



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

**“Desarrollo de electrodos y electrolitos para
baterías sólidas de ión litio en lámina delgada
obtenidos por sol-gel”**

JOHN FREDY VÉLEZ SANTA

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dra. Jadra Mosa Ruiz
Dr. Mario Aparicio Ambrós

Tutora:

Prof. Dra. Ana Isabel Matesanz García
Universidad Autónoma de Madrid
Departamento Química Inorgánica. Facultad de Ciencias.



Departamento de Vidrios. Instituto de Cerámica y Vidrio
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2015

Este trabajo ha sido realizado en el departamento de Vidrios del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), en el marco del Proyecto de I+D del Ministerio de Ciencia e Innovación: “Development of new electrolyte and electrode materials for all-solid-state thin film lithium batteries through solution process”, Programa Nacional de Internacionalización de la I+D. Subprograma: FCCI 2009. Modalidad ACI-PLAN E (Cooperación España-Japón en Nanotecnología y Nuevos Materiales). Referencia: PLE2009-0074. Agradezco a Dr. Tatsumisago, Dr. Tadanaga y Dr. Sakuda de la Universidad de Osaka por su ayuda en la caracterización electroquímica.

A Jesucristo mi Señor, en quien encuentro un amor inagotable...

«Pero todo lo que para mí era ganancia, lo he estimado como pérdida por amor de Cristo. Y aún más, yo estimo como pérdida todas las cosas en vista del incomparable valor de conocer a Cristo Jesús, mi Señor, por quien lo he perdido todo, y lo considero como basura a fin de ganar a Cristo (...).»

[Filipenses 3: 7, 8]

«¡Cuán grande es Dios, y nuestra ciencia una nonada!»
[André-Marie Ampère (1775 - 1836)]

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a las personas e instituciones que han hecho parte de este proceso formativo y que me han brindado la oportunidad de llevar a cabo este trabajo de tesis.

Agradezco a mis directores de tesis Dra. Jadra Mosa y Dr. Mario Aparicio que han tenido una gran paciencia para enseñarme y han procurado en todo momento formar en mí un carácter científico. Gracias por la oportunidad que me habéis brindado para realizar con el viento en contra este trabajo y sobretodo mil gracias por acompañarme en todos los procedimientos administrativos y poner el hombro cuando fue necesario en todo lo relacionado a Extranjería. A lo mejor en condiciones “normales” las cosas hubieran salido mejor para todos, por eso mil gracias por apoyarme hasta el final.

Gracias a todos los investigadores del departamento de vidrios, en especial a Francisco Muñoz por sus aportaciones y palabras de ánimo. A la Profesora Alicia Durán por su participación y sugerencias y sobre todo por tener en buena consideración mi trabajo hasta el punto de recomendarme profesionalmente con todo lo que ello implica, mil y mil gracias porque en los momentos más complicados pude confirmar que mi esfuerzo no había sido en vano.

A la profesora Ana Isabel Matesanz García quien nos ha ayudado en los trámites administrativos en el Departamento de Química Inorgánica de la UAM y quien siempre tomó de su tiempo para atendernos.

A José Manuel Amarilla por facilitarnos material para las medidas electroquímicas y por ayudarnos en la discusión de los resultados referentes al desarrollo de los electrodos.

Al profesor Masahiro Tatsumisago y a su grupo de investigación de la Universidad de la Prefectura de Osaka (Japón) por la colaboración y el interés mostrado en el desarrollo del proyecto en el que se enmarcó esta tesis. Al profesor Kiyoharu Tadanaga y al Dr. Atsushi Sakuda por sus aportaciones y ayuda en la caracterización de las propiedades electroquímicas de los electrolitos sólidos.

Al Dr. Raúl Ariel Procaccini con quien pudimos colaborar, y quien además se convirtió en un verdadero amigo. Gracias por transmitirme tus conocimientos de electroquímica y por apoyarme en toda mi andadura profesional. Gracias por tu amistad.

A Miguel Gómez Herrero quien nos apoyó en todo momento en desarrollo de las síntesis de los electrodos e hizo grandes esfuerzos por diseñar el mejor sistema para su caracterización electroquímica, a la vez que realizó montajes muy complicados siempre teniendo un gran cuidado por los detalles. Gracias Miguel porque sin tus manos no hubieran salido adelante muchas de las cosas que nos proponíamos.

A todo el personal del Departamento de Vidrios que de una u otra forma se involucró en el desarrollo de este trabajo. A Aritz Iglesias que me ayudó con las medidas de elipsometría, a Juan, Eva, Laura (aunque ya no esté) y Desirée que siempre estuvieron dispuestos a ayudar y siempre encontraban “hueco” para mí en el laboratorio.

Agradezco a los compañeros de trabajo con los que además de lo profesional pude trabar verdadera amistad y quienes hicieron más llevaderos y amables nuestros largos días en el ICV: Fernando Crespo, Ana García, Rosa Moronta, Cristina Ramírez y Paola Parente. Gracias también a los investigadores que vinieron de estancia SUSU (Sindicato Único de Sudakas Unidos, muchos de ellos simplemente sureños), Diana, David, Carla, Virginia, Leandro, Camila, Gustavo, Miriam, Laura y los ya mencionados Paola y Raúl.

Quiero dar gracias a las personas que me tendieron la mano y me dieron aliento hasta terminar, a Santiago Lis mi hermano, a Ronald Romero, al Pastor Paulo Santacruz y a su esposa la Pastora Adriana Garzón (gracias por prestarme el ordenador para hacer la tesis). Gracias a mí querida congregación Iglesia Evangélica Jeshua de Alcobendas, gracias por todas sus oraciones y ruegos para que esta tesis saliera adelante y gracias a todos mis hermanos por ser mi refugio y mi verdadera familia en tiempos de angustia y desesperación.

Gracias a la Facultad Protestante de Teología – UEBE por acogerme como alumno y residente. Gracias porque sé que siempre me tuvieron presente en sus oraciones y estuvieron muy pendientes del desarrollo de este trabajo. Gracias en especial al Dr. Julio Díaz y al Dr. David Dixon por ayudarme a compaginar mis estudios en teología con los demás trabajos.

Gracias también a mis compañeros “becarios” de Docencia en Red – Moodle de la UAM, que fueron más que compañeros y me ayudaron a olvidarme de la tesis, a reírme de mi situación y de mí mismo.

Agradezco a mis amados abuelos Clara y Carlos, a mi madre Stella y a mis tías Elena y Margarita por su cariño y calor, por creer siempre en mí e impulsarme a en todo momento para que antes que profesional fuera persona. Lo hicisteis todo por mí.

Gracias a mi pequeña “manada”, a Eugenia y a mis bebés Emmanuel y Elena por soportar ser los segundos en muchos momentos y por las horas robadas en las que la tesis me impidió disfrutar de ustedes, los amo.

Gracias a Dios por todo y en todo, sin Él nada sería posible, hoy puedo confirmar una vez más que *«todo lo puedo en Cristo que me fortalece»*, te amo Señor.

«Has cambiado mi lamento en baile;

Desataste mi cilicio, y me ceñiste de alegría.

Por tanto, a ti cantaré, gloria mía, y no estaré callado.

Jehová Dios mío, te alabaré para siempre.» [Salmos 30: 11, 12]

Nota Preliminar

En esta Tesis Doctoral, cada uno de los capítulos contiene sus propias referencias bibliográficas.

En los capítulos 1 y 2 se ha realizado una introducción al tema sobre el que versa la tesis doctoral y se han fijado los objetivos de dicha tesis. El capítulo 3 se centra en la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.

El apartado de “Resultados y Discusión” lo componen los capítulos 4 y 5. En el capítulo 4 se discuten los resultados en cuanto al diseño y caracterización del electrodo de titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), mientras que el capítulo 5 se dedica al diseño, la síntesis y la caracterización de electrolitos sólidos híbridos orgánico-inorgánicos. Cada capítulo contiene sus propias conclusiones parciales y referencias bibliográficas.

Dado que el capítulo 5 es el más extenso, se ha dividido en cuatro secciones independientes. La primera de ellas se dedica a la introducción de los conceptos teóricos relacionados con el desarrollo de electrolitos sólidos híbridos orgánico-inorgánicos. Las secciones restantes están dedicadas al estudio de tres sistemas diferentes de materiales orgánico-inorgánicos. Cada uno de estos sub-capítulos incluye sus propias conclusiones parciales y referencias bibliográficas.

Finalmente, el capítulo 6 recoge las conclusiones generales de esta tesis.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 Panorama energético actual.....	5
1.2 Dispositivos de almacenamiento de energía.....	8
1.3 Baterías en el contexto mundial.....	10
1.4 Baterías: Definición y Componentes.....	13
1.4.1 Celda electroquímica y reacción de celda.....	14
1.4.2 Parámetros de reacción.....	16
1.4.2.1 Parámetros termodinámicos.....	16
1.4.2.2 Parámetros cinéticos.....	20
1.4.3 Parámetros de operación para la caracterización de una batería.....	29
1.4.3.1 Voltaje.....	29
1.4.3.2 Capacidad.....	30
1.4.3.3 Contenido de Energía.....	31
1.4.3.4 Energía Específica y Densidad de Energía.....	31
1.5 Clasificación de las baterías.....	33
1.5.1 Baterías Primarias.....	33
1.5.2 Baterías Primarias de litio.....	34
1.5.3 Baterías Secundarias (Recargables).....	36
1.5.3.1 Baterías Recargables de Litio Metálico (MLRB).....	38
1.5.3.2 Baterías Recargables de Ión-Litio.....	39
1.6 Electroodos de intercalación para baterías de ion litio.....	46
1.6.1 Aspectos estructurales.....	47
1.6.2 Aspectos electrónicos.....	49
1.6.3 Aspectos termodinámicos.....	50
1.7 Microbaterías de ión litio.....	50

1.8 Electrolitos para baterías secundarias de ión litio.....	53
1.8.1 Electrolitos Líquidos (comerciales).....	55
1.8.2 Electrolitos Sólidos.....	60
Bibliografía.....	62
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	69
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	75
3.1 Viscosidad de los soles.....	75
3.2 Medida del espesor de los recubrimientos.....	76
3.2.1 Perfilometría.....	76
3.2.2 Elipsometría Espectral.....	77
3.3 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG).....	79
3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	80
3.5 Técnicas espectroscópicas.....	81
3.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	81
3.5.2 Espectroscopía Raman.....	82
3.5.3 Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis).....	85
3.5.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos....	85
3.5.4.1 Técnicas de resonancia magnética nuclear de rotación en ángulo mágico (MAS).....	96
3.5.4.2 Técnicas de resonancia magnética nuclear de polarización cruzada (PC).....	97
3.6 Técnicas de Microscopía.....	99
3.6.1 Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR).....	100
3.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	101
3.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	102
3.7 Técnicas de rayos X.....	102
3.7.1 Difracción de Rayos X (DRX) en ángulo rasante.....	102

3.7.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	104
3.7.3 Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS).....	106
3.8 Técnicas de bombardeo de iones.....	109
3.8.1 Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS).....	109
3.8.2 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios por Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS).....	111
3.9 Caracterización electroquímica.....	114
3.9.1 Espectroscopía de Impedancia Compleja.....	114
3.9.1.1 Método de dos puntas.....	117
3.9.1.2 Método de cuatro puntas.....	118
3.9.2 Técnicas Galvanostáticas.....	120
3.9.3 Técnicas Potenciostáticas.....	122
3.10 Propiedades eléctricas.....	123
3.10.1 Ventana electroquímica.....	123
3.10.2 Número de transferencia iónica.....	125
3.11 Estación Experimental.....	126
Bibliografía.....	129

CAPITULO 4: RECUBRIMIENTOS DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: RUTA DE LOS ALCÓXIDOS 135

1. Introducción.....	135
1.1 Ánodos ideales para baterías de ión-Li.....	136
1.2 Electrodo basado en Titanato de Litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).....	139
1.2.1 Espinelas.....	141
1.2.2 Intersticios.....	143
1.2.3 Sistema cristalino cúbico centrado en las caras (fcc).....	144
1.2.4 Mecanismo de intercalación y difusión de los iones litio en la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	146
1.3 Procesamiento de la espinela de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	148
1.3.1 Hidrólisis y condensación.....	151

1.3.2	Precursos sol – gel.....	152
1.3.3	Relación agua / alcóxidos.....	152
1.3.4	Tipo de disolvente.....	153
1.3.5	Efecto de catalizadores.....	153
1.4	Revisión bibliográfica: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenido por medio de la síntesis sol-gel.....	154
2.	<i>Experimental</i>	160
2.1	Síntesis de soles y deposición de los recubrimientos.....	160
2.1.1	Síntesis sol-gel.....	160
2.1.2	Preparación de los sustratos.....	161
2.1.3	Recubrimientos obtenidos por sol-gel.....	162
2.2	Caracterización física y estructural de los soles y recubrimientos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	163
2.3	Caracterización electroquímica de los recubrimientos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	166
3.	<i>Resultados y discusión</i>	167
3.1	Caracterización física de soles y recubrimientos.....	167
3.2	Análisis microestructural.....	169
3.2.1	Microscopía Óptica (MORL).....	169
3.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	171
3.2.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	174
4.	<i>Análisis estructural</i>	175
4.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	175
4.2	Espectroscopía Raman.....	177
4.3	Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS).....	179
4.4	Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS).....	181
4.5	Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (ToF-SIMS).....	183
5.	<i>Análisis de las propiedades eléctricas</i>	185
5.1	Ciclovoltametría (CV).....	185
5.2	Capacidad volumétrica.....	187

5.3 Ensayos de carga/descarga: ciclabilidad.....	191
6. Conclusiones.....	193
Bibliografía.....	195
CAPÍTULO 5: ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS ORGÁNICO- INORGÁNICOS.....	205
1. INTRODUCCIÓN.....	205
1.1 Electrolitos sólidos.....	207
1.1.1 Requisitos Estructurales de los Electrolitos Sólidos.....	209
1.1.2 Antecedentes.....	210
1.1.3 Electrolitos sólidos poliméricos e híbridos.....	214
Bibliografía.....	229
2. ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS BASADOS EN GPTMS-TEOS-AcLi... 235	
2.1 Introducción.....	235
2.2 Experimental.....	236
2.2.1 Síntesis y caracterización de los soles.....	237
2.2.2 Procesamiento de capas y membranas autosoportadas.....	238
2.2.3 Caracterización de capas y membranas.....	239
2.3 Resultados y discusión.....	242
2.3.1 Homogeneidad y estabilidad mecánica.....	242
2.3.2 Estabilidad térmica.....	248
2.3.3 Estabilidad química.....	250
2.3.4 Conductividad iónica.....	256
2.3.5 Ventana electroquímica.....	264
2.4 Conclusiones.....	265
Bibliografía.....	267
3. ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS BASADOS EN GPTMS-TMES/VINIL- EGDE/TPTE-LiTFSI.....	269

3.1 Estrategia de síntesis.....	269
3.1.1 Formación de la red inorgánica seguida de las reacciones de polimerización orgánica.....	271
3.1.2 Polimerización orgánica seguida de reacciones de hidrólisis y condensación.....	274
3.2 Experimental.....	277
3.2.1 Síntesis y caracterización de los soles.....	277
3.2.2 Procesamiento de soles, capas y membranas autosoportadas.....	280
3.2.3 Caracterización de soles, capas y membranas.....	280
3.3 Resultados y discusión.....	282
3.3.1 Homogeneidad y estabilidad mecánica.....	283
3.3.2 Estabilidad química.....	286
3.3.3 Conductividad iónica.....	299
3.3.4 Ventana electroquímica.....	313
3.3.5 Número de transferencia iónica.....	314
3.4 Conclusiones.....	317
Bibliografía.....	321
4. ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS BASADOS EN TEOS-PEG_n-	
LiTFSA/LiOTf.....	327
4.1 Estrategia de síntesis.....	327
4.2 Experimental.....	329
4.2.1 Síntesis y caracterización de los soles.....	329
4.2.2 Procesamiento de capas y membranas.....	331
4.2.3 Caracterización de capas y membranas.....	332
4.2.4 Ensamblaje de una microbatería en forma de lámina delgada (monocelda).....	332
4.3 Resultados y discusión.....	336
4.3.1 Homogeneidad y estabilidad mecánica.....	336
4.3.2 Estabilidad térmica.....	337

4.3.3 Estabilidad química.....	339
4.3.4 Conductividad iónica.....	354
4.3.5 Ventana electroquímica.....	362
4.3.6 Número de transferencia iónica.....	363
4.4 Ensayos de carga/descarga y ciclabilidad de una batería en forma de lámina delgada (monocelda): $Li_4Ti_5O_{12}/SiO_2-PEG_{200}/Li^0$.....	366
4.5 Conclusiones.....	368
Bibliografía.....	370
 CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....	 377

RESUMEN

Las microbaterías de ión litio tienen un interés creciente en aplicaciones de baja potencia en una sociedad donde el número de sistemas electrónicos portátiles crece rápidamente. Las baterías recargables comerciales están basadas en electrolitos líquidos, que presentan diversas restricciones respecto al tamaño, seguridad y a la necesidad de separadores. Se ha realizado un importante esfuerzo en el desarrollo de microbaterías de ión-Li con todos sus componentes en estado sólido para aplicaciones en el control de edificios inteligentes, medicina y otras aplicaciones de carácter medioambiental.

Dentro de los posibles ánodos, la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tiene como principales ventajas su excelente reversibilidad y ciclado que son de un cambio volumétrico mínimo durante los ciclos de carga-descarga. Sus principales desventajas son un relativamente elevado potencial (1,55 V) y una reducida conductividad electrónica. Se han preparado recubrimientos de la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ utilizando el método de inmersión-extracción sobre sustratos de cuarzo recubiertos previamente con oro. Los reactivos de partida han sido isopropóxido de titanio y acetato de litio. Se ha estudiado la influencia de la concentración del precursor de litio y del tratamiento térmico (temperatura y tiempo) sobre la estructura cristalina y el comportamiento electroquímico de los electrodos sintetizados. Los resultados de Difracción de Rayos X en ángulo rasante presentan la fase espinela sin impurezas tras la optimización de los diferentes parámetros de síntesis y procesamiento de capas. Los perfiles de concentración realizados con XPS y ToF-SIMS muestran una distribución homogénea de elementos a lo largo del espesor salvo en la zona superficial donde se aprecia un aumento de litio y una reducción de titanio. La caracterización electroquímica presenta el típico par de picos de oxidación-reducción entre 1,5 y 1,6 V (frente Li^+/Li) correspondiente a la inserción-extracción de tres átomos de litio en la estructura del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Las curvas de carga-descarga presentan asimismo una zona de voltaje constante en torno a 1,55 V (Li^+/Li) y un buen comportamiento al ciclado a diferentes intensidades de corriente. El análisis por RBS presenta composiciones próximas a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ para electrodos recién preparados y tras un proceso de carga, y una composición cercana a $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tras un proceso de descarga.

Por otro lado, uno de los campos de investigación más activos en el campo de las baterías de ión-Li es el desarrollo de electrolitos sólidos eficientes. Tanto la

conductividad iónica como la eficiencia del dispositivo dependen del electrolito y éste delimita las aplicaciones de las baterías. El electrolito es un conductor sólido de Li^+ de naturaleza polimérica, inorgánica (materiales vítreos, cerámicos y vitrocerámicos) o híbrida orgánico-inorgánica. El principal inconveniente es que la conductividad iónica de estos materiales está por debajo de la de los electrolitos líquidos (10^{-3} S/cm a temperatura ambiente). La síntesis del material híbrido se basa en la adecuada combinación de un componente orgánico (monómeros), inorgánico (alcóxidos o alquilalcóxidos) e híbrido (alquilalcóxidos polimerizables), utilizando el método sol-gel y la ciencia de polímeros. En este trabajo, se han sintetizado electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos en forma de lámina delgada por la ruta sol-gel en los sistemas GPTMS (3-glicidoxipropil trimetoxisilano) – TEOS (tetraetil ortosilicato), GPTMS – VINIL (trivinil etoxisilano) – EGDE (etilenglicol diglicidil éter), GPTMS – TMES (trimetiletoxisilano) – EGDE (etilenglicol diglicidil éter) o TPTE (trimetilpropano triglicidil éter) y TEOS – PEG (polietilenglicol). Se ha variado tanto la relación orgánico/inorgánico, el precursor de Li, acetato de litio (AcLi), trifluorosulfonimida de Litio (LiTFSA) ó triflato de litio (LiOTf), así como la relación de litio incorporado al sistema. Se ha caracterizado el material estructural y químicamente. Además, se ha determinado la conductividad iónica y, la ventana electroquímica y el número de transporte. La máxima conductividad iónica a temperatura ambiente es del orden de $\sim 10^{-6}$ S cm^{-1} en el sistema TEOS/GPTMS, de $5,3 \times 10^{-7}$ S cm^{-1} en el sistema GPTMS/VINIL/EGDE, de $1,3 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} en el sistema GPTMS/TMES/EGDE, de $1,6 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} GPTMS/VINIL/TPTE y de $5,4 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} en el sistema TEOS/PEG. Las ventanas de estabilidad electroquímica se sitúan en el intervalo 0-6 V (frente Li^+/Li) y son mucho más amplias que las observadas en electrolitos sólidos poliméricos debido a la presencia de la red inorgánica. El número de transporte iónico ha sido en todos los casos $\leq 0,1$, un valor bajo para este tipo de materiales debido en gran parte a la movilidad del contraión.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Panorama energético actual

A los comienzos del siglo XXI se hace necesario un cambio radical en el panorama energético mundial. De la abundancia creciente de fuentes de energías baratas que caracterizó el siglo XX se está pasando progresivamente a una situación de energía más cara y más escasa. El petróleo es la primera fuente de energía que ha dado signos de escasez, y de acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía (AIE), el periodo expansivo de 130 años de producción de petróleo crudo en el que cada año se producía más que el anterior ha finalizado, a partir de ahora sólo se espera una reducción progresiva. Los sustitutos del petróleo provenientes de diversas fuentes pueden compensar en parte esta caída inevitable, pero estas alternativas presentan un menor contenido energético, sus métodos de producción suelen ser más costosos y no sustituyen todos los usos del petróleo. El problema del petróleo, a pesar de ser el más acuciante, no es el único: el carbón, el gas natural y el uranio seguirán en breve el mismo camino de declinación. Por otro lado, el uso de energías renovables, en su concepción actual, depende mucho de los combustibles fósiles para su instalación y mantenimiento, y tampoco pueden asumir toda la demanda energética actual. El cambio en la perspectiva de la oferta y la demanda de petróleo, el aumento de la explotación de petróleo, así como la exigencia del uso eficiente de la energía, caracterizan el panorama energético del futuro [1].

El sistema energético europeo presenta una tendencia insostenible, con una dependencia creciente de combustibles fósiles importados y un aumento alarmante de las emisiones de gases de efecto invernadero [2]. Las emisiones de CO₂ asociadas con la economía de recursos energéticos, se han incrementado a una tasa constante, mostrando un salto dramático en los últimos 30 años (el nivel de CO₂ se ha duplicado entre 1970 y 2005), resultando en un ascenso de la temperatura global, la cual está asociada con los cambios climáticos [3]. El aumento de consumo de energía a nivel mundial, lleva acompañado un agotamiento de los recursos naturales y un incremento de la carga medioambiental [4, 5]. Se estima que la demanda energética mundial aumentará hasta el 2035 alrededor de un tercio, del cual un 60 por ciento provendrá de China, India y del

Cercano Oriente. Del mismo modo, la demanda energética en el sector del transporte se ha incrementado globalmente, en parte debido a la acelerada urbanización y a los cambios asociados al estilo de vida de las ciudades emergentes con altas poblaciones como es el caso de ciudades de India y China en Asia, y de Brasil en Suramérica. Se estima que a nivel mundial hay unos 600 millones de coches, lo que implica un uso excesivo de combustibles fósiles y por tanto, un impacto directo sobre el medio ambiente. La solución sería mejorar la eficiencia energética por un lado y por el otro, dar un giro hacia el uso de las energías alternativas, disminuyéndose de este modo el consumo de recursos naturales y mejorando las condiciones medioambientales.

En un futuro cercano, aunque los hidrocarburos seguirán dominando el panorama energético, las energías renovables comenzarán a ascender a la categoría de segunda mayor fuente de recursos (Figura 1.1).

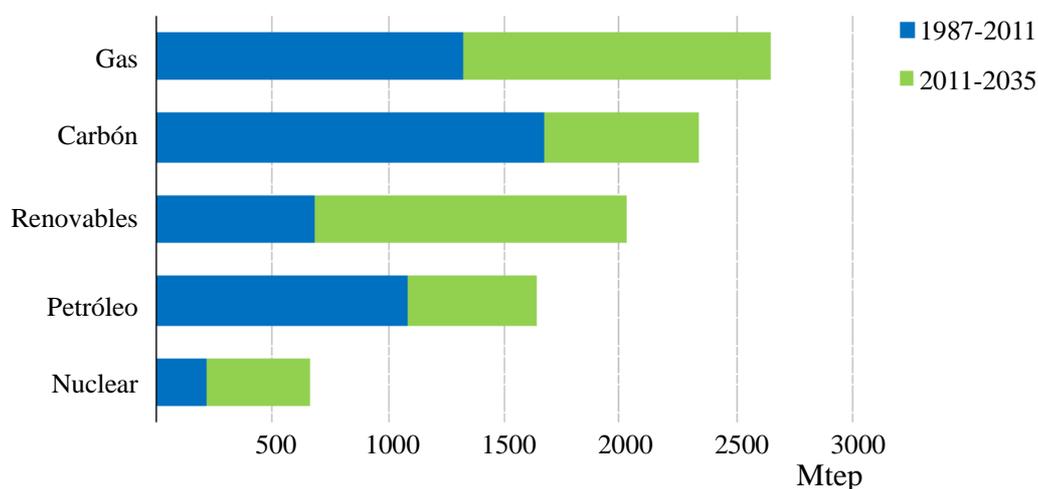


Figura 1.1. Datos históricos y proyecciones de la demanda de energía mundial. (Mtep: Millones de toneladas equivalentes de petróleo) [6].

Aunque se están cuestionando algunos sistemas para la reducción de emisiones de CO₂, ciertas iniciativas como las de Estados Unidos, China y la Unión Europea, pueden limitar potencialmente el aumento de las emisiones de CO₂ relacionadas con la producción de energía. En este escenario central, y teniendo en cuenta el efecto de las medidas ya anunciadas por los gobiernos para mejorar la eficiencia energética, es necesario: *i)* apoyar las energías renovables, *ii)* reducir las subvenciones a los combustibles fósiles y, *iii)* fijar un precio a las emisiones de CO₂. Con todo esto, se estima que las emisiones de CO₂ provenientes del sector energético, suban cerca de un 20% hasta el 2035. Este fracaso en la disminución de los niveles de CO₂, encaminará al

mundo por una senda que supondrá un incremento de 3,6 °C en la temperatura media global a largo plazo, muy por encima del objetivo de 2 °C acordado internacionalmente [6].

Las energías renovables representan casi la mitad del incremento de la generación eléctrica mundial hasta 2035, y las fuentes variables – eólica, solar y fotovoltaica – constituyen cerca del 45% de dicha expansión en renovables. Se estima que China registrará el mayor incremento absoluto de la generación de energía procedente de fuentes renovables, más que el de la Unión Europea, Estados Unidos y Japón juntos. En algunos mercados, la creciente proporción de las energías renovables variables en el sector eléctrico suscita profundos interrogantes sobre el diseño del mercado y la aptitud de éste para garantizar una inversión adecuada y la fiabilidad del suministro a largo plazo. El ascenso de la generación eléctrica a partir de fuentes renovables llevará hasta el 30% la proporción de éstas en el panorama eléctrico mundial, adelantando al gas natural en los próximos años y alcanzando prácticamente al carbón como primera fuente para la producción de electricidad en el 2035. Pese a la desaceleración en el ritmo actual de construcción de centrales nucleares, debido en gran medida a la revisión de las normas de seguridad, la producción nuclear acabará creciendo dos tercios, encabezada por China, Corea, India y Rusia. Un amplio despliegue de la tecnología de captura y almacenamiento de carbono (CAC) puede ser una forma de acelerar la reducción prevista de la intensidad de las emisiones de CO₂ provenientes del sector eléctrico, pero en las proyecciones de la OCDE para el 2035, solo un 1% de las centrales eléctricas alimentadas con combustibles fósiles estarán equipadas con dicha tecnología [6].

Por lo tanto, es necesaria una intervención desde los gobiernos que facilite la transición desde los combustibles fósiles a las energías alternativas, aunque para diseñar políticas efectivas hay que asumir el papel potencial que presentan las tecnologías alternativas involucradas en dicha transición [7]. La política energética española debería seguir las directrices europeas, involucrando a la seguridad del suministro, la eficiencia económica y la conservación medioambiental para alcanzar un modelo sostenible a largo plazo. Para ello, la Comisión Europea ha promovido políticas en estas direcciones que ofrecen al mismo tiempo la estabilidad necesaria en el sector energético, como son: el fomento de las energías renovables y las medidas de ahorro y eficiencia energética. Sin embargo, el monopolio energético presente en España está interrumpiendo el desarrollo de las energías renovables.

A nivel mundial, la correcta combinación de políticas y tecnologías puede debilitar la estrecha conexión existente entre el crecimiento económico, la demanda de combustibles fósiles y las emisiones de CO₂ [6, 8]. Urge la implantación de una política nacional energética seria enfocada en los avances tecnológicos como un vector que incide en desarrollo económico y social, y una mayor inversión en la investigación y desarrollo de las tecnologías energéticas, coordinado con el plan energético europeo de I+D, con dotación económica e implicación de las empresas, estableciendo medidas que favorezcan la integración y la puesta en valor del conocimiento, coordinando la alta especialización de las Universidades y numerosos centros tecnológicos que trabajan en energía [9].

1.2 Dispositivos de almacenamiento de energía

Los sistemas electroquímicos de almacenamiento y producción de energía se consideran, hoy en día, como los dispositivos que podrían mejorar la eficiencia energética de los procesos convencionales de conversión de energía y contribuir a la reducción de la emisión de contaminantes producidos por el uso de combustibles fósiles. La electroquímica estudia los cambios químicos que produce una corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas [10]. Una celda galvánica es un sistema capaz de generar energía como resultado de una reacción química espontánea. La celda está formada por dos electrodos, cátodo y ánodo, inmersos en una solución electrolítica. Los electrodos son conductores iónicos y electrónicos, mientras que los electrolitos son conductores iónicos. En una celda galvánica o en una batería, la energía química es transformada en electricidad a través de los procesos de oxidación y reducción. Cuando un componente de la celda se oxida, libera electrones que abandonan el seno del material, viajando por un circuito externo y produciendo trabajo. Estos electrones vuelven a incorporarse a la celda a través del otro extremo, provocando la reducción en el material de electrodo opuesto. Es necesario, por tanto, que los materiales utilizados como electrodos sean fácilmente reducibles y oxidables; generalmente los metales son los candidatos ideales para este propósito.

La energía de una reacción química también puede convertirse en energía eléctrica mediante el uso de pilas de combustible. Al igual que el concepto desarrollado para la celda galvánica, este dispositivo se describió por vez primera en el siglo XIX como “pila voltaica de gas” (hidrógeno y oxígeno se combinan electroquímicamente para

producir una corriente constante) [11]. El descubrimiento de los conductores iónicos (protónicos y de ión óxido) ha permitido un avance muy significativo en este tipo de dispositivo energético.

Otra forma de almacenar energía utilizando la electroquímica es mediante el uso de condensadores. Este concepto fue actualizado y mejorado en 1957, cuando la compañía General Electric solicitó una patente describiendo un dispositivo que podía almacenar mayores cantidades de energía que los condensadores convencionales, dando paso a los supercondensadores o condensadores de doble capa electroquímica (EDLC, por sus siglas en inglés, *Electrochemical Double Layer Capacitors*). De fecha más reciente, son los supercondensadores híbridos en los que parte de la carga almacenada procede de un proceso faradaico.

A pesar de que se basan en tres conceptos diferentes, baterías, pilas de combustible y condensadores son agrupados de manera general cuando se habla de sistemas de almacenamiento de energía. Sin embargo, cada uno de ellos es adecuado para diferentes propósitos, de acuerdo con sus densidades de potencia y de energía características, como se muestra en la Figura 1.2, en donde se comparan algunos de los sistemas de almacenamiento de energía anteriormente descritos.

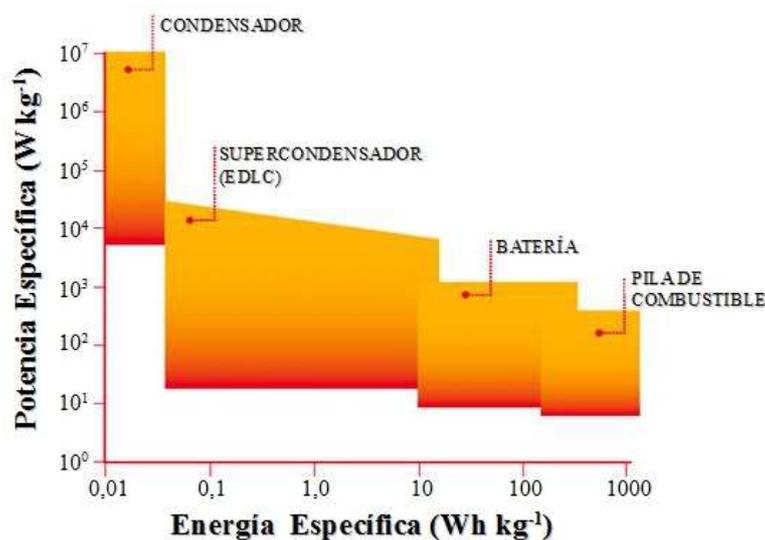


Figura 1.2. Principales dispositivos electroquímicos para almacenamiento de energía.

Las baterías y a las pilas de combustible se caracterizan por la conversión directa de energía química en corriente eléctrica, ésta energía química puede estar contenida en los materiales como energía interna o bien, provenir del exterior en forma de combustible. Otros sistemas, como los motores de combustión, se basan en el mismo principio, el

avance de una reacción química donde el combustible es oxidado, pero en estos sistemas la energía generada es obtenida en forma de calor y convertida en energía eléctrica o mecánica en procesos posteriores. La ventaja de los convertidores directos de energía es su alta eficiencia, sin pérdidas considerables de energía por el ciclo de Carnot. Las pilas de combustible se basan en celdas electroquímicas similares a las descritas para las baterías, pero en este caso, la especie activa (combustible) es suministrada desde el exterior, los electrodos únicamente proveen la superficie de reacción y la conexión que permite el flujo de corriente. Por si mismas, las pilas de combustible no almacenan energía eléctrica, aunque sean convertidores de energía no se pueden comparar con las baterías porque los parámetros de almacenamiento como la densidad de energía (Wh kg^{-1}) y la densidad específica (Wh L^{-1}) carecen de sentido y no tienen ninguna relevancia en estos dispositivos [11].

En este ámbito, en la última década ha aumentado la demanda de dispositivos avanzados de almacenamiento de energía [2]. Existe una apremiante necesidad de desarrollar sistemas de almacenamiento de energía adecuados para poder alcanzar un uso eficiente de las energías alternativas [12, 13]. Dentro de los dispositivos de almacenamiento de energía, en los últimos años las baterías de litio destacan como el sistema más eficaz para su aplicación en dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos. El desarrollo de la ciencia y la tecnología en el campo de las baterías, es por lo tanto un punto clave en la transición en el uso de energía proveniente de combustibles fósiles a fuentes de energía alternativas [2].

1.3 Baterías en el contexto mundial

Las baterías de Li aparecieron en el mercado en 1991, y su desarrollo ha sido constante hasta convertirse en el sistema de almacenamiento de energía elegido como el más adecuado por las agencias de energía de Estados Unidos, Japón y Corea. Desde entonces estas baterías vienen desplazando a otras como las de Ni-metal hidruro, las de Ni-Cd o las alcalinas. La Figura 1.3 muestra el mercado actual de baterías, en el que las de tecnología Li-ión representan cerca del 37 %.

Mercado Mundial de las baterías (2009)

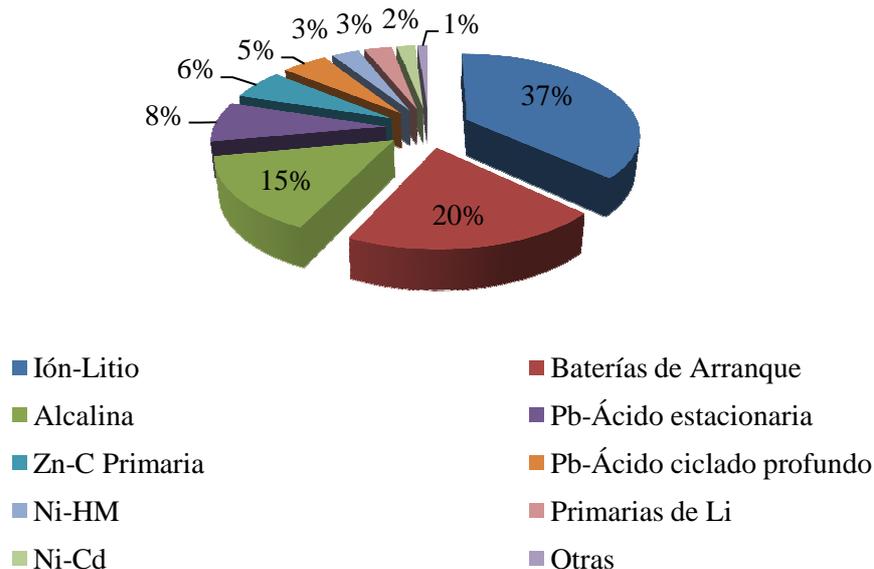


Figura 1.3. Mercado mundial de baterías (2009). Adaptado de Battery University[14].

Durante los últimos 20 ó 30 años se ha llevado a cabo un trabajo exhaustivo de investigación para mejorar las propiedades de las baterías recargables de litio; sin embargo, a día de hoy no se ha desarrollado una batería recargable adecuada. A pesar de todos los esfuerzos, los ordenadores portátiles aún no son autónomos durante una jornada laboral, las cámaras digitales necesitan recargas constantes en sus baterías y los teléfonos móviles suelen descargarse rápidamente debido a las nuevas aplicaciones y demandas energéticas que estas requieren [15]. Por lo tanto, el trabajo de investigación en el área de las baterías sigue siendo muy intenso, con el objetivo de obtener el máximo de calidad combinado con el mínimo tamaño y peso de la batería.

Entre las baterías recargables existentes, las baterías de ión litio ofrecen la mayor densidad de energía, con la posibilidad de fabricarlas compactas y ligeras, factores especialmente importantes en las aplicaciones electrónicas portátiles [15]. Otras ventajas son los altos valores de voltaje (3,6 V) y la posibilidad de ser almacenadas durante largos periodos de tiempo con un bajo nivel de autodescarga (inferior al 2% al año). Además la tecnología relacionada con el litio es una de las más versátiles, razón por la cual se han posicionado de forma dominante en el mercado de equipos portátiles [16].

Las baterías recargables de litio se presentan como la mejor opción tecnológica para ser implementada en el uso del vehículo híbrido, estimando un mercado creciente

cercano a los 10 billones de dólares por año [17] y es admitida como una solución parcial a problemas de contaminación. Sin embargo, el desarrollo tecnológico ligado a vehículos eléctricos, aún requiere un largo recorrido, ya que la utilización de baterías de litio en vehículos eléctricos exige elevadas velocidades de carga-descarga y vidas útiles mucho mayores que las demandadas en dispositivos electrónicos convencionales. Esta mayor densidad de potencia se puede lograr mediante el rediseño de la batería, pero el aumento exponencial de su capacidad sólo puede conseguirse a través del desarrollo de nuevos materiales [18, 19].

La nanotecnología es una herramienta prometedora para abordar estos retos y conseguir importantes mejoras en los materiales de electrodo y electrolito de las baterías [4], procurando, al mismo tiempo, la miniaturización de estos dispositivos. Otra característica fundamental es el desarrollo de este tipo de baterías con todos sus componentes en estado sólido, debido a las ventajas que ofrecen respecto a las que usan electrolitos líquidos, no siendo necesarios los separadores que impiden el contacto entre el ánodo y el cátodo, y no produciéndose contaminación de los electrodos por parte del electrolito líquido, ni presentando peligro de explosión.

Las baterías recargables de litio pueden contribuir a mejorar las condiciones ambientales a nivel mundial y al mismo tiempo a solucionar en parte los problemas relacionados con la demanda energética. No obstante, existen ciertas dificultades que deben ser resueltas para alcanzar una reducción en el uso de combustibles fósiles y para implementar el uso de baterías como una alternativa viable:

- Sustitución de baterías primarias por recargables.
- Mejorar la eficiencia en los procesos de carga/descarga de las baterías.
- Desarrollo de las tecnologías de reciclado.
- Reducción en la cantidad de energía requerida para su fabricación y eliminación de residuos.

También es necesario desarrollar infraestructuras compatibles con los avances en baterías que permitan la conexión de los dispositivos directa o indirectamente a la red de generación eléctrica. De esta forma se podría contribuir a la diversificación de las fuentes de energía (fotovoltaica, solar o eólica) y reducir el uso de combustibles fósiles [20].

1.4 Baterías: Definición y Componentes

Una batería se define como un dispositivo electroquímico que puede almacenar cierta cantidad de energía en forma química y suministrarla posteriormente como energía eléctrica cuando se requiera. En general, el almacenamiento de energía eléctrica requiere su conversión en otra forma de energía. En las baterías, la energía contenida en los compuestos químicos (especie activa) actúa como medio de almacenamiento, y durante la descarga, ocurre un proceso químico que genera energía la cual se puede extraer de la batería a un determinado voltaje en forma de corriente eléctrica [11].

Todas las baterías están compuestas por dos electrodos conectados por medio de un material conductor iónico denominado electrolito. Los dos electrodos poseen potenciales químicos diferentes, fijados y determinados por la química propia de cada uno. Cuando los electrodos se conectan por medio de un circuito externo a un dispositivo que demanda energía, los electrones circulan de manera espontánea desde el potencial químico más negativo hacia el más positivo, Por su parte, los iones son transportados a través del electrolito, manteniendo el balance de carga mientras los electrones fluyen por el circuito externo [11, 21, 22].

Científicamente las baterías son definidas como celdas galvánicas o electroquímicas. Se les denomina procesos galvánicos debido a que pueden almacenar energía eléctrica en forma de energía química y el proceso involucra reacciones electroquímicas. Las reacciones galvánicas son termodinámicamente favorables (la energía libre de Gibbs, $\Delta G^0 < 0$) y ocurren de forma espontánea cuando se conectan dos materiales que tienen un potencial estándar de reducción (E^0) distinto. El material con el menor potencial estándar de reducción (positivo) es sometido a una reacción de oxidación proporcionando electrones que se transfieren por medio de un circuito eléctrico hacia el material que tiene un potencial estándar de reducción (positivo) más elevado, produciéndose una reacción de reducción. Estas reacciones de media celda (pares redox) permiten la conversión de energía química en energía eléctrica por medio de la transferencia de electrones a través del circuito externo. El material cuyo potencial estándar de reducción sea menor (positivo), se denomina electrodo negativo o ánodo durante el proceso de descarga (donador de electrones), mientras que el material con mayor potencial estándar de reducción (positivo), se denomina electrodo positivo o cátodo (es un aceptor de electrones) [2, 23].

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se pueden definir formalmente los componentes fundamentales de una batería [24], los cuales son comunes en cualquier sistema electroquímico que constituya una celda galvánica:

- **Ánodo:** Está constituido por la especie que espontáneamente se oxida, cediendo electrones al circuito externo. La generación de los electrones origina una carga negativa sobre el electrodo, lo que determina su polaridad negativa. La selección de un ánodo tiene en cuenta que sea buen agente reductor, que tenga alta conductividad electrónica y estabilidad, además de facilidad de fabricación y bajo coste.
- **Cátodo:** Consiste en una especie oxidante que acogerá los electrones, que liberados por el ánodo, le llegan por el circuito externo y que son consumidos en su reducción durante la reacción electroquímica. Es tomado como el polo positivo de la celda.
- **Electrolito:** Su propiedad principal es la de ser un buen conductor iónico y mal conductor electrónico a la temperatura de trabajo de la batería (25 – 60 °C). Normalmente, es un líquido que puede ser agua u otro disolvente orgánico en cuyo seno se haya disuelta una sal, ácido o base responsable de la conductividad iónica.

En el campo de las baterías se busca una adecuada combinación de estos componentes de modo que se libere la mayor cantidad de energía durante las reacciones de celda y al mismo tiempo posean tamaños y pesos reducidos. La disposición de estos elementos en el interior de la celda tiene como finalidad el máximo aprovechamiento de la reacción de transferencia de carga [24].

1.4.1 Celda electroquímica y reacción de celda

La reacción de celda es una reacción química que caracteriza a cada batería. Durante el proceso de descarga de la batería, los compuestos químicos de alto contenido energético son transformados por medio de esta reacción en compuestos con bajo contenido energético, generando energía que se convierte directamente en corriente eléctrica gracias al flujo de electrones originado en la batería (Figura 1.4) [11].

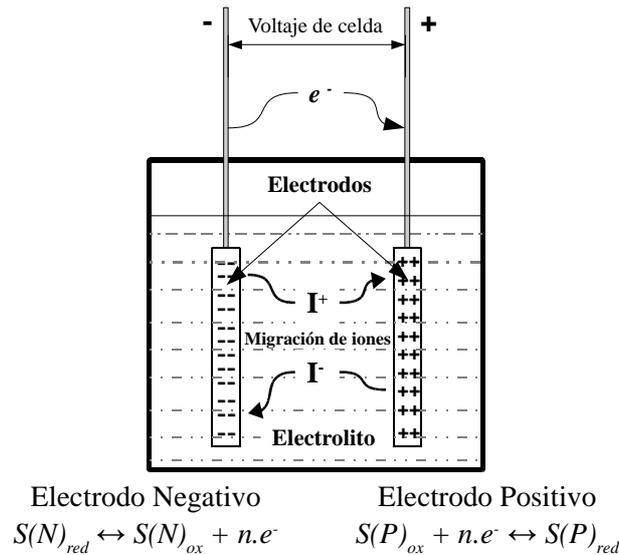


Figura 1.4. Esquema de una celda electroquímica y descripción de su funcionamiento básico. *S*: Sustancia activa en cada electrodo; *N*: electrodo negativo; *P*: electrodo positivo. Subíndices *red* y *ox* corresponden al estado de oxidación (reducido/oxidado) en las reacciones redox que se dan en los electrodos [11].

Los electrodos positivo y negativo se sumergen en el electrolito y las sustancias reactivas (el material activo) posee un potencial químico capaz de almacenar una cantidad de energía bien sea en los electrodos o en algunos casos en parte en el electrolito si este participa en la reacción global. Durante la descarga, como se muestra en la Figura 1.4, el electrodo que se define como negativo (de acuerdo a la comparación de los potenciales estándar de reducción de los electrodos) contiene la sustancia que se oxida (perdiendo/cediendo electrones), mientras que el electrodo positivo contiene la sustancia oxidante que se reduce (ganando/aceptando electrones).

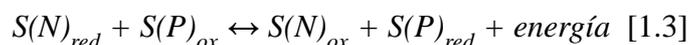
En un sentido general, en el electrodo negativo (denominado *N*), la sustancia química (*S*) en su forma reducida (*red*) se oxida (*ox*) de acuerdo a la siguiente expresión:



En el electrodo positivo (*P*) por su parte, la sustancia química (*S*) pasa de su estado oxidado a la forma reducida:



La reacción global de la celda electroquímica resulta:



Cuando la batería es secundaria, la recarga es la reacción inversa, y en este caso es necesario suministrar a la celda un potencial eléctrico superior al potencial de la celda.

1.4.2 Parámetros de reacción

Los parámetros fundamentales que describen una batería tienen que ver con la reacción de celda. Hay dos grupos de parámetros que influyen en la reacción de celda los cuales se deben considerar:

- i) **Parámetros termodinámicos:** describen al sistema cuando se encuentra en equilibrio, es decir, cuando todas las reacciones están balanceadas. En la celda electroquímica, implica un estado en el que no hay flujo de corriente. Esto implica que estos parámetros representan valores máximos los cuales solo se alcanzan bajo condiciones de equilibrio.
- ii) **Parámetros cinéticos:** están relacionados con el sistema bajo un flujo de corriente (reacciones de transferencia de carga), modificando los valores de los parámetros termodinámicos. Los parámetros cinéticos (fuera del equilibrio) incluyen fenómenos de transporte que ocurren durante la operación de la batería, entre ellos los más importantes son los relacionados con el transporte de masa por migración y difusión, requeridos para llevar las sustancias reactivas desde el seno del electrolito a la superficie de los electrodos.

1.4.2.1 Parámetros termodinámicos

Las leyes de la termodinámica se aplican de forma general al estado de equilibrio; de acuerdo a este balance, los parámetros termodinámicos no dependen de las rutas de reacción, solo dependen de la diferencia en los niveles de energía de los componentes en su estado final e inicial (productos y reactantes de la reacción electroquímica respectivamente). Cuando un flujo de electrones atraviesa la celda electroquímica, los valores correspondientes a los parámetros termodinámicos se reducen debido a la influencia de los parámetros cinéticos [11].

Los parámetros termodinámicos de una reacción electroquímica son:

- i) La entalpía de reacción, H , la cual representa la cantidad de energía entregada o absorbida. H describe el máximo calor generado, asumiendo que la energía química se convierte completamente en calor.

- ii) La energía libre reacción o energía libre de Gibbs, G , la cual se describe como la máxima cantidad de energía química que puede ser transformada en energía eléctrica y viceversa.
- iii) La entropía de reacción, S , caracterizada por la pérdida o ganancia reversible de energía relacionada con un proceso químico o electroquímico.

Los tres parámetros descritos pueden relacionarse de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad [1.4]$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin. La diferencia entre ΔH y ΔG , el producto $T \cdot \Delta S$, es denominado efecto del calor reversible. Representa el intercambio de calor del sistema con los alrededores cuando el proceso es reversible.

Cuando dos semiceldas (electrodos), con sus correspondientes pares redox, se ponen en contacto formando una celda galvánica como la descrita en la Figura 1.4, la suma de sus cambios en energía libre puede ser positiva o negativa. En el primero de los casos, la reacción no es espontánea y se debe aplicar una energía externa para forzar la reacción de las sustancias químicas de los electrodos (celda electrolítica). Por el contrario, si el valor resultante es negativo, la reacción transcurre espontáneamente liberando energía eléctrica (celda galvánica). Dicha capacidad de liberar energía es la base del funcionamiento de las baterías [24].

Aunque la variación en la energía libre de Gibbs de las semirreacciones nos permite conocer a fondo el comportamiento de la celda galvánica, es una magnitud difícilmente medible, por ello es necesario emplear un parámetro que pueda medirse con facilidad y precisión, el *potencial de electrodo* que es una medida directa del voltaje. Experimentalmente, la cuantificación del potencial de electrodo se lleva a cabo construyendo una semicelda con el par redox y midiendo la diferencia de potencial frente a un electrodo normal de hidrógeno (ENH). Los valores toman arbitrariamente signo negativo cuando el par es reductor y positivo cuando es oxidante. Estos valores se denominan *potenciales estándar de reducción* (E^0) y pueden encontrarse tabulados en la bibliografía [24, 25]. Los potenciales estándar de reducción nos permiten conocer a priori la espontaneidad de la reacción electroquímica de la celda ya que estos están relacionados con la variación de la energía libre del sistema [24]. La primera ley de la termodinámica establece que “la variación de la energía interna en un sistema cerrado es

equivalente a la suma del calor disipado y el trabajo realizado por el sistema”, la siguiente expresión resume dicho postulado:

$$\Delta U = q - w \quad [1.5]$$

donde q es el calor disipado y $-w$ el trabajo que realiza el sistema. Puesto que la reacción tiene lugar con cambios de presión y volumen despreciables, la variación de la energía interna de la celda es equivalente al incremento de su entalpía, de este modo la ecuación 1.5 se puede reescribir como sigue:

$$\Delta H = q - \int EdQ \quad [1.6]$$

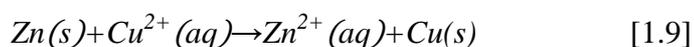
Donde w se ha sustituido por la integral del potencial de celda con respecto a la carga que pasa a través de los electrodos, la cual representa el trabajo eléctrico realizado. En el estado inicial, y sin que haya flujo de corriente, el sistema se encuentra en equilibrio y el potencial de celda (E) será máximo y la transformación del sistema reversible. El calor liberado del sistema a temperatura constante es mínimo y viene dado por el producto $T \cdot \Delta S$. Esta situación puede expresarse como sigue:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S - nFE \quad [1.7]$$

donde la carga, Q , viene expresada por el producto de n , número de moles de electrones transferidos en la reacción, por F , la constante de Faraday equivalente a $96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($26802 \text{ mA h mol}^{-1}$). La máxima cantidad de energía liberada por la celda electroquímica se puede deducir a partir de la ecuación 1.4 en combinación con la ecuación 1.7 como sigue:

$$\Delta G = - nFE \quad [1.8]$$

La anterior ecuación muestra como la espontaneidad de la reacción electroquímica puede ser deducida a partir del potencial de celda, E (V). Los potenciales estándar (E^0) permiten conocer a priori la magnitud del potencial de celda, determinando al mismo tiempo la espontaneidad del sistema. La búsqueda de dos pares redox que constituyan los electrodos de una celda galvánica debe perseguir el valor más elevado posible de potencial, de modo que la energía liberada sea grande. Si tomamos como ejemplo la celda de Daniell donde ocurre la siguiente reacción:



El potencial de celda vendrá dado por la diferencia entre los potenciales estándar de reducción de ambos electrodos (Cu y Zn) referenciados con el electrodo normal de hidrógeno, ENH ($2H^+/H_2$), como se muestra en la Figura 1.5. El potencial $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ V, corresponde a la reacción de oxidación que tiene lugar en el ánodo y $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,36$ V pertenece a la reducción que sucede en el cátodo, según la expresión:

$$\Delta E^0 = E_{Cátodo}^0 - E_{Ánodo}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,36 - (-0,76) = 1,12 \text{ V} \quad [1.10]$$

El potencial máximo de celda que se puede obtener en esta combinación de componentes es de $-1,12$ V (vs. ENH), que coincide con el valor medido experimentalmente entre los bornes de la celda.

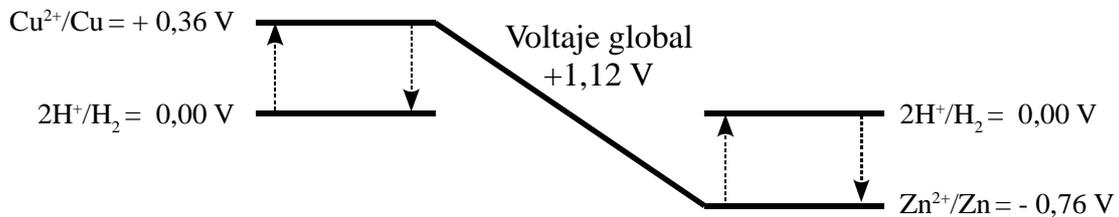


Figura 1.5. Potencial de reducción estándar de electrodos de Zn y Cu contra $2H^+/H_2$ [18].

Las cantidades termodinámicas como ΔH y ΔG dependen de las concentraciones (o más específicamente de las actividades) de cada uno de los participantes en la reacción. Supongamos el caso general de uno de los electrodos, donde la especie química pasa de su estado oxidado a la forma reducida:



Podemos utilizar la isoterma de Van't Hoff con el fin de obtener una expresión de la energía libre en función de las actividades:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \left(\sum \ln[(a_i)^{j_i}]_{Red} - \sum \ln[(a_i)^{j_i}]_{Oxid} \right) \quad [1.12]$$

donde a_i es la actividad del componente reactivo i (aproximadamente el valor de la concentración) en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, j_i es el número de equivalentes de este componente que toman parte en la reacción, R es la constante molar de los gases ideales ($R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T es la temperatura (K) y ΔG^0 es la energía libre de Gibbs estándar, cuando todas las actividades toman el valor de la unidad. La combinación de

las ecuaciones 1.8 y 1.12 dan como resultado la denominada ecuación de Nernst, una ecuación que expresa el potencial observado en la celda:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\prod (a_i)^j_{Red}}{\prod (a_i)^j_{Oxid}} \quad [1.13]$$

donde E^0 es el potencial estándar de reducción de la reacción redox. Según esta expresión, cuando una batería se descarga la actividad de la forma reducida aumenta a costa de la disminución de la actividad de la forma oxidada, originando un aumento en el valor absoluto del segundo término de la ecuación 1.13 y una consecuente disminución del potencial de equilibrio de la celda, E .

1.4.2.2 Parámetros cinéticos

Cuando el sistema se somete a un flujo de electrones, la reacción de celda sucede a determinada velocidad. Esto quiere decir que la transferencia de electrones debe ser forzada en la dirección deseada, y se requiere del transporte de masa para llevar las sustancias reactivas hacia la superficie del electrodo o bien para alejarlas en el proceso inverso. La corriente que resulta del cambio en el estado de oxidación (o reducción) de las especies electroactivas se denomina *corriente faradaica* porque obedece a las leyes de Faraday, la corriente faradaica es una medida directa de velocidad de la reacción redox [11].

La ruta que sigue la reacción de celda puede ser muy complicada, y tiene lugar en una secuencia que involucra varias etapas (Figura 1.6). Las reacciones simples involucran únicamente el transporte de masa de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, la transferencia de electrones a través de la interfase, y el transporte de los productos de vuelta a la disolución (electrolito). Las reacciones más complejas involucran procesos químicos y superficiales adicionales que preceden o siguen a la reacción de transferencia de carga como los que ocurren en los electrodos de inserción. La velocidad neta de reacción, y por tanto la corriente medida, puede ser limitada por la transferencia de carga o por el transporte de masa. La etapa parcial más lenta de la secuencia es la etapa que limita la velocidad global de la reacción [25].

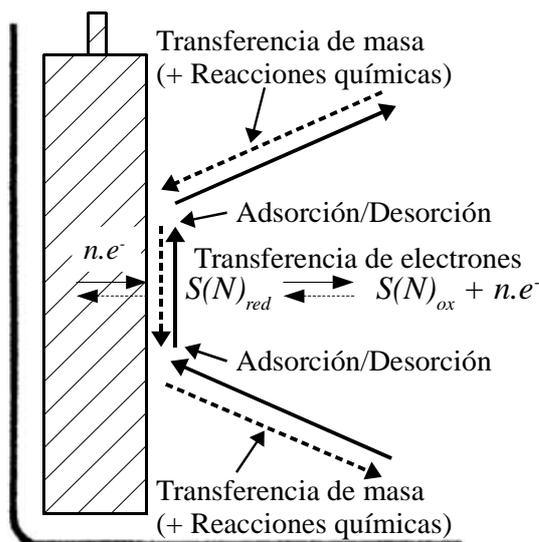


Figura 1.6. Curso de una reacción electroquímica. La transferencia de carga a menudo suele estar limitada por una etapa de adsorción/desorción previa [11].

La liberación de la energía almacenada en la celda tiene lugar por su conexión al circuito externo. La corriente de electrones por dicho circuito provoca un exceso de campo en la celda (Figura 1.7). Esta diferencia de potencial entre los electrodos es la fuerza motriz que impulsa a los iones a desplazarse en el sentido que conduzca a la electroneutralidad del sistema. Es por ello que las propiedades de transporte de las diferentes especies electroactivas a través de la celda galvánica supone un hecho importante que se reflejará en el comportamiento de la batería en condiciones alejadas del equilibrio.

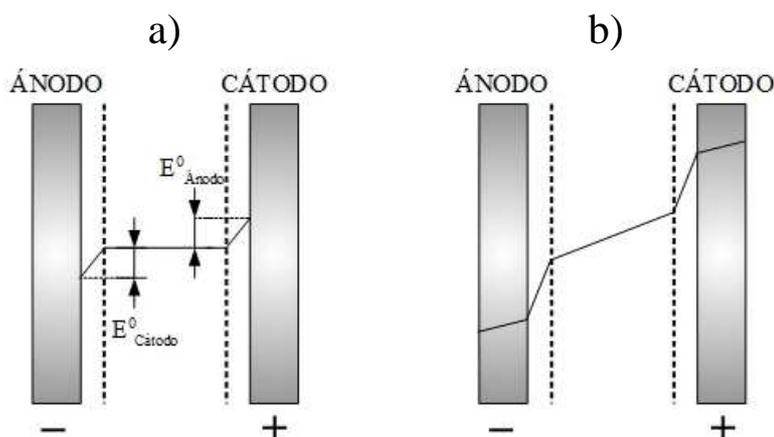


Figura 1.7. Representación de las sobretensiones presentes en la celda electroquímica. a) La celda está en equilibrio, b) Una corriente atraviesa el interior de la celda [24].

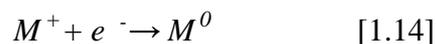
A continuación se citan de forma general los fenómenos cinéticos que inducen modificaciones en el potencial de celda durante los procesos de carga y descarga. Las vías de transporte de carga cuando una batería evoluciona fuera del equilibrio son las siguientes [24]:

- i) Los electrones que circulan por el circuito externo.
- ii) Reacciones de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito.
- iii) Flujo de iones en el electrolito.
- iv) En el caso de los electrodos de inserción, el flujo de los iones en el interior de la estructura del material catódico y/o anódico.

Puesto que es necesario mantener un estado de neutralidad de la carga del sistema, el flujo total de electrones por el circuito externo debe ser igual al flujo de iones a través de la celda. Aunque las conexiones del circuito externo puedan ocasionar deficiencia en la corriente de electrones, la velocidad a la que circulan los electrones siempre será mucho mayor que la velocidad a la que son transportados los iones en el interior de la celda, debido a la diferencia abismal de masa entre ambas partículas. Por tal motivo los esfuerzos para conocer los parámetros cinéticos de una batería se centran en los mecanismos que rigen el transporte de iones en el interior de la celda.

Transferencia de carga

El electrodo, generalmente un conductor electrónico (M), se pone en contacto con una disolución de iones (M^+), constituyendo lo que se denomina un par redox. La diferente tendencia de ambas especies a tomar o ceder electrones cuando son puestas en contacto, da lugar a una transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. El electrodo puede actuar como una fuente (par reductor) o como un sumidero (par oxidante) de iones que van o vienen desde la disolución. Lo anterior origina un exceso de carga positiva en la superficie del metal y de carga negativa en la zona de la disolución que linda con el electrodo. El resultado es la formación de una interfase electrificada que se comporta como un condensador cargado denominada *doble capa eléctrica* [2]. Las reacciones electroquímicas tienen lugar en esta capa. Si tomamos como punto de partida la situación arbitraria en la que un ión M^+ abandona la disolución para reducirse en la superficie del sólido, el metal (cátodo) en el estado M^0 .



Consideremos el electrodo introducido en la disolución a tiempo cero. La energía potencial sobre el ión durante su trayecto puede representarse como en la Figura 1.8

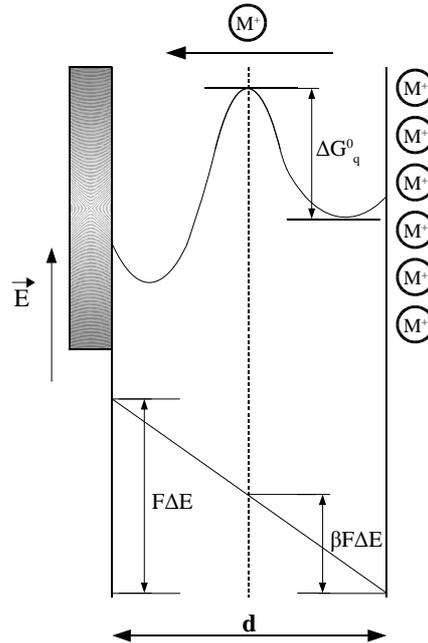


Figura 1.8. Evolución de la energía potencial en la interfase electroquímica en ausencia de un campo eléctrico (arriba) y representación del campo eléctrico adicional originado por la polarización de la interfase (abajo). d es la distancia que debe recorrer el ión M^+ [24].

La reacción de transferencia de carga viene descrita por el recorrido desde un punto en la disolución hasta un punto en la superficie del electrodo. Para ello deberá adquirir una energía potencial que le permita superar la barrera de activación, este aporte energético adicional suele denominarse *energía de activación*, E_a , y la dependencia de la velocidad de reacción es expresada a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [1.15]$$

donde k es la constante de reacción (mol s^{-1}), E_a es la energía de activación (J mol^{-1}) y R la constante de los gases ideales. La energía de activación depende de la temperatura, pero a menudo se trata como constante para simplificar los cálculos. La frecuencia $\vec{\kappa}$ con la que ocurre el salto en la reacción directa viene descrita por la expresión:

$$\vec{\kappa} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta G_q^0}}{RT}\right) \quad [1.16]$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura (K), h la constante de Planck, $\overrightarrow{\Delta G_q^0}$ es la energía libre estándar de activación, es decir, el cambio en la energía libre requerido para superar la barrera de activación cuando el campo eléctrico que actúa sobre el ión es nulo. El sentido del vector indica que la reacción de transferencia directa, en este caso, la reducción. Si se multiplica la ecuación 1.16 por la concentración de los iones ubicados en la interfase que están dispuestos a saltar, obtenemos la velocidad de reacción (considerando que tal salto corresponde a una reacción de primer orden respecto a los reactivos, M^+ , a un tiempo y posición específicos, reacción directa):

$$\overrightarrow{v}_q = \frac{k_B T}{h} [M^+] \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta G_q^0}}{RT}\right) \quad [1.17]$$

donde \overrightarrow{v}_q expresa la velocidad química a campo cero. Una vez que el proceso ha comenzado, los iones atraviesan la interfase y se acumulan en la superficie del electrodo, este se carga positivamente mientras que la disolución se carga negativamente, generando un campo eléctrico durante la operación. El campo eléctrico generado ralentiza las el avance de los iones afectando al mismo tiempo la velocidad de transferencia de carga. La barrera de activación se ve de igual manera afectada. La curva de potencial representada en la Figura 1.8 se desplaza hacia arriba en una magnitud equivalente al trabajo eléctrico adicional, expresado como el producto de la carga q del ión por la diferencia de potencial a través de la cual se mueve el ión para alcanzar el valor máximo, $\beta \Delta E$. El valor de β (comprendido entre 0 y 1) se denomina *factor de simetría* y refleja la simetría de la curva de la energía libre con respecto a los reactivos y productos. Representa la fracción del espesor de la doble capa eléctrica que debe atravesar el ión para alcanzar el máximo de la barrera de activación. Para un mol de iones desplazados, el trabajo eléctrico adicional será $\beta F \Delta E$ y la modificación en la energía libre de reacción se expresa como.

$$\overrightarrow{\Delta G^0} = \overrightarrow{\Delta G_q^0} + \beta F \Delta E \quad [1.18]$$

Y la velocidad de reacción en presencia del campo eléctrico se puede escribir como:

$$\overrightarrow{v}_e = \frac{k_B T}{h} [M^+] \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta G^0}}{RT}\right) \quad [1.19]$$

Reemplazando la ecuación 1.18 en la ecuación 1.19 y teniendo en cuenta las expresiones previas llegamos a la siguiente expresión:

$$\vec{v}_e = \vec{\kappa} [M^+] \exp\left(-\frac{\beta F \Delta E}{RT}\right) \quad [1.20]$$

siendo \vec{v}_e la velocidad electroquímica que expresa el número de moles de cationes (M^+) que reaccionan por segundo cruzando la interfase. Al multiplicar esta ecuación por la constante de Faraday se obtiene la densidad de corriente de transferencia, i :

$$\vec{i} = F \vec{v}_e = F \vec{\kappa} [M^+] \exp\left(-\frac{\beta F \Delta E}{RT}\right) \quad [1.21]$$

Según el tratamiento expuesto, todas las interfases alcanzarán progresivamente un campo eléctrico de tal magnitud que su barrera de activación llegará a detener la transferencia de carga. No obstante, la reversibilidad del proceso hace que en un momento dado se alcance un equilibrio dinámico entre las dos reacciones. El aumento del campo eléctrico de la interfase provoca una disminución de la energía libre de la reacción inversa, es decir, la barrera de activación es muy favorable para oxidarse, así los iones previamente depositados y reducidos, abandonan el electrodo y pasan a la disolución atraídos por su carga negativa. La velocidad del proceso puede expresarse en ecuaciones similares a las deducidas anteriormente, bajo los mismos supuestos:

$$\vec{v}_e = \vec{\kappa} [M^+] \exp\left(-\frac{(1-\beta)F\Delta E}{RT}\right) \quad [1.22]$$

$$\vec{i} = F \vec{v}_e = F \vec{\kappa} [M^+] \exp\left(-\frac{(1-\beta)F\Delta E}{RT}\right) \quad [1.23]$$

En el momento en el que el sistema alcance el equilibrio dinámico las velocidades y densidades de corriente son equivalentes. El valor de la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio i_0 , puede deducirse fácilmente teniendo en cuenta que:

$$i_0 = \vec{i} = \vec{i} \quad [1.24]$$

Y considerando que la diferencia de potencial en la interfase en el equilibrio se expresa como ΔE_e . La interfase alcanza en este instante un campo eléctrico cuyo valor vendrá dado por la mayor o menor tendencia del par redox M/M^+ a tomar o a ceder electrones.

$$i_0 = F \vec{\kappa} [M^+] \exp\left(-\frac{\beta F \Delta E_e}{RT}\right) = F \vec{\kappa} [M^+] \exp\left(-\frac{(1-\beta)F \Delta E_e}{RT}\right) \quad [1.25]$$

Este balance de corriente es debe ser referido a un área determinada, resultando así en una densidad de corriente en unidades de mA cm⁻².

A menudo las curvas de corriente/voltaje están relacionadas con la desviación del potencial de equilibrio, la sobretensión, $\eta = E - E^0$. La corriente de transferencia queda definida según la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad [1.26]$$

en la cual i_0 se ha definido a partir de la ecuación 1.25.

Las pérdidas por polarización pueden calcularse a partir de las desviaciones del voltaje real respecto al voltaje del equilibrio. El voltaje de celda, dado como la diferencia de las sobretensiones en cada electrodo, viene dada por la siguiente expresión.

$$E = E^0 + \eta_{\text{Cátodo}} - \eta_{\text{Ánodo}} \quad [1.27]$$

donde E^0 es el potencial de equilibrio de circuito abierto (sin flujo de corriente) y $\eta_{\text{Cátodo}}$ y $\eta_{\text{Ánodo}}$ son las medidas de la polarización de cada uno de los electrodos.

Si el potencial de celda se aleja ampliamente del potencial de equilibrio, la reacción de oxidación (sentido inverso), representada en el segundo término de la ecuación 1.26 es despreciable, resultando en una función exponencial simple como sigue:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{\beta nF}{RT} \eta\right] \quad [1.28]$$

La cual se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{RT}{\beta nF} \ln(|i|) - \frac{RT}{\beta nF} \ln(|i_0|) \quad [1.29]$$

A la anterior ecuación se le llama ecuación de Tafel y da lugar a las denominadas líneas de Tafel. Esta ecuación es especialmente útil en sistemas en los que las reacciones generan altas sobretensiones, η .

Transferencia de masa

La Figura 1.9 muestra el transporte de masa relacionado con las etapas que componen la reacción de celda. El transporte de las especies reactivas es llevado a cabo

mediante tres mecanismos principales: difusión, migración y convección, los cuales se definen a continuación [25]:

- *Difusión*: se refiere al movimiento espontáneo de las especies reactivas bajo la influencia de un gradiente de concentración el cual apunta a minimizar las diferencias de concentración.
- *Migración*: es el movimiento de partículas cargadas a lo largo de un campo eléctrico, \vec{E} , generado por el flujo de corriente (números de transferencia).
- *Convección*: Transporte de las especies activas debido a un movimiento físico importante (gradientes de densidad, agitación magnética o mecánica, etc.)

La Figura 1.9 es una representación de los distintos modos de transferencia de masa. Teniendo en cuenta la forma en la que están diseñadas las baterías y la disposición de sus componentes sólo se consideran la migración y la difusión, debido a que dichos modos de transferencia afectan la medida de los parámetros cinéticos asociados a la reacción de celda.

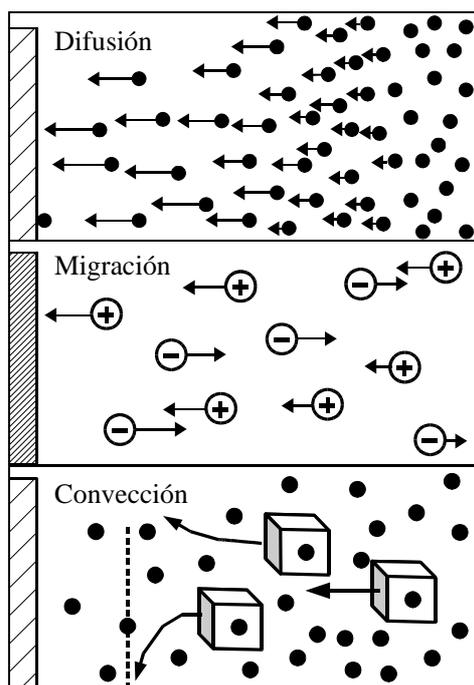


Figura 1.9. Principales modos de transferencia de masa [25].

El flujo (J) es la medida comúnmente utilizada para calcular la velocidad de transferencia de masa en un punto específico. Se define como el número de moléculas que penetran sobre un área unitaria de un plano imaginario en una unidad de tiempo [25]. Asumiendo que el transporte de masa ocurre en una única dirección (x), el análisis

del flujo de las especies activas por difusión y migración, puede expresarse matemáticamente en forma reducida a partir de la ecuación de Nernst-Planck [11]:

$$N_j = \frac{i_j}{nF} = -D_j \frac{\partial c_j}{\partial \xi} + \frac{i t_j}{z_j F} \quad [1.30]$$

donde N_j es el flujo de las especies j en mol cm^{-2} , j_i/nF es la corriente equivalente, c_j es la concentración de las especies j en mol cm^{-3} , $\partial c_j / \partial \xi$ es el gradiente de concentración en mol cm^{-4} , D es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, t es el número de transferencia, z_j es la valencia (cargas por ión) y ξ es la dirección de difusión en cm.

El primer término a la derecha de la ecuación 1.30, describe el transporte de masa por difusión, el cual está controlado por los cambios de concentración. Este término es independiente del campo eléctrico que transporta los iones. Asumiendo como aproximación un gradiente de concentración lineal $\partial c_j / \partial \xi$ a lo largo de la distancia d (Figura 1.8), la ecuación se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{i_j}{nF} = -D_j \frac{c_{j,0} - c_j}{d} \quad [1.31]$$

donde $c_{j,0}$ es la concentración inicial de la sustancia reactiva (mol.L^{-1}), c_j es la concentración en la superficie del electrodo y d es el espesor de la capa de difusión.

El segundo término a la derecha de la ecuación 1.30, denota la proporción de corriente que es transportada por migración por medio de las especies iónicas. La relación que existe entre la corriente que es capaz de transportar un ión respecto a la carga total, se denomina número de transferencia. En un electrolito binario, en el que se encuentran disociados el anión y el catión, A^+ y B^+ , los números de transferencia se relacionan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$t_+ + t_- = 1 \quad [1.32]$$

Los números de transferencia dependen de la concentración de cada uno de los iones y de la temperatura del sistema. En disoluciones binarias de sales, los iones alcanzan fácilmente valores cercanos a 0,5, indicando que los aportes a la conductividad iónica de ambas especies son similares. Los números de transferencia indican cuanto cambia la concentración de un determinado ión cuando este está migrando bajo la influencia de una corriente eléctrica. En las baterías de ión litio, donde los iones de litio (Li^+) son transportados del electrodo negativo al positivo, son deseables números de

transferencia cercanos a $t_{Li^+} = I$, manteniendo así un perfil de concentración constante la carga y la descarga [11].

1.4.3 Parámetros de operación para la caracterización de una batería

El comportamiento de una batería durante los procesos de carga y descarga, dependen de ciertos parámetros como la intensidad de corriente, el voltaje y la temperatura. Estos parámetros se deben especificar para poder establecer comparaciones en cuanto al funcionamiento de la batería.

1.4.3.1 Voltaje

En el caso de sistemas reversibles, el voltaje de celda (potencial) procede de los datos termodinámicos derivados de las reacciones de celda de acuerdo con la ecuación 1.8. Se mide así el voltaje a circuito abierto, OCV (del inglés *Open Circuit Voltage*), usado en algunas baterías para determinar el estado de carga. El voltaje medido durante la operación de la batería, el voltaje a circuito cerrado, CCV (del inglés *Closed Circuit Voltage*), depende de la corriente, del estado de carga, de la historia de la celda, así como del tiempo de almacenamiento o de su vida útil. Otro término que se usa a menudo para caracterizar los sistemas, es el voltaje nominal de la celda, el cual se basa en los valores de los potenciales estándar de reacción, pero que puede no ser verificable experimentalmente. Las caídas bruscas de tensión o valores mínimos de voltaje inicial, son observadas al inicio de la operación en algunas baterías cargadas completamente. Estas caídas son debidas a fenómenos de sobretensión en electrodos positivos. En las baterías de litio también se pueden observar mínimos de voltaje inicial y están relacionados con el retardo en el establecimiento del voltaje inicial causado por capas protectoras en el electrodo negativo de la celda. En la Figura 1.10 se muestra una curva típica de descarga de una batería y los parámetros que dominan el proceso. Se presentan dos curvas de descarga a alta velocidad y a baja velocidad, lo cual está relacionado con la intensidad de corriente que se aplica al sistema, en este caso, la intensidad de corriente corresponde a la demanda exigida al sistema.

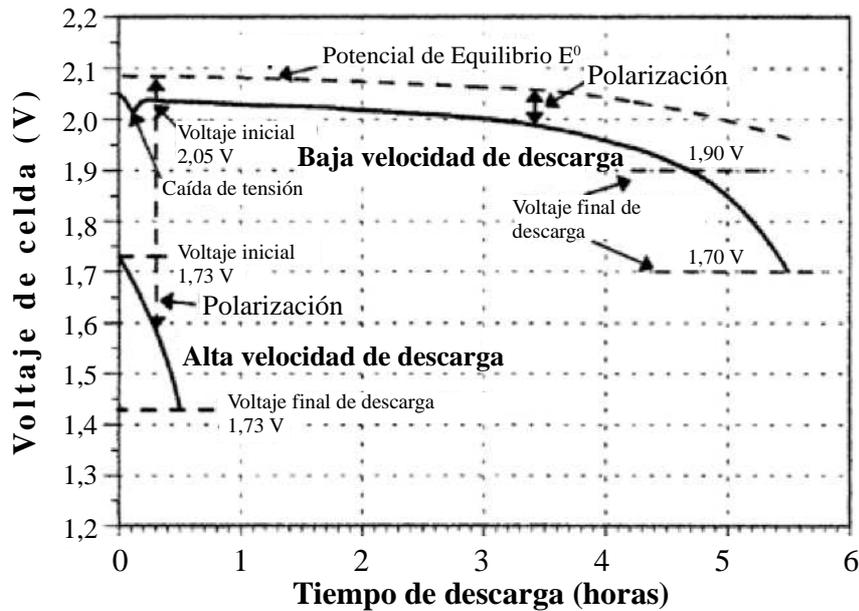


Figura 1.10. Curvas típicas de descarga a alta y baja velocidad de una batería de plomo-ácido y los principales parámetros de descarga. La línea discontinua representa el equilibrio del sistema o el voltaje a circuito abierto [11].

A una velocidad de descarga elevada, la curva de potencial cae en pocos minutos y la polarización del sistema es elevada debido a que el sistema no alcanza a compensar los cambios de voltaje que ocurren por la demanda de corriente, y los procesos químicos no logran completarse. Por otro lado, a una menor tasa de descarga, la polarización es menor, dado que los procesos de transferencia de carga alcanzan a completarse a medida que se extrae corriente del sistema. En este último caso, es usual observar una zona llana donde el voltaje permanece casi invariable durante varias horas, para caer al final del proceso cuando las reacciones químicas se completan y no es posible extraer más energía de la reacción. Una amplia zona llana es deseable en las baterías, lo que implica que el voltaje permanece constante durante la operación. El tiempo en el que el potencial permanece constante a una determinada tasa de descarga (intensidad de corriente), sirve para determinar la capacidad de la batería (duración de la descarga).

1.4.3.2 Capacidad

La capacidad de la batería está definida convencionalmente como la carga eléctrica en unidades de Ah que se puede extraer de una celda. Cuando la batería se descarga a corriente constante, la capacidad viene dada por la siguiente relación:

$$C_{Ah} = \int_0^t I(t) dt = I \Delta t \quad [1.33]$$

Los parámetros de descarga que influyen en la capacidad relacionados con el diseño de la batería son:

- Corriente de descarga (velocidad de descarga)
- Voltaje límite o voltaje final, también llamado punto final o de corte, el cual debe ser especificado.
- Temperatura

1.4.3.3 Contenido de Energía

En general, el contenido de energía E_{Wh} en Wh que puede ser extraída de la batería puede ser expresado como sigue:

$$E_{Wh} = \int_0^t E(t) I(t) dt \quad [1.34]$$

donde E es el voltaje (V), I es la corriente (A) a la que se descarga la batería y t es el tiempo de descarga (horas).

Las medidas de capacidad suelen hacerse a una intensidad de corriente constante, la energía es calculada de forma directa multiplicando la capacidad por el voltaje de descarga. Para su cálculo se deben tener en cuenta tanto el voltaje inicial, así como el valor medio del voltaje durante la descarga.

1.4.3.4 Energía Específica y Densidad de Energía

Para la comparación entre los sistemas de almacenamiento de energía, es usual relacionar su contenido de energía respecto al peso o al volumen. La cantidad de energía eléctrica que se puede obtener de una batería, se expresa por unidad de peso (densidad de energía gravimétrica, Wh kg⁻¹) o por unidad de volumen (densidad de energía volumétrica, Wh L⁻¹), como función del potencial de celda (V) y la capacidad (Ah kg⁻¹), las cuales están íntimamente relacionadas con la química del sistema [26].

Existen otros parámetros de operación que permiten caracterizar las baterías, atendiendo principalmente a su aplicación. La Tabla 1.1 recoge la descripción de algunos de ellos y las unidades comúnmente utilizadas.

Tabla 1.1 Parámetros básicos para la caracterización de baterías [2, 22].

Parámetro de caracterización	Definición	Unidades
Voltaje de circuito abierto (OCV)	Voltaje máximo que alcanza la batería cuando está cargada y no hay un flujo neto de corriente.	V
Densidad de corriente	Flujo de corriente por unidad de área del electrodo.	A.cm ⁻²
Densidad energética	Energía total que puede obtenerse de una batería por unidad de volumen.	Wh.L ⁻¹ o Wh.dm ⁻³
Densidad energética específica (gravimétrica)	Energía que se puede obtener por unidad de peso de una celda (algunas veces referido por unidad de peso del material activo del electrodo) – referido a las reacciones electródicas y a los factores que determinan la capacidad de almacenamiento. Equivale al producto de la capacidad gravimétrica de la celda por el voltaje promedio de operación durante el proceso de carga o descarga.	Wh.kg ⁻¹
Densidad de potencia específica	Potencia total que se puede obtener por unidad de peso.	W.kg ⁻¹
Capacidad	Cantidad de carga que puede extraerse de una batería completamente cargada bajo determinadas condiciones. Cantidad de electricidad total cedida en una reacción química.	A.h
Capacidad gravimétrica específica (C _i)	Cantidad de carga que se puede extraer de una batería por peso, referido a la masa del material activo. Capacidad teórica referida como la cantidad de energía extraída a partir de la reacción electroquímica de celda.	Ah.kg ⁻¹
Capacidad Volumétrica	Carga suministrada por la celda dividida por el volumen del material activo.	Ah.dm ⁻³ o Ah.L ⁻¹
Tiempo de almacenamiento	Periodo de tiempo en que la batería puede ser almacenada bajo ciertos criterios de operación. Generalmente se refiere al tiempo en el que la batería permanece operativa antes de que su capacidad práctica se reduzca por debajo del 80%.	Años
Autodescarga	Pérdida gradual de capacidad en una batería bajo condiciones de circuito abierto (OCV) como resultado de reacciones químicas internas y/o cortos circuitos.	Meses

Vida útil	Tiempo en el que la batería puede usarse y mantiene las condiciones de operación requeridas (carga y temperatura) para determinada aplicación. Horas (Normalizadas a $A.kg^{-1}$ o $A.L^{-1}$).	Horas
Ciclos de vida	Número de ciclos de carga/descarga hasta alcanzar una capacidad mínima referida a determinados parámetros de operación, o bien hasta que esta falle. Regularmente se refiere al número de ciclos de una batería antes de que su capacidad se reduzca por debajo del 80%.	Número de ciclos

1.5 Clasificación de las baterías

Dependiendo de la reversibilidad en el proceso electroquímico, las baterías pueden ser clasificadas como primarias (no recargables) o secundarias (recargables). Mientras que las reacciones químicas en una batería secundaria son reversibles (o altamente reversibles) en las baterías primarias son irreversibles [11]. De acuerdo a la clasificación anterior, las baterías primarias están diseñadas para convertir la energía química en energía eléctrica una única vez y luego desecharlas, mientras que las baterías secundarias son convertidores reversibles de energía [2] que están diseñados para múltiples cargas/descargas, constituyéndose así en sistemas de almacenamiento de energía [11, 22].

1.5.1 Baterías Primarias

Este tipo de baterías es conocido también como pilas. La reacción electroquímica que produce la energía almacenada en forma química es irreversible, de modo que una vez agotadas, los materiales de partida han reaccionado por completo y no pueden ser recargadas y utilizadas nuevamente.

La primera batería real (primaria) fue inventada por Alessandro Volta en 1800 en la Universidad de Pavia, Italia, convirtiéndose en esencia en la primera fuente de corriente eléctrica continua, y permitiendo establecer los fundamentos de los cuales se desprende la ciencia y la tecnología moderna de las baterías [22]. La batería de Volta estaba compuesta por dos electrodos de zinc en forma de disco, sumergidos en una salmuera en la cual se utilizaba una tela como separador entre los electrodos. Hacia finales del siglo XIX se desarrollaron varios sistemas similares tales como la celda de

Daniel, la celda de Grove, la pila de Leclanché y la pila de zinc-carbón. Con los años se han diseñado y comercializado baterías como las de dióxido de manganeso (Zn/MnO_2), baterías alcalinas, baterías primarias de litio y baterías zinc-aire [11, 21, 27]. En la actualidad existen en el mercado varios tipos de baterías primarias que combinan un electrodo de zinc enfrentado a un electrodo de dióxido de manganeso (MnO_2), óxido de plata (Ag_2O), óxido de mercurio (HgO) e incluso aire (O_2 , ambiente). Algunas de ellas emplean como electrolito disoluciones acuosas de hidróxido sódico (medio básico o alcalino), por ello, aunque no sean las únicas que lo emplean son conocidas como pilas alcalinas.

1.5.2 Baterías Primarias de litio

Las baterías primarias de litio usan específicamente como electrodo positivo (ánodo) el litio metálico. La primera batería primaria de litio data del año 1970. La principal motivación para usar el litio metálico como material electródico se centraba en el elevado potencial estándar de reducción del litio ($E^\circ = -3,04$ V vs. ENH, Electrodo Normal de Hidrógeno) y que es además un metal ligero (peso molecular $M = 6,94$ $g\text{mol}^{-1}$ y densidad específica $\rho = 0,53$ $g\text{cm}^{-3}$), facilitando el diseño de sistemas de almacenamiento con alta densidad energética (capacidad específica teórica de 3861 mAhg^{-1}). Un potencial de celda ΔE° alto, unido a una baja densidad, alta conductividad eléctrica y elevada capacidad específica, hacen del litio un material muy atractivo en la fabricación de baterías. El principal inconveniente es su elevada reactividad frente al agua, produciendo una reacción muy exotérmica en la que se forma hidrógeno gaseoso:

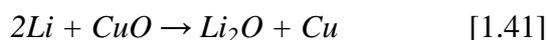


y oxidándose con facilidad al contacto con la atmósfera:



La primera reacción se produce lentamente con nitrógeno seco. Sin embargo, en presencia de humedad transcurre rápidamente. De ahí, que haya que proteger el litio metálico de la humedad y del aire.

Las ventajas del Li metálico utilizado como ánodo, se demostraron en 1970 con el ensamblaje de celdas primarias de Li [24, 26]. El electrolito utilizado está compuesto por sales de litio disueltas en disolventes apróticos y los materiales catódicos pueden ser sólidos parcialmente solubles en el electrolito (CuO , $(\text{CF}_x)_n$, MnO_2 , FeS , Ag_2MoO_4 , CuMoO_4 , Ag_2WO_4 y CuWO_4) o totalmente solubles en el electrolito (SO_2 , SOCl_2 y SO_2Cl_2). Algunas reacciones de celda en las baterías primarias incluyen:



Otra ventaja al usar Li metálico como ánodo en baterías primarias de litio es la respuesta electroquímica con una autodescarga mínima, debido a la pasivación del litio que permite un intervalo amplio de temperatura de operación. Dada su alta capacidad y su tasa de descarga variable, las principales aplicaciones que emplean las baterías primarias de Li como fuente de energía se encuentran relojes de mano, calculadoras e implantes médicos. En todas las baterías primarias, el ánodo, es el electrodo limitante. En la Tabla 1.2 se describen los principales parámetros de operación, así como las reacciones de celda para algunas baterías primarias y baterías primarias de litio. Algunos de los sistemas que se presentan alcanzan valores teóricos elevados de los parámetros de operación, razón que ha permitido su desarrollo a nivel comercial. La batería primaria de litio que emplea como cátodo (y electrolito) el cloruro de tionilo (SOCl_2), alcanza una energía específica de 1471 Wh.kg^{-1} y una densidad energética volumétrica de 1100 Wh.L^{-1} , convirtiéndose en buen candidato para aplicaciones médicas y en sistemas estacionarios de almacenamiento de energía, debido a que se puede almacenar energía durante largos periodos de tiempo generando bajas tasas de autodescarga. Lo mismo sucede con las baterías Li/ MnO_2 y Zn/aire, las cuales, además de las buenas propiedades antes mencionadas y a su rendimiento, son más competitivas a nivel económico.

Tabla 1.2. Parámetros termodinámicos, electrodos, electrolito, reacción de celda, voltaje de equilibrio, capacidad y energía específica de algunas baterías primarias [11, 21].

Sistema	Cátodo	Ánodo	Electrolito	Valores prácticos		
	Reacción global de celda			Voltaje Nominal de celda (V)	Energía específica (Wh/kg)	Densidad energética (Wh/L)
	Parámetros teóricos de la batería					
<i>Baterías Primarias</i>						
Leclanché	MnO ₂	Zn	Ácido débil	1,5	85 ^d	165 ^d
	Zn+2MnO ₂ +2NH ₄ Cl→ZnNH ₃ Cl ₂ +Mn ₂ O ₃ E ^o ^a =1,6V; C _i ^b =224Ah/kg; e ^c =358 Wh/kg					
Alcalina MnO₂	MnO ₂	Zn	KOH diluido	1,5	145 ^d	400 ^d
	Zn+2MnO ₂ + 2H ₂ O → ZnO + Mn ₂ O ₃ E ^o = 1,5V; C _i = 224Ah/kg; e = 358 Wh/kg					
Óxido de plata-Zn	Ag ₂ O	Zn	KOH diluido	1,6	135 ^e	525 ^e
	Zn + Ag ₂ O + H ₂ O → Zn(OH) ₂ + 2Ag E ^o = 1,6V; C _i = 180Ah/kg; e = 288 Wh/kg					
Alcalina Zn-Aire	O ₂ (aire)	Zn	KOH diluido	1,5	370 ^e	1300 ^e
	Zn + ½O ₂ (aire ambiente) → ZnO E ^o =1,65V; C _i =820Ah/kg; e =1353 Wh/kg					
Li/MnO₂	MnO ₂	Li	Orgánico	3,0	230 ^f	535 ^f
	Li + Mn ⁽⁺⁴⁾ O ₂ → Mn ⁽⁺³⁾ O ₂ (Li ⁺) E ^o = 3,5V; C _i =286Ah/kg; e =1001 Wh/kg					
Cloruro de tionilo	SOCl ₂ ^g	Li	SOCl ₂	3,6	590 ^d	1100 ^d
	4Li + 2SOCl ₂ → 4LiCl + S + SO ₂ E ^o =3,65V; C _i =403Ah/kg; e =1471 Wh/kg					

^a E^o es el voltaje teórico de la reacción de celda (V).

^b El parámetro C_i corresponde a la capacidad específica (Ah/kg).

^c El parámetro e se refiere al valor teórico de la energía específica (Wh/kg).

^d Baterías cilíndricas tipo bobina.

^e Baterías tipo botón.

^f Baterías en espiral cilíndricas.

^g El cloruro de tionilo (SOCl₂) corresponde tanto al material activo del electrodo como al electrolito.

1.5.3 Baterías Secundarias (Recargables)

Se conoce indistintamente como baterías secundarias a todo el conjunto de pilas y baterías recargables. Cuando están constituidas por una única celda se denominan acumuladores, y cuando se conectan varias celdas recargables entre sí, se trata de baterías secundarias. Presentan como principal característica la de poder ser recargadas,

es decir, la energía liberada puede ser restituida de manera reversible mediante el uso de una fuente externa de electricidad. Según el sentido de la corriente de los electrones, si las reacciones que se producen en la batería son espontáneas —se produce la descarga de la batería y, por tanto, una liberación de energía— los electrodos que hacen las funciones de ánodo y cátodo serían los mismos que en las celdas primarias equivalentes. En el proceso de almacenamiento de energía —al cargar la batería— los electrodos invierten sus papeles. Por esta razón, no tiene sentido clasificar las celdas secundarias en función de su ánodo o cátodo.

La primera batería recargable (secundaria), la batería de plomo-ácido, fue desarrollada por el físico francés Gaston Planté en 1859. La batería denominada de Pb-ácido ha sido empleada principalmente en los vehículos convencionales para el arranque del motor debido a su gran potencia, aunque una vez normalizados el volumen y el peso, la densidad de energía es relativamente baja. Otros sistemas secundarios son las baterías de níquel-cadmio, níquel-hierro, níquel-zinc, plata-zinc, plata-cadmio, níquel-hidruro metálico, recargables alcalinas (con electrolito alcalino), baterías de ión litio y baterías avanzadas [22]. Aunque tanto la batería de níquel-hidruro metálico (Ni-HM) como la batería de ión litio son excelentes en términos de densidad energética volumétrica, la batería de ión Li es superior en cuanto a la densidad energética gravimétrica (en peso), suministrando 1,5 veces más energía que la batería Ni-HM [26].

La Figura 1.11 muestra un esquema comparativo entre las distintas tecnologías utilizadas en el campo de las baterías. Compara los sistemas en cuanto a su densidad de energía gravimétrica y volumétrica.

