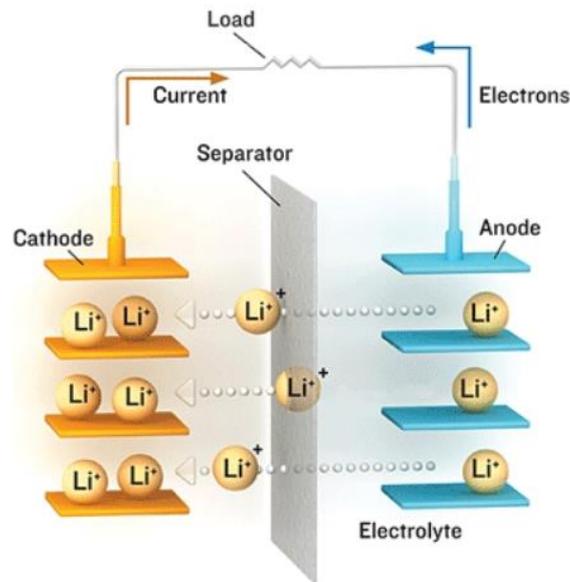


Figura 3. Proceso esquemático de la descarga de una batería de litio-ion [17].

Estas baterías están compuestas por óxidos o fosfatos de metales de transición litados como cátodos y grafito como ánodo. El electrolito predominante consta de una solución líquida de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelta en una mezcla de carbonatos orgánicos cíclicos y lineales (carbonato de etileno, dimetil carbonato, etil metil carbonato) [18].

Desde su primera comercialización en 1991, las baterías de litio-ion han dominado el mercado de los dispositivos electrónicos portátiles y también han demostrado su capacidad en los vehículos eléctricos e híbridos. Sin embargo, la industria de hoy en día exige en sus baterías características que antes no requerían para su fabricación a gran escala, la industria del automovilismo o aplicaciones estacionarias. Por un lado, la alta volatibilidad e inflamabilidad de los disolventes orgánicos provocan graves problemas de seguridad en las baterías de litio-ion cuando se encuentran en condiciones atípicas (por ejemplo, altas temperaturas). Por otro lado, los exigentes requisitos de las nuevas aplicaciones emergentes han estimulado el interés por sustituir los materiales carbonatados por otros materiales [18,19].

3.1 LAS BATERÍAS DE LITIO-METAL COMO ALTERNATIVA A LAS BATERÍAS DE LITIO-ION

Una de estas alternativas son las baterías de litio-metal. Como se puede observar en la Figura 4, las baterías de litio-metal utilizan litio metálico como ánodo en vez de grafito. Este tipo de ánodo presenta una altísima capacidad específica (energía por unidad de peso) en comparación a los ánodos de grafito, 3860 mA h g^{-1} frente a 372 mA h g^{-1} [19,20]. Esta ventaja hace que las baterías de litio-metal sean las baterías más prometedoras de la próxima generación en términos de densidad de energía [21].

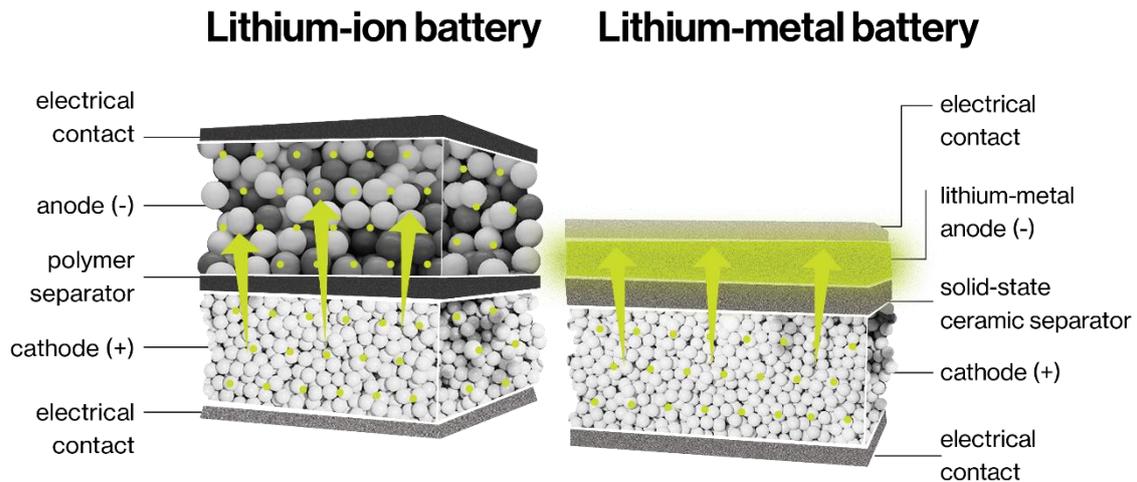


Figura 4. Comparación de la estructura entre una batería de litio-ion y una batería de litio-metal [22].

Los estudios sobre las baterías de litio-metal se remontan a la década de los 70 y las primeras se comercializaron a principios de los 90. Sin embargo, el rápido desarrollo de las baterías de litio-ion ha disminuido gradualmente el uso práctico de las baterías de litio-metal. Esto se debe a dos problemas críticos que limitan el rendimiento de las baterías de litio-metal. Por un lado, el crecimiento de las dendritas de litio en los procesos de carga y, por otro lado, la baja eficiencia Coulómbica asociada al uso de ánodos de litio-metal, debido a su alta reactividad. Las dendritas de litio son estructuras en forma de aguja que comienzan a formarse desde el electrodo de metal de litio extendiéndose por el electrolito hasta alcanzar el electrodo positivo (cátodo), provocando cortocircuito en la batería. Estos problemas son originados por la inestabilidad de la deposición de los iones y las interfases en los componentes de las baterías que generan un gran número de problemas de seguridad. Es por eso que se están dedicando enormes esfuerzos para abordar los problemas mencionados en las baterías de litio-metal [21].

3.2 ELECTROLITOS EN ESTADO SOLIDO COMO ALTERNATIVA A LOS ELECTROLITOS EN ESTADO LÍQUIDO

El electrolito comúnmente utilizado en las baterías de litio-ion se basa en soluciones orgánicas que presentan alta inflamabilidad y, como consecuencia, problemas asociados a la seguridad de las mismas. El uso de este tipo de electrolito en baterías de litio-metal conlleva problemas de seguridad aún más graves como por ejemplo, problemas asociados con la electrodeposición irregular del litio metálico durante la recarga que produce riesgo de explosiones [19].

Una de las alternativas propuestas para sustituir los inestables electrolitos en estado líquido son los electrolitos conductores de litio en estado sólido, que pueden ser clasificados en dos clases: electrolitos cerámicos (CPE) y electrolitos poliméricos en estado sólido (SPE) [20].

Los electrolitos poliméricos parecen ser los electrolitos más prometedores como electrolitos conductores de litio en estado sólido ya que, aunque no pueden competir con



los electrolitos cerámicos en la conductividad iónica a temperatura ambiente, ofrecen otras ventajas en términos de alta estabilidad química/electroquímica frente al ánodo de litio-metal, mejor contacto interfacial con ambos electrodos, bajo coste de diseño y fácil procesabilidad [20].

El uso de estos electrolitos podría eliminar los problemas de seguridad que presentan los electrolitos en estado líquido por su inferior inflamabilidad y superior resistencia mecánica y propiedades adhesivas que podría impedir la formación de dendritas [23]. Además, presentan muchas otras ventajas, como una mayor compatibilidad con el litio metálico, ausencia de disolventes, estabilidad estructural, baja volatilidad, amplia ventana de estabilidad electroquímica y fácil procesabilidad.

Los SPEs operan tanto como separador entre los dos electrodos como electrolito. Es por ello que deberían poseer algunas propiedades esenciales [24,25]:

- Buena resistencia mecánica: Esta característica es de gran importancia en la fabricación a gran escala ya que el electrolito tiene que ser capaz de relajarse elásticamente cuando surgen tensiones en el proceso de fabricación y uso de las celdas.
- Alta estabilidad térmica y química: Los SPEs deben ser inertes con el ánodo, cátodo y todos los componentes de la batería. Además, debe ser estable térmicamente para garantizar la seguridad de la batería en caso de mal uso o en el caso de su uso en aplicaciones en altas temperaturas.
- Amplia ventana de estabilidad electroquímica: Uno de los requisitos principales de un electrolito es ser inerte para ambos electrodos, lo que significa que el potencial de oxidación debe ser mayor que el potencial de operación del cátodo y el potencial de reducción debe ser menor que el del litio del ánodo. En consecuencia, la ventana electroquímica de los electrolitos poliméricos debe alcanzar los voltajes entre 0-4.5 V frente a Li/Li⁺ para ser compatible con ambos electrodos [23].
- Alta conductividad iónica. Una de las mayores desventajas que presentan los SPEs es su baja conductividad iónica a temperatura ambiente. La conductividad iónica es un factor determinante que refleja el rendimiento electroquímico a diferentes velocidades de carga/descarga. Se requiere una buena conducción iónica (cerca de 10⁻³ S cm⁻¹) para facilitar el transporte de iones y asegurar una rápida carga/descarga de la celda a temperatura ambiente.
- Alto número de transferencia de iones de litio (T_{Li^+}). Este parámetro representa la contribución de las especies cargadas presentes en el electrolito al transporte de carga global. Cuanto mayor sea el número de transferencia de iones de litio, menor será la polarización de concentración de los electrolitos durante los procesos de carga/descarga, obteniendo así una mayor densidad de potencia y reduciendo la formación de dendritas [26].

La mayoría de los SPEs están basados en una sal con baja energía de disociación disuelta en una matriz polimérica de alto peso molecular donde tanto el catión de litio como la contraparte aniónica son móviles.

Entre todos los polímeros investigados para actuar como matriz polimérica de alto peso molecular el óxido de polietileno (PEO), Figura 5, ha sido el más estudiado. Las unidades repetitivas del PEO, óxido de etileno ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), tienen una fuerte capacidad de solvatación, por lo que son capaces de disolver sales que se añaden para proporcionar la conducción de iones de litio. En 1973, Wright *et al.* reportaron el primer informe sobre electrolitos poliméricos en base a este polímero [27].



Figura 5. Estructura química del óxido de polietileno (PEO).

Sin embargo, los SPEs basados en PEO presentan varios inconvenientes. Por un lado, el PEO presenta una baja estabilidad anódica a temperatura elevada, $< 4.0 \text{ V}$ frente a Li/Li^+ . Por otra parte, el transporte de iones ocurre principalmente en la fase amorfa. El PEO de alto peso molecular es un polímero semicristalino, lo que hace que la conductividad iónica a temperaturas inferiores al punto de fusión sea baja ($T_m = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $< 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente). En la fase amorfa, el transporte de carga está limitado por la viscosidad del medio, y está relacionado con la temperatura de transición vítrea (T_g) del electrolito. A nivel microscópico, la movilidad de los iones está relacionada con el movimiento segmental de las cadenas en la fase amorfa. La T_g es la temperatura que marca el límite entre el estado vítreo y rígido y el estado dúctil y flexible de un polímero. Por encima de la T_g , se produce un movimiento de las cadenas poliméricas que facilita el movimiento de los iones a través del polímero. En resumen, un polímero amorfo con baja T_g presentará una conductividad iónica superior a un polímero semicristalino con alta T_g . Además de su baja conductividad iónica, el número de transferencia de iones de litio es muy baja ($T_{\text{Li}^+} = 0.2$) [28].

El limitado rendimiento de los electrolitos basados en PEO insta a la investigación de matrices poliméricas alternativas. Se han hecho grandes esfuerzos para obtener polímeros amorfos de baja transición vítrea. Por ejemplo, matrices poliméricas peine (*comb*) con cadenas pendientes poliéteres están caracterizadas por baja cristalinidad y baja T_g y aseguran, en consecuencia, una conductividad elevada.

Un típico ejemplo es el polímero poli(etileno-*alt*-imida maleica) (PEaMI) con cadenas injertadas pendientes de poli(óxido de etileno-*co*-óxido de propileno) (p(EO/PO)). Este polímero es preparado por reacción entre una Jeffamina[®] que está compuesta por cadenas de óxido de polietileno, óxido de polipropileno y un grupo final amino y el poli(etileno-*alt*-anhidro maleica) (PEaMA). La reacción da como resultado la formación de anillos de imida maleica altamente estables, con cadenas poliéteres (Figura 6). La presencia de cadenas poliéteres, altamente móviles, rebaja la T_g , mientras que la presencia de co-monómeros de óxido de propileno dificulta la cristalización de las cadenas poliéteres. El polímero se convierte totalmente amorfo cuando se le añade una cierta cantidad de sal de litio. Se ha reportado una conductividad iónica relativamente alta con este polímero a temperatura ambiente ($\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) [29,30].

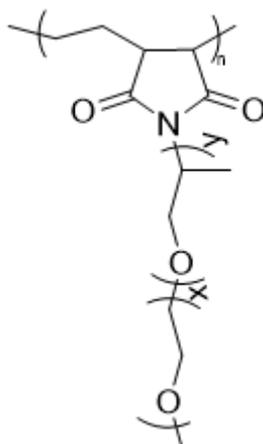


Figura 6. Estructura química del PEaMi-g-p(EO/PO).

3.3 ELECTROLITOS POLIMÉRICOS EN ESTADO SOLIDO MONOCONDUCTORES DE IONES DE LITIO COMO ALTERNATIVA A LOS ELECTROLITOS CONDUCTORES DE IONES DE LITIO DUALES.

Tanto los electrolitos *comb* basados en Jeffamina[®] como el PEO presentan un número de transferencia de iones bajo ($T_{Li^+} < 0.3$). Estos electrolitos, como se ha mencionado anteriormente, son conductores de litio duales, es decir, tanto el catión de litio como su contraparte aniónica son móviles. Los cationes de litio son generalmente menos móviles que su contraparte aniónica por lo que el número de transferencia de iones de litio (T_{Li^+}) es generalmente inferior a 0.5 [19]. Los aniones contribuyen activamente en el proceso de conducción de iones en el electrolito, pero no participan en las reacciones electroquímicas y, por lo tanto, se acumulan en la interfase entre electrodos y electrolito. Como consecuencia de esto, ocurre una polarización de la concentración que tiende a formar una capa de agotamiento de iones (es decir una capa de concentración nula de iones de litio cerca del ánodo de litio, Figura 7a). Se ha demostrado que si durante la carga la concentración de iones de litio en la superficie del ánodo baja a cero, la deposición de litio ocurre en forma de dendritas [31]. Si estas dendritas alcanzan el otro electrodo, provocan un cortocircuito y daños permanentes en la batería. El tiempo necesario para alcanzar la capa de agotamiento de iones puede cuantificarse utilizando la ecuación de Sand (Ecuación 1) [32].

$$t_{sand} = \pi D_{app} \left(\frac{z_+ c_0 F}{2jT_-} \right)^2 \quad (1)$$

Donde D_{app} es el factor de difusión aparente, z_+ es el número de carga de los cationes, c_0 es la concentración del electrolito, F es la constante de Faraday, j es la densidad de corriente y T_- es el número de transferencia de aniones. Por lo tanto, para disminuir los fenómenos de polarización de concentración e impedir la formación de dendritas de litio, se podría aumentar la concentración del electrolito, reducir la densidad de corriente o reducir el número de transferencia de aniones.

En los electrolitos monoconductores de iones de litio (SLIC), al contrario de los conductores de iones duales, solo el catión de litio es móvil. Al tener el anión inmovilizado y solo ser móvil el catión de litio el número de transferencia de iones de litio está cerca de la unidad ($T_{Li^+} \approx 1$, $T_{Li^+} + T_{-} \approx 1$) [33,34]. De este modo, la migración de aniones bajo un campo eléctrico está completamente restringida, como se puede observar en la Figura 7b. El electrolito SLIC puede eliminar completamente la polarización del anión lo que lo hace muy adecuado para las baterías de litio-metal. De este modo, se obtendría un electrolito que ofrecería una perfecta solución a los problemas de seguridad mitigando el crecimiento de las dendritas de litio.

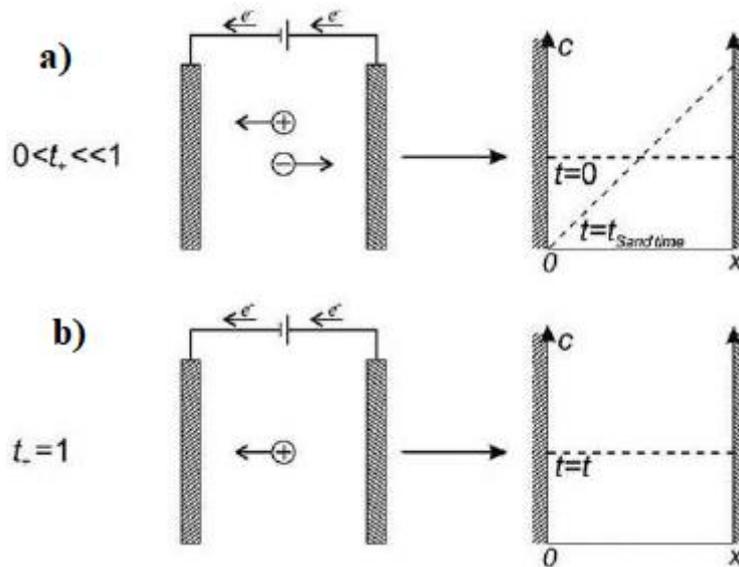


Figura 7. Esquema de la polarización por concentración en los electrolitos conductores de ion de litio duales (a) y la no-polarización por concentración de electrolitos monoconductores de iones de litio (b) [18].

En 1980 los investigadores Bannister *et al.* propusieron dos maneras de obtener electrolitos poliméricos en estado sólido monoconductores de iones de litio (SLIC-SPE). Una de ellas es incorporar el anión como parte de una cadena lateral del polímero. Si los aniones están químicamente enlazados su número de transporte será 0 y por lo tanto solo el catión de litio contribuirá a la conductividad iónica. La otra propuesta consistió en inhibir la movilidad del anión utilizando una sal de litio de un ácido dibásico. Sin embargo, la disociación del Li^+ de un anión carboxilato es muy baja por lo que las conductividades que obtuvieron fueron muy bajas incluso a temperatura elevada ($\sim 10^{-6}$ S cm^{-1} , 60 °C) [35].

Desde entonces se han hecho numerosas investigaciones con diferentes estructuras químicas y rutas de síntesis para mejorar las propiedades de los SLIC-SPE.

3.3.1 ESTRATEGIAS PARA LA OBTENCIÓN DE ELECTROLITOS POLIMÉRICOS MONOCONDUCTORES DE IONES DE LITIO

Se han empleado especialmente tres estrategias para inmovilizar el anión de los SLIC-SPE. La primera, trata de enlazar covalentemente los aniones a la cadena polimérica principal. La segunda, enlazar covalentemente los aniones a partículas

inorgánicas y, por último, añadir agentes captore de aniones a electrolitos poliméricos en estado sólido conductores duales de iones [18].

La ruta más prometedora parece ser la primera, enlazar covalentemente los aniones a la cadena polimérica principal, como se muestra en la Figura 8. Esta síntesis se realiza polimerizando monómeros de sal de litio (con o sin otros co-monómeros) o funcionalizando cadenas poliméricas con grupos funcionales aniónicos.

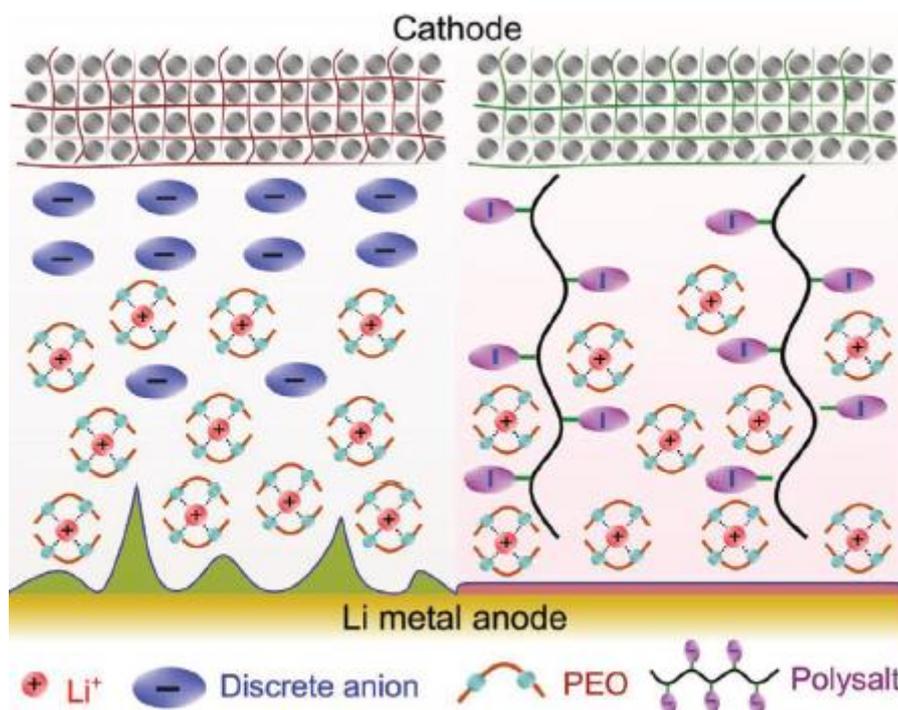


Figura 8. Comparación entre un electrolito polimérico en estado sólido conductor dual de litio y monoconductor de iones de litio [20].

Como se puede observar en la Figura 9, un monómero de sal de litio está compuesto por un grupo polimerizable, un grupo espaciador y un centro aniónico. Estos polímeros generalmente tienen un grupo polimerizable en el anión en dos formas estándar, un grupo metacrililo o un grupo estireno. El grupo espaciador facilita la flexibilidad de la cadena y está compuesto normalmente por un etileno oligomérico y/o una unidad de óxido de etileno. Por último, el centro aniónico se centra en un grupo carboxilato ($-\text{CO}_2^-$), sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) o sulfonilimida ($-\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2-$), dada su fácil accesibilidad.

La polimerización de un monómero de sal de litio, en ausencia de otros comonómeros, da lugar a un polielectrolito que posee el mismo grupo aniónico en cada unidad repetitiva. No es fácil que este tipo de homopolímero tenga una alta conductividad iónica ya que hay falta de otros grupos funcionales específicos receptores de litio que faciliten la disociación de iones de litio junto al centro aniónico. La cadena que forma la sal de litio actúa como fuente de iones de litio, pero no como conductor de iones de litio [36]. Una estrategia para tratar de mejorar la conductividad iónica es copolimerizar otra cadena, como se muestra en la Figura 9, con fuerte capacidad de solvatación de iones de litio capaz de coordinar los iones de litio para que ayude a su transporte. Cadenas de PEO

pueden servir a este propósito. Además, una ventaja de la copolimerización es que puede mejorar la distribución de los grupos aniónicos a lo largo de la cadena del polímero y mejorar las propiedades físicas del SLIC-SPE [19].