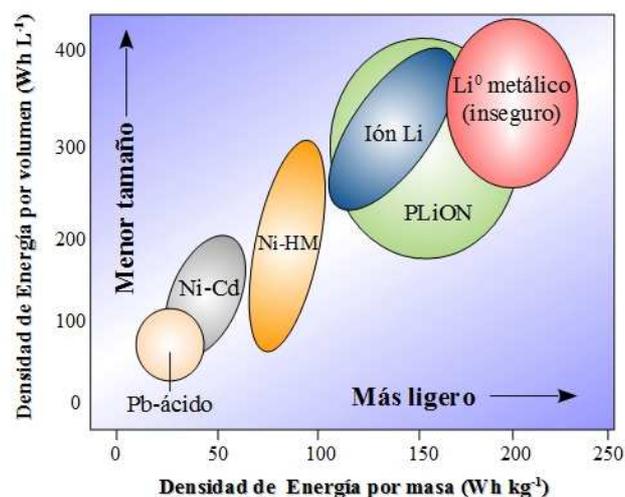


Figura 1.11 Comparación de la densidad de energía volumétrica y gravimétrica en diferentes tecnologías para baterías[26].

Como puede observarse, los dispositivos ubicados sobre la diagonal presentan una buena relación peso/volumen. Las baterías de ión litio presentan unas buenas características en cuanto a funcionamiento se refiere, con valores de densidad de energía cercanos a 210 W h kg^{-1} y 650 W h L^{-1} [12].

1.5.3.1 Baterías Recargables de Litio Metálico (MLRB)

El descubrimiento de nuevos materiales llamados compuestos de intercalación fue crucial en el desarrollo de sistemas recargables de Li de alta densidad energética. El concepto de la intercalación electroquímica y su uso potencial fue definido claramente en 1972, y posteriormente fueron las primeras baterías fueron desarrolladas por Exxon en los años 1980, describiendo durante la misma época los problemas de seguridad asociados a su uso [26].

En la Tabla 1.3 se pueden observar los parámetros de operación de algunas baterías secundarias de litio metálico comerciales.

Tabla 1.3. Prestaciones obtenidas por algunas compañías en el desarrollo de baterías recargables de litio. Con excepción del último ejemplo todas estas baterías han sido ya comercializadas o implantadas [28].

Sistema	Densidad de energía (Wh.L ⁻¹)	Vida media (número de ciclos)	Compañía
Li/V ₂ O ₅	175	50	SAFT
Li/MnO ₂	220	200	SONY
Li/V ₂ O ₅	220	40	MATSUSHITA
Li/MoS ₂	120	400	MOLI ENERGY
Li/TiS ₂	180	100	EVEREADY
Li/V ₂ O ₅	175	50	HONEYWELL
Li/NbSe ₃	200	350	AT&T
Li/TiS ₂	230	100	GRACE

La primera batería secundaria que usó litio metálico fue fabricada por la empresa *Moly Energy*, realizando estudios en el sistema Li/TiS₂. Se usó litio metálico como electrodo negativo y se empleó una disolución de perclorato de litio en dioxolano como

electrolito y como electrodo negativo se empleó TiS_2 , el cual se consideró por entonces como el mejor compuesto de intercalación debido a su estructura laminar. No obstante, aunque el funcionamiento del electrodo positivo fue impecable, el sistema en sí no resultó viable. Pronto se descubrió que existían una serie de defectos en la interfase Li-metal/electrolito líquido que durante el proceso de carga se generaban dendritas del elemento por deposición del litio en la superficie irregular, las cuales se acumulaban tras cada ciclo de carga/descarga, siendo capaces de generar cortocircuito de la batería y sobrecalentamiento, pudiendo llegar a incendiarse o incluso a explotar [21, 26, 29, 30].

1.5.3.2 Baterías Recargables de Ión-Litio

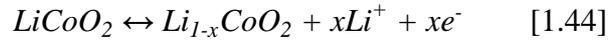
Debido a la inestabilidad inherente del litio metálico, especialmente durante el proceso de carga, la investigación en este campo se orientó hacia una batería de litio capaz de reemplazar al litio metálico. La solución propuesta con éxito fue la sustitución del electrodo de litio por un material capaz de reaccionar de manera reversible con el litio y con un potencial adecuado para conseguir el voltaje más alto posible de la batería. Este material fue el grafito. De esta manera, en 1981 surgió el concepto denominado en la actualidad batería de ión litio, que consiste en usar un material que contiene litio en vez del metal directamente [31]. La base científica de las baterías recargables se encuadra en la química de intercalación [32]. El litio es reemplazado por un material de intercalación con un nivel de energía cercano al nivel del litio metálico, por ejemplo, el LiC_6 (~ 0,1 V vs. Li). Aunque dichos materiales poseen una densidad energética menor que el litio metálico ($E^\circ \sim -3,10\text{V}$ vs. ENH) [2], la batería de ión litio es más segura siempre que se tomen ciertas precauciones durante los procesos de carga y descarga. En 1991, la compañía *Sony* comercializó la primera batería de ión litio, utilizando LiCoO_2 como material catódico [21, 24].

Cuando la batería de ión litio se carga, los iones de litio en el material del electrodo positivo migran a través de la disolución (electrolito) hacia el material del electrodo negativo, permitiendo que circule cierta cantidad de carga en forma de corriente eléctrica por el circuito externo. En la dirección contraria, los iones de litio en el ánodo migran a través del separador hacia el material catódico con el correspondiente flujo de descarga de corriente eléctrica a través del circuito externo, como se aprecia en la Figura 1.4.

Las reacciones químicas que tienen lugar en un proceso típico de carga/descarga en una batería de ión litio se muestran a continuación, para una batería compuesta por un

cátodo de LiCoO_2 y utilizando carbón como ánodo (la batería desarrollada por *Sony*, 1999) [33]:

Reacción de semi-celda en el cátodo:



Reacción de semi-celda en el ánodo:



Reacción global de celda:



Los iones litio no están siendo realmente oxidados, sino que se transportan desde el electrolito hacia el cátodo o ánodo, siendo el metal de transición el material oxidado (de Co^{3+} a Co^{4+}) durante el proceso de carga, y reducido (de Co^{4+} a Co^{3+}) durante la descarga [24]. La cantidad de litio que puede ser intercalado de forma reversible, determina la capacidad de la batería. Basándose en este principio, la batería de ión litio recargable es conocida también con el nombre de “*rocking chair battery*” o “*swing battery*” (silla mecedora) debido al movimiento de vaivén de los iones litio en dos direcciones entre el ánodo y el cátodo a través del electrolito que ocurre durante los procesos de carga y descarga de la batería.

Algunas características distintivas de las baterías de ión litio son [21]:

- Alto voltaje de operación: una monocelda alcanza un potencial de operación promedio de aproximadamente 3,6 V; unas tres veces el voltaje de operación de las baterías Ni-Cd y Ni-HM y hasta dos veces el de las baterías de Pb-ácido.
- Compacta, ligera y con una alta densidad de energía: la densidad energética es cerca de 1,5 veces más elevada comparada con las baterías de alta capacidad de Ni-Cd y su energía específica llega a ser casi el doble.
- Rápido potencial de carga: estas baterías pueden ser cargadas a un nivel cercano al 80-90% de la capacidad total en sólo una hora.
- Elevada eficiencia energética y coulombica.
- Amplio intervalo de temperaturas de operación: de -20 a 60 °C.
- Alta ciclabilidad: superior a los 500 ciclos.
- Seguras
- Baja tasa de autodescarga: tan solo entre el 8-12% por mes.

- Largos periodos de almacenamiento: no requiere reacondicionamiento hasta los 5 años (Ni-Cd: 3 meses; Ni-HM: 1 mes).
- No tiene efecto memoria: puede ser recargada en cualquier momento.
- No contaminante: no usa metales tóxicos pesados como Pb, Cd o Hg.

En general, para alcanzar las mejores características de diseño en las celdas de ión-litio, los componentes de la monocelda deben cumplir con los siguientes requerimientos [21, 24]

- El cátodo y el ánodo deben soportar un alto grado de inserción/de-inserción del ión litio para maximizar la densidad energética.
- El material catódico debe tener un alto potencial químico frente a litio y el material anódico debe tener un bajo potencial químico respecto al litio para así maximizar el voltaje de celda y por tanto, la densidad energética.
- El cambio en el voltaje en el cátodo y el ánodo durante los procesos de carga y descarga debe ser mínimo.
- El material de intercalación no debe permitir grandes cambios estructurales en la red que recibe los iones litio asegurando una buena reversibilidad.
- Una buena conductividad electrónica y iónica para obtener una elevada capacidad.
- Los coeficientes de difusión para el litio deben ser elevados para obtener procesos rápidos de carga-descarga.
- Los componentes de la batería, ánodo, cátodo y electrolito, deben ser baratos y medioambientalmente sostenibles.

A continuación se describen las reacciones de celda y los parámetros de operación de algunas baterías recargables, los cuales permiten su comparación (Tabla 1.4.).

Los parámetros tabulados permiten seleccionar el sistema más adecuado para una determinada aplicación. Las baterías de ión-litio con electrodos basados en compuestos de intercalación ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ y $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$), alcanzan voltajes nominales elevados y densidades energéticas altas, lo que permite su miniaturización y por tanto, su uso en una gran cantidad de aplicaciones. Desde el surgimiento de las baterías de ión litio y hasta el momento, se han investigado un gran número de materiales, nuevos o ya conocidos, tanto para el ánodo como para el cátodo con el objetivo de aumentar el rendimiento de la batería (suministro de mayores capacidades, energía, potencia, tiempo de vida útil, etc...).

Tabla 1.4. Parámetros termodinámicos, electrodos, electrolito, reacción de celda, voltaje de equilibrio, capacidad y energía específica de algunas baterías secundarias y secundarias especiales [11, 21, 26].

Sistema	Cátodo	Ánodo	Electrolito	Valores prácticos		
				Voltaje Nominal de celda (V)	Energía específica (Wh/kg)	Densidad energética (Wh/L)
Reacción global de celda						
Parámetros teóricos de la batería						
<i>Baterías Secundarias</i>						
Pb-Ácido	PbO ₂	Pb	H ₂ SO ₄ (disolución acuosa)	2,0	35	70 ^d
	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^{\circ a} = 2,1\text{V}; C_i^b = 120\text{Ah/kg}; e^c = 252\text{Wh/kg}$					
Ni-Cd	NiOOH	Cd	KOH (disolución acuosa)	1,3 ^e	35	100 ^f
	$\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$ $E^{\circ} = 1,35\text{V}; C_i = 181\text{Ah/kg}; e = 244\text{Wh/kg}$					
Ni-MH	NiOOH	HM ^g	KOH (disolución acuosa)	1,2	75	240 ^f
	$\text{HM} + \text{NiOOH} \leftrightarrow \text{M} + \text{Ni(OH)}_2$ $E^{\circ} = 1,35\text{V}; C_i = 178\text{Ah/kg}; e = 240\text{Wh/kg}$					
Ión-Litio	Li _{1-x} CoO ₂ Li _{1-x} Mn ₂ O ₄	Li _x C ₆ Li _x C	Sal de Li y disolventes orgánicos	a) 4,1 b) 3,6	a) 150 b) -----	a) 400 ^f b) ≈100
	$\text{a) } \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$ $E^{\circ} = 4,1\text{V}; C_i = 100\text{Ah/kg}; e = 410\text{Wh/kg}$ $\text{b) } \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{C}_6$ $E^{\circ} = 3,6\text{V}; e > 450\text{Wh/kg}$					
<i>Baterías Especiales</i>						
Na-S^h	S	Na	Sólido	2,0	170 ⁱ	345 ⁱ
	$2\text{Na} + 3\text{S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$ $E^{\circ} = 2,1\text{V}; C_i = 377\text{Ah/kg}; e = 792\text{Wh/kg}$					
Na-NiCl₂^h	NiCl ₂	Na	Sólido	2,6	115 ⁱ	190 ⁱ
	$2\text{Na} + \text{NiCl}_2 \leftrightarrow 2\text{NaCl} + \text{Ni}$ $E^{\circ} = 2,58\text{V}; C_i = 305\text{Ah/kg}; e = 787\text{Wh/kg}$					
Zn-Br₂	Br ₂	Zn	ZnBr ₂	1,6	70	60
	$\text{Zn} + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{Zn/Br}_2$ $E^{\circ} = 1,85\text{V}; C_i = 309\text{Ah/kg}; e = 572\text{Wh/kg}$					

^a E° es el voltaje teórico de la reacción de celda (V).

- ^b El parámetro C_i corresponde a la capacidad específica (Ah/kg).
- ^c El parámetro e se refiere al valor teórico de la energía específica (Wh/kg).
- ^d Baterías prismáticas.
- ^e Datos aproximados, los cuales dependen del estado de oxidación del hidróxido de níquel.
- ^f Baterías en espiral cilíndricas.
- ^g HM= Hidruro metálico, datos basados en un almacenamiento de hidrógeno de 1,7%.
- ^h Temperatura de operación entre 300 y 400 °C, baterías de alta temperatura.
- ⁱ Valores basados en el diseño de la batería.

La investigación también se ha extendido al diseño de nuevos electrolitos con dos principales objetivos: aumentar sus propiedades conductoras (conductividad iónica) y ampliar la ventana de potencial que define su estabilidad (ventana electroquímica). En la Figura 1.12 se muestran algunos de los materiales electródicos para baterías de litio que son objeto de investigación en la actualidad, además de sus respectivos potenciales frente al par $2H^+/H_2$ (Electrodo Normal de Hidrógeno, ENH) y al par Li^+/Li . En la figura se han destacado algunos materiales debido al actual interés de muchos grupos de investigación por conseguir candidatos con mejores propiedades, más económicos y medioambientalmente sostenibles.

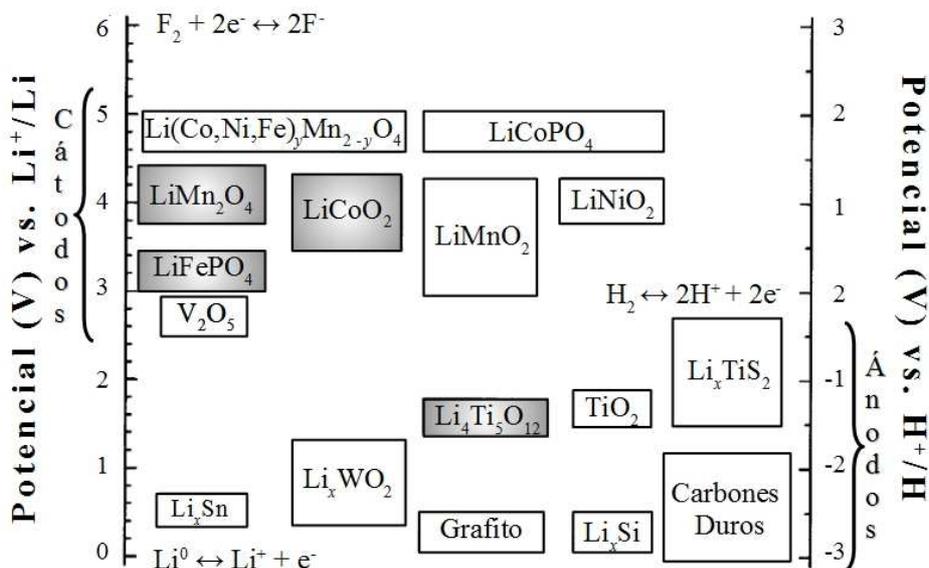


Figura 1.12. Potenciales de varios materiales electródicos respecto al par Li^+/Li y respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) H^+/H . Adaptado de Gómez-Cámer [34].

Basándose en estas premisas, se han investigado numerosas familias de compuestos de variada composición química como anfitriones potenciales de especies donadoras de electrones tales como óxidos ($LiCoO_2$), calcogenuros (TiS_2), oxohaluros ($FeOCl$), haluros (α - $RuCl_3$) y algunos elementos. De éstos, los óxidos y los calcogenuros son los

materiales más ampliamente estudiados para el uso como electrodos de intercalación en baterías. Del mismo modo, durante los últimos años se ha incrementado la investigación en materiales carbonáceos, tales como grafito y coques de petróleo, como ánodos sustitutivos del litio metálico en las baterías de ión-litio [24].

El empleo del LiCoO_2 como material positivo electroactivo (cátodo) fue sugerido en 1980. La celda $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ presenta un alto potencial con un voltaje de circuito abierto (OCV) entre un rango de 3,9 a 4,7 V para estequiometrías de $0,07 < x < 1$. De esta manera, cabría esperar una elevada energía específica de alrededor de 1070 Wh.kg^{-1} , basándose en un potencial medio de descarga de 3,9 V. La buena ciclabilidad y estabilidad del óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) le ha permitido convertirse en el electrodo positivo más empleado en baterías litio-ión comerciales [21, 26, 29]. A pesar de que la densidad de energía de las baterías que contienen cobaltitas comerciales se ha duplicado desde su introducción hasta unos 400 WhL^{-1} . No obstante, el elevado precio de este material, limita su uso a las baterías pequeñas empleadas en teléfonos móviles y ordenadores portátiles.

Por su parte, la fase LiMn_2O_4 es el óxido prototipo con estructura tipo espinela de mayor interés en baterías Li-ion, y tal vez sea el compuesto más estudiado para este tipo de aplicación. La red anfitrión se mantiene en un amplio intervalo de composición $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$). Sin embargo, la capacidad suministrada cuando actúa como electrodo en celdas Li disminuye a medida que aumenta el número de ciclos. Algunas de las causas de esta disminución están relacionadas con una lenta descomposición en el electrolito. Entre las diferentes estrategias propuestas para superar este inconveniente cabe destacar la sustitución de parte del Mn por diferentes elementos. Estas espinelas sustituidas, tipo $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), al ciclar mantienen mejor la capacidad que la espinela original.

Los fosfatos de hierro tipo olivino (LiFePO_4) son una alternativa a los óxidos metálicos predominantes en la investigación sobre materiales catódicos. Se trata este de un compuesto relativamente barato, no tóxico y ecológicamente benigno [35]. Este compuesto muestra un proceso electroquímico de inserción/extracción reversible del litio entre 3 y 3,5 V vs Li^+/Li . La capacidad liberada, de hasta 170 mAhg^{-1} , y su estabilidad durante el ciclado, ha dado lugar a que esta fase se convierta en serio candidato para ser usado como cátodo en las celdas de ión-litio de última generación [26].

Por la parte anódica, la espinela de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ presenta las características adecuadas debido a su cambio de volumen prácticamente nulo durante la inserción/extracción de ión litio, tiene una buena reversibilidad electroquímica, elevada ciclabilidad y una rápida carga-descarga. Por otro lado, presenta un voltaje elevado (1,5 V) que reduce el voltaje de la batería en comparación con el litio metálico o materiales de carbono [36], aunque este valor se encuentra por encima del intervalo en el cual se reducen la mayoría de los electrolitos. Otra desventaja de este material es que posee una conductividad electrónica baja. Durante el proceso de carga-descarga, el contenido de litio puede variar para $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ entre $4 < x < 7$, resultando en un máximo teórico gravimétrico de 175 mAhg^{-1} . Este material es el candidato seleccionado en este trabajo para ser usado como ánodo en las baterías de ión litio desarrolladas. El Capítulo 4 se hace una descripción completa de la estructura y características eléctricas del titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) y de su procesamiento en forma de lámina delgada.

El electrodo tiene que facilitar los procesos de transferencia de los iones entre los electrodos durante las reacciones de carga-descarga [37, 38]. Se consideran tres procesos de transferencia: 1) difusión del ión litio a través de los materiales de los electrodos, 2) transporte y migración del ión solvatado en el electrolito, 3) transferencia del ión litio en las interfases electro/electrolito [5]. Para que el litio se pueda transferir, el electrolito debe presentar buenas propiedades como conductor iónico, pero no debe exhibir conducción electrónica. En el proceso de descarga los iones litio se insertan en el cátodo, provocando así su reducción. Durante el proceso de carga ocurre lo contrario, los iones litio se desinsertan provocando la oxidación del cátodo. La reacción química previamente descrita, produce una diferencia de potencial eléctrico que se aprovecha cerrando el circuito eléctrico exterior por medio de un conductor eléctrico. Los electrodos suelen ser materiales con baja resistencia que faciliten la movilidad eléctrica. La Figura 1.13 muestra un esquema simple del funcionamiento de una batería de ión litio.

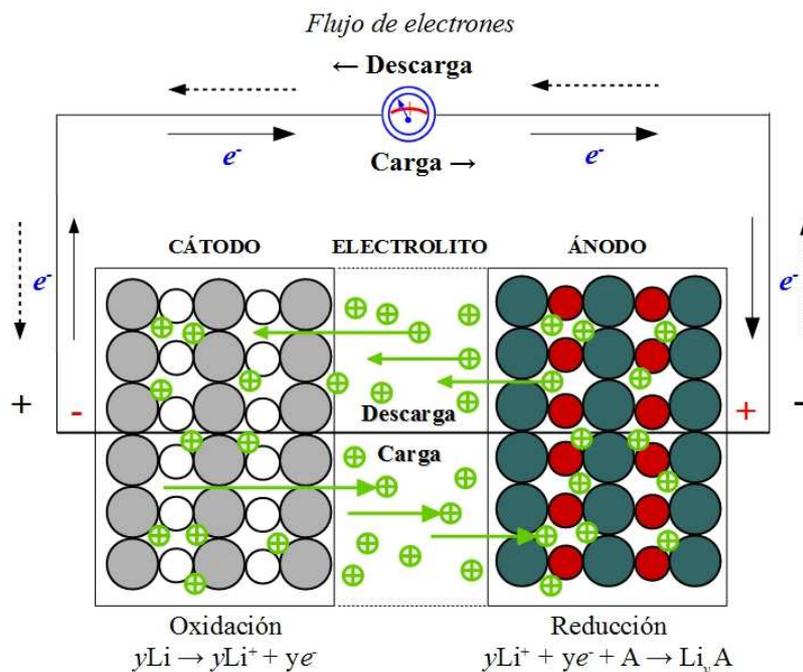
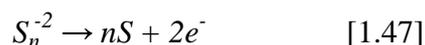


Figura 1.13. Esquema general de una batería de ión litio [3].

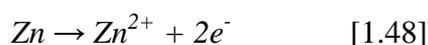
1.6 Electrodo de intercalación para baterías de ion litio

Las reacciones electródicas se pueden clasificar de acuerdo al estado de agregación de las especies involucradas. Un primer grupo está formado por las *reacciones fluidas*, las cuales tienen lugar en un medio gaseoso o líquido. La reacción de transferencia de electrones tiene lugar entre la especie activa y un colector de corriente, por ejemplo:



Un segundo grupo lo forman las *reacciones en fases sólidas*. Éstas pueden dar lugar a productos que no retienen la estructura original o bien, a productos que si la retienen. En el primer caso este tipo de reacciones se subdivide a su vez en reacciones electródicas *elementales* y reacciones electródicas de *desplazamiento*. En las reacciones electródicas *elementales*, la especie activa se intercambia continuamente entre el metal (o aleación) y el electrolito, mientras que las reacciones de *desplazamiento* implican la transformación del sólido original en nuevos compuestos de estructuras diferentes, por ejemplo:

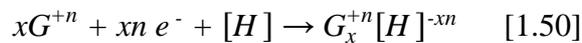
Reacciones electródicas elementales:



Reacciones electródicas de desplazamiento:



Finalmente, aquellas reacciones en fases sólidas en las cuales la estructura de los sólidos se conserva durante el proceso electroquímico se denominan *reacciones de inserción*, dando lugar a los llamados electrodos de intercalación. Se pueden definir las *reacciones de inserción* como aquellos procesos de introducción de especies atómicas o moleculares en el interior de una red anfitrión sin alteración significativa de su estructura cristalina. De especial interés en el ámbito de las baterías son las reacciones de inserción que implican fenómenos de transferencia ión-electrón. Estas reacciones pueden describirse de forma simplificada mediante la siguiente reacción:



donde G^{+n} es un ión móvil, frecuentemente de un metal alcalino, que se inserta en la red del material anfitrión $[H]$. La carga de los iones introducidos se compensa con la adquisición simultánea de una cantidad equivalente de electrones en la banda de conducción del sólido $[H]$. Por esta razón, el estudio de la electroquímica de inserción requiere el conocimiento de los aspectos estructurales, electrónicos y termodinámicos involucrados en la reacción.

1.6.1 Aspectos estructurales

Para que el proceso de inserción tenga lugar deben existir intersticios vacíos (huecos) disponibles para su ocupación por la especie huésped. La inserción del agente intercalante se realiza de manera efectiva si los huecos son accesibles desde la superficie y la especie huésped tiene movilidad en el interior de la red anfitrión. El fundamento básico para el diseño de baterías recargables con electrodos de inserción consiste en la selección de un sólido anfitrión y de la especie huésped que permitan revertir el proceso de inserción y obtener las especies iniciales.

Los requisitos generales para que un sólido actúe como red anfitrión, pueden resumirse en:

- Estabilidad termodinámica y cinética del sólido en el intervalo de temperaturas de operación. De forma general se consideran estructuras constituidas por enlaces fuertes y/o parcialmente covalentes entre los átomos.

- Un sistema de posiciones de red vacantes que comparten caras poliédricas para el posicionamiento y transporte de las especies huéspedes.
- Alta movilidad de las especies huéspedes dentro de la red anfitrión a la temperatura de reacción.
- Carácter conductor (conductividad electrónica) del material que permita la conducción de los electrones recibidos del circuito externo.

Estos aspectos vienen gobernados por aspectos térmicos. De forma general, la mayoría de las reacciones de inserción se lleva a cabo a temperatura ambiente. El rango de temperaturas disponible para el uso de éstos sólidos dependerá, por tanto, de la naturaleza de la red y de la especie intercalante.

Independientemente de su composición química, Schöllhorn ha propuesto la división de las redes anfitrión teniendo en cuenta la dimensionalidad de sus vías de difusión, mono (1d), di (2d) y tri (3d) dimensionales [39]. Esta configuración espacial, por la que las especies huésped se distribuyen en la estructura, aporta características específicas al sólido de intercalación.

En cuanto a la naturaleza de las especies huéspedes se debe señalar que es muy variada e incluye especies atómicas y moleculares. El litio, debido a su elevado potencial de reducción estándar (E° del par Li^+/Li en medio acuoso de -3,045 V) y a su pequeño tamaño, es la especie huésped más utilizada junto con un electrodo de inserción adecuado para obtener celdas galvánicas con una alta densidad de energía.

El trascurso de la reacción de inserción implica el llenado de los intersticios o huecos vacíos en la estructura. Los huecos más comunes originados por un empaquetamiento de esferas aniónicas presentan geometría octaédrica (*h.o.*), trigonal prismática (*h.t.p*) y/o tetraédricos (*h.t.*). Una representación esquemática de estos poliedros puede observarse en la Figura 1.14.

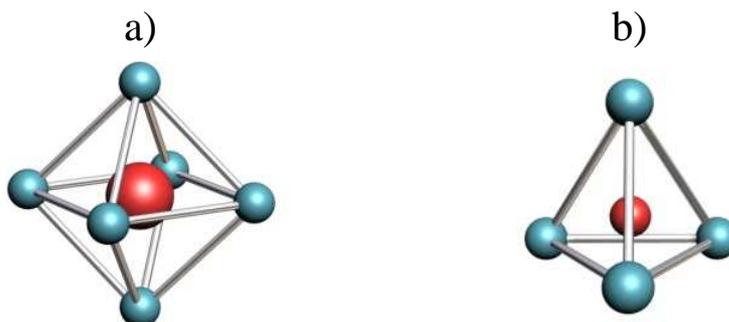


Figura 1.14. Representación gráfica de un empaquetamiento de esferas, a) geometría octaédrica, h.o.; b) geometría tetraédrica, h.t. Se ha representado un átomo extraño (rojo) ocupando el intersticio, para dar mejor idea de su tamaño.

Como ejemplo tomemos la inserción de iones litio (metal alcalino) en las interláminas vacías de un sólido bidimensional de estequiometría TX_2 como anfitrión, en donde T suele ser un elemento de transición y X un elemento del grupo 16. Mediante consideraciones estrictamente geométricas, el parámetro más afectado sería el espaciado c de la celda unitaria del sólido, en que cabría esperar un aumento proporcional al tamaño de la especie intercalada como se representa en la Figura 1.15.

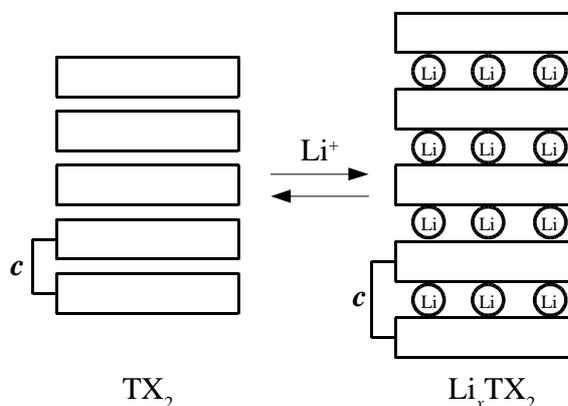


Figura 1.15. Expansión de una red bidimensional por inserción de iones litio.

1.6.2 Aspectos electrónicos

Principalmente, durante las reacciones de inserción se puede describir a las redes anfitrión como un empaquetamiento compacto de aniones óxido o sulfuro alojando a metales en sus huecos octaédricos y el resto de huecos se encuentran disponibles para alojar a la especie huésped. El enlace que estabiliza la estructura tiene lugar por el

solapamiento de los orbitales p llenos del anión y los orbitales s , p y d del metal de transición para formar orbitales enlazantes y antienlazantes. En un sólido de alta periodicidad, los niveles concretos de energía se transforman en bandas.

1.6.3 Aspectos termodinámicos

La concentración de la especie huésped cambia en el interior del anfitrión durante la reacción de inserción. El potencial químico describe el cambio de la energía libre de Gibbs con el número de moles de átomos intercalados de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\mu = \delta G / \delta n \quad [1.51]$$

El potencial químico se relaciona a su vez con el potencial de celda, mediante la siguiente ecuación.

$$\mu - \mu_0 = -n.eE \quad [1.52]$$

donde μ y μ_0 son los potenciales químicos de la especie huésped en cátodo y en ánodo, respectivamente, $n.e$ es un producto que expresa la carga transferida por cada átomo insertado a través del campo eléctrico de la celda, E . Por tanto, la ecuación 1.52 expresa el trabajo eléctrico realizado por la celda para igualar el cambio de potencial químico entre los electrodos. El signo negativo expresa que la transferencia de carga transcurre en el sentido de compensar los gradientes en el potencial químico. Un aumento en dicho gradiente provoca un descenso en el potencial de celda. La principal ventaja de estudiar la inserción mediante el uso de celdas electroquímicas radica en la facilidad que supone el registro del potencial entre los electrodos de la celda durante el proceso de inserción/desinserción. El estudio de las curvas de potencial registradas durante los procesos de inserción/desinserción referidos como carga/descarga en algunas celdas electroquímicas, permite deducir las interacciones involucradas en las reacciones electroquímicas.

1.7 Microbaterías de ión litio

Como se ha comentado previamente, el incesante y continuo desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles y su miniaturización conllevan una necesidad creciente de fuentes de energía fiables, ligeras, económicas y no contaminantes. Por este motivo la investigación en el campo de los sistemas de almacenamiento, es decir, pilas,

supercapacitores y baterías, así como de sus materiales constituyentes ha aumentado vertiginosamente en los últimos años [26, 40-42]. Entre los sistemas más estudiados destacan las denominadas baterías “todo sólido” o “*all solid state rocking-chair batteries*” [43]. En ellas, para optimizar la densidad de energía, la estabilidad y la durabilidad, es muy importante que los componentes, ánodo, cátodo y electrolito se encuentren en fase sólida, se ensamblen fácilmente haciendo un contacto efectivo entre sólidos, generando resistencias bajas entre los contactos y sean químicamente compatibles. Adicionalmente, en estos sistemas es importante conservar la superficie de contacto entre los materiales constituyentes, fases activas, aunque el paso de corriente eléctrica genere cambios de volumen en los mismos. Los electrolitos sólidos por su parte deberán ser buenos conductores iónicos a temperatura ambiente y ser materiales aislantes eléctricos.

En el campo de las baterías, el uso de electrolitos sólidos presenta muchas ventajas respecto a sus análogos líquidos empleados comercialmente hoy en día, entre ellas,

- Gran resistencia y amplio intervalo de temperaturas de operación.
- Eliminación de fugas de electrolito por goteo.
- Ausencia de corrosión.
- Fácil miniaturización (procesamiento).
- Ausencia de escapes del electrodo.
- Excelentes propiedades de carga/descarga durante el funcionamiento de la batería, debido a que durante el ciclado no ocurren reacciones secundarias y sólo migra un tipo de portador de carga.

En la actualidad existe un gran interés a nivel mundial por el desarrollo de baterías de litio de alta densidad para aplicaciones a pequeña escala (teléfonos móviles y *smartphones*, cámaras, ordenadores portátiles, tabletas, etc.) así como a gran escala (coches de cero emisiones, ZEV, vehículo eléctrico HEV).

Para aumentar la capacidad de almacenamiento de iones litio en los electrodos y mejorar las propiedades electroquímicas se están utilizando materiales conformados como lámina delgada con pequeño tamaño de partícula y alta superficie específica, aumentando el área de contacto entre el electrolito y las especies activas de los electrodos. Por estos motivos, la preparación de electrodos en capa delgada con elevada superficie específica es un camino adecuado para la mejora de las propiedades electroquímicas. En este contexto, el proceso de sol-gel se presenta como una de las

alternativas más prometedoras para la síntesis de materiales nanoestructurados debido a sus grandes ventajas, como la baja temperatura de sinterización, versatilidad del procesamiento y homogeneidad a nivel molecular [5]. Una microbatería de ión litio es un dispositivo de capa delgada completamente sólido, en el cual el ánodo puede ser Li o un compuesto de intercalación, el cátodo es un compuesto de intercalación y el electrolito es un conductor de Li^+ (generalmente un material de naturaleza amorfa), sólido polimérico, sólido inorgánico, sólido híbrido (orgánico-inorgánico), vidrio, vitrocerámico, cerámico [19, 44]. El electrolito determina la corriente del dispositivo (densidad de potencia), el tiempo de estabilización y la seguridad de la microbatería [19]. La Figura 1.16 muestra un esquema general de una microbatería fabricada en lámina delgada.

La superficie de contacto entre el electrolito y las especies activas del electrodo podría aumentar varios órdenes de magnitud si los materiales se procesan en forma de lámina delgada, lo cual facilita los procesos de transferencia de ión litio y por tanto aumenta la eficiencia de la batería. La Figura 1.16 muestra un esquema de una microbatería de litio con todos sus componentes procesados en forma de lámina delgada. La combinación adecuada de electrodos y electrolitos en ensamblajes estables contribuye al objetivo de optimizar las propiedades electroquímicas, la conductividad iónica, la velocidad carga-descarga y la potencia del dispositivo.

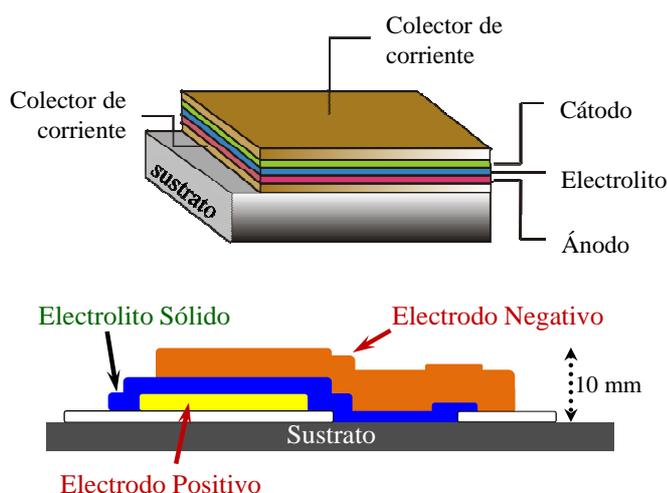


Figura 1.16. Esquema de una microbatería secundaria de litio totalmente sólida en lámina delgada.

El interés por las microbaterías de ión-litio totalmente sólidas ha crecido en los últimos años, pretendiendo una fácil miniaturización y mayor flexibilidad en el diseño para su uso en dispositivos microelectrónicos autónomos [45]. Son muchos los esfuerzos que se han realizado actualmente para fabricar baterías de litio a microescala con el fin de aplicarlos en campos relacionados con los microsistemas, tales como microsensores, micromecánica y microelectrónica (incluyendo aplicaciones médicas) [45, 46].

El estudio de materiales que componen las baterías de litio está dividido en tres grandes campos: los materiales anódicos, los materiales catódicos y los electrolitos. La Figura 1.17 representa algunos de los diferentes tipos de materiales empleados en cada caso.

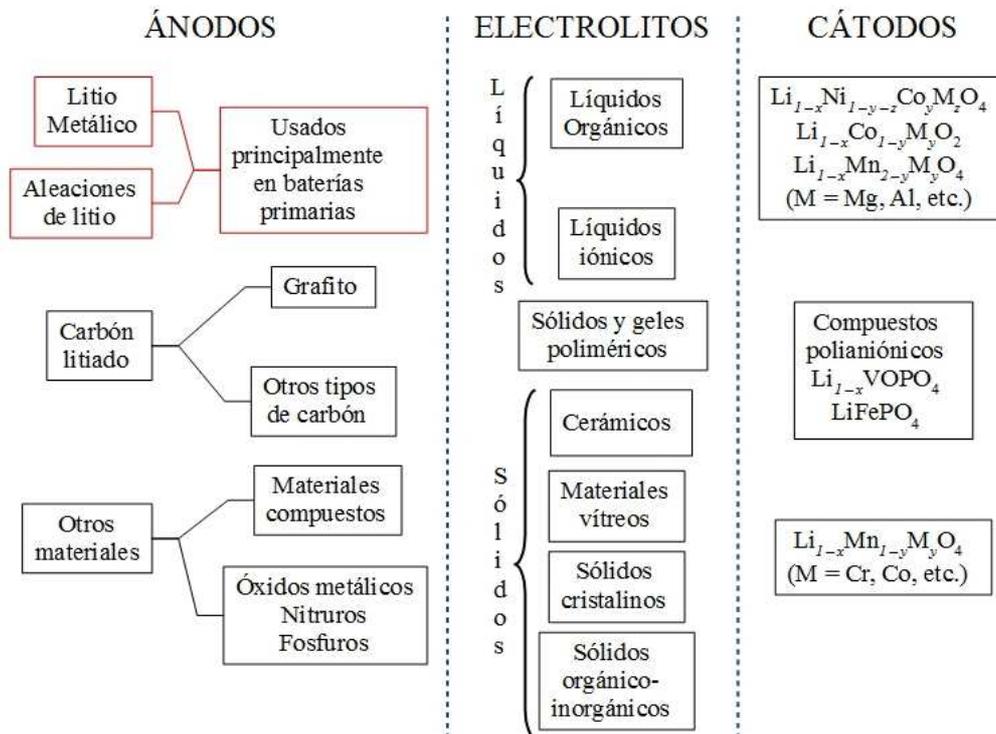


Figura 1.17. Tipos de materiales empleados en los componentes de las baterías de litio. Este trabajo se enfoca en el desarrollo de materiales híbridos como electrolitos en las baterías secundarias de ión litio.

1.8 Electrolitos para baterías secundarias de ión litio

En relación a los electrolitos, las baterías tradicionales de litio utilizan soluciones de sales de litio no acuosas con una elevada conductividad del ión litio. Su principal

problema es la alta inflamabilidad, y por ello es importante su sustitución por electrolitos sólidos.

La fabricación de una batería a partir de celdas electroquímicas que utilicen un electrolito sólido, bien sea vítreo, sólido cristalino o sólido polimérico podría evitar el cortocircuito de las celdas bloqueando el crecimiento dendrítico de litio hacia el electrodo positivo. El uso de electrolitos sólidos parece ser una buena solución a los inconvenientes que tienen los electrolitos líquidos pero introduce limitaciones importantes en algunos de los parámetros característicos para su uso. Se debe tener en cuenta que los electrolitos líquidos tienen conductividades iónicas a temperatura ambiente del orden de 10^{-2} - 10^{-3} Scm^{-1} . En cualquiera de estos casos la baja conductividad iónica del electrolito afecta, por un lado a la resistencia interna de la celda provocando un aumento de la polarización, y por otra a la velocidad del proceso de inserción-desinserción reduciéndose así la potencia específica. No obstante, para algunas aplicaciones en las que no se requiera una potencia específica muy alta estas baterías pueden llegar a ser útiles dadas algunas de las ventajas importantes que poseerían respecto a las construidas utilizando electrolitos líquidos. Así por ejemplo, se podrían evitar problemas de co-intercalación del disolvente, la estabilidad electroquímica sería en algunos casos más amplia que la de los electrolitos líquidos probados hasta ahora, sobre todo a potenciales muy bajos (condiciones de reducción energética), y se evitarían problemas de disolución o degradación del material activo. Desde el punto de vista mecánico, el uso de materiales con buenas propiedades plásticas obtenidas tras la fabricación del electrolito e incluso como matriz de los electrodos, permite el diseño de baterías de formas muy diversas y adaptables [47]. Por último podría decirse que con el uso de electrolitos sólidos se evita el riesgo de fugas del electrolito en caso de ruptura de la batería, factor que si bien medioambientalmente parece importante no lo es menos para la implantación de estas baterías en el mundo de la microelectrónica [48].

Entre los materiales estudiados destacan los electrolitos poliméricos sólidos, como los óxidos de polietileno, y los electrolitos sólidos inorgánicos [49]. La principal diferencia entre ellos reside en el mecanismo de transporte iónico. Los electrolitos poliméricos presentan una conductividad iónica relativamente alta a temperaturas próximas a la ambiente debido a su reducida temperatura de transición vítrea, y una alta ductilidad que facilita los procesos de fabricación. Por otro lado, los electrolitos

inorgánicos muestran una mayor estabilidad térmica y química, y un mayor intervalo de voltaje útil. En ambos casos, la principal desventaja es que no alcanzan los valores de conductividad obtenidos con las soluciones orgánicas de sales de litio [49-51]. La adecuada combinación de ambos componentes orgánico e inorgánico en electrolitos híbridos obtenidos como recubrimientos, resultaría en un interesante conjunto de propiedades con mayores posibilidades de sustituir a los electrolitos líquidos [12]. El desarrollo de electrolitos sólidos en capa delgada facilitaría la fabricación de estos dispositivos, posibilitando diferentes formatos para las distintas aplicaciones, y en especial su utilización en vehículos eléctricos donde la seguridad y la estabilidad mecánica son tan importantes. Además de la amplia ventana electroquímica, los electrolitos deben satisfacer varios requerimientos, tales como [4]:

- Conservación de la interfase electrodo/electrolito durante el ciclado cuando hay cambios en el volumen del electrodo.
- Conductividad iónica del ión de litio superior a 10^{-4} Scm^{-1} , en el rango temperatura de operación de la batería.
- Conductividad eléctrica inferior a $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$.
- Estabilidad química en temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y bajo temperaturas de funcionamiento a alta potencia.
- Estabilidad química respecto a los electrodos, estabilidad en la interfase electrodo/electrolito
- Seguridad: Electrolito no inflamable, no explosivo y no tóxico.

1.8.1 Electrolitos Líquidos (comerciales)

El tipo de electrolito más común empleado en la fabricación de baterías recargables de litio son los electrolitos líquidos no acuosos. En comparación con los electrolitos sólidos, los primeros presentan una serie de ventajas tales como mayor intervalo de temperaturas de trabajo, mantenimiento permanente del contacto interfacial entre los electrodos, permite pequeños cambios de volumen, trabaja en grandes intervalos de potencial y su conductividad suele ser mayor. En cambio, los electrolitos sólidos parten con la ventaja de no necesitar separadores donde impregnar el líquido, no tienen problemas de sobrepresión de gases, son resistentes a tensiones mecánicas y facilitan el montaje de la batería.

Los electrolitos líquidos empleados en las baterías consisten en una mezcla de disolventes orgánicos con sales de litio (con elevada solubilidad en los disolventes), procurando la mayor movilidad de los iones en el fluido (difusión y migración). Un electrolito líquido no-acuoso ideal debería poseer las siguientes propiedades.

- Alta conductividad (3×10^{-3} a $2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) en un amplio intervalo de temperaturas.
- Intervalo de potencial amplio, al menos desde 1.5 V hasta voltajes superiores a 4.5 V para cátodos de alto potencial.
- Baja presión de vapor.
- Buenas propiedades de solvatación para los iones.
- Buena estabilidad química y térmica.
- Baja toxicidad, biodegradable y bajo precio.

Por supuesto que cumplir todos estos requisitos simultáneamente es difícil. Aun así, actualmente existe un amplio número de electrolitos disponibles cuyas propiedades se aproximan a las que se acaban de comentar. Entre los disolventes empleados se encuentran los carbonatos: ésteres cíclicos como Propilen-carbonato (PC), etilen-carbonato (EC), ésteres de cadena abierta dietil-carbonato (DC), dimetil-carbonato (DMC) y etil-metil-carbonato (EMC), éteres (DIOX, DME, THF), compuestos orgánicos de azufre (SO_2 , SOCl_2), cloruro sulfonil metano (MSC), sulfito de etileno (ES), etil metil carbonato (EMC) y metil propil carbonato (MPC). Es habitual el uso de mezclas de solventes basadas en un componente polar (p.e., EC) y un componente no-polar (p.e., DMC), las cuales incrementan las ventajas presentadas por los solventes por separado.

Los primeros electrolitos usados en baterías primarias de litio estaban basados en sales de litio con aniones tipo ClO_4^- , así como en aniones de ácidos de Lewis tipo XF_n^- , como por ejemplo BF_4^- , AsF_6^- y PF_6^- . Estas sales no se oxidan ni se reducen fácilmente en las proximidades de los electrodos, de ahí que sean los aniones preferidos en los estudios electroquímicos en baterías recargables de litio. Las disoluciones de perclorato de litio son inestables térmicamente y presentan peligros de explosión, especialmente en éteres [52]. El hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) se muestra como una alternativa más estable en un amplio intervalo de temperaturas [53]. Debido a su estabilidad frente a la oxidación y a su alta conductividad, las soluciones de LiPF_6 en carbonatos orgánicos son los electrolitos más empleados en la fabricación de baterías de ion litio.

Otras disoluciones como el hexafluoroarseniato de litio (LiAsF_6) son también estables térmicamente, pero muestran evidentes riesgos medioambientales en virtud de los posibles productos de degradación, aun cuando él mismo no es considerado un compuesto muy tóxico.

Debido a que muchos sistemas requieren electrolitos con una ventana de potencial amplia y que muchos pueden llegar a trabajar a potenciales cercanos a 5V, se ha desarrollado la sal de bis-oxalato borato de litio, LiBOB, que puede trabajar a mayores potenciales y no produce HF, porque no contiene Flúor como en el caso de sal de LiPF_6 . Sin embargo, el gran peso molecular del anión le resta movilidad y empeora su cinética [54]. La producción de LiBOB es relativamente sencilla y barata, en estado sólido es más estable que otras sales, presentando una mayor tolerancia a las sobrecargas, siendo más respetuosa con el medio ambiente y exhibiendo una mejor estabilidad térmica frente a disolventes orgánicos. Ante una gran sobrecarga, la sal LiBOB produce solamente un poco de humo sin llegar a inflamarse y la temperatura a la que ocurre este fenómeno no sobrepasa los 100°C . Por el contrario, la sal LiPF_6 además de inflamarse también explota violentamente, lo que hace que incrementen la temperatura hasta 400°C , por lo que desde el punto de vista de la seguridad, el LiBOB se presenta como una mejor alternativa [55].

Otras sales de litio que podemos encontrar son el carbonato de litio (Li_2CO_3), oxalato de litio [$(\text{LiCO}_2)_2$], fluoruro de litio (LiF), hidróxido de litio (LiOH), litio metil-carbonato ($\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$) y litio etil-carbonato ($\text{LiOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$). Uno de los electrolitos líquidos más empleados y de uso común es la sal de hexafluorofosfato de litio en etilen-carbonato y dimetil-carbonato en relación 1:1 en peso, (LiPF_6 EC/DMC 1:1 en peso) usado como electrolito estándar en la caracterización de baterías de ión litio así como de los ánodos y cátodos por separado [4, 56].

Actualmente se investigan otros posibles candidatos basados en grandes aniones moleculares con carga aniónica deslocalizada. Estos aniones muestran una buena estabilidad frente a la oxidación electroquímica, y frente a los basados en ácidos de Lewis, son químicamente más estables en los disolventes, ofreciendo una excelente estabilidad térmica. Una larga lista de estos aniones ha sido estudiada ampliamente y entre ellos podemos destacar los siguientes: el triflato (CF_3SO_3^-), alquilboratos (BMe_4^-), el litio bis(trifluorometano-sulfonil)imida ($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$), la imida cíclica $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{CF}_2)_4(\text{SO}_2)]$ [57] ó la sal $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ [58].

En lo que respecta al electrolito líquido, se han realizado variaciones en su formulación que incluye nuevas sales que presentan ventajas en cuanto a estabilidad térmica o disolventes alternativos con un rango más amplio de estabilidad electroquímica. Se ha investigado la posibilidad de utilizar líquidos iónicos como disolventes, ya que debido a la ausencia de presión de vapor, inflamabilidad y resistencia a la oxidación, aportarían ventajas importantes en cuanto a la seguridad de la batería. También se ha probado utilizar como electrolito líquidos inorgánicos como LiAlCl_4 y SO_2 , los cuales tienen buenas conductividades iónicas, no son inflamables, pero reducen la ventana de operación de la batería. Los principales inconvenientes actuales para su implementación son su elevado precio y su limitada resistencia en condiciones muy reductoras [4, 51, 56].

Formación de la Interfase Sólido-Electrolito (SEI)

La solución electrolítica es, por lo general, inestable termodinámicamente a potenciales muy bajos y muy altos. Por lo tanto, en la primera descarga, a bajo potencial, la solución electrolítica comienza a degradarse en la superficie del grafito y se forma una película que actúa de interfase entre el sólido (grafito) y el electrolito. En este proceso hay reacciones de reducción tanto del solvente como de la sal, de tal manera que se depositan en la interfase numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos. Evidentemente el tipo de compuestos que se depositen depende del tipo de solvente y de la sal o sales que se empleen [59]. En el caso de usar PC como solvente, y debido a que este se co-intercala en el grafito, se producen compuestos de intercalación solvatados del tipo $\text{Li}(\text{solv})_y\text{C}_n$. La composición de la SEI varía en función del material electrodico empleado, la mezcla electrolítica y las condiciones de operación. Es frecuente encontrar variaciones entre los resultados de un grupo de investigación a otro o en función de la técnica de caracterización empleada.

La formación de una SEI no es exclusiva del grafito, también se forma en la superficie de otros electrodos carbonosos, metales que forman aleación con Litio y en óxidos de metales de transición, por cuanto las reacciones con Litio en estos materiales también ocurren a potenciales muy bajos. Sin embargo, se ha estudiado más en profundidad la formación de SEI en grafito por ser el material empleado en la mayoría de las baterías comerciales de Li-ión.

En carbones grafiticos la SEI se forma en la primera descarga y se convierte en una película protectora contra nuevas degradaciones del electrolito en los ciclos sucesivos, por ello se le suele llamar también película pasivante. Sin embargo, en otros materiales como carbones desordenados y compuestos intermetálicos la morfología de la SEI cambia a diferentes potenciales, por lo que en algunos casos se puede tratar de un fenómeno dinámico [60]. La SEI también actúa como filtro impidiendo la co-intercalación del solvente [59].

La SEI debe permitir el paso de los iones Li^+ mientras actúa como aislante eléctrico [59, 60]. Aunque la SEI se produce a bajos potenciales, este puede variar de un material anódico a otro y depender del tipo de electrolito. Sin embargo, la mayoría de investigadores están de acuerdo en que se produce entre 0,5 y 0,9 V [29, 59-61]. Lo ideal sería que la formación de la SEI ocurra antes de empezar la inserción de Litio en el ánodo. Sin embargo, esto no siempre pasa, como en el caso de los carbones desordenados o de algunos metales que forman aleación con Litio, pues la inserción puede empezar alrededor de 1.5 V [59]. Debido a su carácter protector, la SEI es un mal necesario; aunque parte del Litio se consume de manera irreversible, la SEI es necesaria siempre y cuando solo se forme en el/los primer/os ciclo/s de operación. Es por ello que se debe tener controlada su formación. Diferentes estrategias se han utilizado para disminuir su efecto nocivo o para formarla sin un consumo excesivo de Litio. Si no se utilizan medidas preventivas se requiere de un exceso de material catódico para suplir la necesidad de Litio para su formación

Los electrolitos líquidos mantienen su importancia en las baterías de Li-ión debido a su alta conductividad, a pesar de las ventajas que los electrolitos sólidos ofrecen [62]. En un electrolito sólido, propiamente dicho, solo el ión Li^+ tiene movilidad. Los demás iones en el electrolito están enclaustrados en una matriz cristalina o vítrea, donde los iones Li^+ se mueven a través de vacantes o sitios intersticiales. Este tipo de transporte ocurre en electrolitos inorgánicos (cerámicos), pero su principal inconveniente es que a temperatura ambiente la conductividad iónica es muy baja, por lo que se les ha limitado a aplicaciones de alta temperatura. En los electrolitos poliméricos, que son también considerados electrolitos sólidos, la conductividad iónica se ve incrementada debido a la contribución que hace la movilidad del anión. Sin embargo, ésta también es pobre a temperatura ambiente. Además de esta característica los electrolitos poliméricos presentan otras ventajas como la facilidad en su producción, estabilidad mecánica y

flexibilidad [29]. Los electrolitos en gel representan un puente entre las propiedades, ventajas y desventajas, de los electrolitos líquidos y los sólidos [62].

1.8.2 Electrolitos Sólidos

Como se ha mencionado anteriormente, estos electrolitos cumplen la mayoría de requerimientos de operación, especialmente aquellos relacionados con la interfase electrodo/electrolito y con la seguridad, aunque las conductividades obtenidas no siempre superan la barrera de conductividad iónica cercada a 10^{-4} Scm^{-1} . Además, muchos de ellos permiten un control de la nano-estructura, debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Consideremos los principales tipos de electrolitos sólidos para baterías [4, 63]:

- **Electrolitos Sólidos Poliméricos:** Actúan como un separador de los electrodos y presentan una amplia flexibilidad en cuanto al diseño y procesamiento. Este tipo de electrodos puede mantener el contacto en la interfase electrodo/electrolito durante pequeños cambios en el volumen del electrodo en estado de carga. En este apartado destacan los óxidos de polietileno (PEO) que contienen en su estructura una sal de litio, (LiPF_6 , LiAsF_6). También podemos encontrar polímeros basados en poliacrilonitrilo (PAN), polimetil-metacrilato (PMMA), fluoruros de poli-vinilideno (PVdF), fluoruros de poli-vinilideno – fluoruro hexafluoruro propileno (PVdF-HFP), poli(acrilonitrilo-metil metacrilato (P(AN-MMA), éteres de poliamida y polifosfacenos [4, 64-76].
- **Electrolitos Sólidos inorgánicos:** Estos materiales tienen conductividades cercanas a 10^{-4} Scm^{-1} , además poseen una ventana de operación electroquímica amplia y cumplen los requerimientos de operación del electrolito en buena medida. No obstante no conserva fácilmente la interfase electrodo/electrolito durante el ciclado de la batería. Lo anterior conlleva a tener problemas de operación cuando se desarrollan las baterías a gran escala, debido a que los cambios de volumen de estas estructuras son significativos. Habitualmente se emplean estos electrolitos en baterías de lámina delgada [4].
- **Electrolitos Sólidos Híbridos:** Estos materiales están conformados por unión a nivel molecular entre compuestos de naturaleza netamente orgánica con compuestos de naturaleza inorgánica. El material final, generalmente amorfo,

contiene propiedades distintas a las propiedades de sus precursores [4]. Este campo de la ciencia ha tomado gran relevancia en investigación en los últimos años [77]. Muchos de estos electrolitos pueden ser fabricados a través de metodologías de química en disolución como el proceso sol-gel [77-80].

BIBLIOGRAFÍA

1. Wenkel, R. and C. Papale, *Cambios de Rumbo en el Panorama Energético*, in *Deutsche Welle* 2012: Alemania.
2. Aifantis, K.E., S. Hackney, and R. Vasant Kumar, *High Energy Density Lithium Batteries*. 2010, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
3. Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**: p. 2419-2430.
4. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. *Chem. Mater.*, 2010. **22**: p. 587-603.
5. Yamada, I., et al., *Lithium-ion transfer on a Li_xCoO_2 thin film electrode prepared by pulsed laser deposition - Effect of orientation -*. *Journal of Power Sources*, 2007. **172**: p. 933-937.
6. OCDE/AIE, *World Energy Outlook, Edición 2013*, 2013, International Energy Agency: Paris.
7. Contestabile, M., et al., *Battery electric vehicles, hydrogen fuel cells and biofuels. Which will be the winner?* *Energy & Environ. Sci.*, 2011.
8. Rueter, G. and E. Romero-Castillo, *Hacia el Cambio del Modelo Energético*, in *Deutsche Welle* 2012: Alemania.
9. Ormazabal, J.M., *Política Energética y Desarrollo*, in *Doc. 90* 2011, Fundación Ciudadanía y Valores Madrid. p. 7.
10. Rieger, P.H., *Electrochemistry*. 2nd. Ed. 1994, New York: Chapman & Hall.
11. Kiehne, H.A., ed. *Battery Technology Handbook*. Second Edition. 2003, Marcel Dekker, Inc: New York; Basel.
12. Tarascon, J.M., *Key Challenges in Future Li-Battery Research*. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2010. **368**: p. 3227-3241.
13. Rueter, G. and R. Muñoz-Lima, *Más Energía Solar para Alemania... y Más Rápido*, in *Deutsche Welle* 2012: Alemania.
14. Battery-University. *Global Battery Markets*. Consultada en noviembre de 2014; Available from: http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets.
15. Nagamedianova, Z. and E.M. Sánchez Cervantes, *Nuevos Materiales con Potencial Aplicación en Microbaterías de Litio*. *Ciencia UANL*, 2007. **X**(4): p. 443-450.
16. Aguado-Monsonet, M.A. and L. Bontoux, *Nuevas Tecnologías para Baterías: Desarrollos Prometedores*. The IPTS Report, 1999. **36**: p. 366-375.
17. Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.M. Tarascon, *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, , 2008. **47**: p. 2930-2946.
18. Besenhard, J.O., ed. *Handbook of battery materials*. 1999, WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim.
19. Quartarone, E. and P. Mustarelli, *Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives*. *Chem. Soc. Rev.*, 2011. **40**: p. 2525-2540.
20. Yoda, S. and K. Ishihara, *The Advent of Battery-Based Societies and the Global Environment in the 21st Century*. *Journal of Power Sources*, 1999. **81-82**(0): p. 162-169.
21. Linden, D. and T.B. Reddy, eds. *Handbook of Batteries*. Third Edition. 2002, McGraw-Hill: New York.

22. Dell, R.M. and D.A.J. Rand, eds. *Understanding Batteries*. Second Edition. 2001, Royal Society of Chemistry: Cambridge.
23. Bagotsky, V.S., *19. Batteries (Electrochemical Power Sources)*, in *Fundamentals of Electrochemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey.
24. Lavela Cabello, P. and J.L. Tirado Coello, *Baterías Avanzadas*. 1999, Córdoba: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
25. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*. Second Edition. 2001, New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto: Wiley-VCH.
26. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries*. *Nature*, 2001. **414**: p. 359-367.
27. Dell, R.M., *Batteries: Fifty Years of Materials Development*. *Solid State Ionics*, 2000. **134**(1-2): p. 139-158.
28. Julien, C. and G.A. Nazri, *Solid State Batteries Materials Design and Optimization*. 1994, Boston; Dordrecht; London: Kluwer Academic Publishers. 629.
29. Winter, M., et al., *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Advanced Materials*, 1998. **10**(10): p. 725-763.
30. Brissot, C., et al., *Dendritic Growth Mechanisms in Lithium/Polymer Cells*. *Journal of Power Sources*, 1999. **81-82**: p. 925-929.
31. Scrosati, B., *History of Lithium Batteries*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011. **15**: p. 1623-1630.
32. Whittingham, M.S., *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*. *Science*, 1976. **192**(4244): p. 1126-1127.
33. Guyomard, D. and J.-M. Tarascon, *Rocking-Chair or Lithium-Ion Rechargeable Lithium Batteries*. *Advanced Materials*, 1994. **6**(5): p. 408-412.
34. Gómez-Cámer, J.L., *Síntesis y Caracterización de Composites Basados en Silicio Nanométrico para su Uso Como Electrodos en Baterías de Ion-Litio*, in *Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química 2010*, Universidad de Córdoba: Córdoba. p. 176.
35. Ritchie, A.G., *Recent Developments and Likely Advances in Lithium Rechargeable Batteries*. *Journal of Power Sources*, 2004. **136**(2): p. 285-289.
36. Ellis, B.L., K.T. Lee, and L.F. Nazar, *Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries*. *Chem. Mater.*, 2010. **22**(3): p. 691-714.
37. Wakihara, M., *Recent Developments in lithium ion batteries*. *Materials Science and Engineering*, 2001. **R33**: p. 109-134.
38. Dahlin, G.R. and K.E. Strom, eds. *Lithium Batteries: Research, Technology and Applications*. 2010, Nova Science Publishers, Inc.: New York.
39. Schöllhorn, R., *Reversible Topotactic Redox Reactions of Solids by Electron/Ion Transfer*. *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, 1980. **19**: p. 983-sss.
40. Steele, B.C.H. and A. Heinzl, *Materials for Fuel-Cell Technologies*. *Nature*, 2001. **414**(6861): p. 345-352.
41. Schlapbach, L. and A. Züttel, *Hydrogen-storage Materials for Mobile Applications*. *Nature*, 2001. **414**(6861): p. 353-358.
42. Scrosati, B., et al., *Investigation of New Types of Lithium-ion Battery Materials*. *Journal of Power Sources*, 2002. **105**(2): p. 161-168.
43. Nishi, Y., *Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and the Future*. *Journal of Power Sources*, 2001. **100**(1-2): p. 101-106.
44. Bates, J.B., et al., *Rechargeable thin-film lithium batteries*. *Solid State Ionics*, 1994. **70/71**: p. 619-628.

45. Oudenhoven, J.F.M., B. L., and N.P.H. L., *All-Solid State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of various Three-Dimensional Concepts*. Adv. Energy Mater., 2011. **1**: p. 10-33.
46. Dokko, K., et al., *Sol-Gel fabrication of lithium-ion microarray battery*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**: p. 857-862.
47. García-Alvarado, F., *Baterías Recargables de Litio: Fundamentos y Materiales*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 1996. **35**(5): p. 327-336.
48. Shokoohi, F.K., et al., *Low Temperature LiMn_2O_4 Spinel Films for Secondary Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(7): p. 1845-1849.
49. Liu, Y., J.Y. Lee, and L. Hong, *Morphology, Crystallinity, and Electrochemical Properties of In Situ Formed Poly(ethylene oxide)/ TiO_2 Nanocomposite Polymer Electrolytes*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**: p. 2815-2822.
50. Souza, F.L., et al., *Sol-Gel nonhydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices*. Solid State Ionics, 2004. **166**: p. 83-88.
51. Tigelaar, D.M., M.A.B. Meador, and W.R. Bennett, *Composite Electrolytes for Lithium Batteries: Ionic Liquids in APTES Cross-Linked Polymers*. Macromolecules, 2007. **40**: p. 4159-4164.
52. Newman, G.H., et al., *Hazard Investigations of LiClO_4 /Dioxolane Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. **127**(9): p. 2025-2027.
53. Salomon, M. and B. Scrosati, *Lithium Batteries: Present Trends and Prospects*. Gazzetta Chimica Italiana, 1996. **126**(7): p. 415.
54. Nakajima, T. and H. Groult, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*. 2005, Amsterdam: Elsevier Ltd.
55. Aravindan, V., et al., *Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries*. Chem. Eur. J., 2011. **17**: p. 14326-14346.
56. Tasaki, K., et al., *Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(12): p. A1019-A1027.
57. Webber, A., *Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and Their Mixtures*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(9): p. 2586-2590.
58. Dominey, L.A., V.R. Koch, and T.J. Blakley, *Thermally Stable Lithium Salts for Polymer Electrolytes*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(9): p. 1551-1554.
59. Verma, P., P. Maire, and P. Novák, *A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: p. 6332-6341.
60. Hayner, C.M., X. Zhao, and H.H. Kung, *Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 2012. **3**: p. 445-471.
61. Kim, T.H., et al., *The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase*. Adv. Energy Mater., 2012. **2**: p. 860-872.
62. Bruce, P.G., *Energy Storage Beyond the Horizon: Rechargeable Lithium Batteries*. Solid State Ionics, 2008. **179**: p. 752-760.
63. Niitani, T., et al., *Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure*. Journal of Power Sources, 2005. **146**: p. 386-390.
64. Tsutsumi, H., et al., *Conductivity enhancement of polymer electrolytes by addition of cascade nitriles and polarization behavior of lithium electrode in the electrolytes*. Solid State Ionics, 2002. **147**: p. 317-323.

65. Skaarup, S., et al., *Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**: p. 1589-1592.
66. Popall, M., et al., *New polymer lithium secondary batteries based on ORMOCER^(R) electrolytes inorganic-organic polymers*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**: p. 1499-1508.
67. Dahmouche, K., et al., *New Li⁺ ion-conducting ormolytes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998. **54**: p. 1-8.
68. Dahmouche, K., et al., *Investigation of new ion-conducting ORMOLYTES: Structure and properties*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997. **8**: p. 711-715.
69. Cheng, C.L., C.C. Wan, and Y.Y. Wang, *Preparation of porous, chemically cross-linked, PVdF-based gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries*. *Journal of Power Sources*, 2004. **134**: p. 202-210.
70. Pu, W., et al., *Preparation of P(AN-MMA) microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **280**: p. 6-9.
71. Derrien, G., et al., *Nanocomposite PEO-based polymer electrolyte using a highly porous, super acid zirconia filler*. *Solid State Ionics*, 2009. **180**: p. 1267-1271.
72. Benrabah, D., J.Y. Sanchez, and M. Armand, *New polyamide ether electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1992. **37**(9): p. 1737-1741.
73. Paulsdorf, J., et al., *Synthesis and Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes Based on a Polyphosphazene with Short Side Groups*. *Chem. Mater.*, 2006. **18**: p. 1281-1288.
74. Song, J.Y., Y.Y. Wang, and C.C. Wan, *Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 1999. **77**: p. 183-197.
75. Stephan, A.M. and K.S. Nahm, *Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries*. *Polymer*, 2006. **47**: p. 5952-5964.
76. Tigelaar, D.M., et al., *New APTES Cross-Linked Polymers from Poly(ethylene oxide)s and Cyanuric Chloride for Lithium Batteries*. *Macromolecules*, 2006. **39**: p. 120-127.
77. Walcarius, A., *Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials*. *Chem. Mater.*, 2001. **13**: p. 1589-1592.
78. Nishio, K., et al., *Structural Analysis and Properties of Organic-Inorganic Hybrid Ionic Conductor Prepared by Sol-Gel Process*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000. **19**: p. 187-191.
79. Ogasawara, T., *Sol-Gel Electrolytes in Lithium Batteries*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994. **2**: p. 611-613.
80. Sanchez, C., et al., *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*. *J. of Mater. Chem.*, 2005. **15**: p. 3559-3592.

Capítulo 2

OBJETIVOS

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

El objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo de **nuevos materiales para baterías sólidas de ion Litio** en lámina delgada por el método sol-gel. En concreto, se propone sintetizar **electrodos ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)** y **electrolitos híbridos orgánico-inorgánico** (sílice-epóxido, sílice-etilenglicol diglicidil éter, sílice-trimetilpropano triglicidil éter y sílice-polietilenglicol) para mejorar las propiedades de transferencia iónica entre los componentes de la batería. El método de síntesis propuesto ha sido la ruta sol-gel, por su flexibilidad y versatilidad, junto con la ciencia de polímeros. La combinación de ambas permite obtener materiales híbridos orgánico-inorgánicos homogéneos a nivel molecular con estructura y composición controladas a través de la síntesis simultánea o sucesiva de las redes orgánica e inorgánica.

Los objetivos particulares de esta tesis son:

1. Desarrollo y caracterización de ánodos de composición titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) con elevada estabilidad frente a los ciclos de carga-descarga mediante su deposición como recubrimientos.
2. Desarrollo y caracterización de electrolitos híbridos orgánico-inorgánico de clase II en forma de lámina delgada con alta conductividad de ión Li. Se abordará el estudio de los sistemas basados en sílice-epóxido, sílice-etilenglicol diglicidil éter, sílice-trimetilpropano triglicidil éter y sílice-polietilenglicol. Se han propuesto dos métodos de procesamiento: recubrimientos por inmersión (espesores menores de 10 μm) y membranas auto-soportadas por colado en moldes de teflón (espesores entre 100-600 μm).
3. Preparación, caracterización y optimización de sistemas tri-capa (cátodo/electrolito/ánodo) con elevada adherencia y bajas pérdidas de capacidad.

Objetivo 1: Recubrimientos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ para ánodos en baterías de ión litio

- Preparación de soles de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en medio alcohólico utilizando como precursores acetato de litio e isopropóxido de titanio.
- Estudio de los parámetros de síntesis (pH, cantidad de agua, surfactantes, disolventes, complejantes, etc.) para los distintos precursores utilizados. Caracterización de los soles, incluyendo viscosidad, densidad y tensión superficial.
- Procesamiento de los soles de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en forma de recubrimientos por el método de inmersión. Análisis de las variables del proceso: velocidad de extracción, preparación de multicapas, tratamiento térmico, incluyendo temperatura tiempo, velocidad de calentamiento y atmósfera.
- Caracterización de los recubrimientos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: perfilometría, elipsometría espectral, espectroscopía infrarroja (FTIR) y Raman, XPS, ToF-SIMS, RBS, MEB, MET y DR, ciclovoltametría y ensayos de carga-descarga.

Objetivo 2: Electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos

- La estrategia para el diseño de estos materiales híbridos se basa en el uso de varios tipos de precursores: inorgánicos (alcóxidos), híbridos (alquilalcóxidos polimerizables) y orgánicos (monómeros). Se emplearán diferentes precursores para obtener las composiciones estudiadas: tetraetil ortosilicato (TEOS) – glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS) – etilenglicol diglicidil éter (EGDE) – trimetilpropano triglicidil éter (TPTE) – polietilenglicol (PEG). La incorporación de litio se realiza durante la síntesis utilizando diferentes precursores: LiAc , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSA) y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (LiOTf).
- Estudio de los parámetros de procesamiento: relación orgánico/inorgánico, concentración de litio, pH, viscosidad, cantidad de agua, concentración, agentes acomplejantes, temperatura, tiempo de reacción y atmósfera de reacción. El objetivo es obtener soluciones estables en el tiempo, sin precipitados ni separaciones de fase y con elevada mojabilidad.
- Procesamiento de los electrolitos híbridos en forma de recubrimientos y como membranas autosoportadas. En este apartado se incluye el estudio de las variables de procesamiento de recubrimientos mediante el método de inmersión y el análisis de

las variables de sinterización y consolidación de recubrimientos y membranas autoportadas obtenidos por colaje.

- Caracterización de recubrimientos y membranas autoportadas mediante perfilometría, elipsometría espectral, FTIR, Raman, UV-visible, SAXS, RMN de sólidos (^7Li , ^{13}C , ^1H), MEB, ATG/ATD. Además se evaluará la conductividad iónica mediante Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC) a 2 y 4 puntas; así como la estabilidad frente a la variación de potencial (“ventana” de operación) y número de transferencia de ión Li^+ .

Objetivo 3: Desarrollo y optimización de sistemas tri-capa cátodo/electrolito/ánodo

Esta tarea pretende reunir el conocimiento adquirido en los objetivos precedentes y preparar sistemas optimizados de dos capas con objeto de desarrollar finalmente el sistema total de cinco capas (colector de corriente catódico - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – electrolito sólido híbrido – litio – colector de corriente anódico). Posteriormente, se estudia su comportamiento electroquímico con el fin optimizar el sistema. La caracterización incluirá en este caso el análisis de las interfases generadas con el fin de mejorar la continuidad del material y favorecer la transferencia del ión litio.

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para llevar a cabo la caracterización de los materiales estudiados (electrodo y electrolitos) se han empleado un conjunto de técnicas físico-químicas con el objeto de comprender los fenómenos de transporte involucrados en el funcionamiento de estos materiales. Además, estas técnicas aportan información relacionada con las propiedades eléctricas de los materiales, su estructura química, así como su estabilidad térmica y electroquímica. La obtención de estos datos es de gran importancia para comprender los mecanismos involucrados en el funcionamiento de la microbatería y para optimizar los sistemas orientados a dicha aplicación. La descripción relacionada con la preparación específica de cada muestra y las condiciones en las que se realizan los ensayos se detallan en cada capítulo.

3.1 Viscosidad de los soles

En este trabajo, la viscosidad de los soles se midió en un viscosímetro vibracional de onda sinusoidal modelo SV-1A (AX-SV-34, A&D Ltd. Co.), que permite un intervalo de medida de 0,3 a 1000 mPa s (Figura 3.1). En cada ensayo se utilizó un volumen de muestra de 2 ml y la temperatura de ensayo se fijó en 25 °C.

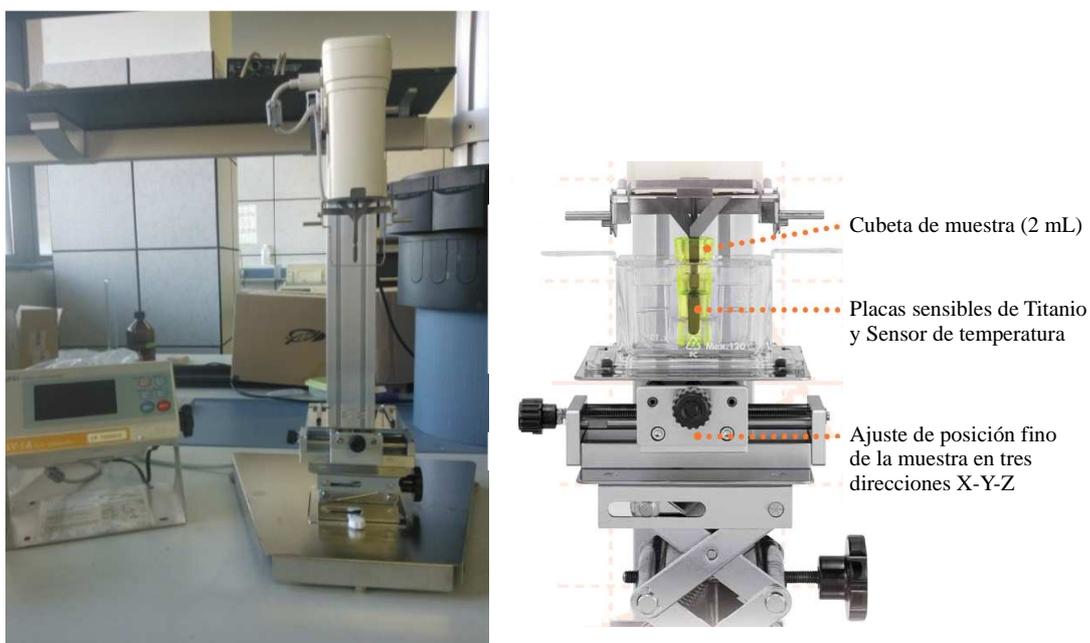


Figura 3.1. Viscosímetro vibracional AX-SV-34 (A&D Ltd. Co.).

El funcionamiento del viscosímetro se basa en la vibración de dos placas delgadas de titanio muy sensibles que se activan a la misma frecuencia por una fuerza electromagnética, vibrando con una onda sinusoidal constante en fase inversa. El dispositivo electromagnético controla la vibración de las placas sensibles para mantenerla a una amplitud constante. La corriente eléctrica aplicada es la fuerza requerida para mover las placas y mantenerlas a una amplitud constante, y se detecta como la viscosidad producida entre las placas sensibles y el fluido de muestra.

3.2 Medida del espesor de los recubrimientos

La medida del espesor de los recubrimientos depositados sobre vidrio, silicio, cuarzo, Au/cuarzo o Pt/cuarzo se llevaron a cabo por dos técnicas distintas, la perfilometría y la elipsometría, dependiendo de los índices de detección e intervalos de medida de cada instrumento, así como de las propiedades físicas de cada material y la forma de preparación de cada recubrimiento.

3.2.1 Perfilometría

Los espesores de los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de vidrio o cuarzo se midieron utilizando la técnica de perfilometría. Ésta técnica permite medir las variaciones de altura en un escalón producido por rayado con un punzón de acero 1010, cuya dureza es inferior a la de los sustratos. El sistema consta de una punta de diamante acoplada a un transductor, que se va desplazando sobre la superficie y mide la diferencia de altura entre la superficie del recubrimiento y el fondo del surco, coincidiendo con el espesor de la capa (Figura 3.2). Los recubrimientos basados en materiales para electrodo depositados sobre sustratos de cuarzo deben ser rayados previo tratamiento térmico, ya que su dureza tras el tratamiento es superior a la del punzón de acero.

El perfilómetro utilizado es el modelo Talystep (Taylor-Hobson, UK), adaptado mediante una tarjeta de datos a un ordenador y controlado a través del programa TalyProfile. El intervalo de medida es de 30 nm a 12 μm .

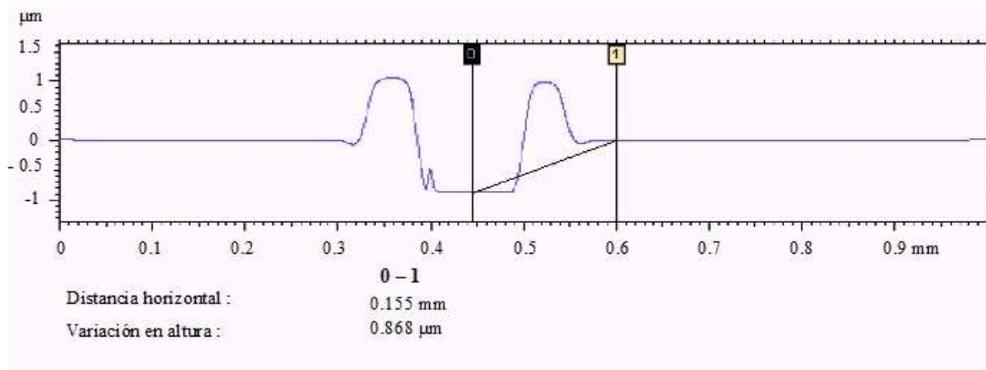


Figura 3.2. Forma característica del perfil utilizado para la determinación del espesor del recubrimiento.

3.2.2 Elipsometría Espectral

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio de estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática producido por la reflexión sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por los dos ángulos (Δ y Ψ) que proporciona el elipsómetro (Figura 3.3) y que están relacionados con los parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción). Además, este tipo de instrumento permite medir de manera no destructiva todo tipo de capas: vítreas, cerámicas, metálicas, poliméricas, depositados sobre todo tipo de sustratos [1-3].

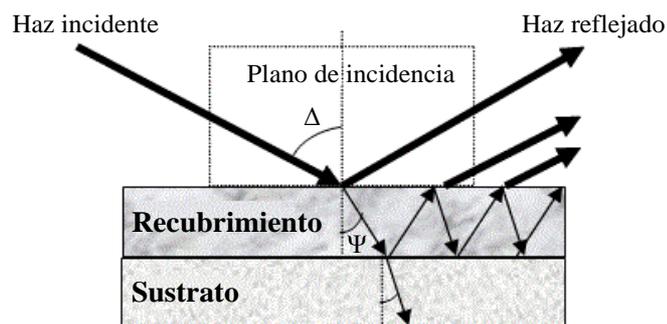


Figura 3.3. Cambio de estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada.

La variación de los estados de polarización de la onda incidente y reflejada se obtiene del cociente entre los coeficientes de reflexión de Fresnel, R_p y R_s

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \quad [3.1]$$

y se relaciona con los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , mediante la siguiente ecuación:

$$\tan(\Psi) e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad [3.2]$$

La elipsometría mide la relación entre los valores de R_p y R_s , de forma eficiente y reproducible. De la ecuación 3.2 se puede deducir que la relación se expresa como un número complejo, que contiene información acerca de la fase en Δ , lo cual hace que la medida sea muy sensible. En la Figura 3.4, se observa como al hacer incidir un haz de luz linealmente polarizada, ésta se convierte en un haz de luz reflejada polarizada elípticamente. Para cualquier ángulo de incidencia mayor de 0° y menor de 90° , la luz polarizada p y la luz polarizada s reflejan de forma diferente. El sistema de coordenadas que describe la polarización de la elipse está definido por el plano p - s . La dirección s se toma perpendicular a la dirección de propagación y paralela a la superficie de la muestra. La dirección p se toma perpendicular a la dirección de propagación y contenida en el plano de incidencia.

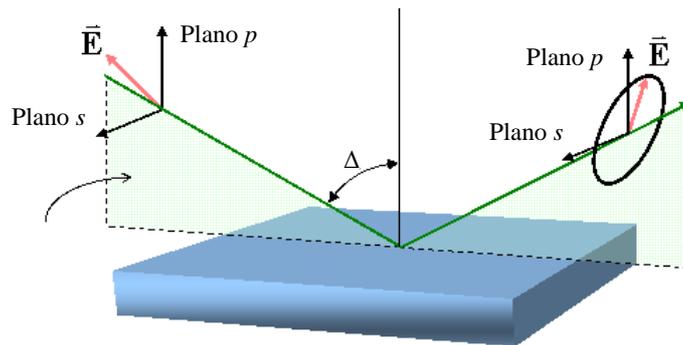


Figura 3.4. Esquema de la geometría apreciada en un experimento de elipsometría.

Para realizar las medidas, se ha utilizado un Elipsómetro Espectroscópico de Ángulo Variable WVASE32, (del inglés “Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer”) modelo M-2000UTM (J.A. Co., Woollam, USA), iluminado con una fuente de luz en el espectro visible, entre 250 y 900 nm y un ángulo de incidencia ajustable de 65° , 70° y 75° . La toma de datos y el cálculo de espesores e índices de refracción se realiza mediante un *software* de la misma marca. Para analizar los espectros experimentales se usan métodos numéricos iterativos con los que se ajusta el espectro calculado con un modelo multicapa para la reflexión de la luz en una heteroestructura Capa(s)/Sustrato [4-6]. Los parámetros del modelo son, además del número de capas que forman la estructura, los espesores y las funciones dieléctricas de cada capa. El modelo analítico empleado en esta tesis para el ajuste de la función dieléctrica de los recubrimientos es

denominado de tipo *Cauchy*. Los parámetros ajustables del modelo son los valores del índice de refracción n y del coeficiente de absorción k dados como funciones de la longitud de onda (λ). Tras el ajuste, se puede calcular el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos.

3.3 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG)

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante y en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia de referencia térmicamente inerte. Por otra parte, en el análisis termogravimétrico (ATG) se detectan variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y además suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización [7-10] (Figura 3.5).

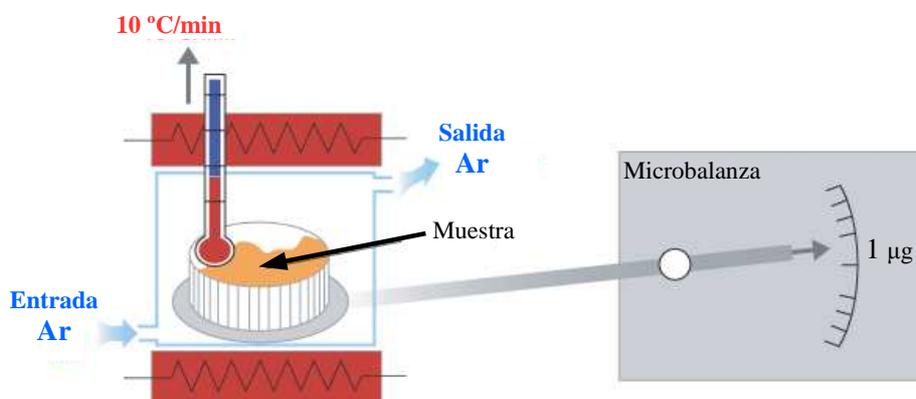


Figura 3.5. Esquema de un equipo de análisis térmico diferencial / termogravimétrico simultáneo (ATD-ATG).

Se utilizó un equipo Netzsch modelo STA-409 para obtener de forma simultánea las curvas de ATD y ATG. Este equipo incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno. Las muestras fueron depositadas sobre crisoles de platino, empleándose alúmina calcinada ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como material de referencia. Se utilizaron entre 5 y 10 mg de masa de sólido para llevar a cabo los ensayos, los cuales se registraron en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 900 °C bajo un flujo de argón de 0,04 L/min, usando una rampa de temperatura de 10 °C/min. Ambas

técnicas se utilizaron para determinar la estabilidad térmica de las muestras autosportadas usadas como electrolitos sólidos en este trabajo.

3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC (del inglés “*Differential Scanning Calorimetry*”), es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando se mantiene a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando se calienta o enfría a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. La técnica consiste en establecer un programa de enfriamiento/calentamiento sobre dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas (Figura 3.6). [11, 12]. Esta técnica nos permite determinar temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc. [13]. En esta tesis se ha empleado DSC para determinar las temperaturas de transición vítrea (t_g) de los electrolitos sólidos híbridos.

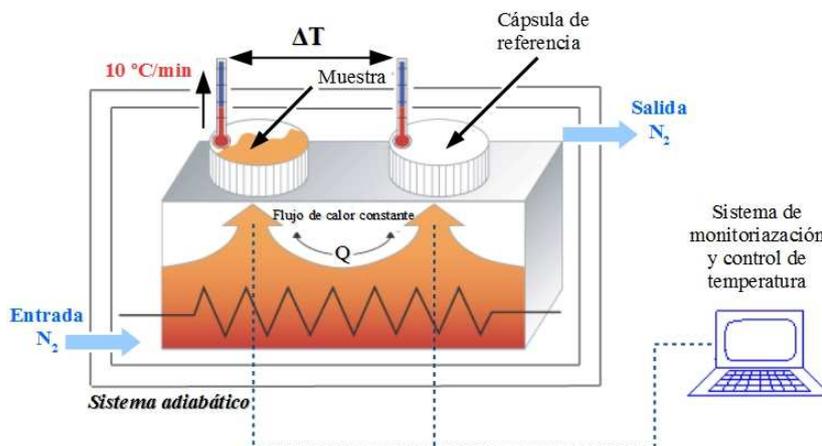


Figura 3.6. Esquema de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se utilizó un equipo para calorimetría diferencial de barrido SEIKO modelo DSC 220U con un intervalo de trabajo comprendido entre -120 y +700 °C. Se requirieron entre 5 y 10 mg de muestra para llevar a cabo los ensayos, los cuales se miden en un intervalo de temperatura comprendido entre -50 y 200 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 0,1 L/min, usando una rampa de temperatura de 10 °C/min y repitiendo el proceso enfriamiento/calentamiento dos veces.

3.5 Técnicas espectroscópicas

3.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula. Se utiliza la interferencia entre dos haces de radiación lo que ha dado lugar a la “Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier” (FTIR) [14-17]. La espectroscopía FTIR se utiliza para obtener información sobre la estructura de los materiales estudiando las frecuencias de vibración de la red.

Los espectros se realizaron en el modo ATR (de su acrónimo en inglés “*Attenuated Total Reflectance*”). En este método de medida se usa un accesorio consistente en un bloque trapezoidal de diamante transparente al infrarrojo, sobre el cual el haz incide con un ángulo menor al ángulo crítico, sufre reflexión interna hasta emerger por el otro extremo (en este caso en un sólo rebote). A pesar de la reflexión interna, parte de la radiación penetra algo más allá de la superficie del prisma. Si hay un material inmovilizado sobre la superficie, éste absorberá parte de la radiación y la reflexión interna quedará atenuada. La extensión de la penetración de la muestra para radiación infrarroja es del orden de 10^{-4} - 10^{-3} cm, suficiente como para poder observar el espectro de un compuesto absorbido sobre la superficie. Para los espectros registrados en modo ATR se utilizó un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer, USA), provisto de un detector térmico DGTS (siglas inglesas de “sulfato de triglicina deuterada”), en el intervalo comprendido entre 4000 y 650 cm^{-1} , y una resolución de 2 – 4 cm^{-1} (Figura 3.7).

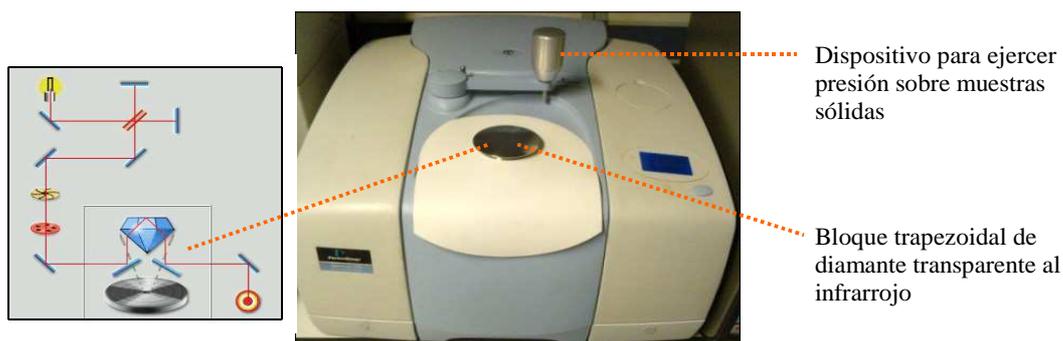


Figura 3.7. Accesorio empleado para la espectroscopía infrarroja en el modo ATR.

Esta técnica se ha utilizado extensivamente en esta tesis, tanto en sólidos (polvos, capas, geles, membranas autoportadas y reactivos químicos) como en líquidos (soles y sus precursores). En el caso de los sólidos (polvos) se utilizó una cantidad de muestra de 10 mg aproximadamente, mientras que los materiales autoportados y las capas se midieron directamente ejerciendo una leve presión sobre el diamante mediante una palanca móvil ubicada en la parte superior del bloque trapezoidal. Por otro lado, los líquidos se midieron tomando una gota de 10 μL con una micropipeta y vertiéndola directamente sobre el diamante; a continuación la muestra depositada se cubre con una cápsula de teflón para evitar la evaporación de las sustancias durante la medición. La espectroscopía infrarroja proporciona información acerca de la estructura de las moléculas a través de las energías de los movimientos vibracionales de las mismas. La interpretación de los espectros IR se lleva a cabo a través de los parámetros de las bandas: frecuencia, intensidad y anchura.

3.5.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica usada en el estudio del estado de vibración de los enlaces interatómicos que permite obtener información estructural de los materiales[18]. La información deducida de los espectros Raman es complementaria a la espectroscopía infrarroja. La Figura 3.8 muestra un esquema del dispositivo empleado para la medición de recubrimientos y membranas autoportadas estudiadas en esta tesis.

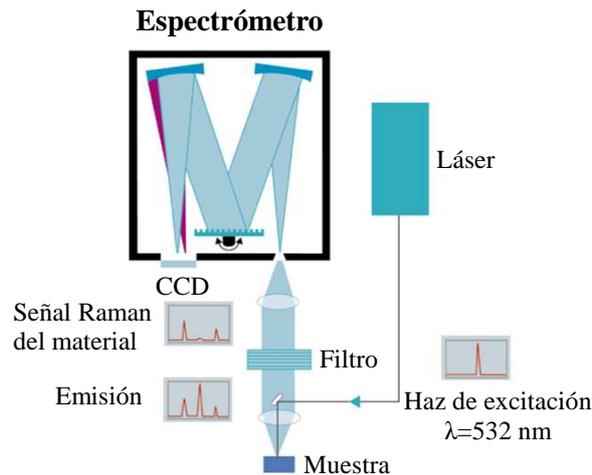


Figura 3.8. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro Raman

La interacción de la luz con la materia en un régimen lineal permite simultáneamente la absorción y la emisión de la luz que se ajusta a los niveles de energía definidos por los electrones. El efecto Raman corresponde, en la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica, a la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante cambio del estado intermedio de un electrón, pasando por un estado virtual, existiendo las siguientes posibilidades (Figura 3.9):

- No existe intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas, lo que se denomina como Dispersión Rayleigh (no existe efecto Raman).
- Ocurren intercambios de energía entre los fotones incidentes y las moléculas. Las diferencias de energía detectadas corresponden a las diferencias en los estados vibracionales o rotacionales de la molécula. En los cristales sólo ciertos fotones son admitidos por la estructura cristalina y en estos casos el efecto de dispersión Raman aparece sólo a ciertas frecuencias.
- Dispersión Stokes: Las moléculas absorben la energía, y el fotón resultante es de inferior frecuencia y generando una línea de Stokes.
- Dispersión Anti-Stokes: La molécula pierde energía, y los fotones incidentes son desplazados a frecuencias más elevadas del espectro, generando por lo tanto una línea que se denomina Anti-Stokes.

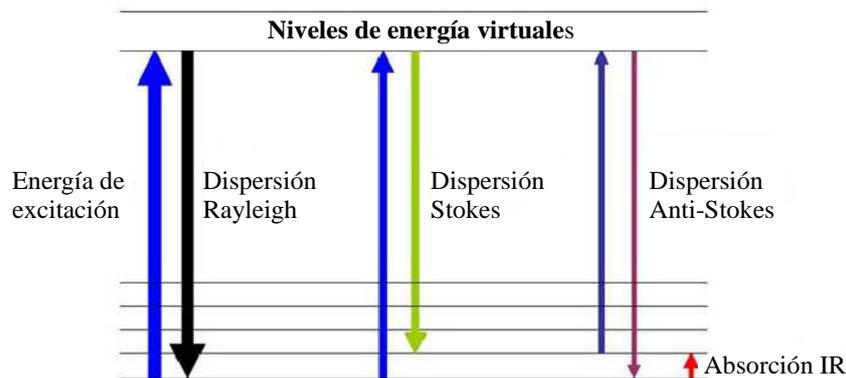


Figura 3.9. Esquema de las diferentes dispersiones por el efecto Raman

Un espectro Raman representa la variación de la radiación dispersada en función de su energía y está formado por una banda principal, Dispersión Rayleigh y dos series de bandas situadas simétricamente a ambos lados de la Rayleigh que corresponden a las dispersiones Stokes y Anti-Stokes (Figura 3.10).

El estudio del desplazamiento de la energía de la radiación dispersada por efecto Raman respecto a la energía dispersada elásticamente aporta una medida directa de los modos de vibración de la molécula. Al depender este desplazamiento de las energías vibracionales de las moléculas o fotones, se obtiene información química y estructural.

En este trabajo se ha empleado un Microscopio Raman Confocal Alpha-300R (WITec GmbH, Alemania), con una excitación láser de longitud de onda $\lambda = 532$ nm. Se han tomado varios espectros de cada muestra estudiada para obtener un espectro promedio.