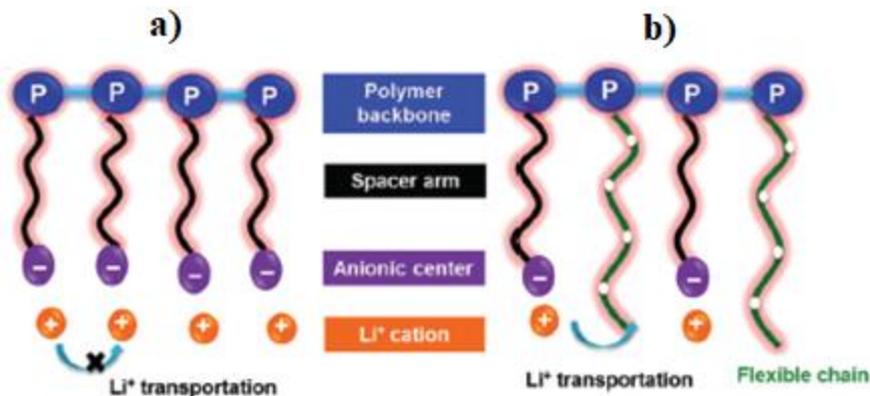


Figura 9. Esquema con los componentes típicos de un polímero con una sal de litio sin cadena polimérica que aporte capacidad de solvatación (a) y con cadena polimérica con fuerte capacidad de solvatación (b) [19].

3.3.1.1 Adición de plastificantes para mejorar las propiedades de los electrolitos poliméricos en estado sólido monoconductores de iones de litio

Desafortunadamente, los SLIC-SPE se caracterizan por tener una conductividad iónica muy inferior a la de los SPE duales. En consecuencia, el primer reto que hay que abordar es la baja conductividad iónica de los SLIC-SPE.

Una estrategia para aumentar la conductividad manteniendo un alto T_{Li^+} es la adición de plastificantes al polímero. Al añadir un plastificante líquido mejora significativamente la conductividad iónica ya que promueve la disociación de los iones de litio y su movimiento. Además, se pueden mejorar las propiedades mecánicas del electrolito considerablemente.

Estos aditivos deben poseer una serie de propiedades para ser utilizados como plastificantes como, por ejemplo, alta constante dieléctrica, baja viscosidad y alto punto de inflamabilidad. De esta manera, se mejoraría la disociación y solvatación de los iones de litio facilitando su movimiento en la matriz polimérica. Otra propiedad crítica es que la miscibilidad entre todos los componentes debe ser completa.

La estrategia más utilizada para preparar estos electrolitos consiste en el uso de disolventes líquidos orgánicos, parecidos en composición a los usados en electrolitos líquidos. Se ha reportado que este tipo de electrolitos son capaces de lograr conductividades iónicas relativamente altas ($>10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) y alto T_{Li^+} (>0.75) a temperatura ambiente [37].

Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos conlleva una serie de peligros relacionados con su volatilidad e inflamabilidad. Por lo que es necesaria la búsqueda de otra alternativa más segura.



Recientemente, se ha estudiado la posibilidad de utilizar como plastificantes compuestos orgánicos líquidos de alto peso molecular y no volátiles. En este caso, la seguridad mejora considerablemente al tener estos compuestos una temperatura de ebullición y un punto de inflamación superior a los disolventes orgánicos más comunes [38].

Uno de los plastificantes orgánicos de alto peso molecular más común es el polietilenglicol dimetil éter (PEGDME). Se ha reportado que los electrolitos que contienen PEGDME en celdas basadas en fosfato de hierro y litio presentan alta conductividad iónica y alto rendimiento en la capacidad de carga/descarga a temperatura ambiente [38,39].



4. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

Debido a los exigentes requerimientos de las nuevas aplicaciones emergentes en el campo del almacenamiento electroquímico, es necesaria la investigación en baterías con densidad energética más elevada.

Las baterías de litio-metal toman ventaja a las baterías de litio-ion por su superior densidad energética. Además, los SLIC-SPE son candidatos prometedores para sustituir a los electrolitos líquidos en baterías de litio-metal y, de esta manera, evitar problemas de seguridad.

En este trabajo se hará un estudio sobre el desarrollo de SLIC-SPE para baterías de litio-metal. El objetivo de los electrolitos es que tengan buena estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas, alta conductividad iónica, alto T_{Li}^+ y buena estabilidad electroquímica.

Para tratar de obtener este electrolito se sintetizarán polielectrolitos de tipo *comb*, con cadenas poliéteres y grupos aniónicos litiados. Los grupos aniónicos litiados sirven de fuente de iones de litio (portadores de carga) y las cadenas poliéteres sirven para favorecer la disociación de los iones de litio. Como monómero aniónico se va a sintetizar litio 4-aminofenilsulfonil(trifluorometilsulfonil)imida (LiATFSI). Este se va a injertar a una cadena de poli(etileno-*alt*-anhidro maleico) (PEaMA), resultando en el polielectrolito poli(etileno-*alt*-(imida maleica-g-litio fenil(trifluorometilsulfonil)imida) (PEaMi-g-LiPhTFSI). En segundo lugar, se va a hacer la síntesis de un copolímero, añadiendo, como co-monomero una cadena poliéter (Jeffamina[®]) para favorecer la disociación de los iones de litio (PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI). Los dos polímeros sintetizados se utilizarán en la preparación y la caracterización de electrolitos poliméricos monoconductores de iones de litio.

Este objetivo principal se puede desglosar en los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar el monómero aniónico LiATFSI.
- Sintetizar el homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI y el copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.

Se van a probar diferentes rutas para la síntesis de los dos polímeros. La síntesis se dará principalmente por reacción del LiATFSI con PEaMA en el caso del homopolímero, y de LiATFSI y Jeffamina[®] con PEaMA para el copolímero. Para la caracterización en la fase de síntesis se utilizará espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

- Obtener electrolitos poliméricos con buenas propiedades termo-mecánicas y electroquímicas.

Los electrolitos deben tener una serie de características para ser utilizados como SLIC-SPE. En primer lugar, se debe obtener una membrana compacta y fácilmente manejable, pero sin ser extremadamente frágil y rígida. En segundo lugar, se debe maximizar la conductividad iónica sin comprometer las



propiedades mecánicas. Primero, se intentará obtener una membrana con la matriz polimérica del homopolímero/copolímero sintetizado. En caso de no tener las características deseadas se utilizarán aditivos. Por ejemplo, un plastificante como el PEGDME se puede añadir para aumentar la conductividad iónica. Por otro lado, las propiedades mecánicas se pueden mejorar añadiendo otra matriz polimérica de soporte, como el PEO.

- Caracterizar las propiedades térmicas y electroquímicas de los electrolitos poliméricos basados en el homopolímero y el copolímero.

Por un lado, para la caracterización térmica se utilizarán las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Por otro lado, para la caracterización electroquímica se medirá la conductividad iónica, el número de transferencia de iones de litio (T_{Li^+}), la estabilidad electroquímica frente a la oxidación mediante una prueba de voltametría de barrido lineal (LSV) y la estabilidad electroquímica del electrolito frente al electrodo de litio mediante medidas de espectroscopia de impedancia y pruebas de plating/stripping en celdas simétricas de litio.

- Entre todos los electrolitos obtenidos, establecer la composición óptima de los electrolitos SLIC-SPEs para su aplicación en baterías de litio-metal.



5. BENEFICIOS QUE APORTA EL TRABAJO

A día de hoy el almacenamiento electroquímico, especialmente las baterías recargables, tiene un uso muy estandarizado tanto a escala industrial como en el día a día de las personas. Como se ha mencionado anteriormente, es necesaria la investigación en baterías con mayor densidad energética para intentar satisfacer las nuevas demandas de la sociedad, por ejemplo, ayudar en la transición energética hacia fuentes de energía renovables.

Este trabajo da un paso más hacia adelante en la búsqueda de mejores baterías para la sociedad. Es por ello que este TFM puede aportar ideas y nuevas rutas de cara a conseguir un nuevo electrolito para baterías de litio-metal y satisfacer las nuevas demandas que requiere la industria y la sociedad en general. Un estudio detallado sobre estos nuevos electrolitos da lugar a beneficios en diferentes ámbitos, ya sean científicos o sociales.

5.1 BENEFICIOS CIENTÍFICOS

Desde su invención las baterías son sistemas que han ido mejorando y evolucionando para satisfacer los requerimientos de la industria. Hoy en día su estudio sigue estando presente ante los nuevos retos y aplicaciones y hace que las empresas no dejen de lado su investigación e inversión.

Dentro del mundo de las baterías los electrolitos son un ámbito de estudio muy extenso. Este trabajo puede aportar ideas y nuevas rutas de cara a la investigación de nuevos electrolitos, en este caso SLIC-SPEs para baterías de litio-metal.

5.2 BENEFICIOS SOCIALES

Los beneficios científicos, directa e indirectamente, son beneficios sociales. Todo avance científico es beneficioso para la sociedad ya que, la investigación tiene como objetivo satisfacer las demandas de la sociedad.

La mejora en el mundo de las baterías supone una ayuda en el reto de la transición energética hacia energías renovables y así mitigar el calentamiento global ocasionado por la excesiva emisión de gases de efecto invernadero. Existen multitud de aplicaciones que requieren un cambio como, por ejemplo, la industria del automóvil que ve el coche eléctrico como única opción viable para el futuro del sector.

Además, hoy en día gran parte de la sociedad, por no decir toda, disfruta de productos electrónicos portátiles que requieren baterías. Baterías con mejores propiedades, como por ejemplo mayor vida útil, harían más fácil y mejor la vida cotidiana de las personas.



6. METODOLOGÍA

El objetivo de este apartado es explicar la ruta de síntesis del copolímero para obtener el SLIC-SPE y las metodologías utilizadas para analizar las propiedades químicas, térmicas y electroquímicas de los materiales sintetizados.

En primer lugar, se presentan los materiales utilizados. A continuación, se describen las técnicas y equipos de caracterización empleados para la caracterización química, térmica y electroquímica. Después, se explica el mecanismo de síntesis para la obtención del polímero. A lo largo de los distintos pasos de la síntesis se ha caracterizado la estructura química de los compuestos obtenidos. A continuación, se describe el proceso seguido para la obtención del electrolito con el polímero previamente sintetizado. Por último, se explica cómo ha sido el proceso de montaje de las celdas para después poder caracterizar electroquímicamente el electrolito.

6.1 MATERIALES

En este subapartado se van a detallar los materiales utilizados para la síntesis del copolímero, preparación del electrolito, montaje de celdas y técnicas de caracterización.

Trifluorometanosulfonamida (99 %) fue suministrado por Solvay. El hidróxido de potasio (KOH), ácido clorhídrico (HCl) (37%) y acetato de etilo fueron suministrados por Scharlab. El cloruro de 4-nitrobenzenosulfonil (99%), previamente secado en un horno de vacío a 65 °C, poli(etileno-*alt*-anhidro maléica) (PEaMA, $PM = 1 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, previamente secado a 80 °C), el perclorato de litio (LiClO_4), isoquinolina, óxido de polietileno (PEO, $PM = 5 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) y éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME, $PM = 500 \text{ g mol}^{-1}$) fueron suministrados por Sigma Aldrich. La acetona anhidra (99.8 %), diclorometano (99.8 %), metanol (99.8 %), *N-N* dimetilformamida (DMF, 99.8 %) y acetonitrilo (ACN, 99.9 %) fueron suministrados por Acros Organics. El hierro en polvo y el hidróxido de litio (LiOH, 98 %) fueron suministrados por Alfa Aesar. La Jeffamina[®] M-1000 fue suministrada por Huntsman Corporation[®]. Los discos de litio metálico fueron suministrados por China Energy Lithium. Por último, la acetona deuterada ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), dimetilsulfóxido deuterado ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) y óxido deuterado (D_2O) fueron suministrados por Eurisotop.

6.2 TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se han descrito brevemente las bases teóricas, la metodología y la descripción de los diferentes equipos utilizados durante este TFM para la caracterización de los materiales.

Esta sección está dividida en tres partes; caracterización química (RMN, IR e ICP), térmica (TGA y DSC) y electroquímica.

6.2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química fue llevada a cabo por resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y plasma de acoplamiento inductivo-espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES)



6.2.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos es una técnica empleada principalmente para caracterizar la estructura química de moléculas orgánicas como inorgánicas de una manera cualitativa y cuantitativa.

Los núcleos atómicos con un momento magnético distinto a cero y con, preferiblemente, un número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$ al ser sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética. Al absorber esta radiación se generan diferentes niveles energéticos. La respuesta a la transición entre estos niveles de absorción de energía por parte de los núcleos atómicos puede ser detectada y formar un espectro. Cada frecuencia exacta de este espectro depende del entorno de los núcleos por lo que se puede conocer con exactitud la estructura química de la molécula.

Teniendo esto en cuenta, experimentalmente, la muestra se coloca en un campo magnético y la señal de RMN se produce por excitación de los núcleos de la muestra con ondas de radio que se detectan con receptores de radio sensibles.

Las medidas se realizaron usando D_2O , $(CD_3)_2SO$ y $(CD_3)_2CO$ como disolventes en un espectrómetro de RMN de 300 MHz Bruker 300 Ultrashield.

6.2.1.2 Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, provoca cambios de estados vibracionales de las moléculas. Esta molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. La absorción de radiación de la muestra indica el tipo de enlace y los grupos funcionales presentes.

En principio, cada molécula presenta un IR característico por lo que analizando las longitudes de onda que absorbe el material en la zona del infrarrojo se puede obtener información acerca de las moléculas que lo componen.

Las medidas se realizaron utilizando un espectrómetro Vertex-70 Bruker. El espectro se promedió con 64 escaneos con un rango del espectro de 4000 a 400 cm^{-1} y una resolución de 2 cm^{-1} . Las muestras al ser sensibles a la humedad fueron previamente secadas en un horno de vacío y se realizaron las medidas bajo flujo de argón.

6.2.1.3 Plasma de acoplamiento inductivo – Espectrofotómetro de Emisión Óptica (ICP-OES)

La espectroscopia de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) se utiliza para analizar la concentración de elementos a niveles muy bajos en una muestra. El ICP-OES usa un plasma de argón que se inyecta en una muestra líquida. La muestra se ioniza en el plasma y los iones emiten luz a diferentes longitudes de onda características que posteriormente se miden.

Las muestras fueron analizadas usando un sistema Horiba Ultima 2 (Jobin Yvon, Longjumeau, Francia) dispuesto con un muestreador automático AS500 y software Activanlyst (versión 5.4). Las condiciones de operación del ICP-OES fueron las siguientes: 1.0 kW de RP power, 13 L min^{-1} de flujo de plasma-gas, 0.2 L min^{-1} de flujo



de sheath-gas y 0.25 L min^{-1} de flujo de gas nebulizador. Las muestras fueron introducidas en la antorcha de plasma usando nebulizador y cámara ciclónica a un flujo de 0.87 mL min^{-1} . Las soluciones de calibración fueron preparadas usando estándares comerciales de Li y K (Scharlab, Barcelona, España) de concentración 1000 mg L^{-1} . Agua ultrapura fue usada para la preparación de las diluciones (Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) y ácido nítrico 69 % Ultratrace (Scharlab, Barcelona, España). La línea analítica más destacada para cada elemento fue seleccionada para las medidas (Li 670.784 nm ; K 769.896 nm). Las concentraciones de K y Li en las muestras fueron cuantificadas usando curvas de calibración con cuatro puntos de concentración comprendidos entre $0.1\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$.

6.2.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

La caracterización térmica fue llevada a cabo por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

6.2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una metodología analítica para caracterizar el proceso de descomposición de los materiales. Este análisis da un seguimiento de la pérdida de masa de una muestra sometida a un determinado programa de calentamiento.

Las medidas se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico TGA 209 F1 Libra (Netzsch) en un rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo una atmosfera inerte de argón.

6.2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que se emplea para observar las transiciones térmicas de un material, generalmente polímeros. Para poder observar estas transiciones, un equipo mide el calor extra que hay que suministrar a la muestra objetivo respecto a una muestra de referencia para que ambas se calienten a la misma velocidad.

Las transiciones térmicas que es capaz de detectar incluyen la temperatura de transición vítrea (T_g), fusión (T_m), cristalización, curado y cinética de curado y, además, el comienzo del proceso de oxidación. Asimismo, proporciona valores de capacidades caloríficas.

Las transiciones de los materiales se midieron en un DSC Q2000 de la empresa TA instruments. Para el análisis se realizaron dos barridos consecutivos a una velocidad de enfriamiento y calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en un rango de temperatura desde $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en cápsulas cerradas herméticamente de aluminio.

6.2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Se ha realizado la caracterización electroquímica de los electrolitos midiendo la conductividad iónica, el número de transferencia de los iones de litio, estabilidad electroquímica frente a la oxidación y estabilidad electroquímica del electrolito frente al electrodo de litio.



6.2.3.1 Conductividad iónica (σ)

La conductividad iónica puede ser calculada por la expresión observada en la Ecuación 2.

$$\sigma = \frac{l}{R_{elec} \cdot A} \quad (2)$$

Donde σ es la conductividad iónica, l el espesor del electrolito, A el área del electrolito y R_{elec} la resistencia eléctrica del electrolito. El espesor del electrolito y su área son parámetros conocidos por lo que para calcular la conductividad iónica es necesario conocer la resistencia del electrolito.

La resistencia es la oposición o dificultad al paso de la corriente eléctrica. La resistencia tiene unas propiedades de simplificación [40]:

- Sigue la ley de Ohm a todos los niveles de corriente y voltaje.
- El valor de la resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de corriente alterna y voltaje a través de la resistencia están en fase una con otra.

En medidas en corriente alterna se utiliza el concepto impedancia. La impedancia es la habilidad de un circuito de resistir el flujo o la corriente eléctrica, pero a diferencia de la resistencia, no está limitada con las propiedades de simplificación de la lista anterior.

El término impedancia se refiere a la resistencia a la corriente eléctrica de un elemento del circuito (resistencias, capacitores, inductores, etc.) que tiene dependencia de la frecuencia.

La impedancia es representada por un número complejo como se puede observar en la Ecuación 3.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (3)$$

$$Z_0 = \frac{E_0}{I_0} \quad (4)$$

Donde Z es la impedancia, E_0 el potencial eléctrico e I_0 la corriente eléctrica. Como se puede observar en la Ecuación 3, la expresión $Z(\omega)$ está compuesta por una parte imaginaria y una real. Si plasmamos en una gráfica la parte real en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y se consigue un gráfico Nyquist como el de la Figura 10 u 11.

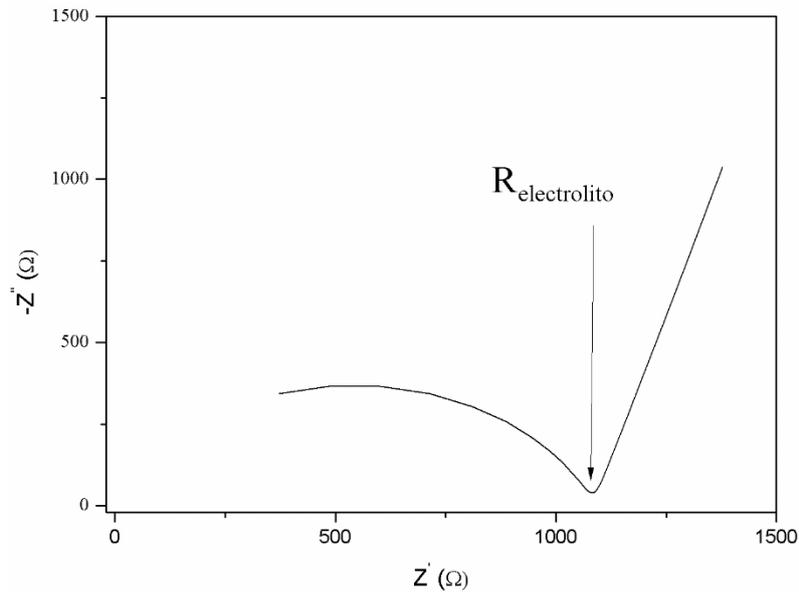


Figura 10. Ejemplo de un espectro de impedancia para una celda con configuración acero inoxidable|electrolito|acero inoxidable.

En el caso de la Figura 10 se trata de un espectro de impedancia para una celda que intercala un electrolito entre dos electrodos de acero inoxidable. El valor donde el eje Y se hace 0 proporciona el valor de la resistencia del electrolito.

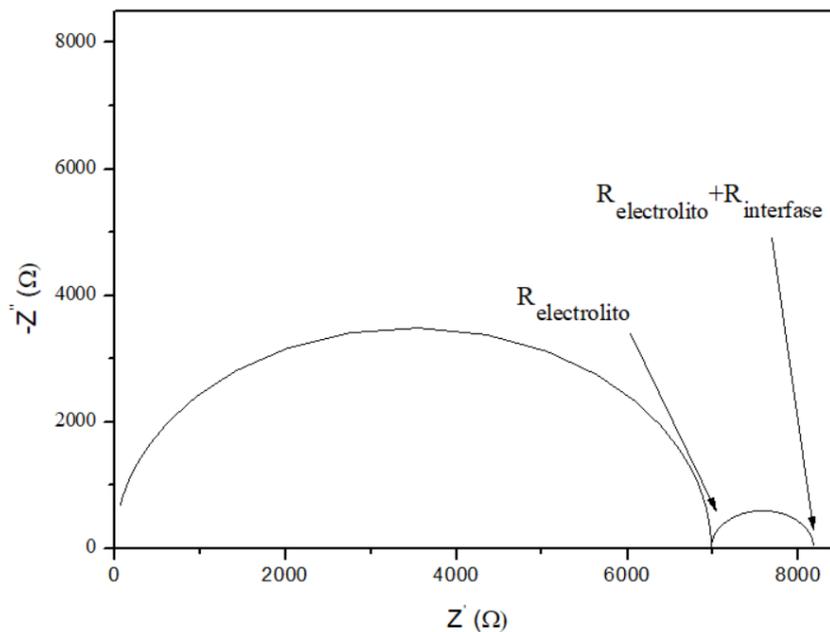


Figura 11. Ejemplo de un espectro de impedancia para una celda con configuración $\text{Li}^\circ|\text{electrolito}|\text{Li}^\circ$.