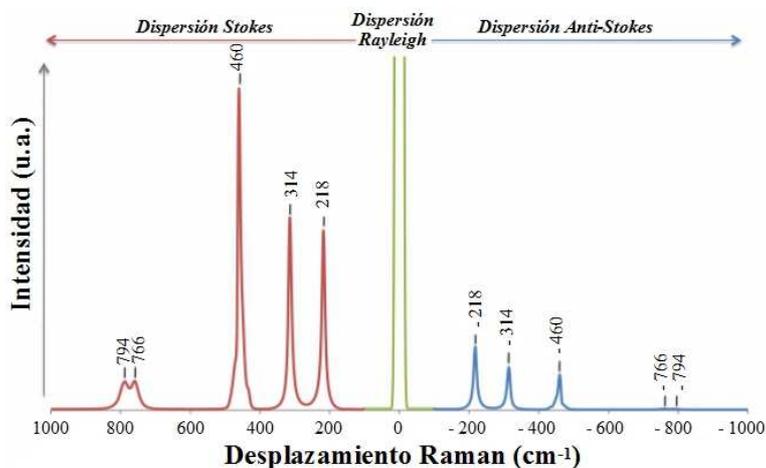


Figura 3.10. Esquema de un espectro de desplazamiento Raman típico en el que se muestran las diferentes dispersiones de luz debidas al efecto Raman.

3.5.3 Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis)

La espectroscopía estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación electromagnética, de tal forma, que nos permite evaluar la estructura y propiedades de la misma. La región ultravioleta y visible se extiende entre 100 y 800 nm del espectro electromagnético, y sus altas energías producen transiciones electrónicas. Además, existen contribuciones de movimientos vibracionales y rotacionales que dan como resultado espectros de absorción UV-Vis con bandas anchas. En general existen tres tipos de transiciones:

- Transiciones producidas por electrones, π , σ y n
- Transiciones producidas por electrones d y f
- Transiciones producidas por transferencia de carga

Para el estudio de las muestras se empleó un Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin Elmer Lambda 950 y se utilizó como accesorio la esfera integradora, ya que permite obtener una mayor resolución debido a que las reflexiones producidas en la referencia y en la muestra son dirigidas al detector. La esfera integradora es un dispositivo esférico con superficies internas recubiertas con un material blanco como, por ejemplo, sulfato de bario o *spectralon*, para que la luz se difunda de forma uniforme. Un instrumento con una geometría óptica $d/0$ ilumina la muestra de forma difusa y detecta la luz en la dirección normal (0 grados). Un instrumento con una geometría óptica $0/d$ ilumina la muestra en el ángulo normal (0 grados) y recoge la luz reflejada en todas las direcciones (la luz reflejada dentro de ± 5 grados respecto al ángulo especular puede incluirse o excluirse utilizando la función SCE/SCI).

En ese trabajo, se empleó la espectroscopía Ultravioleta-Visible para determinar el estado final de las reacciones que involucran la apertura de un anillo oxirano (epóxido) en los sistemas de electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos.

3.5.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos

El tratamiento riguroso de la RMN requiere el uso intensivo de la mecánica cuántica, cuyo desarrollo puede encontrarse en libros especializados (Abragam, 1962; Slichter, 1991)[19, 20]. En esta sección se intenta explicar los fundamentos que permitan

construir una descripción cualitativa de la RMN, orientada a la caracterización de la estructura y la movilidad iónica de los materiales estudiados en esta tesis.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno que ocurre cuando el núcleo de ciertos átomos inmersos en un campo magnético estático, son expuestos a un segundo campo magnético. En general, los núcleos de los átomos presentan magnetismo, es decir, tienen un momento magnético nuclear o espín (I) distinto de cero, que interactúa con los campos magnéticos externos que se aplican. Al igual que ocurre en el caso de los electrones, las proyecciones de estos momentos magnéticos nucleares (llamados genéricamente espines) sobre un eje están cuantizadas, por lo que existen niveles de energía discretos y diferentes para cada proyección. Para el caso de un núcleo con espín $I = 1/2$, la interacción con un campo magnético externo B_0 produce un desdoblamiento de dos niveles de energía, como se observa en la Figura 3.11

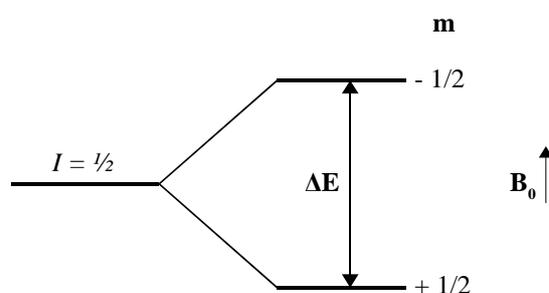


Figura 3.11. Esquema de los niveles de energía de los momentos magnéticos de un núcleo con espín $I = 1/2$ en presencia de un campo magnético externo B_0 .

Los valores de estos niveles de energía están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$E_1 = \left(-\frac{I}{2}\right) \left(\frac{h}{2\pi}\right) \gamma B_0 \quad [3.3]$$

$$E_2 = \left(+\frac{I}{2}\right) \left(\frac{h}{2\pi}\right) \gamma B_0 \quad [3.4]$$

Dichas energías están definidas por una constante intrínseca de cada isotopo, denominada constante o razón giromagnética, γ , y por el valor del campo magnético externo B_0 . Por lo tanto, la separación en términos energéticos entre los dos niveles es:

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \gamma B_0 \quad [3.5]$$

la cual determina una frecuencia de resonancia, denominada frecuencia de Larmor:

$$\nu_L = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\gamma B_0 \quad [3.6]$$

La estadística de Maxwell-Boltzmann impone a los niveles desdoblados una población diferente, de tal forma que la suma vectorial de los momentos magnéticos asociados (μ_i) a los distintos niveles de energía origina una magnitud macroscópica llamada magnetización, M :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad [3.7]$$

En presencia de B_0 y en equilibrio, M tiene la misma dirección del campo magnético y su módulo viene dado por la expresión:

$$|\bar{M}| = \frac{\mu^2 N B_0}{3k_B T} \quad [3.8]$$

donde μ es el módulo del momento magnético nuclear, N es el número de espines nucleares por unidad de volumen, B_0 es el campo magnético aplicado, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La dirección del campo magnético B_0 suele escogerse como eje z del sistema de referencia.

En presencia del campo magnético se produce la precesión de la magnetización alrededor del campo externo B_0 (eje z), con la frecuencia $\omega_L = 2\pi\nu_L$. La detección de RMN se realiza a través de equipos pulsados, que excitan los momentos magnéticos de los núcleos estudiados. La aplicación de un campo magnético de radiofrecuencias, B_1 , según el eje x del sistema de coordenadas, produce la rotación de M respecto a este eje. Modificando el tiempo que se aplica B_1 (pulso) se controla el ángulo girado. Cuando el pulso es de $\pi/2$, la magnetización se sitúa en el plano xy . La RMN se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 9 MHz (Figura 3.12).

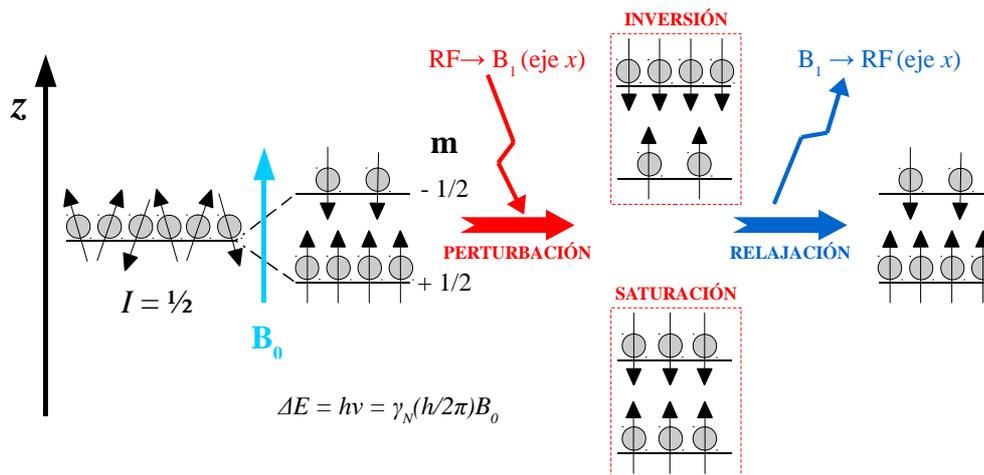


Figura 3. 12. Descripción gráfica del proceso de resonancia magnética nuclear.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear detecta variaciones en la magnetización. La precesión de la magnetización dispuesta en el plano xy con el pulso $\pi/2$ produce una señal llamada FID (del inglés “*Free Induction Decay*”) en el detector. Al aplicar a esta señal la transformada de Fourier (FT) se obtiene un espectro en términos de frecuencias.

Un espectro de RMN convencional de un líquido o una disolución está formado por señales muy estrechas y bien resueltas que contienen información molecular. Sin embargo, un experimento similar con un sólido produce señales muy anchas, que pueden llegar a ser de varios kHz o incluso MHz, lo que impide la obtención de información de manera fácil. Este ensanchamiento implica, además, una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el isótopo de ^{13}C (1.1 % abundancia natural). La diferencia en la forma de línea de sólidos y líquidos proviene de la diferente movilidad de las moléculas. En estado líquido o en disolución, las moléculas se reorientan muy rápidamente promediando las interacciones anisótropas dando como resultado una alta resolución espectral, dichas interacciones están presentes en muestras sólidas y producen por tanto, una baja resolución espectral (Figura 3.13). Las interacciones anisótropas que producen los ensanchamientos de línea en sólidos son: anisotropía de desplazamiento químico, acoplamiento dipolar (heteronuclear y homonuclear) e interacciones cuadrupolares. Por este motivo, la obtención de espectros de alta resolución en sólidos exige la aplicación

de técnicas especiales que permitan eliminar o disminuir las interacciones anisótropas y recuperar la resolución que tienen los espectros tomados en estado líquido [21-25].

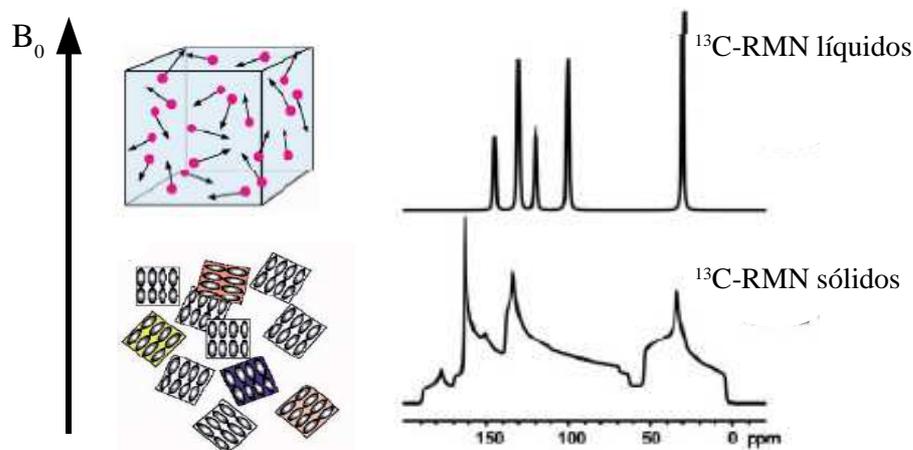


Figura 3.13. Esquema comparativo de la RMN de líquidos vs. RMN de sólidos bajo las mismas condiciones experimentales.

La forma de los espectros de RMN varía según la interacción producida entre los momentos magnéticos nucleares y el campo magnético en el interior de los sólidos.

Al aplicar un campo magnético externo B_0 , los electrones que rodean al núcleo se ven obligados a circular alrededor de él, creando un campo magnético adicional que también actúa sobre el núcleo. Los campos magnéticos secundarios débiles que se generan se suman o restan a B_0 , modificando el campo magnético que siente el núcleo, y por lo tanto, su frecuencia de resonancia. Esto es lo que se denomina “apantallamiento” y da lugar al desplazamiento químico (Figura 3.14). Este apantallamiento no es isotrópico en sólidos, sino que depende de la orientación de la muestra con respecto al campo magnético aplicado y se denomina anisotropía de desplazamiento químico o CSA del inglés “*Chemical Shift Anisotropy*”. La frecuencia de resonancia de un núcleo determinado en un cristal particular dependerá por tanto de la orientación de este respecto a B_0 .

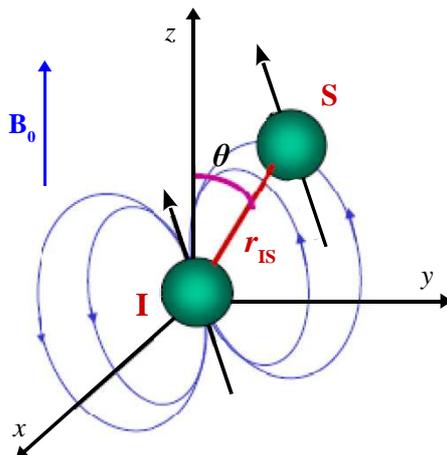


Figura 3.14. Interacciones magnéticas directas entre espines nucleares para los núcleos I y S.

La dependencia del desplazamiento químico o anisotropía con la orientación respecto al campo B_0 puede ser muy acusada. La CSA resulta del hecho de que los átomos en las moléculas raramente poseen una distribución de electrones con simetría esférica; en su lugar, la densidad electrónica tiene más bien forma de elipsoide. El grado en el que la densidad de electrones afecta la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de la orientación de la nube de electrones con respecto a B_0 . De esta manera, el apantallamiento asociado con un núcleo ya no puede ser descrito por un número, sino que se precisa un tensor de segundo orden representado por una matriz 3 x 3. Es posible definir σ con respecto a un sistema de ejes, denominado el *sistema principal de ejes*, elegido de manera que el tensor σ sea diagonal. Los números que se encuentran en la diagonal son los *valores principales* del tensor apantallamiento, σ_{xx}^P , σ_{yy}^P , σ_{zz}^P , de manera que σ_{xx}^P , es el valor principal asociado con el eje x del sistema principal de ejes.

Por ejemplo, el tensor apantallamiento de un núcleo en un sitio de simetría axial posee un sistema de ejes principales cuyo eje z coincide con el eje de simetría, y los valores principales son tales que: $\sigma_{xx}^P = \sigma_{yy}^P \neq \sigma_{zz}^P$. Expresándolo en forma de desplazamiento químico, parámetro que medimos en el espectro, resulta: $\delta_{xx}^P = \delta_{yy}^P \neq \delta_{zz}^P$.

A partir de estos tres valores es posible definir tres magnitudes: el desplazamiento químico isotrópico, δ_{iso} , la anisotropía del tensor, $\Delta\sigma$, y el parámetro de asimetría, η_{dq} . Para ello se utilizan las siguientes expresiones:

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3} (\delta_{xx}^P + \delta_{yy}^P + \delta_{zz}^P) \quad [3.9]$$

$$\Delta\sigma = \delta_{zz}^P - \delta_{iso} \quad [3.10]$$

$$\eta_{dq} = \frac{\delta_{yy}^P - \delta_{xx}^P}{\delta_{zz}^P} \quad [3.11]$$

El Hamiltoniano que describe la interacción de apantallamiento es:

$$H_{dq} = \gamma I_z \sigma_{zz}^{lab} B_0 \quad [3.12]$$

donde z es el eje z del sistema de ejes del laboratorio. Cabe destacar que sólo es necesaria la componente zz del tensor de apantallamiento. La interacción de apantallamiento no genera campos oscilatorios perpendiculares a B_0 , que podrían afectar el sistema de espines. Por lo tanto, esta interacción es heterogénea y es independiente del tiempo. La cuestión es generar el tensor de apantallamiento en el sistema de ejes de laboratorio a partir del sistema de ejes principales. Para ello hay que reescribir σ_{zz}^{lab} en función de los valores principales del tensor apantallamiento y la orientación del sistema de ejes principales con respecto a los del laboratorio.

El tensor apantallamiento se define en función del apantallamiento isótropo, δ_{iso} y η_{dq} como:

$$\delta = \delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta_{dq} \left\{ (3\cos^2 \theta - 1) + (\eta_{dq} \sin^2 \theta \cos 2\varphi) \right\} \quad [3.13]$$

siendo θ y φ los ángulos polares que definen la orientación del sistema de ejes principales con respecto a B_0 , donde θ es el ángulo formado por el eje z del sistema principal de ejes y B_0 . La traza del tensor de anisotropía es invariante respecto a la rotación del sistema de ejes principales, así que suponiendo un tensor de apantallamiento con simetría axial, donde $\delta_{xx} = \delta_{yy} \neq \delta_{zz}$, entonces $\eta_{dq} = 0$ y la expresión se simplifica,

$$\delta = \delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta_{dq} (3\cos^2 \theta - 1) \quad [3.14]$$

En una muestra en polvo, están presentes todas las orientaciones moleculares. Como el sistema de ejes principales de apantallamiento es fijo respecto a la molécula, en una muestra el polvo todos los valores de los ángulo θ (y φ en una simetría no axial) son posibles. Cada orientación molecular implica una orientación diferente de los ejes principales con respecto a B_0 , y por lo tanto, según la ecuación 3.13, distintos desplazamientos. Las líneas producidas por diferentes orientaciones moleculares se

solapan y forman una línea continua, produciendo un espectro en el que las señales cubren un amplio intervalo de frecuencias, característico de muestras en polvo (Figura 3.15). La intensidad total de una señal a una determinada frecuencia en el espectro de muestras en polvo, es proporcional al número de orientaciones moleculares que dan lugar a dicho desplazamiento químico. Esto significa que la forma de línea generada a partir de muestras en polvo puede ser muy distinta, dependiendo de la simetría del tensor de apantallamiento, que su vez depende de la simetría del sitio donde se encuentra el núcleo.

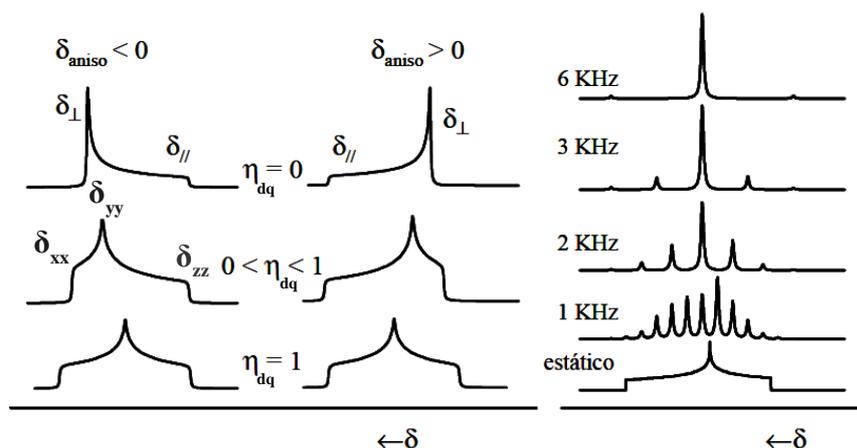


Figura 3.15. Efecto de la anisotropía del desplazamiento químico en la forma de los espectros de RMN: a) en estático, y b) girando al ángulo mágico a distintas velocidades.

Cuando una molécula se mueve rápidamente adopta todas las orientaciones posibles, esto hace que el término que describe la dependencia con respecto a la orientación de la molécula se promedie a cero, dejando sólo la componente isotropa del desplazamiento químico $\delta_{iso}\gamma B_0 I_z$, que es la que se observa para muestras líquidas. En los sólidos, no es posible simular mecánicamente una orientación al azar, ya que implicaría el movimiento en torno a diferentes ejes a velocidades muy altas. Sin embargo, también es posible eliminar el término anisótropo del Hamiltoniano que representa al desplazamiento químico, girando la muestra alrededor de un eje elegido convenientemente.

Por otro lado, los *acoplamientos dipolares heteronucleares* (más acusados que los homonucleares debido a la abundancia isotrópica de algunos núcleos) están provocados por las interacciones directas entre los momentos magnéticos asociados a dos núcleos diferentes, I y S, en el sólido. Por convención los espines nucleares I hacen referencia a

los más abundantes y los S a los de menor abundancia natural. En el caso más general, consideraremos el núcleo ^1H como $I = 1/2$, y como $S = 1/2$ el ^{13}C o el ^{15}N .

En presencia de un campo magnético externo B_0 , los espines estarán alineados paralela ($m_I = + 1/2$) o antiparalelamente ($m_I = - 1/2$) respecto al campo externo. Los núcleos I y S poseen un momento magnético nuclear que produce un campo magnético local pequeño comparado con B_0 , sobre los otros espines que se encuentran en su entorno próximo. El campo magnético producido por los espines I se añade o se resta al campo B_0 percibido por el espín S, dependiendo de su orientación, modificando así su frecuencia de resonancia. El grado en que el espín I modifica el campo experimentado por el espín S, está determinado por la magnitud del acoplamiento dipolar heteronuclear, que viene representado por el Hamiltoniano de la ecuación 3.15:

$$H_{IS} = -d(3\cos^2\theta - 1)I_zS_z \quad [3.15]$$

siendo I_z y S_z la componentes en el eje z de los operadores del momento angular de espín nuclear I y S, respectivamente; y d la constante de acoplamiento dipolar (en rad s^{-1}) que describe la ecuación 3.16:

$$d = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{h \gamma_I \gamma_S}{2\pi r_{IS}^3} \quad [3.16]$$

donde r_{IS} es la distancia internuclear, μ_0 es la permeabilidad en el vacío, y γ_I y γ_S son las constantes giromagnéticas de los espines I y S, respectivamente. El ángulo θ describe la orientación del vector internuclear r_{IS} respecto a la dirección del campo magnético externo, B_0 , (Figura 3.14). Puesto que la magnitud del acoplamiento dipolar entre dos espines nucleares depende de la distancia internuclear, se considera como una interacción espacial que no precisa del enlace químico. Por lo tanto, a diferencia del acoplamiento J que requiere la presencia de enlaces químicos, dicho acoplamiento se puede producir entre núcleos de moléculas diferentes.

El análisis del Hamiltoniano que describe el acoplamiento permite deducir las siguientes propiedades:

- i) El acoplamiento dipolar es independiente de B_0 .
- ii) La magnitud del acoplamiento es directamente proporcional a las constantes giromagnéticas; el núcleo de mayor momento magnético

induce campos magnéticos más fuertes, y por lo tanto un mayor acoplamiento dipolar.

- iii) El acoplamiento dipolar es proporcional a r_{IS}^{-3} , y por lo tanto, disminuye rápidamente con la distancia internuclear.
- iv) La magnitud del acoplamiento dipolar depende de la orientación del vector internuclear con respecto al campo magnético externo B_0 : es máximo para $\theta = 0$ y desaparece para $\theta = 54^\circ 44'$, denominado comúnmente como el ángulo mágico.

La dependencia angular del acoplamiento dipolar confiere un carácter diferente a sólidos y líquidos. Las moléculas en disolución se reorientan rápidamente y promedian el término $(3\cos^2\theta-1)$ a 0. Una muestra sólida, aunque contenga muchos cristales orientados al azar, el vector internuclear no varía con el tiempo, y la frecuencia de resonancia de cada uno de los cristales depende de su orientación con respecto al campo magnético externo.

Supongamos por ejemplo un cristal con pares de núcleos aislados, es decir, distantes unos de otros. Cada uno de estos dos espines crea, a nivel de su vecino, un campo local que modifica su frecuencia de resonancia ω_0 en ausencia de interacciones dipolares, apareciendo dos componentes a: $\omega_0 \pm \omega_d = \omega_0 \pm \frac{1}{2} d (3 \cos^2\theta - 1)$ dependiendo de que la orientación relativa de los espines sea paralela o antiparalela a B_0 (el término $I_z S_z$ da energías negativas y positivas respectivamente). En una muestra policristalina, donde están presentes todas las orientaciones posibles con respecto a B_0 , se obtiene un espectro como el que se muestra en la Figura 3.16 Las dos componentes complementarias forman lo que se denomina el doblete de Pake, y provienen de la diferencia de energía resultante de la orientación relativa de los espines I y S, paralela o antiparalela respecto al campo externo. La intensidad de la señal a una frecuencia específica refleja la abundancia de los cristales que tienen una orientación dada con respecto a B_0 . Existe una orientación a la que la frecuencia de resonancia de los cristales no se altera por el acoplamiento heteronuclear, es la que corresponde al ángulo mágico $\theta = 54.7^\circ$, en el que el término $(3 \cos^2\theta - 1) = 0$.

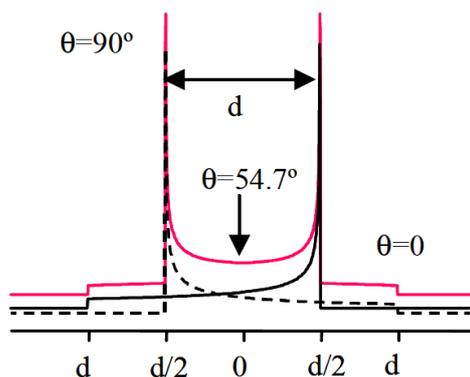


Figura 3.16. Doblete de Pake para dos espines con acoplamiento dipolar en una muestra en polvo.

Por último, las *interacciones cuadrupolares* están presentes en aquellos núcleos que poseen espín mayor que $1/2$, para los cuales la distribución de carga en el núcleo no es esférica, produciéndose un momento cuadrupolar eléctrico asociado. Una única señal debido a un único tipo de átomo en un sitio cristalográfico concreto puede dar lugar a varias bandas en el espectro RMN. El cuadrupolo generado interacciona con el gradiente de campo eléctrico del cristal, el cual viene definido por un tensor de segundo orden. La interacción cuadrupolar queda definida por dos magnitudes, la constante cuadrupolar C_Q , y el parámetro de asimetría η_Q :

$$C_Q = \frac{e^2 Q V_{zz}}{h} \quad [3.17]$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad [3.18]$$

donde Q es el momento cuadrupolar del núcleo, e la carga del electrón, h la constante de Plank y V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} los valores principales del tensor del gradiente de campo eléctrico.

La interacción Zeeman resulta de la interacción del momento magnético del núcleo μ_N con el campo magnético estático B_0 . El efecto Zeeman es el responsable del desdoblamiento de los niveles de energía de los núcleos (inicialmente degenerados) y determina la frecuencia de observación de un núcleo dado para una intensidad de campo magnético externo determinada. La interacción cuadrupolar produce una modificación en los niveles de energía, la cual modifica las posiciones de las transiciones satélites, mientras que afecta poco a la transición central como se observa en la Figura 3.17.

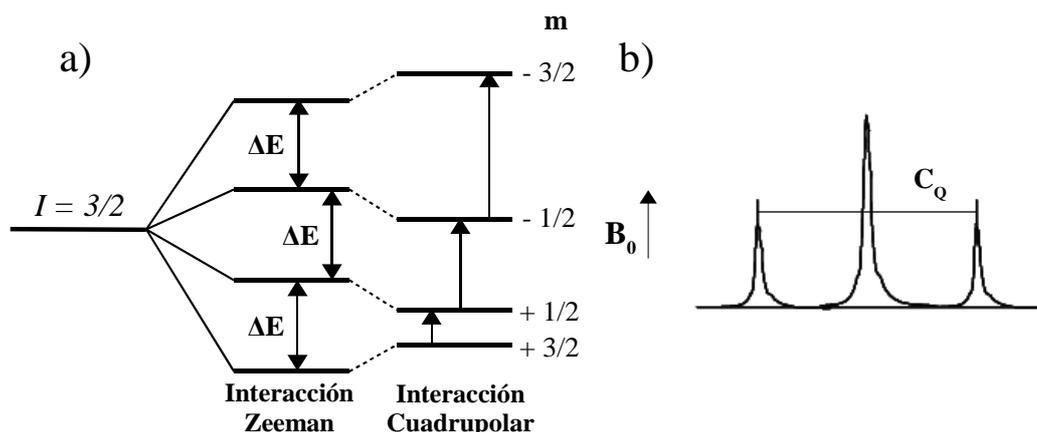


Figura 3.17. a) Desdoblamiento de los niveles energéticos para un núcleo con espín $I = 3/2$ debido al efecto Zeeman y a la interacción cuadrupolar; b) espectro debido a estas interacciones.

En la mayoría de los casos, los acoplamiento cuadrupolares se pueden tratar como perturbaciones menores de la interacción Zeeman. Como se verá más adelante, este es el caso del ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$), en el que las interacciones cuadrupolares son pequeñas.

A continuación se describen dos técnicas de RMN de sólidos utilizadas en esta tesis que permiten disminuir las interacciones anisótropas descritas previamente y obtener espectros con buena resolución.

3.5.4.1. Técnicas de resonancia magnética nuclear de rotación en ángulo mágico (MAS)

El giro al ángulo mágico, o MAS (del inglés “*Magic Angle Spinning*”), se utiliza rutinariamente en la mayoría de los experimentos de RMN de estado sólido. El objetivo fundamental es eliminar la anisotropía del desplazamiento químico, y ayudar en la anulación de las interacciones dipolares heteronucleares. Además, también se utiliza para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear [21, 22, 25, 26].

Como hemos visto en las secciones anteriores, cuando el vector internuclear forma un ángulo $\theta = 54,75^\circ$, ángulo mágico, con el campo estático, el término $(3\cos^2\theta - 1) = 0$ y las interacciones dipolares heteronucleares se anulan. Asimismo, también se anulan la anisotropía de desplazamiento químico cuando el eje principal z de la molécula forma el ángulo mágico con el campo estático B_0 , (Figura 3.18). En el caso de una muestra

policristalina, la existencia de multitud de orientaciones diferentes para los cristales hace que θ tome todos los valores posibles, produciendo un ensanchamiento considerable de las líneas del espectro y una pérdida en la resolución.

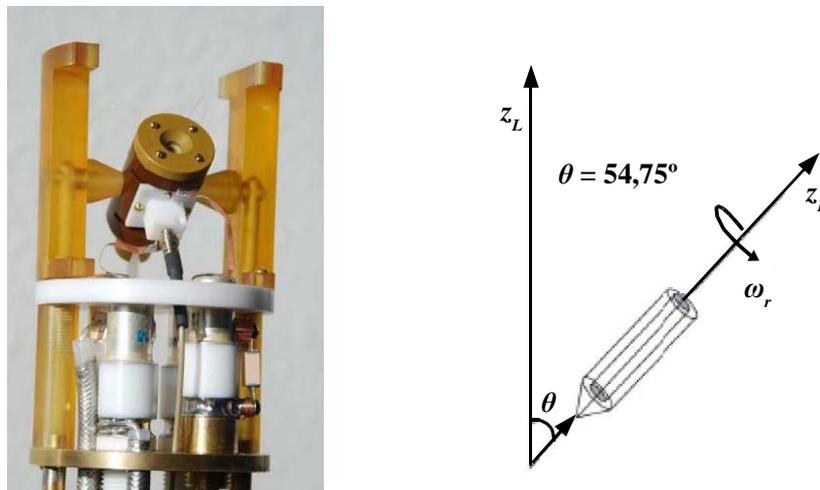


Figura 3.18. Sonda de medida y esquema de rotación empleado en un experimento de RMN-MAS.

Cuando se somete al sólido a una rotación alrededor de un eje fijo que forma un ángulo β con respecto al campo magnético externo, el factor $(3\cos^2\theta - 1)$ puede expresarse:

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1) \quad [3.19]$$

donde $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ indica el valor promedio del factor angular durante un ciclo de rotación y χ es el ángulo del vector de posición respecto al eje de giro.

Para $\beta = 54,75^\circ$ (ángulo mágico) el término anterior se anula y las interacciones son canceladas. Para que la anulación sea efectiva la frecuencia de rotación debe ser mayor que la anchura del espectro expresada en Hz, que en algunas muestras puede llegar a ser de unas varias decenas de kHz. En la práctica, no siempre es posible alcanzar velocidades de rotación tan elevadas por lo que las interacciones se anulan solo parcialmente.

3.5.4.2 Técnicas de resonancia magnética nuclear de Polarización cruzada (PC)

La detección directa de núcleos diluidos como el ^{13}C , el ^{29}Si o el ^{15}N conduce normalmente a una baja polarización de espín por su escasa abundancia isotópica y su

baja constante giromagnética γ , y por lo tanto, a una baja relación señal/ruido. Además, los tiempos de relajación son largos debido a la ausencia de interacciones dipolares homonucleares asociados a núcleos poco abundantes. Para aumentar la intensidad de la señal de núcleos escasos como el ^{13}C y el ^{15}N , muchos experimentos de RMN de estado sólido incluyen la transferencia de polarización de núcleos abundantes (normalmente ^1H) utilizando una técnica que se denomina polarización cruzada (PC), normalmente combinada con el MAS (CP/MAS).

La técnica PC se basa en la tendencia de la magnetización para fluir de núcleos muy polarizados a núcleos menos polarizados cuando los dos se ponen en contacto. En el caso de núcleos diferentes se requiere la aplicación de dos campos de radiofrecuencia (RF), uno sintonizado para los espines I, y el otro para los espines S [21-25]. El experimento de polarización cruzada se describe en la Figura 3.19.

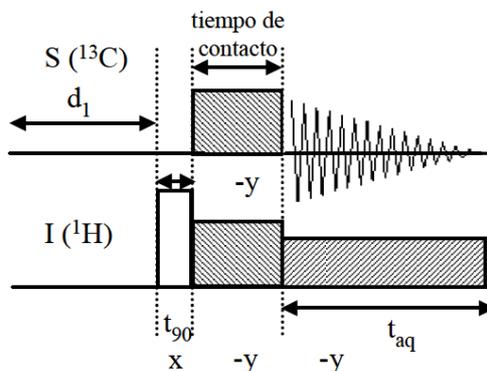


Figura 3.19. Secuencia de pulsos utilizado en un experimento de CP/MAS –RMN.

Primero, la magnetización del protón se sitúa en el eje y mediante la aplicación de un pulso de 90° . A continuación se aplica un pulso en el eje y, que se denomina de “spín lock” $B_I(I)$, para mantener la magnetización del protón en este eje durante lo que se denomina el tiempo de contacto. Simultáneamente se aplica otro campo de radiofrecuencia a los spines S durante ese mismo tiempo de contacto. Las amplitudes de los dos pulsos se tienen que ajustar cuidadosamente para que se cumpla la condición de Hartmann-Hahn (ecuación 3.20):

$$\gamma_I B_I^I = \gamma_S B_I^S \quad [3.20]$$

siendo γ_I y γ_S las constantes giromagnéticas, y B_I^I y B_I^S los campos de radiofrecuencia para cada núcleo. En estas condiciones, cuando las frecuencias de nutación ζ de los dos núcleos en sus respectivos sistemas de ejes rotatorios se igualan,

se produce el contacto dipolar y el intercambio de magnetización con conservación de la energía entre los dos sistemas de espines. Finalmente, se detectan los espines S, mientras se desacoplan los I. El aumento de la magnetización de los espines S en el tiempo de contacto depende de la intensidad de las interacciones dipolares I-S; la máxima transferencia de magnetización se alcanzará a tiempos de contacto corto para ^{13}C que están ligados directamente a protones. Los tiempos de contacto típicos varían entre 100 y 10000 μs .

Como la polarización cruzada está basada en interacciones heteronucleares, es sensible a las distancias internucleares y la movilidad de las moléculas o grupos funcionales involucrados. Esto quiere decir que el experimento de polarización cruzada se puede utilizar también para establecer conectividades entre núcleos acoplados, y monitorizar la dinámica molecular en sólidos.

La RMN de sólidos nos permite obtener información estructural complementaria a las técnicas difractométricas por medio de la posición relativa de las bandas y del desplazamiento químico. No es necesario tener orden a largo alcance en los materiales estudiados, por lo que son aplicables universalmente incluso a materiales amorfos y vítreos.

Los experimentos de RMN de sólidos se llevaron a cabo en un espectrometro Bruker (AV 400 WB), empleando muestras de 50 mg de material en polvo a partir de membranas autosoportadas molidas. Las muestras se introdujeron en un tubo de RMN de 4 mm de diámetro externo y la temperatura se fijó en 302 K. Los espectros de ^1H y ^7Li se tomaron bajo condiciones de ángulo mágico con una velocidad de rotación de 10 kHz, mientras que los espectros de ^{13}C y ^{29}Si se midieron a 100,62 MHz mediante la técnica de polarización cruzada en combinación con la técnica del ángulo mágico (CP/MAS). Los espectros se procesaron en el software ACD/NMR Processor Academic Edition de la empresa Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs) [27].

3.6 Técnicas de Microscopía

La Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR), la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) son técnicas que permiten obtener información estructural a nivel macro, micro y nanométrico, respectivamente. La MEB tiene una resolución entre 10 μm y 0,1 μm y la MET entre 0,1 μm y 10 Å , o bien de hasta 1 Å si es de alta resolución [28-30]. El límite de

resolución para la MOLR viene determinado por la longitud de onda de la luz visible (0,4 – 0,1 μm) lo que reduce la capacidad de resolución visual a solo unos cuantos micrómetros.

3.6.1 Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR)

La microscopía óptica permite obtener imágenes en 2D de áreas grandes de un recubrimiento. Los microscopios ópticos son los más empleados, y se sirven de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2.000 veces.

El microscopio óptico, puede ser de luz transmitida o luz reflejada. El primero se utiliza para materiales transparentes o aquellos materiales en los que se pueden realizar cortes de capas muy finas que dejan pasar la luz visible. En el caso de materiales translúcidos u opacos, se utiliza el de luz reflejada. El dispositivo instrumental se puede observar en la Figura 3.20.



Figura 3.20. Fotografía del microscopio óptico de luz reflejada (MORL) modelo HP1, Zeiss.

En este trabajo, se ha utilizado la MORL para estudiar los posibles defectos, separaciones de fase o fisuras formadas en los recubrimientos, utilizando un Microscopio de Reflexión (RLM HP1, ZEISS – Axiohot, Alemania) que posee un equipo de fotografía Axiovision con una cámara digital adaptada AxioCam MRc5.

3.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de keV, sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales para esta técnica: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas por las radiaciones se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de metalización, recubriéndolas con una fina capa de oro del orden de 100 Å mediante la evaporación y deposición en vacío de la capa, de este modo se asegura la conducción eléctrica de la muestra (equipo EMSCOPE a vacío). En este trabajo se ha utilizado un MEB con emisión de campo (MEB-EC) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas y de mayor resolución.

La caracterización microestructural de los recubrimientos se ha realizado con un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo de cátodo frío modelo S-4700 FE-SEM (Hitachi, Japón) con una resolución de 1.5nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El equipo incorpora una microsonda EDX Noran para microanálisis por dispersión de energía de rayos X provista de un software de adquisición de datos System Six, el cual permite analizar cualitativa y cuantitativamente la composición química de la muestra.

También se empleó un microscopio electrónico de sobremesa modelo TM-1000 SEM (Hitachi, Japón) que incorpora la ventaja de poder observar las muestras sin necesidad de metalizar.

3.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

A diferencia del MEB, en esta técnica el haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada y transparente a los electrones. Después de atravesar la muestra, los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada, que es aumentada con las lentes de proyección y, que finalmente, se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica. Una parte de los electrones difractan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Este equipo recoge dos tipos de imágenes, las de campo claro que corresponden al haz transmitido, y por tanto, a zonas de la muestra menos densas o más delgadas, y de campo oscuro que representan los electrones dispersados o difractados, y que corresponden a las zonas más densas del material.

La preparación de la muestra para su observación consiste en el rayado de los recubrimientos con un bisturí, posteriormente se arrastran con etanol las pequeñas porciones de muestra y se depositan en un vial. Con una pipeta Pasteur se añade una gota sobre una rejilla de cobre de 3 mm. Después de evaporarse el alcohol, la muestra está lista para introducirla en el microscopio. El equipo usado es un Microscopio Electrónico de Transmisión H-7100 Hitachi (Japón) con una resolución máxima de 0,1 nm.

3.7 Técnicas de rayos X

3.7.1 Difracción de Rayos X (DRX) en ángulo rasante

La difracción de rayos X (DRX) o cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de una muestra [31, 32]. Mediante esta técnica se determinan las fases cristalinas presentes en los recubrimientos. Cuando el haz de Rayos X pasa a través de la estructura periódica de un cristal los frentes de onda son difractados [31, 32]. La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en Figura 3.21. El ángulo de difracción 2θ es el ángulo formado entre los haces de rayos X incidente y difractado, en un experimento típico. La intensidad difractada por cada conjunto de planos idénticos es

medida como una función de 2θ y la orientación de la muestra, la cual proporciona el patrón de difracción correspondiente. Las ondas que se reflejan en el segundo plano cristalino, recorren una distancia mayor que las reflejadas en el primer plano. Si las ondas incidentes están en fase, cuando esta distancia adicional sea un número entero de veces la longitud de onda, tendremos que las ondas reflejadas también lo están, con lo cual se produce interferencia constructiva y por lo tanto un pico de intensidad. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de los átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación del cristal. Este es el fenómeno conocido como difracción que se resume en la ley de Bragg, ecuación 3.21:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad [3.21]$$

donde,

n : número entero

λ : longitud de onda de los rayos X

d_{hkl} : distancia entre los planos de la red cristalina, hkl índices de Miller

θ : ángulo entre los planos incidentes y los planos de dispersión

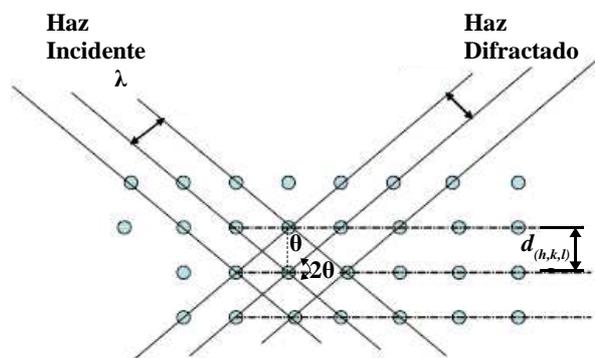


Figura 3.21. Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos de un sólido.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la determinación de la composición, el grado de pureza y cristalinidad de la sustancia sujeta a estudio. Los patrones de DRX de las muestras analizadas en esta tesis fueron K_{α} del cobre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). El intervalo 2θ al que se registraron los difractogramas varía entre 10° y 80° . La estructura cristalina de los recubrimientos se estudió mediante difracción de rayos X en ángulo rasante, usando un difractómetro Siemens D-5000 (tamaño de paso:

0,040° y un ángulo: 0,5°). Cada fase cristalina presenta un difractograma caracterizado por la posición e intensidad de los picos. Cada material lleva asociado un conjunto de picos con posiciones e intensidades características y tabuladas. Las ligeras modificaciones en la posición e intensidad de los picos dependen del método de preparación, las posibles orientaciones y de las condiciones instrumentales [31].

Para el procesado y la asignación de dichos picos se empleó el programa informático Difracc plus EVA, y se utilizaron las fichas de la base de datos PDF MainExLibrary, V 6.0. (1999). Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se determinaron las fases cristalinas presentes en las muestras de electrodo y de electrolito.

3.7.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), es un método de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día, debido al elevado contenido de información que suministra y a la flexibilidad para ser utilizada con una gran variedad de muestras.

El análisis de superficies por XPS implica la irradiación en alto vacío de un sólido con rayos X blandos monoenergéticos y el posterior análisis de la energía de los electrones emitidos. La Figura 3.22(a) muestra un esquema de la instrumentación básica para llevar a cabo el análisis de una superficie mediante XPS. El espectro, el cual representa la estructura electrónica del material, se obtiene como una representación del número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética. Cada elemento atómico tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los constituyentes elementales. Como el recorrido libre medio para los electrones en los sólidos es muy pequeño, del orden de las decenas de Å, los electrones detectados proceden de unas pocas capas atómicas externas, convirtiendo a la XPS en una técnica superficial única para el análisis químico. Los datos cuantitativos se pueden obtener a partir de las alturas o de las áreas de los picos, y la identificación de los estados químicos puede realizarse a partir de medidas precisas de las separaciones y de las posiciones de los picos, así como a partir de ciertos hechos espectrales [33-35].

Generalmente se usa radiación X de Mg K_{α} (1253,6 eV) o Al K_{α} (1486,6 eV). Los fotones tienen un poder penetrante limitado en un sólido del orden de 1 a 10 μm . Las

interacciones de los fotones con átomos en la región superficial producen electrones que son emitidos debido al efecto fotoeléctrico (Figura 3.22(b)). Los electrones emitidos tienen una energía cinética (E_k) que viene dada por la ecuación 3.22:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad [3.22]$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones; E_B , la energía de ligadura de los orbitales atómicos donde se originan los electrones, y ϕ , es la función de trabajo del espectrómetro.

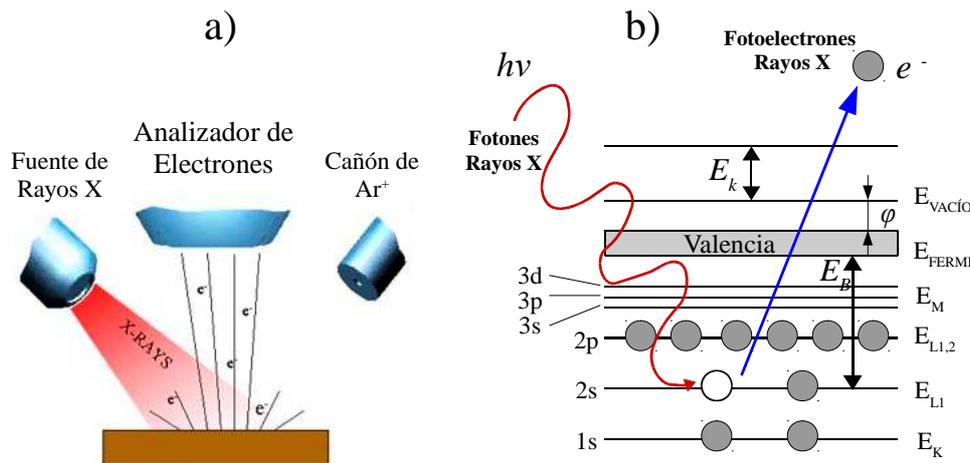


Figura 3.22. (a) Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones; (b) Un fotón cede su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y éste es emitido.

La energía de ligadura corresponde a la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón abandone el átomo.

Como cada elemento tiene un conjunto único de energías de ligadura, el XPS puede usarse para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Las variaciones en las energías de ligadura elementales (los desplazamientos químicos) provienen de las diferencias en el potencial químico y en la polarizabilidad de los compuestos. Estos desplazamientos químicos pueden utilizarse para identificar el estado químico de los materiales analizados.

El recorrido medio de los fotones es del orden de las micras y el del electrón es del orden de 10 Å. Así, mientras la ionización ocurre a una profundidad de unas pocas micras, sólo aquellos electrones que se originan dentro de los primeros 10-20 Å debajo de la superficie del sólido pueden dejar la superficie sin pérdida de energía. Estos

electrones que abandonan la superficie sin pérdida de energía producen los picos en los espectros y son los más útiles. Los electrones que sufren procesos de pérdidas inelásticas emergen después dando lugar al fondo.

Los electrones que abandonan la muestra se detectan con un espectrómetro de electrones según su energía cinética. El analizador funciona generalmente como una ventana de energía, referida al paso de energía, aceptando sólo electrones que tengan una energía dentro del nivel energético de la ventana. Para mantener una resolución de energía constante, se fija el paso de energía. Los electrones que llegan se ajustan al paso de energía antes de entrar en el analizador. Se lleva a cabo un barrido para las distintas energías aplicando un campo electrostático variable antes del analizador. Este voltaje de retraso puede variar desde 0 V hasta más allá de la energía del fotón. Los electrones se detectan como hechos discretos, y el número de electrones para un tiempo y una energía de detección dada se almacenan y se representan, dando lugar al espectro que analizaremos.

Los espectros de XPS se tomaron en un espectrometro K-Alpha – Thermo Scientific Spectrometer con una fuente de rayos X monocromática de Al K_{α} (1486,68 eV). Esta técnica permitió determinar los perfiles de profundidad composicional en los recubrimientos, con los que se pudo evaluar la homogeneidad en cuanto a la distribución de los elementos en los materiales de electrodo. También se empleó XPS en muestras del electrodo antes y después de los procesos de carga y descarga, usando una fuente ionizante de Ar^{+} .

3.7.3 Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (Small Angle X-ray Scattering) es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero.

Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión [36]. La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra. Una parte de ellos emitirá radiación coherente. Cuando las ondas interfieren constructivamente se obtiene un máximo, que es lo que se detecta. El máximo de la intensidad estará en la dirección de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia). Si se considera un objeto de longitud del orden del angstrom, la

interferencia constructiva ocurrirá cuando la diferencia de camino sea igual a una longitud de onda λ . Para un objeto de mayor tamaño, la interferencia constructiva de las ondas producidas por dos electrones ubicados en extremos opuestos del objeto, ocurrirá para un ángulo 2θ menor que antes, dado que la diferencia de camino es menor. Los objetos con dimensiones características del orden de los nanómetros, mostrarán máximos a ángulos muy pequeños [36]. La forma de la curva de dispersión puede ser calculada si conocemos la forma del ente dispersante. Si se conoce la función distribución de electrones $p(r)$ en el ente dispersante, la curva de dispersión será:

$$I(k) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\text{sen}kr}{kr} dr \quad [3.23]$$

donde:

$$k = 4\pi \frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \quad [3.24]$$

En el estudio de partículas pequeñas se considera que tienen una densidad electrónica uniforme. Cuando se trata de materiales reales, se debe suponer que el ente dispersante está inmerso en otro. Es por eso que la curva de dispersión resultante de la densidad electrónica, es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no hay diferencia entre las densidades, no se obtiene dispersión. A esta densidad electrónica efectiva se la suele llamar “contraste”.

En los sistemas muy diluidos el análisis es sencillo, ya que las intensidades producidas por cada ente dispersante simplemente se suman, no siendo el caso los sistemas que presentan heterogeneidades o que son más densos. El inconveniente del SAXS es que es necesario deducir la forma, el tamaño, la masa y la densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Se debe proponer un modelo que pueda describir el sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente. Una magnitud relevante en el análisis de un experimento SAXS es el invariante Q , definido como:

$$Q = \int_0^{\infty} k^2 I(k) dk \quad [3.25]$$

que permanece constante ante deformaciones en el sistema. La forma de la curva de dispersión tiene dos zonas características: la de Guinier, que está ubicada en la zona de

pequeños valores de k , y la de Porod, que está ubicada para valores de $k \rightarrow \infty$. La curva de dispersión de todo ente dispersante sigue una ley k^{-4} para grandes valores de k .

De una fuente de luz sincrotrón es posible obtener un haz de rayos X monocromático, bien colimado, puntual e intenso, cualidades que lo hacen inmejorable para hacer medidas a bajos ángulos. Otra ventaja adicional es que se puede cambiar la longitud de onda con facilidad.

En un experimento de SAXS se obtiene el número de cuentas detectado en función del canal. Estos datos deben ser tratados previamente para poder analizarlos. Se debe tener en consideración la absorción debida al paso del haz de rayos X por la muestra. Para separar la intensidad que interactúa efectivamente en forma coherente con los electrones de la muestra, se normalizan los datos dividiendo por $I_T h e^{-\mu d}$, donde h es la respuesta del detector para cada canal, μ es el coeficiente de absorción, d es el espesor de la muestra, I_T es la intensidad integrada al tiempo de adquisición. El haz de rayos X proveniente del anillo del sincrotrón debe ser monocromatizado; para luego pasar por las rejillas de colimación. Dos espejos semitransparentes envían parte de la luz a los detectores de centelleo (fotomultiplicadores) que permiten calcular la intensidad absorbida en la muestra. La luz atraviesa perpendicularmente a la muestra para luego incidir sobre el detector unidimensional, finalmente, ese detector almacena los datos en un multicanal (Figura 3.23).

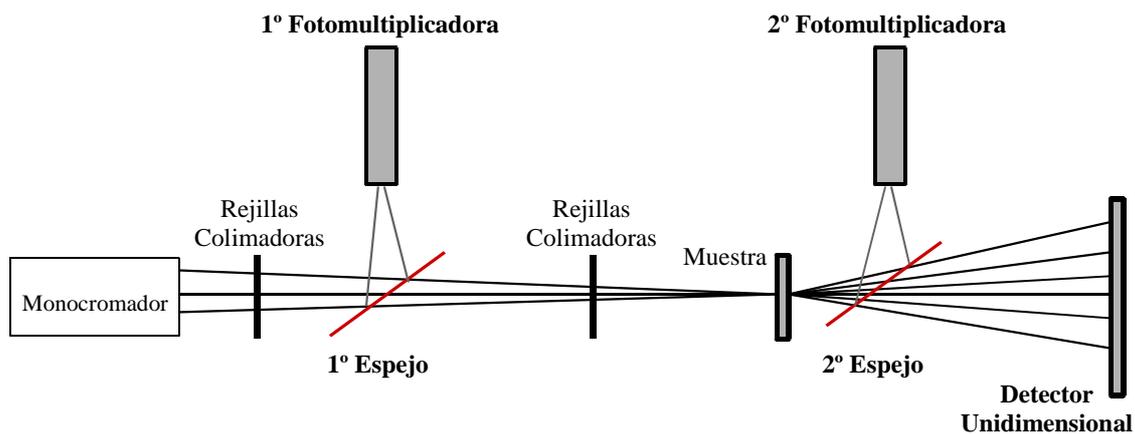


Figura. 3.23. Esquema de la estación SAXS del LNLS ubicado en Campinas, Brasil.

El factor exponencial (k^{-4}) se evalúa mediante la detección de la intensidad antes y después de la muestra por medio de los detectores de centelleo. La dispersión parásita se resta usando una medida registrada bajo las mismas condiciones pero sin muestra

(blanco). Además, se elimina la contribución constante causada por la dispersión incoherente (que se produce por fluorescencia o por dispersión Raman resonante). Para ello se usa la ley de Porod, que establece que para grandes k , la intensidad decrece según k^{-4} . Se ajusta cada espectro (en el intervalo comprendido entre $0,1 \leq k \leq 0,20 \text{ \AA}^{-1}$) con: $A+B/k^{-4}$, obteniendo el valor de A que se extrae del espectro.

Se ha utilizado para el análisis estructural de materiales híbridos orgánico-inorgánicos la estación SAXS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), ubicado en Campinas, Brasil. Esta técnica ha sido especialmente útil en el análisis de distribución de tamaño de partícula y para el estudio de la heterogeneidad estructural en la escala de 0,1 nm a 10 μm en estos materiales [36]. La preparación de la muestra consiste en el rayado de los recubrimientos generando un polvo vítreo que se deposita posteriormente sobre los portamuestras del equipo y se fija con una película de poliamida (Kapton®, DuPont). Para eliminar las contribuciones debidas a la cinta adhesiva de poliamida, se utiliza como fondo del espectro la película Kapton. La fuente de rayos X colimada cruza la muestra por un tubo al vacío que dispersa la energía sobre un detector 2D bump-bonded hybrid-pixel Pilatus que tiene un área activa de 28 cm^2 y un tamaño de pixel de 172 x 172 μm^2 . Para la configuración geométrica del experimento, se ubicó la muestra a una distancia de 473,5 mm respecto al detector usando una luz monocromática de longitud de onda $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$. El intervalo de k fue calibrado con plata metálica (Ag), la cual posee una estructura laminar bien conocida con $d = 5,848 \text{ nm}$ [37]. Los patrones de dispersión isotrópica en 2D fueron tomados después de 10 s de exposición. Las imágenes fueron corregidas teniendo en cuenta el ruido del detector y posteriormente normalizadas por la transmisión de la muestra, considerando el escanaje azimutal a 360°. Este procedimiento se llevó a cabo utilizando el paquete informático FIT2D [38]. Los datos de los espectros SAXS se procesaron en el paquete estadístico SAS-Fit versión 0.93.3 [39]. Los resultados fueron ajustados siguiendo un modelo bimodal de acuerdo a la distribución de Schultz – Zimm (SZ) considerando de forma esférica al litio y a las nanopartículas de silicio.

3.8 Técnicas de bombardeo de iones

3.8.1 Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS)

La espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) es una técnica no destructiva que se utiliza para analizar la composición de láminas delgadas. Su sensibilidad aumenta con el peso atómico de los elementos que se pretenden analizar. La técnica se basa en la colisión inelástica entre iones y los átomos que componen el material (Figura 3.24). Dichos iones habitualmente se corresponden con H, He o Li, con energías típicas entre 0,2 y 2,0 MeV, que pierden energía conforme atraviesan el material. Para averiguar la naturaleza, concentración y distancia a la superficie de los elementos se analiza la energía de los iones dispersados [35, 40-42].

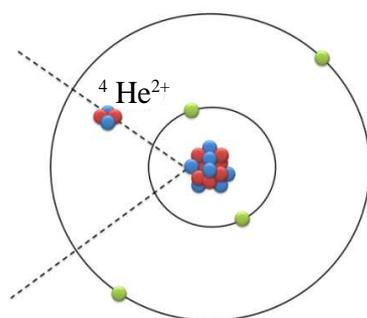


Figura 3.24. Representación de la colisión de un átomo de He con las capas internas de un átomo (RBS)

Entre las ventajas que presenta la técnica de RBS están, principalmente, la posibilidad de realizar análisis cuantitativos sin la necesidad de patrones, que posee una alta sensibilidad para elementos pesados en sustratos ligeros, la capacidad de realizar análisis no destructivos en profundidad para perfilar elementos traza y para estudiar interfaces, capas finas y estructuras multicapa con espesores entre los 100 y 10000 Å [43].

Cuando se analizan muestras monocristalinas mediante RBS puede ocurrir que el ángulo de incidencia coincida con alguno de los ejes principales del cristal, en cuyo caso el número de electrones retrodispersados (rendimiento) disminuye drásticamente, pues los iones penetran en el cristal grandes distancias sin colisionar. Este efecto se conoce como canalización iónica (Channeling) y se utiliza para cuantificar la calidad cristalina de monocristales, la densidad de defectos o la localización de impurezas en el mismo.

La medida de los recubrimientos inorgánicos usados como electrodo se llevó a cabo en el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de

Madrid, utilizando un haz de partículas ${}^7\text{Li}(\alpha, \alpha_0){}^7\text{Li}$ con energía de resonancia de 2050 keV para conocer la concentración de Li. El láser de incidencia presenta un diámetro de 1mm con una dosis de iones de $10 \mu\text{C}$ que se recogen en un detector móvil a un ángulo de 165° . Los datos se analizaron mediante el programa informático SIMNRA [44]. Se ha estudiado también la composición de los recubrimientos en varias etapas de la prueba de carga/descarga, midiendo una vez preparado (original), y tras la carga y la descarga, usando una fuente de iones He^+ bajo las mismas condiciones antes descritas.

3.8.2 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios por Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS)

La Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) es una técnica espectroscópica ampliamente utilizada para el estudio de superficies en la ciencia de materiales, usada principalmente en el análisis químico microscópico. Esta técnica permite mapear la composición química completa de una superficie y estudiar la composición y estructura de los sólidos [35, 45, 46]. Su funcionamiento consiste en el uso de un haz pulsado de iones primarios (Bi_3^+ , Au_n^+ , C_{60}^+ , Ga^+ , Ar^+ , Cs^+ , O_2^+) con una energía típica del orden de 5-20 keV que bombardea un pequeño punto de la superficie de la muestra bajo condiciones de ultra alto vacío. El impacto provocado por la alta energía de los iones provoca una colisión en cascada que transfiere su energía a la muestra y hace que las partículas ligadas a la superficie del material (monocapas) sean eliminadas [47-49]. Parte de esta energía permite la desorción de moléculas neutras, iones positivos o negativos y átomos de la superficie cuando la energía es suficiente para superar su energía de enlace [47, 48, 50]. Cerca del punto de impacto, la energía transferida es superior a la energía de enlace de algunas moléculas, provocando una amplia fragmentación de las moléculas y la desorción de átomos o pequeños fragmentos [46, 47, 51-54]. Los fragmentos moleculares cargados positiva o negativamente se denominan iones secundarios (Figura 3.25).

La desorción real de estas partículas de la superficie es el resultado de cascadas de colisión al interior del material o de movimientos atómicos correlacionados en el sólido, que se inician por la impronta de los iones primarios sobre la superficie de la muestra. Las partículas, principalmente iones secundarios, son lanzados desde la superficie hacia un analizador espectroscópico de masas que recoge la información de los fragmentos de acuerdo a su relación masa (m) a carga (z) [45, 55] (Figura 3.25). El análisis de estos

iones secundarios por medio de un espectrómetro de masas constituye la técnica SIMS, el detector de iones utilizado para dicho análisis se denomina analizador por tiempo de vuelo (del inglés, *Time-of-Flight* o ToF). El análisis de los iones desorbidos por medio de ToF se basa en el principio de que las moléculas de diferente masa viajan a diferentes velocidades. Los iones secundarios liberados son acelerados por medio de un campo eléctrico externo a una energía cinética (E_k) común en el extractor. Los fragmentos de masa más pequeña se desplazan más rápido que los de mayor masa, como resultado es posible medir las diferentes velocidades que corresponden a cada fragmento. Como la energía cinética es constante, se puede emplear la relación $E_k = (1/2)mv^2$, para determinar la masa de cada fragmento[47, 48].

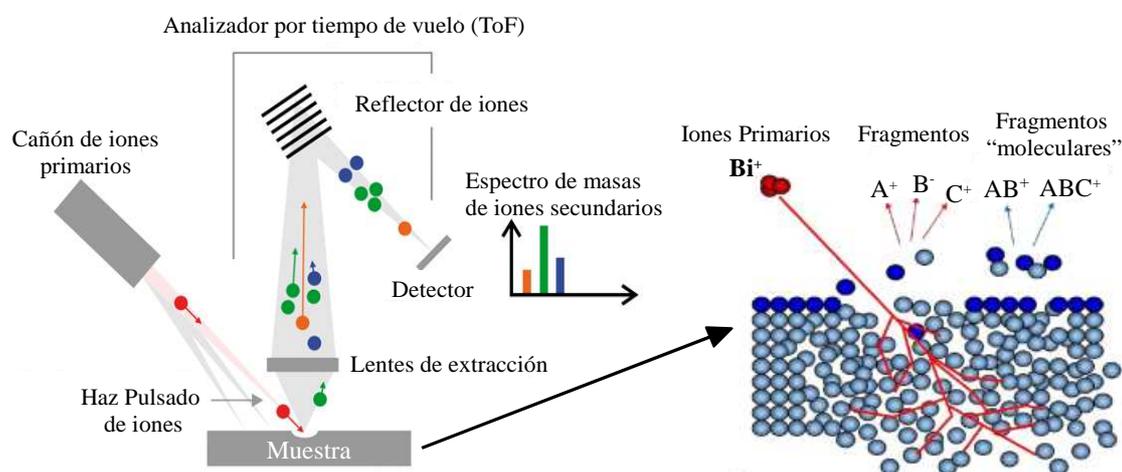


Figura 3.25. Representación esquemática del análisis ToF-SIMS y de la desorción superficial de los iones secundarios

En un analizador de tiempo de vuelo típico (Figura 3.26) las partículas eliminadas del material (iones secundarios) son llevadas a un tubo al que se le aplica un potencial de aceleración durante un tiempo de 100 ns, de modo que todos los iones desprendidos de la muestra son acelerados de forma casi simultánea; acto seguido, los iones alcanzan una zona libre de campo, a lo largo de la cual se mueven a velocidad constante hasta alcanzar el detector.

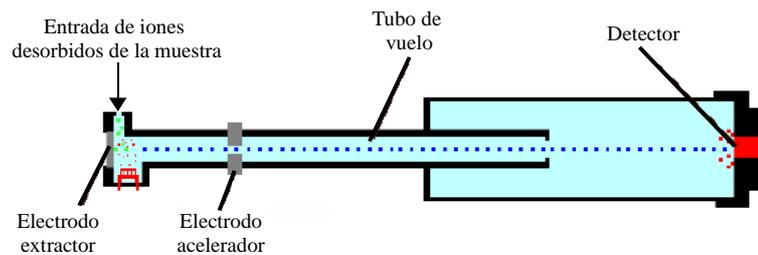


Figura 3.26. Esquema de un analizador de masas por tiempo de vuelo (ToF).

El principal inconveniente de los analizadores de tiempo de vuelo, es que el tiempo que tardan los iones en alcanzar el detector en un analizador típico, se encuentra en el entorno de unos pocos microsegundos, lo que exige unos sistemas de detección extremadamente rápidos.

$$E = zV \quad [3.26]$$

que se traducirá en una velocidad de los iones correspondiente a:

$$v = \sqrt{\frac{2Vz}{m}} \quad [3.27]$$

Es decir, la velocidad adquirida por cada ion será inversamente proporcional a su relación m/z . Para una longitud dada de analizador, L , el tiempo que tardará un ion en atravesarlo, vendrá dado por la expresión:

$$t = \left(\frac{L}{\sqrt{2V}}\right) \left(\sqrt{\frac{m}{z}}\right) \quad [3.28]$$

o bien:

$$t = k \left(\sqrt{\frac{m}{z}}\right) \quad [3.29]$$

donde k es una constante que recoge los parámetros de diseño del analizador.

El perfil de profundidad composicional de los recubrimientos híbridos e inorgánicos (electrolitos sólidos y electrodo) fue obtenido en un espectrómetro TOFSIMS (IonTof). Se empleó una fuente primaria de iones de 25 keV de Bi^+ , generando una intensidad de corriente de blanco de 1,2 pA sobre un área de $20,8 \mu\text{m} \times 20,8 \mu\text{m}$. El sputtering (erosión atómica) fue hecho con una fuente de oxígeno de 1 keV en un área de $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$. La adquisición de los datos y su procesamiento se realizó por medio del software Ion- Spec.

3.9 Caracterización electroquímica

El aparato de medición empleado es un potenciostato-galvanostato multicanal Versatile Multichannel VMP3 de la firma Bio-Logic – Science Instruments, con una tarjeta de adquisición de datos de potencial e intensidad controlados por un ordenador. Los canales galvanostáticos permiten aplicar pulsos de corriente en un intervalo de ± 10 mA, ajustables con una resolución de $2,5 \mu\text{A}$. El potencial se puede medir en un intervalo de ± 10 V con una resolución de 1 mV. La duración de los procesos de medida puede ser entre 10 s y 10000 h, con resolución de 10 s. En la Figura 3.27 se muestra el potenciostato/galvanostato.

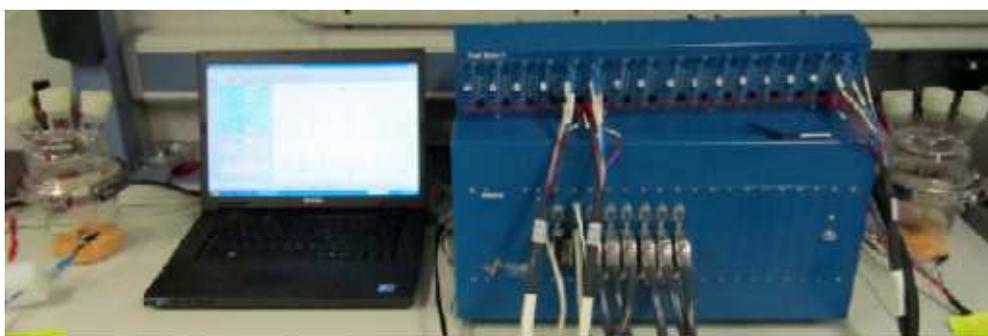


Figura 3.27. Fotografía del potenciostato multicanal modelo VMP3 Biologic, acoplado a un sistema computarizado.

3.9.1 Espectroscopía de Impedancia Compleja

En este apartado se describe la espectroscopía de impedancia compleja (EIC) como la técnica empleada para la determinación de la conductividad iónica en los electrolitos sólidos híbridos.

En electroquímica los parámetros cinéticos se determinan a partir del análisis de los procesos de relajación de las reacciones electroquímicas desplazadas del estado estacionario por aplicación de una señal eléctrica. En el método de impedancia electroquímica, la señal de potencial aplicada es una función de tipo sinusoidal, descrito mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_0 \text{sen}\omega t \quad [3.30]$$

Variando la frecuencia, ω , de esta señal de potencial, E , desde cero hasta infinito, se obtiene la respuesta del sistema en forma de intensidad de corriente, i . La respuesta en régimen permanente de un sistema lineal a una señal de excitación sinusoidal es otra señal sinusoidal, de la misma frecuencia que la primera, pero diferente en los valores de amplitud y de ángulo de fase (φ).

$$i = i_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad [3.31]$$

Para conseguir respuestas lineales y evitar la alteración irreversible del sistema de medida, la señal de entrada, E , se aplica sobre el potencial de equilibrio estacionario del electrodo y su amplitud, E_0 , suele ser muy baja, del orden de 50mV. La relación entre la señal de potencial aplicada y la corriente de respuesta se conoce como impedancia, Φ . Esta magnitud vectorial con una dirección y un módulo, $|Z|$, viene definida por el cociente de amplitudes de la señal del voltaje y la señal de corriente. Z' y Z'' son las componentes real e imaginaria del vector de impedancia respectivamente:

$$\Phi = \text{arccotan}(Z''/Z') \quad [3.32]$$

$$|Z| = \frac{E_0}{i_0} \quad [3.33]$$

El vector de impedancia de una resistencia se puede representar en notación compleja, donde j es el número imaginario $(-1)^{1/2}$, quedando completamente definida al especificar la dirección y el módulo. Como la impedancia es función de la frecuencia, para cada valor de frecuencia de la onda aplicada, se obtiene un par de valores Z' y Z'' que definen un nuevo valor de impedancia, construyéndose así, los diagramas de Nyquist y Bode. La Figura 3.28, muestra los diagramas mencionados [56-58].

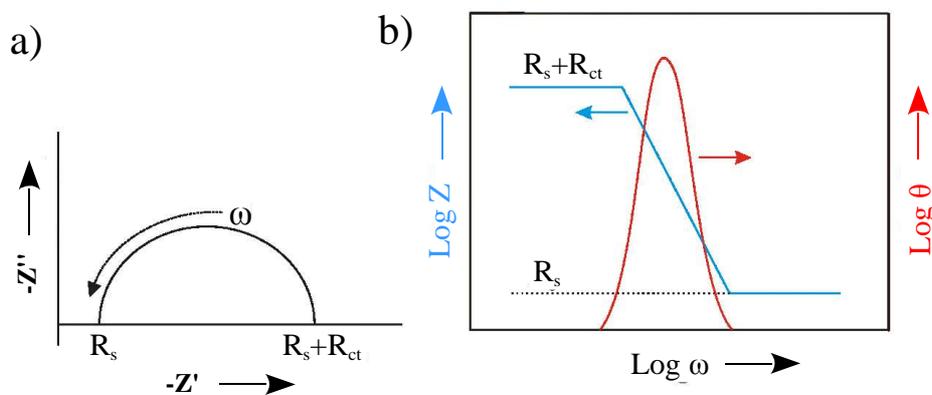


Figura 3.28. a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode, de la medida de espectroscopía de impedancia compleja (EIC).

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia se utilizan circuitos equivalentes, también llamados circuitos de Randles, que se construyen por una combinación de elementos eléctricos pasivos que tiene un comportamiento similar al del electrodo estudiado. De esta forma, un sistema electroquímico simple se puede representar por una resistencia en paralelo con un condensador (simulando la interfase electrodo/electrolito), siendo C_{dl} la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrolito, y R_{ct} la resistencia de transferencia de carga, que viene dada por el punto de corte del diagrama de impedancia con el eje x , como se puede observar en la Figura 3.29.

La respuesta en frecuencia del circuito de Randles es una semicircunferencia a partir de la cual se pueden determinar los valores de los elementos del circuito. A bajas frecuencias, suele aparecer el efecto de la impedancia de difusión, por ello, se incluye en el circuito equivalente un elemento adicional, W , la impedancia de Warburg, en serie con R_{ct} y en paralelo con C_{dl} . En el diagrama de Nyquist el elemento aparece como una línea a 45° a continuación del semicírculo [56, 57].

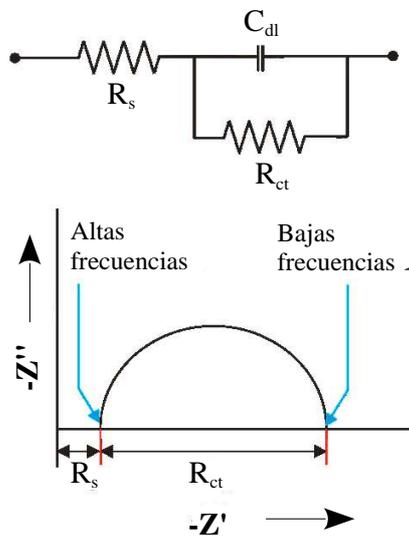


Figura 3.29. Diagrama de Nyquist junto con su circuito equivalente tipo Randles.

Aplicando a los diagramas de Nyquist un programa de ajuste (*Equivalent Circuit Z Fit*) incorporado en el sistema de impedancia Bio-Logic, EC-Lab software V9.98, se obtiene el valor de la resistencia R_{ct} , que es el punto de corte del diagrama de impedancia con el eje real x ; a partir de este dato y con la siguiente ecuación se obtiene la conductividad de la muestra de estudio [59]:

$$\sigma = \frac{e}{R_{ct} A} \quad [3.34]$$

donde, e es el espesor de la capa o membrana, R_{ct} es la resistencia y A el área del electrodo.

Los datos de conductividad se ajustan a una ecuación de tipo Arrhenius, ecuación 3.35.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-E_a/kT\right)} \quad [3.35]$$

donde σ_0 y k son el factor pre-exponencial y la constante de Boltzmann, respectivamente, E_a es la energía de activación para la conducción y σ es la conductividad iónica. La conductividad a temperatura ambiente para cada uno de los recubrimientos y membranas autoportadas se obtiene por interpolación en la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.34), obteniendo asimismo la energía de activación para el proceso de conducción (E_a).

3.9.1.1 Método de dos puntas

La conductividad iónica de las membranas autoportadas se midió por el método de dos puntas. Se empleó una celda de medición con dos electrodos bloqueantes de acero inoxidable pulido, dispuestos a cada lado de la membrana de forma simétrica. El contacto eléctrico entre la muestra y los electrodos de acero inoxidable se realizó utilizando pintura de plata conductora (Electrolube®, UK), usando una máscara con un área de 0,097 cm². Las membranas tienen un espesor comprendido entre 0,42 y 1,15 mm. Las medidas se llevaron a cabo en una celda cerrada bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar) a temperaturas comprendidas entre 20 y 110 °C, permitiendo que el sistema se estabilice térmicamente al menos una hora entre cada medida (Figura 3.30). Las muestras son tratadas previamente a una temperatura de 100 °C durante 12 horas en atmósfera inerte (Ar). Al inicio de la medida de conductividad, la muestra se mide a temperatura ambiente, posteriormente se eleva la temperatura hasta la temperatura máxima midiendo de forma simultánea en las temperaturas seleccionadas. Las medidas se realizaron en función de la temperatura en el potenciostato/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments descrito previamente, utilizando un intervalo de frecuencias de 1x10⁶ Hz a 0,01Hz (60 puntos/década) con una señal de corriente alterna de amplitud de 50 mV rms. El análisis de los circuitos equivalentes se llevó a cabo empleando el programa EC-Lab Software V9.98. La conductividad iónica

de las membranas se obtiene a partir de la ecuación 3.34, donde R_{ct} es la resistencia obtenida del ajuste, e es el espesor de la membrana y A es el área de contacto entre los electrodos y la muestra delimitada por la zona cubierta con la pintura de plata conductora (área circular) $A = (\pi d^2)/4$.

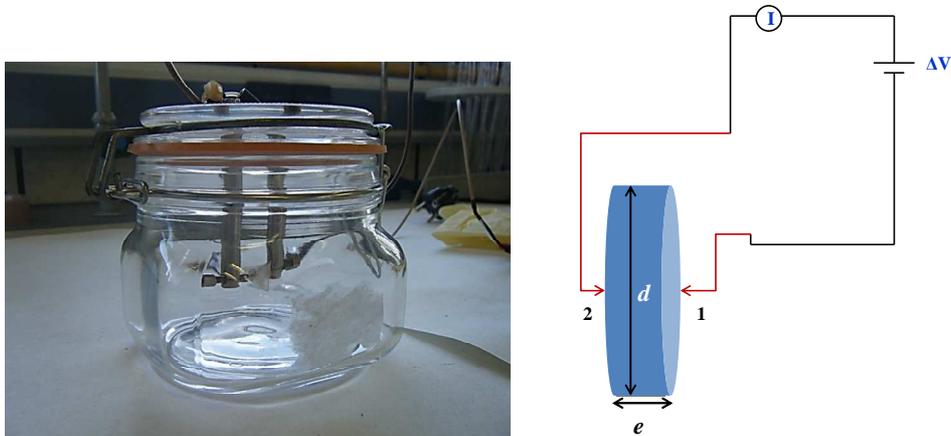


Figura 3.30. a) Celda de dos puntas. b) Esquema del método de medida de dos puntas.

3.9.1.2 Método de cuatro puntas

Como ya se ha explicado, a través de la medición de EIC se puede obtener la resistencia de una muestra a partir de la medida simple de la caída de potencial. Sin embargo, para los recubrimientos esta medida suele ser más compleja debido a que en la medida aparecen las respuestas del recubrimiento y del sustrato, haciendo difícil su análisis. Por ello se ha elegido como método de medida, el método de cuatro puntas que utiliza cuatro electrodos, el cual permite obtener una medida del voltaje entre dos electrodos cuando se introduce una señal de corriente entre los otros dos electrodos. De esta forma el efecto del sustrato se minimiza y la respuesta del material es relativa a su superficie, correspondiente al recubrimiento. Esta medida se puede realizar utilizando distintas geometrías: lineales, de forma arbitraria, de conector cuadrado, etc.

En este trabajo se ha utilizado una celda de cuatro puntas lineal, diseñada y fabricada en el instituto de cerámica y vidrio, (CSIC) (Figura 3.31).

Las medidas de impedancia compleja de los recubrimientos se llevaron a cabo empleando como electrodos hilos de platino de 0,33 mm de diámetro, dos de ellos sirven como sensores de voltaje, mientras que los otros dos registran la señal de salida, la corriente eléctrica. La separación lateral de los hilos de Pt es de 0,958 mm. El

material depositado sobre vidrio sodocálcico se dispone entre dos bloques de teflón y se ajusta con tornillos tal y como se muestra la Figura 3.31.

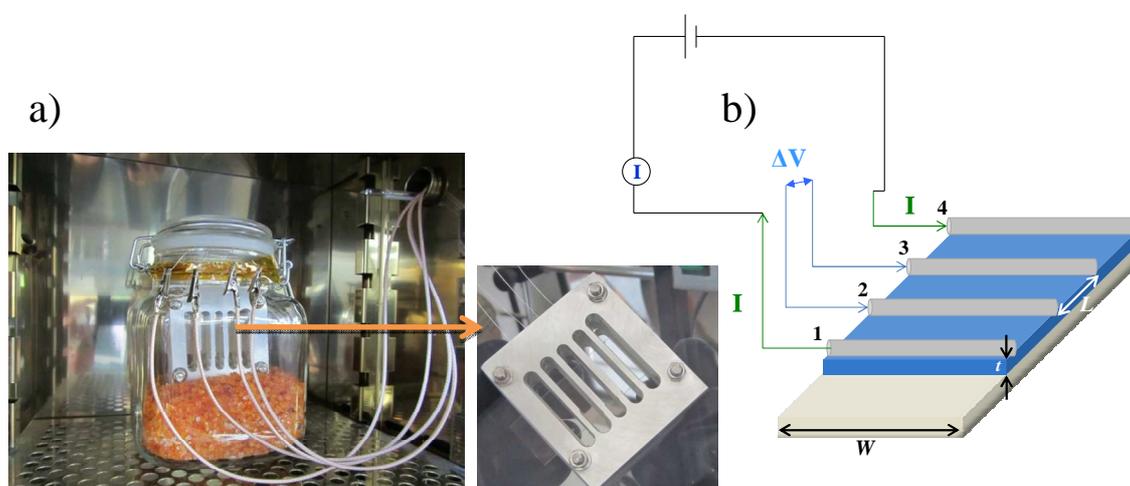


Figura 3.31. a) Dispositivo utilizado y detalle de la celda de cuatro puntas. b) Esquema del método de medida de cuatro puntas.

La conductividad iónica (σ) obtenida en la superficie del recubrimiento se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{L}{R_{ct} W t} \quad [3.36]$$

donde, L es la distancia entre los electrodos en los que se mide el voltaje, R_{ct} es la resistencia, y $W.t$ es el área de medida (espesor de la capa x su ancho).

Las medidas de impedancia compleja (EIC) se estudiaron en función de la temperatura, en un intervalo de frecuencias de 1×10^6 Hz a 0,01Hz (60 puntos/década) y con una señal de corriente alterna de amplitud de 50 mV rms. Los ensayos se desarrollaron usando un impedancímetro/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments y su posterior análisis empleando el programa EC-Lab Software V9.98 para ajustar a circuitos equivalentes.

Las muestras se deben tratar previamente a 110 °C durante 24 horas para eliminar el agua superficial adsorbida desde el ambiente. La muestra se pasa directamente a una caja seca que presenta una humedad entre 5 y 10 ppm. La cámara de la caja seca es alimentada con argón, la celda lleva un desecante y una tapa a presión que conserva la atmósfera de medida. Este montaje se traslada posteriormente a la estufa de medida en la cual se puede controlar la temperatura entre 25 °C y 120 °C. Cada medida se repite

tres veces para comprobar la reproducibilidad del método de medida y los resultados presentados de conductividad son una media de esas medidas.

3.9.2 Técnicas Galvanostáticas (Ensayos de Carga/Descarga)

Las técnicas galvanostáticas se basan en la aplicación de una densidad de corriente constante a través de la celda durante un tiempo predeterminado. En un experimento concreto de caracterización electroquímica de los electrodos de una batería, las variaciones en el potencial de la celda se registran y la cantidad de iones insertados en el electrodo se determinan mediante la ley de Faraday expresada en la ecuación siguiente:

$$x = \frac{i t PM}{n F m} \quad [3.37]$$

siendo x la fracción molar de producto obtenido, i es la corriente eléctrica que fluye por la batería durante un tiempo t , PM es el peso molecular de la sustancia, n el número de moles, m la masa del electrodo y F la constante de Faraday.

El uso de este método puede realizarse mediante la aplicación de pulsos cortos de corriente, dejando posteriormente relajar el potencial de la celda hasta que se alcancen valores próximos al equilibrio, o bien dejando pasar la corriente hasta que la celda se descargue a un valor límite de potencial prefijado. La respuesta de voltaje que se registra en una celda electroquímica cuando es sometida al paso de una corriente constante, sirve para obtener información sobre el sistema electroquímico estudiado.

Esta información es variable según el tipo de técnica empleada. La usada en esta tesis para el análisis y caracterización de los electrodos es la cronopotenciometría.

En este método galvanostático, la celda se somete a una intensidad de corriente constante dando lugar a ciclos de carga y descarga hasta un límite de potencial arbitrario. La elección del límite se realiza de forma que se alcance la máxima capacidad de reducción u oxidación de la celda sin que se produzcan cambios irreversibles en las estructuras geométrica y electrónica del material anfitrión. Este tipo de ensayos permiten una evaluación rápida de la forma de la curva de potencial frente a la composición. Asimismo, la descarga de la celda a diferentes valores de intensidades proporciona información cualitativa de la cinética del sistema.

La interpretación de la forma de las curvas galvanostáticas obtenidas durante el proceso de carga/descarga permite la evaluación de los sucesivos cambios en las fases

intercaladas generadas en el electrodo y que pueden afectar a la reversibilidad de la celda electroquímica. Esto se realiza mediante la asignación de las diferentes mesetas de potencial observadas en la curva a procesos redox y transformaciones de fase para un intervalo de composición dado.

Las celdas fueron galvanostáticamente cargadas y descargadas entre 2,0 y 1,2 V (vs. Li^0/Li^+) a una intensidad de corriente de 10 y 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para la ciclovoltametría se aplicó un potencial constante de 3mV/min en el intervalo de 1,0 – 2,0 V.

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos inorgánicos (electrodo) depositados sobre sustratos de Au/Cuarzo fue analizado en una celda convencional de tres electrodos (Figura 3.32), formada por un recipiente de vidrio encamisado de 500 ml de volumen, con cubierta superior de vidrio provista de tres bocas, a cada boca le corresponde un cable que conecta cada electrodo: referencia (E.R), trabajo (E.T.) y contraelectrodo (C.E.) el montaje de la celda se realiza en la caja seca (Ar).

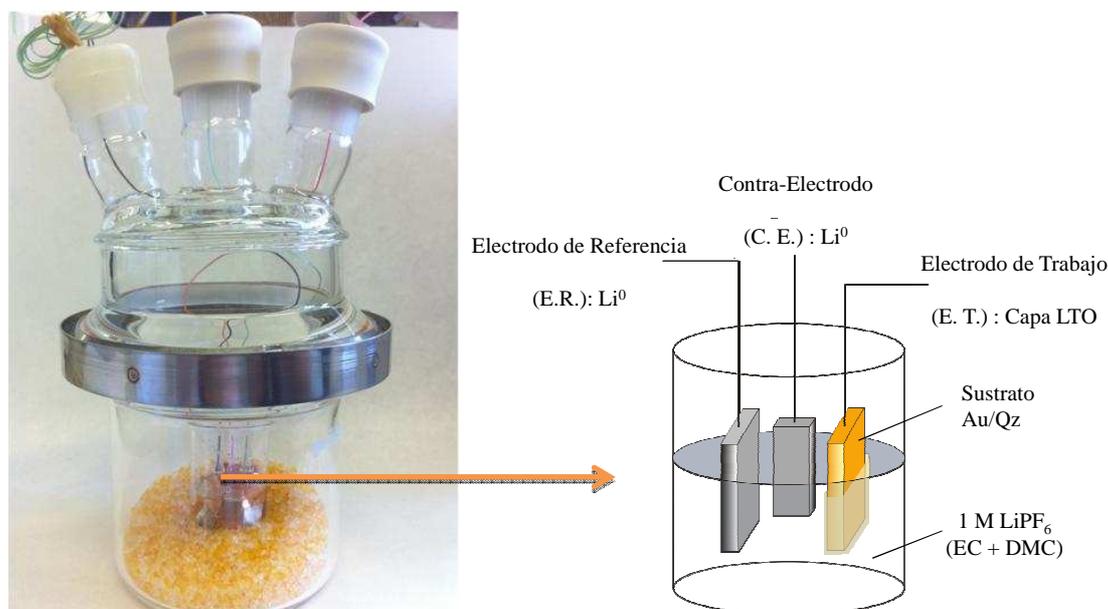


Figura 3.32. Celda de medición utilizada para analizar el comportamiento electroquímico de los electrodos depositados en forma de lámina delgada.

El electrodo de referencia es una lámina de litio. Este electrodo debe estar lo más cerca posible del electrodo de trabajo para reducir la caída óhmica y mejorar el control del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Los datos de potencial aplicado que se den para identificar los electrodos preparados se referirán siempre a este electrodo de referencia. El contraelectrodo es otra lámina de litio. El electrodo de trabajo es el

recubrimiento rectangular de titanato de litio (LTO) depositado sobre un sustrato de Au /Qz y enfrentado al electrodo de referencia. Los cables están unidos a los electrodos con cinta adhesiva de cobre y posteriormente se aísla con una cinta adhesiva de Kapton (no conductora). La disolución electrolítica empleada es una mezcla comercial de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) 1M en una mezcla de disolventes en relación de 1:1 en peso de etilen carbonato (EC) y dimetil carbonato (DMC) de alta pureza (Merk LP40)

Los ensayos se desarrollaron usando el impedancímetro/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments descrito previamente.

3.9.3 Técnicas Potenciostáticas

También son empleadas en el análisis y caracterización de los electrodos en las baterías de ión-litio. Se basan en establecer un potencial entre los electrodos de la celda, de modo que cuando el potencial asignado difiere de aquél de equilibrio se generan gradientes de concentración que inducen el paso de una corriente por la celda. La intensidad del flujo de electrones y potencial aplicado pueden registrarse frente al tiempo. La ventaja de estas técnicas es que la información obtenida procede directamente de la medida experimental y no del cálculo matemático. Entre las técnicas potenciostáticas empleadas nos encontramos con la voltametría de barrido lineal, la voltametría cíclica y la valoración potenciostática intermitente. En este trabajo se ha utilizado la voltametría cíclica. La Figura 3.33 muestra un esquema de una voltametría cíclica típica para un proceso redox reversible:

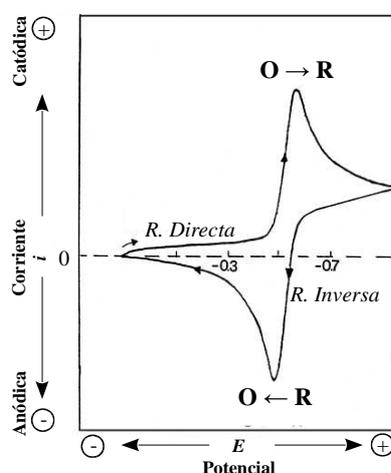


Figura 3.33. Voltamograma cíclico típico para un proceso redox reversible $O + ne^- \leftrightarrow R$

En el uso de la voltametría cíclica en sistemas de inserción reversibles, el voltaje es aplicado sucesivamente en ambos sentidos, completando tantos ciclos como se desee.



Esta técnica permite obtener de forma rápida resultados sobre el comportamiento reversible de los procesos redox involucrados en un sistema de inserción, por lo que habitualmente es utilizada previamente a cualquier otro tipo de medidas potencioestáticas. Para llevar a cabo mediciones potencioestáticas en los electrodos procesados como recubrimientos se ha utilizado la celda de tres electrodos descrita previamente (ver Figura 3.32).

Los ensayos se desarrollaron usando el impedancímetro/galvanostato VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments descrito previamente.

3.10 Propiedades eléctricas

3.10.1 Ventana electroquímica

La medida de la ventana electroquímica consiste en la determinación del intervalo de estabilidad eléctrico de un material, definida como la diferencia entre los límites catódicos y anódicos. Esta técnica pretende identificar los procesos fisicoquímicos (adsorción de especies, aparición de corrientes capacitivas debidas a la carga de la doble capa) y las reacciones químicas que pueden ocurrir al someter el material a un determinado intervalo de potencial eléctrico. La ventana electroquímica constituye una de las propiedades eléctricas más importantes para la caracterización de los electrolitos. Atendiendo a su aplicación, en este caso para el uso en baterías es necesario determinar la diferencia de potencial y el intervalo de aplicación para identificar los electrodos que se deben emplear para su diseño, constituyéndose así en un factor limitante. En baterías de ión litio donde el potencial es fijado por Li/Li^+ , el límite catódico referido a Li/Li^+ determina la reducción del electrolito por el litio metálico, mientras que el límite anódico determina el voltaje admisible para el cátodo [60].

La estabilidad electroquímica de los electrolitos sólidos híbridos se delimitó por medio de la técnica de voltametría cíclica, utilizando como electrodo de trabajo (ET) el acero inoxidable (SS) y como contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (ER) el

litio metálico. Se ha empleado una configuración asimétrica en la celda *Li / Electrolito Sólido Híbrido / SS*, modificando el potencial eléctrico de 0,7 a 7 V respecto $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$, a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} . La medida consiste en someter al electrodo de trabajo a un barrido de potencial entre dos límites dados, a una determinada velocidad de barrido, registrándose la intensidad de corriente i frente al potencial aplicado E . Los límites de potencial definen las reacciones electrónicas permitidas, mientras que la velocidad de barrido de potencial define de forma efectiva la escala de tiempo en la que se examina el proceso químico. Si durante este barrido se alcanzan valores de potencial a los cuales se produce un proceso de transferencia de carga entre el conductor eléctrico y el iónico, el valor absoluto de la corriente aumenta hasta un valor máximo, lo que se traduce en la aparición de un máximo en el voltamograma.

La medida de la ventana electroquímica se ha realizado utilizando una celda tipo Swagelok®, que consta de dos electrodos bloqueantes de acero inoxidable en forma cilíndrica (cuerpo metálico), en cuyo interior se coloca una funda de teflón de diámetro interior igual a 10 mm y en el que se ensamblan los componentes de la celda. El cierre hermético se consigue mediante las esférulas de teflón que al enroscarse con el cuerpo central aprisionan los electrodos, manteniendo el interior totalmente aislado y permitiendo un buen contacto entre los electrodos y el material. En esta celda se han utilizado láminas de litio metálico (99.9% de Sigma-Aldrich, espesor de 0,38 mm) recortadas en forma circular (8 mm de diámetro) unidas a uno de los electrodos de acero inoxidable (Figura 3.34).



Figura 3.34. Celda tipo Swagelok®, muestra de membrana autosoportada y detalle del vaso.

La celda se introduce en un vaso hermético con desecante en su interior, el cual dispone de cables situados de forma adecuada para conectar directamente al sistema de medición. El dispositivo debe ser preparado dentro de la caja seca para conservar las condiciones de humedad y evitar reacciones secundarias por oxidación del litio metálico.

Los ensayos se llevaron a cabo tanto a temperatura ambiente como a 60 °C usando el impedancímetro/galvanostato VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments descrito previamente.

3.10.2 Número de transferencia iónica

El número de transferencia de ion litio (t_{Li^+}) se midió mediante la combinación del método de polarización en *cd* y la medida de la impedancia en *ac*, descrito por Evans y colaboradores [61] de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$t_{Li^+} = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s)} \quad [3.39]$$

La corriente inicial (I_0) evaluada como:

$$I_0 = \frac{\Delta V}{R'_0 + R_0} \quad [3.40]$$

donde ΔV es el potencial eléctrico aplicado a través de la celda, I_0 e I_s son las corrientes *dc* inicial y final (estado estacionario) respectivamente, R_0 y R_s son las resistencias *dc* inicial y en estado estacionario correspondiente a las capas de pasivación generadas entre la superficie de la membrana y los electrodos (SEI) y R'_0 es la resistencia eléctrica del electrolito. Los valores de las resistencias se han obtenido mediante el ajuste de los espectros Nyquist de impedancia. Se ha utilizado un montaje simétrico, en el que se emplea litio metálico como electrodos no bloqueantes, recortado en forma de lámina fina circular (espesor de 0,38 mm y diámetro de 8 mm) con una configuración de celda *Li / Electrolito Sólido Híbrido / Li*. La impedancia electroquímica inicial se llevó a cabo en un intervalo de frecuencias comprendido entre 1×10^6 Hz a 1 Hz (60 puntos/década) con una señal de corriente alterna de amplitud de 10 mV rms. El potencial de excitación aplicado fue de 300mV. La respuesta en térmicos de corriente fue monitorizada a través del tiempo (cronoamperometría) hasta alcanzar el estado estacionario.

Los ensayos se realizaron a T_a y 60 °C usando el impedancímetro/galvanostato VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments descrito previamente en una celda tipo Swagelok® (Figura 3.34).

3.11 Estación Experimental

Todos los procedimientos experimentales, síntesis de los soles (electrolitos sólidos y electrodo), procesamiento (recubrimientos y membranas autoportadas), tratamientos térmicos y montaje de las celdas se llevaron a cabo en una caja seca (Figura 3.35), debido a que el litio, la disolución de LiPF_6 y algunos reactivos (precursores), así como los materiales desarrollados requieren de una atmósfera libre de humedad y de oxígeno, para evitar reacciones de oxidación/reducción y/o hidrólisis y poder controlar los tiempos en que se desarrollan las mismas sin alteraciones debidas a la atmósfera externa.

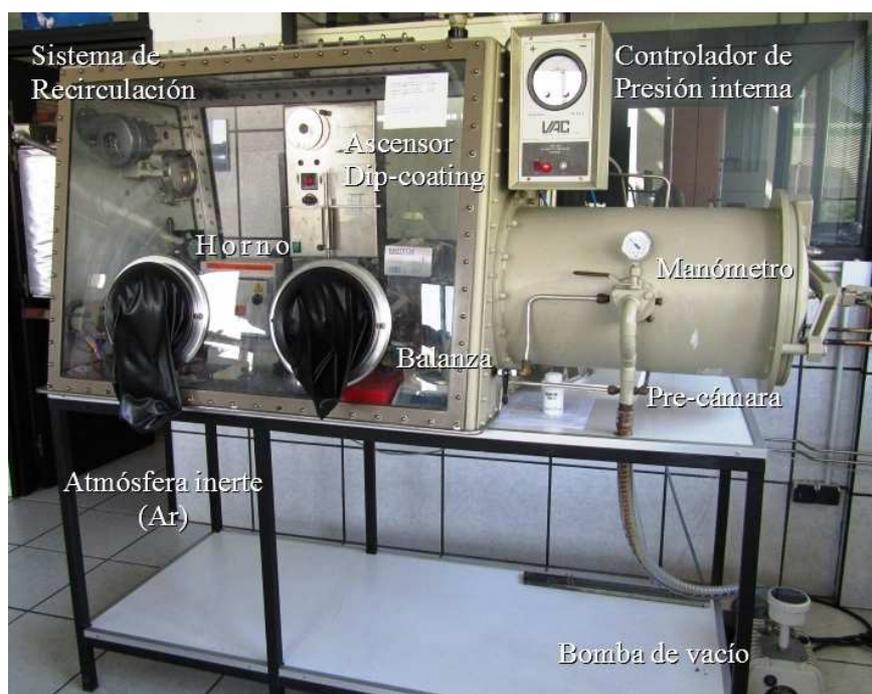


Figura 3.35. Fotografía de la caja seca empleada para el desarrollo de los procedimientos experimentales.

Por ello, las celdas electroquímicas se manipulan y utilizan en el interior de una caja de guantes o caja seca HE-493 VAC DRI-LAB, Vacuum/Atmospheres Company modelo HE-493/MO-5 que emplea un flujo constante de argón (gas inerte) con baja humedad que permite mantener la humedad en el interior por debajo de 5 ppm. La caja

seca cuenta con un sistema de regeneración del gas HE-493 VAC DRI-TRAIN que le permite controlar la humedad y mantener la atmósfera libre de oxígeno, así como eliminar contaminantes volátiles que se generan durante la operación. El controlador de humedad Easydew Dew-Point Hygrometer IP65/IP66 de Michell Instruments, posee un sensor con un intervalo de operación de 0 a 3000 ppm (0-100 %HR) para una temperatura de -40 °C a +60 °C. La caja seca tiene incorporada un sistema de compensación de la presión interna para mantener las condiciones de trabajo al interior, cuenta además con una balanza analítica y un ascensor para preparar los recubrimientos de los materiales estudiados (Figura 3.35).

De igual modo, la “caja seca” se ha utilizado para almacenar los componentes de la batería, es decir, los materiales de electrodo y electrolitos sólidos desarrollados en este trabajo.

Los tratamientos térmicos aplicados a los materiales desarrollados en esta tesis se realizaron en un minihorno HOBERSAL Modelo JB-15 con una temperatura de operación máxima de 1100 °C, diseñado por la empresa Forns Hobersal S.L. de forma exclusiva para adaptarse a las necesidades de nuestra estación experimental (Figura 3.36).



Figura 3.36. Fotografía del horno HOBERSAL ubicado al interior de la caja seca.

Consta de una carcasa metálica con protección de pintura. Esta construido con ladrillos refractarios de baja densidad y fibras aislantes. Posee 2 placas calefactoras con resistencia incorporada de hilo KANTHAL AF tapadas y protegidas, situadas en los

laterales. La pérdida de calor y temperatura extrema es mínima. La cámara interior está construida con fibra cerámica TRITTON KAOWOOL y tiene unas medidas de 120 x 150 x 200 mm (Alto-Ancho-Fondo) con un volumen total de 3,6 dm³. El exterior del horno mide 340 x 450 x 430 mm. El horno tiene incorporado un controlador de temperatura que permite programar ciclos térmicos a bajas temperaturas (hasta 300 °C) y a altas temperaturas (1100 °C máximo).

BIBLIOGRAFÍA

1. Palik, E.D., *Handbook Optical Constants*. 1985, New York: Academic Press.
2. Tompkins, H.G., *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, A User's Guide*. 1999, New York: John Wiley & Sons.
3. Vedam, K., *Spectroscopic Ellipsometry: A Historical Overview*. Thin Solid Films, 1998. **313-314**: p. 1-9.
4. Azzam, R.M.A. and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*. 1977, North-Holland - Amsterdam.
5. Forouhi, A.R. and F. Bloomer, *Handbook of Optical Constants of Solids*. Vol. II, Chapt. 7. 1991, New York: Academic Press.
6. Garriga, M. and M.I. Alonso, *Caracterización Estructural Mediante Elipsometría Espectral de Multicapas Basadas en SiO₂*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 2000. **39**(6): p. 729-734.
7. Mathot, V.B.F., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. 1994, New York: Hanser Publishers.
8. Wendlandt, W.W.M., *Thermal Analysis*. 3^a ed. ed. 1986, New York: John Wiley & Sons.
9. Mackenzie, R.C., *Differential Thermal Analysis*. Vol. 2. 1972, New York: Academic Press - London.
10. Keatch, C.J. and D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*. 2^a ed. ed. 1975, London: Heyden.
11. Suriñach, S., et al., *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 1992. **31**(1): p. 11-17.
12. Naughton, J.L.M. and C.T. Mortimer, *IRS: Physical Chemistry*. Serie 2. Vol. 10. 1975, London: Butterwords.
13. Williard, H.H., et al., *Métodos Instrumentales de Análisis*. 1990, México: Compañía Editorial Continental.
14. Schrader, B., *Infrared and Raman Spectroscopy*. 1995, Weinheim: VCH.
15. Coltup, N.B., L.H. Daly, and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 1990, Boston: Academic Press.
16. Banwell, C.N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 1972, London: McGraw-Hill.
17. Coates, J., *Applied Spectroscopy*. 1998, San Diego: Academic Press.
18. Faraci, G., *Quantum Confinement and Thermal Effect on the Raman Spectra of Si Nanocrystals*. Phys. Rev. B., 2009. **80**: p. 193-410.
19. Abragam, A., *The Principles of Nuclear Magnetism*. 1962, Clarendon: Oxford University Press.
20. Slichter, C.P., *Principles of Magnetic Resonance*. 1991, Berlin: Springer Verlag.
21. Duer, M.J., ed. *Solid State NMR Spectroscopy, Principles and Applications*. 2002, Blackwell Science.
22. Laws, D.D., H.-M.L. Bitter, and A. Jerschov, *Solid State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry*. Angewandte Chemie International, 2002. **41**: p. 3096.
23. Kolodziejcki, W. and J. Klinowski, *Kinetics of Cross-Polarization in Solid State NMR: A guide for Chemists*. Chem. Rev., 2002. **102**: p. 613.
24. Grey, C.P., *Solid State NMR Spectroscopy of Non-integer Spin Nuclei*, in *New Trends in Material Chemistry*, C.R.A. Catlow and A. Cheetham, Editors. 1997, Kluwer Academic Publisher: The Netherlands.

25. Massiot, D., *High Resolution Solid State NMR*, in *High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*, C. Berthier, L.P. Levy, and G. Martínez, Editors. 2002, Springer-Verlag.
26. Medek, A. and L. Frydman, *Multiple Quantum Magic Angle Spinning NMR: A New Technique for Probing Quadrupolar Nuclei in Solids*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1999. **10**: p. 263.
27. Dahlin, G.R. and K.E. Strom, eds. *Lithium batteries : Research, technology, and applications*. 2010, Nova Science Publishers, Inc.: New York.
28. Edington, J.W., *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. 1975: McMillan, Philips Technical Library.
29. Thomas, G. and M.J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials*. 1979, New York: John Wiley & Sons.
30. Goldstein, J.I., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 1992, New York: Plenum Press.
31. Bertin, E.P., *Introduction to X-Ray Spectroscopy Analysis*. 1998, New York: Plenum Press.
32. Suryanarayana, C. and M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*. 1998, New York: Plenum Press.
33. Briggs, D. and M.P. Seah, eds. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 2nd ed. 1990, John Wiley and Sons: Chichester, U.K.
34. Watts, J.F. and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2003, Chichester, U.K.: John Wiley and sons.
35. Feldman, L.C. and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. 1986, North-Holland - Nueva York - Amsterdam - Londres: Elsevier Science Publishing Co.
36. Glatter, O. and O. Kratky, eds. *Small Angle X-Ray Scattering*. 1982, Academic Press: London.
37. Huang, T.C., et al., *X-Ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, A Possible Low-Angle Diffraction Standard*. *J. Appl. Cryst.*, 1993. **26**(2): p. 180-184.
38. Hammersley, A.P., *Scientific Software FIT2D*, 2009, European Synchrotron Research Facility: Grenoble.
39. Kohlbrecher, J., *Software Package SASfit for Fitting Small-Angle Scattering Curves*, 2010, Paul Scherrer Institute: Villigen.
40. Chu, W.-K., J.W. Mayer, and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*. 1978, New York: Academic Press.
41. Tesmer, J.R. and M. Nastasi, eds. *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*. 1995, Materials Research Society: Pittsburg, USA.
42. Ziegler, J.F., J.P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*. The Stopping and Ranges of Ions in Matter. Vol. 1. 1985, New York: Pergamon Press.
43. del Rio, A.P., J. Castaing, and M. Aucouturier, *Metallic nano-particles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006. **249**(1–2): p. 596-600.
44. Mayer, M., *SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113*, 1997, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik: Garching, Germany.

45. Benninghoven, A., *Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)*. Angewandte Chemie International, 1994. **33**(10): p. 1023-1043.
46. Vickerman, J.C. and D. Briggs, eds. *ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*. 2001, IM Publications and Surface Spectra Limited: Chichester - Manchester, UK.
47. Belu, A.M., D.J. Graham, and D.G. Castner, *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: Techniques and Applications for the Characterization of Biomaterial Surfaces*. Biomaterials, 2003. **24**(21): p. 3635-3653.
48. Sanni, O.D., et al., *Classification of Adsorbed Protein Static ToF-SIMS Spectra by Principal Component Analysis and Neural Networks*. Surface and Interface Analysis, 2002. **33**(9): p. 715.
49. Touboul, D., et al., *Improvement of Biological Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging with a Bismuth Cluster Ion Source*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2005. **16**(10): p. 1608-1618.
50. Sodhi, R.N.S., *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS): Versatility in Chemical and Imaging Surface Analysis*. Analyst, 2004. **129**: p. 483-487.
51. Wilson, R.G., F.A. Stevie, and C.W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry*. 1989, New York: Wiley.
52. Vickerman, J.C., *Secondary Ion Mass Spectrometry*. 1989, New York: Oxford.
53. Behrisch, R. and K. Wittmaack, *Topics in Applied Physics: Sputtering by Particle Bombardment III*. Vol. 64. 1991, Berlin: Springer-Verlag.
54. Wittmaack, K., *Practical Surface Analysis*. Vol. 2. 1992, New York: Wiley.
55. Benninghoven, A., F.G. Rüdener, and H.W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry - Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*. 1987, New York: Wiley.
56. Brett, C.M.A. and A.M.O. Brett, *Impedance Methods*, in *ELECTROCHEMISTRY: Principles, Methods and Applications*. 1993, Oxford University Press, Inc.: New York.
57. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Techniques Based on Concepts of Impedance*, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd. ed. 2001, John Wiley & Sons, Inc.: New York.
58. Valenzuela, R., *Caracterización de materiales por espectroscopía de impedancias*. Revista Cubana de Física, 2002. **19**: p. 81-84.
59. Kobayashi, T., et al., *AC Impedance Analysis for 10 Ah-Class Lithium-ion Batteries*. Electrochemistry: The electrochemical Society of Japan, 2010. **78**: p. 416-419.
60. Ong, S.P., et al., *Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(11): p. 2979-2986.
61. Evans, J., C.A. Vincent, and P.G. Bruce, *Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes*. Polymer, 1987. **28**(13): p. 2324-2328.

Capítulo 4

RECUBRIMIENTOS DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: RUTA DE LOS ALCÓXIDOS

CAPITULO 4. RECUBRIMIENTOS DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: RUTA DE LOS ALCÓXIDOS

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, en el campo de las baterías recargables de ión-litio, ha crecido el interés por los sistemas de baterías con todos los componentes en estado sólido (*all-solid state batteries*), debido a que dichos sistemas pueden facilitar su miniaturización, crear mayor flexibilidad en el diseño y ser usados en dispositivos micro-electrónicos y en implantes médicos, evitando así los peligros que puede entrañar el uso de compuestos líquidos tóxicos e inflamables [1, 2]. Para incrementar la potencia y la densidad energética se ha investigado la preparación de estos materiales en forma de lámina delgada [3-5] y se está explorando en la posibilidad de procesarlos en tres dimensiones [1, 6-8]. Se ha visto la necesidad de desarrollar mejores sistemas a nivel de microescala para distintos campos de aplicación relacionados con los microsistemas tales como microsensores, micromecánica y microelectrónica, sin dejar de lado las aplicaciones más convencionales que incluyen dispositivos ligeros como los ordenadores portátiles, libros electrónicos, tablets, teléfonos móviles, que debido a su desarrollo y rápido avance exigen cada vez mayores demandas de densidad energética y adaptabilidad al diseño [9-13]. Los requerimientos generales de las microbaterías usadas para estas aplicaciones incluyen, entre otras, una alta capacidad específica, estabilidad en un amplio intervalo de temperaturas de operación, baja tasa de autodescarga y flexibilidad en el diseño de la celda [1]. Las baterías de ión-litio fabricadas utilizando todos los componentes en estado sólido, incluido el electrolito, y depositados en forma de lámina delgada, presentan ventajas adicionales debido a la seguridad [14] que ofrecen y a la buena capacidad de recarga, llegando a cumplir la mayoría de requerimientos de operación antes mencionados [15].

En el caso de los ánodos, los materiales más usados son los carbonáceos, pensados para ser aplicados en dispositivos electrónicos. Cuando se trata de sistemas con mayor consumo energético, principalmente para vehículos eléctricos y almacenamiento masivo de energía eléctrica procedente de fuentes discontinuas como las renovables (eólica y solar), se requieren materiales con mayores velocidades de carga-descarga y vidas útiles prolongadas.

Este trabajo se enfoca en el desarrollo de ánodos de composición $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (titanato de litio) con la finalidad de mejorar las prestaciones de los materiales anódicos convencionales. En este capítulo se describe la síntesis y caracterización del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ utilizado como ánodo en el diseño de una microbatería de ión-litio como la considerada en esta tesis. El procedimiento empleado para la preparación de los materiales consiste en la síntesis sol-gel por la denominada vía de los alcóxidos y su posterior procesamiento como lámina delgada. El objetivo principal es obtener un material sólido cristalino que pueda ser empleado como electrodo en una monocelda. Su estudio incluye por tanto la caracterización estructural y electroquímica con la finalidad de obtener un candidato óptimo para aplicación en baterías de ión-litio.

1.1 Ánodos ideales para baterías de ión-Li

Como se ha mencionado anteriormente, los requerimientos para el funcionamiento óptimo de una batería de ión litio, incluyen entre otros, incrementar la densidad energética, mejorar la seguridad durante la operación en dispositivos electrónicos a altas y bajas temperaturas, reducir el costo de producción y ser fabricado/reciclado en condiciones aceptables en términos medioambientales.

En el caso de los ánodos, se pueden enumerar varias propiedades deseables que deben poseer los ánodos ideales para su aplicación en baterías de ión litio en comparación con aquellas que exhibe el grafito, material ampliamente estudiado y usado comúnmente en baterías [16]:

- i) En primer lugar, dicho ánodo debe estar conformado por elementos o compuestos con pesos atómicos o moleculares pequeños, poseer una baja densidad, tener capacidad para alojar en su estructura una gran cantidad de iones litio por unidad molecular (promocionando las reacciones de intercalación) y ser un material con buena ciclabilidad (con reacciones reversibles y cambios pequeños de volumen durante la operación). Todo ello debe promover unos rendimientos altos de reacción, una elevada estabilidad y una gran capacidad volumétrica ($\text{mA}\cdot\text{hcm}^{-3}$) y gravimétrica ($\text{mA}\cdot\text{hg}^{-1}$).
- ii) Un ánodo ideal debe exhibir un potencial estándar de reducción cercano al del litio metálico ($\Delta V \sim 0\text{V}$ vs. Li/Li^+ , o bien $\Delta V \sim -3\text{V}$ vs. H/H^+ , EEH) y permanecer estable con los cambios en el contenido de litio. La anterior condición se debe satisfacer con la finalidad de obtener un potencial de celda

elevado cuando el ánodo en estudio se combina con un cátodo adecuado, permitiendo alcanzar así valores cercanos a los 4V.

- iii)* Un ánodo ideal no debe ser soluble en los disolventes del electrolito líquido, ni reaccionar químicamente con éstos o con las sales que lo componen. Muchos estudios han mostrado para los electrolitos basados en etilencarbonato (EC), la formación de una película protectora denominada SEI (del inglés *Solid Electrolyte Interphase*) la cual se deposita sobre la superficie externa del electrodo en contacto tras los primeros ciclos de carga-descarga. La SEI se forma por la reacción química entre el litio y el disolvente (EC) y su función principal es la de prevenir la excesiva intercalación del solvente en el ánodo, actuando como un buen conductor iónico y facilitando la ciclabilidad de los iones litio [17-21]. En el caso de los electrolitos sólidos, lo que se debe procurar es una correcta unión de los materiales (sólido-sólido) que garantice una elevada conductividad iónica y que permita el avance de los procesos fisicoquímicos implicados en las reacciones de carga-descarga. El estudio de tales fenómenos de transporte será abarcado ampliamente en capítulos posteriores de esta tesis.
- iv)* Por último, un ánodo ideal debe poseer una conductividad eléctrica y conductividad iónica (Li^+) elevadas (*conductividad mixta*), que permita la circulación de los electrones hacia el colector de corriente y por tanto al circuito externo y al mismo tiempo tenga una impedancia pequeña (baja resistencia) que garantice una adecuada movilidad de los iones litio dentro del material activo.

También es importante resaltar dentro de las condiciones para el diseño de ánodos ideales, su coste de producción/reciclado y su sostenibilidad en términos medioambientales. El grafito ha sido la elección preferida durante muchos años para la fabricación de baterías de ión litio comerciales, debido a que satisface la mayoría de los requerimientos antes descritos, posee una capacidad específica elevada $C_{\text{Teórica}} = 373 \text{ mA.hg}^{-1}$, bajo peso molecular y densidad, un potencial estándar de reducción del orden de $\Delta V \approx 0,15\text{-}0,25 \text{ V vs. Li/Li}^+$, es insoluble en la mayoría de electrolitos líquidos comerciales, se comporta como un conductor mixto con una

conductividad eléctrica parecida a la de los metales, LiC_6 ($\sigma_{300\text{K}} \approx 10^2 - 10^3 \text{ Scm}^{-1}$) y una conductividad iónica adecuada ($\sigma_{300\text{K}} \approx 10^{-2} - 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$), posee además una elevada movilidad iónica del ión litio con coeficientes de difusión apropiados ($D_{\text{Li}^+, 300\text{K}} \approx 10^{-8} - 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [19, 22, 23]. No obstante, aunque los materiales grafiticos como el LiC_6 pueden intercalar/desintercalar varios átomos de litio para cada una de las capas grafiticas que lo componen, su capacidad de reversibilidad es muy limitada y los esfuerzos por mejorarla no han sido exitosos [16, 22].

El panorama actual y futuro en el desarrollo de los ánodos para baterías de ión litio no es muy claro. Después de casi 15 años de investigación, la alternativa al grafito más prometedora ha sido introducida en el mercado por Sony Co. (Japón) en 2005, en el llamado composito amorfo/nanocristalino Sn/Co/C (Nixelion®), en el que el Sn es el material electro-activo y el Co y el C conforman una matriz electro-inactiva que permite mayor ciclabilidad del Li en el potencial de aplicación, llegando a una capacidad estable y altamente reversible del orden de 350-450 mA.hg⁻¹. Es un material altamente seguro y es producido a un relativo bajo coste respecto a los ánodos de grafito [24].

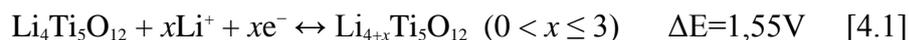
Teniendo en cuenta este panorama, se han venido estudiando gran variedad de materiales como alternativas viables en el campo de los ánodos para baterías de ión litio, entre los que destacan aquellos compuestos por óxidos metálicos que basan su diseño en los mecanismos específicos de intercalación/desintercalación. Entre éstos destacan los ánodos basados en óxidos de metales de transición y otros compuestos parecidos con estructuras laminares (2D) y redes estructurales tridimensionales (3D) que pueden intercalar de forma reversible los iones Li dentro de la celdilla unidad sin destruir su estructura cristalina. En este sentido, los óxidos de titanio (Ti) han suscitado gran interés, así como un gran número de materiales compuestos por metales, incluyendo óxidos binarios, ternarios, complejos y oxisales que se han investigado en término de la ciclabilidad de los iones Li [16]. Adicionalmente, como era de esperarse, las técnicas y metodologías de la nanotecnología se han empleado extensivamente en la preparación de dichos materiales, configurando así un gran abanico de posibilidades que se pueden usar como ánodos en las baterías de ión-litio, las cuales han mejorado las propiedades químicas y electroquímicas de los ánodos desarrollados durante la última década [2, 4, 25].

1.2 Electrodo basado en Titanato de Litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

Los electrodos basados en los sistemas $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$, especialmente aquellos de composición $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO, titanato de litio), están despertando un gran interés para su aplicación como ánodos en baterías secundarias de litio, convirtiéndose en uno de los candidatos potenciales con mayor perspectiva de futuro. El motivo principal es su casi nula variación de volumen en los procesos de carga-descarga (cambios mínimos de volumen $< 0,2\%$), lo que se traduce en una estabilidad química muy elevada (excelente reversibilidad) y una vida útil prolongada (ciclabilidad) sin una degradación estructural aparente, unido al hecho de que este material exhibe unas propiedades de transporte de ión-litio excelentes [26-33], buena conducción de los iones litio con un número de transporte de 0,99 [34] garantizando una excelente movilidad de los iones litio [35].

Los óxidos tipo espinela de fórmula molecular $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 1/3$, fueron descritos por primera vez en 1971 por Deschanvres y colaboradores [36] y caracterizados electroquímicamente a principios de los 90 por Dahn, Tackeray y Ohzuku [32, 37, 38]. El titanato de litio presenta una estructura cristalina tipo espinela cuya celdilla unitaria se describe como una red cúbica centrada en caras, *fcc* (del inglés *face-centered cubic*) perteneciente al grupo de simetría espacial $Fd\bar{3}m$.

La intercalación de ión-litio en la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ocurre mediante un proceso de coexistencia de dos fases, que resulta en un voltaje de descarga muy estable alrededor de 1,55V (vs. Li/Li^+) [37, 39]. Dicho potencial es muy elevado y hace que el voltaje total de la batería se vea reducido en comparación con el litio metálico o materiales de carbono, no obstante, este valor se encuentra por encima del intervalo en el cual se reducen la mayoría de los electrolitos. Otra desventaja de este material es que posee una conductividad electrónica baja. Durante la descarga el contenido de litio puede variar para $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ entre $4 < x < 7$, alcanzando de este modo una capacidad gravimétrica máxima de 175 mA h g^{-1} (en base a la masa del material de partida) (Ecuación 4.1).



La estructura de la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ consiste en una distribución de átomos de litio y titanio localizados en la mitad de los sitios octaédricos y átomos de litio que ocupan un octavo de los sitios tetraédricos dentro de una celdilla unitaria conformada por empaquetamiento cubico compacto de oxígenos [36]. Expresando dicha distribución en la notación de las espinelas, la estequiometría podría ser descrita como $\text{Li}[\text{Li}_{0,33}\text{Ti}_{1,67}]\text{O}_4$

o $(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$. El parámetro de red para la celdilla unitaria de la espinela $(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ es $a = 8.36 \text{ \AA}$ (estructura cristalina centrada en caras, *fcc*) [1, 40], lo que significa que la capacidad volumétrica máxima es de 610 mAh cm^{-3} [39, 41]. Cuando se aplica una corriente eléctrica y se transportan iones litio hacia el interior de la espinela, el titanio se reduce de Ti^{4+} a Ti^{3+} en el interior de la red coordinada de forma octaédrica, permitiendo una transición topotáctica entre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Los tres iones litio insertados y los iones litio coordinados tetraédricamente se mueven para ocupar sitios octaédricos adyacentes, resultando en una fase sólida laminar $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mediante una reacción en la que coexisten las dos fases [42, 43]. Aun cuando ocurren cambios sustanciales durante la conversión de las dos fases, los cambios en el volumen de la celdilla unitaria apenas alcanzan el 0,2% [43, 44]. La Figura 4.1 muestra las estructuras cristalinas correspondientes a las dos formas que adopta la espinela durante el proceso de intercalación.

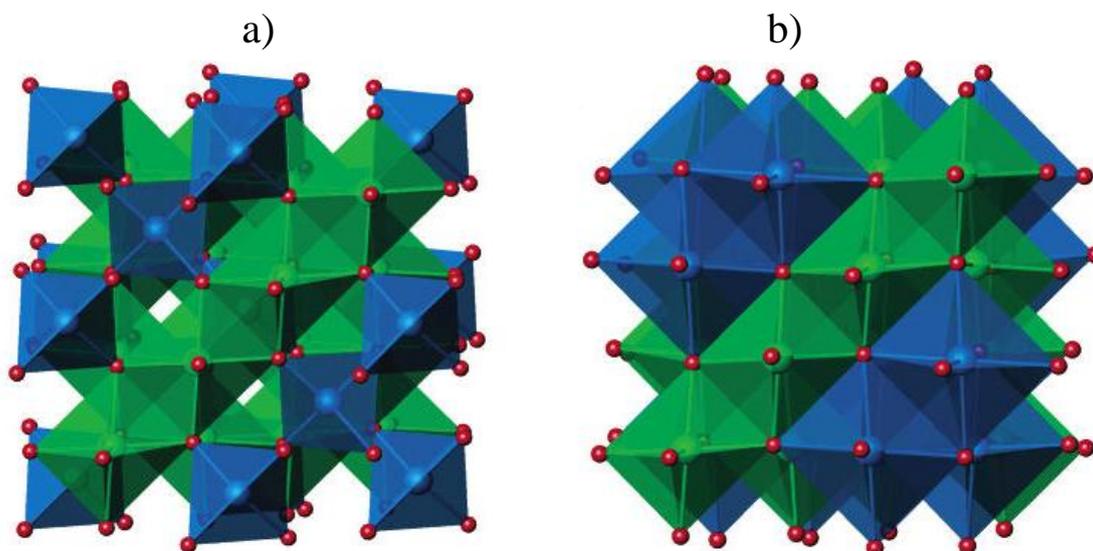


Figura 4.1. Estructuras cristalinas de a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y b) $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Los tetraedros azules representan sitios ocupados por el litio y los octaedros verdes representan sitios ocupados aleatoriamente por litio y titanio [41].

Las características estructurales descritas anteriormente permiten la inserción apropiada de los iones litio al tiempo que se genera una alta movilidad iónica, lo que hace del titanato de litio un ánodo atractivo para el diseño de baterías destinadas a aplicaciones con alta demanda energética (p. ej. vehículo eléctrico) [14, 36, 38, 41, 44].

Para mejorar las propiedades de almacenamiento de las baterías de ión litio es necesario el desarrollo de nuevos materiales con altas superficies específicas que

permitan optimizar el contacto entre el electrodo y el electrolito. Con este propósito se han desarrollado diferentes alternativas en cuanto al diseño del material como generar porosidad en el electrodo o disminuir la aglomeración de las partículas, por ejemplo, mediante su procesamiento en forma de lámina delgada. Por otro lado, el sector de las microbaterías (espesores inferiores a 10 μm) también está suscitando interés, ya que se podría reducir considerablemente la masa y el volumen de los dispositivos electrónicos.

1.2.1 Espinelas

Las espinelas son óxidos de fórmula ideal AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente (A(II), B(III) o bien $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$). El óxido MgAl_2O_4 , la espinela, da nombre a esta familia de compuestos. Cuando en una red de iones óxido existe más de un tipo de ión, o el mismo en diferentes estados de oxidación, tenemos los denominados *óxidos mixtos*. La estructura tipo espinela se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto (*fcc*) de oxígenos con los iones Mg ocupando 1/8 de las posiciones tetraédricas y los iones Al en 1/2 de las posiciones octaédricas, Fig. 4.2.

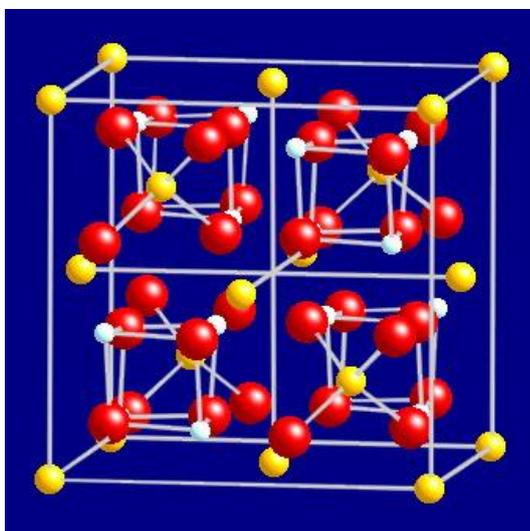


Figura 4.2. Representación de la espinela MgAl_2O_4 . Mg, amarillo; Al, blanco; O, rojo.

La celdilla unidad tiene iones A(II) en una disposición cúbica centrada en las caras, *fcc* (en los vértices y en los centros de las caras), Mg en las figuras 4.2 y 4.3. Dentro de ese cubo se encuentran ocho cubos más pequeños; cuatro de ellos constan de tetraedros AO_4 y los otros cuatro cubos tienen iones B(III) y O(-II) en los vértices, formando unidades B_4O_4 .

Estas unidades AO_4 y B_4O_4 se distribuyen en la celdilla de manera simétrica. En la siguiente figura, para mayor claridad, se han representado solo la mitad de los cubos y las unidades que la constituyen (Figura 4.3).

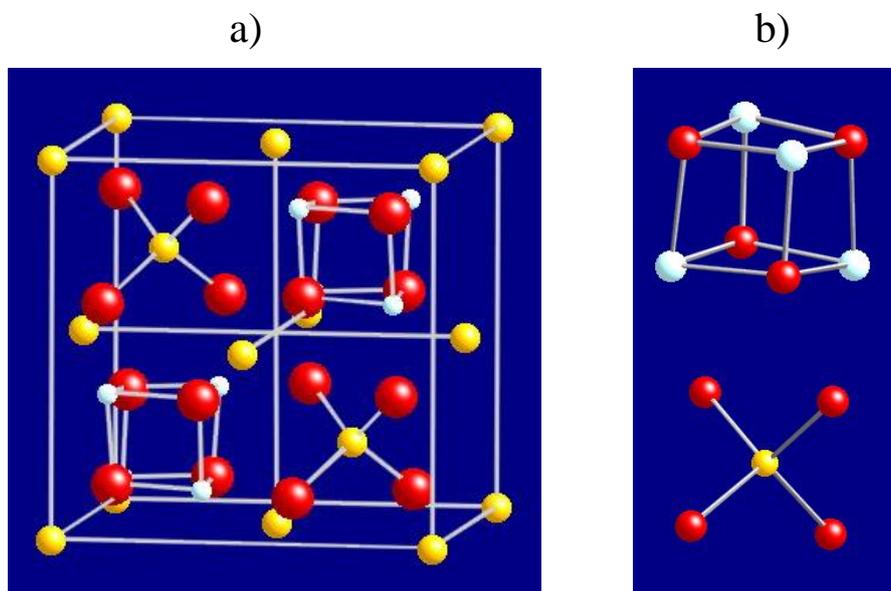


Figura 4.3. a) Representación de la mitad de los cubos que constituyen la espinela MgAl_2O_4 . b) Representación de las unidades B_4O_4 (Al_4O_4) y AO_4 (MgO_4), octaédrica y tetraédrica respectivamente. Mg, amarillo; Al, blanco; O, rojo

Las espinelas que acabamos de describir, referidas de forma general como $[\text{A}]_t[\text{B}_2]_o\text{O}_4$, son las más regulares y se denominan *espinelas normales*. Ejemplos: MgAl_2O_4 ; FeAl_2O_4 ; MnAl_2O_4 ; ZnAl_2O_4 ; MgCr_2O_4 ; FeCr_2O_4 . Los iones di y tripositivos pueden corresponder al mismo elemento como en el caso de Mn_3O_4 , Co_3O_4 .

Además de este grupo de espinelas hay otras en las que la localización de los iones es diferente. Tal es el caso de las denominadas *espinelas inversas*, de la forma $[\text{B}]_t[\text{A,B}]_o\text{O}_4$, en las cuales las posiciones tetraédricas se encuentran ocupadas por cationes trivalentes y las posiciones octaédricas por iones di y tripositivos. Ejemplos: Fe_3O_4 ; MgFe_2O_4 ; NiFe_2O_4 ; CuFe_2O_4 . Existen también *espinelas mixtas* de la forma $[\text{A}_{1-x}\text{B}_x]_t[\text{A}_x\text{B}_{1-x}]_o\text{O}_4$, llamadas con frecuencia *soluciones sólidas*, como por ejemplo MnFe_2O_4 . Adicionalmente existen otras espinelas con iones con cargas diferentes, como por ejemplo óxidos mixtos de iones A(IV), B(II) y A(VI), B(I), tal es el caso de la espinela Zn_2TiO_4 .

En la descripción de las espinelas se utiliza el parámetro I , denominado factor de inversión, para indicar la fracción de intersticios (huecos) tetraédricos, $h.t.$, ocupados por iones trivalentes B. Así:

$I = 0$ en las espinelas normales,

$I = 1$ en las espinelas inversas y

$0 < I < 1$ en las espinelas mixtas.

1.2.2 Intersticios

Los espacios no ocupados (vacíos) de una estructura reciben el nombre de *intersticios* (también suelen denominarse huecos). Cuando seis átomos iguales se sitúan en los vértices de un octaedro, el espacio vacío que dejan en el centro se denomina intersticio octaédrico, $h.o.$ Del mismo modo cuando cuatro átomos iguales se colocan en contacto, de modo que sus centros formen un tetraedro, el espacio vacío que dejan los átomos en el centro se conoce con el nombre de intersticio tetraédrico, $h.t.$, Figura 4.4.

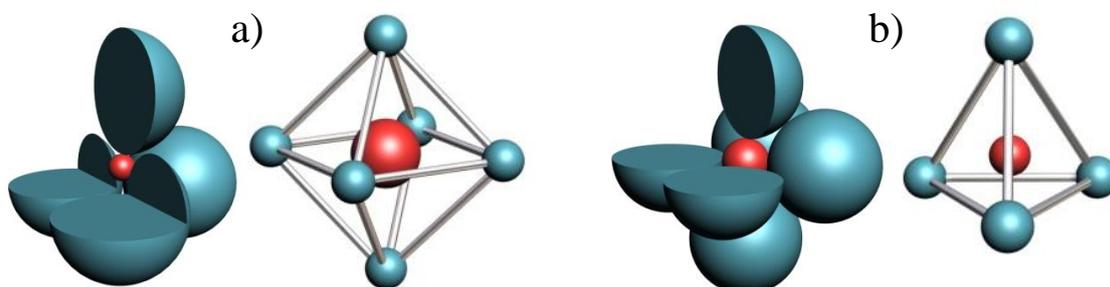


Figura 4.4. a) Representación gráfica de un intersticio octaédrico, $h.o.$ b) Representación gráfica de un intersticio tetraédrico, $h.t.$. Se ha representado un átomo distinto (rojo) ocupando el intersticio, para dar mejor idea de su tamaño.

El conocimiento del número, tipo y ubicación de los intersticios de una determinada estructura es una cuestión de relativa importancia, porque a menudo estas oquedades sirven de alojamiento a átomos externos, en el caso del LTO, iones litio. La incorporación de átomos externos en el interior de la red de un material suele modificar drásticamente las propiedades de éste.

La fórmula química básica de una espinela es $[A]_t[B_2]_oO_4$, donde A y B son cationes de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición, en el caso del titanato de litio $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$). La Figura 4.5 muestra una

representación de la estructura cristalina del titanato de litio con todos los posibles sitios ocupados. El $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tiene localizados los iones litio en dos sitios octaédricos y en un sitio tetraédrico, los cuales se nombran de acuerdo a la notación de Wyckoff como 16c, 16d y 8a respectivamente [45]. Los átomos de litio ocupan el centro del cubo y están rodeados por 12 átomos de oxígeno, mientras que los átomos de Ti ocupan los vértices del cubo rodeados a su vez por 6 átomos de oxígeno.

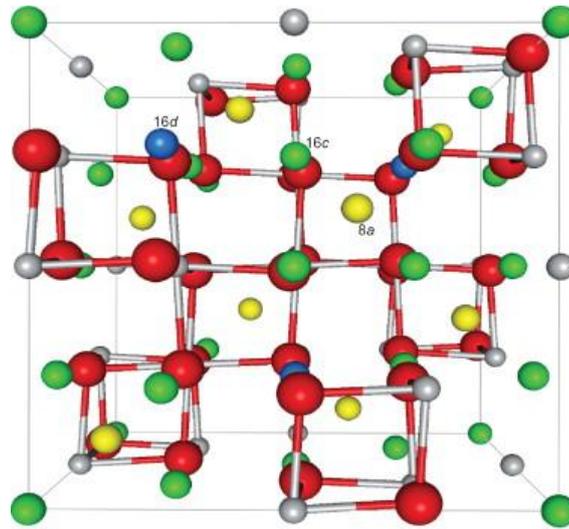


Figura 4.5. Estructura cristalina de la espinela del titanato de Litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ donde se muestran los intersticios: h.t. 8a (blanco), h.o. 16c (gris) y h.o. 16d (negro). Los átomos de oxígeno y titanio se muestran como pequeñas bolas alargadas de color gris oscuro y gris claro, respectivamente [45-47].

1.2.3 Sistema cristalino cúbico centrado en las caras (fcc)

En la estructura cúbica centrada en las caras, *fcc*, los átomos están situados en los vértices de la celdilla unidad y en el centro de sus caras, o sea, en las posiciones nodales de la red de Bravais del mismo nombre (Figura 4.6).

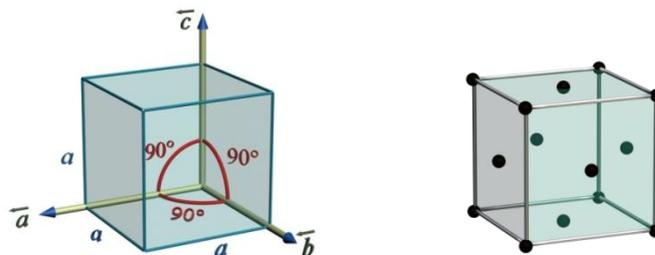


Figura 4.6. Representación de la celdilla unidad para un sistema cúbico centrado en las caras cuyos parámetros reticulares son $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A la izquierda la celdilla unidad *fcc*, a la derecha red de Bravais correspondiente al sistema *fcc*.

Las características más importantes de este tipo de estructura pueden resumirse en:

- *Átomos por celdilla*: el número de átomos que contiene la celdilla unidad es de 4: $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ átomos en el centro de las caras y $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomo correspondiente a los vértices.
- *Número de Coordinación*: el número de coordinación de la estructura *fcc* es 12. La forma más sencilla de efectuar este recuento es situándose mentalmente en el átomo del centro de una de las caras (de color rojo en la siguiente figura), y contar todos los átomos en contacto con él (los coloreados en azul), Figura 4.7.

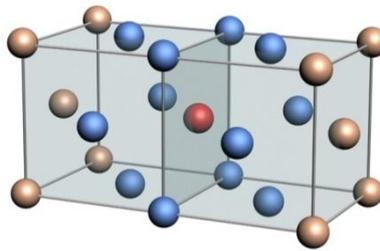


Figura 4.7. Representación gráfica para efectuar el recuento del número de coordinación en una estructura *fcc*.

Los intersticios (huecos) en la estructura *fcc* tienen formas regulares. Los intersticios octaédricos, *h.o.*, se encuentran en el centro del cubo y en el punto medio de cada una de las aristas de la celdilla. Hay un total de 4 intersticios octaédricos por celdilla: 1×1 (en el centro del cubo) y $\frac{1}{2} \times 12 = 6$ (en mitad de las aristas). El radio máximo de un átomo que pudiera alojarse en el interior de estos intersticios es $0,414 r$. Los intersticios tetraédricos, *h.t.*, se sitúan en los centros de los ocho cubos en que se puede dividir el cubo elemental, o sea, en la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y equivalentes. Hay un total de 8 intersticios tetraédricos por celdilla y cada uno puede albergar un átomo externo de radio máximo igual a $0,225 r$. Así pues, para la estructura *fcc*, los intersticios octaédricos son mayores que los tetraédricos, Figura 4.8.

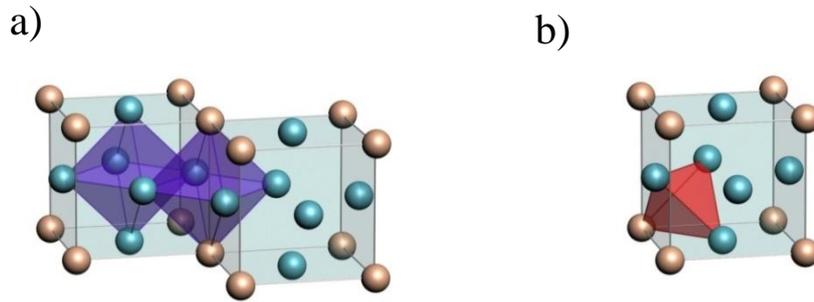
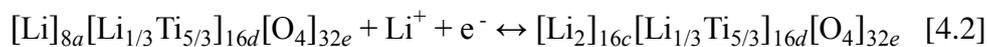


Figura 4.8. Ubicación de los intersticios en la estructura fcc. a) Intersticios Octaédricos, b) Intersticios tetraédricos. Para mayor claridad, los átomos de los centros de cada cara se han dibujado en otro color.

1.2.4 Mecanismo de intercalación y difusión de los iones litio en la espinela

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

La estructura cristalina del titanato de litio ha sido ampliamente estudiada porque está relacionada con cambios mínimos en volumen y con una alta movilidad iónica durante los procesos de carga/descarga. Definir la estructura del LTO en términos cristalográficos nos permite conocer el modo en que se dan las reacciones de inserción/extracción de iones Li^+ , es decir, describir los mecanismos de movilidad iónica. La intercalación de los iones Li^+ en el LTO involucra tres procesos: *i*) La difusión de los iones solvatados; *ii*) las reacciones interfaciales de transferencia de carga que ocurren entre el LTO y el electrolito, unido a la aceptación de electrones; y *iii*) La difusión de los iones litio hacia el interior del LTO [48]. Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo a la notación de Wyckoff para el grupo espacial $Fd\bar{3}m$, con el litio ocupando dos posiciones octaédricas (16c, 16d) y una posición tetraédrica (8a), la reacción en la que coexisten dos fases cristalinas [42, 43, 49] basada en el par redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ puede ser detallada de la siguiente forma (Ec. 4.2) [32]:



Durante la intercalación de los iones litio en la estructura del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, los iones litio ocupan inicialmente los sitios 16c. Posteriormente, los iones en los sitios octaédricos 8a migran hacia los sitios 16c. En algunos casos, todos los sitios 16c están ocupados por iones litio. De este modo, la capacidad total de inserción de iones litio en el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ está limitada por el número de sitios octaédricos libres que pueden localizar los iones litio. Cuando la estructura concuerda con $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$, ésta puede alojar el contenido máximo en iones Li^+ sin cambios significativos en los

parámetros cristalográficos de la celdilla unidad [50, 51], el parámetro de red (a) cambia de 8,3595 a 8,3538 (de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) [42, 43, 52]. La intercalación ocurre a lo largo de varias rutas de difusión como 8a-16c-8a o 8a-16c-48f-16d [53] (Figura 4.9) dentro de dicha fórmula original, resultando en la composición $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$, en la que la posición 8a está vacía [53-55]. Durante la desintercalación el proceso se revierte mientras la reacción avanza, la estructura tridimensional de $[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ se conserva y el cambio en el volumen de la celdilla unidad es mínimo [32, 56]. Algunos cálculos computacionales han permitido aclarar el mecanismo de coexistencia de las dos fases involucradas en la reacción, permitiendo elucidar la distribución de los iones Li^+ en el LTO [55], los reordenamientos en la fase litiada LTO y predecir lo que ocurre en la frontera de la reacción topotáctica bifásica, confirmando de este modo las rutas de difusión del Li^+ descritas a partir de resultados experimentales [42, 43, 49]. Las propiedades electroquímicas se ven aumentadas por el comportamiento de la difusión de los iones litio al interior de la celdilla unidad, provocando una excelente reversibilidad del proceso y una buena ciclabilidad [56].

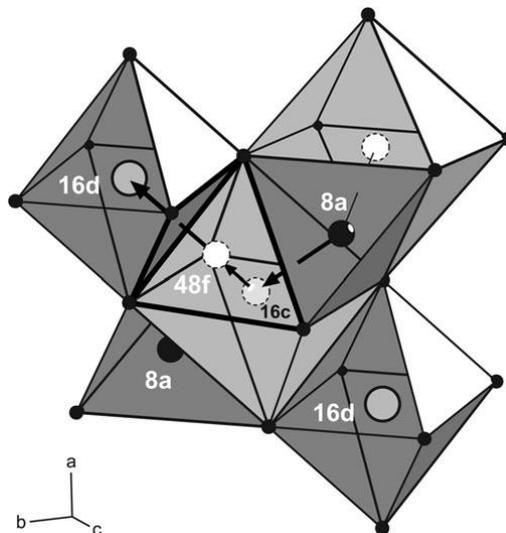


Figura 4.9. Estructura cristalina de $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ (grupo espacial $Fd\bar{3}m$). Los círculos grises denotan los iones de Ti, las esferas negras los iones Li. Los círculos con línea discontinua muestran las posiciones ocupadas de forma temporal. Las flechas indican las posibles rutas de difusión de los iones Li^+ . Los iones Li pueden saltar de la posición 8a a la posición 16c y viceversa. Los sitios 16d y 16c comparten caras comunes con el tetraedro 48f el cual se ha resaltado con líneas en negrita [53].

En consecuencia, este material exhibe alta capacidad [50] y buena ciclabilidad [51], con coeficientes de difusión de Li^+ cercanos a $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (medido mediante difracción de neutrones) [35] ó $2,10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (medido por métodos electroquímicos) [57].

Se han realizado muchos esfuerzos por aumentar la capacidad del LTO abordando el problema desde varios puntos de vista, y dos metodologías principales se han empleado con éxito para alcanzar dicho objetivo. Por un lado, se han intentado acelerar las reacciones de transferencia de carga, aumentando la difusión iónica y la conductividad eléctrica por medio de la modificación de la superficie. En algunos casos se ha optado por reducir el tamaño de partícula [51, 58], o bien, generando diferentes morfologías tales como nanopartículas [59], microesféricas [60], esferas huecas [61], estructuras en forma de nano-flores [62] o estructuras macroporosas tridimensionales [41, 63], estructuras mesoporosas [56] o introduciendo una segunda fase como el carbono (C/LTO, nanocompuestos) [48, 64-66], añadiendo Cu, Ag [67] o TiN [56], o bien, mediante el dopado con iones (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Nb^{5+} , Zn^{2+} , Ru^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} y Cl^-) [68-71] que sustituyen las posiciones $[\text{Li}]_{8a}$, $[\text{Li}]_{16d}$, $[\text{Ti}]_{16d}$ u $[\text{O}]_{32e}$ del LTO [56]. La otra vía consiste en reducir la distancia de difusión de los iones Li^+ , preparando el material al nivel de la nanoescala [54]. En esta tesis se ha abordado la solución del problema, atendiendo a la segunda metodología mencionada, consistente en el desarrollo de materiales nanoestructurados, manteniendo una elevada pureza en el LTO [72-74].

1.3 Procesamiento de la espinela de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

La síntesis del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se basa en el análisis del diagrama de fases del sistema Li – Ti – O, el cual permite interpretar los resultados experimentales de la difracción de rayos X (DRX). Se han realizado numerosos estudios sobre el sistema pseudobinario $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$, de cuyo análisis resultan cuatro óxidos ternarios principales, Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, que se forman dependiendo de la relación molar $\text{Li}_2\text{O}:\text{TiO}_2$ y de las temperaturas de sinterización [75]. El diagrama de fases $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ ha sido reportado por Mergos y Dervos [75] combinando datos de Mikkelsen [76], Izquierdo y West [77] y Kleykamp [78]. Figura 4.10.

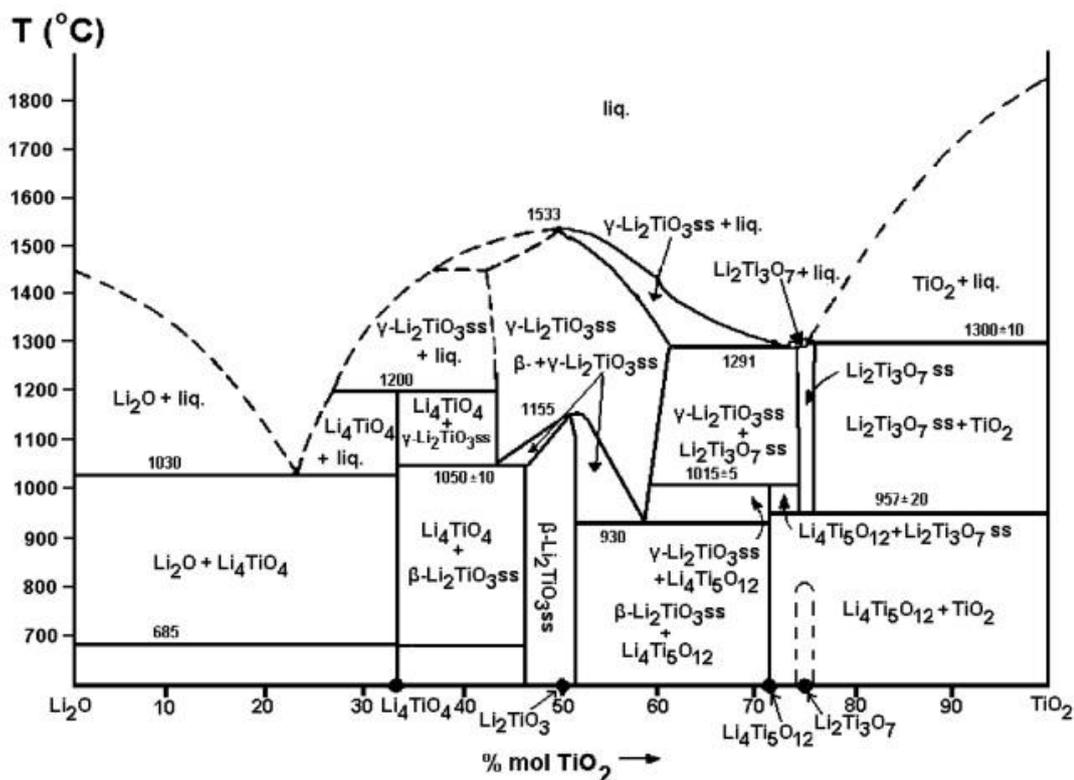


Figura 4.10. Diagrama de fases del sistema pseudobinario $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [75-78].

De acuerdo con el diagrama de fases $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se obtiene con altas concentraciones molares de TiO_2 (~72%) y temperaturas por debajo de los 950°C [79].

Generalmente, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se sintetiza y cristaliza por reacciones en estado sólido con cantidades estequiométricas de TiO_2 y Li_2CO_3 o bien TiO_2 y LiOH por calentamiento en el intervalo de $800-1000^\circ\text{C}$ durante 12–24 h [32, 36, 37, 80]. Este método ha sido el más utilizado por su simpleza aunque presenta inconvenientes como la obtención de grandes tamaños de partícula, impurezas, pérdidas de estequiometría debido a la volatilización del litio con las altas temperaturas, generando además morfologías irregulares, afectando a la inserción de los iones Li^+ [51]. Como alternativa se ha propuesto la síntesis de estos materiales por la ruta sol-gel debido a que es un método efectivo para la preparación de materiales micro y nanoestructurados con buen control de su estructura y morfología [51, 81]. El proceso sol-gel permite la sinterización de materiales vítreos, vitrocerámicos y cerámicos con tratamientos térmicos menores en comparación con la ruta convencional [28].

La técnica sol-gel ofrece numerosas ventajas entre las que destacan la elevada pureza de los compuestos obtenidos, la diversidad de composiciones, la estabilidad

química y térmica de los materiales resultantes, alto grado de homogeneidad, procesamiento a bajas temperaturas y la variedad de formas en las que se pueden obtener los productos: recubrimientos, piezas monolíticas, polvos, membranas y fibras. Sin embargo, esta técnica presenta algunas desventajas como el elevado coste de las materias primas, la baja velocidad de gelificación y la dificultad para obtener capas con espesores altos o piezas en masa con buena estabilidad mecánica dado que el material sufre una elevada contracción volumétrica durante el secado y la sinterización.

La síntesis de la espinela de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por la vía sol-gel se ha enfocado principalmente en la preparación de partículas con propiedades optimizadas para mejorar el funcionamiento electroquímico, introduciendo en la estructura modificaciones como las antes mencionadas; tamaño de partícula en la escala nanométrica, dopado con otros elementos, porosidad ... entre otros. En estos casos, se emplea comúnmente un alcóxido de titanio en combinación con sales de litio como el carbonato de litio [82], el acetato de litio [26, 27, 83] o el nitrato de litio [28].

La ruta de los alcóxidos es el método más utilizado y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y policondensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas. Los pasos a seguir para la obtención de un material por esta ruta son: la selección de precursores apropiados, que pueden ser alcóxidos, sales u óxidos. Los alcóxidos son compuestos organometálicos que se disuelven en el solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, el gel. El proceso final consiste en eliminar el disolvente por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). Durante la conversión de sol a gel se pueden obtener recubrimientos, fibras a partir de hilado, moldear piezas, u obtener polvos o membranas [84]. La figura 4.11 muestra un esquema convencional de una síntesis sol-gel del LTO usando como precursores el tetra-isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) y acetato de litio (LiOAc).

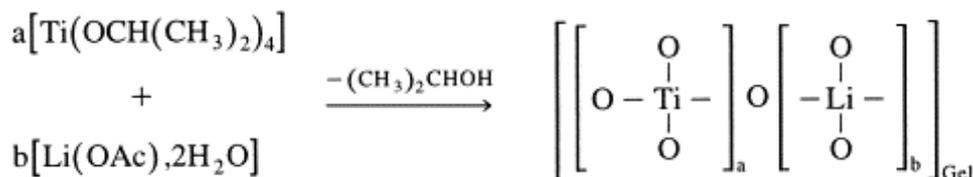
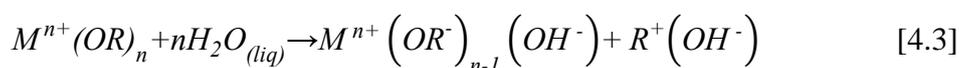


Figura 4.11. Esquema de síntesis del LTO vía sol-gel por la ruta de los alcóxidos[85].

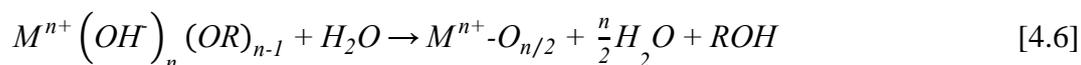
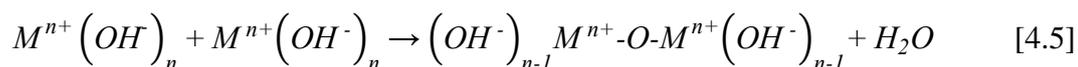
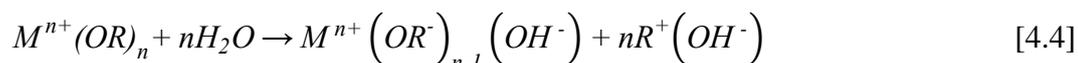
1.3.1 Hidrólisis y condensación

En el proceso sol-gel, la hidrólisis es la reacción principal que conduce a la transformación de precursores alcóxidos ($M(\text{OR})_n$) y se puede definir como el proceso que tiene lugar cuando una molécula de agua interacciona con el alcóxido, remplazando un ligando $-\text{OR}$ por un grupo hidroxilo $-\text{OH}$, como se esquematiza en la ecuación 4.3:[86]

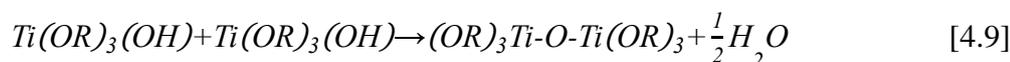
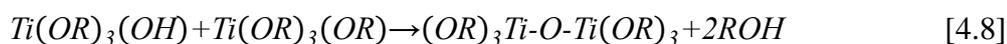


Siendo M un metal (Ti^{4+} , Si^{4+} , Al^{3+} , Zr^{4+} ...), R cualquier grupo alquilo (metilo, etilo, propilo...) y n la valencia del átomo metálico.

Una vez iniciada la reacción de hidrólisis, pueden ocurrir las reacciones de condensación, llevando a la formación de óxidos hidratados o hidróxidos, mediante las siguientes reacciones:



Para el caso de la hidrólisis de los alcóxidos de titanio (tetra-isopropóxido de titanio, TISP [$\text{Ti}(\text{OR})_4$]), resultan las siguientes reacciones químicas ($R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$):



Estas reacciones ocurren simultáneamente, lo cual dificulta el estudio de los procesos por separado dada la independencia que existe entre las reacciones de hidrólisis y de condensación.

La extensión de estas reacciones depende de diferentes factores; entre los más importantes cabe destacar el tipo de alcóxido, el pH, la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxidos}$ y el tipo de catalizador. Además, el orden de adición de los componentes o la velocidad de adición del agua, pueden afectar a la polimerización sol-gel.

1.3.2 Precursores sol – gel

Los precursores más utilizados en la síntesis de materiales por la vía sol-gel son los alcóxidos metálicos, compuestos en los cuales los elementos están unidos a un hidrocarburo a través de un oxígeno y que presentan una alta reactividad en presencia de agua. Dentro de los metalorgánicos se pueden utilizar también los alquilalcóxidos ($M(OR)_{n-x}(R)_x$) como precursores en reacciones sol-gel; en los cuales el grupo alquílico está unido directamente al átomo metálico. Estos grupos no se hidrolizan, por lo que permanecen en la estructura del gel y se eliminan tras el tratamiento térmico, si éste supera los 500°C . Asimismo, se pueden utilizar como precursores formiatos, acetatos, sales inorgánicas, etc. [87] Comúnmente se utilizan los cloruros metálicos.

En la actualidad se conocen alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica y la selección del mismo es importante, ya que su solubilidad y reactividad varían ampliamente, dependiendo de la reactividad del metal y del número de coordinación. Cuando se utilizan alcóxidos con diferentes velocidades de hidrólisis se debe de evitar la autocondensación. Para ello, se utiliza la técnica de hidrólisis secuencial en la cual se adicionan al sistema diferentes precursores reactivos siguiendo una secuencia apropiada, o equiparando las reactividades escogiendo los precursores apropiados, o usando alcóxidos dobles.

1.3.3 Relación agua / alcóxidos

La cantidad de agua juega un papel importante por su participación en las reacciones de hidrólisis y condensación [88]. Las soluciones preparadas con bajas concentraciones de agua conducen a estructuras poliméricas lineales, pero cuando la cantidad de agua es mayor aumenta el grado de entrecruzamiento, formándose polímeros altamente entrecruzados que conducen a redes tridimensionales [89].

1.3.4 Tipo de disolvente

La necesidad de utilizar disolventes se debe a la inmiscibilidad que presenta el agua con los alcóxidos [89]. Los disolventes que más se utilizan son los alcoholes, como metanol, etanol o propanol. El alcohol aumenta la solubilidad del medio y permite obtener soles con buena homogeneidad. Es aconsejable que el alcohol empleado sea el mismo que genera la hidrólisis de los radicales orgánicos del alcóxido para evitar fenómenos de reesterificación, es decir, reacciones parásitas que supongan un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal y modifiquen su velocidad [90]. También es importante la cantidad de alcohol utilizada, ya que cantidades elevadas pueden inhibir la reacción de hidrólisis, debido a la generación de alcohol durante la propia etapa de hidrólisis.[91]

1.3.5 Efecto de catalizadores

El uso de catalizadores favorece que la reacción de hidrólisis sea más rápida y completa. Los más utilizados son los ácidos minerales y el amoníaco, aunque también se pueden utilizar ácido acético, aminas, hidróxido potásico, medio fluoruro (ácido fluorhídrico o fluoruro de potasio), alcóxidos e incluso óxidos de titanio y vanadio [86]. La naturaleza de las redes formadas en presencia de distintos catalizadores es diferente debido al cambio del mecanismo de la polimerización inorgánica.

Las principales diferencias radican en las distintas velocidades de hidrólisis de los precursores sol-gel para formar hidroxilos ($R-OH$), y de la velocidad de la condensación para formar cadenas tipo O-M-O, en el entrecruzamiento entre cadenas y la gelificación del sistema. El resultado final de las reacciones catalizadas con bases es una estructura más ramificada, con especies particuladas densas. En cambio, bajo condiciones ácidas se forman especies menos entrecruzadas, de forma que el sol está formado por polímeros con estructuras de cadenas cortas y aislados[88]. En la Figura 4.12 se esquematiza las estructuras obtenidas en catálisis ácida y básica.

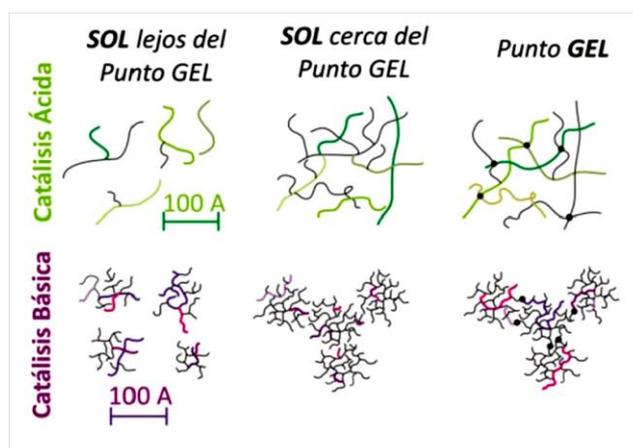


Figura 4.12. Esquema de las estructuras químicas sol-gel obtenidas en medio ácido y en medio básico.

1.3.6 Revisión bibliográfica: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenido por medio de la síntesis sol-gel

Existe escasa bibliografía acerca de la preparación directa de recubrimientos basados en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puro usando la técnica sol-gel. En la mayoría de ellos se usan sales de litio como precursor [29, 92-94]. En algunos de ellos se introduce porosidad ordenada (LTO-macro/micro/meso estructurado) buscando en estos casos aumentar la superficie de material activo a la vez que se reduce la distancia de difusión de los iones litio al interior de la estructura, lo que permite obtener mayores densidades de corriente. Se han descrito muchos estudios relacionados con diferentes parámetros de procesamiento con el fin de mejorar el comportamiento electroquímico del LTO y satisfacer las características deseables en un ánodo ideal. Se han estudiado además las posibles soluciones a los problemas habituales en la síntesis sol-gel del LTO, tales como los relacionados con las mezclas de sales y alcóxidos precursores, y los relacionados con las velocidades de hidrólisis y condensación, así como sus respectivos tratamientos térmicos. La síntesis sol-gel de mezclas de óxidos binarios se lleva a cabo convencionalmente usando mezclas de alcóxidos como precursores; no obstante, en esta técnica se debe tener en cuenta las velocidades de hidrólisis, que son distintas para cada precursor. En este sentido, la homogeneidad que se busca con el método sol-gel puede verse afectada por la segregación de los componentes, la rápida precipitación de uno de los óxidos metálicos hidratados, la obtención de una mezcla de fases (solubilidad hidróxidos/óxidos) o por no obtener la estequiometría que se busca en el material final [95-97].

S. Bach, J. P. Pereira-Ramos y N. Baffier [98] obtuvieron el LTO mediante la técnica sol-gel empleando como precursores el isopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ y una disolución de acetato de litio ($\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en etanol, obteniendo un gel monolítico secado a 60 °C durante 1 día en atmósfera de aire y calcinado entre 350 y 800 °C durante 2 ó 5 h. Para los tratamientos térmicos a bajas temperaturas (350-500 °C) se obtuvieron mezclas de LTO y rutilo- TiO_2 , mientras que con tratamientos térmicos a 800 °C se obtuvo la fase pura del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Estudiaron del mismo modo las propiedades electroquímicas de estos materiales, resultando en un potencial de reducción de 1,550 V (vs. Li^+/Li) y en una capacidad específica cercana a 105 Ah kg^{-1} durante el ciclo número 20 de descarga, aplicando una intensidad de corriente correspondiente a una tasa C/20. Posteriormente este mismo grupo reportó para el mismo material información acerca de la inserción de los iones litio en el LTO y calcularon la difusión del litio mediante técnicas de impedancia compleja [85]. Comprobaron que la espinela de LTO puede insertar de forma reversible 0,95 iones litio sin cambios aparentes en la estructura y que el coeficiente de difusión para la composición $\text{Li}_{4/3+0,2}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ es de $D_{\text{Li}^+} = 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

L. Kavan y M. Grätzel [51] reportaron estudios acerca de la inserción de los iones litio en espinelas LTO con tamaño nanométrico preparados por sol-gel, usando etóxido de litio y alcóxidos de Ti (IV). La incorporación de polietilenglicol a la mezcla, produce un líquido viscoso que depositaron usando una técnica denominada “doctor-blading”. Se obtuvieron recubrimientos con espesores de 2-4 μm , demostrando además que las propiedades electroquímicas de estos materiales son excelentes, incluso durante los primeros ciclos de carga/descarga.

Shen C.-M. y col. [99] prepararon el LTO a nivel de nano-escala por la vía sol-gel empleando el tetrabutíl titanato $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ y el acetato de litio (LiOAc) como precursores mezclados en alcohol isopropílico como disolvente. Tras el secado y eliminación del exceso de alcohol isopropílico a 80 °C en condiciones ambientales, calcinaron el material a varias temperaturas (400-800 °C) durante 4 h para obtener polvos finos con tamaño de grano de 100 nm. La caracterización electroquímica se llevó a cabo usando un electrolito líquido 1M de LiClO_4 en propilencarbonato (PC) y litio metálico como cátodo, resultando en una capacidad específica de 272 mAh g^{-1} en un intervalo de potencial de 1,0-2,5 V (vs. Li^+/Li) sin cambios aparentes en la estructura cristalina del LTO durante el proceso de intercalación/desintercalación.

Entre los años 2002 y 2006, Y. H. Rho y K. Kanamura [93] investigaron la preparación de LTO por la vía sol-gel usando polivinilpirrolidona (PVP) que ayuda a obtener soles homogéneos y sin precipitación de partículas y al mismo tiempo recubrimientos homogéneos y sin presencia de grietas, con la adición de solo un 5% mol de PVP. Los recubrimientos fueron depositados por “spin-coating” y calcinados a varias temperaturas (500, 600, 700 y 800 °C) durante 1 h. La caracterización electroquímica se llevó a cabo usando un electrolito líquido 1M de LiClO_4 en una mezcla de etilencarbonato/dietil carbonato (EC/DEC 1:1 en volumen), aplicando una densidad de corriente de $13 \mu\text{Acm}^{-2}$ (tasa 1C). Los recubrimientos tratados térmicamente a 600 °C durante 1 h alcanzaron una capacidad específica de descarga de 166mAh g^{-1} y un coeficiente de difusión de iones litio de $2,1 \times 10^{-9} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$, aplicando un potencial de 1,59 V (vs. Li^+/Li). El objetivo perseguido por este grupo era obtener una batería completamente sólida con todos sus componentes procesados en forma de lámina delgada [100, 101]. Este grupo reportó también estudios sobre difusión de iones litio mediante las técnicas de impedancia compleja y titración intermitente potencioestática, resultando en un valor estimado de $6,8 \times 10^{-11} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$, situándose en un intervalo de $10^{-10} - 10^{-11} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ por impedancia compleja y de $10^{-11} - 10^{-12} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ por titración intermitente [102]. Kanamura y col.[9] usaron el electrodo sintetizado por sol-gel antes descrito para realizar el ensamblaje de una microbatería en forma de lámina delgada, usando un electrolito sólido gel-polimérico. La microbatería diseñada opera a un potencial de reversible de 2,5V y tiene una capacidad de descarga de 300 nAh que corresponde a una densidad energética de $11 \mu\text{Wh cm}^{-2}$.

Y.-J. Hao y col. [50] sintetizaron el LTO utilizando como agente quelante el ácido cítrico en una síntesis sol-gel cuyos precursores eran el tetrabutyl titanato [$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$] y el carbonato de litio (Li_2CO_3). Los soles se llevaron a xerogeles por medio de su secado y calcinación a condiciones ambientales, obteniendo un polvo. Para tratamientos térmicos de 800 °C durante 20 h en atmósfera de aire obtuvieron mezclas de partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y rutilo- TiO_2 , mientras que la fase pura $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ la obtuvieron a 850 °C durante 24 h, resultando en un tamaño de partícula medio de 500nm. El ácido cítrico resultó tener un efecto positivo como agente director de estructura permitiendo la obtención de una fase cristalina pura del LTO. El comportamiento electroquímico evaluado usando un electrolito líquido comercial resultó en una capacidad de descarga inicial de 167mAh g^{-1} que se redujo en los subsecuentes ciclos a 151mAh g^{-1} con un

potencial estable de 1,55 V (vs. Li^+/Li). Las curvas de la voltametría cíclica muestran dos picos correspondientes al par redox en un intervalo de potencial comprendido entre 1,5 y 1,7 V (vs. Li^+/Li) que se corresponde con la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ . Este grupo también reportó polvos de LTO obtenidos mediante la técnica sol-gel con diferentes agentes quelantes, trietanolamina ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$) [103] y ácido oxálico [104].

H.-J. Kim y col.[105] combinaron la técnica sol-gel y una molienda de alta energía con molino de bolas (HEBM, *High Energy Ball Milling* por su sigla en inglés). Los precursores usados fueron isopropóxido de titanio e hidróxido de litio comercial (LiOH) disueltos en 2-metoxi etanol en una proporción molar de $\text{Ti}/\text{Li} = 1,25$. Tras el secado y eliminación del disolvente a 110 °C, se calcinó la mezcla a 850 °C durante 5h en atmósfera de aire, obteniendo la fase pura del LTO tras la molienda (HEBM), con tamaños de grano cercanos a los 100 nm. La caracterización electroquímica se realizó con litio metálico como cátodo y un electrolito líquido de $\text{LiClO}_4/\text{Propilén glicol}$ o $\text{LiPF}_6/\text{Etilénglicol} + \text{Dietilglicol}$. La capacidad específica fue de 173 mAh g^{-1} en un intervalo de potencial de 1,0-3,0 V (vs. Li^+/Li) sin cambios aparentes en la estructura cristalina del LTO.

En el grupo de Y. J. Park y col. [106] estudiaron la síntesis en lámina delgada de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con estructura inversa hemisférica. Mediante la combinación del método sol-gel y el método de recubrimiento por inmersión obtuvieron $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con estructura hemisférica inversa soportado sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, para su uso como ánodo de lámina delgada para baterías 3D. Para la preparación de la mesoestructura hemisférica inversa se utilizó perlas de Poliestireno (PS) de 400 nm de diámetro. La solución del recubrimiento fue preparada usando precursores que se depositaron sobre la plantilla. Se realizó un tratamiento térmico de 400°C para eliminar el surfactante, formándose con éxito la estructura hemisférica inversa. El rendimiento cíclico durante los procesos de carga / descarga para el recubrimiento con $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de estructura hemisférica inversa fue superior a la del recubrimiento con $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ denso.

Qiu y col. [59] comparan dos métodos de síntesis del LTO, por reacciones en estado sólido y por la ruta sol-gel hidrotermal, en términos de la capacidad de descarga y de la ciclabilidad de estos materiales. Los precursores de la síntesis sol-gel son el hidróxido de litio y el tetra-isopropóxido de titanio disueltos en etilén glicol. Tras la obtención del xerogel se calcinan los polvos a temperaturas entre 350 y 700 °C durante 2 h. Las

muestras de LTO calcinadas a 500 °C, tenían buena cristalinidad y un tamaño de partícula media dentro de la escala nanométrica correspondiente a 20 nm, inferior a los tamaños obtenidos mediante las reacciones en fase sólida. El material preparado por la ruta sol-gel alcanzó una capacidad de 160,3 mAh g⁻¹ a una intensidad de corriente de 1C, conservando hasta un 84% de su capacidad tras 100 ciclos de carga/descarga (134,9 mAh g⁻¹).

T. Brezesinski [29] describió la síntesis y caracterización de una espinela de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con porosidad ordenada y estructura nanocrystalina en electrodos de lámina delgada. En este estudio se verificó que mediante la técnica sol-gel se consiguen materiales de LTO bien definidos tanto en la nanoescala como en la microescala. Tras un tratamiento térmico de 650°C se obtuvieron recubrimientos con alta cristalinidad, con estructura tipo espinela pura. Los resultados obtenidos también muestran la conversión de la estructura inicialmente amorfa que llega a ordenarse con poca dificultad en la estructura cubica con poros distorsionados con un diámetro promedio de 18 nm. Aparte de la caracterización de la estructura, se analizó también la conductividad eléctrica y el comportamiento de carga y descarga mostrando los beneficios de producir materiales de alta calidad con morfología mesoporosa. Los electrodos de lámina delgada de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mesoporoso no sólo exhiben mejores capacidades de almacenamiento de iones de litio en cortos tiempos de carga sino que también son capaces de mantener un rendimiento estable durante los ciclos a un ritmo de hasta 64C. De esta manera, se demuestra que la conductividad eléctrica en los materiales de lámina delgada se ve favorecida en el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con nanoporos libres en comparación con el LTO nanocrystalino ordinario ya que resulta más fácil la intercalación del litio.

X. M. Wu y col.[94] estudiaron recientemente la deposición en forma de lámina delgada de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ preparados por sol-gel y el efecto de un tratamiento térmico rápido, RTA (del inglés *Rapid Thermal Annealing*). Los precursores del sol fueron acetato de litio (LiOAc) y butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ disueltos en 2-metoxi etanol. Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de Si o Pt/Si y se secaron al aire a 380 °C por 15 minutos a 10 °C/min para remover restos orgánicos y el exceso de disolvente. La sinterización se llevó a cabo a 750 °C durante 5 min en atmósfera de aire. Se obtuvieron recubrimientos homogéneos y sin grietas, y la fase pura del LTO, con un tamaño de grano alrededor de 0,14 µm, inferior al de los materiales calcinados por el método convencional. Las medidas electroquímicas se realizaron usando un electrolito

líquido de $\text{LiPF}_6/\text{Etilénglicol} + \text{Dietilglicol}$ y litio metálico como cátodo, la capacidad específica fue de $59,5 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$, la pérdida de capacidad de este material tras 50 ciclos es de solo el 3.2%, inferior al 6,3% de los recubrimientos sinterizados por el método convencional.

En nuestro grupo Aparicio y col. [74] se realizó recientemente el estudio de la síntesis sol-gel del LTO preparando el etóxido de litio (Li_2O) *in situ* el cual reacciona con el alcóxido de titanio (TISP, $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$), produciendo una mezcla precursora (previa hidrólisis) sin precipitación de partículas. Se observó que el uso de un precursor bimetalico puede controlar la estequiometría a nivel molecular, dado que durante la hidrólisis los intermediarios pueden retener idealmente la estequiometría, haciendo este parámetro menos sensible respecto a las condiciones de procesamiento. Los recubrimientos obtenidos con un espesor medio de 300nm son homogéneos, y sólo requerían un tratamiento térmico de 700°C durante 15 minutos. La capacidad de descarga máxima fue de 152mAh g^{-1} con un voltaje estable de 1,55 (vs. Li^+/Li). En trabajos previos, nuestro grupo preparó el LTO por la ruta de los alcóxidos usando como precursores el acetato de litio (LiOAc) y el tetra-isopropóxido de titanio variando la relación molar Li/Ti en la preparación de los soles. Los recubrimientos obtenidos se trataron térmicamente a varias temperaturas y tiempos, obteniendo un material con buenas propiedades electroquímicas [72, 73]. En este capítulo se discuten dichos trabajos con el objetivo principal de ampliar la información acerca del material procesado en forma de lámina delgada, el cual se ha diseñado atendiendo a los requerimientos de estabilidad, conductividad iónica y eléctrica que le permitan ser aplicados como ánodos en microbaterías planas completamente sólidas de ión litio. En dichos dispositivos, el electrolito es sólido y se procesa en forma de lámina delgada, la monocelda completa se fabrica usando técnicas convencionales de deposición de recubrimientos[29, 51, 92, 93].

La alternativa de preparación de los ánodos de LTO que se describe en este trabajo muestra numerosas ventajas respecto al procedimiento convencional de síntesis en estado sólido, entre ellas, un control excelente de la composición, tratamientos térmicos a tiempos cortos y temperaturas bajas, bajo crecimiento de partículas y fácil preparación en forma de lámina delgada obteniendo espesores en escala nanométrica.

2 EXPERIMENTAL

A continuación se describen los materiales utilizados, los métodos de preparación, los precursores y la ruta de síntesis para la obtención de los soles, así como las condiciones empleadas para su deposición en forma de lámina delgada y las técnicas utilizadas para su caracterización. Los detalles teóricos y de aplicación de las metodologías descritas a continuación se detallan en el Capítulo 3 de técnicas experimentales.

2.1. Síntesis de soles y deposición de los recubrimientos

2.1.1. Síntesis sol-gel

Se han sintetizado tres composiciones del sistema LTO por la vía sol-gel, empleando como precursores el isopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, ABCR, 97%) y acetato de litio (LiOAc) (Sigma-Aldrich, 99,99%). Los soles con relación atómica $\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$ se prepararon con etanol absoluto (Panreac) como disolvente, ácido acético (Merk, 100%) como agente surfactante, agua (MiliQ) para la hidrólisis y HCl_{cc} como catalizador. La Tabla 4.1 muestra las relaciones molares finales para las tres composiciones estudiadas.

Tabla 4.1. Composiciones molares de los soles LTO

Relación Molar Li/Ti	LiOAc (mol)	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (mol)	EtOH (mol)	AcH (mol)	HCl (mol)	H_2O (HCl 1M) (mol)
Li/Ti = 4/5	4	5	120	10	0,1	13
Li/Ti = 5/5	5	5	120	10	0,1	13
Li/Ti = 6/5	6	5	120	10	0,1	13

El acetato de litio se disolvió previamente en etanol y ácido acético glacial, luego se agregó el isopropóxido de titanio y el agua para comenzar las reacciones de hidrólisis y condensación, agitando de forma vigorosa la mezcla durante 2 h a temperatura ambiente y atmósfera de argón (caja seca, < 5 ppm de humedad). En la Figura 4.13 se

esquematiza el proceso de síntesis de los soles de LTO preparados mediante la técnica sol-gel.

Los soles se caracterizaron midiendo el pH y viscosidad, para determinar la estabilidad y el envejecimiento de las soluciones en función del tiempo.

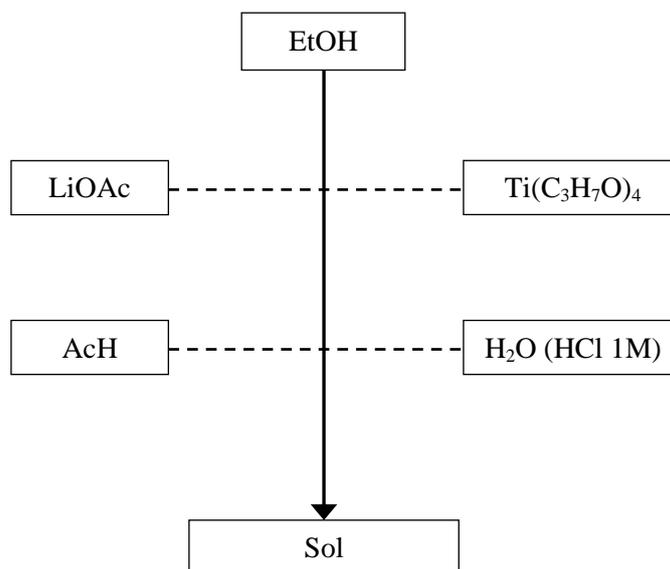


Figura 4.13. Síntesis de los soles del sistema LTO. Síntesis realizada dentro de una caja seca a temperatura ambiente.

2.1.2. Preparación de los sustratos

El protocolo de limpieza de los sustratos de cuarzo consiste en un lavado inicial con agua y jabón en un baño de ultrasonidos por 15 minutos, seguido de un aclarado con agua destilada y secado con papel. Posteriormente, se sumergen los sustratos en una solución de ácido nítrico 3M para eliminar cualquier resto de materia orgánica. Pasadas 24 horas se elimina el HNO_3 con agua destilada y se introducen en un bote con etanol hasta su uso. Los sustratos de silicio siguen el mismo protocolo de limpieza que los sustratos de cuarzo.

Los sustratos de oro sobre cuarzo tienen una preparación especial. Los sustratos de cuarzo se recubren de una fina capa de oro de aproximadamente 50 nm. Por metalización se desprenden moléculas de oro que se depositan sobre el cuarzo formando una capa homogénea. Para fijar estas partículas de calienta en un horno a 800 °C (temperatura inferior a la temperatura de fusión del oro 1064 °C) durante 30 minutos. La capa de oro queda adherida y el sustrato ya es manipulable. Finalmente, se coloca en

posición vertical y se limpia con etanol absoluto y papel. Una vez preparados los sustratos se depositan los soles de LTO.

2.1.3. Recubrimientos obtenidos por sol-gel

Una de las principales aplicaciones del proceso sol-gel es la preparación de recubrimientos delgados. Existen diferentes técnicas de deposición de recubrimientos obtenidos por sol-gel como son el centrifugado, pulverización, electroforesis e inmersión, siendo ésta última la más estudiada.

El proceso de inmersión-extracción a velocidad controlada o “*dip-coating*” es el método más común en la producción de recubrimientos o capas por el método sol-gel sobre diferentes sustratos. Esta técnica consiste en sumergir un sustrato en la disolución sol-gel con la que se desea recubrir. Tras su posterior extracción a velocidad constante y controlada, se produce el drenaje por evaporación de solventes y finalmente queda consolidada la capa.

La etapa de extracción es la más importante siendo el espesor directamente proporcional a la velocidad de extracción. De este modo, velocidades de extracción más altas darán lugar a recubrimientos con espesores mayores. El espesor de la capa también depende de otros múltiples factores, como el ángulo de inclinación del sustrato respecto a la superficie líquida, la concentración o la viscosidad de la solución. Un sol de baja concentración y baja viscosidad permite realizar las capas a velocidades de extracción altas al reducirse el efecto de borde o imperfecciones superficiales. Por otro lado, para asegurar una buena afinidad entre la parte hidrofílica del surfactante y los precursores inorgánicos, los alcóxidos deben estar parcialmente hidrolizados.

Se han depositado recubrimientos a partir de los soles LTO por *dip-coating* (1-4 capas) sobre distintos sustratos (cuarzo, Au/cuarzo y Si) usando una velocidad de extracción de 14 cm min^{-1} . Estudios previos permitieron utilizar velocidades en el intervalo de $14 - 19 \text{ cm min}^{-1}$, demostrando que la velocidad límite de extracción que permitía obtener los recubrimientos más homogéneos fue de 14 cm min^{-1} .

Tras la preparación de la capa, el siguiente paso es el tratamiento térmico, que tiene como objetivo estabilizar el recubrimiento, completar las reacciones de condensación y eliminar el surfactante para generar la porosidad. Se pueden utilizar distintos métodos, como tratamientos térmicos, químicos, extracción, lavado, etc... El más eficiente es el

tratamiento térmico que permite la deshidratación, descomposición y condensación de forma simultánea [90]. En cualquier caso hay que tener un control estricto de la sinterización para evitar el crecimiento de grano en los recubrimientos cristalinos, o la cristalización en los vítreos o el colapso de la estructura en todos los casos. Este proceso siempre va acompañado de una contracción en la dirección perpendicular a la superficie. Los tratamientos térmicos para los recubrimientos de LTO fueron llevados a cabo a 500, 600 y 700 °C y dos tiempos de tratamiento 1 h y 4 h, con un incremento de temperatura programado de 5 °C/min y atmósfera de aire.

La Figura 4.14 resume el procedimiento para los soles de LTO depositados sobre sustratos de Au/Cuarzo preparados siguiendo el procedimiento anterior.

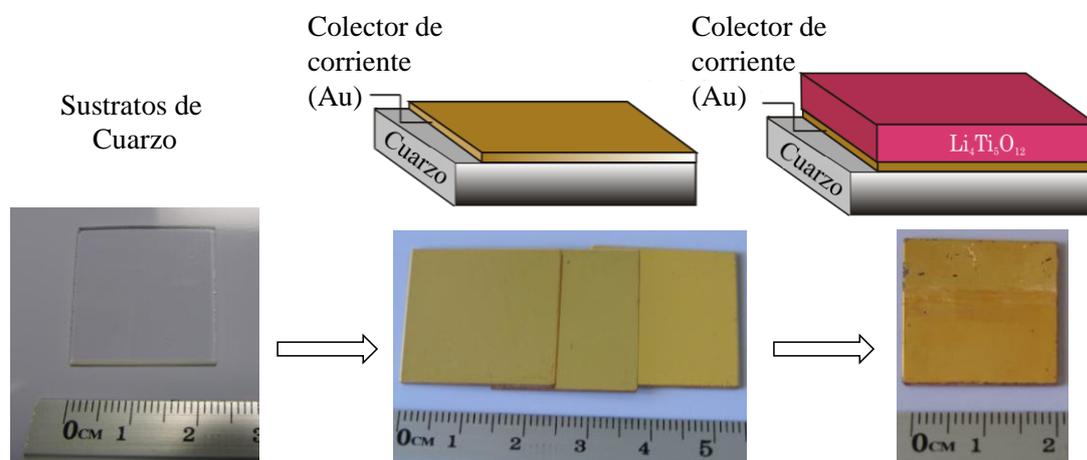


Figura 4.14. Representación de las etapas de preparación de recubrimientos de LTO sobre sustratos de Au/Cuarzo. a) Sustratos de cuarzo limpios. b) Sustratos de cuarzo metalizados con oro ~ 50 nm. c) Recubrimiento de LTO, relación molar Li/Ti = 6/5, tratada a 700 °C por 4 h.

2.2. Caracterización física y estructural de los soles y recubrimientos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Los soles de LTO se caracterizaron físicamente mediante medidas de viscosidad y pH en función del tiempo de envejecido, determinando de este modo la homogeneidad y estabilidad química de los soles estudiados. Los soles de LTO fueron depositados sobre sustratos de cuarzo para poder determinar la homogeneidad de los recubrimientos y para medir los espesores por perfilometría o elipsometría espectral; del mismo modo se emplearon sustratos de silicio para realizar las medidas de difracción de rayos X. Los sustratos de oro depositado sobre cuarzo se emplearon para realizar la caracterización electroquímica.

La viscosidad de los soles se midió en un viscosímetro vibracional de onda sinusoidal SV-1A (AX-SV-34, A&D Ltd. Co). Las medidas de espesor de los recubrimientos depositados sobre sustratos de cuarzo (e) se llevaron a cabo mediante perfilometría (Talystep, Taylor-Hobson – UK). Adicionalmente se empleó la técnica de elipsometría espectral (WVASE32, M-2000UTM, J.A. Co., Woollam) para determinar espesores (e) e índices de refracción (η) de los recubrimientos depositados sobre sustratos de Au/Cuarzo. Los espectros fueron tomados en el intervalo de longitud de onda correspondiente a la región visible (250 – 900 nm) con un ángulo de incidencia variable de 65°, 70° y 75°. Los resultados fueron ajustados usando el programa WVASE32 por medio de una modelo tipo Cauchy.

La caracterización de los recubrimientos incluye imágenes de microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) que permiten estudiar los posibles defectos, separaciones de fase o fisuras formadas en los recubrimientos. Se utilizó un Microscopio de Reflexión (RLM HP1, ZEISS – Axiophot, Alemania) que posee un equipo de fotografía Axiovision con una cámara digital adaptada AxioCam MRc5. Adicionalmente se realizaron estudios de la superficie de los recubrimientos y de la sección transversal usando un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (MEB-EC, S-4700 FE-SEM Hitachi, Japón). Se pudo realizar un análisis químico mediante el uso de la microsonda EDX Noran incorporada en el equipo. También se empleó un microscopio electrónico de sobremesa (SEM TM-1000) para observar los recubrimientos sin necesidad de metalizar. La morfología de las muestras se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (MET, H-7100 Hitachi, Japón) del polvo obtenido por raspado de los recubrimientos de LTO.

La estructura cristalina de los recubrimientos de LTO se estudió mediante difracción de rayos X a ángulo rasante, usando un difractor Siemens D-5000 (tamaño de paso de 0,040° y un ángulo de 0,5°). La microscopía Raman se llevó a cabo utilizando un Microscopio Raman Confocal Alpha-300R (WITec GmbH, Alemania), con una excitación láser de longitud de onda $\lambda = 532$ nm y un objetivo óptico de 100X (NA = 0,9). La resolución óptica del Microscopio Confocal se limitó a 200nm lateralmente y 500nm verticalmente, siendo la resolución espectral del sistema inferior a 0,02 cm^{-1} .

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) ó ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico) se llevó a cabo en un espectrómetro K-Alpha – Thermo Scientific Spectrometer con una fuente de rayos X monocromática Al K_α

(1486,68 eV). Se obtuvo mediante esta técnica el perfil de profundidad composicional para los recubrimientos de LTO depositados sobre sustratos de cuarzo, con el objetivo de evaluar la homogeneidad en cuanto a la distribución de los elementos en los recubrimientos. Se estudiaron también mediante XPS (con una fuente de Ar^+) la composición química de la superficie de los recubrimientos de LTO depositados sobre sustratos de Au/Cuarzo en los estados de carga y descarga (muestras tratadas térmicamente a 700 °C durante 4h). La cuantificación de los elementos se llevó a cabo mediante el método de Shirley para el espectro completo y un ajuste para el orbital $1s$ del Li con el programa Advantage 4.6 Thermo.

El análisis composicional del perfil de profundidad para tres muestras en los estados de carga, descarga y del material tras su preparación (original), se obtuvo también mediante Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) acoplado a un detector por tiempo de vuelo (del inglés, Time-of-Flight o ToF), usando un espectrómetro ToF-SIMS 5 (IonTof). Se empleó una fuente primaria de iones de 25 keV de Bi^+ , generando una intensidad de corriente de blanco de 1,2 pA sobre un área de 20,8 μm x 20,8 μm . El sputtering (erosión atómica) fue hecho con una fuente de oxígeno de 1 keV en un área de 250 μm x 250 μm . La adquisición de los datos y su procesamiento se realizó por medio del programa Ion- Spec.

Los recubrimientos fueron también caracterizados mediante Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS), del inglés *Rutherford Backscattering Spectrometry*, con el objetivo de conocer a fondo la distribución de los elementos en la superficie de las muestras en el estado original, de carga y descarga. Para ello, se recurrió una fuente de iones H^+ producidos en un acelerador de Van de Graff perteneciente a el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de Madrid. Se usó un haz de partículas ${}^7\text{Li}(\alpha, \alpha_0){}^7\text{Li}$ con energía de resonancia de 2050 keV con el objetivo de determinar la concentración de Li en las muestras. El láser de incidencia presenta un diámetro de 1mm con una dosis de iones de 10 μC que se recogen en un detector móvil a un ángulo de 165°. Los datos se analizaron mediante el programa informático SIMNRA [107].