En la Figura 11 se puede observar un espectro de impedancia para una celda con configuración $\text{Li}^\circ|\text{electrolito}|\text{Li}^\circ$. En este caso, al haber electrodos de litio existe una resistencia del electrolito y otra de la resistencia entre la interfase del electrodo/electrolito.



Es por ello que se pueden observar dos semicírculos donde cada uno de ellos nos proporciona el valor de las resistencias.

De esta manera se puede conocer la resistencia del electrolito y regresando a la Ecuación 2 se puede calcular la conductividad iónica.

Para obtener estos espectros se ha utilizado el análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Esta técnica consiste en aplicar una pequeña potencia o corriente sinusoidal en un amplio rango de frecuencias y medir la respuesta de cada frecuencia aplicada. Para celdas que intercalan electrolito con electrodos de acero inoxidable y la intención es conocer la resistencia del electrolito al espectro obtenido se le ha ajustado el circuito equivalente $\frac{Q_{elec}}{R_{elec}} + Q_{pol}$. Por el contrario, para las celdas simétricas de litio, donde se quiere conocer la resistencia del electrolito y la interfase al espectro obtenido se le ha ajustado el circuito equivalente $\frac{Q_{elec}}{R_{elec}} + \frac{Q_{interfase}}{R_{interfase}}$.

La conductividad iónica se determinó mediante EIS con celdas tipo CR2032 montadas intercalando el electrolito polimérico entre dos electrodos de acero inoxidable en una caja de guantes bajo atmosfera inerte de argón. Las medidas fueron llevadas a cabo en un potenciostato VMP3 (Biologic) y la frecuencia osciló entre 10^{-1} y 10^6 Hz con una amplitud de señal de 10 mV. Para asegurar un buen contacto entre el electrolito y los electrodos, las celdas fueron calentadas a 100 °C durante 12 horas antes de la medida. Las conductividades iónicas se analizaron en un rango de temperatura desde 25 °C a 100 °C utilizando una cámara de temperatura Vötsch VT 7004 y dejando que las celdas alcanzaran el equilibrio térmico durante 1 hora antes de cada medida.

5.2.3.2 Número de transferencia de iones de litio (T_{Li^+})

El número de transferencia informa acerca de la contribución de una especie en particular cargada (en el caso de los electrolitos de litio, cationes de litio) presente en un electrolito al transporte de carga global a través de una celda.

Cuando se aplica una pequeña señal potenciostática a través de la celda los iones comienzan a moverse. Este efecto es causado por la fuerza de Coulomb. En el electrodo positivo se produce la oxidación del litio y en el negativo la reducción del catión de litio.

Gracias a estas reacciones los cationes de litio pueden moverse constantemente de un electrodo a otro. En otras palabras, proporcionan paso de la corriente de iones a través del electrolito.

Para determinar el T_{Li^+} se han estandarizado diferentes aproximaciones entre ellas el método propuesto por Bruce y Vincent [41] y Watanabe *et al.* [42].

El T_{Li^+} del electrolito se determinó combinando la medida de la impedancia de corriente alterna y un método de polarización de corriente continua utilizando una celda simétrica de $Li^{\circ}|SPE|Li^{\circ}$. Las celdas fueron calentadas en un horno Lan technics, modelo DHG, a 70 °C durante 6 horas antes de la medida para asegurar un buen contacto entre el electrolito y los electrodos. A continuación, se aplicó una tensión continua de 10 mV hasta que se obtuvo una corriente constante. Se registraron los espectros de impedancia de la celda en un rango de frecuencias desde 10^{-2} a 10^6 Hz con una oscilación del voltaje de 10 mV, antes y después de la polarización a corriente continua.



El valor de T_{Li^+} se calculó mediante las ecuaciones de Bruce y Vincent (Ecuación 5) y ecuación de Watanabe *et al.* (Ecuación 6).

$$T_{Li^+} = \frac{I_s R_b^S (\Delta V - I_0 R_i^0)}{I_0 R_b^0 (\Delta V - I_s R_i^S)} \quad (5)$$

$$T_{Li^+} = \frac{R_b}{\frac{\Delta V}{I_s} - R_i^S} \quad (6)$$

Donde I_0 e I_s son la corriente inicial y en estado estacionario respectivamente. R_b^0 y R_b^S son la resistencia inicial y final del electrolito respectivamente, R_i^0 y R_i^S la resistencia inicial y final de las capas interfaciales entre el electrodo de litio y electrolito y ΔV es el voltaje a corriente discontinua aplicado. Las dos ecuaciones son equivalentes, la única diferencia es que en la ecuación de Watanabe la corriente inicial se calcula a través de la ley de Ohm $I_0 = \Delta V / (R_b^0 + R_i^0)$, mientras que en la ecuación de Bruce/Vincent (BV) I_0 se obtiene experimentalmente de la cronoamperometría. El problema en este caso, es que I_0 depende de la frecuencia de registro de puntos en la cronoamperometría, siendo el valor de I_0 experimental normalmente más bajo que el valor calculado. Eso se traduce en valores más elevados de número de transporte con la ecuación de Bruce/Vincent. Aplicando una frecuencia de registro muy elevada en la fase inicial de la cronoamperometría, (0.1 p/s) los valores de T_{Li^+} con las dos ecuaciones se acercan.

6.2.3.3 Estabilidad electroquímica frente a la oxidación

La ventana de estabilidad electroquímica es un parámetro clave de los electrolitos. La estabilidad electroquímica es el rango de potencial en el que ninguno de los componentes del electrolito se degrada por oxidación o reducción. Esta estabilidad limita la capacidad de las baterías ya que muchas veces los voltajes de aplicación son altos, a menudo por encima de 4 V.

La estabilidad anódica frente a la oxidación de los electrolitos se determinó mediante voltametría de barrido lineal (LSV). En esta técnica electroquímica se ejercen potenciales cada vez mayores sobre la muestra y una muestra de referencia, lo que provoca la oxidación progresiva de los compuestos presentes en la muestra en función de su potencial de oxidación. La intensidad generada por estas oxidaciones proporciona información sobre la composición de la muestra respecto a los compuestos oxidables.

La medición se realizó en un potenciostato VMP3 (Biologic) utilizando una celda asimétrica $Li^0|SPE|acero\ inoxidable$ a 70 °C. El acero inoxidable se utilizó como electrodo de trabajo y el electrodo de litio como contraelectrodo y electrodo de referencia. Las mediciones LSV se realizaron entre la tensión de circuito abierto y 6.0 V frente a $Li^0|Li^+$ a una velocidad de barrido de 0.1 mV s⁻¹.

6.2.3.4 Estabilidad electroquímica del electrolito frente al electrodo de litio

Existen numerosos retos en relación al uso del ánodo de litio debido a su elevada reactividad y a la heterogeneidad del proceso de electrodeposición de litio metálico en el ánodo durante el proceso de carga. En primer lugar, el litio metálico puede reducir la mayoría de electrolitos provocando la degradación de las propiedades funcionales de los mismos. En segundo lugar, el recubrimiento desigual de litio en la superficie del ánodo a nivel microscópico da lugar a la formación y crecimiento de dendritas de litio. Durante



ciclos de ‘plating’ (deposición de litio) y ‘stripping’ (disolución de litio) el contacto de la interfase se puede deteriorar aumentando la impedancia del ciclado y formando dendritas de litio [43].

Para tratar de hacer un análisis de la estabilidad electroquímica se han hecho diferentes pruebas. Por un lado, se ha realizado un análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a celdas simétricas $\text{Li}^\circ|\text{SPE}|\text{Li}^\circ$ para medir la resistencia de los electrolitos e interfase y estudiar su estabilidad a lo largo del tiempo en condiciones estáticas. Las medidas fueron llevadas a cabo en un potenciostato VMP3 (Biologic) y la frecuencia osciló entre 10^{-1} y 10^6 Hz con una amplitud de señal de 10 mV y una temperatura de 70 °C utilizando una cámara de temperatura Vötsch VT 7004. Para asegurar un buen contacto electrodo/electrolito se mantuvieron las celdas a 70 °C durante 6 horas antes de la primera medida.

Por otro lado, se realizó un test de plating/stripping a corriente constante. Para esta prueba se utilizaron celdas simétricas $\text{Li}^\circ|\text{SPE}|\text{Li}^\circ$ que se mantuvieron a 70 °C durante 24 horas para asegurar la total aclimatación del electrolito y, después, se sometieron a ciclos galvanostáticos con una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} , siendo la duración de cada semi-ciclo de 2 horas. Las mediciones se realizaron en un Maccor battery tester.

Además, se realizó un test plating/stripping a diferentes corrientes de carga. Para ello se utilizaron celdas simétricas $\text{Li}^\circ|\text{SPE}|\text{Li}^\circ$ que se mantuvieron a 70 °C durante 24 horas para asegurar la total aclimatación del electrolito y, después, se sometieron a ciclos galvanostáticos con un rango de densidad de corriente desde 0.05 mA cm^{-2} a 0.5 mA cm^{-2} , siendo la duración de cada medio ciclo de 2 horas y manteniendo cada densidad de corriente 20 horas. Las mediciones se realizaron en un Neware battery tester.

6.3 SÍNTESIS DEL ELECTROLITO POLIMÉRICO MONOCONDUCTOR DE IONES DE LITIO

Uno de los objetivos principales de este trabajo es la síntesis de una nueva matriz polimérica para su uso como electrolito polimérico monoconductor de iones de litio. Con este fin, se han probado diferentes rutas de síntesis hasta lograr su optimización

La síntesis está dividida en diferentes pasos; síntesis del monómero de sal de potasio (potasio 4-nitrobenzenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida, KNTFSI), reacción de reducción de la sal de potasio (potasio 4-aminobencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida, KATFSI), primera litación del monómero para obtener el monómero de sal de litio (litio 4-aminobencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida, LiATFSI) y, por último, obtención del polímero de injerto PEaMi-g-LiPhTFSI (poli(etileno-*alt*-imida maléica)-g-litio bencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida), y copolímero de injerto PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI (poli(etileno-*alt*-imida maléica)-g-poli(óxido de propileno-*co*-óxido de etileno) litio bencenosulfonil(trifluorometanosulfonil)imida) y segunda litación. A continuación, se detallará cada paso de la síntesis. En el Anexo 1 puede verse el seguimiento realizado a cada paso por RMN e IR. En las Figura 12 y 13 se muestran las reacciones globales seguidas para la obtención del homopolímero y copolímero.

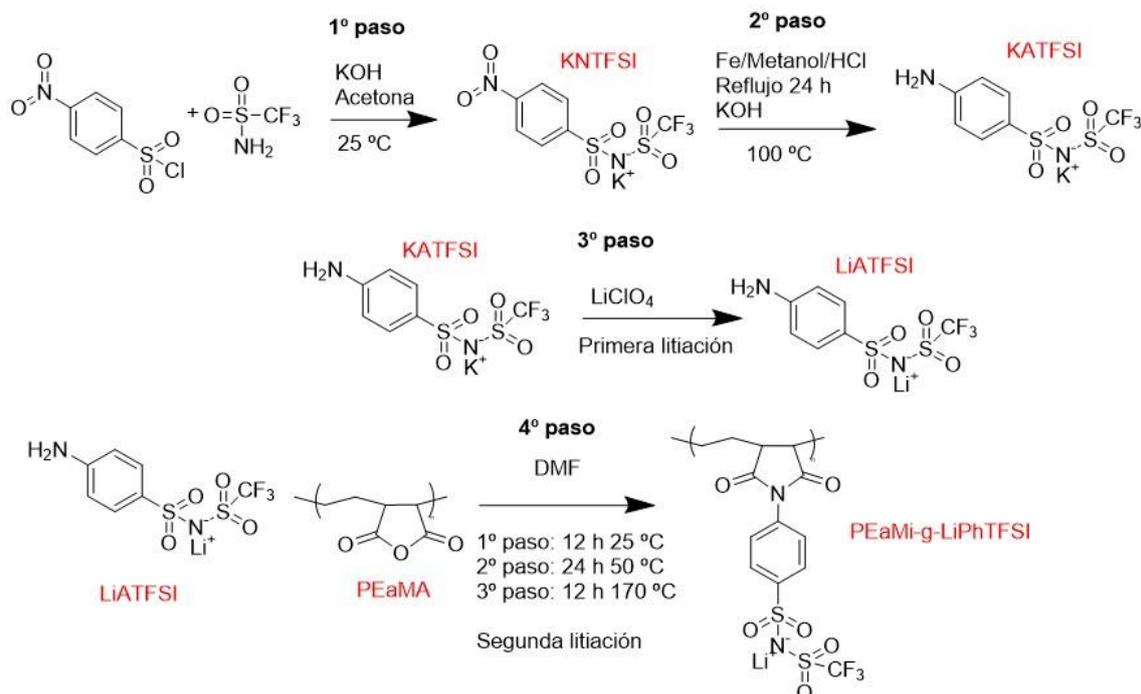


Figura 12. Ruta de síntesis del homopolímero PEaMi-*g*-LiPhTFSI.

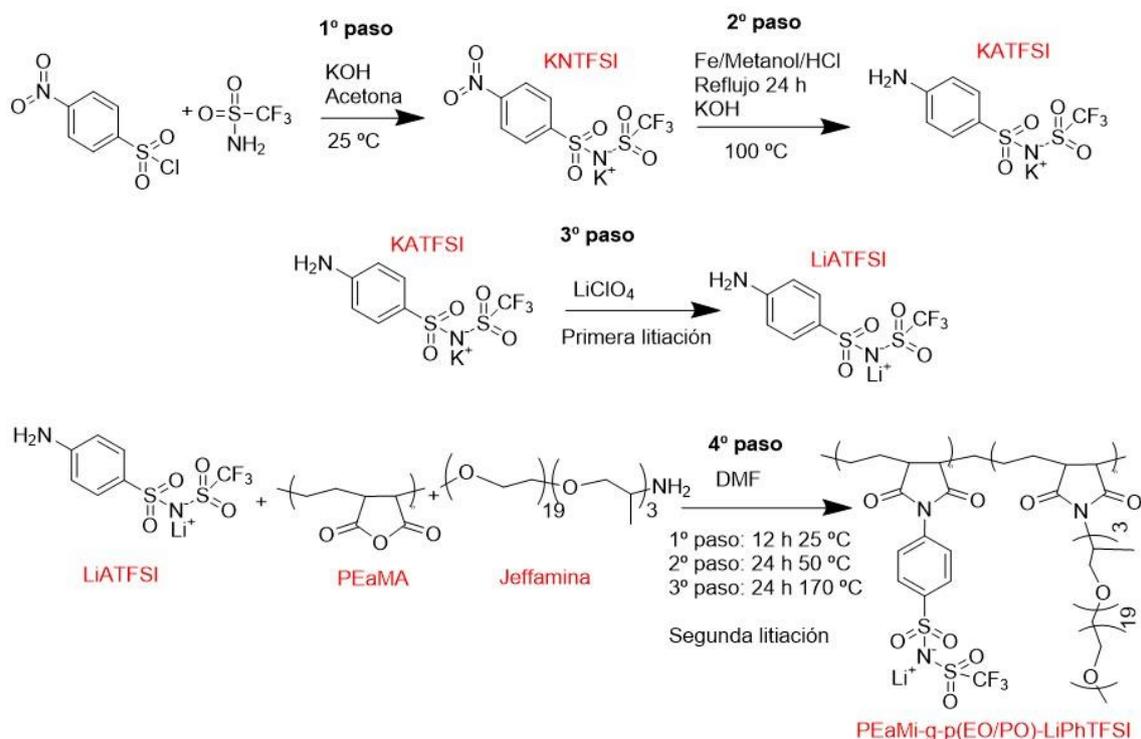


Figura 13. Ruta de síntesis del copolímero PEaMi-*g*-p(EO/PO)-LiPhTFSI.

6.3.1 SÍNTESIS DEL MONOMERO DE SAL DE POTASIO (KNTFSI)

Se han disuelto 7.83 g (52.5 mmol) de trifluorometanosulfonamida y 5.88 g (105 mmol) de hidróxido de potasio en 50 mL de acetona anhidra en un matraz redondo de dos



bocas de 250 mL bajo atmosfera inerte de argón. A su vez, se han disuelto 11.08 g (50 mmol) de cloruro de 4-nitrobenzenosulfonil en 50 mL de acetona anhidra en un matraz redondo de dos bocas de 100 mL bajo atmosfera inerte de argón. Se ha transferido esta segunda disolución en el matraz de la primera disolución. A continuación, se ha dejado la reacción en agitación durante un día. Una vez hecho esto, se ha filtrado la mezcla y se ha evaporado el disolvente en un rotavapor hasta conseguir un sólido blanco. Se ha recogido el sólido y se le ha añadido diclorometano para así disolver los precursores que no han reaccionado. Transcurridos 15 minutos se ha filtrado la mezcla, recogido el sólido y se ha vuelto a repetir este lavado tres veces mediante ultrasonidos. Por último, el sólido blanco obtenido se ha secado en vacío durante 12 horas (KNTSFI).

6.3.2 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE LA SAL DE POTASIO (KATSFI)

Es necesario introducir en el monómero un grupo amina que pueda reaccionar con los grupos anhídrido maleico del PEaMA. Para ello, se ha reducido el grupo nitro del monómero a un grupo amina.

Para comenzar, se han disuelto 5.96 g (16 mmol) de KNTFSI y 3.14 g de hierro en polvo en 50 mL de metanol en un matraz redondo de dos bocas de 250 mL bajo atmosfera inerte de argón. Se añadieron 4 mL de ácido clorhídrico concentrado por goteo mediante una pipeta. La reacción de reducción ha sido llevada a cabo bajo reflujo, a 100 °C y bajo atmosfera inerte de argón durante un día. Después, se ha bajado la temperatura de la disolución hasta 40 °C y, a continuación, se ha ajustado el pH a un valor de 9 añadiendo una disolución de hidróxido de potasio en metanol gota a gota. Una vez obtenido el pH deseado, se ha dejado la mezcla en agitación durante 12 horas a temperatura ambiente. La mezcla de color marrón obtenido se ha centrifugado (14500 rpm) dos veces y la disolución superior se ha evaporado en un rotavapor. El sólido obtenido se ha disuelto en 30 mL de acetona anhidra y se ha filtrado para así eliminar el exceso de hidróxido de potasio y cloruro de potasio (insolubles en acetona). La disolución obtenida se ha concentrado en un rotavapor hasta conseguir una textura aceitosa anaranjada. A continuación, la disolución concentrada ha sido vertida gota a gota en una gran cantidad de diclorometano para precipitar el producto. Este proceso de purificación se ha llevado a cabo 3 veces para asegurar la obtención del producto sin impurezas. Finalmente, el sólido de color naranja obtenido (KATFSI) se ha secado en un horno de vacío a 50 °C durante un día.

6.3.3 PRIMERA LITIACIÓN DEL MONÓMERO PARA OBTENER EL MONÓMERO DE SAL DE LITIO (LiATFSI)

En las primeras pruebas de la síntesis el intercambio de iones de potasio a litio se realizó una vez obtenido el producto final. Sin embargo, el tiempo necesario para el intercambio total de iones del polímero con solo esa litiación era excesivamente alto (3 días). Por lo que se decidió añadir este paso intermedio para litiar el polímero en dos pasos. Por ICP-OES se ha observado que un único paso de litiación no es suficiente al ser la concentración de potasio excesivamente alta como se puede observar en la Tabla 1.



Tabla 1. Concentración de litio y potasio tras el primer intercambio de iones de potasio a litio del monómero.

	Li (ppm)	K (ppm)
LiATFSI	19.59	3.02

Para este paso se han disuelto 6 g (17.52 mmol) de KATFSI en 30 mL de acetonitrilo en una caja de guantes de argón. A continuación, se han disuelto 1.86 g (17.52 mmol) de perclorato de litio disuelto en una pequeña cantidad de acetonitrilo. Esta última disolución ha sido añadida gota a gota a la primera para así precipitar KClO_4 y obtener la litiación de la sal. El producto ha sido filtrado para retirar el KClO_4 y la disolución ha sido concentrada mediante el rotavapor. Finalmente, el sólido naranja se ha secado durante 12 horas en un horno de vacío a 80 °C obteniendo LiATFSI.

6.3.4 SINTESIS DEL HOMOPOLÍMERO PEaMi-g-LiPhTFSI

Antes de realizar la copolimerización por injerto de PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI se ha sintetizado el homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI para optimizar la ruta y conocer el grado de injerto máximo del monómero LiATFSI en el homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI.

Primero, se ha estudiado el uso de un catalizador para mejorar el grado de injerto del polímero. Se han realizado dos pruebas, una con el catalizador isoquinolina y otra sin él.

2.50 g (7.30 mmol) de KATFSI disuelto en 10 mL de DMF anhidro han sido añadidos a una disolución de 0.874 g PEaMA en 35 mL de DMF anhidro en un matraz redondo de dos bocas de 250 mL. Además, se han añadido 20 mL de DMF anhidro más para recuperar todo el KATFSI restante. En el caso de la prueba con el catalizador, se han añadido también 2 mL de isoquinolina. La reacción se ha mantenido bajo agitación, en atmosfera inerte de argón y reflujo durante 2 horas a temperatura ambiente, 24 horas a 50 °C y, finalmente, 12 horas a 170 °C. A continuación, se ha dejado enfriar a temperatura ambiente la disolución y se ha concentrado en el rotavapor. La disolución concentrada se ha vertido gota a gota en una gran cantidad de acetato de etilo para así precipitar el producto y, después, se ha filtrado el sólido. Este proceso de lavado se ha realizado tres veces, dejando el último de ellos en agitación durante 12 horas. Posteriormente, se ha purificado el sólido por diálisis de agua para eliminar todas las impurezas que pueda haber. Finalmente, se ha liofilizado durante tres días y secado en un horno de vacío durante 12 horas a 50 °C para eliminar completamente restos de disolvente de la muestra y obtener PEaMi-g-KPhTFSI.

Se ha observado por RMN (Anexo 1.C) que las estructuras químicas obtenidas son muy parecidas y el grado de injerto es casi igual. Por este motivo y, con el objetivo de abaratar costes y reducir el tiempo de síntesis, se ha decidido prescindir del uso de isoquinolina.



A continuación, se han llevado a cabo dos procesos para el intercambio del ion de potasio a litio del PEaMi-g-KPhTFSI y así definir la ruta óptima para la segunda litiación del polímero. En el primero, se han disuelto 0.57 g de PEaMi-g-KPhTFSI en 150 mL de agua destilada. A continuación, se le ha realizado diálisis primero en una disolución de 0.5 M de hidróxido de litio, y posteriormente, en agua, durante tres y un día para ejecutar el intercambio de iones de potasio a iones de litio y eliminar subproductos respectivamente. Finalmente, se ha liofilizado durante tres días y secado en un horno de vacío durante 12 horas para eliminar completamente impurezas de la muestra y obtener PEaMi-g-LiPhTFSI.