2.3. Caracterización electroquímica de los recubrimientos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos depositados sobre sustratos de Au/Cuarzo se llevó a cabo por medio de ciclado galvanostático de una celda de tres electrodos (Figura 4.15a), usando un potenciostato-galvanostato multicanal Versatile Multichannel VMP3 de la firma Bio-Logic – Science Instruments. Se empleó como electrodo de trabajo (E.T.) el recubrimiento de LTO depositado sobre Au/Cuarzo, acotando un área de $0,86 \text{ cm}^2$ por medio de una máscara de cinta aislante (Figura 4.15b). Se usaron láminas de litio metálico pulido como electrodos de referencia (E.R.) y contraelectrodo (C.E.). El electrolito empleado fue un electrolito líquido comercial compuesto por una disolución de LiPF_6 1 mol L^{-1} en una mezcla de etilén carbonato (EC) y dimetil carbonato (DMC) en relación 1:1 en volumen. El ensamblaje de la celda se llevó a cabo a temperatura ambiente en atmósfera inerte (Ar) dentro de la caja seca ($< 5 \text{ ppm}$ de humedad, medida con un higrómetro “Easidew Online”, Michell Instruments). Los ciclos de carga/descarga se llevaron a cabo en un intervalo de potencial entre 2,0 y 1,2 V (vs. Li^+/Li) con intensidades de corriente de 16, 17, 32 ó $50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

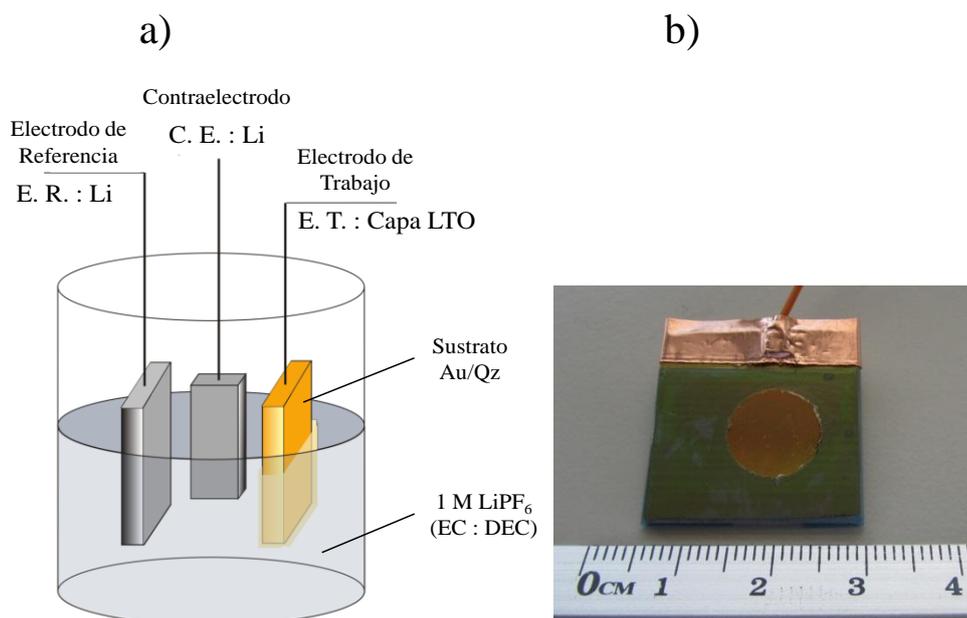


Figura 4.15. a) Celda de tres electrodos utilizada para analizar el comportamiento electroquímico de los electrodos de LTO depositados en forma de lámina delgada. b) Detalle de la capa de LTO preparada para la caracterización electroquímica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización física de soles y recubrimientos

Los soles sintetizados son transparentes sin presencia de separación de fases o precipitados. El pH final de los soles es alrededor de 6, debido a la presencia del ácido clorhídrico y del ácido acético en la mezcla, los cuales disminuyen el pH que suele ser elevado para la mezcla inicial de acetato de litio en etanol. Los valores de viscosidad son de 2,2, 2,6 y 2,8 mPa s para los soles de composición Li/Ti = 4/5, 5/5 y 6/5 respectivamente, medidos tras 24 horas de preparación. Las medidas de la viscosidad de los soles durante las siguientes 90 horas son similares, evidenciando de este modo la ausencia de un proceso de envejecimiento acelerado y manteniendo una reología constante, lo que permite procesar el material en forma de lámina delgada por dip-coating. La Tabla 4.2 recoge los datos de pH y viscosidad para las distintas composiciones de los soles de LTO donde se puede comprobar la estabilidad de los mismos durante varios días ($t_{\text{Envejecido}}$).

Tabla 4.2. Caracterización física de los soles LTO.

Relación Molar Li/Ti	$t_{\text{ENVEJECIDO}}$ (horas)	T_{SOL} (°C)	pH $\pm 0,1$	Viscosidad (mPa s) $\pm 0,1$
Li/Ti = 4/5	24	26,0	6,1	2,2
	48	25,2	6,0	2,3
	72	24,9	6,0	2,2
	216	26,0	6,0	2,3
Li/Ti = 5/5	24	25,1	6,1	2,6
	48	24,4	6,1	2,8
	72	25,6	6,0	2,6
	96	25,4	6,0	2,6
Li/Ti = 6/5	24	24,1	6,3	2,8
	48	23,9	6,4	2,7
	72	24,6	6,3	2,7
	96	25,6	6,2	2,5

Los soles optimizados permitieron obtener recubrimientos homogéneos y transparentes depositados sobre diferentes sustratos. Las medidas de los espesores e índices de refracción medidos por elipsometría indican un espesor comprendido entre 50 y 55 nm para la capa de oro depositada sobre cuarzo. El espesor promedio de los recubrimientos de LTO (cuatro capas) tratados térmicamente a 700 °C por 4 h, es de 450, 560 y 385 nm para las composiciones de los soles $\text{Li/Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$ respectivamente, basados en las variaciones de la viscosidad de los soles y de la velocidad de extracción específica. La Tabla 4.3 muestra los resultados del espesor e índice de refracción para cada una de las capas que conforman cada recubrimiento de LTO en las distintas composiciones Li/Ti , obtenido mediante un ajuste estadístico. El modelo empleado para el ajuste es de tipo *Cauchy* e incluye el estudio de la capa de oro referida al cuarzo y de cada capa de LTO. Las diferencias que se pueden apreciar en cuanto a las propiedades texturales de las multicapas de LTO se deben principalmente a la suma de tratamientos térmicos en las primeras capas. Las capas internas (1 y 2) acumulan mayor número de tratamientos térmicos, provocando que las primeras capas colapsen y se obtenga una estructura menos porosa (índices de refracción elevados). Las capas posteriores (3 y 4) muestran unos espesores mayores y menores índices de refracción, indicando que el material es menos denso y más poroso (menores índices de refracción respecto a las capas interiores). El espesor de estos recubrimientos fue medido también por microscopía electrónica de barrido (SEM), obteniendo valores similares a los medidos mediante elipsometría.

Tabla 4.3. Índice de refracción y espesor de cada una de las capas depositadas sobre el sustrato de Au/Cuarzo y tratadas a 700 °C po 4 h de las composiciones Li/Ti 4/5, 5/5 y 6/5.

	$\text{Li/Ti} = 4/5$		$\text{Li/Ti} = 5/5$		$\text{Li/Ti} = 6/5$	
	Espesor (e) (nm)	Índice de refracción (n)	Espesor (e) (nm)	Índice de refracción (n)	Espesor (e) (nm) $\pm 0,02$	Índice de refracción (n) $\pm 0,05$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Capa 4	145	1,70	157	1,78	132	1,68
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Capa 3	122	2,00	158	1,90	122	1,87
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Capa 2	106	2,60	146	2,22	93	2,83
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Capa 1	76	2,90	98	2,44	39	3,14
Espesor 4 capas	449		559		386	

De igual manera se midieron por elipsometría los espesores de los recubrimientos de LTO de composición molar $\text{Li/Ti} = 6/5$, tratados térmicamente a 500, 600 y 700 °C durante 1 h y 4 h. Las medidas indican valores similares, y además que el espesor de una capa se ve reducido por un aumento en la temperatura y en los tiempos de tratamiento térmico. El espesor máximo, 120 nm, se obtuvo tras un tratamiento térmico de 500 °C por 1 h. Por otro lado, el espesor más pequeño, 93 nm, se obtuvo con un tratamiento térmico de 700 °C por 4 h. Los resultados de las micrografías MEB de la sección transversal de estos recubrimientos concuerdan con los valores medidos por elipsometría espectral.

El espesor final de los recubrimientos depende por tanto de las condiciones de síntesis del sol y de los parámetros de preparación de los recubrimientos, así como de los tratamientos térmicos que se le aplican (temperatura y tiempo).

3.2. Análisis microestructural

El análisis microestructural ha permitido conocer en profundidad las características de los recubrimientos de LTO en cuanto a la morfología del material depositado.

3.2.1. Microscopía Óptica (MORL)

La preparación de los sustratos de Au/Cuarzo requiere que la superficie sobre la cual se deposita el LTO sea homogénea y que la capa de oro tenga un espesor adecuado para ser usado como colector de corriente (conducir electrones). Adicionalmente, es necesario que la capa de oro depositada por metalización esté bien adherida al sustrato de cuarzo. Estas propiedades del sustrato permiten depositar los soles de LTO y tratarlos térmicamente manteniendo la estabilidad de la superficie de oro y al mismo tiempo garantizando una buena operación durante las pruebas electroquímicas. La Figura 4.16 muestra una imagen de microscopio óptico en la que se puede apreciar la homogeneidad de los sustratos de Au/Cuarzo y no se detecta aglomeración de partículas de Au que den lugar a espacios vacíos (inhomogeneidades). De acuerdo a los resultados previos, el espesor de la capa de oro es de 50-55 nm. Tras el tratamiento térmico la capa de Au queda bien fijada a la superficie de cuarzo, resultando en sustratos aptos para ser usados en la caracterización electroquímica como colectores de corriente.

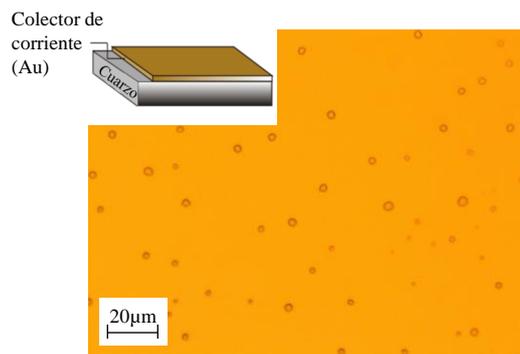


Figura 4.16. Imagen MOLR 50X – Centro, de un sustrato de Au/Cuarzo.

La Figura 4.17 muestra imágenes de microscopía óptica de la superficie de los recubrimientos (multicapa) de LTO de dos composiciones $\text{Li/Ti} = 4/5$ y $6/5$, tratados térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Las imágenes permiten apreciar una superficie homogénea en el interior de los recubrimientos, sin grietas ni separación de fases en todos los casos. En las imágenes del borde de capa se observa el denominado efecto gota que es habitual en recubrimientos procesados por el método de inmersión-extracción. El agrietamiento y deterioro en el borde de capa es causado por un engrosamiento del espesor en dicha zona y una acumulación de tensiones que suele causar agrietamientos. En la composición $\text{Li/Ti} = 5/5$ (no mostrada) sucede lo mismo, la superficie es homogénea y no se aprecia separación de fases ni agrietamientos tras el tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

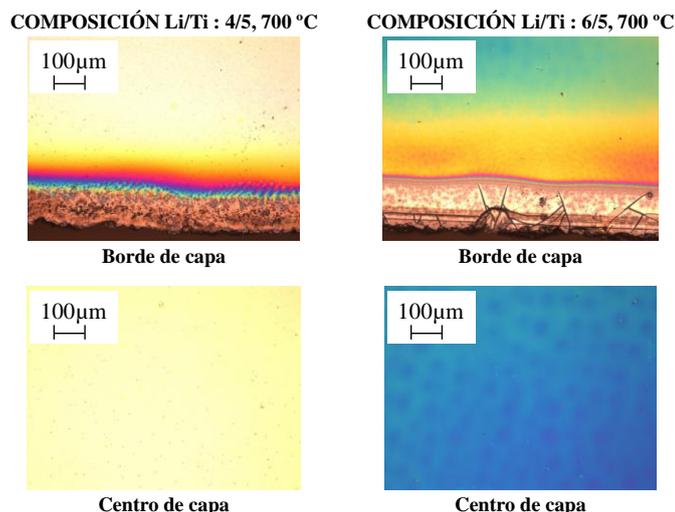


Figura 4.17. Imagen MOLR 10X – Centro y borde de recubrimientos (multicapa $\times 4$) de LTO (composiciones $\text{Li/Ti} = 4/5$ y $6/5$) depositados sobre sustratos Au/Qz y tratados térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.

Los recubrimientos de LTO tratados térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos tienen características morfológicas similares a las observadas previamente. La Figura 4.18 muestra las imágenes de microscopía óptica de recubrimientos de LTO de la composición $\text{Li/Ti} = 6/5$ tratados térmicamente a varias temperaturas durante 4h. La superficie de estos recubrimientos es homogénea, no presenta agrietamientos ni separación de fases. El borde de capa presenta un aspecto similar al descrito anteriormente debido a las tensiones producidas por el engrosamiento del espesor en esta área.

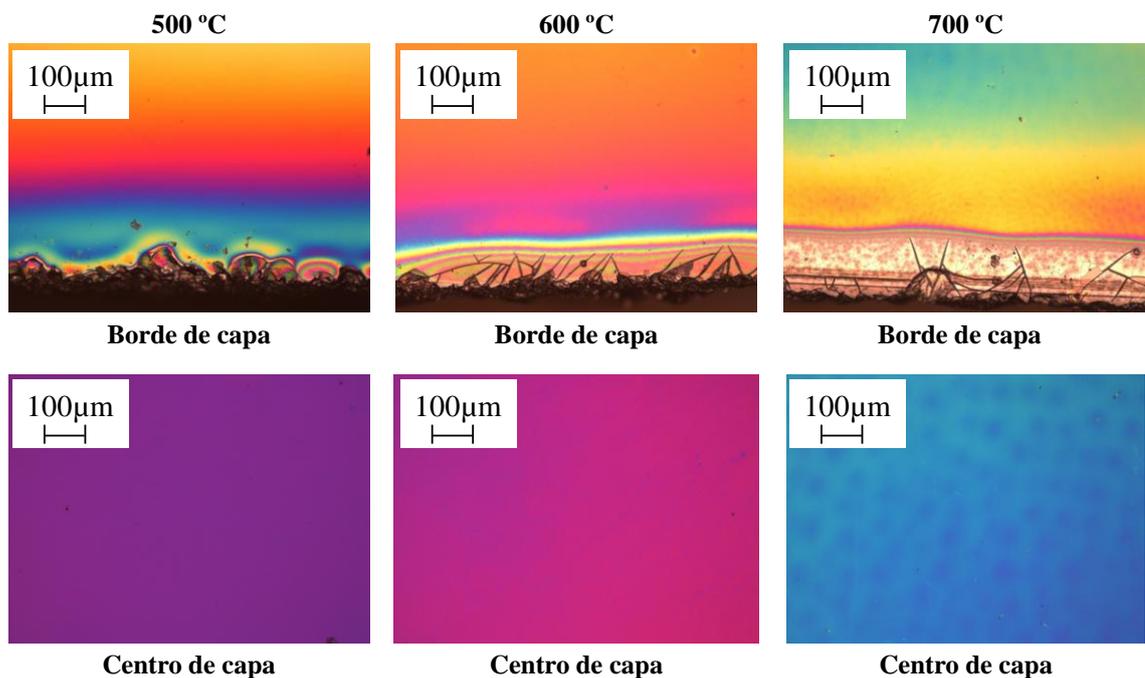


Figura 4.18. Imagen MOLR 10X – Centro y borde de recubrimientos (multicapa $\times 4$) de LTO (composiciones $\text{Li/Ti} = 6/5$) depositados sobre sustratos Au/Qz y tratados térmicamente a 500, 600 y 700 °C por 4h.

3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La MEB nos permite observar la estructura y ordenamiento morfológico de los recubrimientos (topografía) ofreciendo imágenes de gran resolución y profundidad de campo con calidad tridimensional obteniéndose información de la superficie en un amplio margen de aumentos.

La Figura 4.19 muestra la imagen MEB-EC de la superficie de oro depositado sobre sustratos de cuarzo y tratados térmicamente a 800 °C por 30 minutos. En la imagen se

aprecia el ordenamiento convencional del oro tratado a estas condiciones, presentando pequeños defectos dispersos en la superficie producto de la aglomeración de partículas a nivel micrométrico. Este tipo de topografía en la superficie de oro permite una buena adhesión al sustrato de cuarzo y al mismo tiempo garantiza buena unión con el recubrimiento de LTO.

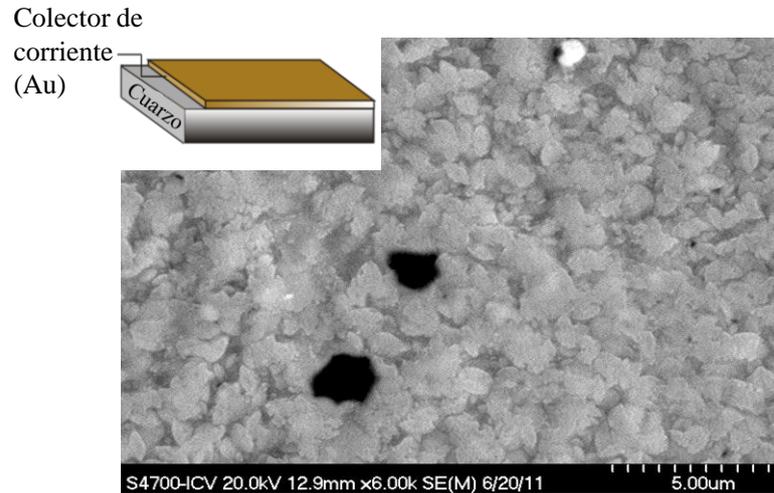


Figura 4.19. Micrografía de un sustrato Au/Cuarzo tratado térmicamente a 800 por 30 minutos.

Sobre los sustratos de oro tratados se depositan los soles de LTO de todas las composiciones y se tratan térmicamente a varias temperaturas y tiempos. La Figura 4.20 muestra la imagen MEB-EC de la superficie de un recubrimiento (1 capa, 119 nm) de LTO de composición molar $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$ tratado térmicamente a 700 °C por 1 h.

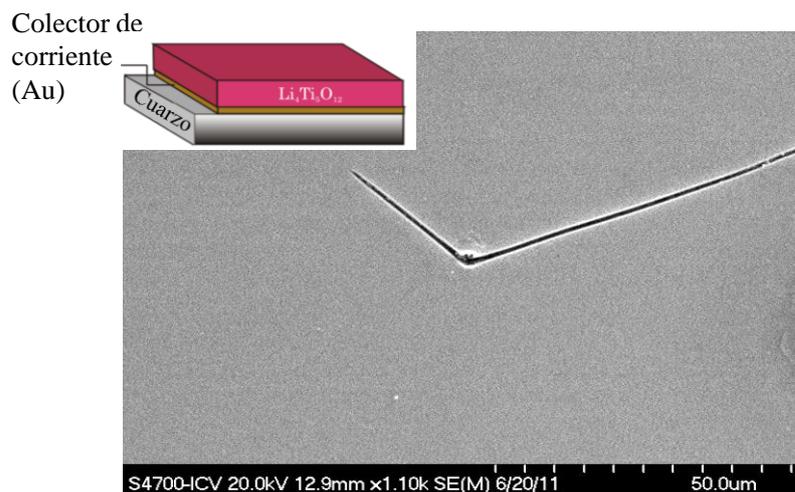


Figura 4.20. Micrografía de un recubrimiento (monocapa) de 119 nm de LTO (composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$) tratado térmicamente a 700 °C por 1h.

En la imagen se puede apreciar una superficie homogénea con una topografía regular, lo que parece indicar que no existen poros a nivel nanométrico, pudiéndose clasificar como un LTO denso.

Se muestra un defecto aislado que aparece a partir de un precipitado con objeto de enfocar la imagen. La superficie es tan homogénea que sin este defecto no hay contraste suficiente.

El estudio de estos materiales por MEB se completó mediante la observación de un corte transversal **a)** recubrimientos de LTO sobre sustratos de **(b)** procedimiento que permite medir el espesor de estos recubrimientos. La Figura 4.21 muestra una micrografía del corte transversal de un recubrimiento (4 capas) de LTO de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$, tratado térmicamente a 700 °C por 4 h.

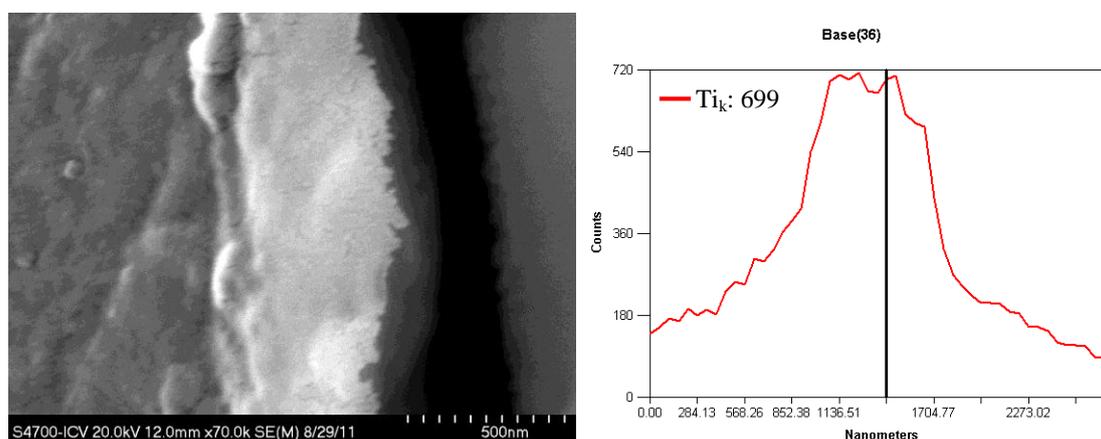


Figura 4.21. (a) Micrografía MEB de la sección trasversal de un recubrimiento preparado a partir del sol de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$, tratado a 700 °C por 4h, (b) Análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) para el Ti realizado a lo largo de una línea desde el lado izquierdo (sustrato de cuarzo) a la zona de la derecha (resina).

La imagen muestra un recubrimiento homogéneo con una buena unión al sustrato, a pesar del proceso de pulido al que se somete a la muestra antes de su análisis. El espesor del recubrimiento (4 capas) está comprendido entre 350 y 400 nm, el cual concuerda con los resultados previos obtenidos por elipsometría. Este valor pudo ser confirmado también mediante el análisis de EDX, la Figura 4.21b muestra los resultados EDX para el Ti de una línea trazada desde la izquierda (sustrato de cuarzo) hasta el área de la derecha (resina usada en la preparación de la muestra para la observación microscópica). La gráfica muestra claramente la presencia de la película de titanato de

litio así como su espesor el cual es cercano al valor obtenido por elipsometría y a la medida directa de la micrografía (imagen SEM).

Resultados similares se obtuvieron variando la temperatura de sinterización de los recubrimientos de LTO de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$. La Figura 4.22 muestra una micrografía de la sección transversal de una monocapa de LTO depositada sobre un sustrato de cuarzo y tratada térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h. Se puede apreciar que el recubrimiento es denso, homogéneo y con una buena unión entre el sustrato y el recubrimiento. El espesor del recubrimiento es de unos 100 nm medido directamente de la micrografía (MEB), lo cual concuerda con las medidas realizadas mediante elipsometría.

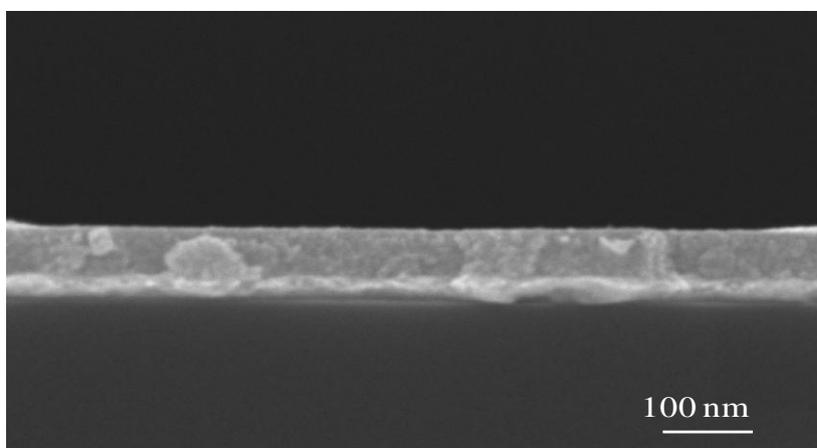


Figura 4.22. Micrografía MEB de la sección transversal de un recubrimiento de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$ tratado térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.

3.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 4.23 muestra una imagen TEM del material en polvo que se obtiene al raspar la superficie de un recubrimiento de LTO preparado a partir de la composición del sol $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$ y tratado térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

En la imagen se pueden apreciar partículas cristalinas de un tamaño muy pequeño (30~100 nm) y de gran homogeneidad, aunque en la imagen se aprecian en forma de agregados conformando de este modo aglomerados superficiales. En la esquina superior derecha aparece la FFT (Transformada Rápida de Fourier) que indica la naturaleza cristalina del recubrimiento.

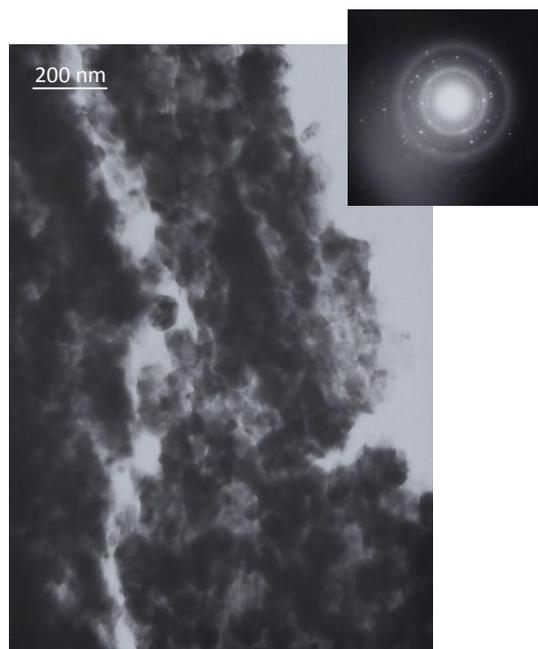


Figura 4.23. Imagen MET de polvo obtenido a partir de la ralladura de un recubrimiento de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$ LTO y tratado térmicamente a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4h. En la esquina superior derecha aparece la imagen FFT correspondiente a la transformada de Fourier.

3.3. Análisis estructural

3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de rayos X es fundamental para determinar la estructura cristalina de los recubrimientos y poder al mismo tiempo conocer la presencia de impurezas o de fases secundarias. La Figura 4.24 muestra los difractogramas de rayos X de los recubrimientos de LTO depositados sobre sustratos de silicio y tratados térmicamente a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, correspondientes a las tres composiciones molares ($\text{Li/Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$) y medidos con un haz a bajo ángulo de incidencia (*grazing mode*). La figura incluye una ampliación en el intervalo 2θ de $43\text{-}44^{\circ}$ para el recubrimiento LTO de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$. Los difractogramas de los recubrimientos resultantes tanto de la composición estequiométrica ($\text{Li/Ti} = 4/5$) como de la composición enriquecida ligeramente con litio ($\text{Li/Ti} = 5/5$), muestran una mezcla de dos fases: por un lado la espinela cubica centrada en caras $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ficha cristalográfica JCPDS # 49-0207) y por otro lado el rutilo TiO_2 (ficha cristalográfica JCPDS # 21-1276). En estos casos la composición usada no es suficiente para obtener una elevada pureza en el LTO. El difractograma del recubrimiento de LTO sintetizado usando un exceso de litio en su

composición ($\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$) presenta alta pureza de la fase espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS # 49-0207) y una fase residual de rutilo TiO_2 (JCPDS # 21-1276) sin necesidad de usar temperaturas superiores a los $700\text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con la ampliación del difractograma del recubrimiento de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$, también existe una impureza que corresponde a una segunda fase concordante con Li_2TiO_3 . El parámetro de celda a es de $8,354$, $8,356$ y $8,360\text{ \AA}$ para las composiciones $\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$ respectivamente, valores que concuerdan con el valor teórico publicado para la celda unidad que se encuentra en torno a $8,358\text{ \AA}$. Este resultado confirma que la fase pura de la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se ha sintetizado exitosamente [108]. En conclusión, el uso de un exceso de litio en la composición de los soles permite obtener la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con una elevada pureza usando bajas temperaturas de sinterización. El exceso de litio es necesario para compensar la pérdida parcial de este elemento durante la síntesis y procesamiento de los recubrimientos, en concordancia con otros autores.

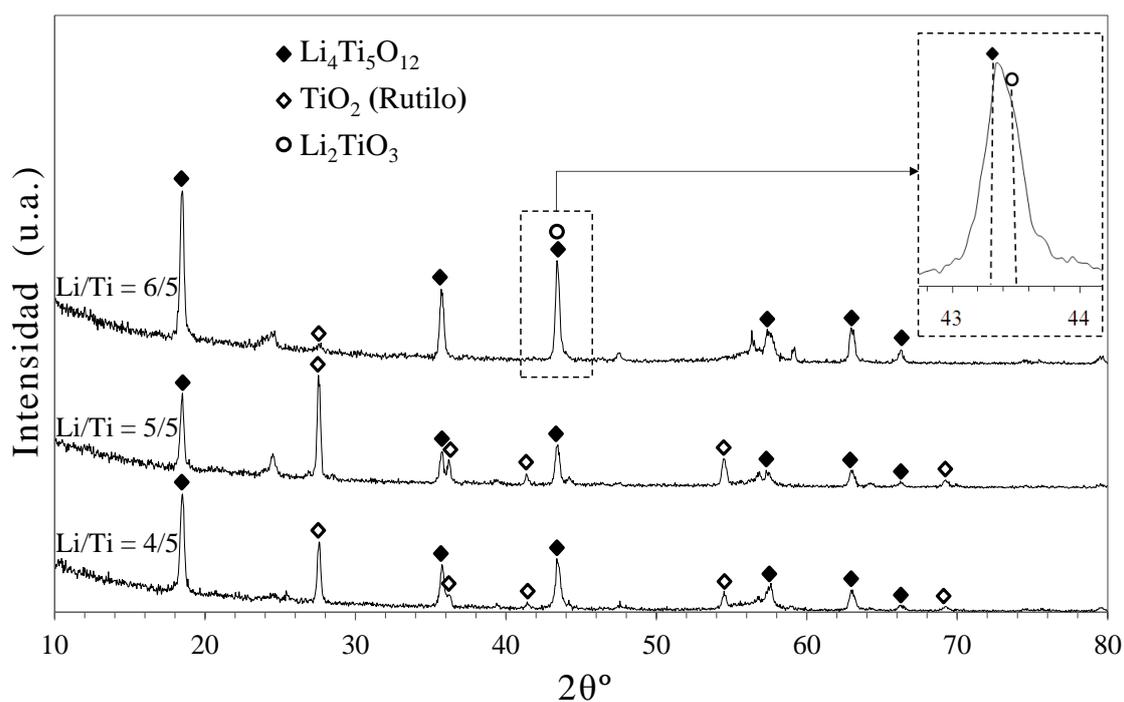


Figura 4.24. Difracción de rayos X (DRX) a bajo ángulo de los recubrimientos depositados sobre silicio en las composiciones $\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$ tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h, incluye una vista ampliada del espectro en el intervalo 2θ de $43\text{--}44^\circ$ para la composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$.

Posteriormente se llevó a cabo el análisis de rayos X para las muestras de LTO preparadas a partir de la composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$ (exceso de Li), sinterizadas a varias temperaturas y tiempos, con la finalidad de optimizar dichos parámetros. La Figura 4.25

muestra las medidas de difracción de rayos X a ángulo rasante para las muestras de LTO tratadas térmicamente a 500, 600 y 700 °C por 1h y 4 h. En todos los tratamientos térmicos estudiados, se obtiene la fase cúbica centrada en caras de la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS # 49-0207); sin embargo, los picos muestran una mayor intensidad con el aumento de la temperatura, mientras que a 500 °C los materiales exhiben una baja cristalización, y sólo los recubrimientos tratados térmicamente a 700 °C durante 1 h y 4 h, exhiben una segunda fase minoritaria atribuida al rutilo TiO_2 (JCPDS # 21-1276).

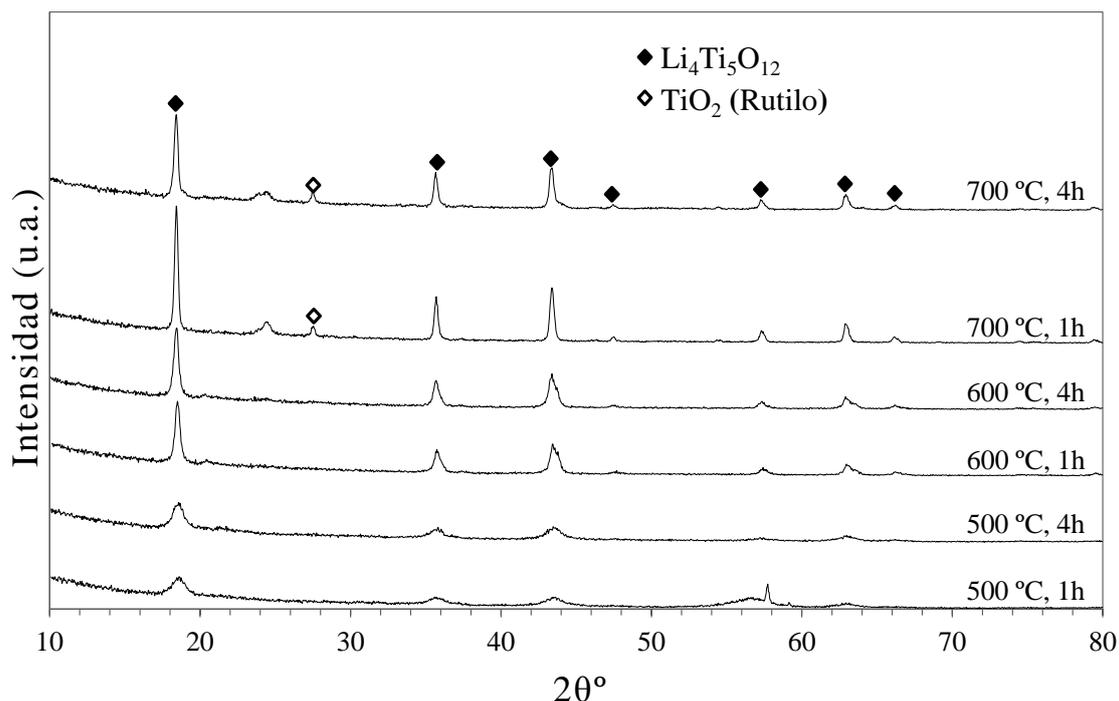


Figura 4.25. Difracción de rayos X (DRX) a bajo ángulo (*grazing mode*) de los recubrimientos depositados sobre cuarzo en la composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$, tratados térmicamente a 500, 600 y 700 °C por 1 h y 4h.

3.3.2. Espectroscopía Raman

La Figura 4.26a muestra los espectros Raman de los recubrimientos (cuatro capas) preparados con diferente composición ($\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$) tratados térmicamente a 700 °C por 4h y el espectro del rutilo (TiO_2) para su comparación [109]. Las tres muestras presentan las señales características de la fase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [110], aunque la muestra de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$ presenta claramente el mayor contenido de rutilo, en base a la presencia de la señal localizada cerca de 600 cm^{-1} . Se realizó del mismo modo un perfil de profundidad Raman a varios niveles del recubrimiento (no mostrado)

con pasos de 50 nm para las tres muestras estudiadas. Los resultados indican que los recubrimientos conservan la composición a lo largo de todo el espesor (cuatro capas) en todas las muestras estudiadas.

Finalmente, para conocer la homogeneidad de los recubrimientos, se ha realizado un mapeo superficial mediante espectroscopía Raman. Se ha medido el espectro Raman correspondiente a un área de $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ del recubrimiento de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 5/5$ y se ha comparado con la imagen obtenida mediante Microscopía Óptica Confocal. La Figura 4.26b muestra el espectro Raman (arriba) y la imagen obtenida mediante microscopía óptica confocal (abajo). Las imágenes permiten observar la homogeneidad del recubrimiento. Es posible identificar dos zonas en la micrografía óptica y asociarlas a dos fases cristalinas mediante el espectro Raman: la fase de TiO_2 (zonas oscuras) y a la fase de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (área coloreada en rojo). Las flechas señalan la fase de TiO_2 en la micrografía óptica y en la imagen del espectro Raman. Estos resultados coinciden con los análisis previos (DRX) de los recubrimientos, donde la fase mayoritaria en todos los casos es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mientras que el rutilo TiO_2 se presenta como una segunda fase en las composiciones con baja carga de litio ($\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$ y $5/5$) y como una impureza en la composición con exceso de litio ($\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$).

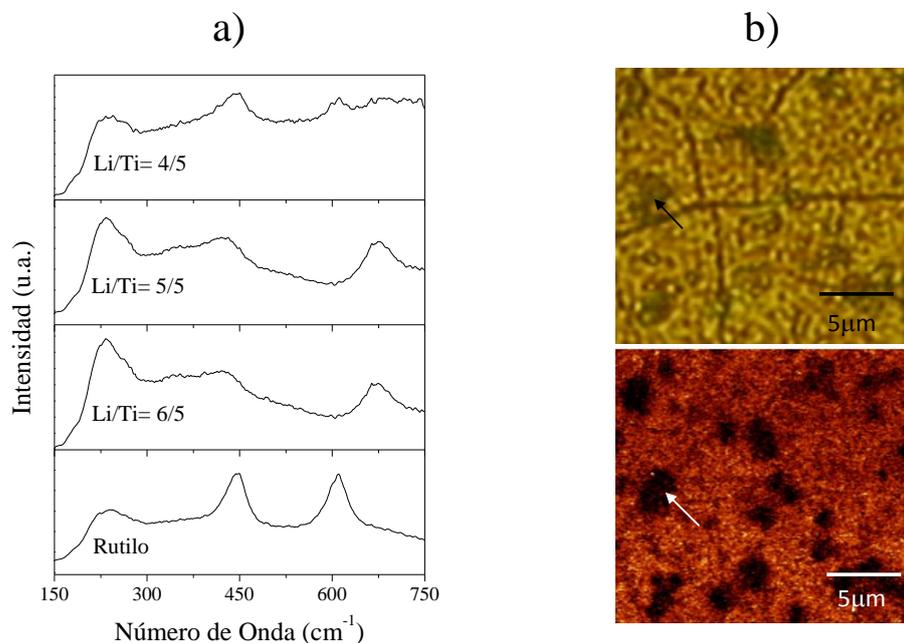


Figura 4.26. (a) Espectro Raman de los recubrimientos de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$, tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h ; se incluye el espectro Raman del TiO_2 para su comparación, (b) Imágenes producidas mediante Espectroscopia Raman (superior) y Microscopía Óptica Confocal (inferior) de la muestra $\text{Li}/\text{Ti} = 5/5$.

3.3.3. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)

El análisis XPS permite evaluar la homogeneidad de los recubrimientos (perfil de profundidad) mediante el estudio de la distribución de los elementos. La Figura 4.27 muestra el perfil de profundidad composicional de un recubrimiento de LTO depositado sobre cuarzo y tratado térmicamente a 600 °C por 1h. La gráfica muestra una distribución homogénea de Si, O, Ti y Li, lo que implica que el procedimiento experimental (síntesis de los soles, procesamiento y tratamientos térmico de los recubrimientos) se ha llevado a cabo de forma adecuada. Se puede observar un incremento en el contenido de litio acompañado de una reducción en la concentración de titanio en la superficie del recubrimiento. Este comportamiento está relacionado con la difusión de los iones litio desde el interior del material hacia la superficie, y es más acusado en este recubrimiento debido al exceso de litio usado en la preparación del sol.

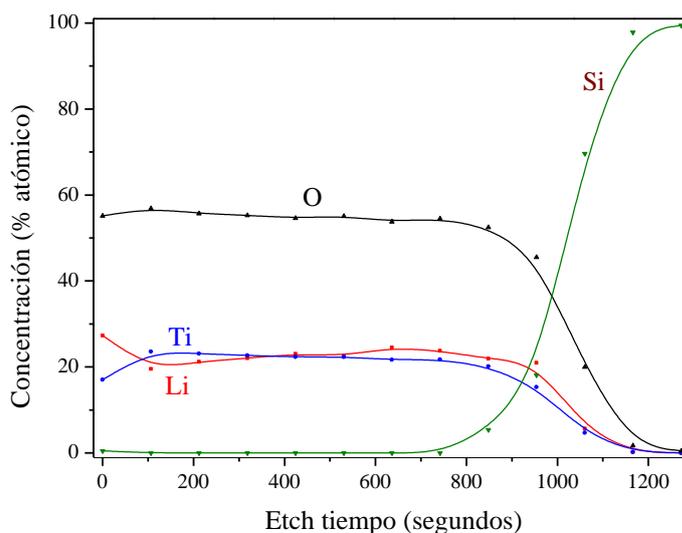


Figura 4.27. Perfil de profundidad XPS del recubrimiento de LTO depositado sobre cuarzo de composición Li/Ti = 6/5 tratado térmicamente a 600°C por 1 h.

Se ha analizado mediante XPS lo que sucede con la superficie del recubrimiento de LTO depositado sobre Au/Cuarzo cuando se somete a ciclos de carga y descarga frente a un electrodo de litio (Li^0). La Figura 4.28 permite estudiar las modificaciones que sufren los orbitales atómicos Ti(2p), Li(1s) y O(1s) de una muestra de LTO (composición Li/Ti = 6/5) tratada térmicamente a 700°C por 4 h, midiendo el material original (sin someterlo a ninguna prueba), en el estado de carga y en el estado de

descarga. También se muestran los orbitales atómicos del $\text{C}(1s)$ y del $\text{F}(1s)$ correspondientes al electrolito líquido empleado para llevar a cabo las pruebas de carga/descarga (1 M LiPF_6 , EC/DMC 1:1 v/v) y al carbono residual derivado de la sinterización de los recubrimientos sol-gel. Las curvas correspondientes a los orbitales $\text{Ti}(2p)$ son similares en el material original y en la muestra cargada, mientras que difieren considerablemente de la muestra descargada. Este comportamiento es consistente con el hecho de que la muestra original se encuentra inicialmente cargada ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

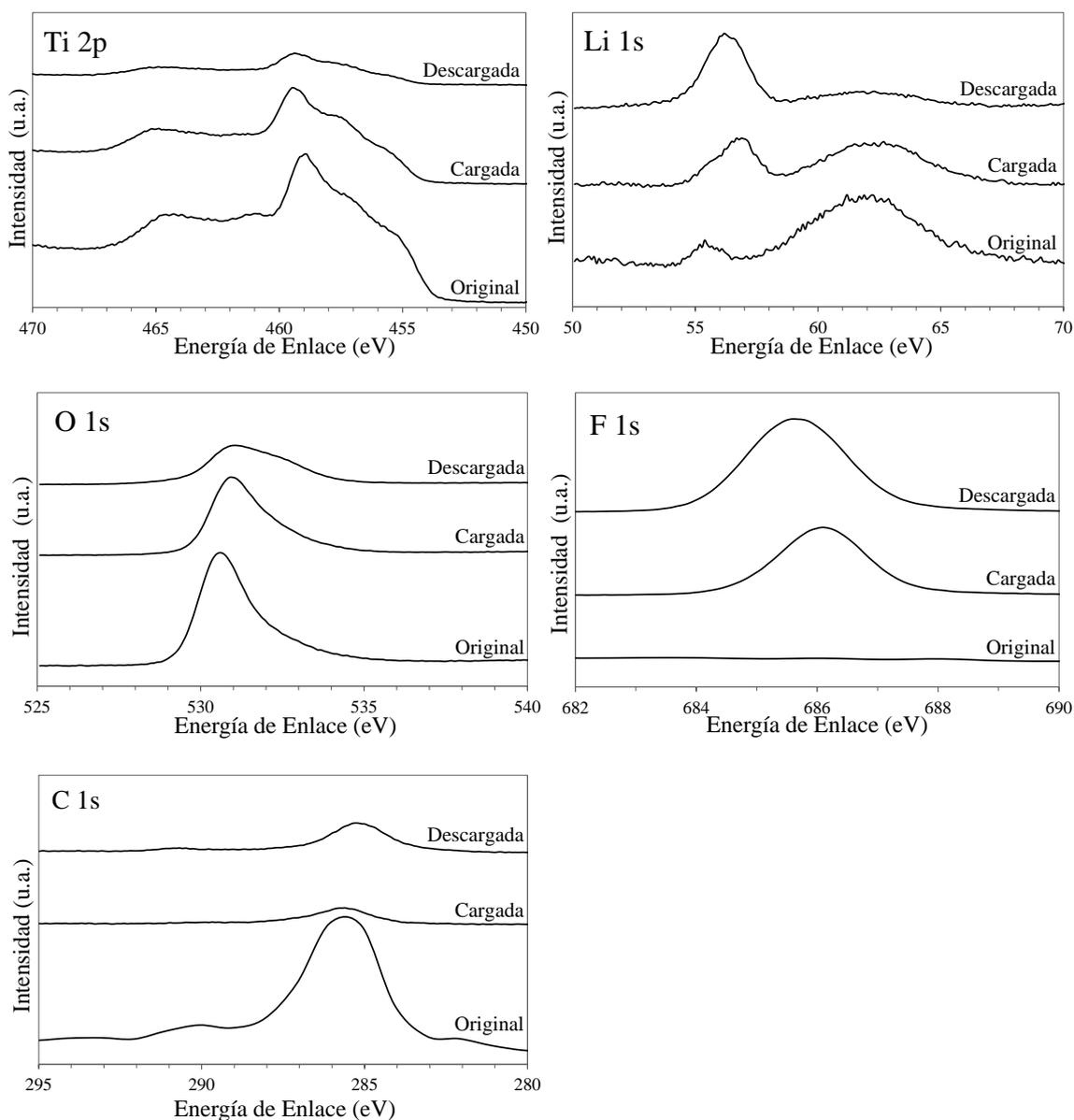


Figura 4.28. Análisis superficial XPS de los orbitales $\text{Ti}(2p)$, $\text{Li}(1s)$, $\text{O}(1s)$, $\text{F}(1s)$ and $\text{C}(1s)$ de los recubrimientos de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$, tratado térmicamente a 700°C por 4 h. Tras su preparación (fresca), cargado y descargado.

En estas curvas se pueden observar dos picos principales, la señal de $Ti(2p_{3/2})$ centrada en 459,4 eV y la señal de $Ti(2p_{1/2})$ ubicada alrededor de 464,8 eV cercana a la señal que se observa para el TiO_2 . Lo anterior parece indicar que el estado de oxidación de los cationes de Ti es principalmente Ti(IV). Adicionalmente, la presencia de la señal centrada alrededor de los 457,5 eV puede estar relacionada con el estado de oxidación de Ti(III). Aunque el análisis de esta muestra es solo a nivel superficial, se puede inferir una baja relación de los cationes Ti^{4+}/Ti^{3+} en la muestra descargada, lo que coincide con la inserción de los iones litio en la espinela ($Li_xTi_5O_{12}$) [50, 111]. Las señales de los orbitales $Li(1s)$, $O(1s)$, $C(1s)$ y $F(1s)$ indican la presencia de LiF y Li_2CO_3 en la zona exterior del recubrimiento de LTO [21, 112]. Se puede deducir a partir de las curvas que la cantidad de F es mayor en la muestra en el estado de descarga que en la muestra cargada, mientras que no está presente en la muestra original dado que ésta no entró en contacto con el electrolito líquido. Como se puede observar en las curvas de los orbitales $O(1s)$ y $C(1s)$, hay mayor cantidad de carbonato de litio (Li_2CO_3) en la muestra fresca, el cual pudo generarse durante la calcinación de los recubrimientos como subproducto, debido a la atmósfera oxidante en la que se llevan a cabo los tratamientos térmicos (aire).

3.3.4. Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS)

El análisis de las muestras mediante RBS nos permite conocer la distribución superficial de los elementos que componen el LTO, teniendo en cuenta que las pruebas electroquímicas de carga/descarga están íntimamente relacionadas con los fenómenos de transporte que ocurren en la interfase electrolito líquido/electrodo LTO.

La Figura 4.29 muestra el espectro RBS y la simulación correspondiente (espectros de cada elemento y espectro total) de un recubrimiento de LTO (original) de composición $Li/Ti = 6/5$, depositado sobre un sustrato de Au/Cuarzo y tratado térmicamente a 700 °C por 4 h. Del mismo modo, se muestran los espectros RBS y las simulaciones (elemental y total) de recubrimientos preparadas bajo las mismas condiciones a los cuales se les ha sometido a ciclos de carga y descarga. En la figura, la línea negra sólida corresponde a la simulación completa, mientras de que las líneas de color corresponden a las simulaciones parciales de cada elemento. Para llevar a cabo el estudio, se consideró en la simulación una capa simple de LTO sobre una capa de Au sobre cuarzo en las tres muestras. Adicionalmente, para precisar los ajustes de los

espectros totales de RBS, es necesario incorporar en la superficie de las muestras una nueva capa (exterior) de unos $\sim 300 \times 10^{15}$ átomos/cm² correspondiente al enriquecimiento de litio en la superficie, en concordancia con los resultados previos del perfil de profundidad mediante XPS.

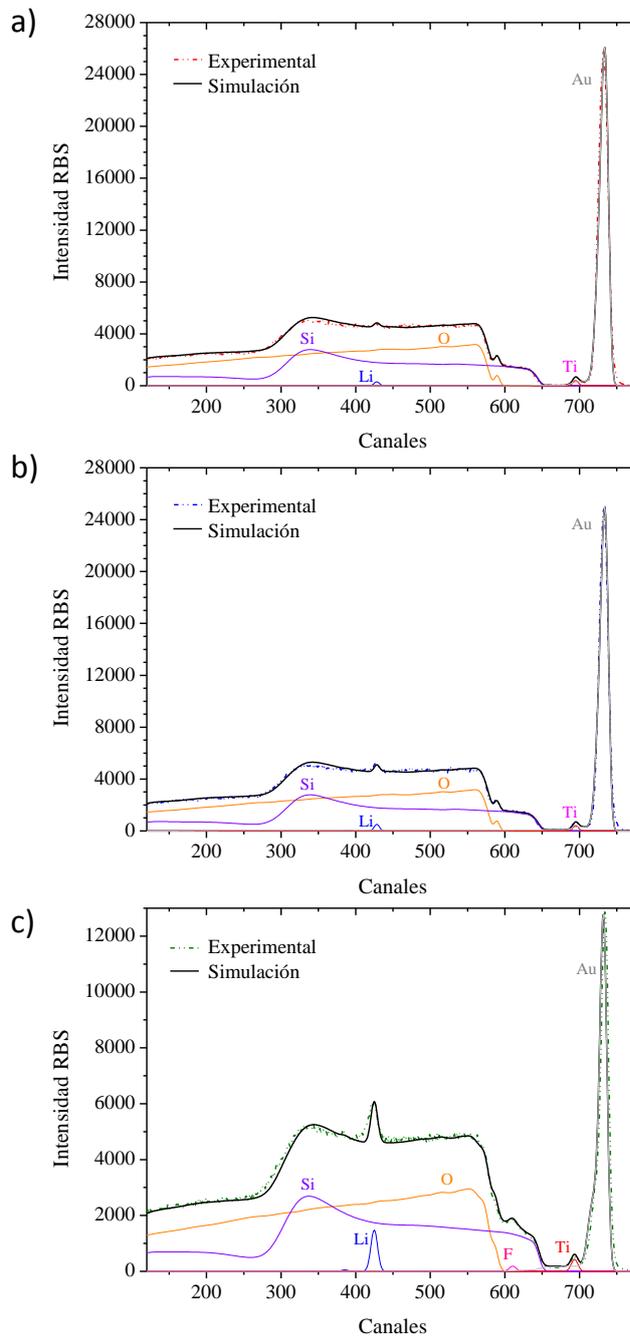


Figura 4.29. Espectro RBS y simulación de los recubrimientos de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$, tratados térmicamente a 700°C por 4 h. a) original, b) cargado tras 12 ciclos de operación y c) descargado tras 18 ciclos de operación.

La película exterior incorporada, está compuesta principalmente por Li y O con una pequeña cantidad de Ti en las muestras original y cargada. Por su parte, la muestra en el estado de descarga, presenta, además de estos elementos, una cantidad considerable de F debido a la difusión del electrolito líquido (1 M LiPF₆, EC/DMC 1:1 v/v) durante la caracterización electroquímica. La segunda y principal capa correspondiente al LTO tiene una composición cercana a Li₄Ti₅O₁₂ en el caso de las muestras original y cargada. La muestra en el estado de descarga presenta un exceso de litio, como puede deducirse a partir de la figura, por la presencia de una señal más intensa localizada a 425 (eje x), lo que indica que la composición se aproxima a la teórica (Li₇Ti₅O₁₂). De nuevo, la segunda capa de la muestra en estado de descarga muestra una cantidad significativa de F que puede ser explicada en términos de la porosidad residual en el recubrimiento y a un efecto de arrastre producido por los iones litio durante la inserción en la estructura.

3.3.5. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (ToF-SIMS)

La técnica ToF-SIMS nos permite conocer la distribución de los principales iones que componen los recubrimientos de LTO. La Figura 4.30 muestra el perfil de profundidad ToF-SIMS de un recubrimiento (composición Li/Ti = 6/5) depositado sobre cuarzo y tratado térmicamente a 600 °C por 1 h.

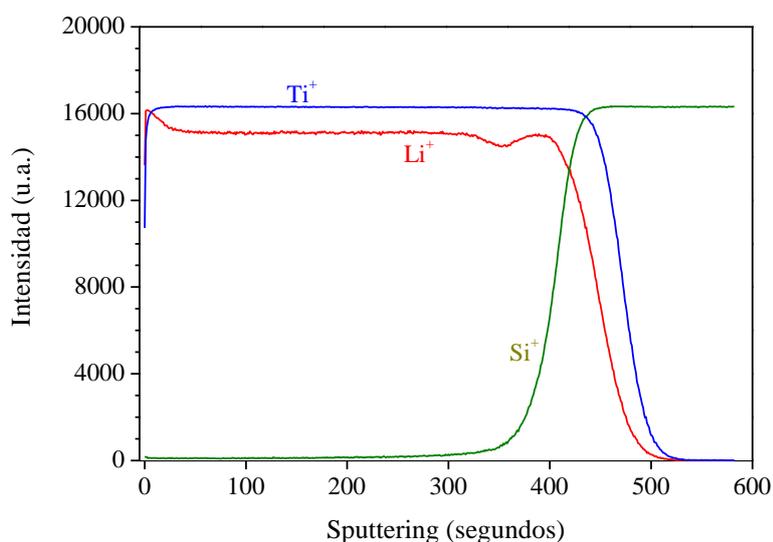


Figura 4.30. Perfil de profundidad ToF-SIMS del recubrimiento depositado sobre cuarzo, composición Li/Ti = 6/5 tratado térmicamente a 600 °C por 1 h.

El perfil composicional muestra una distribución homogénea de los elementos en el recubrimiento con la profundidad, permitiendo observar la interfase LTO/Cuarzo. Al igual que en el análisis de XPS, puede apreciarse en la superficie de la muestra un aumento en la concentración de Li y una disminución en la concentración de Ti. Este comportamiento, como se expresó previamente, está relacionado con el exceso de litio presente en la preparación del material ($\text{Li/Ti} = 6/5$) y con la difusión de los iones litio hacia la superficie.

La técnica permitió conocer la distribución de algunos de los iones involucrados en las reacciones de carga/descarga, mediante el estudio de los perfiles de profundidad de las muestras de LTO depositadas sobre sustratos de Au/cuarzo en los estados de carga y descarga. La Figura 4.31 muestra los perfiles ToF-SIMS de las muestras cargada y descargada de LTO ($\text{Li/Ti} = 6/5$) depositadas sobre Au/cuarzo y tratadas térmicamente a 700°C por 4 h.

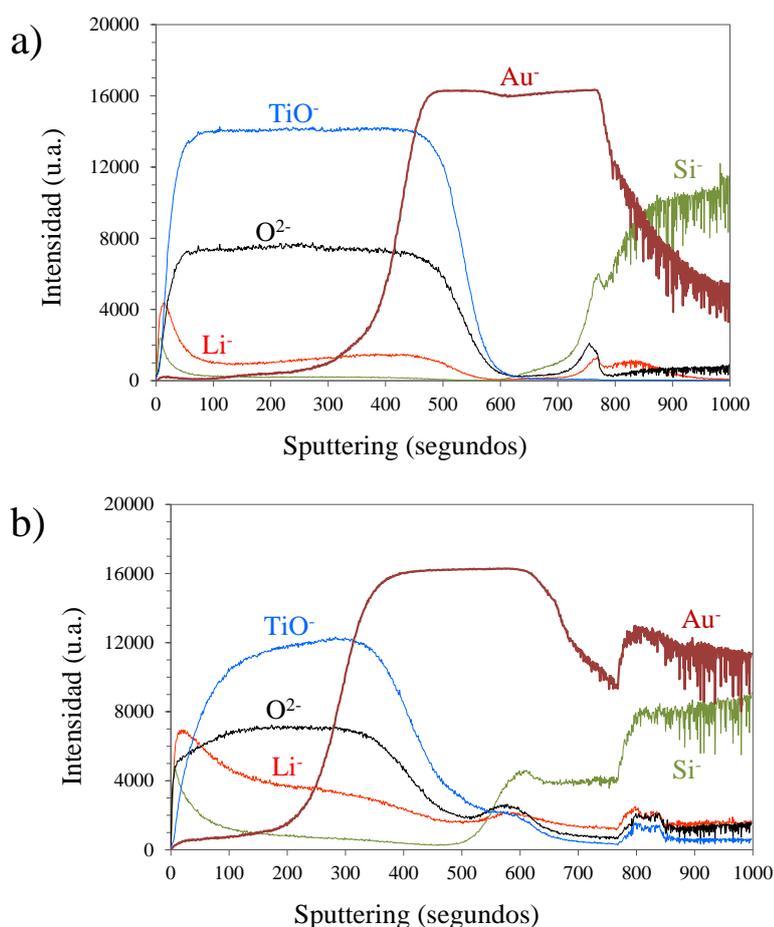


Figura 4.31. Perfil de profundidad ToF-SIMS de los recubrimientos $\text{Li/Ti} = 6/5$, tratados a 700°C por 4 h. a) cargado tras 12 ciclos y b) descargado tras 18 ciclos de operación.

Nuevamente se detecta la presencia de una capa superficial externa con altas concentraciones de Li y O, observadas también en los perfiles de profundidad XPS y ToF-SIMS de la muestra original. De igual forma, se observa en ambas gráficas una distribución homogénea de los elementos con pequeñas variaciones debidas a los procesos de carga/descarga. Un análisis simple de las gráficas, permite determinar la composición de las interfases entre las capas LTO/Au y entre las capas de Au/Cuarzo por intersección de las líneas correspondientes. Es posible evidenciar en la muestra descargada una mayor cantidad de litio, lo cual ha sido también deducido previamente a partir del análisis del perfil composicional mediante RBS. También es posible detectar la presencia de una capa externa compuesta por una alta concentración de Li y una baja concentración de Ti, confirmando los resultados previos obtenidos mediante XPS y ToF-SIMS.

3.4. Análisis de las propiedades eléctricas

Tras la caracterización estructural de los recubrimientos de LTO, se procedió a medir las propiedades eléctricas de los mismos para demostrar su potencial aplicación como ánodo en microbaterías de ión-litio.

3.4.1. Ciclo voltametría (CV)

El funcionamiento electroquímico de la inserción/extracción de iones Li^+ en los recubrimientos de LTO se caracterizó mediante voltametría cíclica (CV) dentro de una ventana de potencial de 1,0 – 2,0 V (vs. Li^+/Li). La voltametría cíclica es una técnica potencioestática, de modo que para su realización se impone un potencial de barrido a una $dE/dt = 3\text{mVmin}^{-1}$, y se observa la evolución del sistema en términos de intensidad de corriente. La Figura 4.32 muestra un los tres primeros ciclos de una CV correspondiente al recubrimiento LTO (composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$) tratado térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

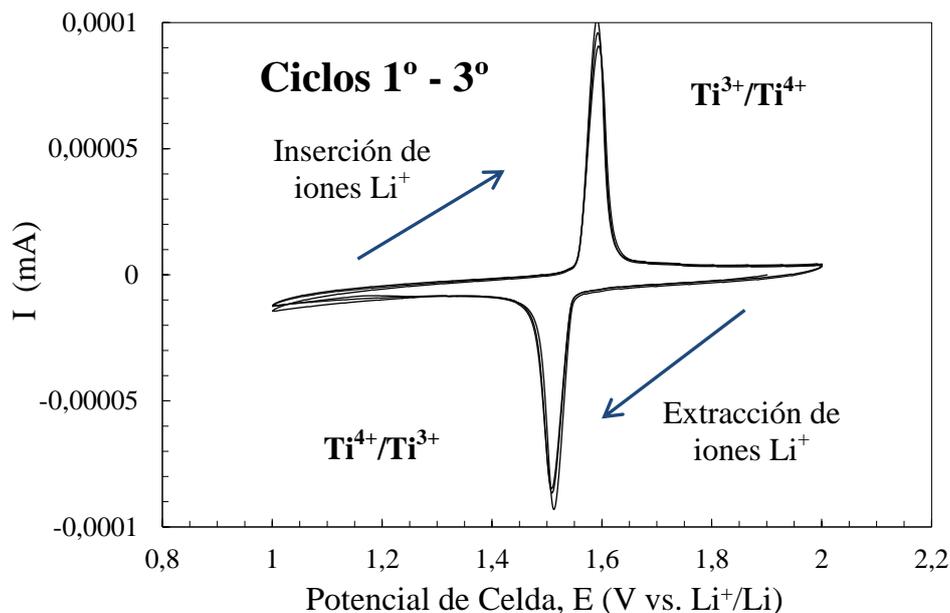
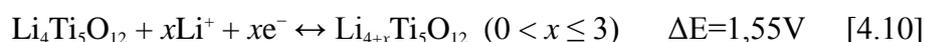


Figura 4.32. Voltametría cíclica (VC) medida a una velocidad de $dE/dt = 3 \text{ mV min}^{-1}$ del recubrimiento de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$ tratado térmicamente a 600°C por 4 h.

Como se puede apreciar, las curvas de potencial – intensidad exhiben claramente un par redox en el que se detectan picos únicos en las ramas anódica y catódica, La ausencia de picos adicionales implica que no ocurren otros procesos electroquímicos paralelamente (p. ej. reacciones de descomposición). Estos picos son agudos y estrechos debido a la baja velocidad de barrido (dE/dt); además no se aprecian cambios significativos en la forma de las curvas midiendo varios ciclos, lo que demuestra que el proceso es altamente reversible. A una velocidad de 3 mV min^{-1} , los picos de reducción – oxidación de Li^+ aparecen en torno a 1,5/1,6 V (vs. Li^+/Li) y son característicos de las reacciones de inserción/extracción de iones litio en la fase espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [113]. La diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción refleja el grado de polarización del electrodo, y siendo el valor atribuido a la muestra estudiada de tan solo 0,1 V (vs. Li^+/Li), la polarización en el recubrimiento es pequeña [65]. Lo anterior puede atribuirse a lo siguiente: *i*) el tamaño de partícula (orden nanométrico) implica caminos de difusión de iones Li^+ más cortos en el interior del LTO y por tanto, un proceso más rápido de difusión; *ii*) un área superficial amplia (materiales nanocompuestos) provee al sistema de un área de contacto electrodo/electrolito elevada, lo que da como resultado una baja resistencia a la reacción electroquímica durante un proceso rápido de carga/descarga.

3.4.2. Capacidad volumétrica

Para completar la caracterización electroquímica de los recubrimientos de LTO, se llevaron a cabo pruebas de carga/descarga que permiten conocer la capacidad específica del material y el número de ciclos. La caracterización del recubrimiento $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en este ensayo se realiza enfrentándolo al Li metálico como electrodo de referencia. Como el litio metálico presenta un potencial de reducción inferior al del LTO, es el primero el que se comporta como ánodo. De este modo, en el proceso de descarga se está produciendo la inserción de hasta tres iones de litio en la estructura, como se indica en la ecuación 4.1: ($\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $4 < x < 7$)



Mientras que durante la carga los iones Li^+ migran por el electrolito y se adhieren al Li metálico (ánodo).

La Figura 4.33 muestra los perfiles del segundo ciclo de carga-descarga medidos a $17 \mu\text{A cm}^{-2}$ de los recubrimientos de LTO preparados con las tres composiciones (Li/Ti = 4/5, 5/5 y 6/5) y tratados térmicamente a 700°C por 4h. Las curvas de carga-descarga obtenidas para la composición Li/Ti = 6/5 muestran una etapa más llana con un potencial medio en torno a 1,55 V (vs. Li^+/Li), correspondiente con el potencial reversible para la migración de iones Li^+ en la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, atribuido al fenómeno de intercalación en dos fases $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Normalmente los autores calculan la capacidad específica de los materiales en relación a su masa, de forma que el valor teórico del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ denso es de 175mAh g^{-1} . En el caso de los recubrimientos, es muy difícil determinar la masa de la capa, por lo que la capacidad se expresa en términos del volumen mAh cm^{-3} . Como se puede observar en la gráfica, el recubrimiento de composición Li/Ti = 6/5 exhibe una mayor capacidad de carga y descarga comparada con las demás composiciones. Este comportamiento se debe a que la cinética de difusión de los iones litio es más lenta en las muestras con altos contenidos de impurezas, rutilo (TiO_2) en este caso. No obstante, los valores de capacidad volumétrica de descarga en todas las composiciones son cercanos al valor teórico 610mAh cm^{-3} , lo que es destacable teniendo en cuenta los bajos espesores de estos electrodos [1].

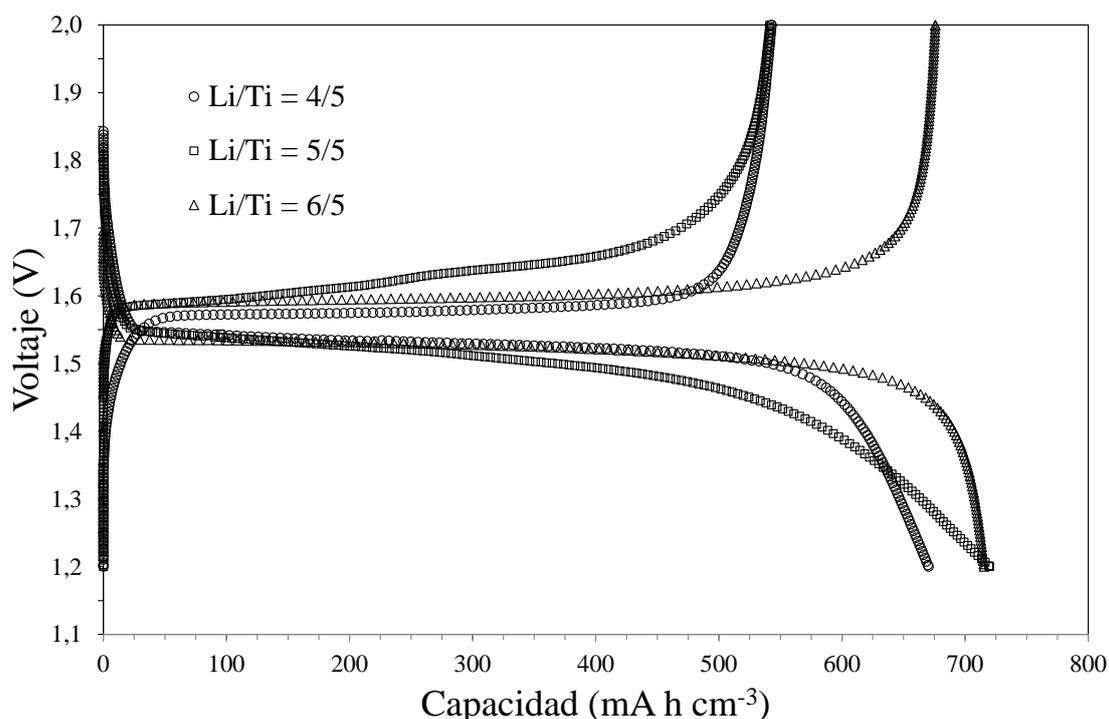


Figura 4.33. Perfil del segundo ciclo de carga-descarga ciclado a $17 \mu\text{A cm}^{-2}$ de los recubrimientos de composición $\text{Li/Ti} = 4/5, 5/5$ y $6/5$, tratados a $700^\circ\text{C} \times 4\text{h}$.

Debido a que estos materiales aplicados en baterías de ión litio deben cumplir con ciertas exigencias en cuanto a comportamiento electroquímico, se midió la capacidad de carga-descarga de la muestra de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$ tratada térmicamente a 700°C por 4 h, a dos intensidades de corriente distintas ($16 \mu\text{A cm}^{-2}$ y $32 \mu\text{A cm}^{-2}$). La Figura 4.34 muestra los perfiles del segundo ciclo de carga-descarga de dicho recubrimiento, medidos a dos intensidades de corriente. Se observa que al aplicar una densidad de corriente de $32 \mu\text{A}$, la capacidad de descarga se reduce y el potencial eléctrico en la zona llana decae más rápidamente. No obstante los valores continúan siendo similares al valor teórico para el LTO. La diferencia de potencial en la región llana de la muestra medida a una intensidad de $32 \mu\text{A}$ es aproximadamente $0,14 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li), mientras que en la muestra medida a $16 \mu\text{A}$ es de sólo $0,10 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li). Por lo tanto, una mayor intensidad de corriente hace que la muestra se polarice más debido a que la cinética es mucho más rápida y el sistema no logra compensar dichos cambios.

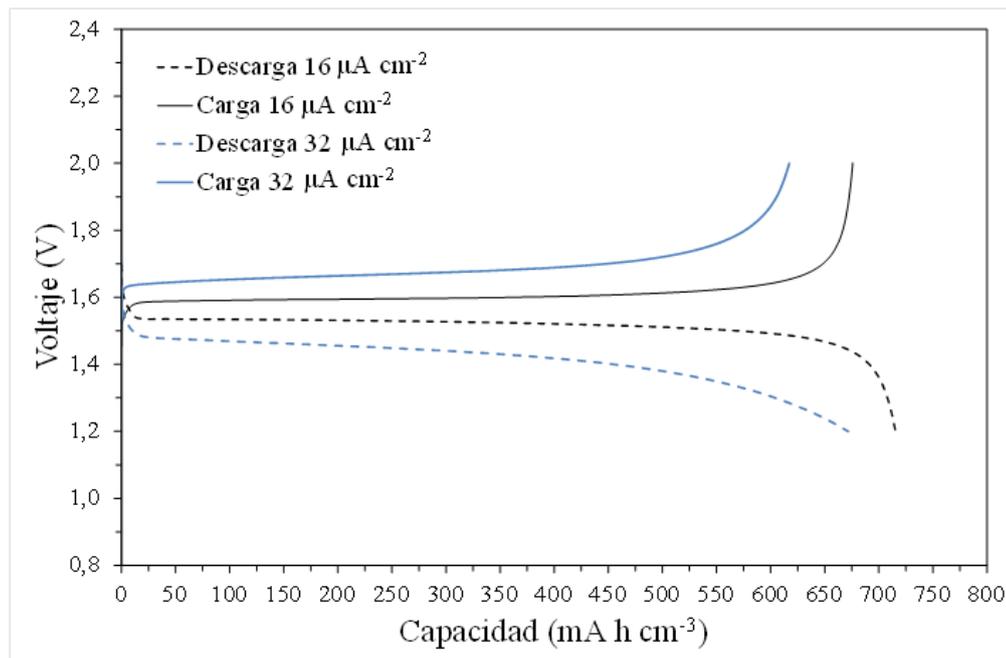


Figura 4.34. Perfil del segundo ciclo de carga-descarga ciclado a $16 \mu\text{A cm}^{-2}$ y $32 \mu\text{A cm}^{-2}$ del recubrimiento de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$, tratado a 700°C x 4h.

Para comparar la efectividad de los tratamientos térmicos realizados sobre el recubrimiento, se estudiaron las curvas de carga-descarga para varias temperaturas. La Figura 4.35 muestra los perfiles de carga-descarga correspondientes a los primeros 10 ciclos de los recubrimientos de LTO de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$ tratados térmicamente a 600°C y 700°C por 4h.

La intensidad de corriente empleada en este caso es de $50 \mu\text{A cm}^{-2}$. La celda fue inicialmente descargada hasta 1,0 V (vs. Li^+/Li) y luego se aplicaron los ciclos de carga-descarga entre 2,0 y 1,0 V (vs. Li^+/Li).

En el proceso de carga-descarga de la muestra tratada a 600°C , se observa una zona llana típica alrededor de 1,55 V (vs. Li^+/Li), la cual concuerda con los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica. En la muestra tratada a 700°C , se muestra un valor de potencial de celda ligeramente menor, en torno a 1,50 V (vs. Li^+/Li), debido a la presencia de impurezas de rutilo. Como se puede observar, el primer ciclo de carga-descarga en ambas muestras (tratadas térmicamente a 600 y 700°C), presenta una capacidad irreversible elevada. La razón de dicha capacidad irreversible no está muy clara, pero puede estar relacionada con el crecimiento de una capa superficial sobre el recubrimiento [111].

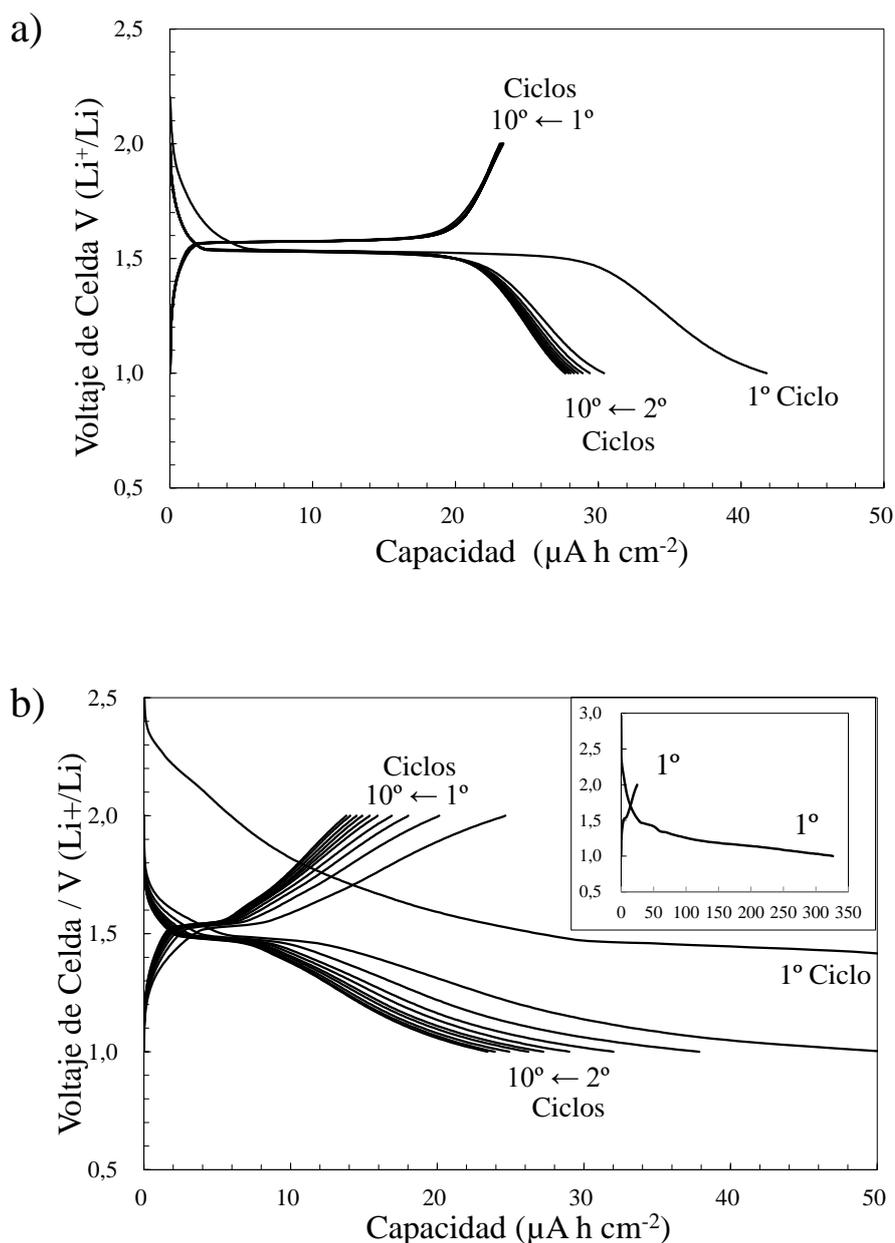


Figura 4.35. Curvas de carga-descarga medidas a $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ de los recubrimientos de composición $\text{Li/Ti} = 6/5$, tratados térmicamente a a) 600°C por 4 h y b) 700°C por 4 h.

En el recubrimiento tratado térmicamente a 600°C por 4 h, la muestra exhibe un buen comportamiento en el ciclado entre el 2° y 10° ciclo. En contraste, el recubrimiento tratado térmicamente a 700°C por 4 h, muestra una pérdida en la capacidad de descarga durante el ciclado. La capacidad de descarga de la muestra tratada a 600°C por 4 h, es mayor que la capacidad de muestra tratada a 700°C por 4 h. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, la muestra tratada a 700°C por 4 h tiene una cantidad significativa segunda fase rutilo (TiO_2). Del mismo modo, la muestra tratada a

600 °C por 4 h, exhibe una elevada capacidad específica y buena reversibilidad, debido a una elevada cristalinidad de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y alta pureza encontrada en el recubrimiento.

Queda demostrado de este modo que este material puede funcionar como electrodo siendo capaz de insertar y desinsertar iones litio de manera eficaz y que no se produce ningún otro proceso electroquímico paralelamente.

3.4.3. Ensayos de carga/descarga: ciclabilidad

Finalmente se han hecho pruebas de ciclabilidad para determinar el comportamiento de los recubrimientos de LTO sometidos a varios ciclos. En primer lugar se estudió la ciclabilidad del recubrimiento de LTO de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$ tratado térmicamente a 700 °C durante 4 h, medida a a dos intensidades de corriente distintas ($16 \mu\text{A cm}^{-2}$ y $32 \mu\text{A cm}^{-2}$). La Figura 4.36 muestra la variación en la capacidad volumétrica del recubrimiento de LTO descrito previamente, aplicando dos intensidades de corriente.

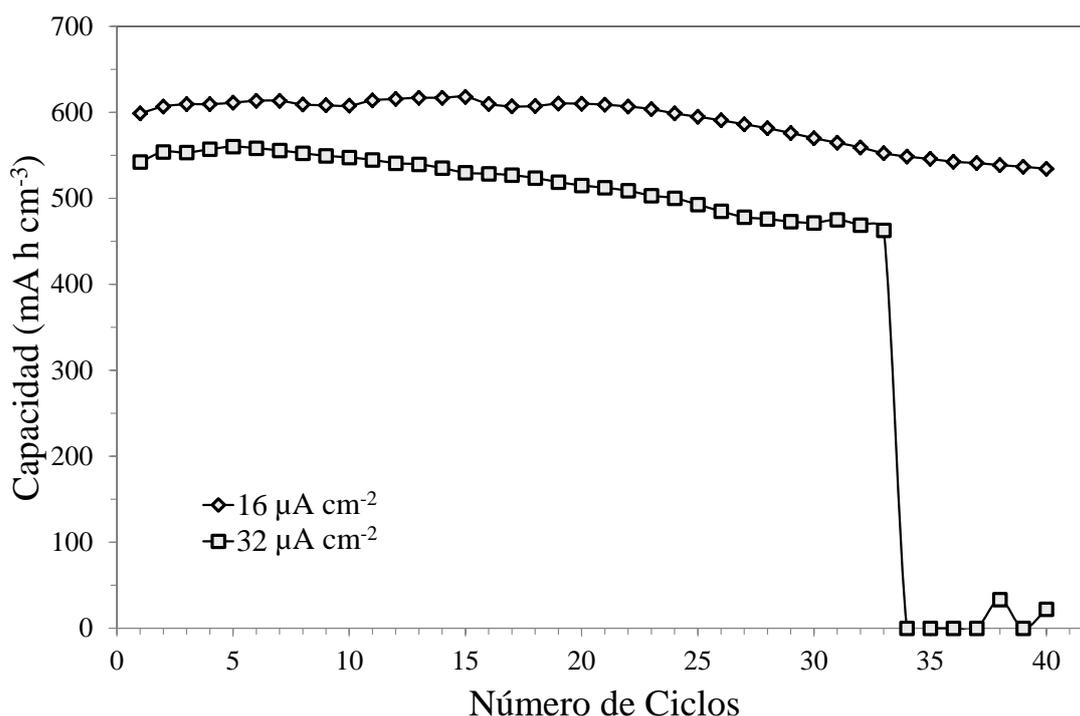


Figura 4.36. Ciclado galvanostático medido a 16 y 32 $\mu\text{A cm}^{-2}$ del recubrimiento de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$, tratado térmicamente a 700 °C por 4h.

Se observa que al aplicar una densidad de corriente de $32 \mu\text{A cm}^{-2}$ la capacidad de descarga es menor y cae más rápidamente. De modo que se puede afirmar que el material funciona mejor a menor intensidad ($16 \mu\text{A cm}^{-2}$) y su capacidad de descarga se

conserva durante más ciclos, lo que indica que aplicando esta intensidad de corriente, los procesos son altamente reversibles, generando menor polarización en la estructura y permitiendo que los procesos de inserción/extracción se lleven a cabo en mayor extensión, sin afectar su estructura y provocar fallos.

Finalmente se estudió la ciclabilidad de los recubrimientos de las distintas composiciones de Li/Ti. La Figura 4.37 muestra la variación en la capacidad volumétrica de descarga en los recubrimientos de LTO de las distintas composiciones (Li/Ti = 4/5, 5/5 y 6/5) tratados térmicamente a 700 °C por 4 h y medidos con una intensidad de corriente de $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

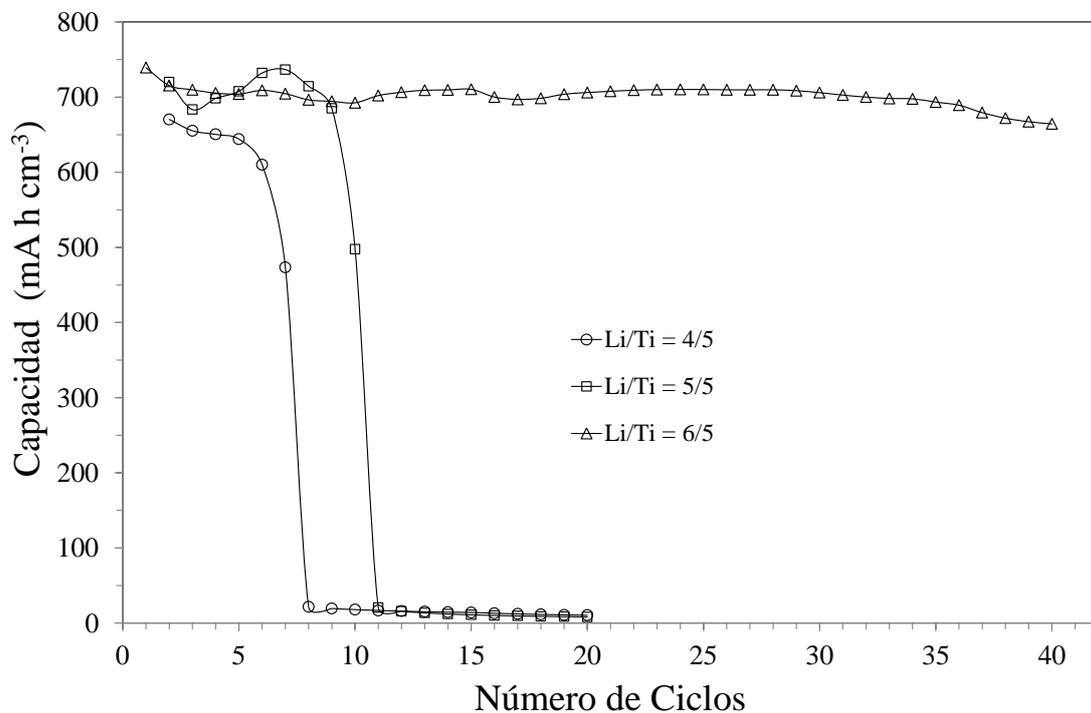


Figura 4.37. Ciclado galvanostático medido a $17 \mu\text{A cm}^{-2}$ de los recubrimientos LTO de composición Li/Ti = 4/5, 5/5 y 6/5, tratados térmicamente a 700 °C por 4h.

La gráfica permite inferir las mismas conclusiones previamente descritas y que la muestra con una composición Li/Ti = 6/5 presenta un comportamiento excelente respecto a su capacidad de descarga, en el cual no se perciben prácticamente pérdidas de capacidad tras 40 ciclos de carga-descarga, lo que corresponde a un recubrimiento homogéneo con una fase espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de alta pureza. Las otras dos composiciones (4/5, 5/5), exhiben elevada capacidad de descarga durante los primeros ciclos, pero la presencia de rutilo (TiO_2) limita probablemente la difusión de los iones litio

disminuyendo la capacidad con el número de ciclos. Algunos autores [114-116] lo atribuyen a la formación de la SEI (*Solid Electrolyte Interface*) sobre los electrodos con contenidos de rutilo durante el proceso inicial de carga-descarga. Es posible que dicha capa dificulte el acceso a las posiciones de inserción (intersticios) del material tras los primeros ciclos, impidiendo la migración de los iones litio.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado ánodos de composición $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por el método sol-gel procesados en forma de lámina delgada mediante inmersión-extracción a velocidad controlada, utilizando acetato de litio e isopropóxido de titanio como precursores. Se han obtenido recubrimientos homogéneos y sin grietas. Las medidas de espesor de los recubrimientos (4 capas) mediante elipsometría espectral indican valores promedio de 450, 460 y 385 nm en las composiciones $\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$, $5/5$ y $6/5$, respectivamente, tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, y valores cercanos a 110 nm para monocapas de LTO tratadas térmicamente a 500 , 600 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 y 4 h. Los análisis de rayos-X, señalan la necesidad de utilizar un exceso de litio para obtener la fase deseada sin impurezas. La composición estequiométrica ($\text{Li}/\text{Ti} = 4/5$) y la composición enriquecida ligeramente en litio ($\text{Li}/\text{Ti} = 5/5$) muestran una mezcla de dos fases cristalinas: la espinela cubica centrada en fases, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y rutilo (TiO_2), mientras que la composición con exceso de litio ($\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$) prácticamente presenta la fase pura de la espinela. Los tratamientos térmicos y tiempos de sinterización (500 - $700\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h y 4 h) probados sobre los recubrimientos de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$ permiten concluir que un exceso de litio da lugar a la formación de la fase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y que a alta temperatura ($700\text{ }^\circ\text{C}$) se forma la segunda fase de rutilo. Los análisis de los perfiles de profundidad de los recubrimientos mediante XPS y ToF-SIMS indican una distribución homogénea de Si, O, Ti y Li, con un incremento de Li y disminución de titanio en la superficie.

La caracterización electroquímica de los recubrimientos muestra un par redox con picos anódico y catódico intensos localizados en potenciales entre 1,5 y 1,6 V (vs. Li^+/Li), característicos de la inserción/extracción de los iones litio en la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Las curvas de carga-descarga presentan una zona llana típica en torno a 1,55 V (vs. Li^+/Li) y una elevada capacidad volumétrica de descarga (cercano al valor teórico, 610 mAh cm^{-3}), aunque debido a la formación de la interfase sólida (SEI) esta capacidad se ve reducida tras el primer ciclo de carga-descarga. La muestra tratada a

600 °C por 4 h exhibe un valor elevado de capacidad volumétrica y buenas características de reversibilidad, atribuidos a la alta cristalinidad del material y a que el recubrimiento presentaba una mayor pureza en la fase de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. El ciclado galvanostático confirma los resultados previos para la muestra de composición $\text{Li}/\text{Ti} = 6/5$, ya que este presenta una buena capacidad y alta reversibilidad debido a que no se detecta un decaimiento significativo tras 40 ciclos de carga-descarga.

Los estudios superficiales de las muestras en estado original, cargada y descargada mediante RBS y XPS, han demostrado que la inserción del litio es efectiva, exhibiendo la composición $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en los estados original y cargado, mientras que la muestra descargada tiene una composición cercana a $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Los análisis permiten reconocer además una capa compuesta por LiF y Li_2CO_3 , que puede estar relacionada con la formación de la interfase SEI generada habitualmente en los procesos de carga-descarga.

BIBLIOGRAFÍA

1. Oudenhoven, J.F.M., L. Baggetto, and P.H.L. Notten, *All-Solid State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of various Three-Dimensional Concepts*. Adv. Energy Mater., 2011. **1**: p. 10-33.
2. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chem. Mater., 2010. **22**: p. 587-603.
3. Patil, A., et al., *Issue and Challenges Facing Rechargeable Thin Film Lithium Batteries*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(8-9): p. 1913-1942.
4. Bates, J.B., et al., *Thin-Film Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 33-45.
5. Jones, S.D. and J.R. Akridge, *Thin film rechargeable Li batteries*. Solid State Ionics, 1994. **69**: p. 357-368.
6. Nathan, M., et al., *Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS*. Microelectromechanical Systems, Journal of, 2005. **14**(5): p. 879-885.
7. Roberts, M., et al., *3D Lithium Ion Batteries - From Fundamentals to Fabrication*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(27): p. 9876-9890.
8. Wang, C., et al., *C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(11): p. A435-A438.
9. Dokko, K., et al., *Sol-Gel fabrication of lithium-ion microarray battery*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**: p. 857-862.
10. Armand, M. and J.M. Tarascon, *Building better batteries*. Nature, 2008. **451**(7179): p. 652-657.
11. Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.M. Tarascon, *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. Angew. Chem. Int. Ed., , 2008. **47**: p. 2930-2946.
12. Chen, J. and F. Cheng, *Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries*. Accounts of Chemical Research, 2009. **42**(6): p. 713-723.
13. Peng, B. and J. Chen, *Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells*. Coordination Chemistry Reviews, 2009. **253**: p. 2805-2813.
14. Belharouak, I., et al., *On the Safety of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Lithium-Ion Battery System*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(12): p. A1083-A1087.
15. Park, Y.J., et al., *RF-Sputtered Vanadium Oxide Films: Effect of Film Thickness on Structural and Electrochemical Properties*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(5): p. A597-A602.
16. Redy, M.V., G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, *Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries*. Chem. Rev., 2013. **113**(7): p. 5364-5457.
17. Van Schalkwijk, W.A. and B. Scrosati, eds. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. 2002, Kluwer Academic / Plenum: New York.
18. Nazri, G.A. and G. Pistoia, eds. *Lithium Batteries: Science and Technology*. 2003, Kluwer Academic Publishers: New York.
19. Aifantis, K.E., S. Hackney, and R. Vasant Kumar, *High Energy Density Lithium Batteries*. 2010, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
20. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nat Mater, 2005. **4**(5): p. 366-377.

21. Verma, P., P. Maire, and P. Novák, *A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**: p. 6332-6341.
22. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries*. *Nature*, 2001. **414**: p. 359-367.
23. Linden, D. and T.B. Reddy, eds. *Handbook of Batteries*. Third Edition. 2002, McGraw-Hill: New York.
24. News, S.P. *Tin-Based Anode Battery*. 2005 [cited 2015 09/02]; Available from: (www.Sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/index.html).
25. Yamada, I., et al., *Lithium-ion transfer on a Li_xCoO_2 thin film electrode prepared by pulsed laser deposition - Effect of orientation -*. *Journal of Power Sources*, 2007. **172**: p. 933-937.
26. Xiang, H., et al., *Sol-gel synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composite anode for lithium-ion batteries*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(26): p. 7205-7209.
27. Jiang, C., et al., *Preparation and rate capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow-sphere anode material*. *Journal of Power Sources*, 2007. **166**(2): p. 514-518.
28. Mohammadi, M.R. and D.J. Fray, *Low temperature nanostructured lithium titanates: controlling the phase composition, crystal structure and surface area*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010. **55**(1): p. 19-35.
29. Haetge, J., et al., *Ordered Large-Pore Mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Thin Film Electrodes with Nanocrystalline Framework for High Rate Rechargeable Lithium Batteries: Relationships among Charge Storage, Electrical Conductivity, and Nanoscale Structure*. *Chem. Mater.*, 2011. **23**: p. 4384-4393.
30. Cheng, L., et al., *Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared by Molten Salt Method as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Supercapacitors*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. **153**(8): p. A1472-A1477.
31. Ariyoshi, K., S. Yamamoto, and T. Ohzuku, *Three-volt lithium-ion battery with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and the zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$* . *Journal of Power Sources*, 2003. **119-121**(0): p. 959-963.
32. Ohzuku, T., A. Ueda, and N. Yamamoto, *Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995. **142**(5): p. 1431-1435.
33. Pasquier, A.D., A. Laforgue, and P. Simon, *$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device*. *Journal of Power Sources*, 2004. **125**(1): p. 95-102.
34. Kamata, M., et al., *Application of Neutron Radiography to Visualize the Motion of Lithium Ions in Lithium-Ion Conducting Materials*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. **143**(6): p. 1866-1870.
35. Takai, S., et al., *Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by means of neutron radiography*. *Solid State Ionics*, 1999. **123**(1-4): p. 165-172.
36. Deschanvres, A., B. Raveau, and Z. Sekkal, *Mise en évidence et étude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 0,333$* . *Materials Research Bulletin*, 1971. **6**(8): p. 699-704.
37. Colbow, K.M., J.R. Dahn, and R.R. Haering, *Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$* . *Journal of Power Sources*, 1989. **26**(3-4): p. 397-402.
38. Ferg, E., et al., *Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1994. **141**(11): p. L147-L150.

39. Ellis, B.L., K.T. Lee, and L.F. Nazar, *Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries*. Chem. Mater., 2010. **22**(3): p. 691-714.
40. Bai, Y., et al., *Influence of composite LiCl–KCl molten salt on microstructure and electrochemical performance of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* . Electrochimica Acta, 2008. **54**(2): p. 322-327.
41. Sorensen, E.M., et al., *Three-Dimensionally Ordered Macroporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Effect of Wall Structure on Electrochemical Properties*. Chem. Mater., 2006. **18**(2): p. 482-489.
42. Wagemaker, M., et al., *A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* . Advanced Materials, 2006. **18**(23): p. 3169-3173.
43. Scharner, S., W. Weppner, and P. Schmid-Beurmann, *Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(3): p. 857-861.
44. Ronci, F., et al., *High-Resolution In-Situ Structural Measurements of the $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ “Zero-Strain” Insertion Material*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(12): p. 3082-3086.
45. Vijayakumar, M., et al., *Lithium Diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at High Temperatures*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(4): p. 2211-2220.
46. Kataoka, K., et al., *Single crystal growth and structure refinement of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(5–6): p. 1454-1456.
47. Kataoka, K., et al., *A single-crystal study of the electrochemically Li-ion intercalated spinel-type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* . Solid State Ionics, 2009. **180**(6–8): p. 631-635.
48. Cheng, L., et al., *Carbon-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a High Rate Electrode Material for Li-Ion Intercalation*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(7): p. A692-A697.
49. Wagemaker, M., et al., *Li-Ion Diffusion in the Equilibrium Nanomorphology of Spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* . The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **113**(1): p. 224-230.
50. Hao, Y.-J., et al., *Synthesis by citric acid sol–gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **94**(2–3): p. 382-387.
51. Kavan, L. and M. Grätzel, *Facile Synthesis of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel) Exhibiting Fast Li Insertion*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002. **5**(2): p. A39-A43.
52. Colin, J.-F., V. Godbole, and P. Novák, *In situ neutron diffraction study of Li insertion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* . Electrochemistry Communications, 2010. **12**(6): p. 804-807.
53. Wilkening, M., et al., *Ultraslow Li Diffusion in Spinel-Type Structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - A Comparison of Results from Solid State NMR and Impedance Spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(10): p. 1239-1246.
54. Zhu, G.-N., Y.-G. Wang, and Y.-Y. Xia, *Ti-Based Compounds as Anode Materials for Li-Ion Batteries*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(5): p. 6652-6667.
55. Lu, X., et al., *Lithium Storage in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel: The Full Static Picture from Electron Microscopy*. Advanced Materials, 2012. **24**(24): p. 3233-3238.
56. Lin, C., et al., *Monodispersed Mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Submicrospheres as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Morphology and Electrochemical Performances*. Nanoscale, 2014. **6**(12): p. 6651-6660.