Por otro lado, en el otro proceso se han disuelto 0.57 g de PEaMi-g-KPhTFSI en agua destilada seguido por una adición de ácido clorhídrico hasta conseguir que precipite un sólido blanco. A continuación, se ha recogido el sólido por centrifugación. Se ha repetido este proceso tres veces para tratar de conseguir el intercambio completo de iones de potasio por protones. El producto obtenido ha sido secado en un horno de vacío durante tres días a 100 °C para así eliminar el ácido clorhídrico residual. Transcurrido este tiempo, se ha disuelto el sólido blanquinegro en agua destilada y se le ha realizado diálisis durante tres días en una disolución de 0.5 M de hidróxido de litio y otro día más en agua con la finalidad de, primero, hacer el intercambio de iones de potasio a iones de litio y, segundo, eliminar los reactivos que no han reaccionado. Finalmente, se ha liofilizado durante tres días y secado en un horno de vacío durante 12 horas a 50 °C para eliminar posibles trazas de disolvente y secar completamente la muestra y obtener PEaMi-g-KPhTFSI.

Por RMN se ha observado (Anexo 1.D) que las estructuras químicas obtenidas son muy parejas por lo que se ha decidido llevar a cabo el primer proceso de litiación explicado dada su mayor sencillez.

Una vez definida la ruta final se ha llevado a cabo la polimerización por injerto del PEaMi-g-LiPhTFSI para conocer el grado máximo de injerto que puede ser obtenido.

6.3.5 SINTESIS DEL COPOLIMERO PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI

Una vez conocido el grado de injerto máximo (calculado por el espectro RMN del homopolímero que se comentará en el apartado de análisis de resultados) se ha procedido a realizar la síntesis del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI. El objetivo es que el copolímero tenga el mayor número de grupos aniónicos por lo que se ha decidido hacer la síntesis del copolímero con una fracción molar de Jeffamina/LiATFSI 30/70.

Para ello, se han disuelto 4.1 g (32.54 mmol) de PEaMA en 50 mL de DMF en un matraz redondo de dos bocas de 500 mL. Al mismo tiempo, se han disuelto 7.8 g (22.78 mmol) de LiATFSI en 50 mL de DMF en un matraz redondo de 100 mL. Esta segunda disolución se ha añadido gota a gota al primer matraz y se ha mantenido la reacción bajo agitación, a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte de argón durante 4 horas. A continuación, se le han añadido 11.22 g (9.76 mmol) de Jeffamina M-1000 a la reacción. La Jeffamina M-1000 ha sido previamente secada a 50 °C en una línea de Schlenk durante 12 horas y se ha disuelto en DMF. Poca cantidad de disolvente en la reacción acarrearía enmarañamiento de las cadenas poliméricas de Jeffamina[®] y, en consecuencia, malas propiedades, por ello se ha añadido DMF hasta conseguir una concentración de 0.06 M respecto a la Jeffamina[®]. La reacción se ha mantenido en agitación, bajo atmosfera inerte de argón y a temperatura ambiente durante 24 horas, a 50 °C durante 24 horas y a 170 °C

durante 30 horas. A continuación, se ha dejado enfriar a temperatura ambiente la disolución y se ha concentrado en el rotavapor. La disolución concentrada se ha vertido gota a gota en una gran cantidad de acetato de etilo para así precipitar el producto y, después, se ha filtrado el sólido. Este proceso de lavado se ha realizado tres veces, dejando el último de ellos en agitación durante 12 horas. El sólido resultante ha sido secado a 50 °C en un horno de vacío durante 12 horas. Como se ha mencionado anteriormente, para conseguir una litiación completa se le ha realizado diálisis en una disolución de hidróxido de litio con una concentración de 0.5 M durante un día. Posteriormente, se ha llevado a cabo una diálisis en agua durante otro día para tratar de eliminar todas las impurezas que pueda haber en la muestra. Finalmente, se ha liofilizado durante tres días y secado en un horno de vacío durante 12 horas a 50 °C para eliminar posibles trazas de disolvente y secar completamente la muestra y obtener PEO/PO-LiPhTFSI.

6.4 PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS

Todos los electrolitos se prepararon por el método de casteado de disolvente. En un primer intento se preparó la membrana de electrolito únicamente utilizando como matriz polimérica el polímero sintetizado pero el resultante era considerablemente rígido y frágil.

Como alternativa se han preparado las membranas con una matriz polimérica basada en PEO, para tratar de mejorar las propiedades mecánicas de la membrana, y plastificadas con PEGDME, con el fin de aumentar la conductividad iónica de los electrolitos.

Para obtener las membranas, primero, se disolvió una cantidad específica de PEO y PEGDME en ACN y el polímero sintetizado en metanol en diferentes viales, todo ello dentro de una caja de guantes de argón. Se mantuvieron en agitación durante aproximadamente 24 horas. Una vez disueltos, se añadió la disolución del polímero sintetizado gota a gotas sobre la disolución de PEO y PEGDME. A continuación, se vertió la disolución en un recipiente de teflón y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente dentro de una caja con argón durante dos días. Finalmente, se secó la membrana a 50 °C en un horno de vacío durante 12 horas. En la Figura 14 se puede observar esquemáticamente el proceso.

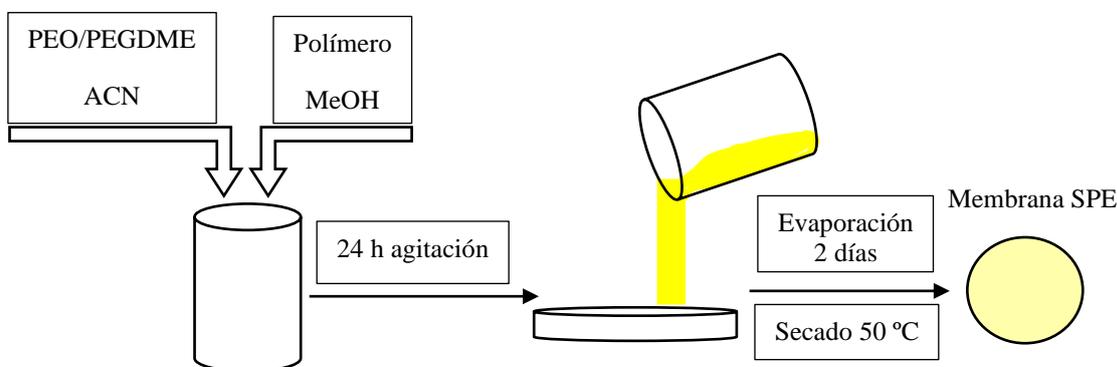


Figura 14. Esquema de proceso de casteado de disolvente.

Las membranas obtenidas presentaban propiedades mecánicas óptimas: fáciles de manejar, nada pegajosas, moldeables y buena ductilidad. Además, no había una gran diferencia entre todas las muestras preparadas. En la Figura 15 se puede observar un ejemplo de una de estas.

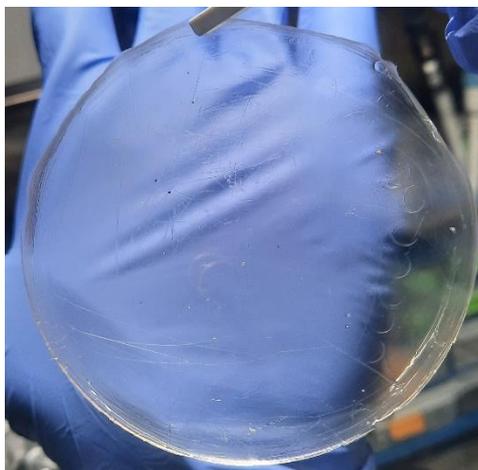


Figura 15. Ejemplo de una membrana PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI con PEO/PEGDME.

Con el objetivo de comparar el comportamiento del polímero se han preparado cuatro electrolitos. Dos con el copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI y dos con el homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI con dos fracciones másicas PEO/PEGDME 30/70 y 40/60, todos ellos con una fracción molar de las unidades de óxido de etileno/Li⁺ (EO/Li) 20/1. De esta manera se podrá comparar, por un lado, el comportamiento del copolímero frente al homopolímero y, por otro lado, la diferencia entre dos ratios molares de PEO/PEGDME. En la Tabla 2 se recoge un resumen de todo ello, además de la concentración de litio por gramo de electrolito teórico y experimental (el dato experimental ha sido obtenido por ICP-OES).

Tabla 2. Resumen de los electrolitos preparados mediante castaado de disolvente.

Polímero	EO/Li	Polímero/PEO/PEGDME	C_{Li^+} Teórica (mol/g)	C_{Li^+} Experimental (mol/g)	Acrónimo
PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI	20/1	58.8/30/70	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$	C3070
PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI	20/1	58.8/40/60	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$	C4060
PEaMi-g-LiPhTFSI	20/1	32.2/30/70	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	H3070
PEaMi-g-LiPhTFSI	20/1	32.3/40/60	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	H4060

6.5 MONTAJE DE CELDAS

Todas las medidas electroquímicas realizadas en este trabajo se llevaron a cabo en celdas tipo botón CR2032. Dependiendo de la medida a realizar se utilizó una configuración de celda u otra como se ha explicado en el apartado de técnicas y equipos de caracterización. En general, las tres configuraciones son: acero inoxidable|SPE|acero inoxidable, asimétrica de litio Li° |SPE|acero inoxidable y simétrica de litio Li° |SPE| Li° . En la Figura 16 se recoge el esquema de las celdas antes de ser montadas.

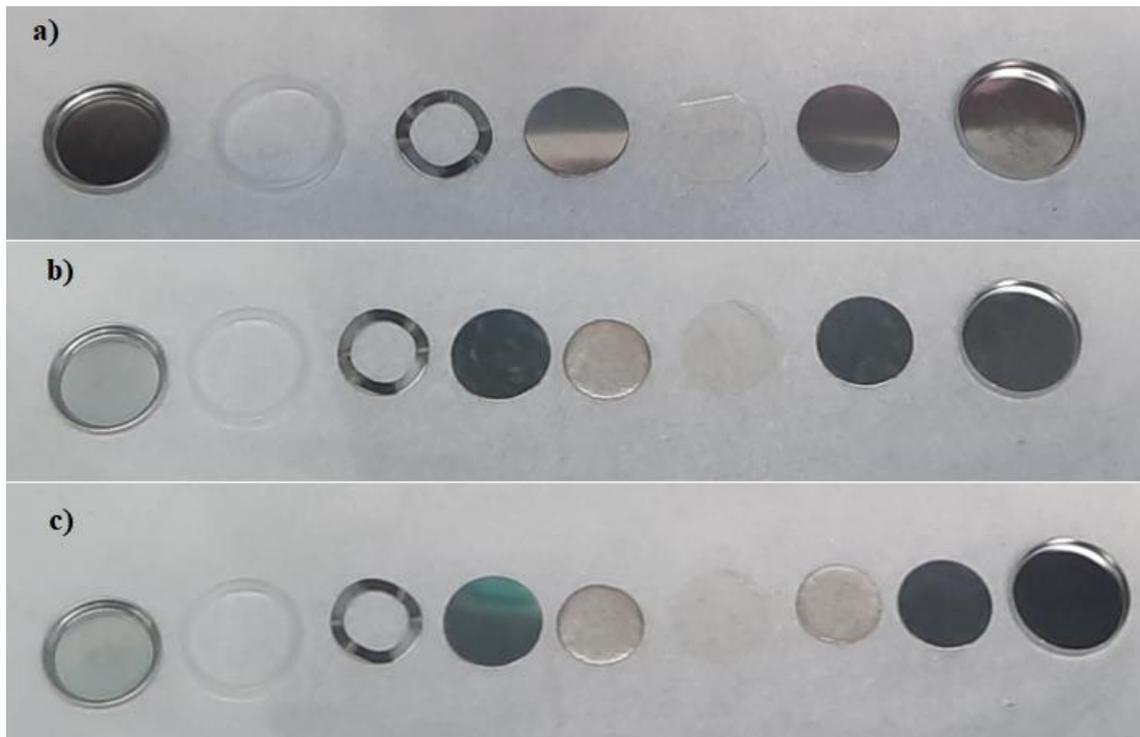


Figura 16. Configuración esquemática de las celdas a) acero inoxidable|SPE|acero inoxidable, b) asimétrica de litio Li° |SPE|acero inoxidable y c) simétrica de litio Li° |SPE| Li° .

7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este apartado se muestra la caracterización realizada a los polímeros y electrolitos. Primero, se muestra la caracterización química de los polímeros para confirmar que las estructuras químicas obtenidas son las deseadas. Para conocer con más exactitud el comportamiento de los polímeros y electrolitos se han caracterizado en diferentes ámbitos. En este apartado se hará un análisis detallado de los resultados obtenidos mediante la caracterización térmica y electroquímica.

7.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química proporciona información acerca de la estructura química de los productos obtenidos. Para ello en este subapartado se muestran los espectros RMN y FTIR más relevantes. El resto de los espectros obtenidos para los distintos productos de la ruta de síntesis pueden ser encontrados en el Anexo 1.

7.1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

El espectro de la Figura 17 muestra el RMN obtenido para el homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI. Los picos 'd' y 'c' situados a 7.83 y 7.58 ppm corresponden al anillo aromático de la sal de litio. Los anchos picos 'a' y 'b' situados a 1.53 y 2.48 ppm corresponden a los protones del PEaMA. El área integrada es de 2.58 a 1, algo desviado del valor teórico 1.5 a 1. Este desvío ocurre probablemente porque el anillo aromático de la sal impide el correcto injerto de la sal al PEaMA. Mediante estos valores de integración puede calcularse que el grado de injerto es de un 76%. A pesar de esto, se puede concluir que la síntesis del PEaMi-g-LiPhTFSI se ha realizado con éxito.

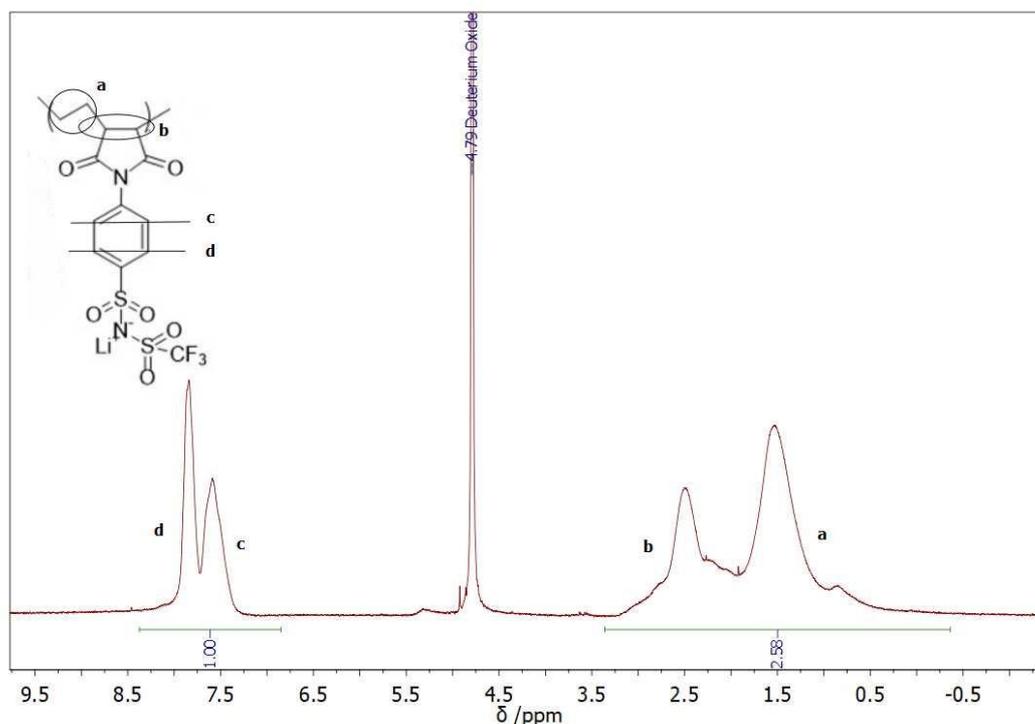


Figura 17. Espectro ^1H RMN del homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI.

El copolímero obtenido se ha caracterizado mediante RMN para confirmar que la estructura química es la deseada. En las Figura 18 se puede observar el espectro obtenido.

Como ocurría con el homopolímero los picos ‘d’, ‘c’, ‘b’ y ‘a’ situados a 7.87, 7.68, 2.52 y 1.53 ppm respectivamente corresponden al PEaMi-g-LiPhTFSI, los dos primeros picos corresponden al anillo aromático y los otros dos a la cadena polimérica principal PEaMA. Además, los picos ‘e+g’, ‘f’ y ‘h+j’ situados a 3.70, 3.38 y 1.15 ppm respectivamente corresponden al PEaMi-g-p(EO/PO). Los picos correspondientes a la Jeffamina[®] son más intensos que los del LiATFSI ya que el peso molecular del primero es mucho mayor al segundo a pesar de que fracción molar de la muestra sea 30/70 Jeffamina/LiATFSI.

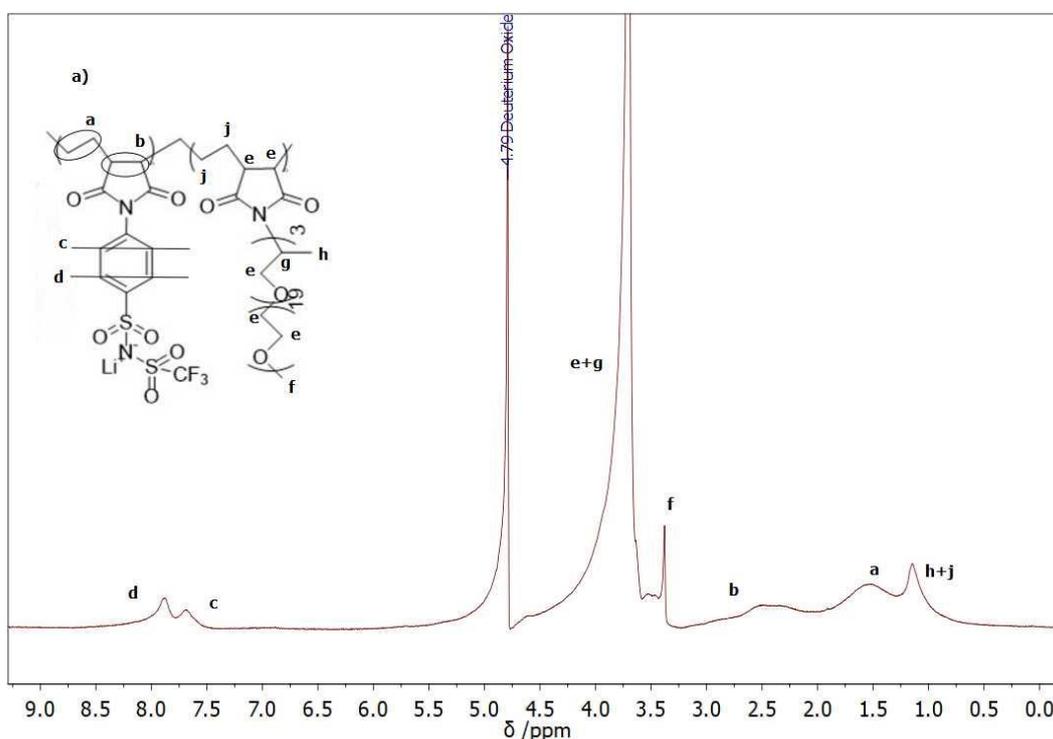


Figura 18. Espectro ¹H RMN del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI

7.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

En la Figura 19 se observa el espectro FTIR del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI en el que aparecen los picos típicos de los enlaces químicos presentes en el polímero. Por un lado, las unidades PO y EO de la Jeffamina dan bandas relativamente fuertes. Los enlaces C-H_x se detectan en el espectro como: vibraciones de tensión a 2800-3050 cm⁻¹; tijeeteo del C-H₂ a 1450 cm⁻¹, aleteo a 1350 cm⁻¹, torsión a 1250 cm⁻¹ y balanceo a 950 cm⁻¹. El pico intenso a 1100 cm⁻¹ es el resultado de la superposición de la vibración de tensión de las cadenas C-O-C, flexión del C-H₂ y, además, de la vibración de tensión del S=O de las cadenas del LiATFSI que se explicará a continuación. Por último, la señal a 1700 cm⁻¹ corresponde a la vibración de torsión del carbonilo (C=O) del PEaMA. Por otro lado, en el caso del LiATFSI, no se observan los picos de las cadenas del carbonilo unido al LiATFSI probablemente superpuestos con los de la Jeffamina. A

1502 y 1182 cm^{-1} se observan los picos correspondientes al grupo $-\text{CF}_3$, a 1399 y 1327 cm^{-1} vibración de tensión asimétrica y a 1100 y 1051 cm^{-1} de tensión simétrica de las cadenas $\text{S}=\text{O}$. La ausencia de picos relacionados con los grupos $-\text{NH}$ y $-\text{OH}$ demuestra la correcta reacción entre el PEaMA y la Jeffamina y LiATFSI. Es preciso señalar que el pico situado a 1589 cm^{-1} corresponde a los grupos carboxílicos formados en el PEaMA durante la litación del polímero y las cadenas del PEaMA que ya estaban hidrolizadas previo a su uso.