57. Zaghbi, K., et al., *Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries*. Journal of Power Sources, 1999. **81-82**(0): p. 300-305.
58. Amatucci, G.G., et al., *An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(8): p. A930-A939.
59. Qiu, Z., et al., *$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles Prepared with Gel-hydrothermal Process as a High Performance Anode Material for Li-ion Batteries*. Chinese Journal of Chemistry, 2010. **28**(6): p. 911-915.
60. Tang, Y., et al., *Template-free synthesis of mesoporous spinel lithium titanate microspheres and their application in high-rate lithium ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(33): p. 5980-5984.
61. He, N., B. Wang, and J. Huang, *Preparation and electrochemical performance of monodisperse $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow spheres*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(7): p. 1241-1246.
62. Tang, Y.F., et al., *Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ consisting of nanosheets*. Electrochemistry Communications, 2008. **10**: p. 1513-1516.
63. Gao, J., et al., *Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium secondary batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **155**(2): p. 364-367.
64. Zhu, G.-N., C.-X. Wang, and Y.-Y. Xia, *A Comprehensive Study of Effects of Carbon Coating on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(2): p. A102-A109.
65. Sun, X., et al., *Structure and Electrochemical Properties of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanocomposites as Anode for Lithium-Ion Battery*. Int. J. Electrochem. Sci., 2014. **9**: p. 1583-1596.
66. Jung, H.-G., et al., *Microscale Spherical Carbon-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Ultra High Power Anode Material for Lithium Batteries*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(4): p. 1345-1351.
67. Huang, S., et al., *Improving the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composite by an electroless deposition method*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(11): p. 3704-3708.
68. Kubiak, P., et al., *Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion - Influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe*. Journal of Power Sources, 2003. **119-121**: p. 626-630.
69. Robertson, A.D., et al., *New inorganic spinel oxides for use as negative electrode materials in future lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 1999. **81-82**: p. 352-357.
70. Chen, C.H., et al., *Studies of Mg-Substituted $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(1): p. A102-A104.
71. Mukai, K., K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, *Comparative study of $\text{Li}[\text{CrTi}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}[\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}]\text{O}_4$ in non-aqueous lithium cells*. Journal of Power Sources, 2005. **146**(1-2): p. 213-216.
72. Mosa, J., et al., *Film-shaped Sol-Gel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrode for Lithium-ion Microbatteries*. Journal of Power Sources, 2012. **205**: p. 491-494.
73. Mosa, J., et al., *$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Thin-Film Electrodes by Sol-Gel for Lithium-ion Microbatteries*. Journal of Power Sources, 2013. **244**: p. 482-487.

74. Mosa, J., et al., *Li₄Ti₅O₁₂ thin-film electrodes by in-situ synthesis of lithium alkoxide for Li-ion microbatteries*. *Electrochimica Acta*, 2014. **149**(0): p. 293-299.
75. Mergos, J.A. and C.T. Dervos, *Structural and dielectric properties of Li₂O-doped TiO₂*. *Materials Characterization*, 2009. **60**(8): p. 848-857.
76. Mikkelsen, J.C., *Bridgman–Stockbarger crystal growth of Li₂Ti₃O₇*. *J. Cryst. Growth*, 1979. **47**(6): p. 65965.
77. Izquierdo, G. and A.R. West, *Phase equilibria of the system Li₂O–TiO₂*. *Materials Research Bulletin*, 1980. **15**: p. 1655–1660.
78. Kleykamp, H., *Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li₂TiO₃*. *Fusion. Eng. Des.*, 2002. **61-62**: p. 361-366.
79. Jonker, G.H. *Compounds in the system Li₂O–TiO₂ and their stability*. in *Trabajos de la Tercera Reunión Internacional Sobre Reactividad de los Sólidos*. 1957. Madrid, Spain.
80. Zaghbi, K., M. Armand, and M. Gauthier, *Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998. **145**(9): p. 3135-3140.
81. Francis, L.F., *Sol-Gel Methods for Oxide Coatings*. *Materials and Manufacturing Processes*, 1997. **12**(6): p. 963-1015.
82. Hao, Y.-Y., et al., *Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion battery*. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. **94**: p. 382-387.
83. Zhang, B., et al., *Improved rate capability of carbon coated Li_{3.9}Sn_{0.1}Ti₅O₁₂ porous electrodes for Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(24): p. 10692-10697.
84. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990, San Diego, Estados Unidos: Academic Press Inc.
85. Bach, S., J.P. Pereira-Ramos, and N. Baffier, *Electrochemical properties of sol-gel Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄*. *Journal of Power Sources*, 1999. **81-82**(0): p. 273-276.
86. Mosa, J., *Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones (PEMFC)*, in *Departamento de Química Inorgánica 2008*, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 295.
87. Strawbridge, T., *Glass formation from gels, High Performance glasses*. 1992, New York.
88. Castro, Y., *Recubrimientos protectores obtenidos por EPD a partir de suspensiones solgel*, in *Departamento de Química Inorgánica 2003*, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
89. Sakka, S. and K. Kamiya, *The sol- gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films*. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1982. **48**(1): p. 31-46.
90. Sanchez, C., et al., *Chemical modification of alkoxide precursors*. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1988. **100**(1-3): p. 65-76.
91. Shukla, B.S. and G.P. Johari, *Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic SiO₂ glass prepared by the sol-gel method*. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1988. **101**(2-3): p. 263-270.
92. Shen, L., et al., *In situ growth of Li₄Ti₅O₁₂ on multi-walled carbon nanotubes: novel coaxial nanocables for high rate lithium ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(3): p. 761-767.

93. Rho, Y.H. and K. Kanamura, *Preparation of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ Thin Film Electrodes by PVP Sol-Gel Coating Method and Their Electrochemical Properties*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(1): p. A106-A110.
94. Wu, X., et al., *Preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films by rapid thermal annealing*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012. **16**(12): p. 3855-3859.
95. Meyer, F., et al., *Microemulsion mediated sol-gel synthesis of nano-scaled MA_2O_4 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) spinels from single-source heterobimetallic alkoxide precursors*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(8): p. 1755-1763.
96. Mehrotra, R.C., A. Singh, and S. Sogani, *Recent Advances in the Chemistry of Homo- and Heterometallic Alkoxides of p-Block Metal(loid)s*. Chemical Reviews, 1994. **94**(6): p. 1643-1660.
97. Kuhlman, R., et al., *Primary steps in the hydrolyses of two heterometallic alkoxides. Characterization of lithium-titanium and barium-zirconium isopropoxides $[\text{LiTiO}(\text{O-iso-Pr})_3]_4$ and $\text{BaZr}_4(\text{OH})(\text{O-iso-Pr})_{17}$* . Inorganic Chemistry, 1993. **32**(7): p. 1272-1278.
98. Bach, S., J.P. Pereira-Ramos, and N. Baffier, *Electrochemical behavior of a lithium titanium spinel compound synthesized via a sol-gel process*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(1): p. 251-253.
99. Shen, C.-m., et al., *Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **78**(2): p. 437-441.
100. Rho, Y.H. and K. Kanamura, *Fabrication of all solid-state rechargeable lithium battery and its electrochemical properties*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1436-1441.
101. Rho, Y.H., et al., *Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiCoO_2 Thin Film Electrodes from Precursors Obtained by Sol-Gel Method*. Solid State Ionics, 2002. **151**(1-4): p. 151-157.
102. Rho, Y.H. and K. Kanamura, *Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(6): p. 2094-2100.
103. Hao, Y.-J., et al., *Synthesis by TEA Sol-Gel Method and Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for Lithium-Ion Battery*. Solid State Ionics, 2005. **176**(13-14): p. 1201-1206.
104. Hao, Y.-J., et al., *Synthesis and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1358-1364.
105. Han-Joo, K., et al. *Novel Synthesis Method and Electrochemical Characteristics of Lithium Titanium Oxide as Anode Material for High Power Device*. in *Properties and applications of Dielectric Materials, 2006. 8th International Conference on*. 2006.
106. Lee, S.J., et al., *Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Thin Film with Inverse Hemispheric Structure*. Bull. Korean Chem. Soc., 2010. **31**(2): p. 360-364.
107. Mayer, M., *SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113*, 1997, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik: Garching, Germany.
108. Harrison, M.R., P.P. Edwards, and J.B. Goodenough, *The superconductor-semiconductor transition in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel system*. Philosophical Magazine Part B, 1985. **52**(3): p. 679-699.
109. Dokko, K., et al., *Preparation of micro-dot electrodes of LiCoO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium micro-batteries*. Electrochimica Acta, 2005. **51**(5): p. 966-971.

110. Lee, D.K., et al., *Synthesis of Heterogeneous Li₄Ti₅O₁₂ Nanostructured Anodes with Long-Term Cycle Stability*. *Nanoscale Research Letters*, 2010. **5**(10): p. 1585 - 1589.
111. Biesinger, M.C., et al., *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*. *Applied Surface Science*, 2010. **257**(3): p. 887-898.
112. Li, J.-T., et al., *XPS and ToF-SIMS Study of Electrode Processes on Sn–Ni Alloy Anodes for Li-Ion Batteries*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(14): p. 7012-7018.
113. Li, J., et al., *Microwave solid-state synthesis of spinel Li₄Ti₅O₁₂ nanocrystallites as anode material for lithium-ion batteries*. *Solid State Ionics*, 2007. **178**(29–30): p. 1590-1594.
114. Pfanzelt, M., et al., *TiO₂ rutile - An alternative anode material for safe lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(16): p. 6815-6821.
115. Baudrin, E., et al., *Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(2): p. 337-342.
116. Bach, S., J.P. Pereira-Ramos, and P. Willman, *Investigation of lithium diffusion in nano-sized rutile TiO₂ by impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(17): p. 4952-4959.

Capítulo 5

ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS ORGÁNICO- INORGÁNICOS

CAPÍTULO 5: ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS

En el capítulo introductorio (Capítulo 1) se hizo mención de la importancia que tiene el desarrollo de electrolitos sólidos y se destacaron [1] los requerimientos de operación para ser usados en baterías de ión litio. En los últimos años existe un gran interés por el estudio de los conductores iónicos sólido. Son bien conocidos los usos y aplicaciones que se le dan a este tipo de materiales, tales como sensores electroquímicos, ventanas electrocrómicas, pilas de combustible y, de suma importancia tecnológica es la aplicación de éstos en baterías de estado sólido [2-4]. El principal objetivo de este capítulo es la búsqueda de nuevos conductores iónicos de Li^+ con mejores características para su aplicación en baterías sólidas de ión litio.

En este capítulo se abordará el estudio de materiales sólidos híbridos orgánico-inorgánicos sintetizados mediante la técnica sol-gel y procesados en forma de recubrimiento o en forma de membranas autosoportadas. Inicialmente, se hará una introducción general al área de los electrolitos, y posteriormente se llevará a cabo una revisión de las investigaciones más relevantes desarrolladas en el campo de los materiales híbridos. A continuación, se describirán los sistemas híbridos desarrollados en esta tesis, se presentarán los resultados referentes a la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales y se discutirá su potencial aplicación como electrolitos sólidos en microbaterías completamente sólidas de ión litio, apuntando de este modo al objetivo principal de este trabajo.

1. Introducción

Mientras que los electrodos han sido objeto de numerosos estudios, los electrolitos sólo han captado una atención limitada. En este campo han ido emergiendo de forma paulatina algunos conceptos nuevos y nuevos materiales, sobretodo en relación con las técnicas de procesado del electrolito, la seguridad de las baterías y su impacto medioambiental [1].

Desde hace años, su estudio ha atraído la atención de la comunidad científica en base a sus potenciales aplicaciones tecnológicas en dispositivos tales como sensores de gases, pilas de combustible y baterías sólidas de ión litio. Los electrolitos sólidos también han resultado útiles en la determinación de variables termodinámicas fundamentales como son la energía de Gibbs, la entropía o la entalpía, entre otras [5, 6].

Si bien el ánodo y el cátodo son elementos que determinan el voltaje nominal de operación de una batería, es la cinética de transferencia de carga en la superficie de los electrodos y las propiedades de transporte del electrolito (conductividad iónica, polarización) las que determinan el voltaje real y la eficiencia de descarga de la batería [7]. Por esta razón, es importante estudiar y mejorar las propiedades del electrolito para optimizar el funcionamiento de la batería. En este sentido, el electrolito constituye el componente más importante de la batería, debido a que su elección condiciona en gran medida el éxito en el funcionamiento de cualquier tipo de batería. Las baterías avanzadas, y en concreto, las microbaterías de ión litio completamente sólidas, suelen ser particularmente sensibles a dicha elección [8]. Tal sensibilidad es atribuida a la elevada reactividad de los electrodos con el electrolito sólido, el cual está formado, en la mayoría de los casos, por materiales complejos (redes poliméricas o híbridas bi y tridimensionales) con una sal alojada en su estructura, o bien, por sólidos inorgánicos superiónicos [8, 9].

La principal ventaja que acompaña el uso de conductores iónicos sólidos es que, mediante un adecuado diseño del material, en los procesos de migración solo se evidencia el transporte de un único ión (catión), mientras que en sus análogos líquidos pueden migrar otro tipo de especies como moléculas (el contraión de la sal) o impurezas, conduciendo a la formación de capas pasivas que aumentan la resistencia interna de la batería, lo que se traduce en una disminución de la corriente durante la descarga. Por otra parte, el uso de conductores sólidos evita la corrosión de los electrodos, la formación de dendritas y la presencia de reacciones secundarias que pueden llevar a la descomposición de los materiales, permitiendo un mejor funcionamiento de la batería [10]. La utilización de este tipo de materiales permite simplificar el diseño y mejorar la estabilidad de la celda electroquímica bajo determinadas condiciones de trabajo [8]. El auge de baterías con electrolitos sólidos está motivado en gran medida por su compatibilidad con el litio metálico y debido a que no se evidencia formación de dendritas, evitando así problemas serios de seguridad [11].

La principal motivación y ventajas en el uso de electrolitos sólidos para baterías de litio se pueden resumir en: *i)* eliminación del crecimiento de dendritas, *ii)* minimización de los cambios de volumen, *iii)* estabilidad química frente a la mayoría de electrodos, *iv)* mejoran la seguridad, siendo más tolerantes a choques, vibraciones y deformaciones mecánicas y *v)* poseen mayor flexibilidad y son compatibles con las metodologías de preparación de los electrodos (p.ej. mediante tecnologías de preparación de láminas delgadas) [12].

1.1 Electrolitos sólidos

Los electrolitos sólidos son materiales de distinta naturaleza estructural (cristalinos o amorfos) en los cuales los iones (cationes y aniones) inmersos en su estructura, tienen una elevada movilidad, la cual es determinante de los valores de conductividad iónica que se comparan con los de los electrolitos líquidos ($\sigma = 10^{-3}-10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) a temperatura ambiente [13]. En la actualidad se conoce una amplia variedad de materiales con alta conductividad iónica que incluye monocristales, materiales policristalinos, cerámicos, amorfos, materiales compuestos y mezclas poliméricas (incluidos los materiales híbridos), los cuales se puede clasificar de acuerdo a distintos criterios, la Figura 5.1 recoge algunos de ellos.

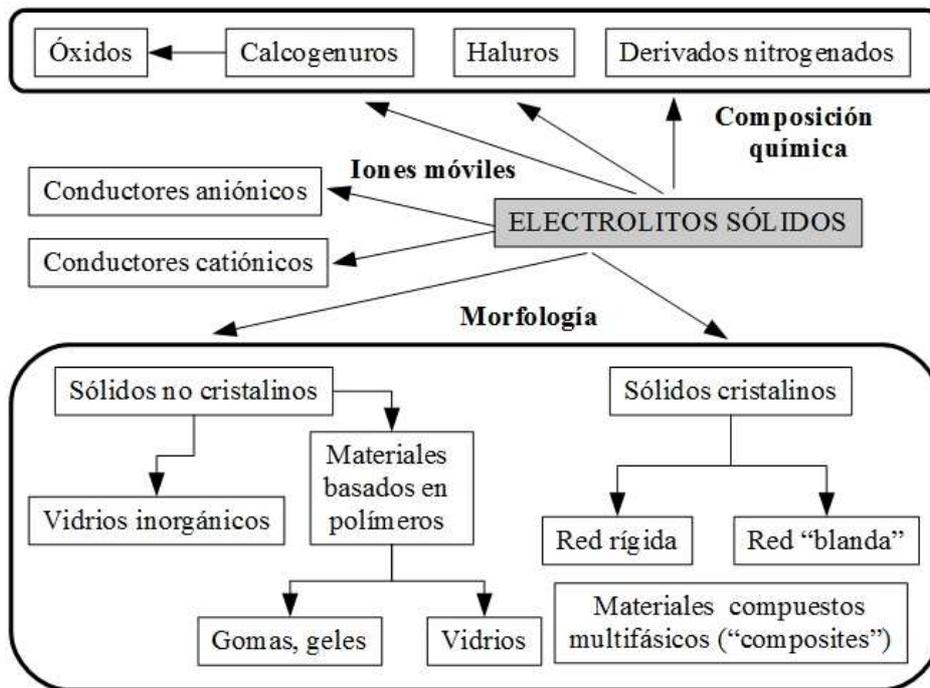


Figura 5.1. Clasificación de conductores iónicos sólidos de acuerdo a diversos criterios [14].

La mayoría de sólidos cristalinos tienen estructuras empaquetadas densamente con caminos de difusión poco definidos, lo cual hace que las energías de activación sean por lo general superiores a 1 eV y la conductividades específicas muy bajas. En el caso de materiales amorfos (poliméricos e híbridos), existen caminos abiertos de conducción de diferentes tipos: tipo túneles, planos o mallas 3D, además este tipo de materiales tiene una distribución de entornos químicos debido a la funcionalidad de los precursores que puede facilitar los procesos de transporte de iones; como resultado, se obtienen conductividades iónicas elevadas y energías de activación bajas. Por ejemplo, los compuestos de α -AgI y β -alúmina poseen una gran cantidad de sitios disponibles para los iones móviles lo que resulta en una energía de activación baja, del orden de 0,1 - 0,2 eV y conductividades específicas cercanas a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [13, 15-17].

En lo concerniente a sus propiedades y a su estructura, los electrolitos sólidos pueden considerarse como la situación intermedia entre los sólidos cristalinos comunes (formados por estructuras tridimensionales con iones móviles intercalados) y los electrolitos líquidos (una fase líquida continua con iones móviles en disolución) [13]. Por lo general, los sólidos presentan una conductividad iónica elevada a alta temperatura, mientras que a temperaturas bajas, en ocasiones, estos materiales pueden sufrir una transición de fase que da lugar a un polimorfo con baja conductividad iónica (Figura 5.2). Por ejemplo, a temperatura ambiente (298 K) el Li_2SO_4 y el β -AgI son poco conductores, pero a temperaturas superiores sus estructuras cristalinas sufren una transición de fase que dan lugar al α - Li_2SO_4 y el α -AgI (845 K y 419 K, respectivamente), los cuales presentan conductividades del orden de 1 S cm^{-1} de los iones Li^+ y Ag^+ , respectivamente.

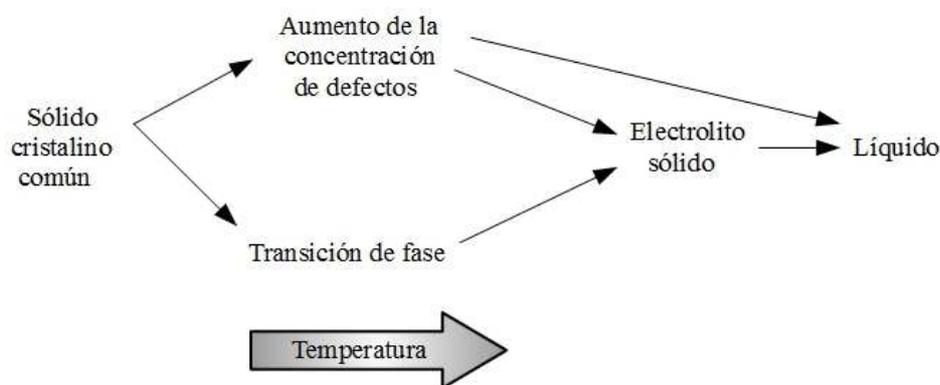


Figura 5.2. Los electrolitos sólidos como situación intermedia entre los sólidos cristalinos comunes y los líquidos[13] .

1.1.1 Requisitos Estructurales de los Electrolitos Sólidos

Para que un material pueda presentar conductividad iónica elevada se deben cumplir dos requisitos estructurales: por una parte, deben existir en su estructura posiciones vacías accesibles a las que los iones móviles puedan saltar; y por otra, es necesario que el valor de la barrera energética que posibilita el salto entre estas posiciones, es decir, el valor de la energía de activación (E_a), sea pequeño. Adicionalmente, el uso de un material como electrolito, exige que su conductividad electrónica sea despreciable. Otras características deseables en los electrolitos sólidos son una alta estabilidad química con respecto a los electrodos, que sean respetables con el medio ambiente, no tóxicos, no higroscópicos, fáciles de preparar y de bajo coste [18]. En cuestiones de seguridad, los electrolitos sólidos se consideran como la principal solución debido a que no son inflamables [19]. Los electrolitos sólidos aptos para su aplicación en la actualidad deben tener una conductividad iónica comprendida entre 10^{-1} y 10^{-5} S cm⁻¹, valores que resultan ser intermedios entre los que poseen los metales y los aislantes, y del mismo orden de magnitud que el de los semiconductores y los electrolitos líquidos [6]. Es necesario considerar además la estabilidad termodinámica del electrolito frente a los electrodos, dado que en la interfase electrodo/electrolito es donde ocurren la mayoría de fenómenos de transporte de masa y carga. Tal compatibilidad química está dominada en gran medida por las reacciones electroquímicas, de modo que es necesario que la ventana de potencial eléctrico del electrolito caiga en los valores de potencial de operación de los electrodos, sin causar reacciones secundarias [18].

Por otro lado, algunas de las desventajas que presentan estos materiales están relacionadas con los cambios de volumen, la baja conductividad iónica y los productos generados durante la descarga de la batería [20]. Debido a que la interfase electrodo/electrolito en las baterías en estado sólido se da entre dos sólidos, los cambios de volumen pueden generar productos secundarios durante la descarga que alteran la interfase y que pueden llegar a alterar el contacto entre los componentes. Este problema es minimizado mediante el uso de electrodos de intercalación [21], los cuales mejoran claramente la operación de la batería, dado que las reacciones de intercalación no generan productos de reacción ni provocan cambios bruscos de volumen. El principal inconveniente presente en las baterías en estado sólido ha sido su bajísima densidad de corriente, o su baja densidad de potencia. Dado que esta desventaja es debida a la baja conductividad iónica de los electrolitos sólidos, los estudios actuales sobre baterías en

estado sólido se han enfocado en el desarrollo de electrolitos sólidos con alta conductividad iónica [19]. El análisis de la expresión de conductividad iónica específica de un material (ecuación 5.1) permite a los investigadores plantear las soluciones referentes a éste parámetro para llegar a materiales óptimos.

$$\sigma = \sum_i n_i z_i \mu_i \quad [5.1]$$

donde n_i es el número de portadores de carga y z_i y μ_i la carga y la movilidad de los mismos. Para electrones e iones monovalentes, z_i es la carga del electrón, $1,6 \times 10^{-9}$ C. Para que un electrolito sólido produzca una conductividad iónica apreciable se deben satisfacer las siguientes condiciones [14]:

- a) Que exista un gran número de especies móviles.
- b) Que haya sitios vacantes disponibles para que se produzca el salto de los iones.
- c) Los sitios vacíos y llenos deben poseer energías de potencial similares y energías de activación bajas que permitan el salto.
- d) La estructura debe tener un armazón rígido con intersticios interconectados por donde puedan moverse los iones.

El primer requisito, implica un valor elevado de n en la ecuación 5.1, mientras que los demás requisitos apuntan a una mejora en la movilidad iónica de los iones, μ_i .

Al contar en la actualidad con electrodos de intercalación óptimos, los investigadores han centrado sus esfuerzos en el diseño de electrolitos sólidos. Del mismo modo, el presente trabajo ha procurado desarrollar materiales que satisfagan los requerimientos anteriormente citados, analizando a fondo su estructura con el fin de determinar los factores fundamentales que generan un aumento de la conductividad iónica.

1.1.2 Antecedentes

Desde sus comienzos, el desarrollo de electrolitos sólidos ha estado muy ligado al desarrollo de baterías de litio en estado sólido. El progreso en las baterías sólidas de ión litio ha sido muy similar al de sus semejantes basados en electrolitos líquidos, los cuales se han descrito ampliamente en la literatura [22, 23]. Del mismo modo que sucedió con la primera batería de ión litio basada en electrolitos líquidos, la primera batería en estado sólido fue no recargable (primaria). A principios de 1972 se publicaron los primeros resultados en baterías primarias de ión litio en estado sólido, las cuales estaban compuestas por un ánodo de litio metálico, un cátodo de yoduro metálico y un

electrolito sólido de yoduro metálico dopado con litio [24]. Estos electrolitos sólidos a menudo se dopaban con pequeñas cantidades de yoduro de calcio o yoduro de amonio, obteniendo de este modo valores de conductividad a temperatura ambiente del orden de $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [24]. Desde entonces se han estudiado gran cantidad de electrolitos sólidos, como por ejemplo los fosfatos de litio [25], los fosfatos metálicos de litio [26] y los electrolitos poliméricos [27].

Hasta los años 60 solamente se conocían electrolitos sólidos conductores de O^{2-} como la circona estabilizada con calcio o itrio, y de Ag^+ como el $\alpha\text{-AgI}$. En 1961, Reuter y colaboradores reportaron un valor de conductividad de Ag^+ a temperatura ambiente del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ para la composición Ag_3SI [28]. Desde entonces, se han investigado muchos materiales conductores de Ag^+ basados en AgI . Este material presenta un polimorfismo complejo en el que aparecen tres fases sólidas principales. La fase de más baja temperatura es $\gamma\text{-AgI}$ con una estructura tipo blenda de cinc, al aumentar la temperatura a 136°C aparece la fase $\beta\text{-AgI}$ tipo wurtzita y a 147°C la fase cúbica centrada en el cuerpo $\alpha\text{-AgI}$ [8, 29]. Las propiedades conductoras de este material cambian de acuerdo a las modificaciones estructurales debidas a la temperatura. Así por ejemplo, la fase $\gamma\text{-AgI}$ se comporta como aislante, la fase $\beta\text{-AgI}$ presenta una conductividad del orden de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, mientras que la fase $\alpha\text{-AgI}$ posee una conductividad de iones Ag^+ cuatro órdenes de magnitud por encima, tan rápida como la presente en algunos electrolitos líquidos [8, 29]. Un intento posterior por estabilizar la conducción en una única fase, condujo a la composición RbAg_4I_5 , la cual produjo valores de conductividad cercanos a $0,21 \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente [30]. La preparación de un material de composición similar, el $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$, exhibió uno de los valores de conductividad más elevado en electrolitos sólidos de su clase, $0,34 \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente [31].

A mitad de los años 60 se descubrió un excelente conductor de Na^+ , la β -alúmina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), que presenta una estructura laminar y que permite el movimiento bidimensional de los iones Na^+ entre bloques de planos espinela, Al_2O_3 [32, 33]. Más tarde, en 1976, Goodenough y Hong propusieron una estructura cristalina tridimensional para el material de composición $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), en la que existía una red de túneles accesibles para la migración de los iones Na^+ . Este material fue llamado NaSICON (acrónimo inglés para Na^+ *Super Ionic CONductor*) [34]. Hoy en día se conoce con este nombre a toda una familia de compuestos que presentan el

mismo tipo estructural y que poseen una conductividad iónica elevada, con independencia de que contengan o no sodio en su composición. Los compuestos tipo Nasicon presentan además otras propiedades interesantes que les han hecho ser objeto de numerosos estudios. Entre ellas se pueden mencionar su bajo coeficiente de expansión térmica, su capacidad para atrapar elementos radiactivos, y su relativamente alta superficie específica [35]. En la Figura 5.3 se muestran los valores de conductividad iónica de algunos de los materiales convencionales en función de la temperatura (representación de Arrhenius); y en la esquina superior derecha se indica la conductividad del ácido sulfúrico como referencia.

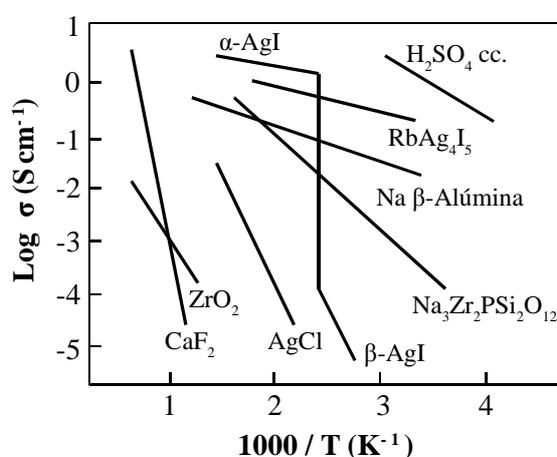


Figura 5.3. Conductividad iónica de algunos electrolitos sólidos en comparación con H_2SO_4 concentrado [13].

Durante los 90, se intensificó la investigación en baterías recargables de ión litio de estado sólido, después de que el grupo de Bates patentase [36] y publicase el concepto de baterías en lámina delgada con conductividades que alcanzaban $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [37-40] basadas en electrolitos vítreos como el fosfato de litio (Li_3PO_4) o el oxinitruro de fósforo y litio (LiPON), o los vidrios combinados con óxido de silicio y fósforo, $Li_2O-SiO_2-P_2O_5$ [41]. Este enfoque sirvió de base para muchos de los desarrollos posteriores en microbaterías de ión litio y ha sido fuente de inspiración para el avance en baterías 3D [9].

Desde el descubrimiento del Nasicon, se han preparado un gran número de conductores iónicos tridimensionales. Uno de los mejores conductores de litio conocido en la actualidad responde a la fórmula $Li_3La_{(2/3-x)}TiO_3$ (LLTO) y presenta una estructura tipo perovskita. Los valores de conductividad iónica que se han medido en monocristales de tal composición, a temperatura ambiente, son del orden de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

[42]. También se ha encontrado una conductividad iónica elevada en materiales compuestos del tipo $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ y en materiales amorfos como LiTaO_3 o LiPON [43].

Con la intención de aumentar la conductividad iónica, se han investigado nuevos materiales con estructuras menos ordenadas y funcionalidades químicas que facilitan el movimiento de los iones en el interior de la estructura. Este proceso ha conducido al desarrollo de los conductores iónicos vítreos con estructuras amorfas, destacando los vidrios sulfuros de litio y de plata, que presentan valores intermedios de energía de activación de 0,3-0,5 eV y conductividades específicas en comprendidas entre 10^{-2} y $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ [44].

La Figura 5.4 recoge las conductividades iónicas de algunos de los materiales antes mencionados en función de la temperatura para facilitar su comparación, incluyendo electrolitos orgánicos (líquidos comerciales), poliméricos, vítreos, líquidos iónicos y geles [11].

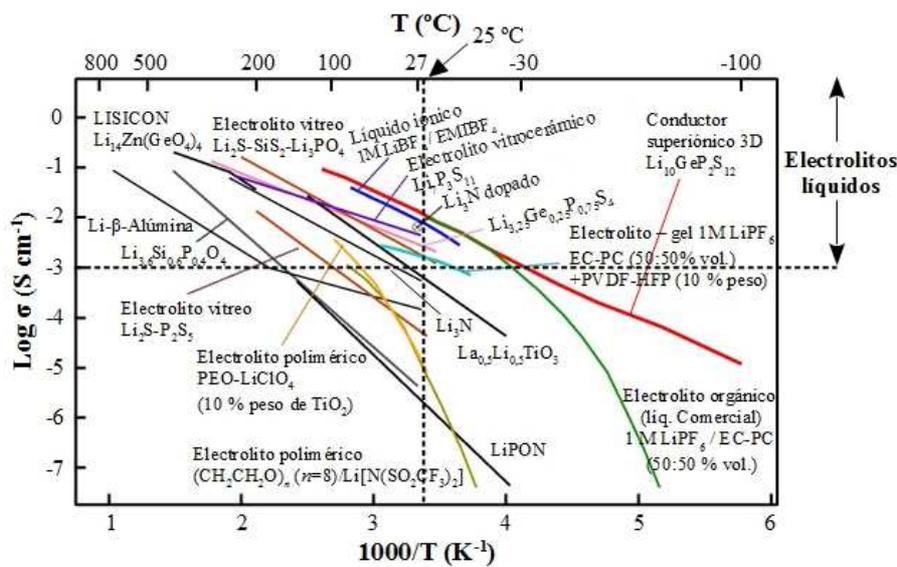


Figura 5.4. Evolución de la conductividad iónica de algunos electrolitos sólidos, líquidos orgánicos, poliméricos, líquidos iónicos y geles en función de $1/T$ [11, 27, 43, 51, 52].

Los valores más elevados de conductividad se alcanzan en materiales de composición $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, a $1,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 27°C , superando a los electrolitos líquidos compuestos por mezclas orgánicas. Dentro de los sólidos cristalinos destacan el Li_3N nanocristalino con conductividades cercanas a $1,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente [45], soluciones sólidas de oxisales de litio del tipo $\text{Li}_{3+x}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ o $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ con conductividades que alcanzan valores de $5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C [5, 46, 47],

además de los compuestos LiSICON de composiciones similares a $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con conductividades de $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, valores cercanos al Li_3N nanocristalino [48-50]. En cuanto a los vitro-cerámicos destacan los sistemas con composiciones químicas tipo LiSICON parcialmente vitrificadas, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, con conductividades a 25 °C del orden de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ y $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M = Al, Ga) con valores del orden de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [48-50].

1.1.3 Electrolitos sólidos poliméricos e híbridos

Durante las últimas dos décadas se ha trabajado en la búsqueda de electrolitos alternativos para su uso en baterías. Una de las soluciones más aceptadas está basada en la fabricación de baterías de litio en estado sólido basados en electrolitos poliméricos o cerámicos. En este sentido, la búsqueda de electrolitos sólidos que exhiban mejores propiedades electroquímicas se encuentra hoy dirigida hacia dos vertientes. Por una parte, se persigue la transformación de electrolitos líquidos en electrolitos sólidos por adición de plastificantes, tales como el TiO_2 o el Al_2O_3 , y por otra parte, se ensaya la obtención de electrolitos sólidos que muestren las propiedades deseadas. Además, los sólidos inorgánicos conductores de litio presentan ventajas relacionadas con su estabilidad electroquímica y térmica, su alta resistencia a las vibraciones, la ausencia de fugas y polución, así como con su gran facilidad para la miniaturización, especialmente cuando se utilizan en forma de capas delgadas [43]. Los electrolitos sólidos poliméricos con alta conductividad iónica a temperatura ambiente han recibido considerable atención en los últimos años debido a la diversidad de aplicaciones en las que se pueden emplear, en especial, en el campo de las baterías recargables [53, 54].

Los electrolitos sólidos poliméricos se definen como conductores iónicos formados por una disolución de sales en polímeros de alto peso molecular [22]. Los polímeros conductores poseen grupos éter como parte de su estructura, localizados en las cadenas principales o laterales. Los oxígenos de las cadenas poliméricas forman complejos con los iones de la sal. Los iones (cationes principalmente) se introducen entre los oxígenos presentes en las cadenas del polímero (solvatación). En polímeros lineales esta interacción puede ser intramolecular o intermolecular y conduce a un incremento progresivo en la temperatura de transición vítrea, T_g , del complejo con el aumento de las interacciones intermoleculares [55]. Este incremento en la T_g ha sido observado por muchos autores y guarda una relación directa con la concentración de la sal, lo cual está

de acuerdo con el entrecruzamiento fisicoquímico de las cadenas lineales causada por la formación de los complejos [56]. Un aumento en el contenido de la sal hace que los cationes actúen como agentes de entrecruzamiento entre los sitios de unión de las cadenas adyacentes del polímero [57]. Una representación de las interacciones descritas previamente se muestra en la Figura 5.5, en la que el complejo está formado por el catión Li^+ y cadenas de polietilenglicol.

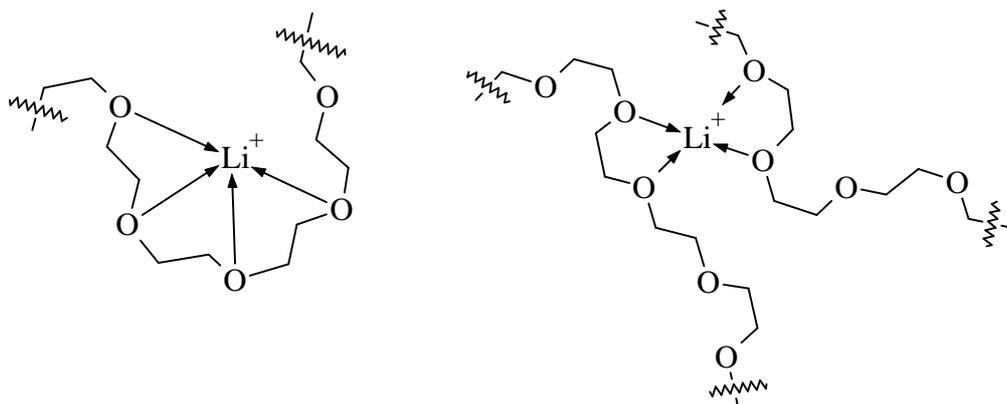


Figura 5.5. Representación esquemática de un catión solvatado por cadenas lineales de un polímero. a) complejo intramolecular de Li^+ con polietilenglicol. b) complejo intermolecular de Li^+ con polietilenglicol.

Es importante apreciar que los electrolitos sólidos poliméricos exhiben mecanismos de transporte muy distintos a los presentes en los electrolitos sólidos cristalinos o vítreos. El mecanismo de transporte en polímeros se basa en dinámica de la red (p. ej. las cadenas poliméricas) en contraste con el salto de los iones en redes más rígidas [58]. El movimiento de los segmentos funcionales (grupos éter) permite el transporte de los iones a través del material, dando lugar a la conducción iónica, relacionada íntimamente con la relajación de las cadenas principales [59, 60]. El mecanismo de transporte de iones puede darse a nivel intramolecular (cadenas poliméricas largas con grupos éteres) e intermolecular, es decir, entre cadenas laterales vecinas o cercanas y puede estar o no facilitada por las contribuciones eléctricas generadas por los clústeres iónicos [61]. La Figura 5.6 muestra una representación esquemática de la movilidad de un catión (Li^+) en un electrolito polimérico debida exclusivamente a la movilidad de los segmentos funcionales de poliéter.

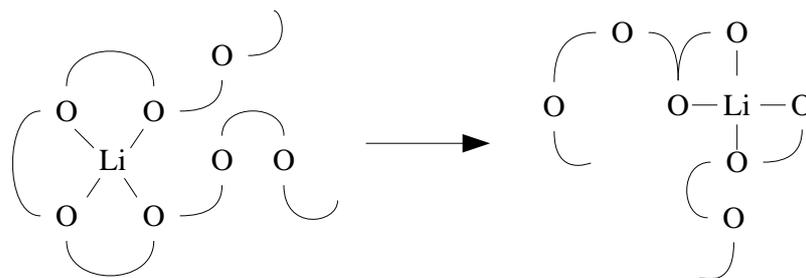


Figura 5.6. Representación de la movilidad iónica intermolecular del Li^+ en un electrolito polimérico asistida por el movimiento de las cadenas de poliéter [61, 62].

En el mecanismo de transporte de iones predomina el movimiento mediante complejos intermoleculares, mientras que a altas concentraciones de la sal, son los complejos intramoleculares los responsables de aumentar la T_g [63]. El transporte de iones a larga distancia requiere un movimiento de los iones de cadena a cadena, que solo es posible por medio de la dinámica de las cadenas que facilita el salto entre sitios vacantes a lo largo de la red polimérica [61]. Curiosamente, la conductividad de los complejos presenta una dependencia mínima con la temperatura por debajo de los 30 °C, mientras que por encima de esta temperatura la dependencia con la temperatura es más acusada, aumentando dramáticamente con ella y con la concentración de los cationes [64]. La principal razón de este comportamiento tiene que ver con la disociación térmica de los complejos Li-EO, la cual tiende a relajar los cuadrupolos intermoleculares formando pares iónicos por encima de los 30 °C, lo que se traduce en un aumento de la movilidad de los iones y por tanto de su conductividad iónica [65, 66].

Estos materiales tienen una estructura esencialmente amorfa debido a la naturaleza altamente ramificada de las macromoléculas que hacen que se interrumpan los segmentos lineales previniendo así su cristalización, causa principal de los bajos valores de conductividad iónica [64]. La ausencia de cristalinidad en los electrolitos sólidos poliméricos es un prerrequisito básico para usar estos materiales como electrolitos [67-69]. La introducción de desorden estructural en las cadenas poliméricas causa una reducción en la cristalinidad de los polímeros. Adicionalmente, considerando como aplicación principal las baterías, este tipo de material debe cumplir otro tipo de requisitos, como la necesidad de que los iones posean un alto poder de solvatación para transportar las cargas entre los electrodos y que presente buenas propiedades de transporte de los iones, lo que demanda que el sólido polimérico exhiba un comportamiento elastomérico y una elevada estabilidad electroquímica [70].

En general, los electrolitos sólidos poliméricos e híbridos en los que se incorpora una sal de litio, se diferencian de los sólidos inorgánicos superiónicos en que la conducción iónica sólo es observable en una extensión adecuada en las zonas no cristalinas [8]. De este modo, el material es seleccionado siguiendo los mismos criterios de los disolventes orgánicos en electrolitos líquidos y a su vez se procura que durante la preparación del material se minimice la cristalización y se obtengan buenas propiedades mecánicas [8].

Debe tenerse en cuenta que las propiedades conductoras del electrolito dependen también de la elección de la sal a disolver en la matriz polimérica o híbrida. Es importante resaltar que existe una gran variedad de electrolitos poliméricos, pero de todos ellos cabe resaltar dos tipos que han sido investigados a profundidad: los complejos formados por una sal-polímero y los polielectrolitos. Como ya se mencionó con anterioridad, los polímeros convencionales son los formados por un poliéter en el que se disuelve la sal, y en este tipo de material tanto los aniones como los cationes de la sal pueden moverse. Por el contrario, los polielectrolitos contienen grupos cargados (aniones o cationes) enlazados covalentemente a la red polimérica en los que solo el contraión puede moverse, y la medida de la conductividad iónica por lo tanto se atribuye al transporte del catión [58]. Sin embargo, los polielectrolitos no presentan ninguna ventaja respecto a los polímeros convencionales, dado que no son suficientemente flexibles y exhiben conductividades a temperatura ambiente inferiores a $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [12]. La Figura 5.7 ejemplifica el contraste entre un electrolito sólido polimérico y un polielectrolito.

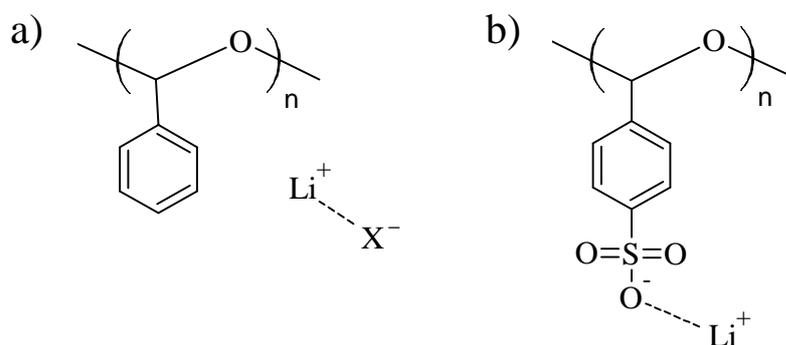


Figura 5.7. Contraste entre a) un electrolito polimérico cuya sal es LiX y b) un polielectrolito en el cual el anión está unido covalentemente al polímero [12].

La interacción ión-dipolo parece ser el factor más decisivo en el control de la movilidad iónica en electrolitos sólidos poliméricos. Los cationes con mayor radio

iónico presentan una interacción débil con los oxígenos de grupos éter, reflejando un intercambio rápido entre los posibles sitios adyacentes en la matriz polimérica [71]. Del mismo modo, las sales formadas por aniones voluminosos favorecen la conducción iónica de los cationes Li^+ , tal es el caso del trifluormetilsulfato (triflato) de litio, LiOTf , o el bis-(trifluorometano sulfonil) imida, LiTFSA [8]. Aunque la dependencia de la conductividad con la composición suele ser mucho más compleja, el comportamiento general observado experimentalmente, hace posible deducir que el valor máximo de conductividad ocurre cuando la sal se encuentra completamente ionizada y decae rápidamente con un aumento en la concentración de la sal [57].

El estudio de los electrolitos poliméricos fue iniciado por el grupo de Wright y colaboradores [72] en 1973, pero su significado tecnológico no fue tenido en cuenta hasta las investigaciones de Armand y colaboradores [73] unos años más tarde (1978). Estos autores dedujeron que los complejos cristalinos formados por una sal metálica alcalina y el polímero de óxido de polietileno (PEO, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$) exhibían una conductividad iónica significativa, resaltando su potencial aplicación en baterías de litio. Estos materiales se han investigado en profundidad debido a que poseen propiedades semicristalinas y tienen una gran capacidad para disolver sales orgánicas e inorgánicas; en especial sales de litio, las cuales forman complejos con el polímero por la coordinación de cationes con los oxígenos de la cadena polimérica [54]. Los complejos investigados de PEO-LiClO_4 , cuya sal se disuelve a temperaturas superiores a $80\text{ }^\circ\text{C}$, son homogéneos y exhiben conductividades superiores a $1 \times 10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. A nivel estructural estos materiales están formados por una combinación de fases cristalina y amorfa, siendo ésta última la responsable de la conductividad.

Posteriores estudios se llevaron a cabo con precursores como el polivinil alcohol (PVA), polióxido de propileno (PPO), polimetil metacrilato (PMMA) y combinaciones de éstos con plastificantes para disolver sales orgánicas e inorgánicas, obteniendo buenos valores de conductividad y amplias ventanas electroquímicas y térmicas [18]. Como alternativa al PEO y sus derivados se han propuesto otras estructuras poliméricas libres de grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, que incluyen unidades de polivinilpirrolidina (PVP), cloruro de polivinilo (PVC), poliácridonitrilo (PAN) o fluoruro de polivinilideno (PVdF) entre otros, con conductividades a temperatura ambiente del orden de 10^{-6} a 10^{-3} S cm^{-1} [8].

El rápido progreso en este campo ha dado lugar a numerosas monografías y revisiones, entre ellas destacan los trabajos llevados a cabo por MacCallum y Vincent hasta 1989 y posteriormente los realizados por Gray y colaboradores durante los 90 [53, 54, 62, 74-80]. Adicionalmente motivó varios encuentros internacionales, entre los que se cuenta la “*Faraday Discussions*” (1989) [81] cuya temática principal fue “La transferencia de Carga en Electrolitos Poliméricos”, también dos conferencias versaron sobre esta temática, “*The International Meeting on Lithium Batteries*” (IMLB) cuyos resúmenes dieron lugar a un número especial del *Journal of Power Sources* y el “*Symposium on Polymer Electrolytes*” [57]. La mayoría de estas publicaciones se centraron en algún aspecto del uso de electrolitos sólidos poliméricos en baterías, mientras que otras se enfocaban en aspectos más fundamentales respecto a la preparación de estos materiales. Se han hecho desde entonces numerosos esfuerzos experimentales y teóricos para elucidar la naturaleza de la conducción en estos materiales, mientras que el estudio de la termodinámica de las mezclas sal-polímero ha recibido menos atención, debido en gran medida a las dificultades que presenta a nivel experimental [57]. Una breve revisión sobre aspectos científicos y técnicos relacionados con la puesta en marcha de baterías de litio en estado sólido en las cuales se usan electrolitos poliméricos ha sido publicada por el grupo de Lorimer [82].

Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánicos

Los aspectos estructurales, los mecanismos de conducción iónica transporte de iones descritos con anterioridad para los electrolitos sólidos poliméricos, son válidos para los electrolitos híbridos, dado que dichos electrolitos están formados básicamente por la combinación de monómeros orgánicos con copolímeros polisiloxanos, que permiten un mayor grado de amorfización en la estructura y por tanto un aumento de la conductividad iónica [8]. De este modo, un híbrido orgánico-inorgánico se basa en la combinación de materiales de naturaleza orgánica e inorgánica, a menudo denominados composites. Es aceptado ampliamente que los composites son mezclas simples de los materiales, mientras que los híbridos deben contar con al menos uno de sus componentes en escala molecular o nanométrica [83]. Los componentes que conforman un híbrido pueden ser moléculas, oligómeros o polímeros, agregados o partículas. Por lo tanto, pueden considerarse materiales compuestos a nivel molecular o materiales nanocompuestos [84].

Considerando las ventajas típicas de algunos polímeros como su flexibilidad, baja densidad y tenacidad, y las de los materiales inorgánicos con excelentes propiedades mecánicas y su estabilidad térmica, cabe esperar que una combinación efectiva de estos materiales permita obtener una nueva clase de materiales con altas prestaciones y múltiples funcionalidades. Se espera que la mezcla de precursores de distinta naturaleza de como resultado propiedades interesantes en los híbridos, las cuales no se alcanzan con los componentes por separado. Por ejemplo, pueden obtenerse materiales flexibles como los plásticos pero con unas excelentes propiedades mecánicas y térmicas [85].

La síntesis sol-gel ha demostrado ser una técnica versátil y útil en la preparación de electrolitos híbridos a bajas temperaturas, dando lugar a materiales nanoestructurados. La química sol-gel se basa en la polimerización de precursores inorgánicos como los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$. Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de oxopolímeros metálicos. Las características del proceso sol-gel permiten la introducción de moléculas orgánicas (monómeros o polímeros) dentro de la red inorgánica. Los componentes orgánicos e inorgánicos se mezclan a escala nanométrica en una determinada relación, posteriormente se pueden añadir al sistema las sales metálicas (nitratos, acetatos u óxidos) para conformar el electrolito híbrido [86]. Esta metodología une dos disciplinas con la intención de mejorar las propiedades estructurales y electroquímicas, como son la ciencia de los polímeros y la técnica sol-gel. La Figura 5.8 muestra un resumen de las propiedades alcanzadas usando la estrategia anteriormente descrita.

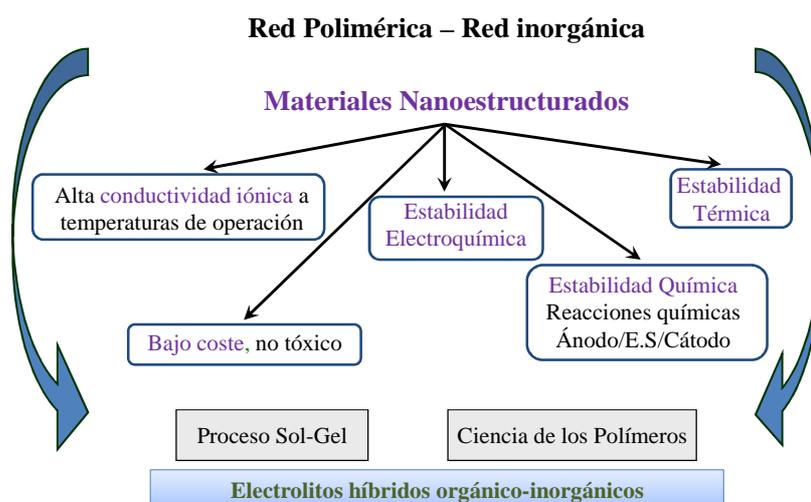


Figura 5.8. *Materiales híbridos orgánico-inorgánicos nanoestructurados obtenidos mediante la combinación de la técnica sol-gel y la ciencia de los polímeros.*

Los electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos basados en alcóxidos de silicio y polímeros representan una clase importante de materiales, debido a que preservan las características de estabilidad mecánica y química de los silicatos y lo combina con las propiedades de los polímeros [87]. La unión de las propiedades de cada precursor y su adaptación en el híbrido, están íntimamente relacionadas con la conectividad de las dos fases y la movilidad de las redes estructurales de los precursores y de las especies activas [88].

La clasificación de los materiales híbridos más ampliamente utilizada se basa en la naturaleza de las interacciones entre los componentes orgánico e inorgánico. La nanoestructura particular, el grado de organización, y las propiedades de estos materiales híbridos dependen de la naturaleza química de sus componentes, y de la interacción entre los mismos. Sanchez y *col.* [84, 89] clasifican los materiales híbridos orgánico-inorgánicos en dos grandes grupos en función de la naturaleza de la interfase (de su extensión y accesibilidad) o de los enlaces e interacciones entre el componente orgánico e inorgánico (Figura 5.9):

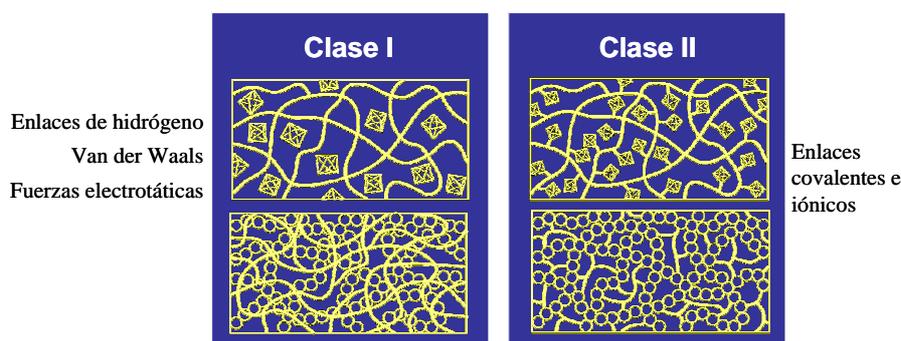


Figura 5.9. Esquema de los tipos de redes formados en los materiales híbridos de clase I y clase II.

- *Híbridos de clase I:* incluye sistemas en los que uno de los componentes se encuentra atrapado dentro de una red formada por el otro componente. En estos sistemas los componentes orgánico e inorgánico sólo están unidos a través de interacciones débiles tales como fuerzas electrostáticas, interacciones de Van der Waals y enlaces de hidrógeno.
- *Híbridos de Clase II:* incluye a todos los materiales híbridos en los que al menos una fracción del componente orgánico e inorgánico están enlazados a través de

enlaces químicos fuertes (covalentes, iónico-covalentes o enlaces ácido-base de Lewis).

La frontera entre ambas clases de materiales híbridos es difusa y puede darse el caso de sistemas con características de ambos grupos. En la Figura 5.10 se representan ejemplos de sistemas híbridos en función de la naturaleza y de la fortaleza de la interacción entre el *componente orgánico e inorgánico*.

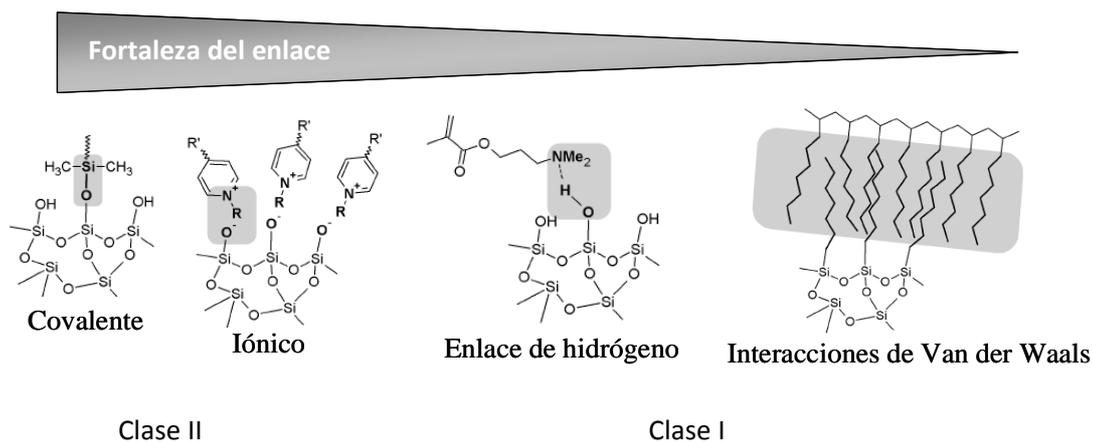


Figura 5.10. Interacciones típicas entre los componentes de los materiales híbridos en función de su fortaleza de enlace relativa [90].

La adecuada combinación de precursores orgánicos e inorgánicos da lugar a electrolitos sólidos híbridos, procesados en forma de lámina delgada capaces de sustituir a los electrolitos líquidos [85]. Se han publicado numerosos trabajos enfocados en los materiales híbridos relacionados con el tipo de interacciones moleculares o enlaces para diferentes aplicaciones [89, 91]. A continuación se recogen algunos de los materiales híbridos desarrollados para aplicación como electrolitos sólidos en baterías de litio.

Electrolitos Híbridos de Clase I

Los primeros esfuerzos enfocados a aumentar la conductividad iónica en electrolitos poliméricos estaban dirigidos a minimizar la cristalización del PEO o en la reducción de las temperaturas de transición vítrea. La introducción de cargas inorgánicas a los electrolitos poliméricos basados en PEO ha dado lugar a electrolitos híbridos con una mayor conductividad iónica y mejores propiedades mecánicas que sus precedentes poliméricos [92]. Este aumento en la conductividad está principalmente relacionado con la disminución en la cristalización del material y con el incremento de los dominios

amorfos de la matriz del PEO (amorfización). Los grupos hidroxilo superficiales de la carga de partículas inorgánicas interactúan con los oxígenos de la red polimérica. El componente inorgánico interrumpe la homogeneidad estructural del polímero, abriendo nuevos canales para la difusión de los iones litio. Algunas investigaciones han concluido que la adición de partículas pequeñas es el procedimiento más efectivo, probablemente porque su gran área superficial inhibe la cristalización del polímero [92]. En concreto, los materiales que se obtienen mediante la mezcla mecánica de precursores orgánicos sobre matrices poliméricas podrían considerarse formalmente como nanocomposites inorgánico-poliméricos [89].

Posteriormente, se prepararon electrolitos sólidos por métodos de disolución con espesores cercanos a las 100 μm a partir del terpolímero acrilonitrilo-metil metacrilato-estireno (AMS) con LiClO_4 en etilen carbonato (EC) / dimetil carbonato (DMC) y partículas de sílice [93]. La conductividad iónica calculada de este híbrido fue $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Otro ejemplo de electrolito polimérico composite empleó como precursor el poli(acrilonitrilo-*co*-metilmetacrilato) P(AN-*co*-MMA) [94]. La conductividad máxima de este material a temperatura ambiente era cercana a $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para una composición con un 10% de sílice en etilen carbonato (EC)/ propilen carbonato (PC). En estos materiales se observó una caída en la conductividad iónica con contenidos elevados de sílice, atribuido a un incremento de la viscosidad en la fase enriquecida por el plastificante (EC/PC) y a la disminución de los portadores de carga [94]. Otros electrolitos híbridos de clase I incluyen la combinación de cadenas de PEO con nanopartículas de sílice [60] y los electrolitos basados en poli(acrilonitrilo) (PAN) [95]. No obstante, los anteriores ejemplos de híbridos deben considerarse como electrolitos tipo gel, debido a la gran cantidad de plastificante presente en su composición, que complica su aplicación como electrolito sólido. Stephan y Nahm [96] presentan una revisión completa de electrolitos composites aplicados a las baterías de litio.

Electrolitos Híbridos de Clase II

Otra posibilidad para incrementar la conductividad iónica en sólidos, es diseñar el material híbrido con los componentes orgánicos e inorgánicos unidos covalentemente, buscando estructuras nanométricas a través del método sol-gel y los procesos de polimerización orgánica *in situ* [97]. Esta combinación de metodologías evita la

agregación de nanopartículas en la formación del híbrido debido a la gran energía superficial presente en las pequeñas partículas. En este campo son bien conocidos los copolímeros de bloque poliorgano-polisiloxano, principalmente con enlaces lineales Si-O-Si [98].

Una generación posterior de electrolitos, la constituyeron los copolímeros basados en una red polimérica inorgánica (parecida a una red vítrea) unida a una red orgánica, denominados copolímeros orgánico-inorgánicos. La preparación de estos materiales mediante la técnica sol-gel, condujo a materiales composites moleculares los cuales era imposible preparar por métodos convencionales. Los composites moleculares tienen el enorme potencial de combinar ciertas propiedades estructurales provenientes de una gran variedad de materiales, que no es posible lograr mediante la mezcla de fases macroscópicas como es el caso de los composites clásicos [99]. La mezcla íntima de los elementos estructurales que resulta de su procesamiento químico (reacciones de polimerización) evita la separación de fases. Por su parte, la policondensación de los alcoxisilanos permite conseguir una distribución homogénea y reproducible de las unidades oxídicas nanométricas. Este es el caso de los copolímeros híbridos orgánico-inorgánicos denominados ORMOCER®s (*ORganically MOdified CERamics*, por sus siglas en Inglés) o de los ORMOLYTEs (del Inglés *ORganically MOdified electroLYTEs*) [100-102]. En la Figura 5.11 se muestra la posible combinación de propiedades para este tipo de materiales.

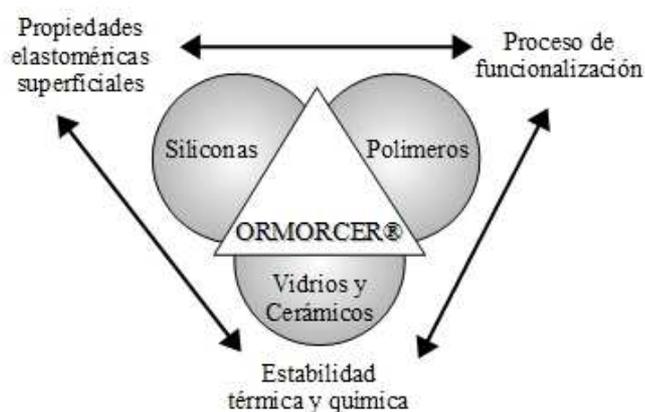


Figura 5.11. Relación entre de los ORMOCER®s con siliconas, polímeros, vidrios y cerámicos [99].

A nivel estructural, la unión covalente entre los precursores por la vía sol-gel requiere la formación de la red inorgánica en una primera etapa y el entrecruzamiento con el componente orgánico en una etapa final de curado [99]. La red orgánica es formada por grupos reactivos (R') de los alcoxisilanos del tipo R'Si(OR)₃ o bien por copolimerización de monómeros orgánicos reactivos y alcoxisilanos funcionalizados. Los precursores usados para este tipo de composites moleculares (ORMORCER®s, ORMOLYTES) se han categorizado en cuatro tipologías: *Tipo I*: forman redes inorgánicas tipo sílice (enlaces Si-O-Si), *Tipo II*: forman redes inorgánicas oxídicas con otros metales (heteroátomos), *Tipo III*: modifican las redes inorgánicas con grupos funcionales orgánicos no reactivos, *Tipo IV*: añaden distintas funcionalidades formando redes orgánicas que garantizan el entrecruzamiento. La Figura 5.12 muestra los elementos estructurales básicos de los ORMORCER®s de acuerdo a su categoría (Tipo I-IV).

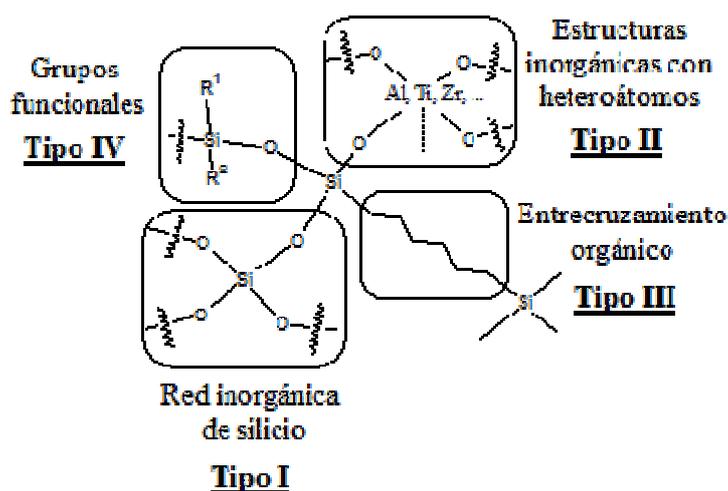


Figura 5.12. Elementos estructurales de los composites moleculares orgánico-inorgánicos (basados en los tipos I-IV) [99].

Los alcóxidos metálicos y los alcóxidos funcionalizados orgánicamente producen la estructura híbrida por medio de la condensación inorgánica y de los grupos orgánicos polimerizables y no polimerizables. La incorporación de monómeros reactivos da lugar a una gran flexibilidad en el diseño de estos materiales, pudiéndose adaptar a los requerimientos de los electrolitos. Se espera que los copolímeros orgánico-inorgánicos procesados vía sol-gel como conductores iónicos, den lugar a valores más altos de conductividad, y a una mayor estabilidad térmica que las matrices completamente orgánicas [56, 103]. Adicionalmente, se espera que la matriz orgánica-inorgánica posea

mejores propiedades mecánicas para su procesamiento en forma de capa delgada, permitiendo generar multicapas y aplicarlas en mini y microbaterías [104, 105].

Ejemplos concretos de este tipo de materiales, son los trabajos de Judeinstein y colaboradores, que incluyen materiales basados en el TEOS (tetraetilortosilicato) para formar la matriz inorgánica y polietilenglicol (PEG) o polipropilenglicol (PPG) como monómeros unidos mediante enlaces covalente [88, 106]. La conductividad iónica a temperatura ambiente alcanzó un valor máximo del orden de 10^{-4} S cm^{-1} , relacionada directamente con la conectividad de las dos fases y con la movilidad de ambas redes estructurales y de las especies activas. Nishio y *col.* [107] prepararon materiales basados en tetrametilortosilicato (TMOS), PEO y perclorato de litio (LiClO_4) como precursores, pero la conductividad únicamente alcanzó valores de conductividad en torno a 10^{-5} S cm^{-1} a temperatura ambiente. Otros monómeros han sido ampliamente estudiados como el polietilenglicol dimetacrilato (PEGMA), el metoxi polietilenglicol monometacrilato (MPEGMMA) [60], redes de monómeros basados en redes de diurasil unido a estructuras híbridas PEO/siloxano y LiClO_4 [108], sistemas formados por TEOS y (2,3-epoxipropoxi)propil-trimetoxisilano (GLYMO) e hidróxido de litio [109], óxido de polietileno (PEO) y LiClO_4 combinada con titanio (IV) e isopropóxido de aluminio como precursores inorgánicos [110], PEO y precursores de titanio con LiBF_4 [100], PEO y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) [111, 112], TEOS y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y acetato de litio [113], electrolitos basados en PEO con sulfato de óxido de circonio micrométrico nanoporoso y LiClO_4 como precursor de litio [114], entre otros. En todos estos materiales, la incorporación de precursores orgánicos e inorgánicos en las matrices híbridas de los electrolitos demostró un aumento en la estabilidad mecánica, térmica y química. Sin embargo, la conductividad iónica sólo mejoró ligeramente en relación a los electrolitos poliméricos basados en PEO y se mantiene lejos de los valores de los electrolitos líquidos.

Estrategia de Síntesis de los electrolitos sólidos híbridos

Como se ha mencionado con anterioridad, la síntesis de electrolitos híbridos se basó en la combinación de la técnica sol-gel con la ciencia de los polímeros. En los sistemas híbridos preparados en este trabajo, se ha seguido la misma estrategia de síntesis, esto es, formación de una red inorgánica mediante los precursores inorgánicos o híbridos y la

posterior adición de monómeros orgánicos y de las sales de litio. Se procura, como parte del diseño de la síntesis, controlar en cada etapa las reacciones de hidrólisis y condensación del componente inorgánico, y al mismo tiempo se procura la unión de las unidades poliméricas y su entrecruzamiento en el sistema (curado) que den lugar a materiales de naturaleza amorfa [91, 115]. La Figura 5.13 presenta un esquema general de la preparación de conductores iónicos de litio.

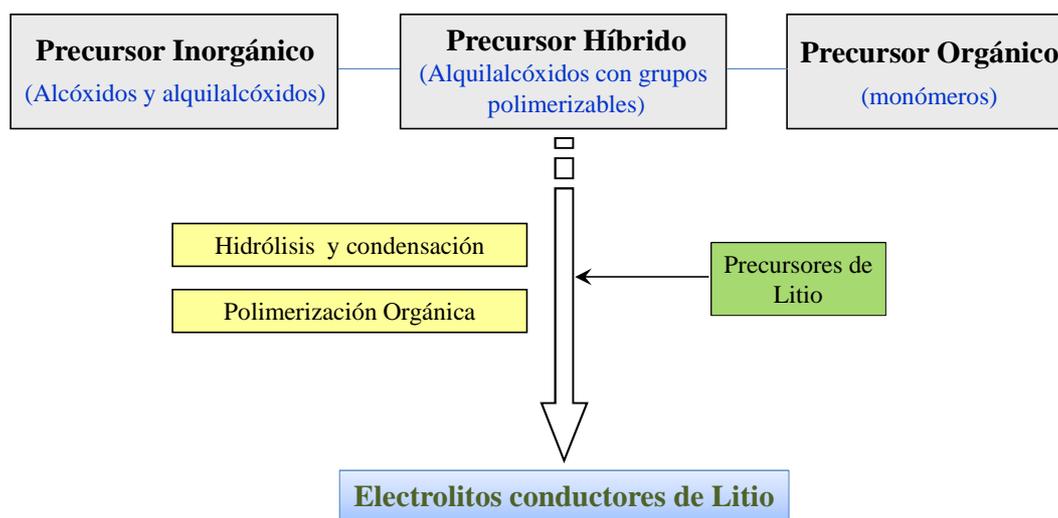


Figura 5.13. Estrategia de síntesis que combina el proceso sol-gel y la adición de monómeros orgánicos para la preparación de electrolitos sólidos orgánico-inorgánicos.

El diseño de los electrolitos sólidos híbridos se basó en la combinación de los tres tipos de precursores: alcóxidos y/o alquilalcóxidos no polimerizables, monómeros orgánicos y alquilalcóxidos polimerizables.

Los alcóxidos y alquilalcóxidos no polimerizables, permiten el desarrollo de estructuras inorgánicas basadas en enlaces Si-O-Si a través del control de las reacciones de hidrólisis y condensación. Los parámetros a controlar en las reacciones sol-gel son: pH, catalizador de la reacción, agentes acomplejantes, relación agua/alcóxidos, atmosfera de síntesis, concentración, temperatura de síntesis y de la transición sol-gel, y cinéticas de reacción.

Por otro lado, los monómeros generan estructuras orgánicas por polimerización de sus grupos funcionales, por ejemplo alquenos o epóxidos. Los parámetros que gobiernan las reacciones de la polimerización orgánica o de formación de copolímeros orgánico-inorgánicos son: tipo y cantidad de iniciador de la reacción, pH, temperatura, cinética y tipo de polimerización.

Por último, se han utilizado alcóxidos con grupos polimerizables (híbridos), los cuales contienen enlaces Si-OR hidrolizables (R es un grupo alquilo), precursores de redes inorgánicas, y enlaces Si-R' donde R' es susceptible de polimerizar por vía orgánica. Estos precursores son capaces de generar estructuras híbridas de forma intrínseca y su principal función es actuar como puente entre las estructuras inorgánicas y orgánicas.

El objetivo de este tipo de diseño es obtener materiales nanoestructurados formados por dos redes interpenetradas, orgánica e inorgánica, con enlace químico entre ellas, es decir, materiales híbridos de Clase II.

Basada en esta estrategia de síntesis se ha abordado el diseño, síntesis y caracterización de los siguientes sistemas híbridos:

- Sistema **GPTMS** (3-glicidoxipropil trimetoxisilano) – **TEOS** (tetraetil ortosilicato) – **LiAc** (acetato de litio, CH₃COOLi).
- Sistema **GPTMS** (3-glicidoxipropil trimetoxisilano) – **TMES** (trimetiletoxisilano, (CH₃)₃SiOC₂H₅) / **VINIL** (trivinil etoxisilano) – **EGDE** (etilenglicol diglicidil éter) / **TPTE** (trimetilpropano triglicidil éter) – **LiTFSI** (litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida).
- Sistema **TEOS** (tetraetil ortosilicato) – **PEG_n** (polietilén glicol de distinto peso molecular, *n*) – **LiTFSI** (litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida) / **LiOTf** (litio trifluorometanosulfonato).

BIBLIOGRAFÍA

1. Quartarone, E. and P. Mustarelli, *Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives*. Chem. Soc. Rev., 2011. **40**: p. 2525-2540.
2. Knauth, P. and H.L. Tuller, *Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(7): p. 1654-1680.
3. Aguado-M, M.A. and L. Bontoux, *Nuevas tecnologías para baterías: desarrollos prometedores*, 1999, The IPTS Report. p. 366-375.
4. Gómez-Romero, P., *Pilas de combustible. Energía sin humos*. Rev. Mundo Científico, 2002. **233**: p. 66-76.
5. Robertson, A.D., A.R. West, and A.G. Ritchie, *Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications*. Solid State Ionics, 1997. **104**(1-2): p. 1-11.
6. Thangadurai, V. and W. Weppner, *Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research*. Ionics, 2006. **12**: p. 81-92.
7. Atkins, P.W., *Fisicoquímica*. 1991: Addison Wesley Iberoamericana, S. A.
8. Lavela Cabello, P. and J.L. Tirado Coello, *Baterías Avanzadas*. 1999, Córdoba: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
9. Oudenhoven, J.F.M., L. Baggetto, and P.H.L. Notten, *All-Solid State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of various Three-Dimensional Concepts*. Adv. Energy Mater., 2011. **1**: p. 10-33.
10. Duclot, M. and J.L. Souquet, *Glassy materials for lithium batteries: Electrochemical properties and devices performances*. Journal of Power Sources, 2001. **97-98**: p. 610-615.
11. Gellins, P.J. and H.J.M. Bouwmeester, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. 1997, Florida: CRC Press.
12. Song, J.Y., Y.Y. Wang, and C.C. Wan, *Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 1999. **77**: p. 183-197.
13. West, A., *Solid State Chemistry and its Applications*. 1987: John Wiley & Sons.
14. Maldonado Manso, M.P., *Preparación, Cristaloquímica y Comportamiento Eléctrico de Electrolitos Sólidos de Estequiometría NASICON*, in *Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Minerología* 2004, Universidad de Málaga: Málaga. p. 355.
15. Smart, L. and E. Moore, *Química del Estado Sólido*. 1995: Addison-Wesley Iberoamericana.
16. Sinandana, C.S. and P. Senthil Kumar, *Theoretical approaches to superionic conductivity*. Bull. Mater. Sci., 2004. **27**(1): p. 1-17.
17. Karthikeyan, A., P. Vinatier, and A. Levasseur, *Study of lithium glassy solid electrolyte/electrode interface by impedance analysis*. Bull. Mater. Sci., 2000. **23**(3): p. 179-183.
18. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chem. Mater., 2010. **22**(3): p. 587-603.
19. Takada, K., *Progress and prospective of solid-state lithium batteries*. Acta Materialia, 2013. **61**: p. 759-770.
20. Julien, C., *Technological applications of solid state ionics*. Materials Science and Engineering: B, 1990. **6**(1): p. 9-28.
21. Whittingham, M.S., *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*. Science, 1976. **192**(4244): p. 1126-1127.

22. Vincent, C.A., *Lithium Batteries: a 50-Year Perspective, 1959–2009*. Solid State Ionics, 2000. **134**(1–2): p. 159-167.
23. Brandt, K., *Historical Development of Secondary Lithium Batteries*. Solid State Ionics, 1994. **69**(3–4): p. 173-183.
24. Scrosati, B., *Recent advances in lithium solid state batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 1972. **2**(3): p. 231-238.
25. Takada, K., N. Aotani, and S. Kondo, *Electrochemical behaviors of Li⁺ ion conductor, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂*. Journal of Power Sources, 1993. **43**(1–3): p. 135-141.
26. Subramanian, M.A., R. Subramanian, and A. Clearfield, *Lithium ion conductors in the system AB(IV)₂(PO₄)₃ (B = Ti, Zr and Hf)*. Solid State Ionics, 1986. **18–19, Part 1**(0): p. 562-569.
27. Croce, F., et al., *Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries*. Nature, 1998. **394**(6692): p. 456-458.
28. Rani, D., *Silver Solid State Batteries*, in *Handbook of Solid State Batteries and Capacitors*, M.Z. Munshi, Editor. 1995, World Scientific Publishing Co: London. p. 111-129.
29. Tubandt, C. and E. Lorenz, *Molekzustand und elektrisches Leitvermögen kristallisierter Salze*. Z. Phys. Chem., 1914. **24**: p. 513-543.
30. Owens, B.B. and G.R. Argue, *High-Conductivity Solid Electrolytes: MAg₄I₅*. Science, 1967. **157**(3786): p. 308-310.
31. Takahashi, T., et al., *Solid-State Ionics: High Copper Ion Conductivity of the System CuCl - CuI - RbCl*. Journal of The Electrochemical Society, 1979. **126**(10): p. 1654-1658.
32. Kumar, P.P. and S. Yashonath, *Ionic conduction in the solid state*. J. Chem. Sci., 2006. **118**: p. 135-154.
33. Kummer, J.T. and N. Weber, *US Patent 3 458 356*, 1966.
34. Goodenough, J.B., H. Hong, and J. Kafalas, *Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures*. Materials Research Bulletin, 1976. **11**: p. 203-220.
35. Anantharamulu, N., et al., *A wide-ranging review on Nasicon type materials*. Journal of Materials Science, 2011. **46**: p. 2821-2837.
36. Bates, J.B., et al., *US Patent 5338625*, 1992.
37. Bates, J.B., et al., *Rechargeable thin-film lithium batteries*. Solid State Ionics, 1994. **70/71**: p. 619-628.
38. Bates, J.B., et al., *Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of Power Sources, 1995. **54**(1): p. 58-62.
39. Bates, J.B., et al., *Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries*. Journal of Power Sources, 1993. **43**(1–3): p. 103-110.
40. Bates, J.B., et al., *Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films*. Solid State Ionics, 1992. **53–56, Part 1**(0): p. 647-654.
41. Bates, J.B., et al., *Deposition and Characterization of Li₂O–SiO₂–P₂O₅ Thin Films*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(4): p. 929-943.
42. Inaguma, Y., et al., *Candidate Compounds with Perovskite Structure for High Lithium Ionic Conductivity*. Solid State Ionics, 1994. **70-71**: p. 196-202.
43. Knauth, P., *Inorganic solid Li ion conductors: An overview*. Solid State Ionics, 2009. **180**(14–16): p. 911-916.
44. Bruce, P.G., *Solid State Electrochemistry*. 1995: Cambridge University Press.

45. Rabenau, A., *Lithium nitride and related materials case study of the use of modern solid state research techniques*. Solid State Ionics, 1982. **6**(4): p. 277-293.
46. Hu, Y.W., I.D. Raistrick, and R.A. Huggins, *Ionic conductivity of lithium phosphate-doped lithium orthosilicate*. Materials Research Bulletin, 1976. **11**(10): p. 1227-1230.
47. Li-quan, C., et al., *Investigation of new lithium ionic conductors $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$* . Solid State Ionics, 1983. **9-10, Part 1**(0): p. 149-152.
48. Fu, J., *Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system $Li_2O-Al_2O_3-GeO_2-P_2O_5$* . Solid State Ionics, 1997. **104**(3-4): p. 191-194.
49. Hosono, H. and Y. Abe, *Fast lithium conducting glass-ceramics in the $Li_2O-CaO-TiO_2-Al_2O_3-P_2O_5$ system*. Solid State Ionics, 1991. **44**(3-4): p. 293-297.
50. Xu, X.-X., et al., *High lithium conductivity in $Li_{1.3}Cr_{0.3}Ge_{1.7}(PO_4)_3$ glass-ceramics*. Materials Letters, 2004. **58**(27-28): p. 3428-3431.
51. Kamaya, N., et al., *A lithium superionic conductor*. Nat Mater, 2011. **10**(9): p. 682-686.
52. Hayashi, A., et al., *Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries*. Nature Communications, 2012. **3**(856): p. 1-5.
53. Gray, F.M., *Polymer Electrolytes*. RSC Materials Monographs. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
54. MacCallum, J.R. and C.A. Vincent, eds. *Polymer Electrolyte Reviews - 1*. 1987, Elsevier: London.
55. Le Nest, J.F., et al., *Influence of lithium perchlorate on the properties of polyether networks: specific volume and glass transition temperature*. Macromolecules, 1988. **21**(4): p. 1117-1120.
56. Popall, M. and H. Durand, *Inorganic-Organic copolymers as solid state Li^+ electrolytes*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(9): p. 1593-1597.
57. Lorimer, J.W., *Macrocyclic ligand-ion interactions as models for ion-polymer interactions in solid polymer electrolytes*. Pure & Appl. Chem., 1993. **65**(7): p. 1499-1506.
58. Souza, F.L., et al., *Sol-Gel nonhydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices*. Solid State Ionics, 2004. **166**: p. 83-88.
59. Armand, M., *Polymer Solid Electrolytes - An overview*. Solid State Ionics, 1983. **9-10**: p. 745-754.
60. Liu, Y., J.Y. Lee, and L. Hong, *In Situ preparation of poly(ethylene oxide)- SiO_2 composite polymer electrolytes*. Journal of Power Sources, 2004. **129**: p. 303-311.
61. Besenhard, J.O., ed. *Handbook of battery materials*. 1999, WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim.
62. Bruce, P.G. and F.M. Gray, *Polymer Electrolytes II: Physical Principles*, in *Solid State Electrochemistry*, P.G. Bruce, Editor. 1995, Cambridge University Press: Cambridge. p. 119.
63. Ward, I.M., et al., *NMR studies of ionic mobility and molecular mobility in polymer electrolytes*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(13-14): p. 2071-2076.
64. Hawker, C.J., et al., *Hyperbranched Poly(ethylene glycol)s: A New Class of Ion-Conducting Materials*. Macromolecules, 1996. **29**(11): p. 3831-3838.
65. Watanabe, M., et al., *Ionic Conductivity of Network Polymers from Poly(ethylene oxide) Containing Lithium Perchlorate*. Polym J, 1986. **18**(11): p. 809-817.

66. Le Nest, J. and A. Gandini, *Electrolytes for solid-state batteries: glass transition temperature of polyether networks with and without alkali metal salts*. Polymer Bulletin, 1989. **21**(3): p. 347-351.
67. Watanabe, M., et al., *Ion conduction mechanism in network polymers from poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide) containing lithium perchlorate*. Solid State Ionics, 1986. **18-19**: p. 338-342.
68. Fish, D., et al., *Polymer electrolyte complexes of LiClO₄ and comb polymers of siloxane with oligo-oxyethylene side chains*. British Polymer Journal, 1988. **20**(3): p. 281-288.
69. Benrabah, D., J.Y. Sanchez, and M. Armand, *New polyamide ether electrolytes*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(9): p. 1737-1741.
70. Cowie, J.M.G., A.C.S. Martin, and A.-M. Firth, *Ionic conductivity in mixtures of salts with comb-shaped polymers based on ethylene oxide macromers*. British Polymer Journal, 1988. **20**(3): p. 247-252.
71. Ohno, H., et al., *Larger cations can move faster in solid polymer electrolytes*. Solid State Ionics, 1990. **40-41, Part 2**(0): p. 655-658.
72. Fenton, D.E., J.M. Parker, and P.V. Wright, *Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)*. Polymer, 1973. **14**(11): p. 589.
73. Armand, M., J.M. Chabagno, and M. Duclot, *Poly-Ethers as Solid Electrolytes, in Fast ion transport in solids: electrodes and electrolytes. Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes. Lake Geneva, Wisconsin, U.S.A, P. Vashishta, J.N. Mundy, and G.K. Shenoy, Editors. 1979, Elsevier North Holland: New York. p. 131.*
74. Scrosati, B., *Applications of Electroactive Polymers*. 1993, London: Chapman and Hall.
75. Gray, F.M., *Solid Polymer Electrolytes - Fundamentals and Technological Applications*. 1991, New York: VCH.
76. MacCallum, J.R. and C.A. Vincent, eds. *Polymer Electrolyte Reviews - 2*. 1989, Elsevier: London.
77. Alamgir, M. and K.M. Abraham, *Room Temperature Polymer Electrolytes, in Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives*, G. Pistoia, Editor. 1994, Elsevier: Amsterdam. p. 93.
78. Koksang, R., I.I. Olsen, and D. Shackle, *Review of hybrid polymer electrolytes and rechargeable lithium batteries*. Solid State Ionics, 1994. **69**(3-4): p. 320-335.
79. Shriver, D.F. and P.G. Bruce, *Polymer Electrolytes I: General Principles, in Solid State Electrochemistry*, P.G. Bruce, Editor. 1995, Cambridge University Press: Cambridge. p. 95.
80. Meyer, W.H., *Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*. Advanced Materials, 1998. **10**(6): p. 439-448.
81. *Charge Transfer in Polymeric Systems*. in *Faraday Discussions*. 1989. The Royal Society of Chemistry.
82. Lorimer, J.W. *Rechargeable lithium batteries with solid polymer electrolytes, in Power Sources Symposium, 1990., Proceedings of the 34th International*. 1990.
83. Nanko, M., *Definitions and Categories of Hybrid Materials*. Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J., 2009. **11**(1): p. 1-8.
84. Sanchez, C., F. Ribot, and B. Lebeau, *Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 35-44.

85. Aparicio, M., A. Jitianu, and L.C. Klein, eds. *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. 2012, Ed. Springer Science + Business Media: New York.
86. Ogasawara, T. and L.C. Klein, *Sol-Gel Electrolytes in Lithium Batteries*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994. **2**: p. 611-613.
87. Fischer, D., et al., *Monitoring of the sol-gel synthesis of organic-inorganic hybrids by FTIR transmission, FTIR/ATR, NIR and Raman spectroscopy*. *Macromol. Symp.*, 2008. **265**: p. 134-143.
88. Dahmouche, K., et al., *New Li⁺ ion-conducting ormolytes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998. **54**: p. 1-8.
89. Gómez-Romero, P. and C. Sanchez, eds. *Functional Hybrid Materials*. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
90. KICKELBICK, G., *Introduction to Hybrid Materials*, in *Hybrid Materials*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-48.
91. Grandi, S., et al., *PWA Doped SiO₂ PEG hybrid Materials of Class II*. *Materials Sciences and Applications*, 2010. **1**: p. 285-291.
92. Walls, H.J., et al., *Fumed silica-based composite polymer electrolytes: synthesis, rheology, and electrochemistry*. *Journal of Polymer Science*, 2000. **89**: p. 156-162.
93. Kim, D.-W., *Electrochemical characteristics of a carbon electrode with gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries*. *Journal of Power Sources*, 1998. **76**(2): p. 175-179.
94. Lee, K.-H., et al., *Effect of silica on the electrochemical characteristics of the plasticized polymer electrolytes based on the P(AN-co-MMA) copolymer*. *Solid State Ionics*, 2000. **133**(3-4): p. 257-263.
95. Akashi, H., et al., *Practical performances of Li-ion polymer batteries with LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, MCMB, and PAN-based gel electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2002. **112**(2): p. 577-582.
96. Stephan, A.M. and K.S. Nahm, *Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries*. *Polymer*, 2006. **47**: p. 5952-5964.
97. Brinker, C.J., et al., *Sol-gel thin film formation*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990. **121**(1-3): p. 294-302.
98. Raigorodskii, I.M. and E.S. Gol'dberg, *Polyorgano-polysiloxane Block Copolymers*. *Russian Chemical Reviews*, 1987. **56**(11): p. 1079.
99. Haas, K.-H. and H. Wolter, *Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s)*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999. **4**(6): p. 571-580.
100. Liu, Y., J.Y. Lee, and L. Hong, *Morphology, Crystallinity, and Electrochemical Properties of In Situ Formed Poly(ethylene oxide)/TiO₂ Nanocomposite Polymer Electrolytes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **89**: p. 2815-2822.
101. Walcarius, A., *Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials*. *Chem. Mater.*, 2001. **13**: p. 1589-1592.
102. Skaarup, S., et al., *Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1589-1592.
103. Popall, M., et al., *ORMOCERs as inorganic-organic electrolytes for new solid state lithium batteries and supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10, 11): p. 1155-1161.
104. Popall, M., et al., *New polymer lithium secondary batteries based on ORMOCER^(R) electrolytes inorganic-organic polymers*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**: p. 1499-1508.

105. Popall, M. and X.M. Du, *Inorganic-Organic copolymers solid state ionic conductors with grafted anions*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**: p. 2305-2308.
106. Dahmouche, K., et al., *Investigation of new ion-conducting ORMOLYTES: Structure and properties*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997. **8**: p. 711-715.
107. Nishio, K., et al., *Structural analysis and properties of organic-inorganic hybrid ionic conductor prepared by sol-gel process*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000. **19**: p. 187-191.
108. Silva, M.M., et al., *Sol-gel preparation of a di-ureasil electrolyte doped with lithium perchlorate*. *Electrochimica Acta*, 2006. **52**(4): p. 1542-1548.
109. Li, W., et al., *PVDF-based composite microporous gel polymer electrolytes containing a novel single ionic conductor $\text{SiO}_2(\text{Li}^+)$* . *Electrochimica Acta*, 2013. **112**: p. 183-190.
110. Lee, J.K., Y.J. Lee, and W.S. Chae, *Enhanced ionic conductivity in PEO-LiClO₄ hybrid electrolytes by structural modification*. *J. Electroceram.*, 2006. **17**: p. 941-944.
111. Tigelaar, D.M., et al., *New APTES Cross-Linked Polymers from Poly(ethylene oxide)s and Cyanuric Chloride for Lithium Batteries*. *Macromolecules*, 2006. **39**: p. 120-127.
112. Tigelaar, D.M., M.A.B. Meador, and W.R. Bennett, *Composite Electrolytes for Lithium Batteries: Ionic Liquids in APTES Cross-Linked Polymers*. *Macromolecules*, 2007. **40**: p. 4159-4164.
113. Vélez, J.F., et al., *Epoxy-Silica hybrid organic-inorganic electrolytes with a high Li-ion conductivity*. *Electrochimica Acta*, 2013. **110**: p. 200-207.
114. Derrien, G., et al., *Nanocomposite PEO-based polymer electrolyte using a highly porous, super acid zirconia filler*. *Solid State Ionics*, 2009. **180**(23-25): p. 1267-1271.
115. Panitz, J.-C. and A. Wokaun, *Characterization of sol-gel process using Raman spectroscopy Organically Modified Silica Gels prepared via the formic acid-alkoxide route*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997. **9**: p. 251-263.

2. ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS BASADOS EN GPTMS-TEOS-AcLi

2.1 Introducción

Los electrolitos sólidos híbridos de este sistema han sido sintetizados a partir de un precursor orgánico, tetraetil ortosilicato (TEOS), un precursor híbrido, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS) y una sal de litio soluble en disoluciones alcohólicas, acetato de litio (CH_3COOLi , LiAc) (Figura 5.2.1) [1].

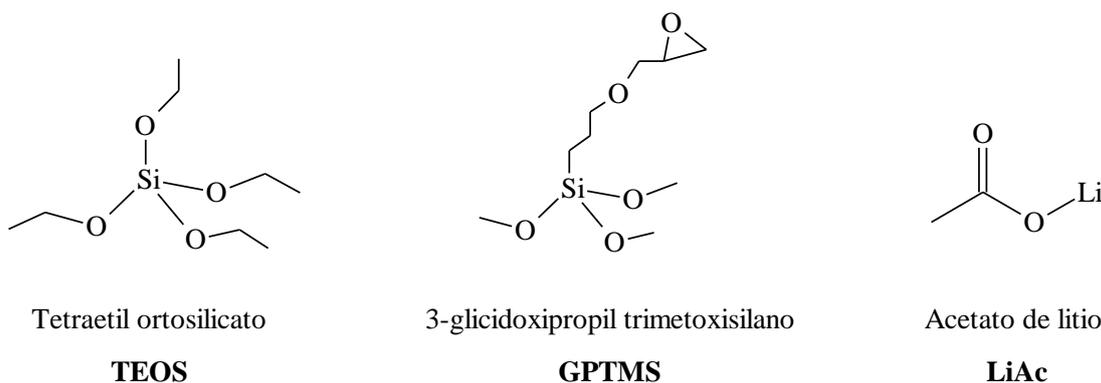


Figura 5.2.1. Precursores utilizados en la síntesis de los electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos en el sistema GPTMS-TEOS-LiAc.

El precursor inorgánico, TEOS, forma la red inorgánica principal, que le aporta estabilidad química y térmica al sistema, al tiempo que se une al precursor híbrido (GPTMS) mediante co-condensación de las cadenas inorgánicas (Si-O-Si). Por su parte, las cadenas orgánicas polimerizables del GPTMS que contienen grupos epóxido, dan lugar al entrecruzamiento del sistema, aumentando su contenido orgánico y generando cadenas largas de grupos éter por medio de las reacciones de apertura de epóxidos. El componente orgánico le aporta flexibilidad al material, permitiendo al mismo tiempo que se lleven a cabo los procesos de transporte de iones (movilidad, conductividad), debido a la presencia de cadenas de óxido de polietileno formadas *in situ*. El material así diseñado presenta enlaces covalentes entre los componentes orgánico e inorgánico, es decir, es un material híbrido de Clase II. Este material híbrido reúne todos los requerimientos estructurales para ser usado como electrolito sólido: una red 3D con canales abiertos que permiten la movilidad iónica, la presencia de sitios vacíos con bajas energías de activación y una red adaptable para estabilizar las geometrías debidas a la migración de los iones litio y una elevada estabilidad química (enlaces C-O, C-C, C-H,

Si-O y Si-C) de las redes orgánica e inorgánica. La Figura 5.2.2 muestra un esquema de la estructura esperada del material en la cual se destaca la interacción de los iones litio con los oxígenos de la red híbrida sílice-óxido de polietileno y las propiedades presentes en el material que le permite ser usado como electrolito sólido híbrido.