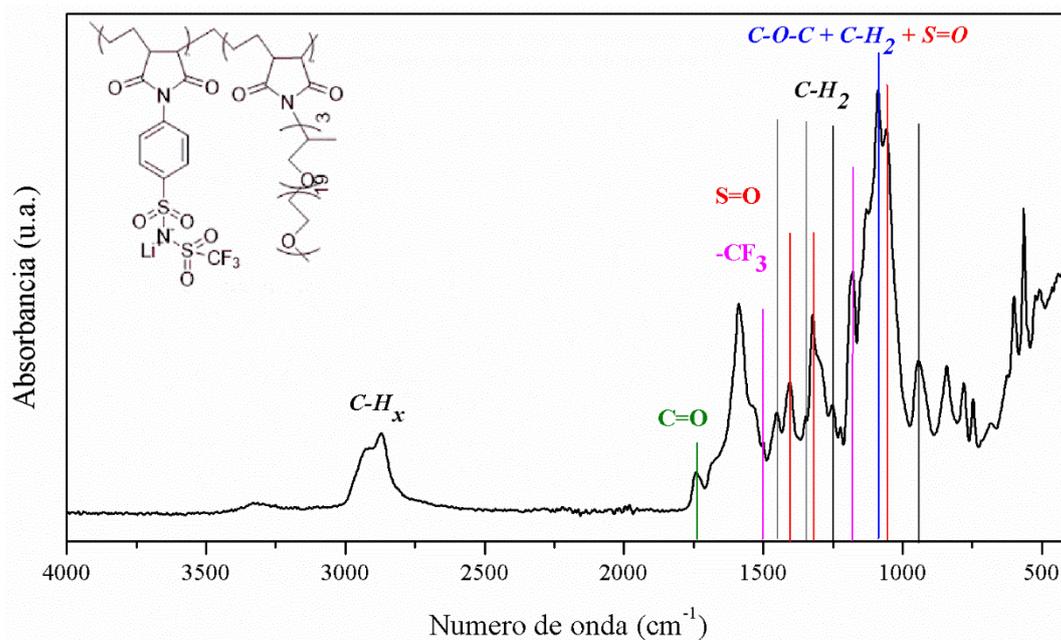


Figura 19. Espectro FTIR del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI

7.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

El estudio de las propiedades térmicas ya sean las fases de transición o la estabilidad térmica son parámetros muy importantes a la hora de elegir el electrolito más adecuado. Por un lado, las fases de transición están asociadas con la conductividad iónica y, por otro, la estabilidad térmica da información acerca del rango de aplicación del electrolito.

7.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El seguimiento de las pérdidas de masa con la temperatura proporciona información acerca de la estabilidad térmica del material. En este subapartado se proporcionarán las curvas de degradación del homopolímero, copolímero y los electrolitos.

Las Figura 20 muestra el análisis termogravimétrico de las distintas muestras. Además, en la Tabla 3 se recogen los onset del primer pico de degradación. A diferencia del resto de muestras medidas, en la muestra con el homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI se observa una gran pérdida de masa de entorno al 10% a temperaturas inferiores a 100°C. Esta degradación se le atribuye a que, aunque la muestra esté seca, al estar en contacto con el aire antes de hacer la medida la muestra absorbe humedad con mucha facilidad por

los grupos iónicos que lo contienen. Este efecto ocurre en el homopolímero, pero no con tanta fuerza en el copolímero al ser el primero mucho más higroscópico, debido a la mayor concentración de grupos iónicos. La temperatura que se muestra en la Tabla 3 es sin tener en cuenta esta primera degradación.

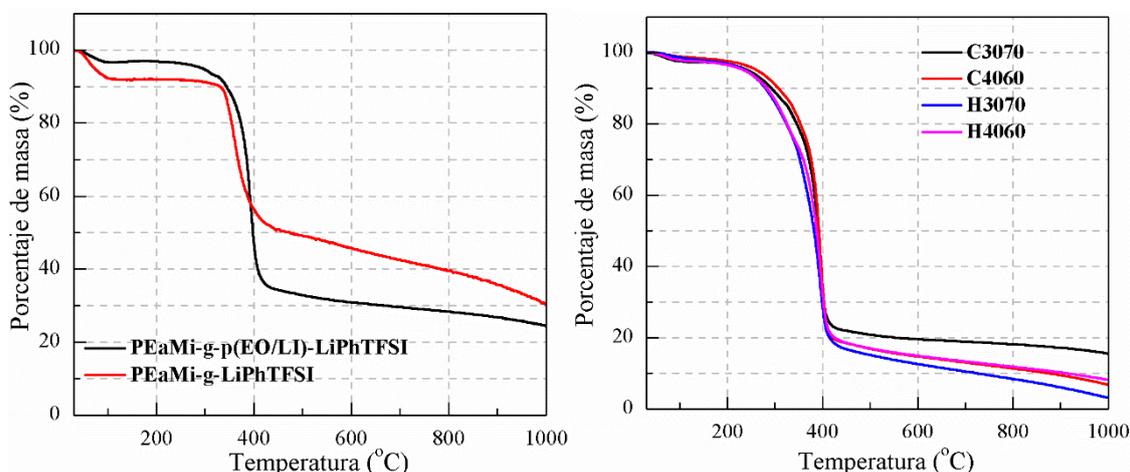


Figura 20. Análisis termogravimétrico de los polímeros y electrolitos preparados desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

Tabla 3. Temperatura onset de la primera curva de degradación obtenida por TGA de los polímeros y electrolitos preparados.

Muestra	Onset del primer pico de degradación (°C)
PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI	242
PEaMi-g-LiPhTFSI	322*
C3070	200
C4060	206
H3070	207
H4060	203

*Debido a la absorción de humedad de la muestra se ha tomado como primer pico la segunda curva de degradación

Tanto los polímeros como los electrolitos presentan una alta estabilidad térmica hasta, mínimo, 200 °C antes de la primera pérdida de masa atribuida al PEGDME. La pérdida de masa más intensa situada entre 300-400 °C corresponde a la degradación de las unidades EO y PO de la Jeffamina®, PEO y PEGDME. Los polímeros sintetizados en este trabajo son más estables que electrolitos preparados ya que no contienen PEGDME.

Además, no se observa gran cambio en la estabilidad térmica entre las composiciones 40/60 y 30/70. Se puede concluir que los electrolitos denotan una gran estabilidad térmica incluso a altas temperaturas.

7.2.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El DSC proporciona información de las fases de transición de los polímeros las cuales están asociadas con la conductividad iónica del electrolito. La Figura 21 compara los termogramas de DSC obtenidas para los polímeros y electrolitos preparados.

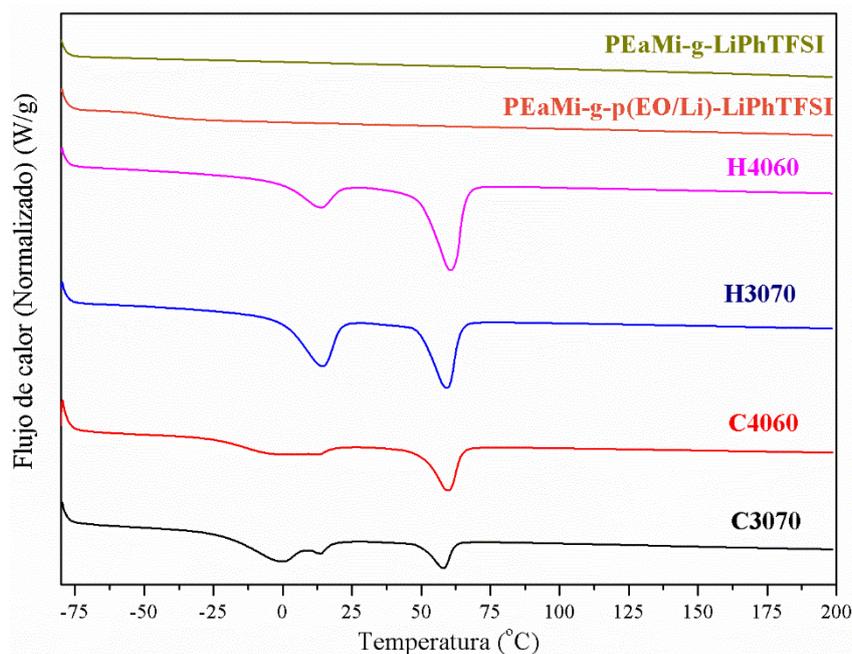


Figura 21. Termogramas de DSC para los electrolitos preparados.

Por un lado, es de mencionar que tanto el polímero como el copolímero no presentan ningún pico correspondiente a la temperatura de fusión ni a la temperatura de cristalización en el rango de temperaturas de estudio.

Por otro lado, cabe destacar la aparición en los electrolitos que contienen el homopolímero dos picos correspondientes a la temperatura de fusión del PEGDME y PEO. El pico situado a ~ 13 °C corresponde a la temperatura de fusión del PEGDME y, por el contrario, el situado a ~ 59 °C del PEO. En cuanto a los electrolitos con el copolímero se pueden apreciar los dos picos anteriores y, además, el pico correspondiente a la temperatura de fusión de la Jeffamina[®] aproximadamente a -1 °C. Como se puede observar en todas las muestras se obtiene un electrolito con una matriz polimérica semicristalina asociada a las cadenas EO del PEO, PEGDME y Jeffamina[®].

La Tabla 4 resume las transiciones térmicas obtenidas para las distintas matrices. Solamente es visible la temperatura de transición vítrea para el copolímero con un valor de -51 °C. Además, es destacable que el valor de la entalpía de fusión del PEGDME baja a valores inferiores en las muestras del copolímero (4.3 y 6.1 J g^{-1} para las composiciones 40/60 y 30/70 respectivamente) respecto a las del homopolímero (15.8 y 30.7 J g^{-1} para las composiciones 40/60 y 30/70 respectivamente). Esto indica que la presencia de las

cadena de Jeffamina[®] plastifican las cadenas EO del PEGDME dificultando la cristalización y disminuyendo la entalpia de fusión del PEGDME.

Asimismo, ocurre un fenómeno parecido en la entalpia de fusión del PEO donde el valor de la entalpia de fusión baja considerablemente en el copolímero (20.9 y 9.9 J g⁻¹ para las composiciones 40/60 y 30/70 respectivamente) respecto a las muestras con el homopolímero (42.5 y 30.2 J g⁻¹ para las composiciones 40/60 y 30/70 respectivamente) originado, como se ha explicado anteriormente, por la presencia de las cadenas de Jeffamina[®] que plastifican la matriz polimérica.

Por último, comentar que, como es lógico, las muestras con mayor fracción de PEGDME presentan un valor de la entalpía de fusión mayor a las muestras con menos fracción. Ocurre también lo mismo con la fracción de PEO.

Tabla 4. Resumen de los datos sobre las fases de transición térmica de los polímeros y electrolitos preparados.

Muestra	T _g (°C)	T _{mJeffamina} (°C)	ΔH _{mJeffamina} (J g ⁻¹)	T _{mPEGDME} (°C)	ΔH _{mPEGDME} (J g ⁻¹)	T _{mPEO} (°C)	ΔH _{mPEO} (J g ⁻¹)
PEaMi-g- p(EO/Li)- LiPhTFSI	-51	-	-	-	-	-	-
PEaMi-g- LiPhTFSI	-	-	-	-	-	-	-
C3070	-	-0.4	24.5	13.7	6.1	58.3	9.9
C4060	-	-1.7	14.5	13.6	4.3	59.8	20.9
H3070	-	-	-	14.1	30.7	59.2	30.2
H4060	-	-	-	13.2	15.8	60.7	42.5

7.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica es crucial a la hora de conocer el comportamiento de los electrolitos en una batería.

7.3.1 CONDUCTIVIDAD IÓNICA (σ)

La conductividad iónica es uno de los parámetros más importantes ya que da información acerca de la facilidad de los iones para su transporte y asegurar una correcta



carga/descarga de la celda. La Figura 22 muestra la conductividad iónica de los electrolitos preparados y la Tabla 5 las conductividades iónicas a 25 y 70 °C.

Primero, se puede confirmar que a altas temperaturas (> 60°C) no hay una gran diferencia en la conductividad iónica de los electrolitos. Se da un cambio en la tendencia descendente entre 50-60 °C que coincide con el punto de fusión del PEO.

Los electrolitos que contienen el homopolímero presentan una disminución de la conductividad más brusca que los copolímeros en estas temperaturas. Esto se debe a que, como se ha comentado en los resultados del DSC donde el valor de la de la entalpía de fusión del PEO disminuía con el copolímero, la Jeffamina[®] ayuda a la plastificación de la matriz semicristalina. La conductividad iónica se da casi en su totalidad en la parte amorfa del polímero por lo que una fracción semicristalina grande dificultaría el transporte de los iones. Es por ello que la conductividad iónica es mayor en las muestras con Jeffamina[®] ya que la fracción semicristalina es menor en comparación a las muestras sin Jeffamina[®].

A 70 °C la muestra H3070 muestra la conductividad más elevada, con $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Como se ha mostrado anteriormente el homopolímero tiene mayor concentración de cationes de litio que el copolímero. A esta temperatura el polímero es capaz de coordinar correctamente estos cationes y es por eso que la conductividad más alta está presente en el homopolímero. Además, el PEGDME, que es un excelente coordinador de cationes de litio, es más notorio en el homopolímero que en el copolímero al no haber presencia de Jeffamina[®] por lo que su aportación a la conductividad iónica está más presente en el homopolímero. Por lo que, la mayor conductividad iónica del H3070 frente al H4060 se le atribuye a la mayor fracción de PEGDME.

A temperatura ambiente los electrolitos con el copolímero presentan una conductividad iónica mayor y esto se debe a que, como se ha comentado antes, las cadenas de la Jeffamina[®] mejoran la miscibilidad y plastifican las cadenas EO del PEO y PEGDME. Por último, el electrolito con mejor conductividad a temperatura ambiente es el copolímero con la matriz polimérica PEO/PEGDME 40/60 ($T = 25 \text{ °C}$, $\sigma = 4.3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$).

Tabla 5. Conductividades iónicas de los electrolitos preparados a 25 y 70 °C.

Electrolito	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ (S cm ⁻¹)/ (error estándar)	$\sigma_{70^\circ\text{C}}$ (S cm ⁻¹)/ (error estándar)
C3070	$3.4 \cdot 10^{-7}$ / ($5 \cdot 10^{-8}$)	$4.6 \cdot 10^{-6}$ / ($7 \cdot 10^{-7}$)
C4060	$4.3 \cdot 10^{-7}$ / (0)	$4.8 \cdot 10^{-6}$ / (0)
H3070	$2.0 \cdot 10^{-7}$ / ($5 \cdot 10^{-8}$)	$6.0 \cdot 10^{-6}$ / ($7 \cdot 10^{-7}$)
H4060	$1.4 \cdot 10^{-7}$ / ($3 \cdot 10^{-8}$)	$3.6 \cdot 10^{-6}$ / ($6 \cdot 10^{-7}$)

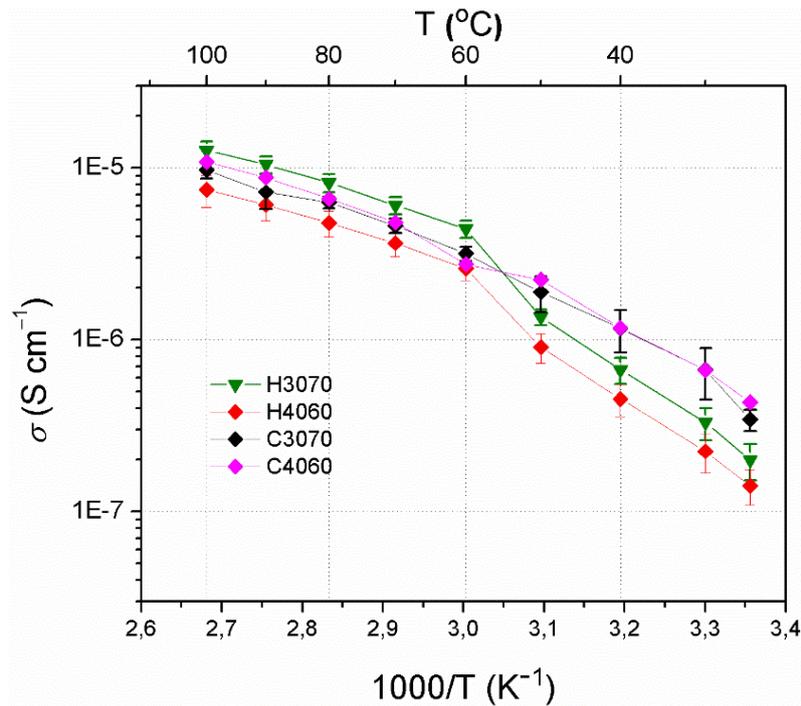


Figura 22. Conductividad iónica de los electrolitos preparados.

7.3.2 NÚMERO DE TRANSFERENCIA DE IONES DE LITIO (T_{Li^+})

El T_{Li^+} informa acerca de la contribución de los cationes de litio presente en el electrolito al transporte de carga global a través de la celda. En este caso al estar utilizando un SLIC-SPE y, por lo tanto, tener el anión inmovilizado el único transporte de iones debería ser el de los cationes de litio y en consecuencia el T_{Li^+} debería presentar un valor cerca del 1.

La Tabla 6 muestra los valores del T_{Li^+} obtenidos por las ecuaciones de Bruce/Vincent y Watanabe. Como ejemplo, la Figura 23 presenta el espectro EIS y el perfil de polarización de una celda $Li^o|H4060|Li^o$.

Todos los electrolitos presentan valores parecidos muy cercanos a la unidad. Esto demuestra que el anión ha quedado inmovilizado a la columna polimérica y que prácticamente solo los cationes de litio aportan en el transporte de iones. Los valores de T_{Li^+} por Bruce y Vincent y Watanabe *et al.* son muy parecidos, aun, como era de esperar, los valores calculados por Watanabe *et al.* son ligeramente más bajos. Además, estos valores están lejos de los electrolitos conductores de litio duales que presentan un T_{Li^+} de 0.2-0.3.

Tabla 6. Valores T_{Li^+} mediante las ecuaciones de Bruce y Vincent y Watanabe de los electrolitos obtenidos.

Muestras	T_{Li^+} (Bruce y Vincent)/ (error estándar)	T_{Li^+} (Watanabe <i>et al.</i>)/ (error estándar)
C3070	0.92/ (0.03)	0.82/ (0.09)
C4060	0.92/ (0.02)	0.79/ (0.03)
H3070	0.93/ (0.03)	0.89/ (0.07)
H4060	0.90/ (0.03)	0.86/ (0.10)

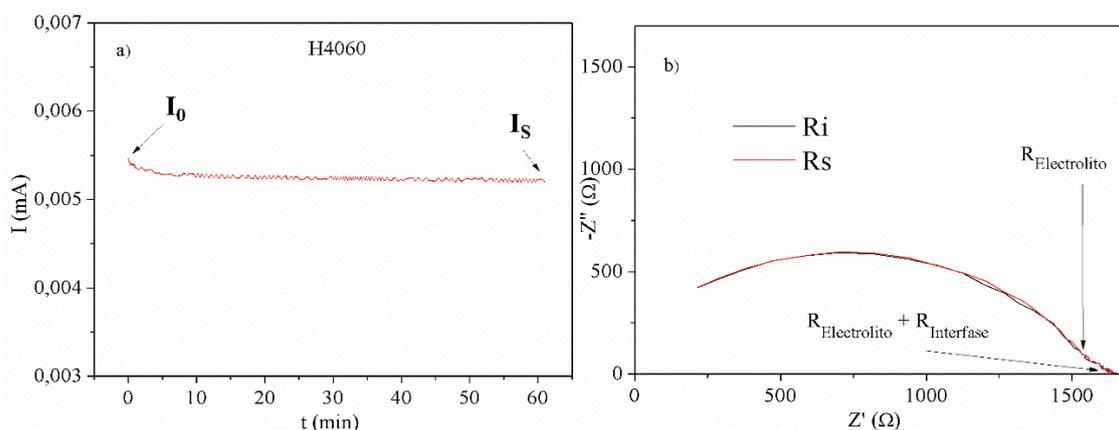


Figura 23. a) Respuesta de la corriente respecto a la polarización frente al tiempo (cronoamperometría) y b) espectro de impedancia para el electrolito H4060 a 70°C.

7.3.3 ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA FRENTE A LA OXIDACIÓN

La estabilidad electroquímica frente a la oxidación es un parámetro muy importante a la hora de conocer el rango de aplicación ya que muchas veces los electrolitos son utilizados a potenciales relativamente altos. Es por ello que se ha hecho una prueba LSV para verificar su estabilidad electroquímica.

En la Figura 24 se muestran las curvas LSV para los electrolitos preparados. Se puede observar que en mayor o menor medida se presentan dos picos de degradación de las muestras. Alrededor de 4 V vs. Li/Li⁺ se presenta el primer pico de degradación. El pico está particularmente marcado en los electrolitos que contienen los homopolímeros PEaMi-g-LiPhTFSI, sugiriendo que este pico podría estar relacionado con la degradación de los grupos aniónicos. Sobre 4.5 V, empieza también la oxidación de las cadenas poliéteres. Por encima de 5 V vs. Li/Li⁺, se aprecia un pico muy intenso correspondiente a la degradación final (breakdown) de los electrolitos. En resumen, las medidas de estabilidad electroquímica indican que los electrolitos son estables hasta ca. 4 V.

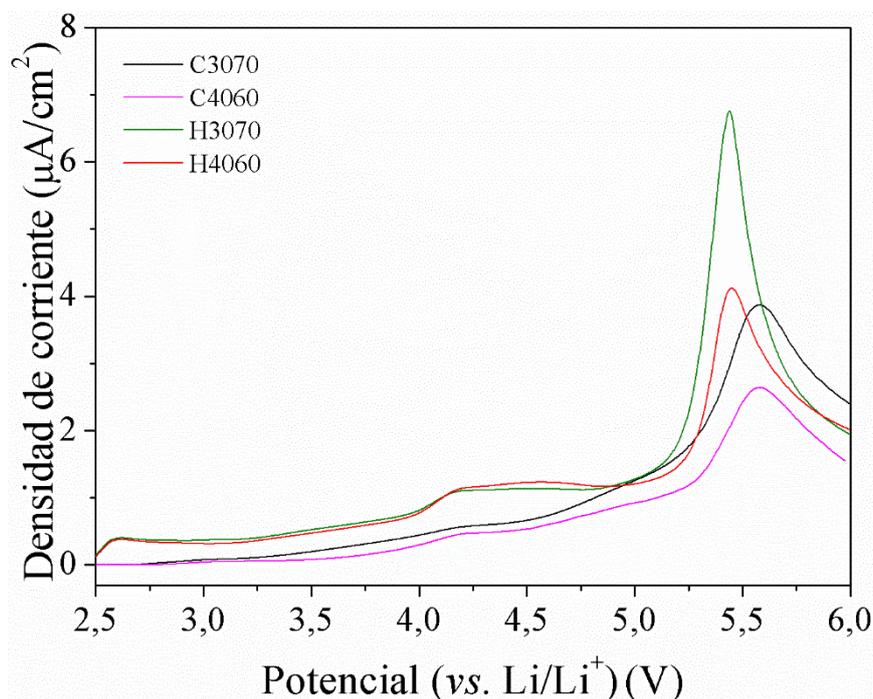


Figura 24. Curvas LSV para los electrolitos preparados a 70 °C.