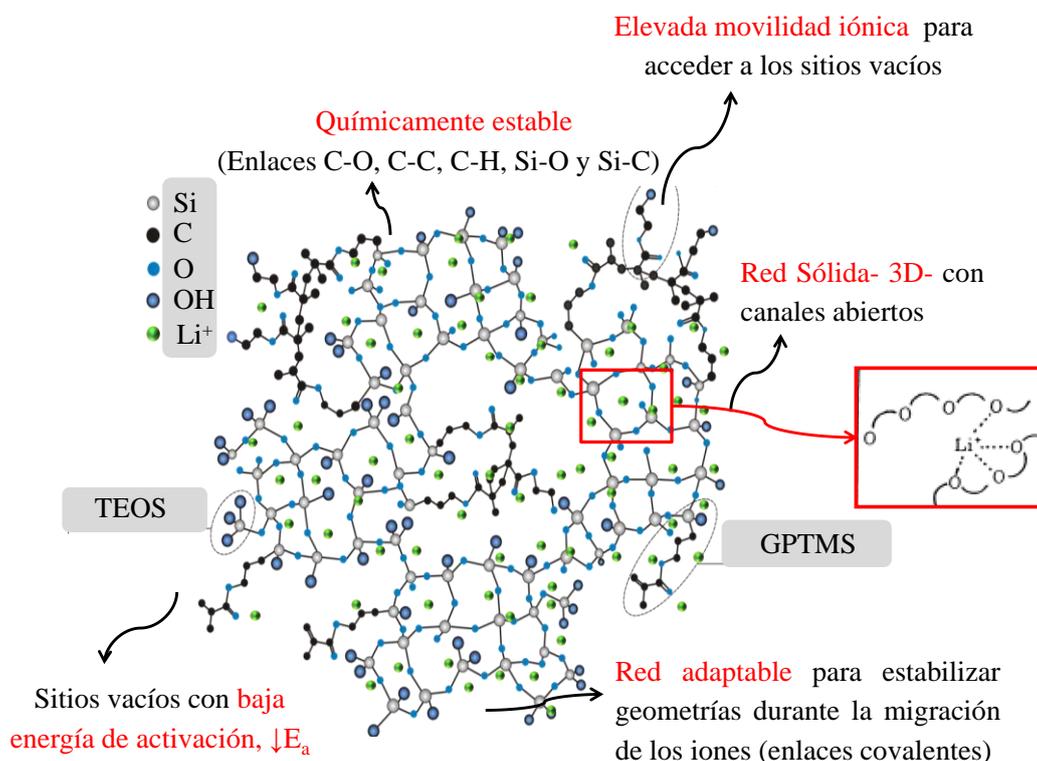


Figura 5.2.2. Esquema de la estructura híbrida orgánico-inorgánica esperada, formada a partir de los precursores GPTMS-TEOS-LiAc.

2.2 Experimental

A continuación se describen los materiales utilizados, los precursores y la ruta de síntesis para la obtención de los soles, así como las condiciones empleadas para su deposición en forma de lámina delgada o membrana autosoportada y las técnicas utilizadas para su caracterización. Los detalles teóricos y de aplicación de las metodologías descritas a continuación se han detallado previamente en el Capítulo 3 de técnicas experimentales.

2.2.1 Síntesis y caracterización de los soles

Se han sintetizado cuatro composiciones del sistema GPTMS-TEOS-Li (GT en adelante) por la vía sol-gel. Se han empleado como precursores el tetraetil ortosilicato (TEOS, 99%) y el 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS, 98%), ambos obtenidos de la casa comercial ABCR. Como fuente de litio se ha utilizado la sal anhidra de acetato de litio (LiAc, 99,95%) de Sigma-Aldrich. Como agente acomplejante se ha empleado el ácido acético (HAc, 99,50%) de la casa Panreac. Como catalizador en las reacciones de hidrólisis y condensación, se ha usado una disolución de ácido clorhídrico (HCl 1,0 N). En todas las composiciones se ha empleado como disolvente etanol (EtOH, grado analítico) de Panreac.

La preparación de los materiales parte de una composición de los soles estable a nivel reológico y que permita su deposición en forma de capa delgada y la preparación de membranas autosoportadas. Los estudios preliminares condujeron a una composición molar: de 50TEOS-50GPTMS %mol en la cual se varió el contenido de litio (LiAc), composiciones molares: 0, 2, 3 y 4 %mol. La Tabla 5.1 resume las composiciones estudiadas en esta sección.

Tabla 5.1. Composiciones molares de los soles GT.

	Composiciones (Relación molar)					
	TEOS	GPTMS	LiAc	HAc	EtOH	H ₂ O (HCl, 1N)
GT – 1	5	5	0	6	80	24
GT – 2	5	5	2	6	60	24
GT – 3	5	5	3	6	80	24
GT – 4	5	5	4	6	80	24

La síntesis de los soles parte la disolución inicial de la sal de litio (LiAc) en las cantidades apropiadas (2, 3 y 4 mol%) en etanol (proporción molar EtOH/(GPTMS+TEOS) = 8). Para lograr la disolución completa de la sal se agrega a la mezcla ácido acético (proporción molar H₂O/HAc = 6) y se agita vigorosamente a 30 °C durante 1 h. Posteriormente, se añade el HCl 1,0 N (proporción molar H₂O/(GPTMS+TEOS) = 2,4) y se comprueba que la sal está completamente disuelta.

Por último, se añaden los precursores GPTMS/TEOS previamente mezclados y se continúa con la agitación a 30 °C durante 2 h. Las síntesis se llevaron a cabo en atmósfera inerte (Ar) bajo reflujo. Con el objetivo de analizar el papel del litio en la red híbrida, se siguió un procedimiento similar al descrito para sintetizar el sol sin litio (LiAc = 0). La Figura 5.2.3 muestra un esquema de la ruta de síntesis empleada para la preparación de los soles GT.

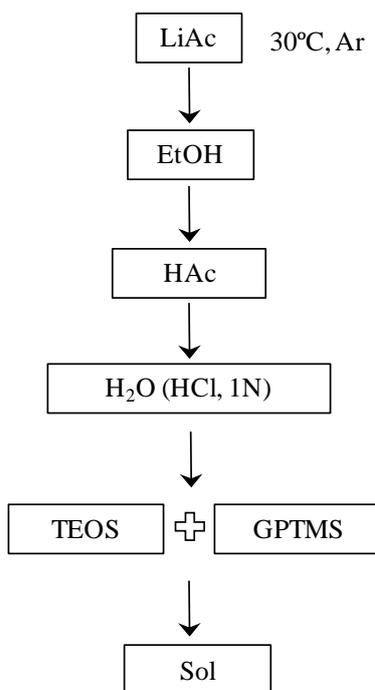


Figura 5.2.3. Estrategia de síntesis de los soles del sistema GT.

2.2.2 Procesamiento de capas y membranas auto-soportadas

Se han propuesto dos métodos de procesamiento: recubrimientos por inmersión-extracción (espesores menores a 5 μm) y membranas auto-soportadas por colado en moldes de Teflón (espesores entre 100-600 μm). La Figura 5.2.4 muestra una representación de las dos técnicas, las cuales serán empleadas a lo largo de todo este capítulo.

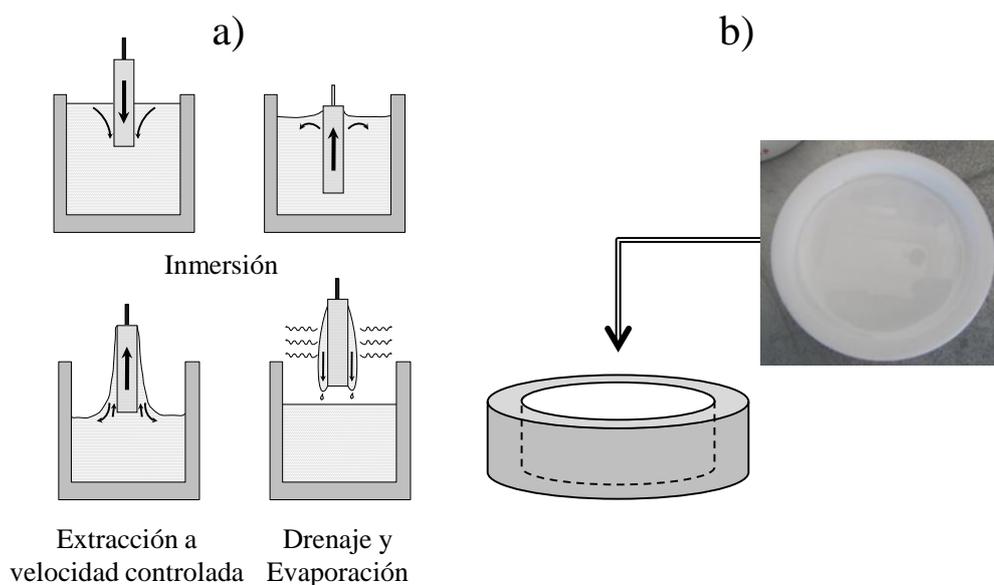


Figura 5.2.4. Procesamiento de los materiales híbridos obtenidos mediante sol-gel. a) Método de inmersión-extracción. b) Colado en moldes de Teflón.

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de vidrio sodocálcico ($2,5 \times 7 \text{ cm}^2$), y fueron procesados a temperatura ambiente dentro de una caja de guantes (Ar) equipada con un ascensor para llevar a cabo el proceso convencional de dip-coating. Se emplearon velocidades de extracción comprendidas entre $4,5$ y 20 cm min^{-1} . Los recubrimientos se secaron a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente, se trataron térmicamente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas (con una rampa de calentamiento constante de $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$) dentro de la caja seca (atmósfera inerte) para completar el secado y el curado del material. La preparación de las membranas autosoportadas se basó en el colado del sol en moldes de Teflón, permitiendo la evaporación del disolvente durante varios días a temperatura ambiente y posteriormente a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Las membranas obtenidas fueron desmoldadas y tratadas térmicamente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de calentamiento constante de $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$) durante 12 h en atmósfera inerte (Ar).

2.2.3 Caracterización de capas y membranas

Los soles de GT se caracterizaron físicamente mediante las medidas de viscosidad y pH durante varios días, determinando de este modo la homogeneidad y estabilidad reológica y química de los soles estudiados. La viscosidad de los soles se midió en un viscosímetro vibracional de onda sinusoidal SV-1A (AX-SV-34, A&D Ltd. Co).

Las medidas de espesor (e) de los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio se llevaron a cabo mediante perfilometría (Talystep, Taylor-Hobson – UK) en

función de las velocidades de extracción y del grado de polimerización y entrecruzamiento del material.

La homogeneidad de los recubrimientos y las posibles separaciones de fase, grietas o defectos fueron analizadas en un Microscopio de Óptico de Luz Reflejada (RLM HP1, ZEISS – Axiophot, Alemania) provisto de un equipo de fotografía Axiovision con una cámara digital adaptada AxioCam MRc5. Adicionalmente se realizaron estudios de la superficie de los recubrimientos y de las membranas usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) de sobremesa en el primer caso (SEM Hitachi TM-1000, Japón), que permite la observación de la muestra sin metalización, y con un microscopio de emisión de campo de cátodo frío (MEB-EC) en el segundo caso (FE-SEM Hitachi S-4700, Japón).

La estabilidad térmica de las membranas tratadas a 60 °C se estudió mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-ATG) en un equipo Netzsch STA 409. Se utilizaron entre 5 y 10 mg de masa de sólido (membrana molida en mortero) para llevar a cabo los ensayos, los cuales se registraron en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 900 °C, bajo un flujo de argón de 0,04 L/min, usando una rampa de temperatura de 10 °C/min.

La estructura de los materiales se estudió mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Se utilizó un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer, USA), con un intervalo de barrido comprendido entre 4000 y 650 cm⁻¹, usando el accesorio ATR (de su acrónimo en Inglés “*Attenuated Total Reflectance*”) con una resolución de 2 cm⁻¹. Adicionalmente, se empleó la espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) para determinar el estado final de las reacciones que involucran la apertura de un anillo oxirano del precursor híbrido GPTMS. Se empleó un Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin Elmer Lambda 950 y se utilizó como accesorio la esfera integradora que permite obtener una mayor resolución.

El análisis composicional del perfil de profundidad del electrolito sólido se obtuvo mediante Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) acoplado a un detector por tiempo de vuelo (del inglés, “*Time-of-Flight*” o ToF), usando un espectrómetro ToF-SIMS 5 (IonTof). Se empleó una fuente primaria de iones de 25 keV de Bi⁺, generando una intensidad de corriente de blanco de 1,2 pA sobre un área de 20,8 μm x 20,8 μm. El *sputtering* (erosión atómica) se realizó con una fuente de

oxígeno de 1 keV en un área de 250 μm x 250 μm . La adquisición de los datos y su procesamiento se realizó por medio del programa Ion- Spec.

El análisis estructural de materiales híbridos orgánico-inorgánicos se completó mediante la técnica de dispersión de rayos X a bajos ángulos o SAXS (“*Small Angle X-ray Scattering*” del Inglés), utilizando la línea SAXS1 de la estación SAXS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), ubicado en Campinas, Brasil. Esta técnica ha sido especialmente útil en el análisis de distribución de tamaño de partícula y para el estudio de la heterogeneidad estructural en la escala de 0,1 nm a 10 μm en estos materiales [2]. Las muestras se prepararon a partir del polvo generado por el rayado de los recubrimientos que se depositan en los portamuestras del equipo y se fijan con una película de poliamida (Kapton®, DuPont). Para eliminar las contribuciones debidas a la cinta adhesiva de poliamida, se utiliza como fondo del espectro la película Kapton. La fuente de rayos X colimada cruza la muestra por un tubo al vacío que dispersa la energía sobre un detector 2D bump-bonded hybrid-pixel Pilatus que tiene un área activa de 28 cm^2 y un tamaño de pixel de 172 x 172 μm^2 . Para la configuración geométrica del experimento, se ubicó la muestra a una distancia de 473,5 mm respecto al detector usando una luz monocromática de longitud de onda $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$. El intervalo de k fue calibrado con plata metálica (Ag), la cual posee una estructura laminar bien conocida con $d = 5,848 \text{ mm}$ [3]. Los patrones de dispersión isotrópica en 2D fueron tomados después de 10 s de exposición. Las imágenes fueron corregidas teniendo en cuenta el ruido del detector y posteriormente normalizadas por la transmisión de la muestra. Este procedimiento se llevó a cabo utilizando el paquete informático FIT2D [4]. Los datos de los espectros SAXS se procesaron en el paquete estadístico SAS-Fit versión 0.93.3 [5]. Los resultados fueron ajustados siguiendo un modelo bimodal de acuerdo a la distribución de Schultz – Zimm (SZ) considerando de forma esférica al litio y a las nanopartículas de silicio.

La conductividad iónica de los electrolitos sólidos procesados como membranas autosoportadas se midió por espectroscopía de impedancia compleja (EIC) de dos puntas, usando un equipo Gamry FAS2 Femtostat con dos electrodos de plata a cada lado de la membrana, usando un intervalo de frecuencias de $1 \times 10^5 \text{ Hz}$ a 0,01 Hz (10 puntos/década) con una señal de corriente alterna de amplitud de 50 mV rms. Por otro lado, la conductividad de los recubrimientos se midió también por EIC utilizando el método de cuatro puntas (cuatro electrodos). Las medidas de impedancia compleja se

llevaron a cabo empleando como electrodos hilos de platino de 0,33 mm de diámetro, dos de ellos sirven como sensores de voltaje, mientras que los otros dos registran la señal de la corriente eléctrica. La separación lateral de los hilos de Pt es de 0,958 mm. Las medidas de impedancia se registraron en un potenciostato Gamry Reference 600, usando un intervalo de frecuencias de 1×10^6 Hz a 0,01 Hz (10 puntos/década) con una señal de corriente alterna de amplitud de 50 mV rms. Todos los detalles experimentales se pueden ampliar en el Capítulo 3, Sección 3.9.1. Todas las medidas (2 y 4 puntas) se realizaron en celdas cerradas bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar) en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 125 °C, permitiendo que el sistema se estabilice térmicamente entre cada medida. Los resultados se ajustaron a distintos circuitos equivalentes usando el programa Gamry Echem Analyst.

La estabilidad electroquímica de las membranas se determinó por voltametría lineal, LSV (del Inglés “*Linear Sweep Voltammetry*”), usando como electrodo de trabajo acero inoxidable y litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia. Las medidas se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments, empleando una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} en un intervalo de potencial comprendido entre 0 y 5 V respecto Li^+/Li . Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y en un sistema cerrado bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar).

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Homogeneidad y estabilidad mecánica

Los soles sintetizados son transparentes sin presencia de precipitados o separación de fases en todas las composiciones estudiadas (LiAc). La Tabla 5.2 muestra los valores de viscosidad y pH de los soles medidos a temperatura ambiente tras su síntesis.

Las características reológicas de los soles cambian rápidamente con el tiempo, por ejemplo para la composición GT – 2 con 2 moles de LiAc el valor de la viscosidad cambia de 2,6 mPa s inmediatamente después de la síntesis del sol a 3,7 mPa s transcurridas 24 h. Este efecto es más acusado cuando se aumenta el contenido de litio a 4 moles de LiAc, de forma que la composición GT – 4 pasa de una viscosidad inicial de 2,4 mPa s tras la síntesis sol-gel a 4,4 mPa s tras 24 h y a 5,8 mPa s para un sol envejecido 48 h. El aumento en la viscosidad de los soles se debe al avance de las reacciones sol-gel (hidrólisis y condensación) y de las reacciones de polimerización

orgánica por apertura de anillos epóxido, que se siguen dando debido al carácter ligeramente ácido de los soles y al exceso de agua presente.

Tabla 5.2. Caracterización física de los soles GT

Composición	Viscosidad (mPa s) \pm 0,01	pH \pm 0,1
GT – 1	1,76	5,2
GT – 2	2,65	5,9
GT – 3	2,57	5,2
GT – 4	2,38	6,1

La presencia de grandes cantidades de LiAc favorece las reacciones de condensación de la red inorgánica, lo cual acelera el aumento de la viscosidad y hace que se alcancen los puntos de gelificación a tiempos menores. El pH de los soles es ligeramente ácido y no presenta cambios significativos durante el envejecido del sol.

Con los soles optimizados se pudieron obtener recubrimientos homogéneos y transparentes depositados sobre sustratos de vidrio y membranas autoportadas homogéneas, libres de grietas y sin presencia de precipitados.

Las membranas híbridas autoportadas preparadas sin litio (GT – 1, 0 mol LiAc) son homogéneas, flexibles y libres de grietas tras las reacciones de polimerización y eliminación del disolvente a 60 °C, manteniendo las mismas propiedades tras la sinterización del material a 150 °C (Figura 5.2.5 a). La incorporación del precursor de litio (LiAc) produce cambios apreciables en las membranas las cuales se tornan parcialmente opacas, pero mantienen sus características superficiales, homogeneidad y flexibilidad, sin presencia de grietas (Figura 5.2.5 b, c y d).

En las membranas autoportadas los procesos de gelificación ocurren a una velocidad más baja, lo que puede originar la aglomeración de los iones litio y la recristalización parcial de la sal, LiAc. Los espesores de las membranas estaban comprendidos entre 0,050 y 0,070 cm dependiendo de la viscosidad del sol y del volumen de colado (5, 8 y 10 mL).

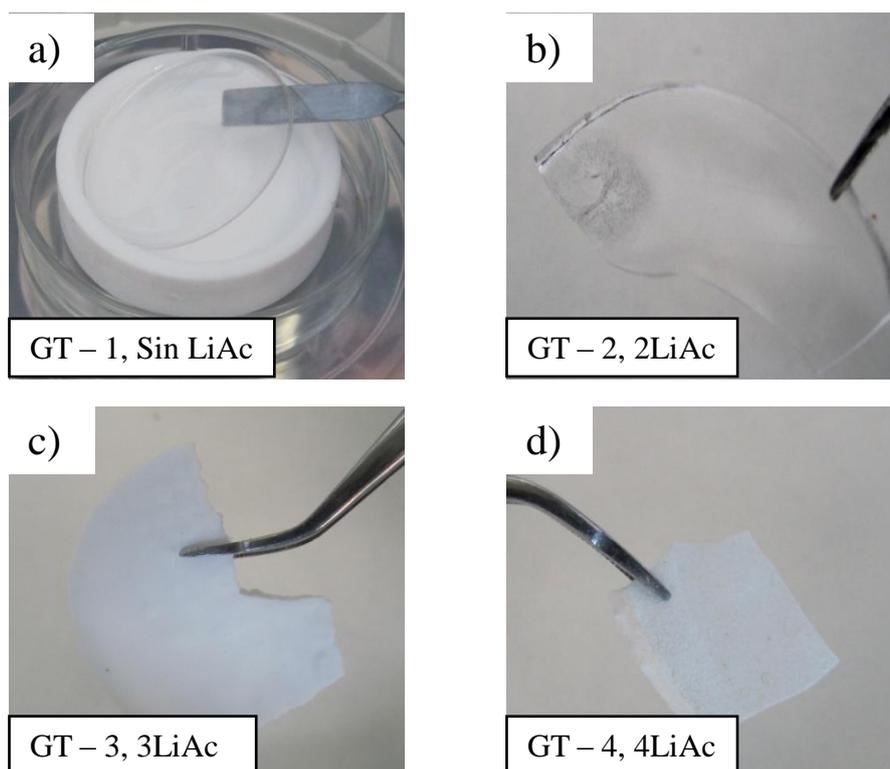


Figura 5.2.5. Fotografías de las membranas autoportadas coladas en moldes de Teflón y tratadas a 150 °C. a) GT – 1, Sin LiAc. b) GT – 2, 2LiAc. c) GT – 3, 3LiAc. d) GT – 4, 4LiAc.

Adicionalmente, se obtuvieron recubrimientos transparentes, uniformes y sin grietas tras el tratamiento térmico a 150 °C. La Figura 5.2.6 muestra una fotografía de los recubrimientos híbridos en dos composiciones, sin litio (0LiAc) y con dos moles de litio (2LiAc), correspondientes a las composiciones GT – 1 y GT – 2, usando una velocidad de extracción de 4,7 cm min⁻¹.



Figura 5.2.6. Fotografía de recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio y tratados térmicamente a 150 °C. a) GT – 1, Sin LiAc. b) GT – 2.

Los recubrimientos recién depositados son transparentes y se adhieren bien a la superficie de los sustratos (buena mojabilidad). Tras el secado y el tratamiento térmico, no se aprecian cambios aparentes de color, los recubrimientos no presentan grietas ni presencia de precipitados o aglomerados. En estos casos, la rápida consolidación de los recubrimientos después de la extracción, impide la aglomeración de las especies de litio. Ambas composiciones muestran una elevada homogeneidad lo que sugiere que no hay separación de fases, indicando que tanto los componentes orgánico e inorgánico como la sal de litio, se encuentran homogéneamente distribuidos. No se observan cambios apreciables en las propiedades de los recubrimientos cuando se aumenta el contenido de litio (3 y 4 moles de LiAc).

Los espesores de los recubrimientos (e) de la composición GT – 2 (2LiAc) medidos por perfilometría a diferentes velocidades de extracción se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Medidas de espesor de los recubrimientos de composición GT – 2 tratados térmicamente a 150 °C con respecto a las velocidades de extracción.

Velocidad cm min ⁻¹ ±0,1	Posición	e µm	e prom µm ±0,01	Velocidad cm min ⁻¹ ±0,1	Posición	e µm	e prom µm ±0,01
4,7	a	1,04		26,7	a	3,06	
	b	1,06	1,05		b	3,00	3,01
	c	1,04			c	2,96	
10,2	a	1,63		32,7	a	3,24	
	b	1,68	1,65		b	3,42	3,34
	c	1,64			c	3,36	
14,2	a	1,96		38,2	a	3,56	
	b	1,98	1,97		b	3,78	3,58
	c	1,96			c	3,40	
19,1	a	2,34		46,5	a	4,00	
	b	2,66	2,46		b	4,55	4,22
	c	2,37			c	4,10	
23	a	2,52		49	a	3,92	
	b	2,76	2,56		b	3,91	3,82
	c	2,39			c	3,64	

Los espesores obtenidos para las demás composiciones son similares y midieron entre 1,3 y 5,1 µm para las distintas velocidades de extracción. Comparando los espesores de las distintas composiciones GT, se puede concluir que los soles con mayor viscosidad y con una elevada concentración de litio, como por ejemplo GT – 4,

producen recubrimientos más gruesos con la misma velocidad de extracción y bajo similares condiciones experimentales.

La Figura 5.2.7 de microscopía óptica (MORL) a 5 aumentos (5X) de los recubrimientos procesados a diferentes velocidades de extracción de las composiciones GT – 1 (sin Li) y GT – 2 (2 LiAc), tratados térmicamente a 150 °C durante 12 h en atmósfera inerte (Ar). Las imágenes permiten apreciar una superficie homogénea, sin grietas ni separación de fases en todos los casos. Sin embargo, a velocidad baja (4,7 cm min⁻¹) se puede notar una diferencia, la composición con litio (GT – 2) presenta algunos puntos más oscuros que pueden ser atribuidos a porosidad generada por las especies de litio. Esta porosidad es no regular y se hace menor en cuanto se aumenta la velocidad de extracción, es decir, disminuye a medida que el espesor aumenta. Esto puede deberse a la forma en que se distribuye el litio en el material depositado y a las interacciones químicas de éste con el sustrato (vidrio), generadas durante el tratamiento térmico donde tiene lugar la consolidación estructural. En espesores pequeños (velocidades bajas) de alrededor de 1 µm en la composición GT – 2, estas porosidades pueden estar acompañadas de algunos aglomerados como puede apreciarse en la imagen (lateral izquierdo inferior). La línea vertical que se observa es la marca utilizada para la medida del espesor por perfilometría.

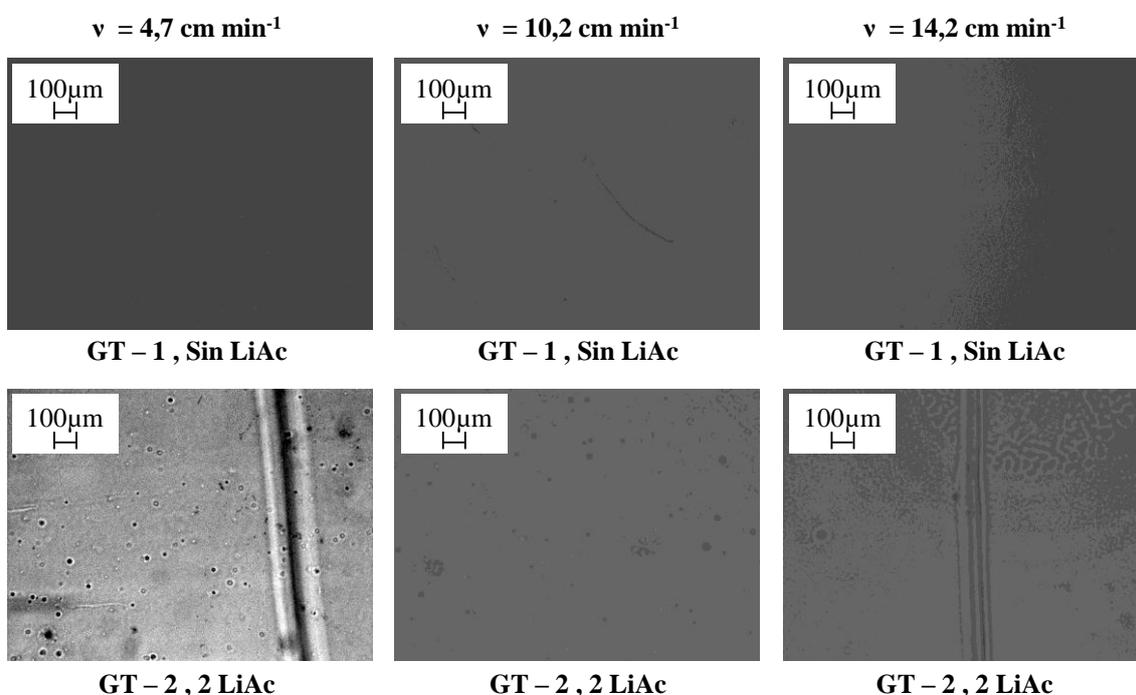


Figura 5.2.7. Imágenes MOLR 5X – Centro de los recubrimientos de composiciones GT – 1 y GT – 2 a distintas velocidades de extracción.

La Figura 5.2.8 muestra las imágenes SEM de sobremesa a diferente magnificación de los recubrimientos de la composición GT – 2 (2 LiAc) depositados sobre sustratos de vidrio y tratados térmicamente a 150 °C por 12 h en atmósfera de Ar. Estos resultados parecen indicar la presencia de un material con una morfología superficial homogénea, con una porosidad homogéneamente distribuida. La porosidad que se observa a una magnificación de 10000X como puntos oscuros a una velocidad de extracción baja (4,7 cm min⁻¹) es del orden de 0,3 μm aproximadamente y por tanto, es un tipo de porosidad distinta a la observada en las imágenes de microscopía óptica (Figura 5.2.7). Al aumentar la velocidad de inmersión, y debido al efecto de un mayor espesor, la probable formación de cristales de sal de litio es evidenciada como puntos blancos o islas de tamaño submicrométrico.

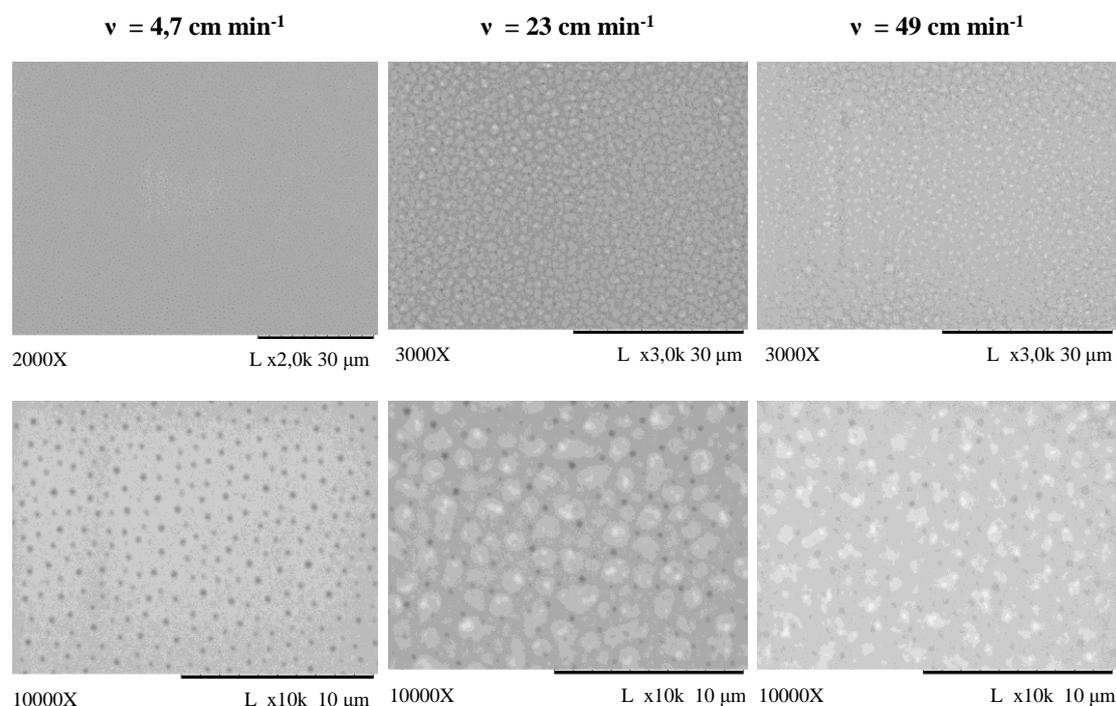


Figura 5.2.8. Imágenes SEM de sobremesa (distinta magnificación) de los recubrimientos del sistema GT – 2 depositados sobre vidrio a diferentes velocidades de extracción.

Al igual que se hizo con los recubrimientos, se realizó una caracterización física de la superficie de las membranas autoportadas por medio de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo, MEB-EC (FE-SEM por su sigla en Inglés). La Figura 5.2.9 muestra las imágenes de la fractura fresca de las membranas de distintas composiciones GT, secadas varios días a temperatura ambiente, 24 h a 60 °C y tratadas térmicamente a 150 °C durante 12 h en atmósfera inerte (Ar). La imagen de la superficie de la composición sin litio (GT – 1) muestra un material homogéneo formado

por partículas de 20-40 nm sin separación de fases y una porosidad de pequeño tamaño (5-10 nm), la cual permitirá la movilidad iónica del litio, adaptando al mismo tiempo la red durante la migración de los iones (Figura 5.2.9a). La microestructura del material parece preservarse en la composición GT – 2 (2 LiAc), pero en este caso aparecen nanoesferas de litio de aproximadamente 20 nm de diámetro (Figura 5.2.9b). Cuando se aumenta el contenido de litio, el tamaño de las partículas aumenta y la microestructura del material se vuelve más heterogénea (Figura 5.2.9 c y d). La apariencia física de las membranas y, específicamente, su color blanco se debe al aumento de tamaño de las partículas en estas composiciones y a la formación de aglomerados (ver fotografías de la Figura 5.2.5 c y d).

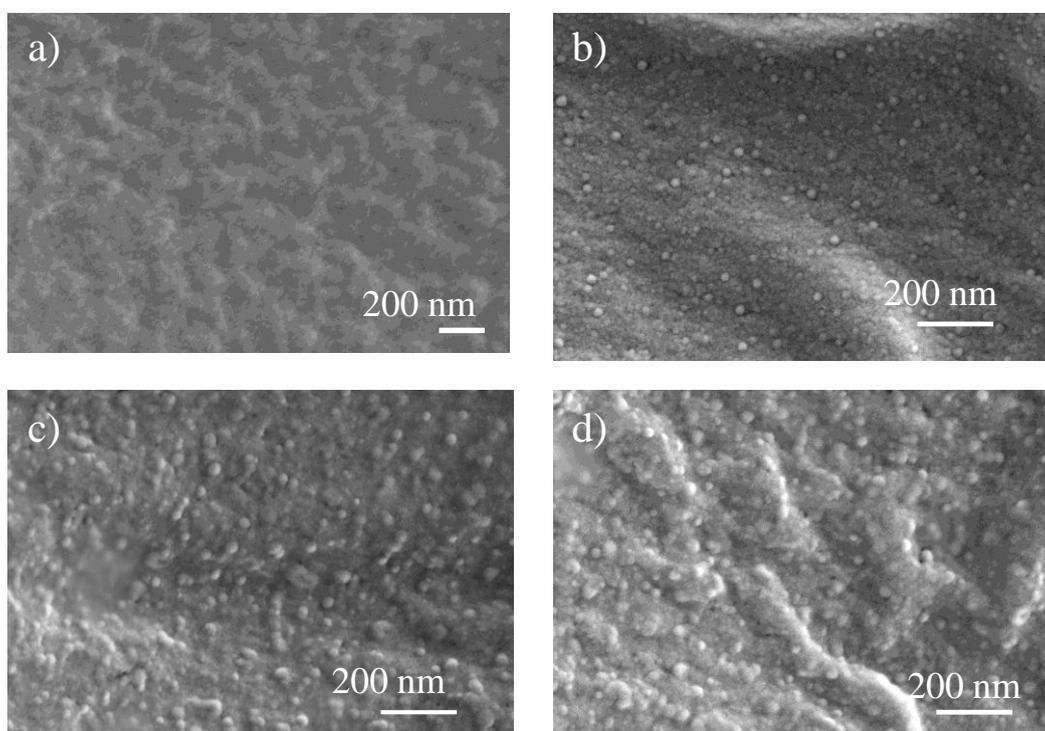


Figura 5.2.9. Fotografías FE-SEM de la superficie de fractura de las membranas autosoportadas en las distintas composiciones del sistema GT. a) Sin litio (0LiAc), b) 2 mol de LiAc, c) 3 mol de LiAc, d) 4 mol de LiAc.

2.3.2 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de las membranas híbridas tratadas a 60 °C se investigó mediante el análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera inerte (Ar). Del mismo modo se investigaron los intervalos de temperaturas de degradación mediante análisis térmico diferencial.

La Figura 5.2.10 muestra el perfil termogravimétrico y térmico diferencial para las distintas composiciones GT.

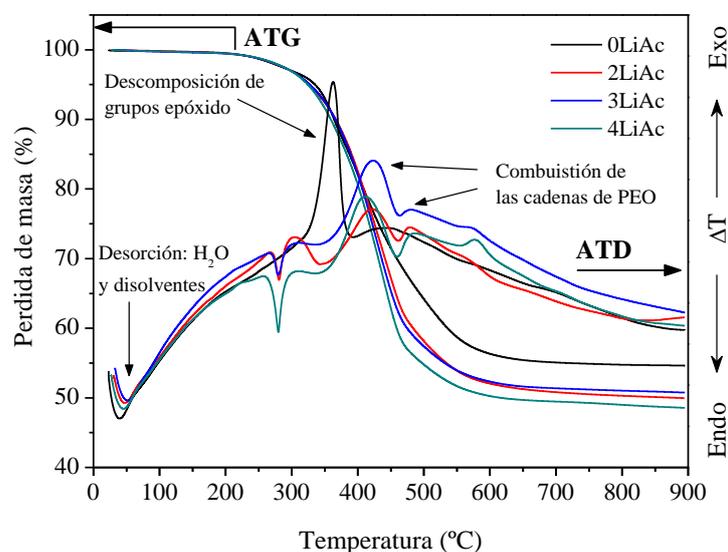


Figura 5.2.10. Curvas del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-ATG) en Ar de los electrolitos sólidos híbridos tratados a 60 °C con distintos contenidos de Li.

Como puede apreciarse, las membranas en las que se incorpora el acetato de litio ($\text{LiAc} = 2, 3, 4$) muestran un comportamiento similar, exhibiendo tres intervalos principales de pérdida de peso. El primer intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y los 240 °C, presenta una pérdida de masa del 2% y un pico endotérmico a 55 °C. Esta pequeña pérdida de peso es atribuida al agua ligada a la red híbrida, generada en las reacciones sol-gel y por la apertura de los anillos epóxidos y se debe también a la evaporación de disolvente residual. La segunda región, comprendida entre 240 °C y 460 °C, presenta una pérdida de masa del 22% en la muestra sin litio (0LiAc) que corresponde a dos picos exotérmicos a 364 °C y 450 °C, relacionados con la combustión parcial y final del componente orgánico, principalmente de los grupos epóxido y de las cadenas de óxido polietileno (PEO) volatilizados [6]. Para las composiciones que incorporan el LiAc, la pérdida de masa está en torno al 20% y corresponde a dos picos endotérmicos ubicados a 280 °C y 350 °C y a un pico exotérmico localizado cerca de los 420 °C. Los picos endotérmicos parecen estar relacionados con la deshidratación de los acetatos hidratados ($\text{LiAc} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [7]. Pérdidas de masa adicionales pueden estar asociadas a la descomposición de las cadenas orgánicas del material (cadenas poliméricas laterales). La temperatura de descomposición observada en las muestras dopadas con litio es relativamente superior en comparación con la muestra sin litio, lo

cual puede estar relacionado con los enlaces de coordinación que se establecen entre los iones litio y los oxígenos de la red inorgánica (Si-O-Si) [8]. La tercera y última región comprendida entre 460 °C y 650 °C, presenta pérdidas de masa inferiores al 5% y un pequeño pico exotérmico cerca de los 570 °C, asignado a la combustión por descomposición de los aniones acetato a oxicarbonatos [7]. Comparando las curvas, se puede apreciar que la intensidad de éste último pico aumenta con el contenido de acetato de litio. Por último, por encima de 650 °C no se observan pérdidas significativas de masa. Por ejemplo, en la membrana sin litio (0LiAc) se observa una pérdida continua de masa de 14% entre 460 °C y 900 °C.

Basado en estos resultados, la estabilidad química de las membranas puede fijarse en torno a los 250 °C, sin que ocurra una degradación significativa en la estructura híbrida diseñada.

2.3.3 Estabilidad química

En este apartado se estudia la estabilidad química de las membranas autosoportadas y se analiza la estructura de los electrolitos por diferentes técnicas.

La Figura 5.2.11 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR de las membranas autosoportadas del sistema GT en diferentes composiciones en los intervalos 4000-2800 cm^{-1} y 1900-650 cm^{-1} . Todas las señales presentes en los espectros concuerdan con las bandas procedentes de los precursores y su asignación se ha realizado a partir de la literatura disponible [9-15]. En la Tabla 5.4 se resumen las asignaciones de las principales señales del espectro encontradas en la bibliografía.

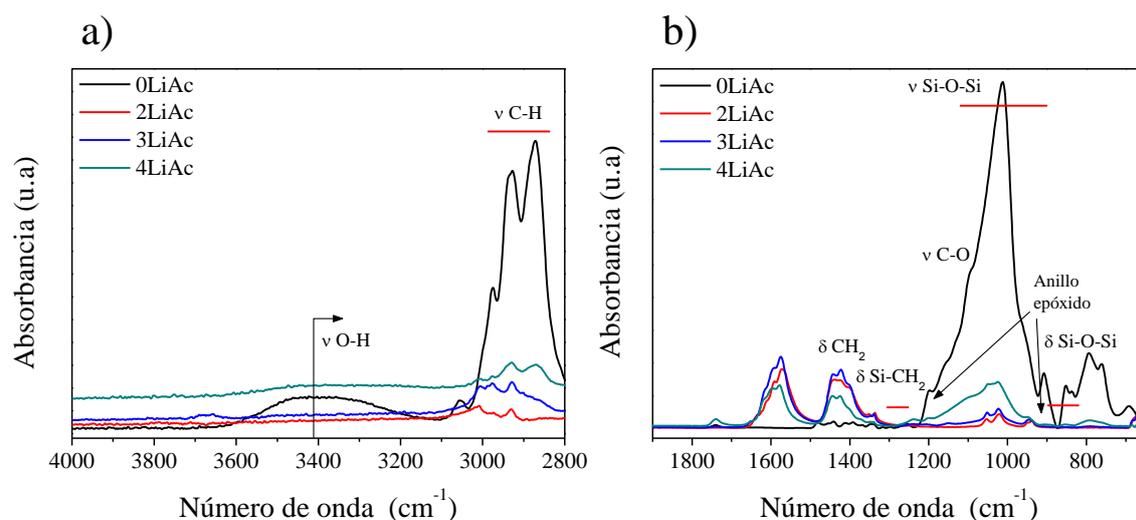


Figura 5.2.11. Espectro infrarrojo (FT-IR) de los electrolitos sólidos híbridos tratados a 150 °C con distinto contenido de litio. a) Intervalo 4000-2800 cm^{-1} y b) 1900-650 cm^{-1} .

Tabla 5.4. Asignación de las principales bandas de los precursores y de la red híbrida [9-15].

Precursores			
TEOS	GPTMS	Red híbrida sistema GT	Asignación
IR – Frecuencias de vibración (cm ⁻¹)			
		3600-3200	vO-H
3050-2995	3050-2995		vC-H
		1748	v(C=O) (grupo acetato)
		1575	v _{as} (C-O-O) (grupo acetato)
	1480-1370	1480-1370	δCH ₃ del GPTMS
1470		1480-1370	δCH ₃ del TEOS
1454			CH ₂ <i>scissor</i> / δ(CH ₂)
1420	1420		δCH ₂ / v _{as} (C-O-O)
		~1350	CH ₂ <i>wagg</i> / v _{as} (SO ₂)
1291			v(C-Si-O)
	1254*	1254*	δ(Si-CH ₂)
	1260-1240; 912		v epóxido
		1235	v(C-O) (grupo acetato)
1197			v(Si-O-Et)
		1198-1180 ^h	v _{as} (Si-O-Si-Si) _{LO}
1168			v(Si-O-Et)
~1165			CH ₃ rock del TEOS
1102			v _s (C-O) _{trans} / v _{as} (C-C + C-O) / δ(C-OH)
		1094-1082	v _{as} (Si-O), v _{as} (C-O)
1072		~1070 ^h	v _{as} (Si-O-Si) _{TO} / v _{as} (Si-O-C)
		1100-1040	v _s (C-O-C) / v _{as} (Si-O-Si)
		1016	v(C=O) (grupo acetato)
958			δ(O-CH ₃) / δ(C-CH ₃)
		953-940 ^a	v _s (Si-O) / v(C-C)
		911-831	v(C-OH) / δ(Si-O-Si)
		854-852	δ(Si-O)
	816		v(Si-O-CH ₃)
		795	v _s (Si-O-Si)
784			δ(Si-O-Et)
	750		δ(Si-O-CH ₃)
		671-678	δ(O-Si-O) / δ(Si-C)

h: Hombro, *a*: banda muy amplia, * banda pequeña

El espectro correspondiente a la composición sin litio (0LiAc) muestra una absorción típica de grupos OH alrededor de 3400 cm⁻¹ (pertenecientes a silanoles no condensados en la red), únicamente presente en esta composición. La ausencia de esta señal atribuida a la tensión del enlace O–H en las composiciones con litio (LiAc = 2, 3, 4) puede deberse a las interacciones ión-dipolo entre los grupos hidroxilo generados durante las reacciones de hidrólisis y condensación y los iones litio [9]. Las señales localizadas a 2937 y 2879 cm⁻¹ corresponden a las tensiones de grupos –CH₂– de las unidades de glicidoxipropil provenientes del grupo alquilo del GPTMS y presentes de igual modo en el híbrido final.

Los espectros infrarrojos de las tres composiciones con litio son similares, demostrando de este modo la gran estabilidad de la red híbrida cuando se incorpora el precursor de litio. La red inorgánica formada tras la polimerización en la muestra sin litio (0LiAc) se caracteriza por dos regiones de absorción intensa: 1200-1000 cm^{-1} y 850-720 cm^{-1} . La primera región incluye la banda de vibración Si-O-C localizada a 1045 cm^{-1} y la banda a 1070 cm^{-1} (hombro) correspondiente a la tensión antisimétrica del enlace Si-O-Si [10]. A 795 cm^{-1} aparece una banda asociada con la extensión simétrica del enlace Si-O-Si. Los grupos Si-O-Si son el resultado de las reacciones de condensación entre los silanoles Si-OH (provenientes de la hidrólisis de los precursores GPTMS y TEOS) y los grupos Si-O-C. Además, los grupos Si-OH/C-OH provenientes de la hidrólisis del TEOS y el GPTMS pueden reaccionar con el grupo epóxido del GPTMS bajo condiciones ácidas (polimerización por apertura del anillo oxirano) para formar enlaces Si-O-C/C-O-C los cuales se pueden observar en el espectro del material híbrido en torno a $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ [11]. La formación de enlaces Si-O-C y C-O-C permite una mejor compatibilidad entre los componentes orgánicos e inorgánicos y mayor homogeneidad a escala molecular [12-14]. Las muestras dopadas con litio (GT - 2, GT - 3 y GT - 4), presentan bandas características del grupo acetato localizadas a 1748 cm^{-1} y a 1235 cm^{-1} asociadas con la vibración de tensión del enlace C=O y con la tensión del enlace C-O respectivamente. De igual modo las bandas localizadas a 1575 y 1420 cm^{-1} están asociadas con la tensión antisimétrica de los enlaces C-O-O, lo cual parece indicar que las unidades estructurales de acetato se encuentran retenidas en la red híbrida. Las bandas a 1730, 1638 y 1384 cm^{-1} correspondientes a las energías de vibración de los enlaces C-O, C-C y C-H respectivamente, provienen de las tensiones del anillo oxirano y están ausentes en el material híbrido, confirmando así la apertura del grupo epóxido. La región espectral comprendida entre 1420 y 1050 cm^{-1} es característica de las sales de ácidos carboxílicos e involucra vibraciones acopladas de los enlaces $\nu(\text{O-H})$ y $\delta(\text{C-O})$ que se superponen con bandas de la red inorgánica. La banda a 1400 cm^{-1} corresponde a la deformación de los grupos $\delta(\text{O-H})$ y está relacionada con la formación de dímeros carboxílicos [15]. En la mayoría de los casos la identificación de esta banda, $\delta(\text{O-H})$, suele ser complicada debido a la presencia de un gran número de señales en esta región. La vibración por flexión fuera del plano del enlace O-H es característica de los enlaces de hidrógeno presentes en el ácido acético. Además, la frecuencia de vibración del enlace $\delta(\text{O-H})$ es demasiado sensible a las interacciones moleculares y a menudo se usa como criterio

para determinar la fortaleza del enlace de hidrógeno. En las composiciones dopadas con litio, la banda $\delta(\text{O-H})$ se desplaza hacia el intervalo de frecuencias $1140\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$. En esta región se solapa con otras bandas cerca de 1050 cm^{-1} que corresponden a la flexión fuera del plano de los enlaces $\delta(\text{CH}_3)$ [14] y con la señal a 1049 cm^{-1} , que junto con la señal a 1016 cm^{-1} , está asociada con la vibración de tensión del enlace C=O de grupos acetato [15]. También es posible observar una señal a 945 cm^{-1} asociada con la vibración de tensión del enlace $\nu(\text{C-C})$ de grupos acetato, que confirma una vez más la retención de estos grupos en la red híbrida. Por último, se observa en los espectros dopados con litio una señal en torno a 666 cm^{-1} la cual puede ser asignada a la vibración de enlaces Li-O-COCH_3 .

Se ha podido demostrar el desarrollo de la red de sílice, confirmando que los procesos de hidrólisis y condensación tienen lugar bajo condiciones ácidas, dando lugar a una estructura híbrida. Además se evidencia la apertura del anillo oxirano y la copolimerización con la red inorgánica preformada, dando lugar a un mayor entrecruzamiento de la estructura y a una mayor disponibilidad de grupos éteres responsables de la conducción iónica.

Para complementar la información relacionada con la apertura de epóxidos, se analizó la evolución del anillo oxirano mediante espectroscopía UV-Vis en la región del infrarrojo cercano (NIR) entre 2100 y 2300 nm . La Figura 5.2.12 muestra el espectro UV-Vis-NIR del GPTMS líquido y de dos composiciones GT - 1 y GT - 2 procesadas como membranas autosoportadas.

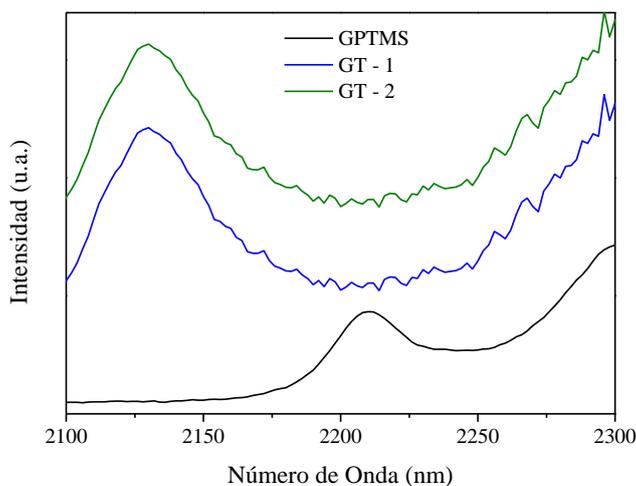


Figura 5.2.12. Espectros UV-Vis-NIR del precursor GPTMS líquido y de las membranas sin litio (GT - 1) y con litio (GT - 2) tratados térmicamente a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera inerte (Ar).

La banda localizada a 2208 cm^{-1} permite analizar la evolución de los grupos epóxido del GPTMS. Como puede observarse, esta banda desaparece por completo en las membranas híbridas (con y sin Li), indicando la formación de cadenas de óxido de polietileno (polimerización por apertura de anillos oxirano) [16, 17].

La Figura 5.2.13 muestra el perfil de profundidad de composición química (ToF-SIMS) del recubrimiento dopado con litio de composición GT – 2 (2LiAc), depositado sobre un sustrato de cuarzo y tratado térmicamente a 150 °C en atmósfera de Ar.

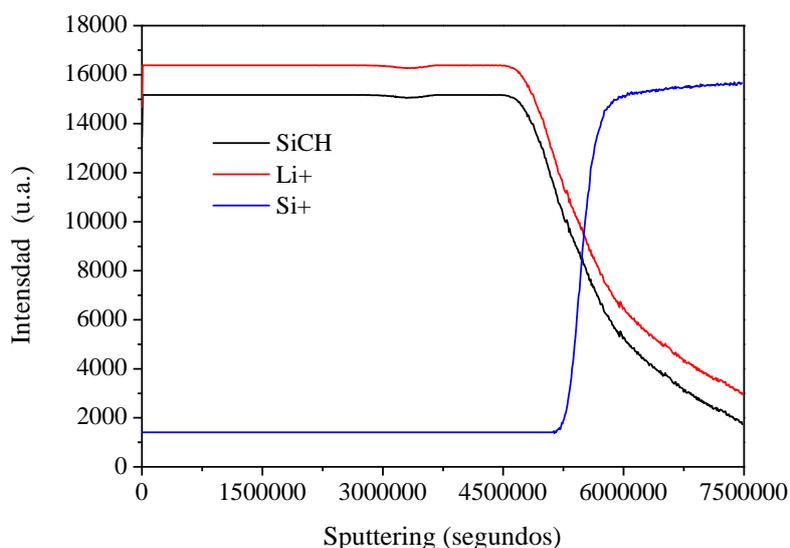


Figura 5.2.13. Perfil de profundidad ToF-SIMS del recubrimiento de composición GT – 2 (2LiAc) depositado sobre cuarzo y tratado térmicamente a 150 °C .

Como se puede observar en la figura, el material tiene una distribución homogénea de los elementos (iones Li y componentes de la red híbrida). La señal atribuida a los iones Si^+ proviene del sustrato, mientras que las señales de SiCH^+ y Li^+ corresponden al recubrimiento. La interfase entre el recubrimiento y el sustrato de cuarzo se puede identificar claramente donde se cruzan las curvas de cada fase, las provenientes del sustrato (Si^+) con las provenientes del material (SiCH^+ y Li^+). Se puede deducir de este modo que el litio se homogeneamente distribuido en el recubrimiento. El estudio de los materiales híbridos mediante ToF-SIMS permite evaluar también la presencia de iones característicos provenientes de los radicales orgánicos presentes en los precursores sol-gel. Estos iones no pueden proceder de precursores como $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ ya que los iones característicos de estos precursores como SiOCH_3^+ no están presentes [18].

También se pueden observar por esta técnica grupos orgánicos pequeños unidos a Si, como los iones provenientes de RSi o RSiO [19], pero no es posible observar fragmentos iónicos de cadenas con movilidad orgánica (cadenas largas) debido a que su señal es muy débil en comparación con las provenientes de fragmentos iónicos de hidrocarburos, esto es debido en gran medida a su pobre rendimiento de ionización.

La técnica de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) se empleó para comprobar la heterogeneidad a escala nanométrica (0,1 nm – 10 μm) de los materiales híbridos preparados en este trabajo. Esta técnica permite el estudio de la estructura de los materiales híbridos a nivel local, aportando información de su tamaño y dimensión fractal [20]. Las propiedades de los nanocompuestos orgánico-inorgánicos debidas a las características individuales de las fases y a la naturaleza de las interfases son determinadas por la ruta de síntesis empleada para preparar estos materiales. La Figura 5.2.14 presenta las curvas SAXS para dos muestras del material híbrido, sin litio (0LiAc) y dopada con litio (2LiAc). Ambas curvas presentan un perfil similar. En la curva correspondiente a la muestra del material híbrido sin Li (0LiAc) se puede observar un pico simple localizado a $3,4 \text{ nm}^{-1}$. Cuando la matriz híbrida sol-gel es dopada con litio (2LiAc), la nanoestructura del material no se ve alterada en absoluto, lo que parece indicar que los iones Li se encuentran distribuidos al azar y unidos a las cadenas principales de la red híbrida. Esto significa que el litio presenta una distribución homogénea a esta escala. Los iones Li están enlazados electrostáticamente a los centros con alta densidad de electrones. Estos materiales son amorfos, por lo que se espera un halo difuso para ángulos altos. La señal correspondiente al electrolito sin litio (0LiAc) es más amplia que su análoga en la muestra dopada con litio, lo que indica una estructura menos ordenada a esta escala. Este comportamiento puede ser explicado si se asumen los siguientes modelos. Por ejemplo, en la muestra sin litio (0LiAc) se pueden asumir dos contribuciones: en la primera de ellas se puede usar el modelo de Teubner–Stray [21, 22] para simular la matriz sol-gel y en la segunda se puede emplear el modelo de Debye–Andersen–Brumerger [23, 24] para ajustar los poros debidos a la porosidad interconectada de la matriz sol-gel. En el caso de la muestra dopada con litio (2LiAc) se debe añadir una contribución adicional que permita ajustar el modelo a estos electrolitos y que permita explicar la dispersión de los iones Li en los materiales híbridos; en este caso, si se asumen estos iones como esferas, una distribución Gaussiana es adecuada para ajustar el modelo.

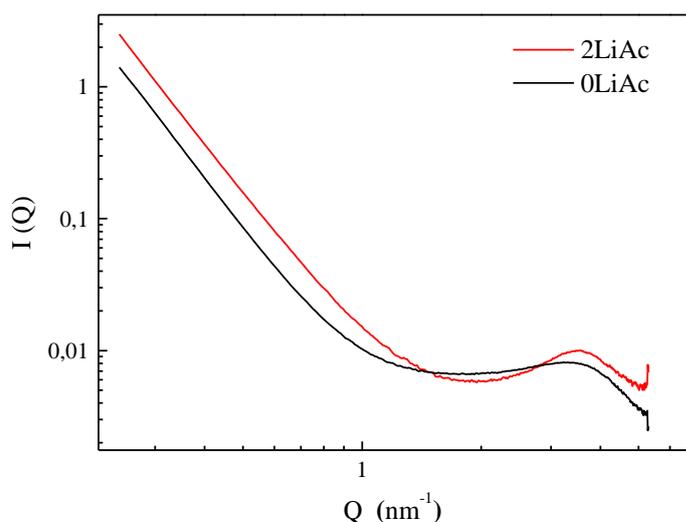


Figura 5.2.14. Curvas de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) (transformada de Fourier $I(Q)$ vs. Espaciado Q) de los electrolitos híbridos sin litio (0LiAc) y con litio (2LiAc).

2.3.4 Conductividad iónica

En este apartado se presentan los datos de conductividad iónica del sistema GT, medidos por el método de las dos puntas (membranas autosoportadas) y por el método de las cuatro puntas (recubrimientos). Se pretende comparar los dos métodos e intentar elucidar los mecanismos de conducción iónica del material preparado en membrana y en forma de recubrimiento por medio de la espectroscopía de impedancia compleja (EIC). Estas medidas se llevaron a cabo en muestras desecadas previamente a 100 °C durante 12 horas en Ar antes del montaje de las celdas. Las celdas se cerraron herméticamente y se ensamblaron dentro de la caja seca, preservando la atmósfera inerte (Ar). Las medidas se hicieron en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 125 °C, con un tiempo de estabilización térmica de al menos una hora entre medidas.

A continuación, se presentan a modo de ejemplo algunas de las medidas de impedancia compleja (EIC) para membranas (2 puntas) y recubrimientos (4 puntas) de la composición GT – 2 (2LiAc). Como la impedancia es función de la frecuencia, para cada valor de frecuencia de la onda aplicada se obtienen un par de valores Z' y Z'' , que definen un nuevo valor de impedancia ($|Z|$), construyéndose así los diagramas de Nyquist. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia se utilizan circuitos equivalentes, los cuales permiten ajustar los diagramas de Nyquist mediante la combinación de elementos eléctricos pasivos que representan los procesos físicos que

tienen lugar en el material. La conductividad iónica de los electrolitos a cada temperatura se calculó a partir de las resistencias obtenidas en la intersección del semicírculo con el eje real (eje Z') del diagrama de Nyquist, ajustadas mediante el programa *Equivalent Circuit Z Fit*. De este modo se obtiene para cada temperatura el valor de la impedancia en el eje real (eje Z'), equivalente a la resistencia R_{ct} (resistencia de transferencia de carga) e inversamente proporcional a la conductividad iónica del electrolito a dicha temperatura.

La Figura 5.2.15 muestra los diagramas de Nyquist a diferentes temperaturas de una membrana autosoportada de composición GT – 2, dopada con 2 moles de LiAc, usando el método de 2 puntas descrito en el Capítulo 3. Para facilitar la visualización, se ha realizado una ampliación de la región de altas frecuencias. En todas las temperaturas las medidas exhiben una respuesta similar, presentan un primer semicírculo que pasa por el origen a altas frecuencias, relacionado con la respuesta eléctrica del material, seguido de un semicírculo más amplio a bajas frecuencias asociado a procesos de difusión combinados con procesos superficiales (p. ej. defectos en las membranas: rugosidad, porosidad o en el contacto entre los electrodos (Ag) con el electrolito). También se puede apreciar que los semicírculos presentan una depresión en el sentido del eje $-Z''$ de difícil asignación, que puede estar asociado a fenómenos tales como la rugosidad o porosidad superficial o reacciones de transferencia de carga que suceden en varias etapas.

Con el fin de ajustar estos espectros de EIC con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE por sus siglas en Inglés). Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. Formalmente, la expresión matemática para representar la impedancia de un CPE está dada por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = Z_0 (j\omega)^{-n} \quad [5.2]$$

Por ejemplo si $n = 0$, el CPE es una resistencia con $R = Z_0$. Si $n = 1$, el CPE es un capacitor con una capacitancia $C = Z_0^{-1}$. La impedancia de difusión (impedancia de Warburg, W) es un caso especial en el cual toma un valor $n = 0,5$. En términos prácticos, se considera que si el valor de n es mayor que 0,8, el CPE puede ser considerado como un capacitor y la capacitancia que resulta se puede estimar a partir de Z_0 [25].

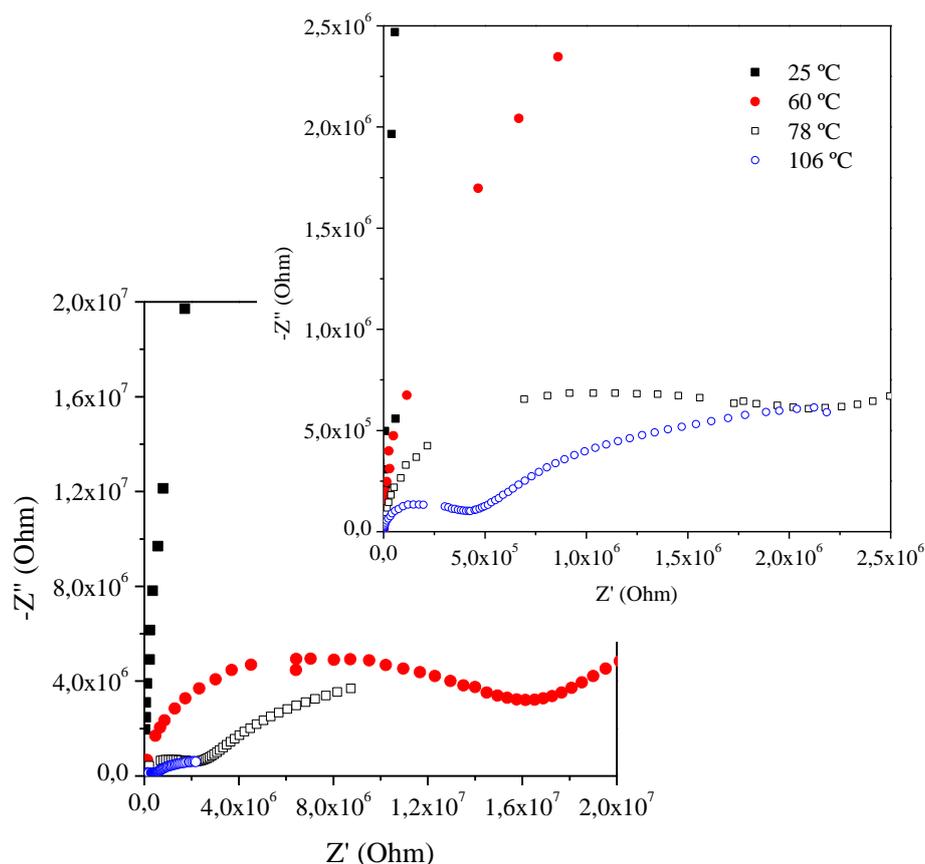


Figura 5.2.15. Diagramas de Nyquist (método de 2 puntas) a diferentes temperaturas de una membrana dopada con litio (2LiAc) y tratada a 150 °C en atmósfera inerte (Ar). En la parte superior derecha se muestra una ampliación en la zona de altas frecuencias.

El semicírculo característico que aparece a altas frecuencias puede representarse como una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante CPE considerado como un capacitor ($n > 0,8$). Ambos elementos se relacionan directamente con las propiedades eléctricas del material en masa (circuito equivalente R_1/CPE_1). Este circuito simula la interfase electrodo/electrolito, siendo el elemento CPE_1 la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) y R_1 la resistencia a la transferencia de carga ($R_1 = R_{ct}$), que viene dada por el punto de corte del semicírculo con el eje Z' . En la región a bajas frecuencias, el segundo semicírculo puede representarse como una resistencia (R_2) en paralelo con un CPE_2 ($n \approx 0,6$), en el que se puede asumir que el fenómeno principal se debe a un proceso de difusión (impedancia de Warburg, W_1). Finalmente se incluye un elemento adicional, $W_1 \approx CPE_2$, se incluye al circuito equivalente en serie con la resistencia R_1 y en paralelo con el CPE_1 . La Figura 5.2.16a muestra el esquema del circuito equivalente utilizado para realizar los ajustes de las medidas de EIC a 2 puntas.

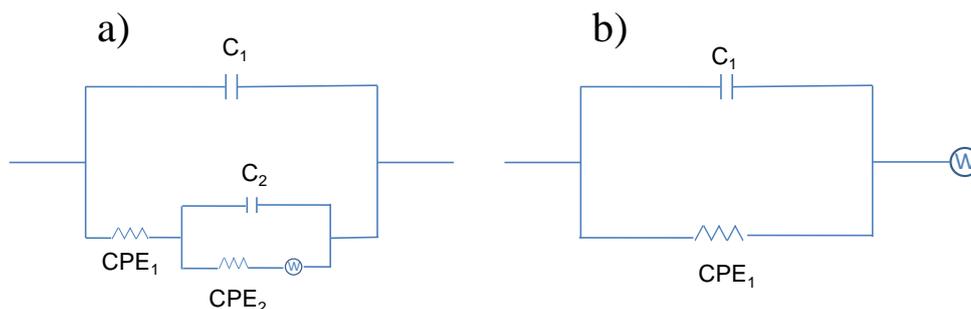


Figura 5.2.16. Esquema del circuito equivalente utilizado para ajustar las medidas de impedancia. a) Circuito equivalente utilizado para la medida a 2 puntas. b) Circuito equivalente utilizado para la medida a 4 puntas.

Las resistencias R_l (primer semicírculo) se obtienen aplicando a los diagramas de Nyquist el programa de ajuste *Equivalent Circuit Z Fit*. El aumento de la temperatura origina una disminución en los semicírculos del diagrama, indicando que la conductividad iónica de los electrolitos es un proceso térmicamente activado. La conductividad del material a una determinada temperatura, se calcula asumiendo que $R_l = R_{ct}$ (transferencia de carga), teniendo en cuenta el factor de forma dimensional de la medida (2 puntas), a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{e}{R_{ct} A} \quad [5.3]$$

donde, e es el espesor de la membrana, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga y A el área del electrodo (Ag). En esta medida el área del electrodo (área pintada de Ag) es $0,32 \text{ cm}^2$ y el espesor de la membrana es de $0,065 \text{ cm}$. Por ejemplo, la resistencia obtenida tras el ajuste a $T = 106 \text{ }^\circ\text{C}$ es $R_{ct} = 5,3 \times 10^5 \text{ Ohm}$, resultando en una conductividad $\sigma (106 \text{ }^\circ\text{C}) = 3,8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$.

La Figura 5.2.17 muestra los diagramas de Nyquist a diferentes temperaturas de un recubrimiento de composición GT – 2, dopada con 2 moles de LiAc, usando el método de 4 puntas descrito en el Capítulo 3. Para facilitar la visualización, se ha realizado una ampliación en la zona de altas frecuencias. En todas las temperaturas estudiadas se aprecia una respuesta parecida, donde se muestra un semicírculo que cruza por el origen a altas frecuencias relacionado con la respuesta eléctrica del material.

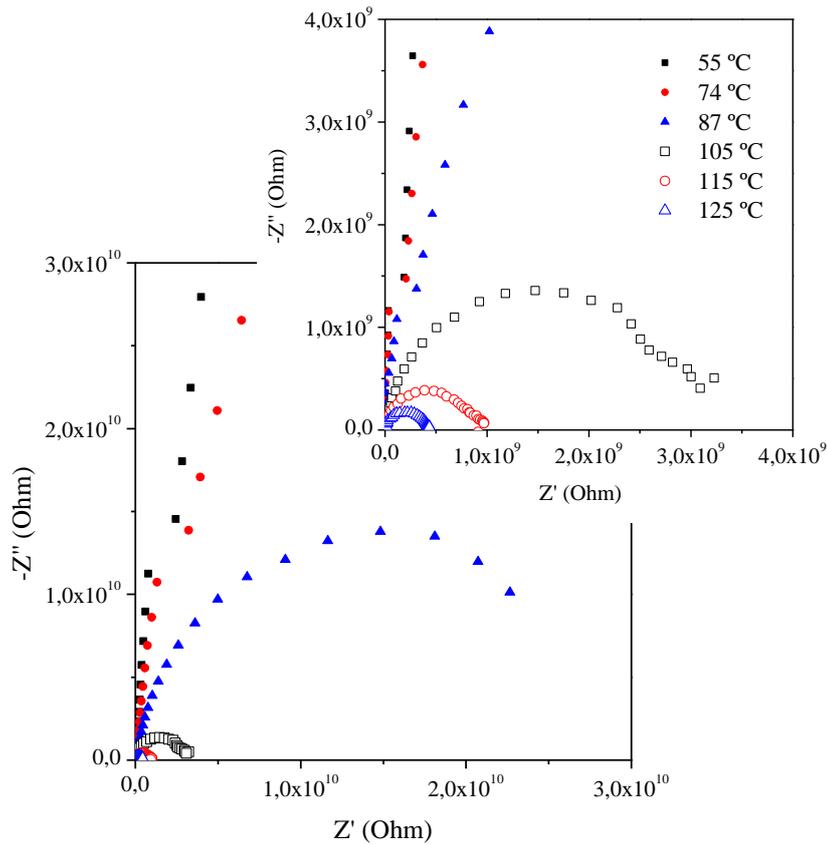


Figura 5.2.17. Diagramas de Nyquist (método de 4 puntas) a diferentes temperaturas de un recubrimiento de composición GT – 2 (2LiAc) depositada sobre vidrio y tratada térmicamente a 150 °C en atmósfera inerte (Ar). En la parte superior derecha se muestra una ampliación en la zona de altas frecuencias.

El semicírculo que aparece a altas frecuencias puede representarse como una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante CPE con $n > 0,9$ considerado como un capacitor, que se corresponden con las propiedades eléctricas del material en masa (circuito equivalente R_I/CPE_I). Las resistencias R_I se obtienen aplicando a los diagramas de Nyquist el programa de ajuste *Equivalent Circuit Z Fit*. La Figura 5.2.16b muestra el esquema del circuito equivalente descrito previamente para realizar los ajustes de las medidas de EIC a 4 puntas.

El aumento de la temperatura origina una disminución en el diámetro del semicírculo (R_I), indicando que la conductividad iónica de los electrolitos es un proceso térmicamente activado. La conductividad del material a una determinada temperatura, se calcula a partir de $R_I = R_{ct}$, teniendo en cuenta el factor de forma dimensional de la medida (4 puntas), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R_{ct} W t} \quad [5.4]$$

donde, L es la distancia entre los electrodos en los que se mide el voltaje, R_{ct} es la resistencia, y $W.t$ es el área de medida (espesor de la capa x su ancho). La conductividad se calcula a partir de la separación entre los hilos de Pt $L = 0,96$ cm, el ancho del recubrimiento $W = 2,58$ cm y el espesor $t = 0,42 \mu\text{m}$ ($4,2 \times 10^{-5}$ cm). Por ejemplo, la resistencia de la medida realizada a $T = 122$ °C, resulta tras el ajuste, en $R_{ct} = 1,8 \times 10^9$ Ohm, obteniendo una conductividad de $\sigma(122 \text{ °C}) = 4,9 \times 10^{-6}$ S/cm.

En términos generales, se puede apreciar que la medida EIC a cuatro puntas ofrece una ventaja respecto a la medida a dos puntas, dado que al parecer se eliminan las interferencias debidas a las impedancias de contacto. En la configuración de la celda de dos puntas, los electrodos que recogen la función sinusoidal de corriente eléctrica, $i = i_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)$, son los mismos que se utilizan para generar la función de voltaje, $E = E_0 \text{sen}\omega t$, lo que puede generar cierta interferencia en la medida, provocando que a bajas frecuencias domine la impedancia interfacial. En contraste, en la configuración de la celda a cuatro puntas la función de entrada de potencial (E) se genera por conexiones distintas sin pérdidas a altos potenciales y al mismo tiempo, las pérdidas de corriente (respuesta) a lo largo de la interfase son despreciables y sin interferencias [26, 27]. En este caso se obtiene, como se ha mencionado, una única constante de tiempo a altas frecuencias bien definida que corresponde con la respuesta eléctrica del material. El comportamiento difusivo a bajas frecuencias es mínimo en la medida realizada a cuatro puntas, simplificando el ajuste a una interpolación simple del semicírculo a altas frecuencias y obviando las impedancias a bajas frecuencias. En ambos casos la amplitud del semicírculo que cruza por el origen disminuye con la temperatura, aumentando la movilidad iónica del Li^+ e indicando que el mecanismo de conducción de los iones litio es un proceso activado térmicamente. Se evidencia casi el mismo comportamiento en ambos métodos. Se observa además, que la conductividad aumenta de manera exponencial con la temperatura, pudiendo definir la activación térmica del proceso mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-E_a/kT)} \quad [5.5]$$

De este modo es más sencillo comparar las dos medidas. En la Figura 5.2.18 se comparan las medidas de impedancia a varias temperaturas (25-120 °C) realizadas por

el método a dos puntas y a cuatro puntas del electrolito sólido híbrido de composición GT – 2 (2 LiAc).

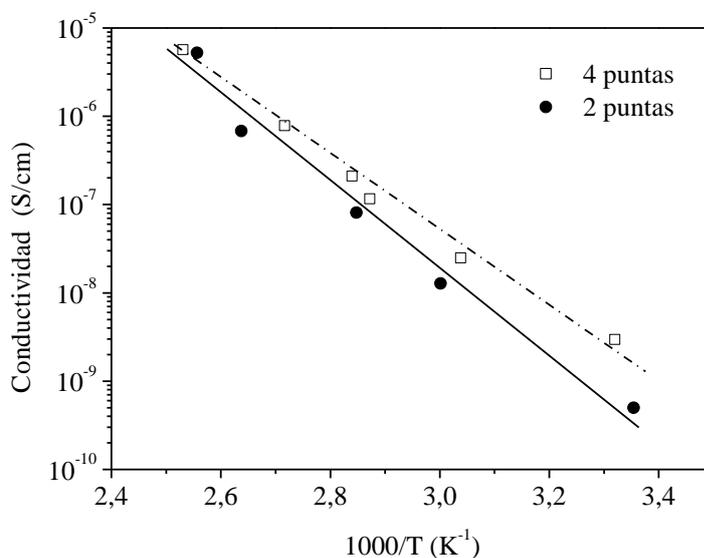


Figura 5.2.18. Conductividad iónica en función de la temperatura de la composición GT – 2 (2LiAc) medida por medio del método de dos puntas y de cuatro puntas.

Como se puede observar, a altas temperaturas los valores de conductividad son casi iguales independiente del método de medida. Sin embargo, a bajas temperaturas se aprecian mayores discrepancias, a valores cercanos a la temperatura ambiente son más evidentes los fenómenos relacionados con la impedancia superficial debidos a la rugosidad y porosidad del material. Este efecto es más acusado en la medida a realizada a dos puntas, produciendo valores de conductividad más bajos y mayor dispersión en las medidas. Lo anterior se puede explicar a partir de la forma de contacto electrodo/electrolito y considerando que la superficie de la membrana no es totalmente homogénea. Además la medida realizada a través del espesor de las membranas debe tener en consideración también los defectos y la porosidad de las mismas.

Al realizar los ajustes de estas medidas con una ecuación de tipo Arrhenius (ecuación 5.5) se puede obtener la energía de activación del proceso (E_a). Las energías de activación calculadas a partir de las rectas de ajuste ($R^2 \geq 0,95$), resultan ser muy similares (0,93 eV para la medida a dos puntas y 0,91 eV para la medida a cuatro puntas), concordando con los valores típicos encontrados en procesos de conducción iónica en este tipo de sistemas. Este comportamiento de tipo Arrhenius, parece indicar también que el electrolito exhibe un mecanismo de transporte simple (sin transiciones

de fase) en el intervalo de temperatura estudiado [28]. Se han obtenido resultados muy similares utilizando ambos métodos (medida a través del espesor – 2 puntas y en el plano – 4 puntas), indicando la homogeneidad e isotropía del material sintetizado.

Finalmente, se ha estudiado la conductividad de los recubrimientos al variar el contenido de litio. La Figura 5.2.19 compara la conductividad iónica a temperatura ambiente de los electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos procesados en forma de recubrimientos y medidos por el método de cuatro puntas como función del contenido de litio.

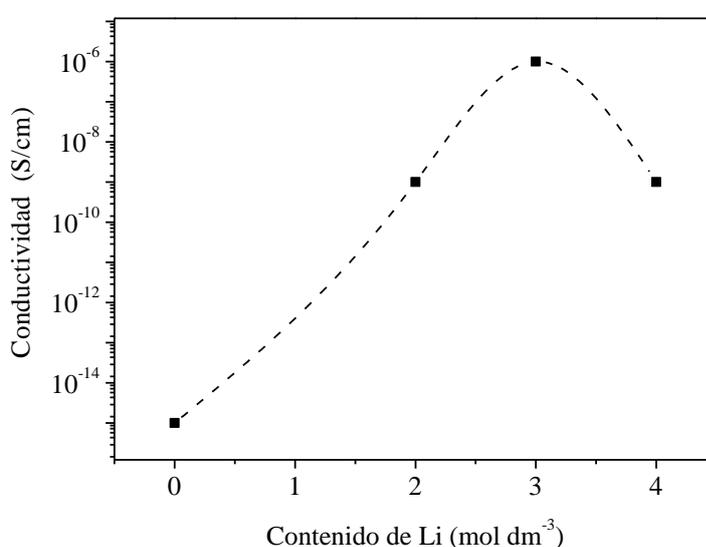


Figura 5.2.19. Conductividad iónica de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos en función del contenido de litio. Medidas realizadas a temperatura ambiente por el método de 4 puntas.

Como se puede apreciar, la conductividad iónica de los recubrimientos aumenta con el contenido de litio hasta alcanzar un valor máximo con tres moles de litio (3LiAc) y luego se observa una caída rápida de la conductividad al aumentar el contenido de litio hasta 4LiAc. El valor máximo de conductividad iónica a temperatura ambiente (3LiAc) es del orden de 10^{-6} S/cm y se debe al aumento de las especies móviles en la matriz híbrida. El descenso de la conductividad en la composición con mayor contenido de litio (4LiAc) puede deberse a una menor disponibilidad de iones móviles como resultado de un alto entrecruzamiento en la estructura híbrida y de la formación de agregados de Li [8], lo cual está en total acuerdo con las observaciones de microscopía electrónica (MEB). Es bien conocido que la densificación estructural debida al

entrecruzamiento de la estructura afecta la flexibilidad de la red híbrida y por ende al movimiento de las cadenas orgánicas responsables de la conducción de los iones Li^+ (p. ej. los grupos éter) [29].

2.3.5 Ventana electroquímica

Se ha analizado la ventana electroquímica de estos materiales con el fin de conocer la estabilidad electroquímica que éstos presentan cuando se encuentran en contacto con el electrodo. La estabilidad electroquímica es un parámetro fundamental que permite que el electrolito tenga un desempeño satisfactorio como componente en baterías de ión litio y sirve para comprobar la compatibilidad del electrolito con el electrodo. Para que un electrolito sea compatible con un determinado electrodo, se deben estudiar los potenciales de operación tanto del electrodo como del electrolito. Lo anterior permite que los dos componentes funcionen adecuadamente, al tiempo que se evita que se den reacciones electroquímicas secundarias en el intervalo de operación (p. ej. oxidación/reducción, descomposición, generación de especies secundarias, etc.).

La Figura 5.2.20 muestra una curva de voltametría lineal (LSV) obtenido en una configuración de celda asimétrica: electrodo de acero inoxidable (A. Inox) como electrodo de trabajo, litio metálico (Li^0) como electrodo de referencia y contraelectrodo y la membrana autosoportada de composición GT – 2 (2LiAc) como electrolito (E.S.H), resultando en una configuración de celda A. *Inox./ E.S.H (2LiAc) /Li⁰*.

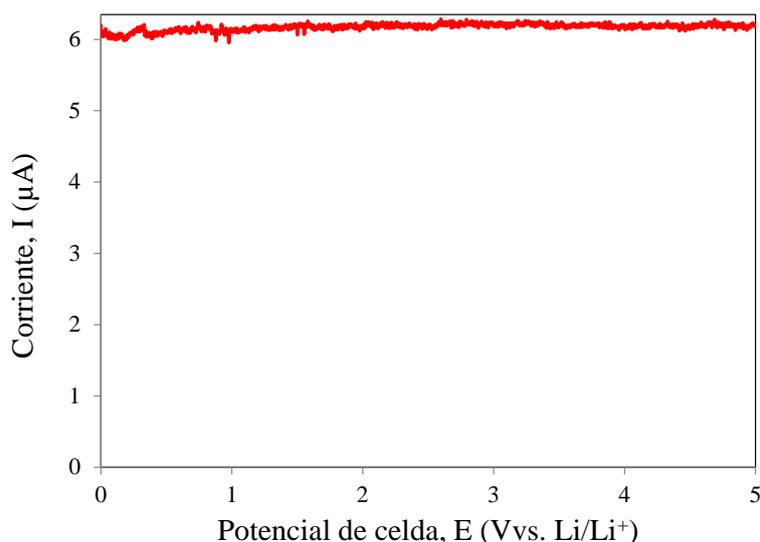


Figura 5.2.20. Curva de voltametría lineal (LSV) de la celda A.*Inox./E.S.H (2LiAc) /Li⁰* medida a temperatura ambiente con una velocidad de barrido de $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

La medida se llevó a cabo a una velocidad de barrido $dE/dt = 10 \text{ mVs}^{-1}$ en un intervalo de potencial de 0 - 5 V (vs. Li^+/Li).

En la figura se observa una corriente de fondo muy pequeña en todo el intervalo de potencial estudiado, indicando ausencia de procesos de descomposición y estabilidad frente al litio. La ventana electroquímica obtenida para este tipo de material, es adecuada para su posible uso en baterías de ión lito y compatible con una gran variedad de cátodos. Las medidas de estabilidad electroquímica llevadas a cabo para las distintas composiciones del sistema GT, presentaron un comportamiento similar.

2.4 Conclusiones

Se ha podido constatar la formación de estructuras híbridas procesadas como membranas autosoportadas y recubrimientos híbridos, preparadas por el método sol-gel a partir de la combinación de un precursor híbrido (GPTMS), un precursor inorgánico (TEOS) y la incorporación de una fuente de litio (LiAc).

Los estudios de estabilidad térmica en estos materiales (ATG/ATD) permiten demostrar que estos materiales son estables térmicamente hasta 250 °C sin evidenciar una degradación aparente en la estructura híbrida desarrollada.

El análisis estructural de los electrolitos permite clasificar el material como un híbrido de Clase II, en el cual existen enlaces covalentes entre el componente orgánico y el inorgánico. Adicionalmente, es posible concluir que los iones de litio se encuentran bien distribuidos en el interior de la red híbrida.

El análisis de las propiedades eléctricas del material nos permite conocer los mecanismos de movilidad iónica que dominan los fenómenos de conducción. Aunque la conductividad iónica de estos materiales es baja en comparación con los electrolitos líquidos comerciales, su máximo está en torno a 10^{-6} (25 °C) con 3LiAc, la forma en que son procesados en forma de lámina delgada con espesores micrométricos proporciona una ventaja adicional sobre los electrolitos líquidos e incluso sobre los poliméricos puros. Esto es posible debido a que una estructura híbrida orgánico-inorgánica aporta una combinación de propiedades de cada componente, incrementando la estabilidad química, térmica y mecánica. La Figura 5.2.21 presenta un esquema del material híbrido obtenido y de las interacciones moleculares de los oxígenos presentes en segmentos de cadenas orgánicas (grupos éter) con los iones Li^+ que facilitan su movimiento a través

del material. Todos los resultados experimentales descritos en esta sección permiten constatar el comportamiento esperado, en términos del diseño del material, de los mecanismos de movimiento de iones Li^+ responsables de la conductividad iónica de los electrolitos sólidos híbridos.

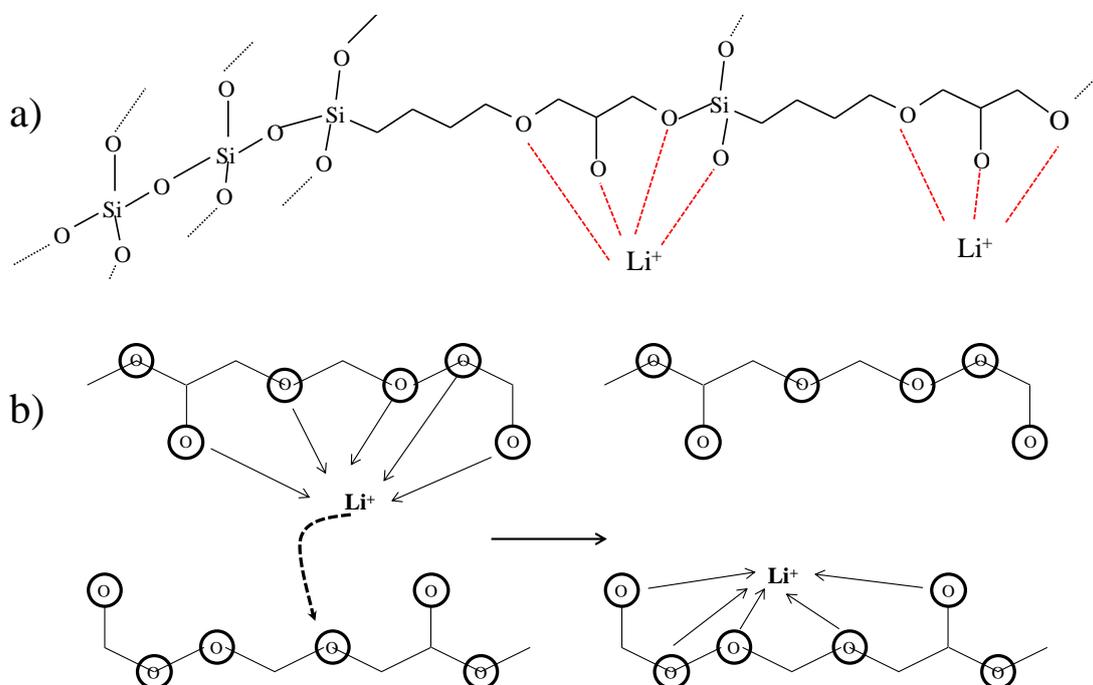


Figura 5.2.21. a) Representación esquemática del electrolito híbrido orgánico-inorgánico propuesto a partir de los resultados experimentales. b) Esquema del movimiento segmentario asistido por la difusión de los iones Li^+ en la red híbrida de sílice-óxido de polietileno.

Estos materiales presentan una ventana electroquímica amplia ($\sim 5V$) que asegura la estabilidad frente al litio y hace posible su uso como componentes en baterías recargables de ión litio en estado sólido. Estos electrolitos procesados en forma de recubrimiento están llamados a ser una alternativa a los electrolitos líquidos convencionales, pudiendo operar a bajas temperaturas y generando altas densidades de energía y potencia, permitiendo al mismo tiempo, una posible incorporación en el diseño de baterías 3D.

BIBLIOGRAFÍA

1. Vélez, J.F., et al., *Epoxy-Silica hybrid organic-inorganic electrolytes with a high Li-ion conductivity*. *Electrochimica Acta*, 2013. **110**: p. 200-207.
2. Glatter, O. and O. Kratky, eds. *Small Angle X-Ray Scattering*. 1982, Academic Press: London.
3. Huang, T.C., et al., *X-Ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, A Possible Low-Angle Diffraction Standard*. *J. Appl. Cryst.*, 1993. **26**(2): p. 180-184.
4. Hammersley, A.P., *Scientific Software FIT2D*, 2009, European Synchrotron Research Facility: Grenoble.
5. Kohlbrecher, J., *Software Package SASfit for Fitting Small-Angle Scattering Curves*, 2010, Paul Scherrer Institute: Villigen.
6. Mosa, J., A. Durán, and M. Aparicio, *Epoxy-polystyrene-silica sol-gel membranes with high proton conductivity by combination of sulfonation and tungstophosphoric acid doping*. *Journal of Membrane Science*, 2010. **361**(1-2): p. 135-142.
7. Patil, K.C., et al., *Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1968. **46**(2): p. 257-265.
8. Yahya, M.Z.A. and A.K. Arof, *Studies on lithium acetate doped chitosan conducting polymer system*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**(6): p. 1191-1197.
9. Wu, K.H., et al., *Thermal stability and corrosion resistance of polysiloxane coatings on 2024-T3 and 6061-T6 aluminum alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**(12): p. 5782-5788.
10. Innocenzi, P., *Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. **316**: p. 309-319.
11. Gomes, D., S.P. Nunes, and K.-V. Peinemann, *Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites*. *Journal of Membrane Science*, 2005. **246**(1): p. 13-25.
12. De, G. and D. Kundu, *Gold-Nanocluster-Doped Inorganic-Organic Hybrid Coatings on Polycarbonate and Isolation of Shaped Gold Microcrystals from the Coating Sol*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(11): p. 4239-4246.
13. Liang, W.-J. and P.-L. Kuo, *Solid polymer electrolytes. VI. Microstructure of organic-inorganic hybrid networks composed of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and LiClO₄ and affected by different synthetic routes*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. **42**(1): p. 151-161.
14. Guo, R., et al., *PVA-GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **281**(1-2): p. 454-462.
15. Pedroso, M., et al., *Hydrocarbon dispersion of nanospherical silica by a sol-gel process. 2. Alkoxysilane copolymerization*. *Colloid and Polymer Science*, 2003. **281**(1): p. 19-26.
16. Spegazzini, N., et al., *Spectroscopic and quantitative analysis of spiroorthoester synthesis by two-dimensional correlation and multivariate curve resolution methods of NIR data*. *Analyst*, 2008. **133**: p. 1028-1035.
17. Garrido, M., M.S. Larrechi, and F.X. Rius, *Validation of the concentration profiles obtained from the near infrared/multivariate curve resolution*

- monitoring of reactions of epoxy resins using high performance liquid chromatography as a reference method.* Analytica Chimica Acta, 2007. **585**: p. 277-285.
18. Palaniappan, A., et al., *Cyclodextrin functionalized mesoporous silica films on quartz crystal microbalance for enhanced gas sensing.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **119**(1): p. 220-226.
 19. Singh, B., et al., *Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers.* Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(16-17): p. 7107-7114.
 20. Sinha, S.K., *Scattering from fractal structures.* Physica D: Nonlinear Phenomena, 1989. **38**(1-3): p. 310-314.
 21. Teubner, M. and R. Strey, *Origin of the scattering peak in microemulsions.* Journal of Chemical Physics, 1987. **87**(5): p. 3195-3200.
 22. Schubert, K.V., et al., *Small angle neutron scattering near Lifshitz lines: Transition from weakly structured mixtures to microemulsions.* Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(6): p. 5343-5355.
 23. Debye, P., H.R. Anderson, and H. Brumberger, *Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application.* Journal of Applied Physics, 1957. **28**(6): p. 679-683.
 24. Debye, P. and A.M. Bueche, *Scattering by an Inhomogeneous Solid.* Journal of Applied Physics, 1949. **20**(6): p. 518-525.
 25. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *11. Techniques Based on Concepts of Impedance,* in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd. ed. 2001, John Wiley & Sons, Inc.: New York.
 26. McDonald, J.R., *Impedance Spectroscopy.* 1987, New York: Wiley.
 27. Xie, Z., et al., *Discrepancies in the Measurement of Ionic Conductivity of PEMs Using Two- and Four-Probe AC Impedance Spectroscopy.* Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(10): p. E173-E178.
 28. Borghini, M.C., M. Mastragostino, and A. Zanelli, *Reliability of lithium batteries with crosslinked polymer electrolytes.* Electrochimica Acta, 1996. **41**(15): p. 2369-2373.
 29. Lindford, R.G., *Solid State Ionics devices.* 1988, Singapore: World Scientific.

3. ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS BASADOS EN GPTMS-TMES/VINIL-EGDE/TPTE-LiTFSI

En esta sección se amplía el estudio de los electrolitos sólidos híbridos incorporando precursores orgánicos di-epóxidos y tri-epóxidos en una red híbrida preformada a partir del precursor híbrido 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS). El principal objetivo de este apartado es estudiar el efecto de aumentar la carga orgánica sobre la conductividad iónica en la preparación del material híbrido y específicamente, el comportamiento debido a la incorporación de grupos éter formados a partir de las reacciones de polimerización orgánica por apertura de anillos oxirano. En este apartado se estudian varios parámetros involucrados en el desarrollo de la red híbrida tales como: secuencia de síntesis, relación molar entre precursores, carga molar de grupos éter y concentración molar de la sal de litio.

Adicionalmente, se han probado dos precursores inorgánicos con grupos no polimerizables (R_3SiOR) para bloquear químicamente los grupos $Si-OH$ no condensados durante las reacciones sol-gel, que pueden dar lugar a conducción protónica. El propósito de emplear un agente bloqueante de grupos $Si-OH$ es aislar la conducción de los iones litio y evitar efectos añadidos debidos a la conducción protónica que pudieran falsear la medida eléctrica de la conductividad. Todos los parámetros de síntesis se han estudiado en función de las propiedades eléctricas del material (conductividad iónica, número de transporte y ventana electroquímica), teniendo en cuenta la aplicación directa de estos materiales como electrolitos sólidos en baterías de ión litio.

3.1 Estrategia de síntesis

La preparación de este material consiste en la unión química de los precursores orgánicos e inorgánicos, y se basa en el desarrollo de redes estructurales orgánica e inorgánicas unidas a nivel molecular [1] (híbridos de Clase II [2, 3]). La preparación de estos materiales se abordó desde dos enfoques distintos, por un lado, llevando a cabo las reacciones de polimerización orgánica sobre una red inorgánica preformada (vía reacciones sol-gel) o bien, formando la red orgánica en la primera etapa y generando entornos inorgánicos por medio de las reacciones de hidrólisis y condensación en la etapa final. En ambos enfoques se busca obtener un híbrido a nivel molecular con

buenas propiedades eléctricas y mecánicas que permita su aplicación en baterías de ión litio.

Los dos enfoques convergen en la generación de entornos orgánicos generados por reacciones de polimerización, específicamente por apertura de anillos oxirano (de los precursores di-epóxido y tri-epóxido), también conocido como ROP (del Inglés “*Ring Opening Polymerization*”). De igual forma, para ambos enfoques los entornos inorgánicos se basan en las reacciones sol-gel del precursor híbrido (hidrólisis y condensación). El modo en que se llevan a cabo cada una de las etapas de la síntesis del material condiciona las propiedades estructurales del mismo e influye en sus propiedades eléctricas como se describirá más adelante. Aunque las secuencias de síntesis de los electrolitos están orientadas a discriminar cada etapa, se genera una competencia a nivel de la cinética de las reacciones, de la termodinámica y de los efectos estéricos involucrados en el proceso. Con todo esto, se busca la unión química de los precursores con el fin de obtener mejores propiedades en los materiales, generando entornos orgánico-inorgánicos con una distribución adecuada que permita el movimiento de los iones en el interior del material [4, 5] y al mismo tiempo, que generen valores de conductividad elevados, posean buenas propiedades mecánicas y que sean estables química y térmicamente [1].