7.3.4 ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL ELECTROLITO FRENTE AL ELECTRODO DE LITIO

Las baterías requieren una alta capacidad de reversibilidad y sin la formación de dendritas de litio al utilizar electrodos de litio metálico. De esta manera es posible conocer la compatibilidad del electrolito con el electrodo de litio. Para evaluar esto se ha realizado una prueba de impedancia a lo largo del tiempo y un test de plating/stripping a corriente constante y a diferentes corrientes.

7.3.4.1 Prueba de impedancia a lo largo del tiempo

Se ha realizado una prueba de impedancia a lo largo del tiempo para observar si la resistencia del electrolito y la interfase cambian durante el tiempo y ver si la compatibilidad entre ambos es la correcta.

En la Figura 25 se muestran los resultados obtenidos de la resistencia total (resistencia del electrolito y la interfase) normalizada respecto al tiempo. En primer lugar, el electrolito con mayor estabilidad es el C4060 el cual tiene una variación de la resistencia a lo largo del tiempo de $\pm 10\%$. Por el contrario, el electrolito con menor estabilidad es el C3070 con una variación de hasta un 30% .

En segundo lugar, los electrolitos con un ratio PEO/PEGDME 40/60 presentan una estabilidad más alta que los de 30/70. Esto ocurre por la menor difusión entre la interfase electrodo/electrolito.

En general cabe destacar que todos los electrolitos denotan una estabilidad relativamente alta al observarse un aumento moderado de la resistencia.

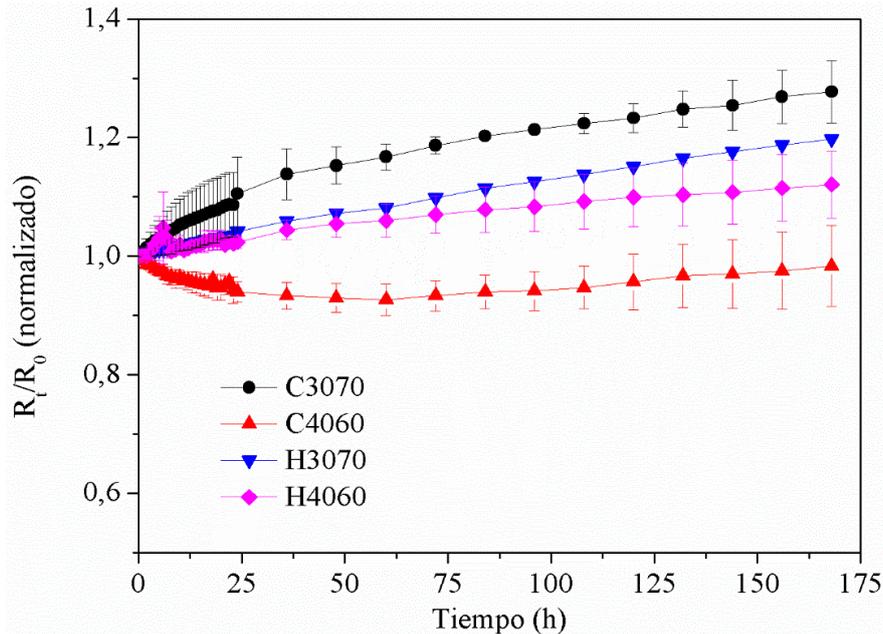


Figura 25. Prueba de impedancia durante una semana para los electrolitos preparados.

En relación a esto, en la Figura 26a se muestra la relación entre la resistencia total del electrolito 8 horas después de su fabricación y el espesor de cada uno de los electrolitos. El espesor del electrolito ha sido medido con un micrómetro desmontando las celdas en una caja de guantes bajo una atmosfera inerte de argón. Con esta prueba se puede concluir cuales son los electrolitos que presentan mayor resistencia y relacionarlo con su espesor. Además, en la Figura 26b se muestra la resistividad de los electrolitos.

Se puede observar una tendencia clara en la Figura 26a en la que los electrolitos que contienen el copolímero tienen un espesor mayor (prácticamente el doble) respecto al homopolímero y por lo tanto su resistencia total es mayor también.

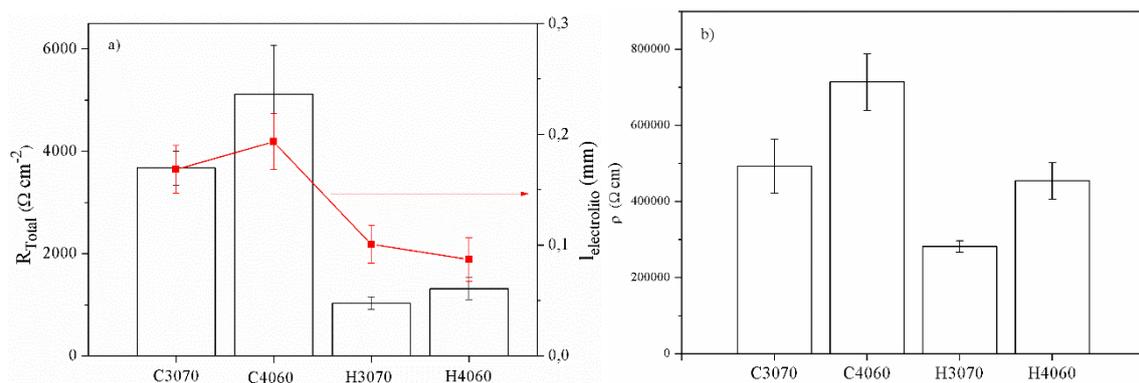


Figura 26. a) Resistencia total (resistencia del electrolito y resistencia de la interfase electrodo/electrolito) 8 horas después de la fabricación de las celdas y el espesor de cada electrolito y b) resistividad de los electrolitos preparados a 70 °C.

En cuanto a la Figura 26b cabe destacar que los electrolitos que contienen el copolímero presentan una resistividad mayor por su mayor espesor. Además, las muestras con mayor concentración de PEGDME (30/70 PEO/PEGDME) son las que menor resistividad presentan. Este fenómeno ocurre porque el PEGDME al ser un muy buen



coordinador de cationes de litio facilita la conductividad iónica y por lo tanto hace que la resistividad del material disminuya.

7.3.4.2 *Test Plating/stripping a corriente constante*

Se ha realizado un test plating/stripping con una densidad de corriente constante de 0.1 mA cm^{-2} a 70 °C a los electrolitos preparados. Esta prueba de cronopotenciometría muestra la estabilidad del electrolito frente al litio metálico bajo una serie de ciclos, y se utiliza para medir la estabilidad del electrolito en contacto con el litio en condiciones galvanostáticas y la resistencia a la formación de dendritas. En la Figura 27 se muestran los resultados obtenidos para las celdas con los electrolitos H3070 y H4060. A modo complementario, en la Figura 27b se muestran los ciclos de los días 1, 21 y 37 para seguir el perfil de los ciclos en diferentes días.

Las celdas basadas en el electrolito H3070 y H4060 sostienen el ciclado con un sobrepotencial constante y sin formación de dendritas por más de 50 y 40 días respectivamente. Este excelente comportamiento muestra la gran estabilidad de los electrolitos frente al litio metálico y, además, se demuestra que al tratarse de un SLIC-SPE y tener el anión inmovilizado no existe una gran polarización de la celda y, por consiguiente, se mitiga el crecimiento de las dendritas. Esto contrasta con las celdas de referencia compuestas por un electrolito conductor de iones de litio duales basado en PEO y litio bis(trifluorometilsulfonil)amina (LiTFSI) que es capaz de aguantar alrededor de 7 días por la formación de dendritas [44].

Se observa un mejor resultado para el electrolito H3070 por su menor resistencia del electrolito e interfase electrodo/electrolito como se muestra en la Figura 26a. Se puede concluir que el uso de SLIC-SPE puede mejorar significativamente la estabilidad electroquímica del ánodo de litio-metal.

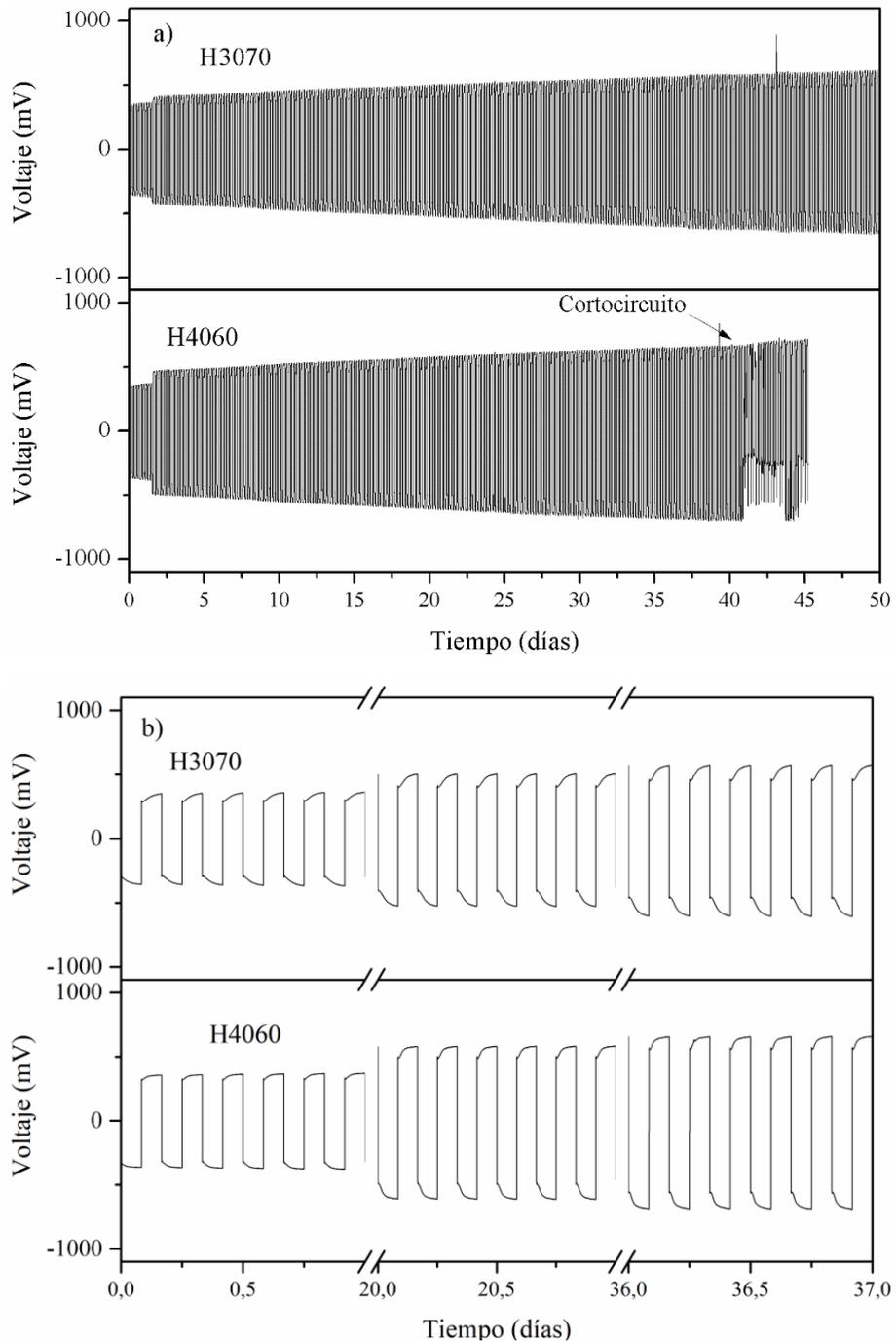


Figura 27. Ciclado galvanostático de celdas simétrica de litio a 70 °C con una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} a) durante 50 días y b) los días 1, 21 y 37 para los electrolitos basados en H3070 y H4060.

Como se puede observar, no hay resultados para los electrolitos C3070 y C4060. Esto se debe a que no se ha conseguido que ciclen las celdas que lo contienen. Para tratar de conocer el motivo, se ha realizado un test adicional plating/stripping a diferentes

corrientes y, además, una vez hecho este test se han desmontado las celdas para analizar los cambios morfológicos en el metal de litio y electrolito.

En la Figura 28 se muestra el test plating/stripping a diferentes corrientes de los electrolitos C3070 y C4060. Como se puede observar, las celdas se mantienen estables a una densidad de corriente de $\pm 0.05 \text{ mA cm}^{-2}$, pero a 0.1 mA cm^{-2} las celdas dejan de funcionar. Es por este motivo que las celdas no ciclan en el test plating/stripping a corriente constante como sí hacen el resto de los electrolitos.

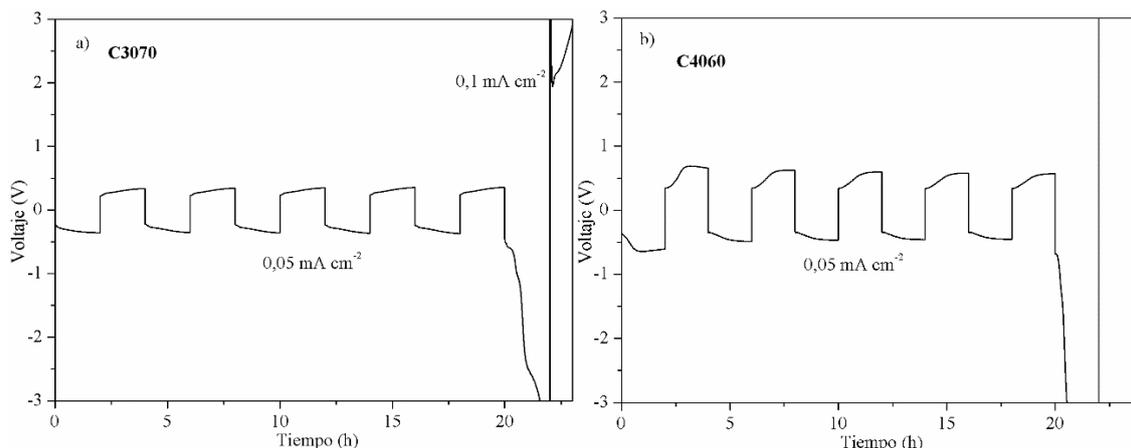


Figura 28. Ciclado galvanostático a diferentes corrientes para el electrolito a) C3070 y b) C4060.

Adicionalmente, se han desmontado la celdas después de este test en una caja de guantes bajo una atmosfera inerte de argón para conocer los cambios morfológicos que hayan podido ocurrir. La Figura 29 muestra el estado del metal de litio y a simple vista no se aprecia la formación de dendritas de litio al estar la superficie relativamente plana y no observarse puntos negros.



Figura 29. Imagen correspondiente al metal de litio y electrolito desmontado de la celda C3070 después del plating/stripping a distintas corrientes.

Se puede concluir que la celda no ha fallado por la formación de dendritas de litio y que su fallo se debe a que el electrolito no sostiene la densidad de carga 0.1 mA cm^{-2} ya que la resistencia del electrolito es demasiado elevada como se ha comentado en el subapartado anterior (Figura 26a).

El test plating/stripping a diferentes corrientes para las muestras H3070 y H4060 puede verse en el Anexo 2.



8. CONCLUSIONES

Una vez realizado el estudio de todos los materiales preparados en este TFM y tras haber analizado los resultados correspondientes se han extraído diferentes conclusiones que van a ser explicadas a continuación.

Primero, se ha realizado con éxito la síntesis del homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI y del copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI después de optimizar su ruta de síntesis. Se ha confirmado la correcta preparación de los polímeros mediante su caracterización química por RMN, FTIR e ICP. Además, se ha logrado obtener una membrana con excelentes propiedades mecánicas tanto para el homopolímero o como para el copolímero sintetizados utilizando una matriz polimérica de PEO y PEGDME.

En cuanto a la estabilidad térmica, se ha demostrado que los polímeros sintetizados y los electrolitos obtenidos son altamente estables frente a la temperatura (> 200 °C) la cual está muy por encima de la temperatura de operación de las baterías en estado sólido.

En relación con las propiedades electroquímicas, por un lado, se han obtenido unos electrolitos con una conductividad iónica de $\sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Los electrolitos que contienen Jeffamina[®] presentan una conductividad iónica superior a temperaturas más bajas de 60 °C (por debajo de la temperatura de fusión del PEO). Esto demuestra que la Jeffamina[®] es capaz de plastificar la matriz polimérica que forman el PEO y PEGDME disminuyendo la fracción semicristalina y mejorando así la conductividad iónica.

Por otro lado, se ha reportado una estabilidad electroquímica frente a la oxidación cerca de 4 V vs. Li/Li⁺ donde los grupos aniónicos y las cadenas EO de los polímeros comienzan a degradarse.

Asimismo, los electrolitos preparados presentan una alta compatibilidad frente al litio metálico como se ha demostrado al variarse moderadamente la resistencia de la celda a lo largo del tiempo. Además, se ha observado una altísima estabilidad electroquímica de los electrolitos basados en el homopolímero al permanecer más de 40 días en un test de plating/stripping con una densidad de corriente de 0.1 mA cm⁻² a 70 °C con un sobrepotencial constante y sin formación de dendritas. Esto demuestra que los SLIC-SPE muestran una gran estabilidad frente al litio-metal, lo que contrasta con los electrolitos conductores de iones de litio duales convencionales en los que una densidad de corriente así daría lugar a una gran polarización de la celda y, por lo tanto, el crecimiento de dendritas de litio y problemas de seguridad. Esta excelente estabilidad es atribuida al alto número de transferencia de iones de litio de los electrolitos ($T_{Li^+} \approx 1$) reportados que eliminan la polarización de las celdas.

En conclusión, los nuevos polímeros sintetizados en este trabajo demuestran que pueden ser una alternativa real para avanzar en el desarrollo de los electrolitos poliméricos en estado sólido para las baterías de litio-metal. La opción de sintetizar los polímeros a partir de precursores comerciales y la simplicidad de la preparación de los electrolitos sugieren que pueden ser escalados con relativa facilidad a aplicaciones comerciales. En



este trabajo se ha demostrado que los electrolitos preparados presentan muy buenas propiedades mecánicas y electroquímicas evidenciando su potencial para poder satisfacer las demandas de las nuevas baterías de litio-metal de alta densidad energética.



9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] World Energy Outlook 2021 – Analysis - IEA, (s. f.). <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021> (accedido 13 de enero de 2022).
- [2] T.R. Karl, K.E. Trenberth, Modern Global Climate Change, *Science* (80-.). 302 (2003) 1719-1723. <https://doi.org/10.1126/science.1090228>.
- [3] Global share of total energy supply by source, 2019 – Charts – Data & Statistics - IEA, (s. f.). <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-share-of-total-energy-supply-by-source-2019> (accedido 13 de enero de 2022).
- [4] KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE UNITED NATIONS, (1998).
- [5] What are primary batteries? - News about Energy Storage, Batteries, Climate Change and the Environment, (s. f.). <https://www.upsbatterycenter.com/blog/primary-batteries/> (accedido 13 de enero de 2022).
- [6] H.O.F. Batteries, D.E. Library, T.M. Companies, Source : HANDBOOK OF BATTERIES, Cell. (2004) 1200.
- [7] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, *Appl. Energy*. 137 (2015) 511-536. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2014.09.081>.
- [8] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 2016 14. 1 (2016) 1-16. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>.
- [9] M. Armand, J.M. Tarascon, Building better batteries, *Nature*. 451 (2008) 652-657. <https://doi.org/10.1038/451652A>.
- [10] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, 2001. www.nature.com (accedido 5 de abril de 2020).
- [11] A history of the battery – BatteryGuy.com Knowledge Base, (s. f.). <https://batteryguy.com/kb/knowledge-base/a-history-of-the-battery/> (accedido 13 de enero de 2022).
- [12] The history and development of batteries, (s. f.). <https://phys.org/news/2015-04-history-batteries.html> (accedido 13 de enero de 2022).
- [13] B. Scrosati, History of lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 1623-1630. <https://doi.org/10.1007/S10008-011-1386-8/TABLES/3>.
- [14] LION Smart - The History of Battery Technology: Evolution of Energy Storage, (s. f.). <https://lionsmart.com/en/history-of-battery-technology/> (accedido 13 de enero de 2022).



- [15] Handbook of Solid State Batteries, Mater. Energy. Volume 6 (2015) 836. <https://doi.org/doi:10.1142/9487>.
- [16] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U.S. Schubert, Polymer-Based Organic Batteries, Chem. Rev. 116 (2016) 9438-9484. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00070>.
- [17] Vida y muerte de una batería de ion-litio (parte II), (s. f.). <https://forococheselectricos.com/2013/05/vida-y-muerte-de-una-bateria-de-ion-2.html> (accedido 24 de enero de 2022).
- [18] Z. Li, W. Lu, N. Zhang, Q. Pan, Y. Chen, G. Xu, D. Zeng, Y. Zhang, W. Cai, M. Yang, Z. Yang, Y. Sun, H. Ke, H. Cheng, Single ion conducting lithium sulfur polymer batteries with improved safety and stability, J. Mater. Chem. A. 6 (2018) 14330-14338. <https://doi.org/10.1039/C8TA04619K>.
- [19] H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 797-815. <https://doi.org/10.1039/C6CS00491A>.
- [20] M. Martinez-Ibañez, E. Sanchez-Diez, L. Qiao, Y. Zhang, X. Judez, A. Santiago, I. Aldalur, J. Carrasco, H. Zhu, M. Forsyth, M. Armand, H. Zhang, Unprecedented Improvement of Single Li-Ion Conductive Solid Polymer Electrolyte Through Salt Additive, Adv. Funct. Mater. 30 (2020). <https://doi.org/10.1002/ADFM.202000455>.
- [21] W. Ren, C. Ding, X. Fu, Y. Huang, Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives, Energy Storage Mater. 34 (2021) 515-535. <https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2020.10.018>.
- [22] Massive Breakthrough in Lithium Battery Technology, (s. f.). <https://stuartmackintoshauthor.com/2021/05/12/https-www-nature-com-articles-s41586-021-03486-3/> (accedido 13 de enero de 2022).
- [23] A. Arya, A.L. Sharma, Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study, Ionics (Kiel). 23 (2017) 497-540. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1908-6>.
- [24] R.C. Agrawal, G.P. Pandey, Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview, J. Phys. D. Appl. Phys. 41 (2008). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>.
- [25] L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 10038-10039. <https://doi.org/10.1039/C6TA02621D>.
- [26] P. Yao, H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, X. Liu, Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries, Front. Chem. 7 (2019) 522. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00522>.
- [27] D.E. Fenton, J.M. Parker, P. V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), Polymer (Guildf). 14 (1973) 589.



[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8).

- [28] I. Aldalur, M. Martínez-Ibañez, M. Piszcz, L.M. Rodríguez-Martínez, H. Zhang, M. Armand, Lowering the operational temperature of all-solid-state lithium polymer cell with highly conductive and interfacially robust solid polymer electrolytes, *J. Power Sources*. 383 (2018) 144-149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.066>.
- [29] I. Aldalur, M. Armand, H. Zhang, Jeffamine-Based Polymers for Rechargeable Batteries, *Batter. Supercaps*. 3 (2020) 30-46. <https://doi.org/10.1002/batt.201900133>.
- [30] I. Aldalur, H. Zhang, M. Piszcz, U. Oteo, L.M. Rodríguez-Martínez, D. Shanmukaraj, T. Rojo, M. Armand, Jeffamine® based polymers as highly conductive polymer electrolytes and cathode binder materials for battery application, *J. Power Sources*. 347 (2017) 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.047>.
- [31] V. Fleury, J.N. Chazalviel, M. Rosso, B. Sapoval, The role of the anions in the growth speed of fractal electrodeposits, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 290 (1990) 249-255. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87434-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87434-L).
- [32] H. J. S. Sand, *Philosophical Magazine Series* 6, 1.^a ed., 1901.
- [33] Y. Chen, G. Xu, X. Liu, Q. Pan, Y. Zhang, D. Zeng, Y. Sun, H. Ke, H. Cheng, A gel single ion conducting polymer electrolyte enables durable and safe lithium ion batteries via graft polymerization, (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ra07557c>.
- [34] Y. Lu, M. Tikekar, R. Mohanty, K. Hendrickson, L. Ma, L.A. Archer, Stable Cycling of Lithium Metal Batteries Using High Transference Number Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1402073. <https://doi.org/10.1002/AENM.201402073>.
- [35] D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward, J.E. McIntyre, Ionic conductivities for poly(ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly(ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers, *Polymer (Guildf)*. 25 (1984) 1291-1296. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90378-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90378-1).
- [36] E. Tsuchida, H. Ohno, N. Kobayashi, H. Ishizaka, Poly[(*t*-carboxy)oligo(oxyethylene) methacrylate] as a new type of polymeric solid electrolyte for alkali-metal ion transport, *Macromolecules*. 22 (2002) 1771-1775. <https://doi.org/10.1021/MA00194A046>.
- [37] D. Du, X. Hu, D. Zeng, Y. Zhang, Y. Sun, J. Li, H. Cheng, Water-Insoluble Side-Chain-Grafted Single Ion Conducting Polymer Electrolyte for Long-Term Stable Lithium Metal Secondary Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 1128-1138. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B02180/SUPPL_FILE/AE9B02180_SI_001.PDF.
- [38] Y. Kim, The effect of plasticizers on transport and electrochemical properties of



- PEO-based electrolytes for lithium rechargeable batteries, *Solid State Ionics*. 149 (2002) 29-37.
https://www.academia.edu/15617312/The_effect_of_plasticizers_on_transport_and_electrochemical_properties_of_PEO_based_electrolytes_for_lithium_rechargeable_batteries (accedido 13 de enero de 2022).
- [39] D.H. Lim, J. Manuel, J.H. Ahn, J.K. Kim, P. Jacobsson, A. Matic, J.K. Ha, K.K. Cho, K.W. Kim, Polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofibrous membranes containing polymer plasticizers for lithium batteries, *Solid State Ionics. Complete* (2012) 631-635.
<https://doi.org/10.1016/J.SSI.2012.03.028>.
- [40] Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance, (s. f).
<https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (accedido 21 de enero de 2022).
- [41] P.G. Bruce, C.A. Vincent, Steady state current flow in solid binary electrolyte cells, *J. Electroanal. Chem.* 225 (1987) 1-17. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80001-3).
- [42] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, Estimation of Li⁺ transport number in polymer electrolytes by the combination of complex impedance and potentiostatic polarization measurements, *Solid State Ionics*. 28-30 (1988) 911-917. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90303-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90303-7).
- [43] H. Ye, S. Xin, Y.X. Yin, J.Y. Li, Y.G. Guo, L.J. Wan, Stable Li Plating/Stripping Electrochemistry Realized by a Hybrid Li Reservoir in Spherical Carbon Granules with 3D Conducting Skeletons, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 5916-5922.
https://doi.org/10.1021/JACS.7B01763/SUPPL_FILE/JA7B01763_SI_001.PDF.
- [44] I. Aldalur, M. Martínez-Ibañez, A. Krztoń-Maziopa, M. Piszcz, M. Armand, H. Zhang, Flowable polymer electrolytes for lithium metal batteries, *J. Power Sources*. 423 (2019) 218-226.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.03.057>.



ANEXO 1: ESPÉCTROS RMN Y FTIR DE LOS PASOS INTERMEDIOS DE LA SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI

1.A SÍNTESIS DEL MONOMERO DE SAL DE POTASIO (KNTFSI)

En la Figura 30 se muestra los espectros RMN obtenidos para la muestra KNTFSI. Los picos 'a' y 'b' situados a 8.14 y 8.30 ppm corresponden a los protones del anillo aromático de la sal. El área integrada es prácticamente de 1:1 como debería ser teóricamente por lo que se ha obtenido la estructura química deseada. En la Figura 30b se puede observar un pico situado a 79.21 ppm correspondiente al flúor de la sal. En este pico se muestra un pequeño codo correspondiente a un subproducto o al reactivo de partida que no ha reaccionado. El pico deseado se encuentra por encima de un 90 %. Por lo tanto, la estructura química obtenida es la deseada.

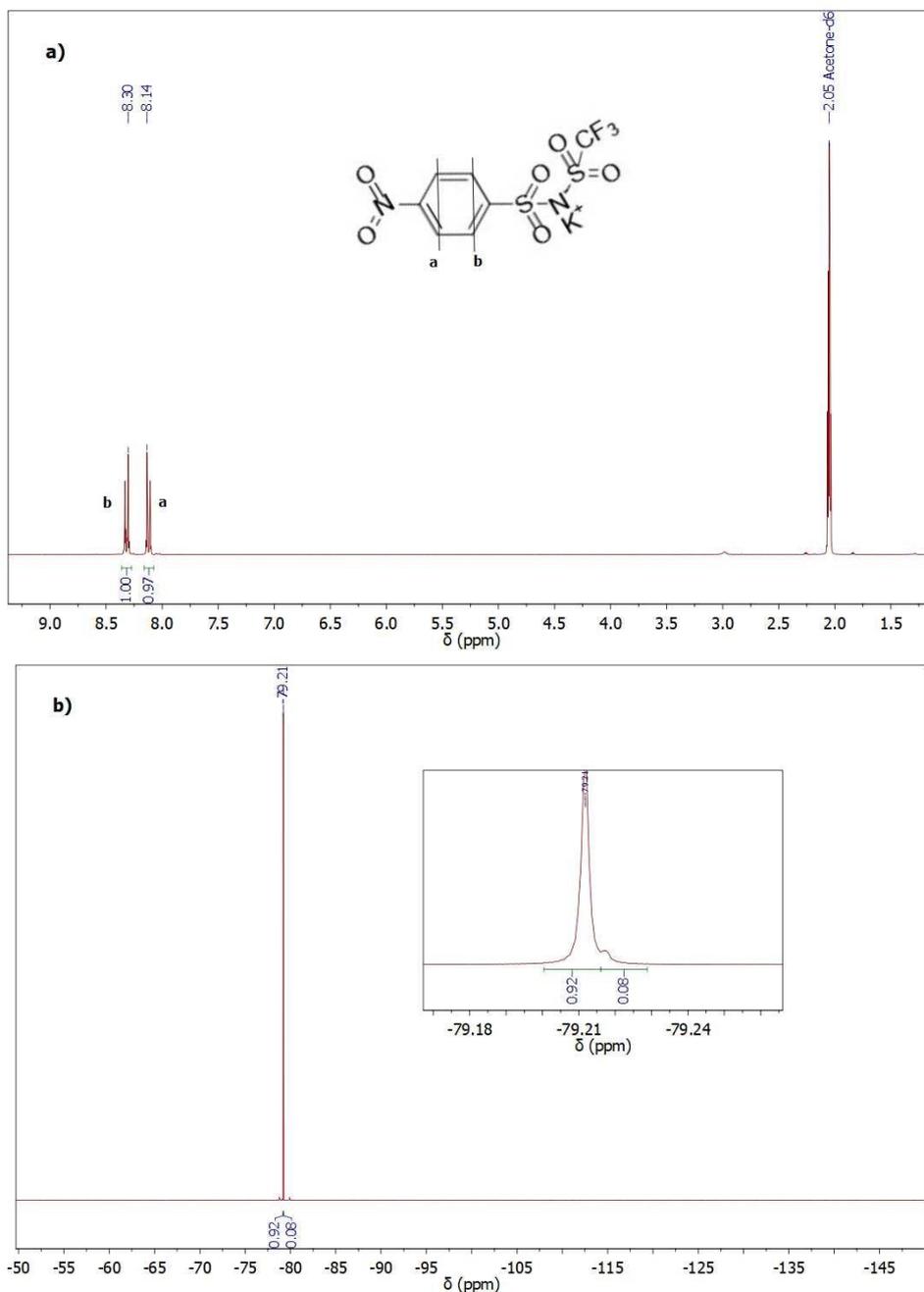


Figura 30. Espectros (a) ¹H y (b) ¹⁹F RMN del KNTFSI.

En la Figura 31 se muestra el espectro FTIR obtenido para la muestra KNTFSI. Los picos situados a 1530 y 1351 cm⁻¹ corresponden a la vibración de flexión del -NH₂, a 1328 y 1282 cm⁻¹ vibración de tensión asimétrica del -SO₂- y a 1092 y 1053 cm⁻¹ vibración de tensión simétrica del -SO₂-.

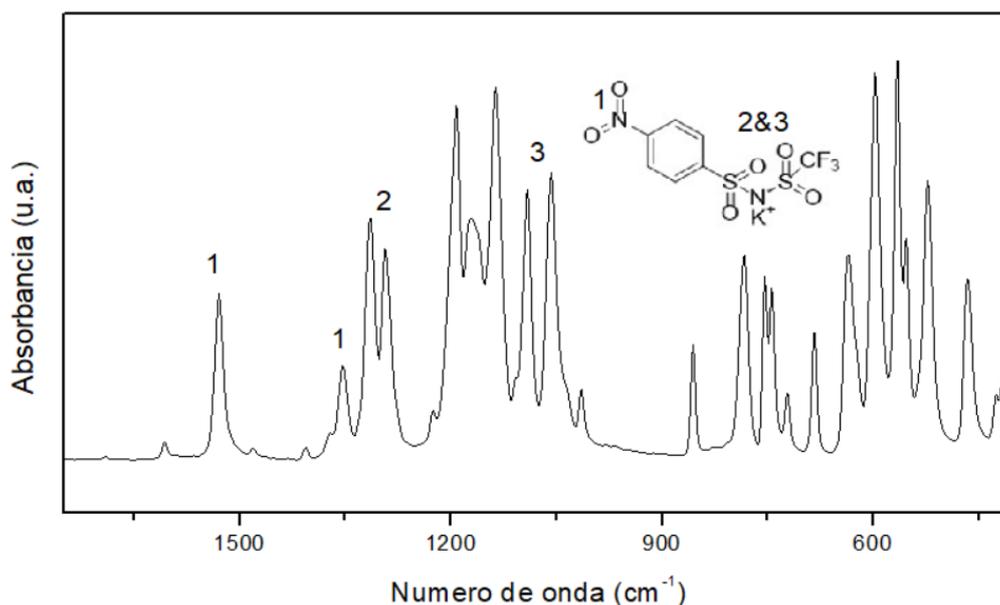


Figura 31. Espectro FTIR del KNTFSI.

1.B REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE LA SAL DE POTASIO (KATFSI)

En la Figura 32 se muestran los espectros RMN obtenidos para la muestra KATFSI. Los dobletes situados a 7.40 y 6.50 ppm corresponden a hidrógenos del anillo aromático de la sal. El singlete situado a 5.63 ppm corresponde a los hidrógenos del -NH₂. Las áreas integradas son prácticamente iguales a las teóricas (1:1:1). La Figura 32b muestra el espectro ¹⁹F donde solo se observa un pico situado a 77.68 ppm correspondiente los flúor de la sal.

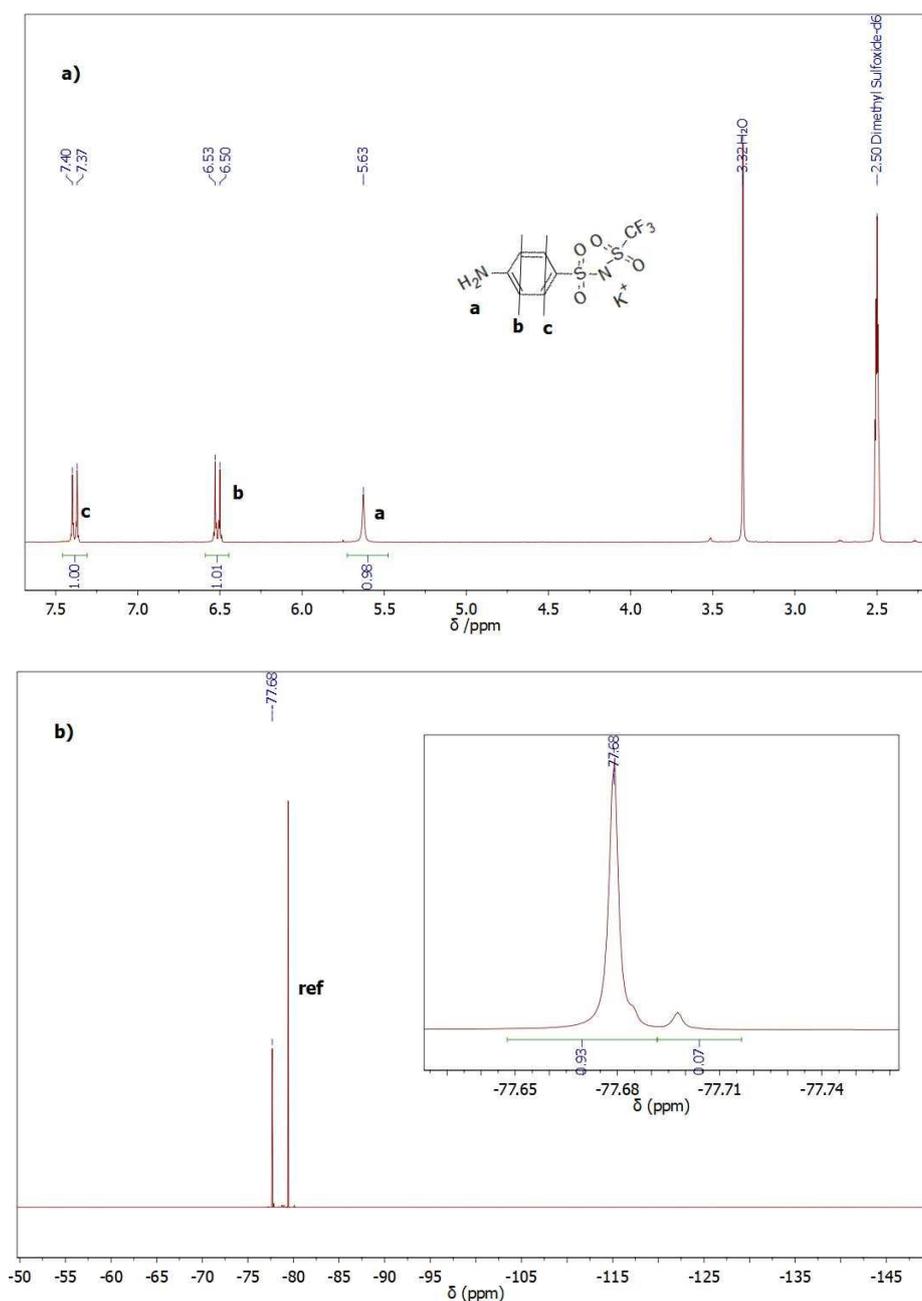


Figura 32. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del KATFSI.

La Figura 33 muestra el espectro FTIR obtenido para la muestra KATFSI. Los picos situados a 3494, 3408, 1632 y 1601 cm^{-1} corresponden a las cadenas $-\text{NH}_2$, por vibraciones de tensión asimétrica, tensión simétrica y las dos últimas de flexión respectivamente. El pico situado a 1506 cm^{-1} corresponde a las cadenas $-\text{CF}_3$. Por último, los picos situados a 1328, 1282, 1092 y 1053 cm^{-1} corresponden a las cadenas $-\text{SO}_2-$ por vibraciones de tensión asimétrica las dos primeras y las otras dos de tensión simétrica.

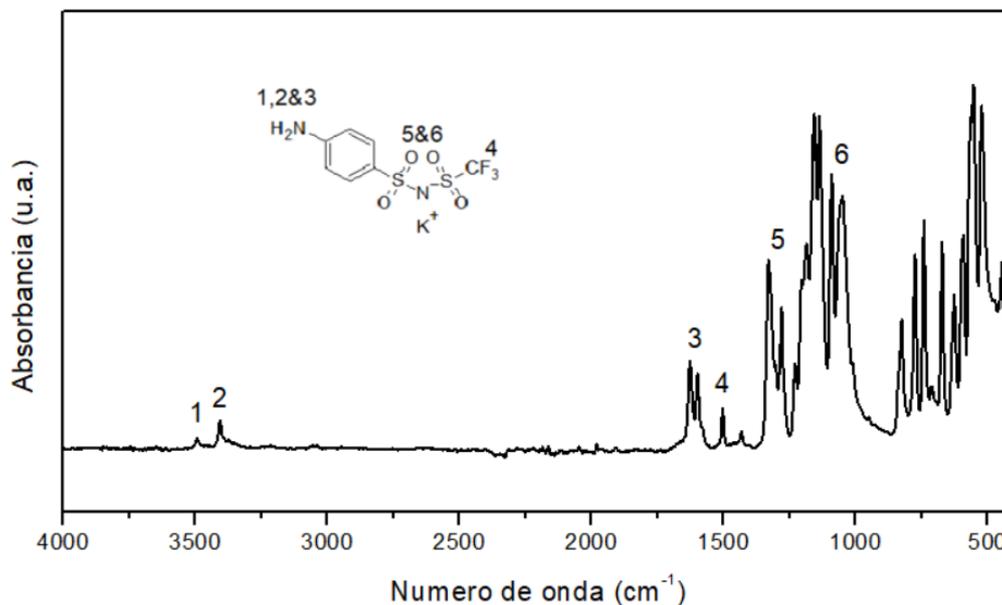


Figura 33. Espectro FTIR del KATFSI.

1.C REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE INJERTO DEL HOMOPOLÍMERO (PEaMi-g-KPhTFSI)

Las Figura 34 y 35 muestran los espectros RMN para el PEaMi-g-KPhTFSI tras realizar la reacción sin el catalizador isoquinolina para la primera figura y con el catalizador para la segunda. Ambas presentan picos situados a 7.86 y 7.44 ppm correspondientes al anillo aromático de la sal. Entre 2.5-3 y 0.5-2.25 ppm se pueden observar los anchos picos del PEaMA. Si analizamos las áreas que conforman los picos del anillo aromático ('d' y 'c') y del anhídrido ('b') se obtiene una fracción de 1:0.82 en ambos casos desviándose ligeramente del valor teórico 1:0.5. En ambos casos se puede observar en las Figuras 34b y 35b un pico correspondiente al flúor de la sal.

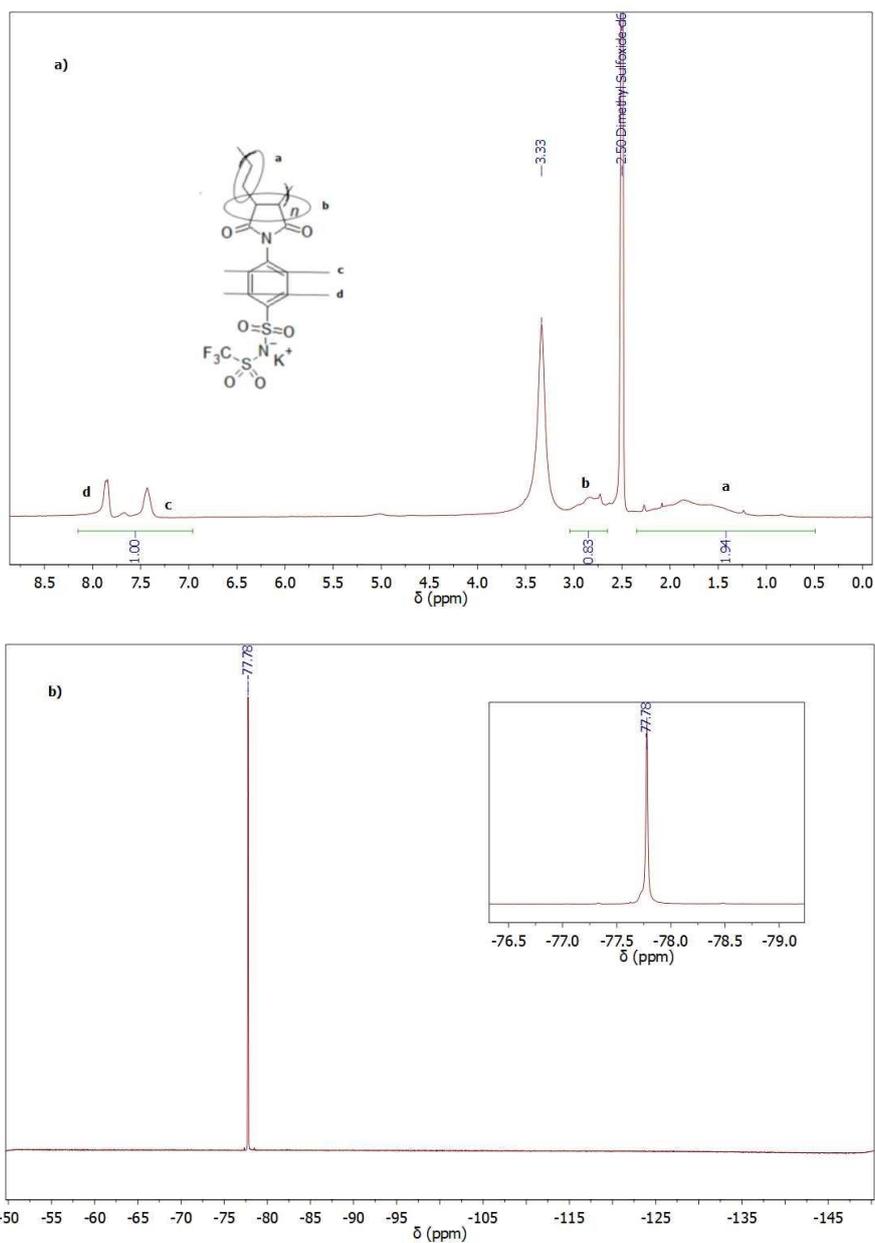


Figura 34. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del PEmi-g-KPhTFSI sin isoquinolina.

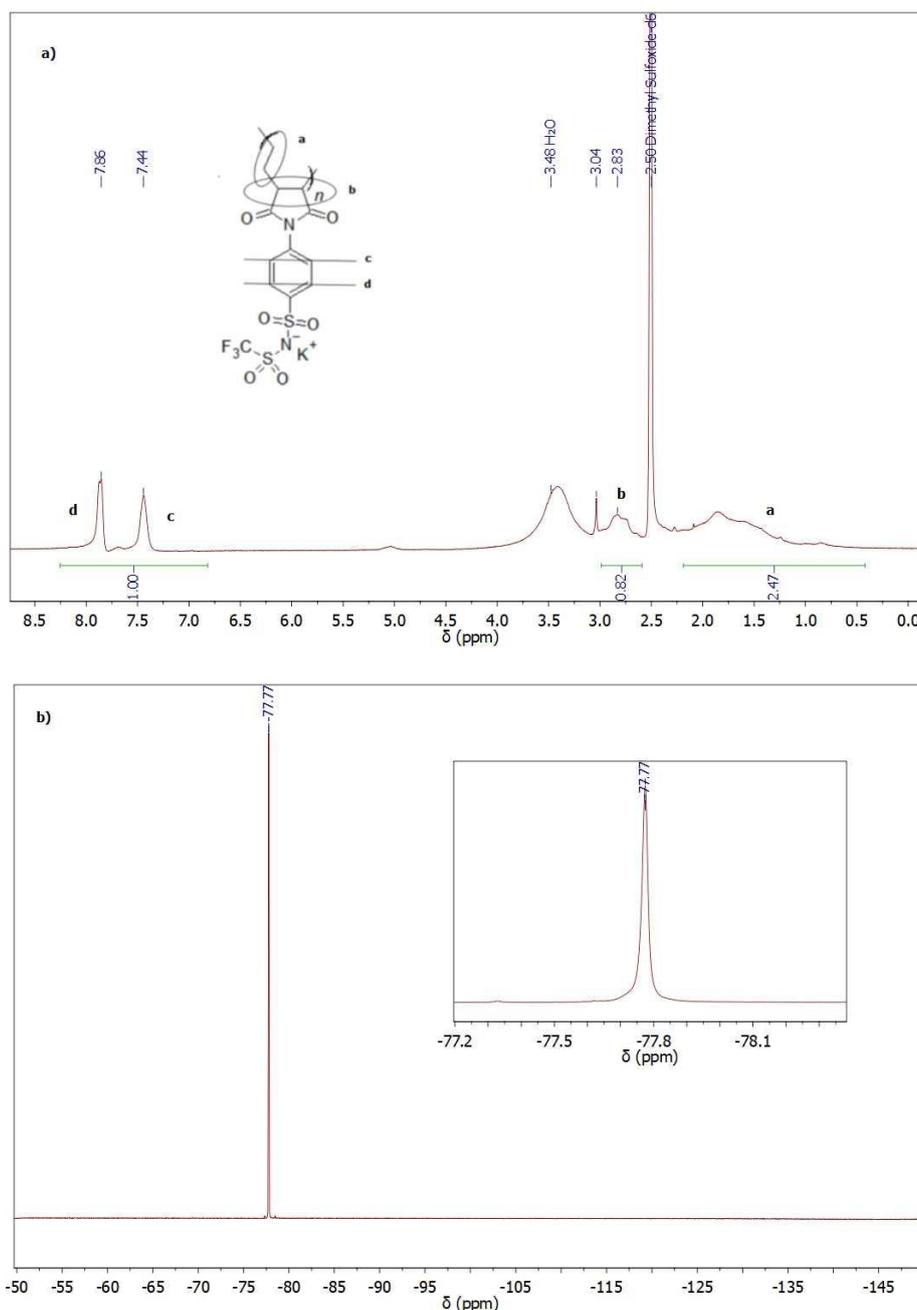


Figura 35. Espectros (a) ¹H y (b) ¹⁹F RMN del PEaMi-g-KPhTFSI con isoquinolina

En la Figura 36 se muestra el espectro FTIR obtenido para el PEaMi-g-KPhTFSI. Los picos situados a 1712 y 1641 cm⁻¹ corresponden a las cadenas C=O por vibraciones de tensión simétrica y asimétrica respectivamente. A 1502 y 1998 cm⁻¹ pueden observarse los picos correspondientes al -CF₃. Por último, los picos a 1399, 1327, 1091 y 1051 cm⁻¹ corresponden a las cadenas S=O de la sal siendo las dos primeras tensiones asimétricas y las otras dos tensiones simétricas.

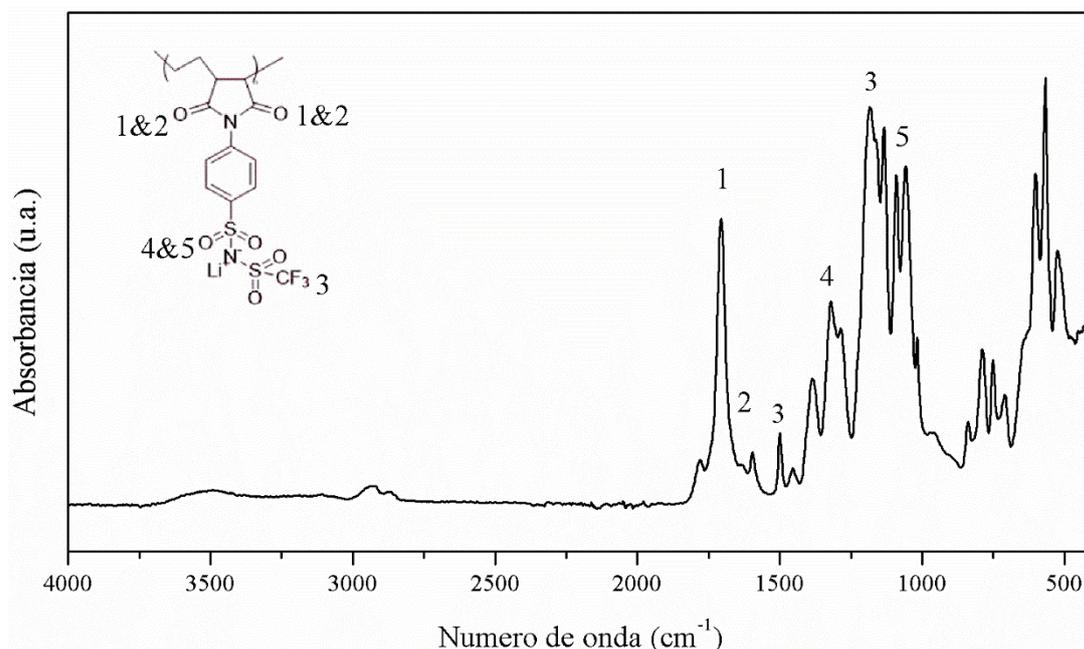


Figura 36. Espectro FTIR del PEaMi-g-KPhTFSI.

1.D REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE INJERTO DEL HOMOPOLÍMERO (PEaMi-g-LiPhTFSI)

Las Figura 37 y 38 muestran los espectros obtenidos para el homopolímero PEaMi-g-LiPhTFSI con el primer y segundo métodos de litiación explicados. No se observan grandes cambios entre ambos. A 7.84 y 7.59 ppm pueden observarse los picos correspondientes a los protones del anillo aromático de la sal de litio. Por otro lado, a 2.50 y 1.53 ppm se muestran los anchos picos correspondientes a las cadenas del PEaMA. En las Figuras 37b y 38b puede observarse un único pico situado a 78.42 ppm correspondiente al flúor de la sal de litio.

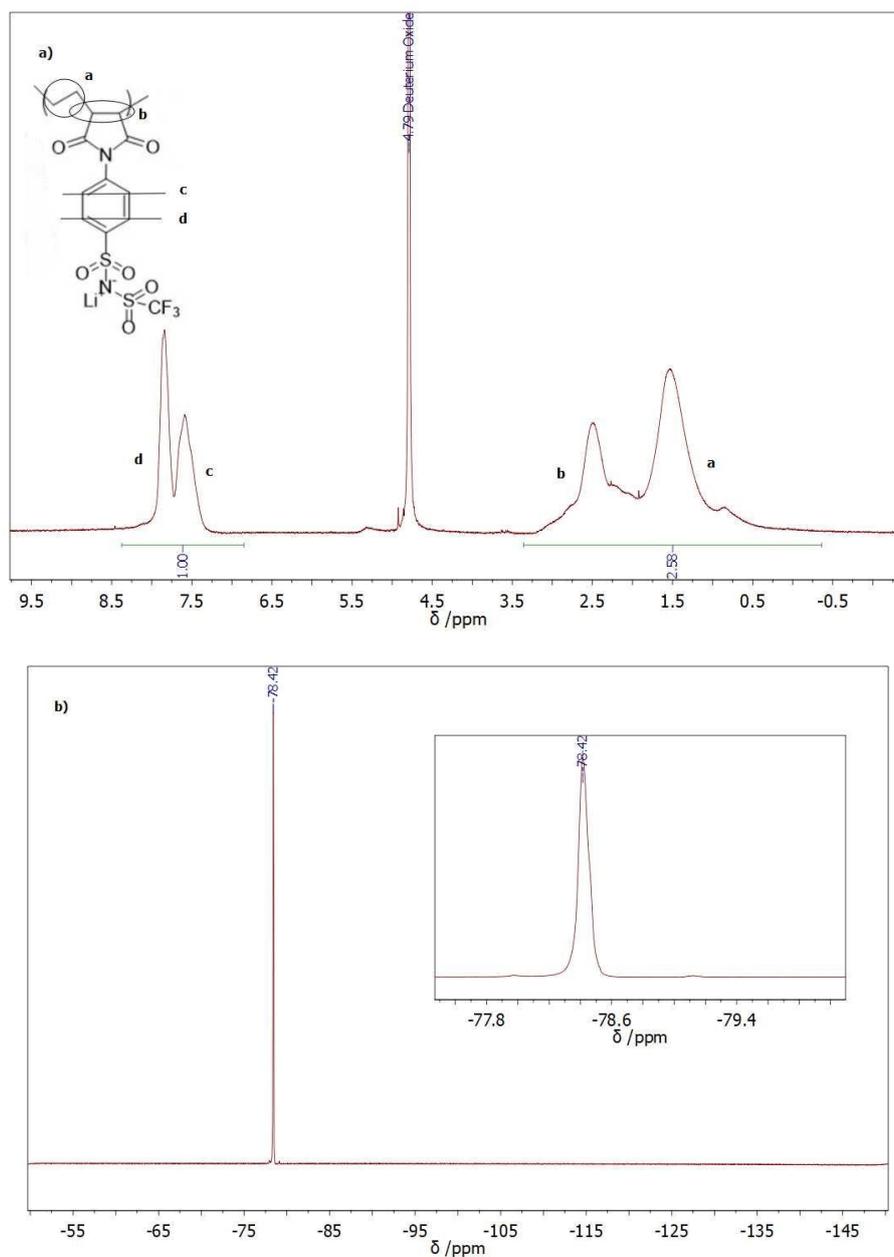


Figura 37. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del PEaMi-g-LiPhTFSI con el primer método de litación.

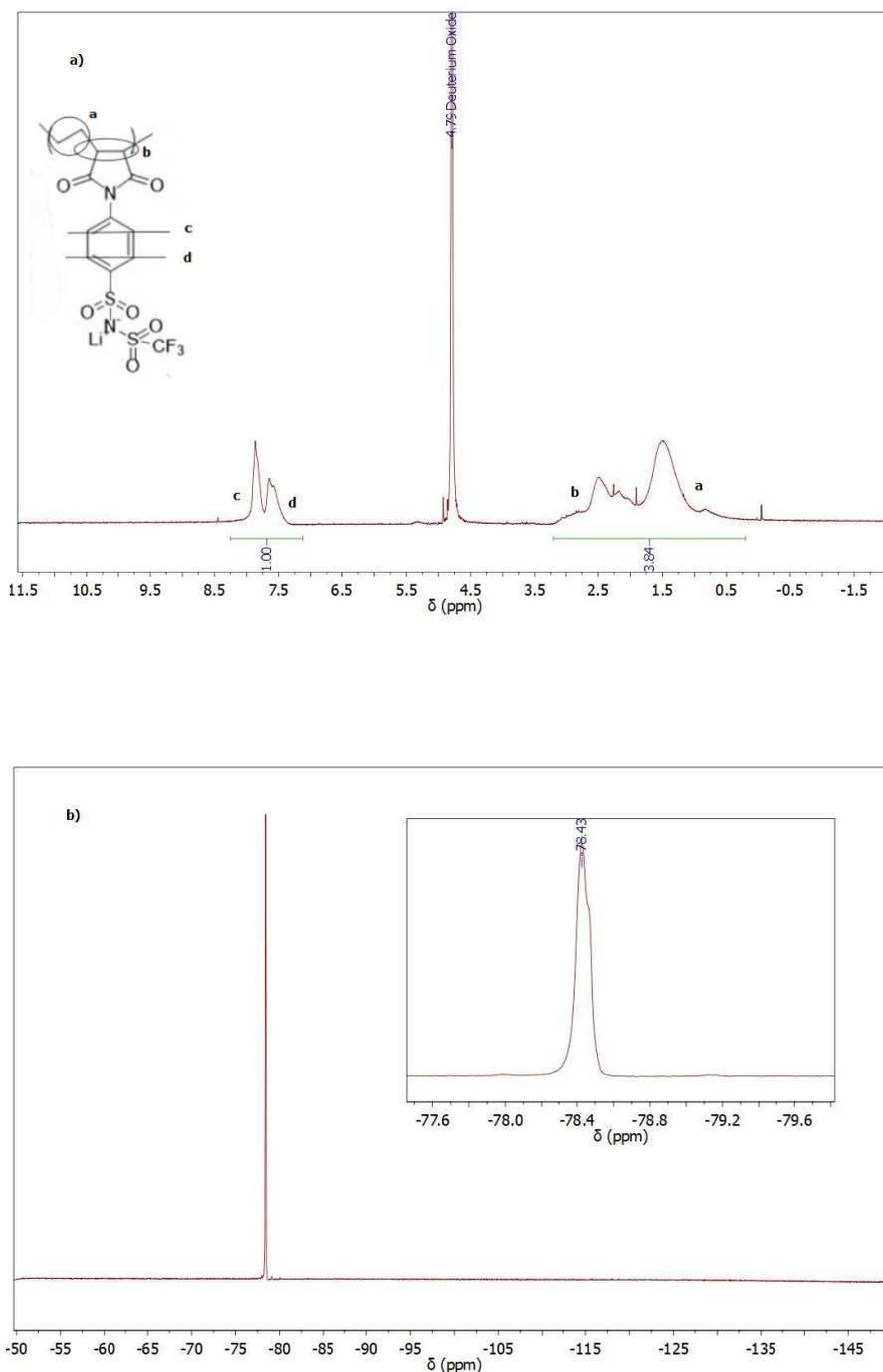


Figura 38. Espectros (a) ^1H y (b) ^{19}F RMN del PEA-mi-g-LiPhTFSI con el segundo método de litación.

En la Figura 39 se muestra el espectro FTIR para el PEA-mi-g-LiPhTFSI. Los picos situados a 1712 y 1641 cm^{-1} corresponden a las cadenas $\text{C}=\text{O}$ del PEA-ma por vibraciones de tensión simétrica y tensión asimétrica respectivamente. Los picos situados a 1502 y 1198 cm^{-1} corresponde al grupo $-\text{CF}_3$ de la sal. Por último, los picos 1399 , 1327 , 1091 y 1051 cm^{-1} corresponden a la cadena $\text{S}=\text{O}$ por vibraciones de tensión asimétrica las dos primeras y las dos últimas de tensión simétrica. Es preciso señalar que el pico situado a 1589 cm^{-1} corresponde a los grupos carboxílicos formados en el PEA-ma durante la

litiación del polímero y las cadenas del PEaMA que ya estaban hidrolizadas previo a su uso.

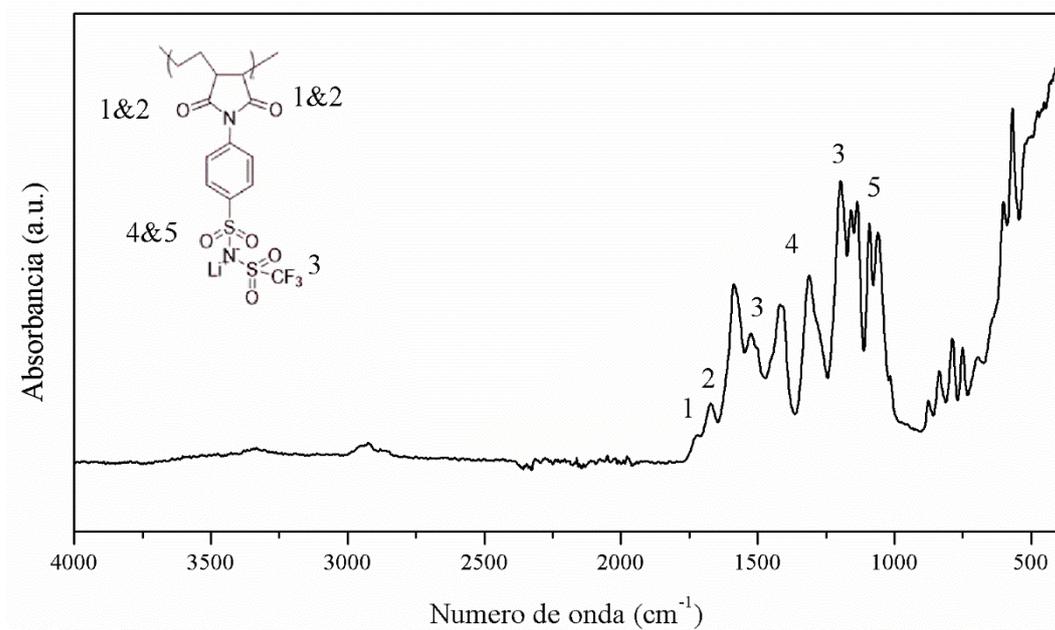


Figura 39. Espectro FTIR del PEaMi-g-LiPhTFSI.

1.E REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO DEL COPOLÍMERO PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI

En la Figura 40 se muestra el espectro ^{19}F RMN para el copolímero PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI. Solo se puede observar un pico a 78.39 ppm lo que denota que el producto obtenido es solo el deseado.

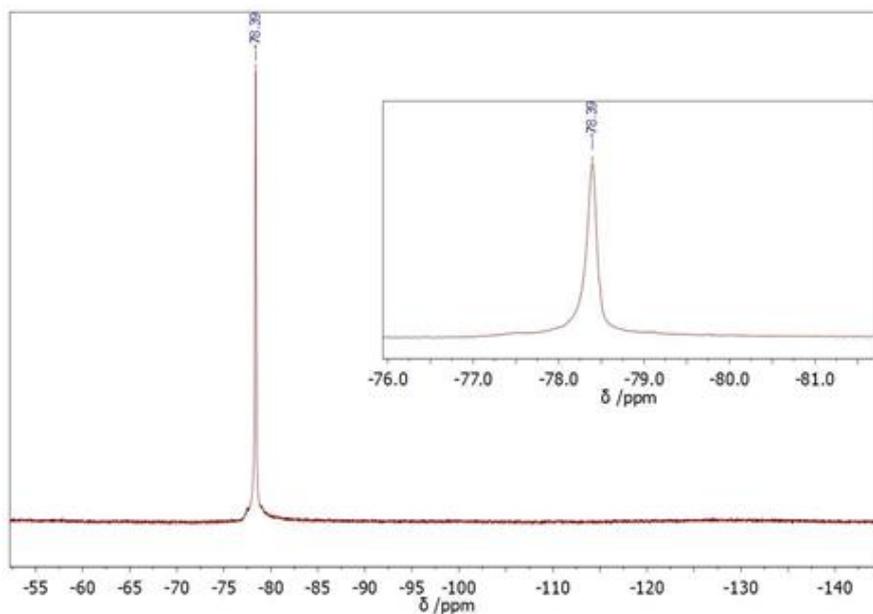


Figura 40. Espectro ^{19}F RMN del PEaMi-g-p(EO/PO)-LiPhTFSI.

ANEXO 2. TEST PLATING/STRIPPING A DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE.

En la Figura 41 pueden verse los resultados obtenidos para los electrolitos H3070 y H4060 en el test plating/stripping a diferentes corrientes. Estos electrolitos muestran estabilidad hasta una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} .

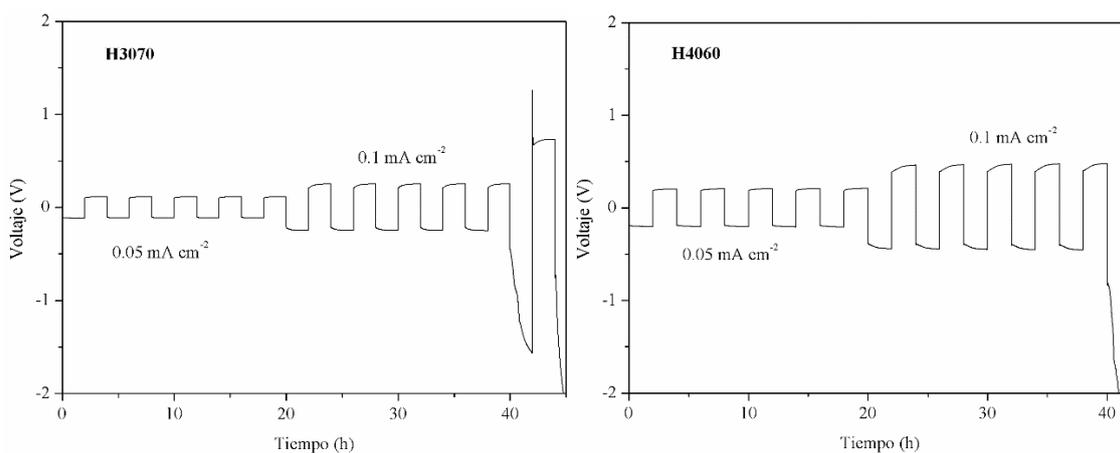


Figura 41. Ciclado galvanostático a diferentes corrientes a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para los electrolitos H3070 y H4060.