Las estrategias de síntesis están orientadas hacia la obtención de materiales híbridos con los componentes unidos por medio de enlaces covalentes, generando estructuras nanométricas a través de la combinación simultánea del método sol-gel y la polimerización orgánica [6]. Esta combinación evita la agregación de las partículas en la formación del híbrido debido a la elevada energía superficial de éstas. La mezcla íntima de los componentes orgánico e inorgánicos de tamaño nanométrico a través de las reacciones de polimerización genera un material estructurado a nivel molecular evitando la separación de fases. Al mismo tiempo, la poli-condensación de los alquilalcóxidos genera una distribución homogénea y reproducible de las unidades oxídicas inorgánicas. Estas estrategias de síntesis han sido descritas ampliamente por varios autores, denominando a la familia de materiales producidos mediante este enfoque como copolímeros híbridos orgánico-inorgánicos ORMOCER®s (de su siglas en Inglés “*ORganically MODified CERamics*”) o ORMOLYTEs (del Inglés “*ORganically MODified electroLYTEs*”) [7-15].

Los electrolitos sólidos híbridos de este sistema se han sintetizado a partir del precursor híbrido 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS), un precursor orgánico (monómero) etilenglicol diglicidil éter (EGDE) o como alternativa el trimetilpropano triglicidil éter (TPTE), un agente bloqueante de grupos Si–OH, trimetil etoxisilano (TMES) o el trivinil etoxisilano (VINIL), un iniciador catalítico, *n*-metil imidazol (*n*-MI) y una sal de litio soluble en disoluciones alcohólicas, litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida (LiTFSI) (Figura 5.3.1).

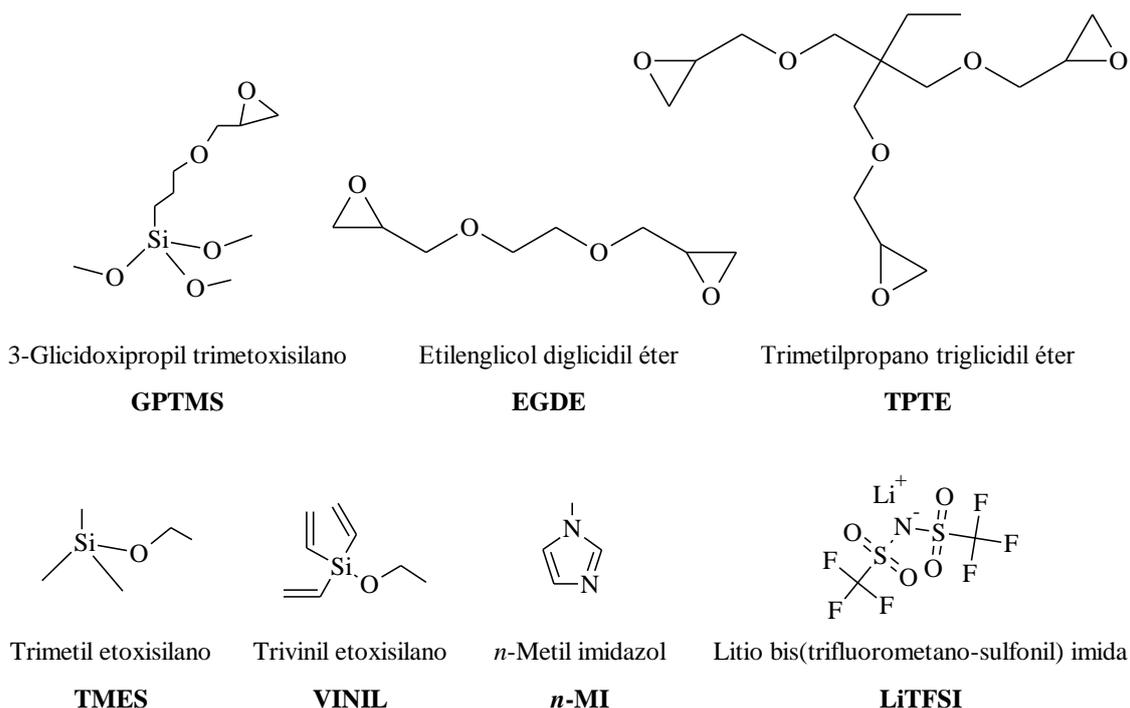


Figura 5.3.1. Precursores utilizados en la síntesis de los electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos en el sistema GPTMS-TMES/GVE-EGDE/TPTE-LiTFSI.

A continuación, se detallan las etapas principales de las dos estrategias de síntesis que se han estudiado en esta sección:

3.1.1 Formación de la red inorgánica seguida de las reacciones de polimerización orgánica

A nivel estructural, la unión covalente entre los precursores por la vía sol-gel requiere la formación de la red inorgánica en una primera etapa y el entrecruzamiento con el componente orgánico en una etapa final de curado [9]. Esta metodología ha sido desarrollada en los trabajos de Popall y colaboradores en el estudio de los electrolitos sólidos tipo ORMORCER® [11, 14-16] y consiste en tres etapas que detallamos a continuación:

i. Reacciones sol-gel – Policondensación del GPTMS

La primera etapa se basó en la hidrólisis y condensación del alquilalcóxido GPTMS, usando agua (Mili-Q destilada, desionizada) y agregando NH_4F (0,001 mol/mol de GPTMS) como catalizador. Se empleó un exceso de agua cercano al 17 % (1,75 mol H_2O /mol Si) respecto al valor estequiométrico (1,5 mol H_2O /mol Si [17, 18]). Esta reacción de hidrólisis se llevó a cabo en atmósfera inerte a dos temperaturas y tiempos, 25 °C durante 24 h y 50°C durante 3 días siguiendo el procedimiento descrito por Popall [16]. Posteriormente, se disolvió el producto en tetrahidrofurano (THF) y se desecó con Na_2SO_4 , se filtró y se volvió a desecar con zeolitas durante 24 h con el fin de eliminar las moléculas de agua que no reaccionaron e intentar detener las reacciones de hidrólisis y condensación. En este punto se ha empleado el THF en lugar del etanol (pH = 8,2), teniendo en cuenta que bajo condiciones ácidas o ligeramente ácidas tanto el agua como los grupos $-\text{OH}$ del etanol pueden abrir los anillos oxirano del GPTMS dando lugar a glicoles [6]. De acuerdo a lo estudiado por Popall y colaboradores, bajo estas condiciones, se conserva el 100% de los grupos epóxido [14].

ii. Bloqueo de grupos Si-OH

Los grupos Si-OH que no se condensaron durante la primera etapa del proceso se bloquean por medio de un alquilalcóxido con grupos no polimerizables (R_3SiOR) con el fin de evitar que haya conducción protónica. En este caso se usó el trivinil etoxisilano (VINIL) en una proporción de 0,5 mol VINIL/ mol de GPTMS, es decir, un exceso del compuesto para garantizar que todos los grupos Si-OH se bloquean durante la reacción. La mezcla del producto precondensado de GPTMS en THF se enfría a -2 °C y se añade el VINIL gota a gota con agitación vigorosa, luego se permite que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se deja en agitación por 24 h. Posteriormente, se elimina el disolvente y el exceso de VINIL en un rotavapor, lavando tres veces con THF para eliminar todos los compuestos que no reaccionaron y evitar que reaccionen en etapas posteriores. Se obtiene un producto policondensado de GPTMS sin presencia de agua y sin grupos (Si-OH) [11].

iii. Polimerización orgánica

En esta etapa, se añade el monómero orgánico etilenglicol diglicidil éter (EGDE) a la red inorgánica de Si formada por el GPTMS policondensado. Las reacciones de polimerización del EGDE y co-polimerización con los grupos oxirano del GPTMS

previamente policondensado se llevaron a cabo a 60 °C en atmósfera inerte por 20 h, usando como catalizador/iniciador el *n*-metil imidazol (*n*-MI). Se usó una proporción de catalizador de 0,04 mol *n*-MI/mol de epóxido para garantizar una apertura de anillos oxirano cercana al 100 % de acuerdo con los trabajos de Popall [14]. La temperatura a la que se activa el iniciador/catalizador, *n*-MI, debe ser ≥ 60 °C para garantizar la apertura de los anillos epóxido [19]. En esta etapa se forman cadenas de grupos éter ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$)_{*n*} ligadas covalentemente a las redes inorgánicas oxídicas (híbrido). Como se ha mencionado anteriormente, se ha comprobado que estas unidades estructurales contribuyen a la movilidad iónica de metales alcalinos (Ba, Ca, Li, Mg, Sr) debido a la alta afinidad de coordinación entre los cationes (de Li⁺ en nuestro caso) y las cadenas de óxido de etileno [20, 21].

Tras las reacciones de polimerización por apertura de epóxidos (ROP), se lleva la mezcla a temperatura ambiente. A continuación, se pesa la cantidad calculada de la sal de litio (LiTFSI), se adiciona a la mezcla y se agita vigorosamente por 1 hora o hasta que la sal se disuelva por completo a temperatura ambiente y en atmósfera inerte. El material se procesa en forma de lámina delgada sobre sustratos de vidrio y en forma de membrana autosoportada sobre moldes de teflón. La Figura 5.3.2 presenta un esquema de la estrategia de síntesis seguida para la preparación del material (GVE: GPTMS/VINIL/EGDE).

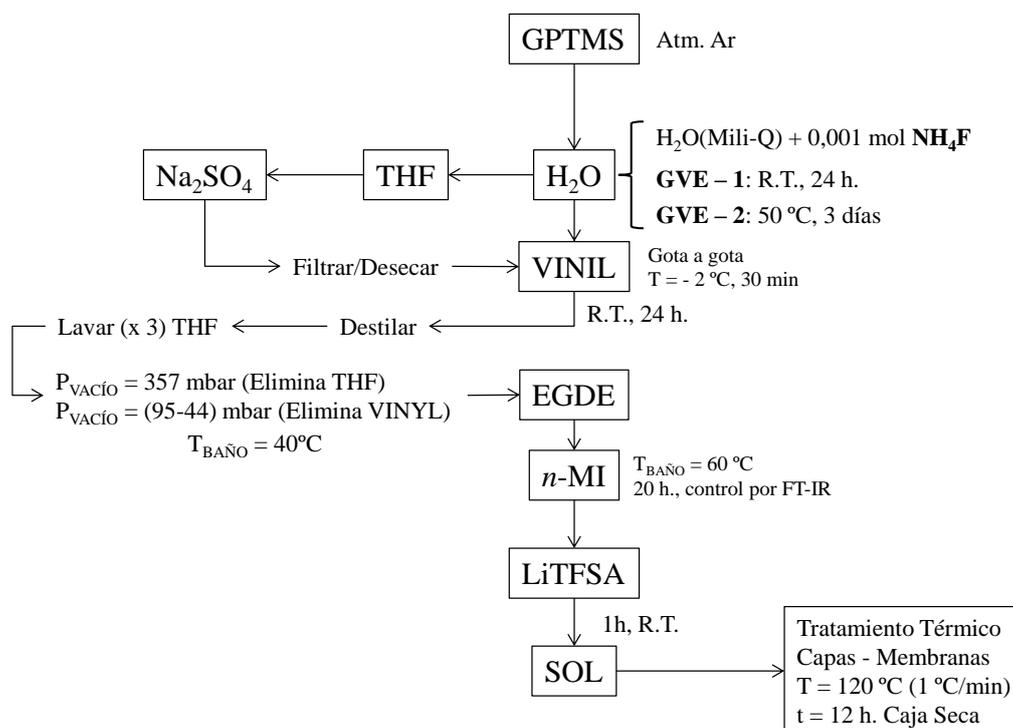


Figura 5.3.2. Estrategia de síntesis de los soles del sistema GVE.

3.1.2 Polimerización orgánica seguida de reacciones de hidrólisis y condensación

Esta alternativa metodológica consiste en la formación inicial de la red orgánica y posteriormente, las reacciones de hidrólisis y condensación (sol-gel) para la formación de los entornos inorgánicos, de acuerdo al procedimiento seguido por algunos autores en publicaciones recientes para el desarrollo de los denominados “*star-branched silica based architectures*” [22, 23]. La preparación de los materiales consta de tres etapas: *i*) formación de la red orgánica, *ii*) formación de los entornos inorgánicos (reacciones sol-gel), *iii*) Bloqueo de los grupos hidrolizados, grupos Si–OH sin condensar estructuralmente, evitando así un efecto añadido sobre la medida de la conductividad debido a la conducción protónica del material. Una vez formada la estructura híbrida se añade la sal de litio para obtener el material conductor iónico deseado. A continuación, se detalla la estrategia de síntesis seguida en cada una de las etapas anteriormente descritas.

i. Formación de la red orgánica

La formación de la red orgánica se basó copolimerización por apertura de grupos epóxido del GPTMS y de los monómeros EGDE o TPTE, iniciada de forma catalítica por el *n*-metil imidazol (*n*-MI). En este estudio se utilizó como alternativa al *n*-MI la dietilénltriamina (DETA, [(H₂NCH₂CH₂)₂NH]). El uso de aminas como catalizadores en las reacciones de apertura de epóxidos y formación de la red orgánica ha sido ampliamente estudiado por el grupo de Gizdavic-Nikolaidis [24, 25]. En específico, el uso del DETA como agente de curado tiene la ventaja de ser una reacción con altos rendimientos a temperatura ambiente, además de aportar funcionalidad química de grupos amino por medio de la unión covalente de estos a la red orgánica. Los nitrógenos unidos a la red orgánica pueden actuar del mismo modo que los oxígenos de grupo éter, permitiendo el movimiento de los iones litio en el electrolito. Cada hidrógeno activo en la DETA, grupos –NH o –NH₂, tiene la capacidad de abrir un grupo epóxido y unirse a la red polimérica [25]. El parámetro R_H representa la relación molar de los hidrógenos activos presentes en la amina respecto a los oxígenos de grupo epóxido presentes en el GPTMS y en el monómero (EGDE, TPTE). Siguiendo los estudios de Gizdavic-Nikolaidis y colaboradores se empleó una relación molar de R_H = 1. El pH de la mezcla resultó ser básico y el co-polímero obtenido altamente viscoso. Esta etapa dificulta las reacciones posteriores de hidrólisis y condensación e incluso, en algunos casos la mezcla puede presentar precipitados (reacciones sol-gel a pH básico [6]). Tras el

tratamiento térmico del material, se comprueba que su estructura está altamente entrecruzada lo que puede dificultar la movilidad de los iones al obtenerse una red estructural muy rígida, resultados que están de acuerdo con los obtenidos por Gizdavic-Nikolaidis y colaboradores [25]. Los valores de conductividad iónica de estos materiales medidos a temperatura ambiente son del orden de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Los resultados de caracterización estructural y eléctrica de los materiales desarrollados a partir de la apertura de epóxidos con DETA no se describen en esta sección debido a sus bajos valores de conductividad.

La estrategia de síntesis seguida en esta sección se basó en las metodologías descritas por el grupo de Popall [14] usando el *n*-MI. Como se ha explicado anteriormente, el *n*-MI inicia la apertura de epóxidos a temperaturas $\geq 60 \text{ }^\circ\text{C}$ [19]. En base a los resultados del grupo de Popall, se eligió una relación molar de 0,04 moles de *n*-MI por mol de grupos epóxido (relación *n*-MI:Grupos epóxido = 1:25), que genera cerca del 100% de apertura de grupos epóxido en 20 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, en una mezcla de 35% de GPTMS y 30% de EGDE [14]. Del mismo modo, a partir de los análisis de Popall y colaboradores, se determinó un tiempo para la reacción de apertura de epóxido en las mezclas GPTMS/EGDE entre 10 y 14 horas dependiendo de la relación molar entre los precursores orgánico e híbrido. La reacción se lleva a cabo a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte y transcurrido el tiempo de síntesis se lleva la mezcla nuevamente a temperatura ambiente. Se obtiene una mezcla homogénea con un pH aproximadamente neutro en el cual se comprueba mediante IR (modo ATR) que se ha completado la reacción ROP en casi un 100%. En esta etapa del proceso se obtiene un polímero con alta funcionalidad de grupos $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n$ capaces de transportar los iones Li^+ de manera efectiva.

ii. Reacciones sol-gel

En este punto del proceso se agrega agua acidulada (HCl 1N) para permitir que se desarrolle la red inorgánica [15]. Las reacciones en medio ácido (catálisis ácida) generan estructuras abiertas y poco entrecruzadas [18] y en este caso, se desarrollan entornos inorgánicos embebidos en la red polimérica. Los grupos susceptibles de hidrólisis y condensación son los alquilsiloxanos ($\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_3$), que en este punto forman parte de la red orgánica preformada (R_n). La hidrólisis del GPTMS se lleva a cabo con el agua suficiente para hidrolizar el 100% de los enlaces $-\text{OCH}_3$ y permitir que se den las reacciones de condensación que pueden estar impedidas estéricamente. En

este sistema se empleó una cantidad estequiométrica de agua, calculada como 1,5 moles H₂O por mol de Si del GPTMS [17, 18], llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente y atmósfera inerte durante 3 horas.

iii. Bloqueo de grupos Si–OH

Las reacciones de hidrólisis y condensación del GPTMS se han estudiado ampliamente. Algunos estudios cinéticos [26, 27] sostienen que tras las reacciones de hidrólisis y condensación llevadas a cabo en medio ácido y a temperatura ambiente, una parte de los grupos Si–OH permanece sin condensar; esto se puede apreciar por medio del análisis de ²⁹Si-RMN de sólidos, al cuantificar los grupos Q₃: (SiO)₃–Si–(OH), Q₂: (SiO)₂–Si–(OH)₂, T₂: (R)(SiO)₂–Si–(OH) y T₁: (R)(SiO)–Si–(OH)₂ [28] y el resultado suele estar en torno a 50% de Q₃, 10% de Q₂, 10% de T₂ y 3% de T₁ [29]. En nuestro caso de estudio las unidades que se obtienen son principalmente T₁ y T₂. Para impedir que la medida de impedancia compleja tenga el aporte de la posible conductividad protónica proveniente de los grupos Si–OH, se bloquean dichos grupos con un alquilsiloxano no polimerizable en este caso, el trimetil etoxisilano (TMES). Se añade un exceso de TMES con el fin de bloquear los grupos T₁ y T₂ por completo y el exceso que no reacciona con los Si–OH puede formar dímeros de Si, (R₃Si–O–SiR₃), que se distribuyen por la mezcla. El TMES reacciona a temperatura ambiente y en poco tiempo (2 h), generando como producto secundario etanol que es el disolvente sobre el que se realiza la síntesis del material.

Para que el material actúe como conductor iónico se añade la sal de litio (LiTFSI) a la mezcla, permitiendo que se homogenice durante un tiempo prudencial antes de procesar los materiales en forma de lámina delgada y de membrana autosoportada. Con esta estrategia de síntesis se espera obtener materiales con buenas propiedades eléctricas y con mayor estabilidad térmica que sus análogos completamente orgánicos (electrolitos sólidos poliméricos) [14, 15], además de buenas propiedades mecánicas que permitan su procesamiento, como por ejemplo en forma de lámina delgada y en 3D [16, 30]. La Figura 5.3.3 presenta un esquema de la estrategia de síntesis seguida para la preparación del material (GTE: GPTMS/TMES/EGDE y GTT: GPTMS/TMES/TPTE).

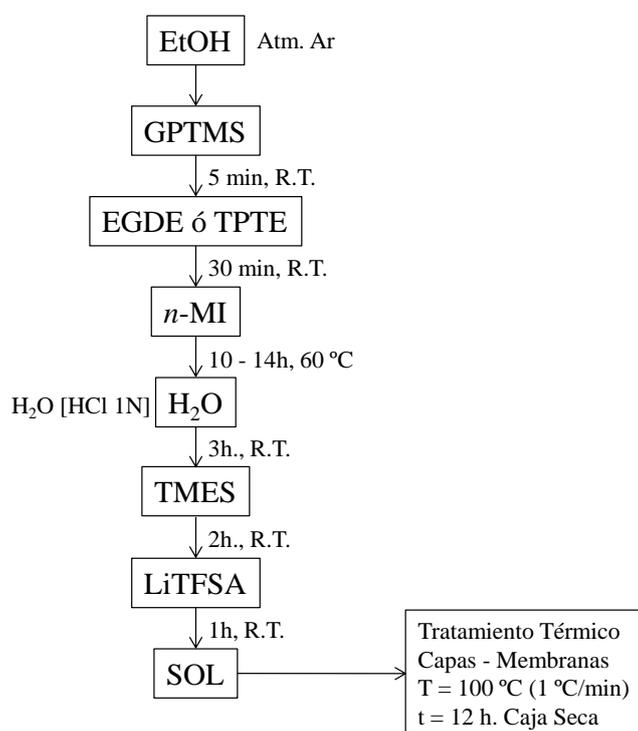


Figura 5.3.3. Estrategia de síntesis de los soles del sistema GTE/GTT.

3.2 Experimental

A continuación, se describen los materiales utilizados para la síntesis de los electrolitos sólidos híbridos y las técnicas empleadas para su caracterización. Los detalles teóricos y de aplicación de las metodologías descritas se definieron en el Capítulo 3 de técnicas experimentales.

3.2.1 Síntesis y caracterización de los soles

Se han sintetizado tres composiciones del sistema GPTMS-VINIL-EGDE (GVE en adelante) por la vía sol-gel. Se han empleado como precursores el 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS, 98%), el triviniletoxisilano (VINIL, 95%) y el etilenglicol diglicidil éter (EGDE, 99%) obtenidos de la casa comercial ABCR. Las reacciones de hidrólisis y condensación se han llevado a cabo utilizando como catalizador fluoruro de amonio (NH_4F , 95%) de Merk disuelto en agua ultrapura (Mili-Q, destilada y desionizada). Se ha utilizado como iniciador catalítico para las reacciones de polimerización orgánica (ROP) el *n*-metil imidazol (*n*-MI, 99%) de Sigma-Aldrich. Como fuente de litio se ha utilizado la sal anhidra litio bis(trifluorometano-sulfonil)imida (LiTFSI, 99,95%) de Sigma-Aldrich. En todas las composiciones se ha empleado como disolvente una mezcla de etanol (EtOH, grado analítico) de Panreac y

tetrahidrofurano anhidro (THF, $\geq 99,9$ %) de Sigma-Aldrich en proporción 2:1. Los materiales se han obtenido siguiendo la estrategia de síntesis descrita anteriormente en el apartado 3.1.1. Para realizar el estudio de este material se han variado las temperaturas y tiempos de las reacciones sol-gel (primera etapa). La Tabla 5.3.1 resume las composiciones estudiadas en esta sección.

Tabla 5.3.1. Composiciones molares de los soles GVE.

Composiciones (Relación molar)							
	GPTMS	EGDE	n-MI	VINIL	LiTFSI	[Li⁺]/[O]	Rel. %mol GPTMS:EGDE
GVE – 1	1,0	1,5	0,16	0,5	0,40	0,10	40:60
GVE – 2	1,0	1,5	0,16	0,5	0,40	0,10	40:60
GVE – 3	1,0	1,5	0,16	0,5	0,00	0,00	40:60

Por otro lado, se han sintetizado también por vía sol-gel ocho composiciones del sistema GPTMS-TMES-EGDE (GTE en adelante) Tabla 5.3.2.

Tabla 5.3.2. Composiciones molares de los soles GTE.

Composiciones (Relación molar)							
	GPTMS	EGDE	n-MI	EtOH	LiTFSI	[Li⁺]/[O]	Rel. %mol GPTMS:EGDE
GTE – 1	1,0	0,7	0,09	17	0,23	0,10	60:40
GTE – 2	1,0	1,0	0,12	20	0,30	0,10	50:50
GTE – 3	1,0	1,5	0,16	25	0,40	0,10	40:60
GTE – 4	1,0	3,0	0,28	40	0,70	0,10	25:75
GTE – 5	1,0	1,0	0,12	20	0,00	0,00	50:50
GTE – 6	1,0	1,0	0,12	20	0,22	0,07	50:50
GTE – 7	1,0	1,0	0,12	20	0,60	0,20	50:50
GTE – 8	1,0	1,0	0,12	20	1,20	0,40	50:50

Se han empleado como precursores GPTMS, EGDE y trimetil etoxisilano (TMES, 98%) de la casa comercial ABCR. Como catalizador para las reacciones de polimerización orgánica (ROP) se ha empleado el *n*-MI, 99%) y como catalizador en las reacciones de hidrólisis y condensación, una disolución de ácido clorhídrico (HCl 1,0M). Como fuente de litio se ha utilizado la sal anhidra litio LiTFSI. En todas las composiciones se ha empleado como disolvente EtOH tridestilado y desecado con zeolitas durante dos semanas (titración Karl-Fischer KF = 55 ppm) en una proporción molar de GPTMS+EGDE/EtOH = 0,1. Los materiales se han obtenido siguiendo la estrategia de síntesis descrita en el apartado 3.1.2. Para realizar el estudio de este material se ha variado tanto la relación entre los precursores (GPTMS/EGDE), como la relación del contenido de litio $[Li^+]/[O]$ tomando como oxígenos únicamente aquellos provenientes de grupos epóxido susceptibles de generar *in situ* cadenas de óxido de polietileno $(-OCH_2CH_2)_n$.

Por último, se han sintetizado cinco composiciones del sistema GPTMS-TMES-TPTE (GTT en adelante). La Tabla 5.3.3 resume las composiciones estudiadas en esta sección.

Tabla 5.3.3. Composiciones molares de los soles GTT.

Composiciones (Relación molar)							
	GPTMS	TPTE	<i>n</i> -MI	EtOH	LiTFSI	$[Li^+]/[O]$	Rel. %mol GPTMS:TPTE
GTT – 1	1,0	0,18	0,06	11,8	0,15	0,10	85:15
GTT – 2	1,0	0,43	0,09	14,3	0,23	0,10	70:30
GTT – 3	1,0	0,67	0,12	16,7	0,30	0,10	60:40
GTT – 4	1,0	1,00	0,16	20,0	0,40	0,10	50:50
GTT – 5	1,0	0,43	0,09	14,3	0,00	0,00	70:30

En este sistema se ha reemplazado el precursor EGDE de la síntesis del sistema GTE por el trimetilpropano triglicidil éter (TPTE, 99%) de la casa comercial de Sigma-Aldrich. Se ha utilizado igualmente *n*-MI (99%) como catalizador de las reacciones de polimerización (ROP) el y HCl 0,1M en proporción estequiométrica en las reacciones sol-gel. Se empleó además la misma sal de litio, LiTFSI (99,95%). En todas las

composiciones se ha utilizado como disolvente etanol grado analítico (EtOH, 99,95%) de Panreac tridestilado y desecado con zeolitas durante dos semanas (titración Karl-Fischer KF = 55 ppm) en una proporción molar de GPTMS+TPTE/EtOH = 0,1. Los materiales se han obtenido siguiendo la estrategia de síntesis descrita en el apartado 3.1.2. Para realizar el estudio de este material se ha variado la relación entre los precursores (GPTMS/TPTE).

3.2.2 Procesamiento de soles, capas y membranas autosoportadas

Se han propuesto dos métodos de procesamiento: recubrimientos por inmersión-extracción (espesores < 10 μm) y membranas auto-soportadas por colado en moldes de Teflón (espesores entre 100-600 μm). El procedimiento experimental para el procesamiento de estos materiales se ha descrito en la sección 2.2.2.

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de vidrio sodocálcico ($2,5 \times 7 \text{ cm}^2$), y fueron procesados a temperatura ambiente dentro de una caja de guantes (Ar) equipada con un ascensor para llevar a cabo el proceso convencional de dip-coating. Se emplearon velocidades de extracción comprendidas entre 4,5 y 20 cm min^{-1} . Los recubrimientos se secaron a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente, se trataron térmicamente a 100 °C o 120 °C durante 12 horas (con una rampa de calentamiento constante de 1 °C/min) dentro de la caja seca (atmósfera inerte) para completar el secado y el curado del material. La preparación de las membranas autosoportadas se basó en el colado del sol en moldes de Teflón, permitiendo la evaporación del disolvente durante varios días a temperatura ambiente y posteriormente, a 60 °C durante 24 h. Las membranas obtenidas fueron desmoldadas y tratadas térmicamente a 100 °C o 120 °C (rampa de calentamiento constante de 1 °C/min) durante 12 h en atmósfera inerte (Ar).

3.2.3 Caracterización de capas y membranas

Los soles de los sistemas GVE, GTE y GTT se caracterizaron físicamente mediante las medidas de viscosidad y pH durante varios días, determinando de este modo la homogeneidad y estabilidad reológica y química de los soles estudiados. La viscosidad de los soles se midió en un viscosímetro vibracional de onda sinusoidal SV-1A (AX-SV-34, A&D Ltd. Co).

Las medidas de espesor (e) de los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio se llevaron a cabo mediante elipsometría espectral en un Elipsómetro

Espectroscópico de Ángulo Variable WVASE32, (del inglés “*Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer*”) marca M-2000UTM (J.A. Co., Woollam, USA), iluminado con una fuente de luz en el espectro visible, entre 250 y 900 nm y un ángulo de incidencia ajustable de 65°, 70° y 75°. La toma de datos y el cálculo de espesores e índices de refracción se realiza mediante un software de la misma marca.

La homogeneidad de los recubrimientos y las posibles separaciones de fase, grietas o defectos fueron analizadas en un Microscopio de Reflexión (RLM HP1, ZEISS – Axiophot, Alemania).

La estructura de los materiales se estudió mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Se utilizó un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer, USA), con un intervalo de barrido comprendido entre 4000 y 650 cm^{-1} , usando el accesorio ATR (de su acrónimo en Inglés “*Attenuated Total Reflectance*”) con una resolución de 2 cm^{-1} . Se completó el estudio estructural mediante espectroscopía Raman, empleando un Microscopio Raman Confocal Alpha-300R (WITec GmbH, Alemania), con una excitación láser de longitud de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$. Se tomaron varios espectros de cada muestra estudiada para obtener un espectro promedio.

La conductividad iónica de los electrolitos sólidos procesados como membranas autosoportadas se midió por espectroscopía de impedancia compleja (EIC) por el método de dos puntas. De igual forma se midió la conductividad iónica de los recubrimientos mediante EIC por el método de las cuatro puntas para verificar que los materiales procesados como recubrimiento presentan un comportamiento electroquímico similar, tal y como se ha comprobado en la Sección 2 del Capítulo 5 de esta tesis. Las medidas se realizaron en función de la temperatura en un potenciostato/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments, usando un intervalo de frecuencias de $1 \times 10^6 \text{ Hz}$ a 0,01Hz (60 puntos/década) con una señal de corriente alterna (*ac*) de amplitud de 50 mV rms. Para profundizar en los detalles experimentales de la técnica se puede consultar la Sección 3.9.1 del Capítulo 3. En la medida de EIC por el método de dos puntas se empleó una celda de medición con dos electrodos bloqueantes de acero inoxidable pulido dispuestos a cada lado de la membrana de forma simétrica. El contacto eléctrico entre la muestra y los electrodos de acero inoxidable se logró mediante pintura de plata conductora (Electrolube®, UK), usando una máscara con un área de 0,097 cm^2 . En el caso de la medida de EIC por el método de cuatro puntas, las medidas se llevaron a cabo empleando como electrodos

hilos de platino de 0,33 mm de diámetro, dos de ellos sirven como sensores de voltaje, mientras que los otros dos registran la señal de corriente eléctrica. La separación lateral de los hilos de Pt es de 0,958 mm. Todas las medidas (2 y 4 puntas) se realizaron en celdas cerradas bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar) en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 125 °C, permitiendo que el sistema se estabilice térmicamente entre cada medida. Los resultados se ajustaron a distintos modelos de circuitos equivalentes usando el programa EC-Lab® v. 9.98 de Bio-Logic – Science Instruments.

Las medidas del número de transporte de las membranas autoportadas se realizaron siguiendo la metodología descrita por Evans y colaboradores [31-33] denominado SSC (“*Steady-State Current Method*” por su sigla en Inglés). Las membranas se disponen entre dos electrodos de acero inoxidable con láminas de litio metálico (99,9% de Sigma-Aldrich) de 0,38 mm de espesor y 8 mm de diámetro como electrodos no bloqueantes conformando una celda simétrica Li / electrolito sólido / Li. La impedancia electroquímica se llevó a cabo en un rango de frecuencias comprendido entre 1×10^6 Hz a 1 Hz (60 puntos/década) con una señal de corriente alterna con una amplitud de 10 mV rms. Se aplicó un potencial de excitación de 300 mV (pulso *dc*), permitiendo que el sistema se relaje y alcance el estado estacionario. La respuesta en térmicos de corriente fue monitorizada a través del tiempo (cronoamperometría) hasta alcanzar el estado estacionario. Por otro lado, la estabilidad electroquímica de las membranas se determinó por voltametría lineal, LSV (del Inglés “*Linear Sweep Voltammetry*”), usando como electrodo de trabajo acero inoxidable (A_{inox}) y litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia (lámina de litio de 0,38 mm de espesor y 8 mm de diámetro), resultando en una configuración de celda asimétrica Li / electrolito sólido / A_{inox} . Se empleó una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} en un intervalo de potencial comprendido entre 0 y 5 V respecto Li^+/Li . En ambas medidas se utilizó un potenciostato/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en una celda cerrada tipo Swagelok® bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar).

3.3 Resultados y discusión

Los sistemas GVE, GTE y GTT se diseñaron para desarrollar una estructura de híbrido de Clase II con buenas propiedades eléctricas y mecánicas, además de estabilidad química y térmica. Como se verá a continuación, estos materiales presentan estructuras muy parecidas.

3.3.1 Homogeneidad y estabilidad mecánica

Los soles sintetizados en el sistema GVE son translúcidos y ligeramente amarillos sin presencia de precipitados o separación de fases. El color de estos soles se debe a la presencia de los grupos amino en la mezcla y aparece cuando se inicia la polimerización orgánica (ROP) catalizada por el *n*-MI. El pH de los soles está en torno a 9 y la viscosidad oscila entre 7,3 - 8,7 mPa s. Las características reológicas de los soles no se ven alteradas durante los procesos de envejecido de los soles y su viscosidad y pH no presentan cambios significativos tras varias semanas de envejecimiento.

De igual forma los soles del sistema GTE son translúcidos y amarillos, sin presencia de precipitados o separación de fases. El pH de los soles está en torno a 8 (ligeramente básico) y la viscosidad oscila entre 3,8 y 7,8 mPa s. Se obtuvieron valores de viscosidad muy parecidos al modificar la relación de precursores GPTMS/EGDE; para el sol GTE – 1 la viscosidad es de 4,4 mPa s, para el GTE – 2 es de 4,2 mPa s y para el GTE – 3 es de 4,8 mPa s, que corresponden a una relación molar GPTMS:EGDE de 60:40, 50:50 y 40:60, respectivamente. Además, la viscosidad de los soles aumenta con el contenido de litio, de forma que la viscosidad es de 3,8 mPa s para el GTE – 6, de 4,2 mPa s para el GTE – 2, de 4,9 mPa s para el GTE – 7 y de 7,7 mPa s para el GTE – 8, que corresponden a una relación molar $[Li^+]/[O] = 0,07 / 0,10 / 0,20 / 0,40$, respectivamente, en los soles de composición GPTMS:EGDE = 50:50 (% mol). Los soles son muy estables con el tiempo, conservando sus características reológicas incluso tras un año de envejecimiento de los soles.

Los soles del sistema GTT son translúcidos y presentan una coloración ámbar, no se aprecian precipitados ni separación de fases. El pH de los soles está en torno a 8 y la viscosidad es muy parecida ya que está comprendida entre 4,3 y 4,8 mPa s. Los soles son estables en el tiempo, conservando sus características reológicas en periodos superiores a un año.

Con los soles optimizados se pudieron obtener recubrimientos homogéneos, ligeramente amarillos y translúcidos depositados sobre sustratos de vidrio. Los espesores de los recubrimientos oscilan entre 0,08 y 1 μm para las distintas velocidades de extracción. La Figura 5.3.4 muestra una imagen de un recubrimiento de composición GTE – 2 obtenido por el método de inmersión-extracción y tratado térmicamente a 100 °C por 12 h en atmósfera inerte (dentro de la caja de guantes).



Figura 5.3.4. Fotografía de un recubrimiento de composición GTE – 2 depositado sobre un sustrato de vidrio y tratado térmicamente a 100 °C en atmósfera inerte (Ar).

Del mismo modo, las membranas autoportadas de estos sistemas, obtenidas tras su tratamiento térmico, presentan una coloración amarilla, son homogéneas y levemente opacas, están libres de grietas, son muy flexibles y resistentes a la manipulación (aparentemente estables mecánicamente). Todo lo anterior, permite que estos materiales se puedan emplear en baterías y microbaterías [34] debido a sus buenas propiedades mecánicas. Las composiciones GTE – 4 y GTE – 8, con contenido de litio $[Li^+]/[O] = 0,40$ y relación GPTMS:EGDE = 25:75 y 50:50 respectivamente, no se consolidaron estructuralmente tras varios tratamientos térmicos, obteniéndose membranas de aspecto gel muy rugosas y con una apariencia húmeda. Tales composiciones se han descartado para los estudios electroquímicos y sólo se considera el análisis estructural (FT-IR). La razón por la cual la composición con mayor contenido de precursor orgánico GTE – 4 (75 % de EGDE) no se consolidó estructuralmente como membrana puede deberse a que el etilenglicol diglicidil éter (EGDE) es un monómero líquido a temperatura ambiente ($\rho = 1,19$ g/mol; $T_{\text{ebullición}} = 112$ °C) que sigue siendo líquido tras su polimerización (ROP). Esta composición presenta el mayor contenido de EGDDE y sólo un 25% de GPTMS, una carga inorgánica insuficiente para condensar la estructura y formar un sólido. Por otro lado, en el caso de la composición con el máximo contenido de litio, GTE – 8, una elevada concentración de LiTFSI actúa en la mezcla como plastificante, dificultando la consolidación del material a pesar de presentar una relación GPTMS:EGDE = 50:50. Los plastificantes se suelen acoplar en las cadenas poliméricas (entornos orgánicos del material), espaciándolas (incrementando el volumen libre), disminuyendo la T_g y dificultando la consolidación estructural del material, incluso tras varios ciclos térmicos. Debido a la dificultad de

consolidación de la composición GTE – 8, sólo se han estudiado sus características estructurales (FT-IR). Como han demostrado Cha y colaboradores [20], el uso de la sal de litio (LiTFSI) en mezclas puramente poliméricas aumenta los dominios amorfos del material y evita la cristalización del mismo. Dicha sal con una amplia dispersión de la carga negativa del anión [35] tiene un efecto plastificante que puede fácilmente dar lugar a la formación de complejos con las cadenas de óxido de etileno $(-OCH_2CH_2-)_n$ y resultar en altos valores de conductividad iónica [20]. No obstante, aunque estos materiales presenten valores altos de conductividad, pueden resultar, como es nuestro caso, en propiedades mecánicas muy pobres, a la vez que pueden ser altamente reactivos con el litio metálico (usado como electrodo en baterías) debido a la reducción en la volatilidad de los disolventes cuando el estado final de los materiales es gel [36].

Los espesores de las membranas tratadas térmicamente y consolidadas estructuralmente oscilan entre 380 y 510 μm para el sistema GVE, entre 326 y 651 μm para el sistema GTE y entre 371 y 680 μm para el GTT en función de la viscosidad de los soles y del volumen de colado ($V_{\text{Colado}} = 4 - 8 \text{ mL}$). La Figura 5.3.5 muestra las fotografías de algunas de las membranas autoportadas coladas en moldes de Teflón y tratadas térmicamente entre 100 y 120 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h en atmósfera inerte.

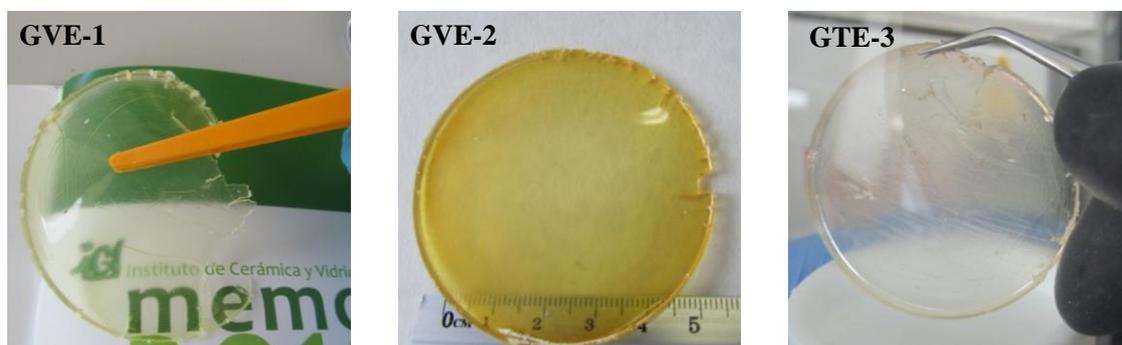


Figura 5.3.5. Fotografías de membranas autoportadas de los sistemas GVE y GTE coladas en moldes de Teflón y tratadas térmicamente a 100-120 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera inerte (Ar).

Como se puede apreciar en la figura, la membrana de composición GVE – 2 es más opaca y de un color amarillo más intenso que la membrana de composición GVE – 1. Esto se puede deber principalmente a que las reacciones de hidrólisis y condensación del GPTMS se llevaron a cabo a 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 días, obteniendo desde el punto de vista conceptual, estructuras más entrecruzadas y con mayor densidad estructural (red inorgánica más condensada) como se comprobará más adelante.

3.3.2 Estabilidad química

En este apartado se estudia la estabilidad química de las membranas autoportadas y se analiza la estructura de los electrolitos por diferentes técnicas.

La Figura 5.3.6 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR de las membranas autoportadas del sistema GTE variando la relación molar de los precursores GPTMS/EGDE en la región de 1750-650 cm^{-1} . Como puede apreciarse, los perfiles espectroscópicos son similares, sólo presentan algunas diferencias en cuanto a intensidad. La figura incluye una ampliación en el intervalo comprendido entre 1400-1150 cm^{-1} , en el que se encuentran las señales asociadas a los modos de vibración del anión imida, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (en adelante TFSI), y su interacción con las oxígenos éter de las cadenas orgánicas del híbrido [21]. Todas las señales presentes en los espectros concuerdan con las bandas procedentes de los precursores, su asignación se ha realizado a partir de la bibliografía disponible [21, 24, 27, 37-44].

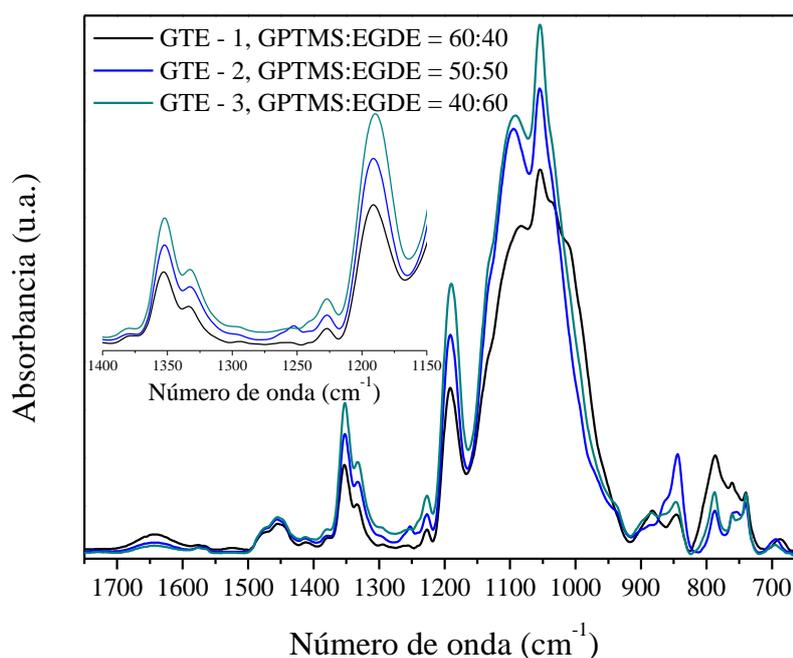


Figura 5.3.6. Espectro infrarrojo (FT-IR) de los electrolitos sólidos híbridos GTE, tratados térmicamente a 100 °C/12 h con distinta relación molar entre precursores, GPTMS:EGDE.

La Tabla 5.3.4 resume la asignación propuesta de las principales señales del espectro de la red híbrida GVE/GTE/GTT y de los precursores.

Tabla 5.3.4. Asignación de las principales bandas FT-IR de los precursores y de la red híbrida de los sistemas GVE, GTE, GTT [21, 24, 27, 37-44].

Precursores					
GPTMS	EGDE/TPTE	Red híbrida	Asignación		
IR – Frecuencias de vibración (cm ⁻¹)					
3050-2995	~3500	3600-3200	v(O-H)		
	~3060		v(C-H)		
1480-1370	~2880	2979-2974	v _{as} CH ₃ (OC ₂ H ₅)		
		2932-2928	v _{as} CH ₂ (OC ₂ H ₅)		
		2883-2880	v _s CH ₃ / v _s CH ₂ (OC ₂ H ₅)		
		1643*	v(C=C) (CH=CH de <i>n</i> -MI)		
		1480-1370	δCH ₃ de GPTMS		
1420	1462-1456	1454	δ _{as} HCH / CH ₂ <i>scissor</i> / δ(CH ₂)		
		1410-1414 ^a	δCH ₂ / v _{as} (C-O-O)		
		1352	CH ₂ <i>wagg</i> / v _{as} (SO ₂) de LiTFSI		
		1332	v _{as} (SO ₂) de LiTFSI		
1254*	1253	1273-1294*	v (C-Si-O)		
		1253 ^h	δ(Si- CH ₂)		
1260-1240;	1250; 909-907		v epóxido		
		1227 ^h	v _s CF ₃ de LiTFSI		
		1194-1189 ^a	v _{as} (Si-O-Si) _{LO}		
		1138-1134 ^h	v(-Si-O-Si-O-) (entrecruzamiento) / v _s (SO ₂) de LiTFSI		
		1093	1094-1082	v _{as} (Si-O) / v _{as} (C-O) / v _{as} CF ₃ de LiTFSI	
				1054-1040	v _s (C-O-C) / v _{as} (Si-O-Si)
		912	993-989		v(C-O-C)
				956 ^h	v(Si-OH)
				953-940	v _s (C-O) / v(C-C) / v _s (Si-O)
					v epóxido
907	v(C-OH) / δ(Si-O-Si)				
884-880	δCH ₂ / v(C-OH)				
816		854-852	δ(Si-O)		
		846	v(-Si-O-Si-) (entrecruzamiento)		
			v(Si-O-CH ₃)		
		795-787	v _s (Si-O-Si)		
750		763-760*	v(S-N) de LiTFSI		
			δ(Si-O-CH ₃)		
		740	v _s (S-N-S) de LiTFSI		
		695	v(O-Si-O) / δ(Si-C)		
		656-652	δ(SNS) de LiTFSI		

*h: hombro, a: banda muy amplia, * banda pequeña*

Se puede evidenciar la formación de la red inorgánica (reacciones sol-gel), caracterizada por dos regiones de absorción intensa: 1250-1000 cm⁻¹ y 850-720 cm⁻¹. La primera región se compone de bandas anchas e intensas que incluye el modo de vibración Si-O-C localizado a ~1045 cm⁻¹ y la banda a 1085 cm⁻¹ correspondiente a la tensión antisimétrica del enlace Si-O-Si [41, 45], que se solapa con bandas correspondientes a las vibraciones de enlace de naturaleza semejante [41] como (v_{as}Si-O), v_{as}(C-O), v_s(C-O-C) y v_{as}CF₃ del LiTFSI.

Adicionalmente, se pueden encontrar otros modos de vibración $\nu(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$ [27], concretamente, un hombro a $\sim 1136 \text{ cm}^{-1}$ y un pico amplio e intenso localizado a $\sim 1192 \text{ cm}^{-1}$ asignado al modo $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})_{\text{LO}}$ [44]. La presencia de este modo de vibración en el material (LO: “*longitudinal optical mode*” por su sigla en Inglés), parece indicar cierto orden estructural a larga distancia según sostienen algunos autores [45, 46]. Como puede apreciarse, la intensidad de estas bandas aumenta con el contenido en el precursor orgánico (EGDE), indicando el papel fundamental que adopta el EGDE en la formación del híbrido, permitiendo un mayor grado de entrecruzamiento por medio de las reacciones de co-polimerización. La formación de enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ presentes en el híbrido, permite una mejor compatibilidad entre los componentes orgánicos e inorgánicos y mayor homogeneidad a escala molecular [47, 48].

En la segunda región ($850-720 \text{ cm}^{-1}$), las bandas alrededor de 800 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de oxígenos puente formados por los tetraedros de SiO_4 [41], evidenciando un grado considerable de policondensación de los fragmentos de sílice en la red híbrida. Además es posible comprobar la pérdida de intensidad o la desaparición de algunas bandas del híbrido originalmente presentes en los precursores. Tal es el caso de las bandas a 750 y 816 cm^{-1} , correspondientes a la deformación y tensión del enlace $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ del GPTMS respectivamente. Las bandas en torno a 760 cm^{-1} y 740 cm^{-1} , corresponden a los modos de vibración $\nu(\text{S}-\text{N})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{S}-\text{N}-\text{S})$ respectivamente [40]. Estas bandas permiten determinar la forma en que se encuentran unidos los aniones al material. La banda localizada a 740 cm^{-1} , es atribuida a la presencia de aniones imida libres [21]. Debido a que los aniones interactúan muy débilmente con las cadenas poliméricas en los complejos polímero-sal, las perturbaciones observadas en la tensión de enlace $\text{S}-\text{N}$ se deben principalmente a la formación de pares iónicos [21, 40]. La intensidad de esta señal aumenta con el contenido del precursor orgánico, por lo que se puede concluir que a mayor contenido de EGDE mayor formación de pares iónicos, que en definitiva, son los responsables de la conducción iónica.

Las bandas asignadas al grupo epóxido localizadas a ~ 1250 y $\sim 912 \text{ cm}^{-1}$ asociadas a los modos de vibración asimétrica y simétrica (*breathing*) respectivamente, desaparecen por completo en el híbrido, indicando la apertura completa de los anillos oxirano. La banda a 956 cm^{-1} atribuida a la vibración de los grupos $\text{Si}-\text{OH}$ ha disminuido su intensidad casi por completo (hombro), demostrando que el precursor TMES ha

bloqueado tales grupos de manera efectiva. Una pequeña banda aislada a $\sim 1643\text{ cm}^{-1}$ asociada con los modos de vibración CH=CH del *n*-MI, disminuye ligeramente con el contenido de EGDE, indicando la incorporación del iniciador catalítico a las cadenas poliméricas. Lo anterior nos permite demostrar la formación de un material híbrido orgánico-inorgánico a nivel molecular (Clase II). En estos materiales se comprueba la presencia de enlaces Si–O–C presentes en el precursor GPTMS que sirven de unión al monómero orgánico (EGDE) por medio de reacciones de co-polimerización, a la vez que es posible distinguir los entornos orgánicos de los inorgánicos.

Por último, en la región ampliada de la figura ($1400\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$), se pueden evidenciar las bandas asociadas a los modos de vibración del anión TFSI⁻. Concretamente, se puede observar el doblete localizado a $1352/1332\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al modo asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, la señal a 1227 cm^{-1} atribuida a $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ y la banda a 1192 cm^{-1} asociada a $\nu_{\text{a}}\text{CF}_3$ que se solapa con la tensión de enlace asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{LO}}$ [42]. La intensidad del doblete asociado a la vibración asimétrica $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ aumenta con el contenido de precursor orgánico, lo que indica que el anión se distribuye mejor en los entornos orgánicos y puede formar complejos con el litio unido a las cadenas con grupos éter.

La Figura 5.3.7 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR en el intervalo $1750\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ de las membranas autosoportadas del sistema GTE (GPTMS:EGDE = 50:50) de composición GTE – 2 (con litio, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) y GTE – 5 (sin litio, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,00$) para su comparación.

La señal centrada en 1046 cm^{-1} en la muestra con litio (GTE – 2), atribuida a los modos asimétricos de los enlaces Si–O–Si/C–O–C se define y aumenta su intensidad respecto la muestra sin litio (GTE – 5), sugiriendo la formación de complejos entre la sal de litio y las cadenas de grupos éter alifáticos (-C–O–C-) resultantes de las reacciones de polimerización (ROP). Además, se observan picos asignados a la sal de litio integrada en el híbrido en los intervalos: $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ y $780\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas correspondientes a los modos de vibración $\nu(\text{SO}_2)$ y $\nu(\text{S-N})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{S-N-S})$. En la muestra con litio (GTE – 2), la banda en torno a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ asignada al modo de vibración $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{LO}}$ se desplaza a mayores números de onda, se ensancha y aumenta su intensidad, además se percibe un hombro a $\sim 1136\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(-\text{Si-O-Si-O-})/\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$), lo que parece indicar que la sal de litio afecta al orden estructural del híbrido y al grado de entrecruzamiento.

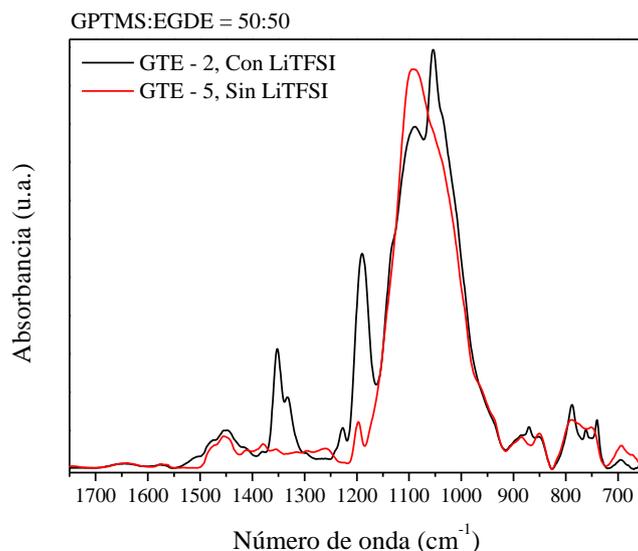


Figura 5.3.7. Espectro infrarrojo (FT-IR) de las membranas autoportadas de composiciones GTE - 2 y GTE - 5, con litio y sin litio respectivamente, tratadas térmicamente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h.

La Figura 5.3.8 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR en el intervalo $1750\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ de los soles del sistema GTE variando el contenido de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$ de 0,00 a 0,40 mol de Li^+ por moles de grupos éter. Se presentan una ampliación en la región comprendida entre $1400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ en la que se localizan los modos de vibración de la sal de litio.

Como se puede apreciar, las bandas a $1352/1332\text{ (}v_{\text{as}}\text{SO}_2\text{)}$, $1227\text{ (}v_{\text{s}}\text{CF}_3\text{)}$ y 1194 cm^{-1} ($v_{\text{a}}\text{CF}_3/\text{ }v_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{LO}}$) aumentan con el contenido de litio. La banda localizada a 1136 cm^{-1} ($v_{\text{as}}\text{SO}_2$), pasa de ser un pequeño hombro en las muestras con poco contenido de Li, a definirse y aumentar intensidad cuando aumenta la concentración de la sal (LiTFSI). También aumenta de intensidad con el contenido de litio la banda alrededor de 740 cm^{-1} ($v_{\text{s}}(\text{S-N-S})$). Este aumento de intensidad con el contenido de Li corrobora la formación de pares iónicos (aniones imida con cationes Li^+). Por otro lado, bajo estas condiciones de ensayo, aparecen, como es evidente, las señales resultantes del disolvente (EtOH), en especial la banda localizada a $\sim 882\text{ cm}^{-1}$ asociada con el modo de vibración $\nu(\text{C-OH})$. La banda a $\sim 956\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de enlaces Si-OH, disminuye al aumentar la concentración de litio, indicando que en medio líquido, estos grupos pueden formar complejos con los aniones de la sal por medio de enlaces de hidrógeno.

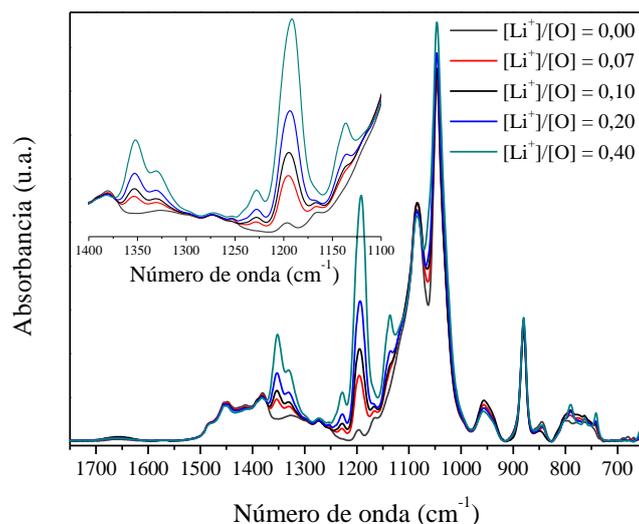


Figura 5.3.8. Espectro infrarrojo (FT-IR-Líquido) de los soles finales del sistema GTE con distinto contenido de litio, $[Li^+]/[O] = 0,00 / 0,07 / 0,10 / 0,20 / 0,40$.

La Figura 5.3.9 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR de las membranas autoportadas del sistema GTT variando la relación molar de los precursores GPTMS/TPTE en el intervalo 1750-650 cm^{-1} .

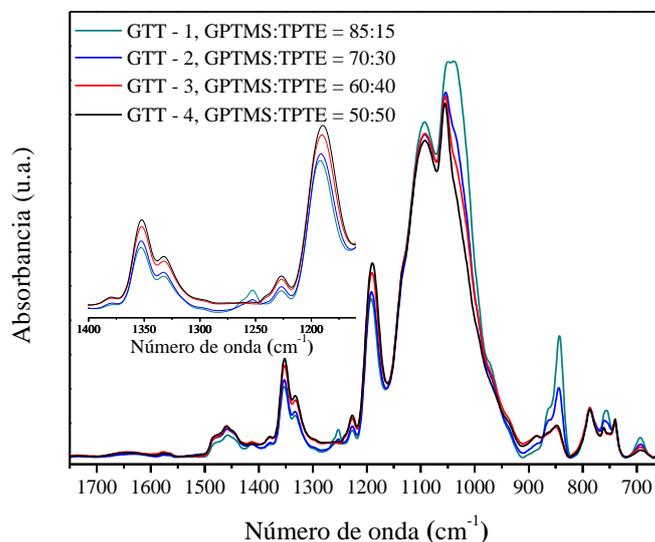


Figura 5.3.9. Espectro infrarrojo (FT-IR) de los electrolitos sólidos híbridos GTT, tratados térmicamente a 100 °C por 12 h con distinta relación molar entre precursores, GPTMS:TPTE.

Como para las composiciones del sistema GTE, se puede corroborar la formación del híbrido y la incorporación de los componentes orgánicos e inorgánicos en las

membranas. Los electrolitos de este sistema son similares entre si y no presentan mayores diferencias respecto al sistema GTE. En el intervalo 1400-1150 cm^{-1} (ampliación Figura 5.3.9) las bandas a 1352/1332 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 1227 ($\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$) y 1194 cm^{-1} ($\nu_{\text{a}}\text{CF}_3$) aumentan ligeramente su intensidad con el contenido de precursor orgánico. Esto puede estar relacionado con la posibilidad de que los aniones imida formen complejos con el litio que está a su vez unido a los oxígenos de los éteres. Por otro lado, las bandas a 868 y 846 cm^{-1} asociadas con entrecruzamiento de la red inorgánica (policondensación) y a la formación de tetraedros SiO_4 respectivamente, aumentan con el contenido de precursor inorgánico y lo hacen de forma más acusada en las composiciones con 70 y 85 % de GPTMS. Este resultado está en concordancia con lo esperado para materiales con redes inorgánicas muy desarrolladas. La señal localizada a 740 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{S-N-S})$) se puede relacionar nuevamente con la formación de pares iónicos. Esta señal aumenta con el contenido de precursor orgánico, indicando una mayor formación de pares iónicos en los electrolitos con mayor contenido de TPTE. Este comportamiento es explicado en parte por las interacciones electrostáticas de las cadenas de óxido de polietileno con los aniones imida y la formación de complejos en los que intervienen los cationes Li^+ . Es posible apreciar también un aumento en la intensidad de la señal centrada a 756 cm^{-1} en la muestra con mayor contenido de precursor inorgánico (policondensación). Esta banda es asignada a la tensión de enlace $\nu(\text{S-N})$ y está relacionada con la formación de complejos o agregados del tipo $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^--\text{Li}^+--\text{polímero}$ [40, 42]. De lo anterior se deduce que, en las composiciones con altos contenidos de GPTMS, la sal se presenta tanto en forma de aniones libres (pares iónicos) como en forma de complejos o agregados. La formación de complejos o agregados en el electrolito sólido tiene un efecto negativo en la movilidad iónica del litio como se demostrará más adelante.

La Figura 5.3.10 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR en el intervalo 17500-650 cm^{-1} de las membranas autosoportadas del sistema GTT (GPTMS:TPTE = 70:30) de composición GTT – 2 (con litio, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) y GTT – 5 (sin litio, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,00$) para su comparación.

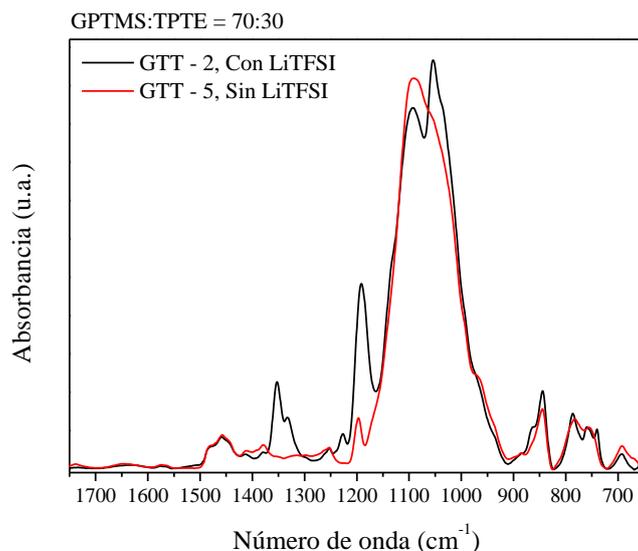


Figura 5.3.10. Espectro infrarrojo (FT-IR) de las membranas autoportadas de composiciones GTT – 2 y GTT – 5, con litio y sin litio respectivamente, tratadas térmicamente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h.

Esta figura nos permite comprobar la adecuada incorporación de la sal de litio en la estructura del híbrido. La presencia de grupos éter en el sistema evidenciados por medio de las bandas en el intervalo $1054\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, permite la formación de complejos/agregados y pares iónicos que tienen un efecto directo sobre la movilidad iónica y por ende, sobre sus propiedades eléctricas como se comprobará más adelante. En los intervalos $1400\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ y $780\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ se aprecian las bandas correspondientes a los modos de vibración $\nu(\text{SO}_2)$ y $\nu(\text{S-N})$ y $\nu_s(\text{S-N-S})$ de la sal de litio, corroborando lo que se ha descrito previamente para el sistema GTE para la incorporación de la sal de litio en la red híbrida. En la muestra con Li aparece una banda a 740 cm^{-1} asignada al modo de vibración $\nu_s(\text{S-N-S})$ de la sal de Li y relacionada directamente con la formación de pares iónicos.

La Figura 5.3.11 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR en el intervalo $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ de las membranas autoportadas de los sistemas GVE, GTE y GTT con idéntico contenido molar de grupos epóxido ($n = 4\text{ mol}$, calculado a partir de las cantidades molares de los precursores GPTMS y EGDE o TPTE) y con el mismo contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) para su comparación.

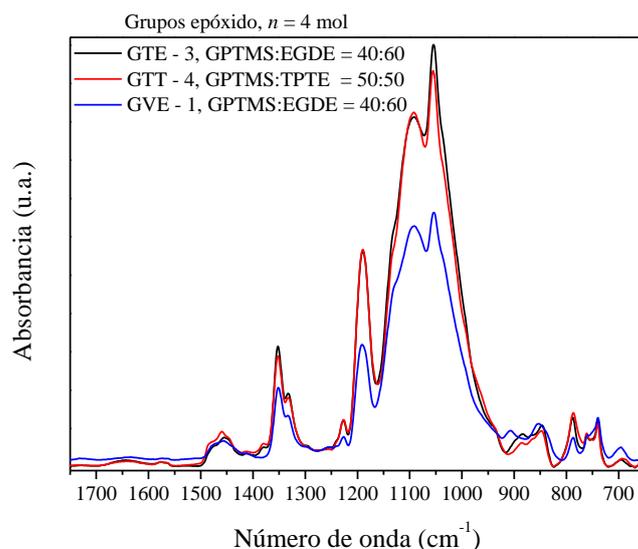


Figura 5.3.11. Espectro infrarrojo (FT-IR) de las membranas autosoportadas de composición GVE - 1 y de GTE - 4 y GTT - 3 con idéntico contenido de grupos epóxido ($n=4$) y contenido de litio ($[Li^+]/[O] = 0,10$), tratadas térmicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h.

Se observa que el perfil espectroscópico de los tres sistemas es similar, salvo pequeñas diferencias en cuanto a intensidad y desplazamiento de señales. Los electrolitos de los sistemas GTE y GTT son casi idénticos a nivel estructural según se desprende de sus espectros (GTE - 3 y GTT - 4). Los híbridos desarrollados en esta sección se pueden considerar de naturaleza semejante aunque las estrategias de síntesis hayan sido distintas.

De acuerdo con el diseño del material (mayor tiempo y temperatura de las reacciones sol-gel), el grado de entrecruzamiento de la red inorgánica (policondensación) es mayor en el sistema GVE. Esto se demuestra a partir de la señal en torno a 850 cm^{-1} correspondiente a la tensión de enlace $\nu(\text{-Si-O-Si-})$ de mayor intensidad en dicha composición. No obstante, para la composición GVE - 1 se observa una señal localizada a 907 cm^{-1} asignada a las vibraciones del enlace $\nu(\text{C-OH})$, provenientes de las reacciones de polimerización (ROP, la apertura de anillos oxirano en medio básico genera grupos C-OH terminales). Los grupos C-OH permanecen en GVE - 1 debido que la síntesis del GVE tiene como etapa final la reacción de polimerización (ROP), mientras que en GTE y GTT la última etapa consiste en la policondensación de la red inorgánica y el bloqueo de grupos Si-OH, con la posibilidad de que el TMES reaccione en igual medida con los grupos C-OH. La señal localizada a 740 cm^{-1} ($\nu_s(\text{S-N-S})$) se

puede relacionar directamente con la formación de pares iónicos. En los tres sistemas estudiados la intensidad de esta señal permanece casi invariable, demostrando que para la misma relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$ e igual contenido de grupos epóxido ($n = 4$), la asociación de los aniones imida (TFSI) con las cadenas de óxido de etileno y los cationes Li^+ es muy parecida. Una vez más se pone de manifiesto la importancia de las cadenas de óxido de polietileno en los mecanismos de movilidad iónica.

Por último, se ha evaluado la polimerización orgánica por apertura de epóxidos (ROP), en la Figura 5.3.12 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR en líquido) en modo ATR en el intervalo $980\text{-}820\text{ cm}^{-1}$, tomados en distintos tiempos para el sol de composición GTE – 2 (GPTMS:EGDE = 50:50, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$).

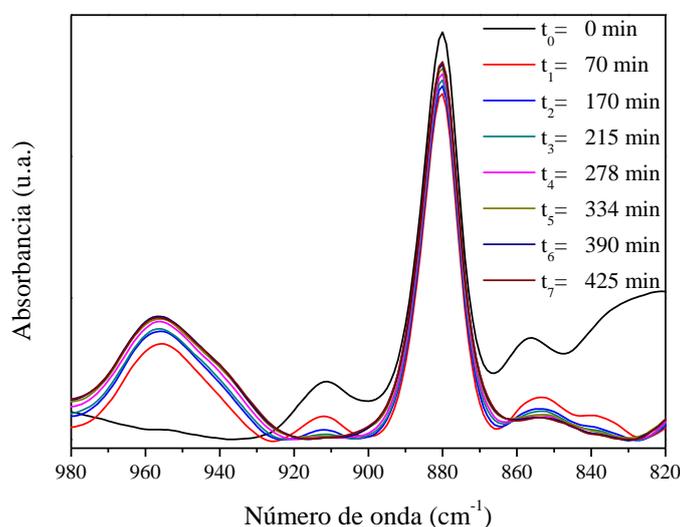


Figura 5.3.12. Espectro infrarrojo (FT-IR-Líquido) del sol de composición GTE – 2 en distintos tiempos para estudiar la polimerización orgánica por apertura de epóxidos (ROP).

La intensidad de la señal a 915 cm^{-1} ha sido asignada a la frecuencia de vibración de los anillos epóxido que disminuye rápidamente en las primeras horas hasta su desaparición.

Se ha calculado el grado de polimerización de los anillos epóxido a partir de la banda localizada a 915 cm^{-1} , utilizando la relación de intensidades de dicha banda a diferentes tiempos de polimerización. Así, el grado de polimerización se puede definir como:

$$\varphi = 1 - \frac{I_t}{I_0} \quad [5.3.1]$$

Siendo φ el grado de polimerización, I_t la intensidad a un tiempo t determinado e I_0 la intensidad a tiempo cero. En la Figura 5.3.13 se observa cómo se abren los anillos epóxido en función del tiempo de polimerización. Así, se ha confirmado que transcurridas 5 horas de reacción el grado de polimerización es del 97% y que a partir de las 6,5 horas se ha completado la reacción por completo [49, 50].

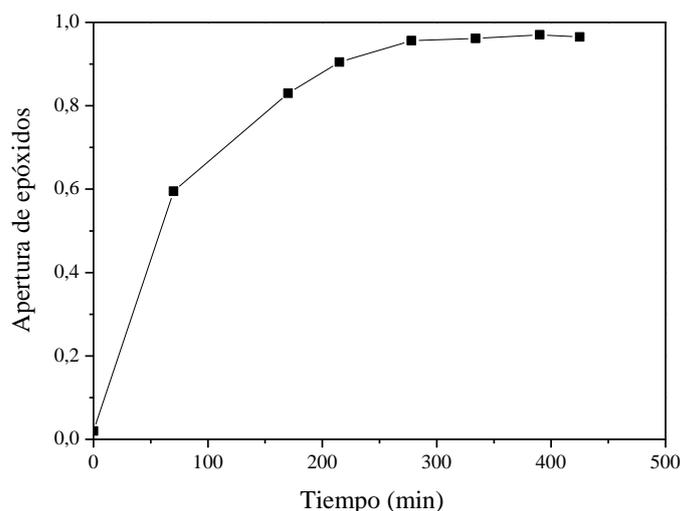


Figura 5.3.13. Grado de avance en la reacción de polimerización por apertura de epóxidos (ROP) del sol de composición GTE – 2 en distintos tiempos medido por FTIR.

Con el tiempo de polimerización aumenta la intensidad de la banda centrada a 946 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración $\nu_s(\text{C-O}) / \nu(\text{C-C}) / \nu_s(\text{Si-O})$. Aunque es difícil distinguir estos tres modos de vibración, es posible considerar que la ruta de síntesis sugerida para este sistema produce éteres alifáticos saturados y que el principal efecto en la intensidad de la banda localizada a 946 cm^{-1} se debe a la vibración simétrica $\nu_s(\text{C-O})$ [43]. Esto parece sugerir la presencia de cadenas orgánicas con mayor contenido de grupos éter a medida que avanza la reacción, los cuales se forman en las reacciones de apertura de epóxidos por la co-polimerización entre el EGDE y el grupo epóxido del GPTMS.

Adicionalmente, es necesario considerar en el análisis de estos espectros las señales correspondientes al disolvente (EtOH), ya que han sido tomados en medio líquido. Puede apreciarse una señal en torno a 880 cm^{-1} relacionada con el modo de vibración $\nu(\text{C-OH})$ la cual permanece casi invariable durante todo el tiempo de muestreo. Se puede concluir que el tiempo necesario para abrir por completo los anillos oxirano,

provenientes de los precursores GPTMS y EGDE es de unas 5 horas, muy por debajo del tiempo propuesto para la reacción de ROP en la estrategia de síntesis. Además, se puede demostrar la formación de grupos éter en el híbrido en la misma medida en que se dan las reacciones de polimerización/ co-polimerización.

Con el fin de complementar la caracterización estructural de los electrolitos sólidos híbridos se han realizado espectros Raman de algunas composiciones del sistema GTE, representativo de los híbridos estudiados. La Figura 5.3.14 muestra los espectros Raman en el intervalo 1600-200 cm^{-1} de las membranas autoportadas del sistema GTE, variando la relación molar de los precursores GPTMS/EGDE.

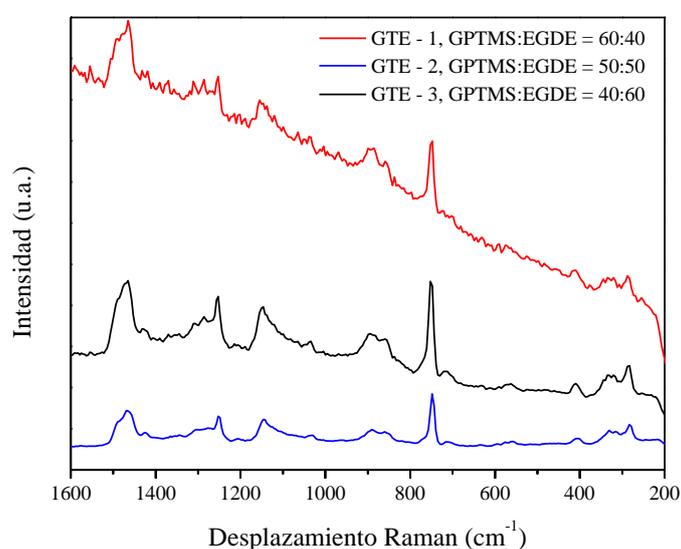


Figura 5.3.14. Espectro Raman de los electrolitos sólidos híbridos GTE, tratados térmicamente a 100 °C durante 12 h con distinta relación molar entre precursores, GPTMS:EGDE.

La Tabla 5.3.5 resume la asignación de las principales señales del espectro Raman presentes en la red híbrida GTE [25, 27, 42, 44, 51-55].

Se puede comprobar la desaparición total de las bandas a 641/611 cm^{-1} , 980 cm^{-1} y 1290 cm^{-1} relacionadas con GPTMS no hidrolizado. El doblete a 641/611 cm^{-1} asignado a las vibraciones simétricas del enlace $\nu_s(\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3)$ desaparece por completo, por lo tanto es posible concluir que las reacciones de hidrólisis y condensación se han llevado a cabo con una eficiencia cercana al 100% [27, 52, 55, 56]. La banda que aparece a 410 cm^{-1} se relaciona con la tensión de enlace SiO_2 , indicando el grado de policondensación en la estructura [25, 26, 57].

Tabla 5.3.5. Asignación de las principales bandas Raman de la red híbrida del sistema GTE [25, 27, 42, 44, 51-55].

Red híbrida GTE Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Asignación
1494	$\delta\text{CH}_2 / \delta\text{CH}_3$
1468	CH_2 <i>scissor</i>
1253	$\nu_s\text{CF}_3$ de LiTFSI / νCH_2
1149	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$ / C-C / C-O solapado con $\nu_s\text{SO}_2$ de LiTFSI
1144	$\nu(\text{-Si-O-Si-O-})$ (entrecruzamiento)
1132sh	$\nu_s(\text{C-O})_{\text{trans}}$, CH_2 , $\nu_s\text{SO}_2$
1034	$\nu(\text{S-O})$ anión libre TFSI
898-850	δCH_2 , $\nu(\text{C-O})$
857	Complejo: Li^+ (libres) + Oxígenos grupos éter $\nu(\text{-Si-O-Si-})$ (entrecruzamiento)
748	$\delta_s\text{CF}_3$ / $\nu_s(\text{SNS}^-)$ de LiTFSI
586-582	$\text{Si}^*(\text{OR})_3\text{OSi}(\text{OR})_3$
563	$\text{Si}^*(\text{OR})_3\text{OSi}^*(\text{OR})_2$ / $-\text{OSi}^*(\text{OR})_3$
~410	$\nu(\text{Si-O-Si})$, red inorgánica
323	SO_2 balanceo de LiTFSI
286	CF_3 balanceo de LiTFSI

Adicionalmente, en el intervalo entre 500 y 600 cm⁻¹ se puede estudiar la formación de oligómeros. Se puede apreciar una banda ancha y de poca intensidad a ~563 cm⁻¹ relacionada con las vibraciones de los oligómeros $\text{Si}^*(\text{OR})_3\text{OSi}(\text{OR})_2$, $\text{Si}^*(\text{OR})_3\text{OSi}^*(\text{OR})_3$ [55]. Además, se comprueba la usencia de señales en torno a 530 cm⁻¹ asignada a grupos T₁ y T₂ (con grupos no hidrolizados) [27]. Lo anterior parece indicar que las reacciones de condensación del GPTMS se han completado al 100% y que los grupos sin hidrolizar T₁ y T₂ posiblemente hayan sido bloqueados por completo por el TMES, dando lugar a la formación de oligómeros.

Por otro lado, de acuerdo con los estudios de Fischer y colaboradores, el grado de entrecruzamiento se puede estudiar a partir de las bandas localizadas a ~1136 cm⁻¹ y ~840 cm⁻¹, asignadas a las vibraciones $\nu(\text{-Si-O-Si-})$ y la banda a 956 cm⁻¹ correspondiente a los grupos Si-OH internos [27]. Estas bandas aparecen desplazadas a ~1144 cm⁻¹ (ancha) y ~857 cm⁻¹ y aumentan su intensidad con el contenido de GPTMS, debido a que una mayor proporción de este precursor genera un mayor grado de entrecruzamiento (policondensación) y entornos inorgánicos más ricos. Sin embargo, la señal a 956 cm⁻¹ no se observa debido al efecto del TMES que bloquea los grupos Si-OH del híbrido, formando oligómeros del tipo $\text{Si}^*(\text{OR})_3\text{OSi}^*(\text{OR})_3$ como se ha mencionado previamente. La señal a 760 cm⁻¹ corresponde al modo simétrico del enlace $\nu_a\text{CF}_3$ y se atribuye habitualmente a la formación de agregados de la sal de litio [54, 58].

Esta señal se solapa con la señal a 748 cm^{-1} asignada a la tensión de enlace $\nu_s(\text{SNS}^-)$ del LiTFSI y relacionada con la presencia de aniones libres [58]. La intensidad de esta señal aumenta con el contenido de precursor orgánico (EGDE), lo que parece indicar que parte de los aniones TFSI se encuentran libres y otra parte forma complejos.

De este modo, se puede concluir que el diseño molecular del material del sistema GTE resultó en la obtención de un material híbrido con entornos orgánico-inorgánicos unidos mediante enlaces covalentes con amplia disponibilidad de grupos éter y con la sal de litio distribuida en pares iónicos y complejos. Este tipo de estructura permite la movilidad de los iones Li a por medio de un mecanismo que combina el movimiento segmentario de las cadenas de grupos éter y el salto de los iones Li^+ libres en dichos entornos orgánicos.

3.3.3 Conductividad iónica

En este apartado se presentan los datos de conductividad iónica de todos los sistemas, medidos por el método de las dos puntas. Se ha medido, para su comparación, la composición GVE – 1 por el método de cuatro puntas. Todas las medidas se llevaron a cabo en muestras desecadas previamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas en Ar antes del montaje de las celdas. Las celdas se cerraron herméticamente y se ensamblaron dentro de la caja seca, preservando la atmósfera inerte (Ar). Las medidas se hicieron en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y $125\text{ }^\circ\text{C}$, con un tiempo de estabilización térmica de al menos una hora entre medidas.

A continuación, se presentan a modo de ejemplo las medidas de impedancia compleja (EIC) para una membrana autosoportada (método de 2 puntas) de la composición GVE – 1 (GPTMS:EGDE = 40:60). La conductividad iónica de los electrolitos a cada temperatura se calculó a partir de las resistencias obtenidas en la intersección del semicírculo con el eje real (eje Z') del diagrama de Nyquist, ajustadas mediante el programa EC-Lab® v. 9.98 de Bio-Logic – Science Instruments. De este modo se obtiene para cada temperatura el valor de la impedancia en el eje real (eje Z'), equivalente a la resistencia R_{ct} (resistencia de transferencia de carga) e inversamente proporcional a la conductividad iónica del electrolito a dicha temperatura.

La Figura 5.3.15 muestra los diagramas de Nyquist a diferentes temperaturas de una membrana autosoportada de composición GVE – 1 (GPTMS:EGDE = 40:60, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) usando el método de 2 puntas descrito la Sección 3.9.1.1 del Capítulo

3. Para facilitar la visualización, se ha realizado una ampliación en la zona de altas frecuencias.

Para todas las temperaturas medidas se observa una respuesta similar, un semicírculo que cruza por el origen a altas frecuencias, relacionado con la respuesta eléctrica del material, seguido de una región a bajas frecuencias en la que aparece una recta con un ángulo de aproximadamente 45°, que o bien representa una impedancia de Warburg asociada a los procesos de difusión o bien el inicio de una segunda constante de tiempo asociada a los procesos que tienen lugar en las interfases electrodos-membrana.

El semicírculo que se obtiene como respuesta del material puede representarse por medio de un circuito que consta de una resistencia dispuesta en paralelo a un elemento de fase constante CPE con $n > 0,9$ que se puede considerar como un capacitor (el semicírculo es simétrico respecto el eje $-Z''$). Ambos elementos se corresponden con las propiedades eléctricas del material (circuito equivalente R_1/CPE_1).

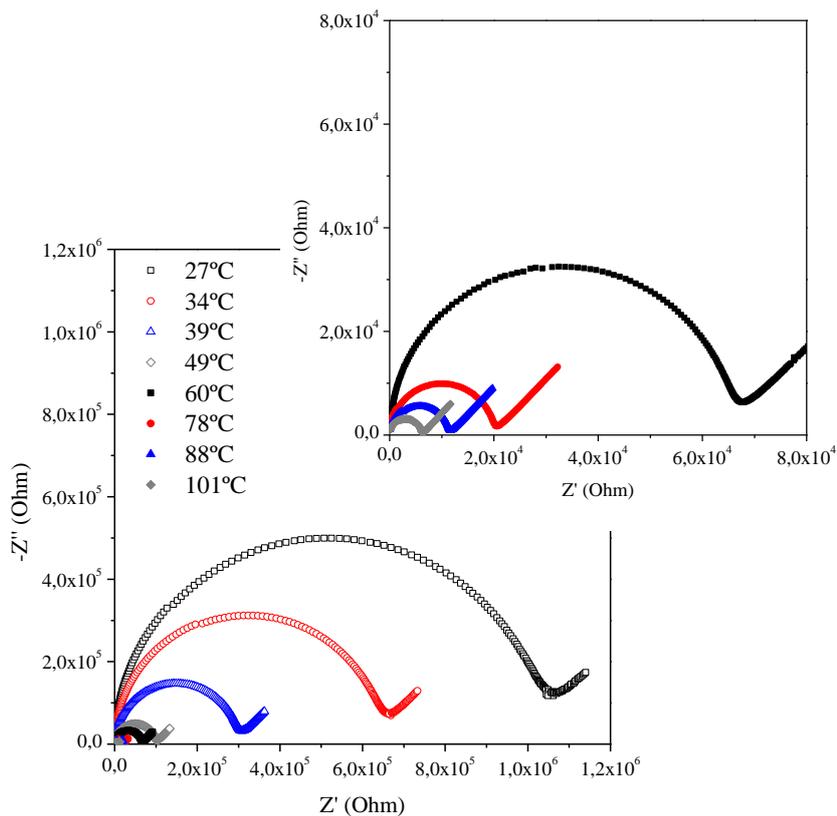


Figura 5.3.15. Diagramas de Nyquist (método de 2 puntas) a diferentes temperaturas de una membrana de composición GVE – 1 tratada térmicamente a 100 °C durante 12 h en atmósfera inerte. En la parte superior derecha se muestra una ampliación en la zona de altas frecuencias.

Las resistencias R_l se obtienen aplicando a los diagramas de Nyquist el programa de ajuste EC-Lab® v. 9.98 de Bio-Logic – Science Instruments. Como puede apreciarse, el diámetro del semicírculo (equivalente a R_l) disminuye con un aumento en la temperatura, indicando que la conductividad iónica de los electrolitos es un proceso térmicamente activado. La conductividad del material a una determinada temperatura se calcula asumiendo que $R_l = R_{ct}$ (transferencia de carga), teniendo en cuenta el factor de forma dimensional de la medida (2 puntas), a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{e}{R_{ct} A} \quad [5.3.1]$$

donde, e es el espesor de la membrana, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga y A el área del electrodo (Ag). La conductividad de la membrana de composición GVE – 1 a una determinada temperatura, se ha calculado asumiendo $R_l = R_{ct}$ (transferencia de carga) y teniendo en cuenta el factor de forma dimensional de la medida (2 puntas). Para la muestra en cuestión, GVE – 1, el área del electrodo es $0,10 \text{ cm}^2$ y el espesor de la membrana es de $0,051 \text{ cm}$. Para una temperatura $T = 78 \text{ }^\circ\text{C}$, la resistencia obtenida tras el ajuste es $R_{ct} = 2,0 \times 10^4 \text{ Ohm}$. Aplicando la ecuación 5.3.1 se obtiene una conductividad de $\sigma (78 \text{ }^\circ\text{C}) = 2,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$.

La Figura 5.3.16 muestra los diagramas de Nyquist a diferentes temperaturas de un recubrimiento de composición GVE – 1 (GPTMS:EGDE = 40:60, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) depositado sobre un sustrato de vidrio usando el método de 4 puntas descrito la Sección 3.9.1.2 del Capítulo 3.

El comportamiento electroquímico de capas y membranas es muy similar para composición GVE – 1, es decir, en ambos casos los diagramas de Nyquist exhiben una respuesta eléctrica que consta de un semicírculo que cruza por el origen a altas frecuencias (no se observan más procesos ya que este método elimina la respuesta eléctrica debida a las interfases electrodo-electrolito). En el caso de la medida a 4 puntas a bajas valores de temperatura se obtienen valores más dispersos en el diagrama siendo difícil su ajuste, por lo que la conductividad a temperatura ambiente se obtiene por extrapolación. Los ajustes realizados sobre el material se basan en las mismas consideraciones hechas previamente para el sistema GVE, esto es, se usa el circuito equivalente R_l/CPE_l para determinar la resistencia a la transferencia de carga.

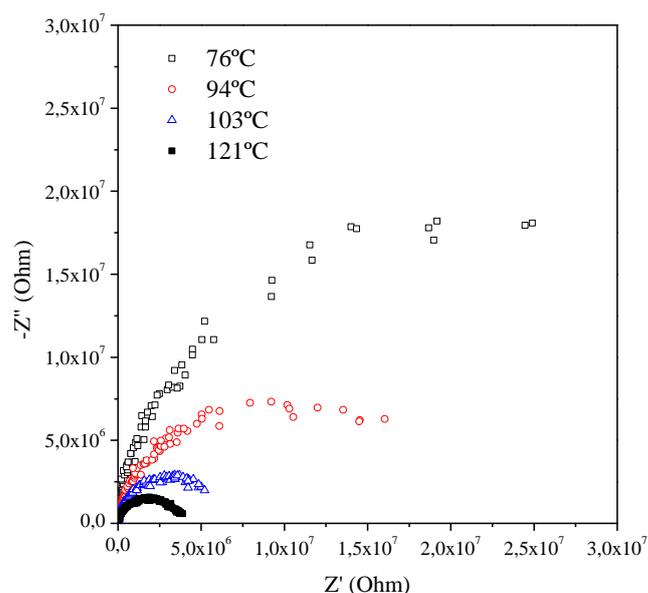


Figura 5.3.16. Diagramas de Nyquist (método de 4 puntas) a diferentes temperaturas de una membrana de composición GVE – 1 tratada térmicamente a 100 °C durante 12 h en atmósfera inerte.

La conductividad del recubrimiento de composición GVE – 1 a una determinada temperatura por el método de cuatro puntas se calcula asumiendo nuevamente $R_l = R_{ct}$ y teniendo en cuenta el factor de forma dimensional de la medida. La siguiente expresión permite calcular la conductividad:

$$\sigma = \frac{L}{R_{ct} W t} \quad [5.3.2]$$

donde, L es la distancia entre los electrodos en los que se introduce el voltaje, R_{ct} es la resistencia, y $W.t$ es el área de medida (espesor de la capa \times el ancho). La conductividad se calcula considerando la separación entre los hilos de Pt $L = 0,96$ cm, el ancho del recubrimiento $W = 2,58$ cm y el espesor $t = 0,80 \mu\text{m}$ (8×10^{-5} cm). Para la medida realizada a $T = 121$ °C, tras el ajuste se obtiene $R_{ct} = 2,7 \times 10^6$ Ohm. Aplicando la ecuación 5.3.2 se obtiene una conductividad de $\sigma(121$ °C) = $1,7 \times 10^{-3}$ S/cm.

En términos generales, la medida realizada por el método de 4 puntas es un orden de magnitud superior a la medida realizada por el método de dos puntas para temperaturas similares. Como se ha mencionado en la sección anterior de esta tesis, la medida de EIC a cuatro puntas ofrece una ventaja respecto a la medida a dos puntas, dado se eliminan

las impedancias de contacto (pérdidas de corriente despreciables a lo largo de la interfase y disminución de interferencias) [59, 60].

En ambos casos (2 puntas y 4 puntas) la amplitud del semicírculo que cruza por el origen disminuye con la temperatura, aumentando la movilidad iónica del Li^+ e indicando que el mecanismo de conducción de los iones litio es un proceso activado térmicamente. Se observa que la conductividad aumenta de manera exponencial con la temperatura, pudiendo definir la activación térmica del proceso mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-E_a/kT\right)} \quad [5.3.3]$$

Para simplificar, en la Figura 5.3.17 se comparan las medidas de impedancia a varias temperaturas (75-125 °C) realizadas por el método a dos puntas y a cuatro puntas del electrolito sólido híbrido de composición GVE – 1 (GPTMS:EGDE = 40:60, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$).

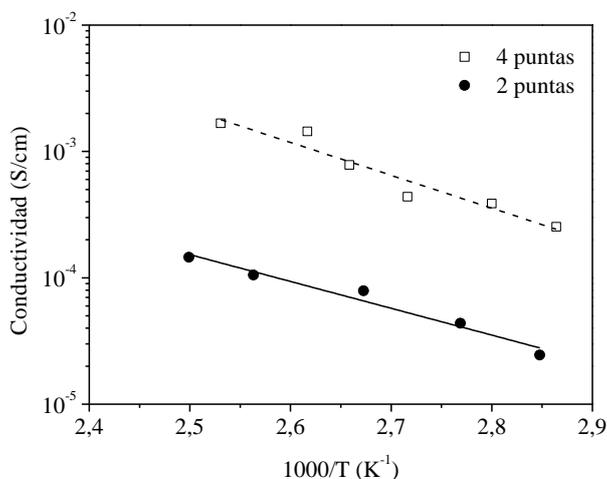


Figura 5.3.17. Conductividad iónica en función de la temperatura de la composición GVE – 1 medida por medio del método de dos puntas y de cuatro puntas.

En la figura sólo se muestran los valores de conductividad iónica correspondientes al intervalo de temperatura comprendido entre 75-125 °C, debido a que en las medidas realizadas sobre los recubrimientos (4 puntas) se observó mucha dispersión en la respuesta eléctrica (Nyquist) para $T \leq 60^\circ\text{C}$. Como puede apreciarse, los valores de conductividad iónica resultantes de la medida a cuatro puntas son mayores en casi un orden de magnitud respecto a los medidos por el método a dos puntas. Estas diferencias

pueden deberse principalmente a la presencia de anisotropía comparando las dos formas en que se ha preparado el material (membranas autoportadas y recubrimientos), ya que el tiempo de gelificación varía mucho de una forma a la otra, pasando de varios días en el primer caso a segundos para los recubrimientos.

Al realizar los ajustes de estas medidas con una ecuación de tipo Arrhenius (ecuación 5.3.3) se puede obtener la energía de activación del proceso (E_a). Las energías de activación calculadas a partir de las rectas de ajuste ($R^2 \geq 0,95$) resultan ser similares (0,61 eV para la medida a dos puntas y 0,52 eV para la medida a cuatro puntas), concordando con los valores típicos encontrados en procesos de conducción iónica en este tipo de sistemas. Este comportamiento de tipo Arrhenius, parece indicar también que el electrolito exhibe un mecanismo de transporte simple (sin transiciones de fase) en el intervalo de temperatura estudiado [61].

A continuación, se comparan las propiedades eléctricas de cada sistema individualmente (GVE, GTE y GTT) en función de las condiciones de síntesis, la relación de los precursores y el contenido de litio, y finalmente se realiza una comparación entre ellos. En todos los casos se obtiene un comportamiento eléctrico similar, es decir, diagramas de Nyquist análogos en todos los casos. La medida de EIC por el método de 4 puntas es más difícil de llevar a cabo debido a que presenta gran dispersión de los datos a bajas temperaturas. Por lo tanto, en adelante se consideran sólo las medidas realizadas sobre membranas autoportadas (método de 2 puntas).

En primer lugar, es posible comparar en el sistema GVE el efecto en la conductividad que tiene la modificación de las condiciones de síntesis, en especial los cambios en las temperaturas y tiempos a la que se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación (primera etapa). La Figura 5.3.18 muestra las medidas de impedancia realizadas por el método de dos puntas (membranas) en función de la temperatura (Arrhenius) de los electrolitos sólidos híbridos de composición GVE – 1 y GVE – 2 (GPTMS:EGDE = 40:60, $[Li^+]/[O] = 0,10$).

Como se puede apreciar, las medidas a altas temperaturas son similares, en ambas composiciones se obtienen valores de conductividad del mismo orden de magnitud, mientras que a bajas temperaturas se perciben diferencias significativas de más de un orden de magnitud.

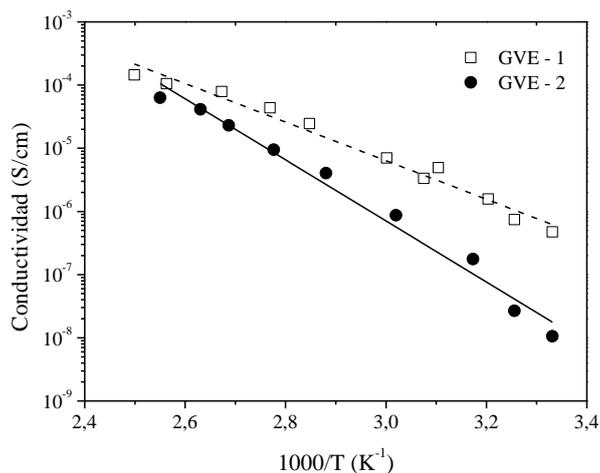


Figura 5.3.18. Conductividad iónica en función de la temperatura de las membranas del sistema GVE medidas por el método de dos puntas.

Para ambas composiciones se puede ajustar de forma adecuada los valores de conductividad frente a temperatura por medio de una función exponencial de tipo Arrhenius, indicando que en el intervalo de temperatura estudiado, los electrolitos exhiben un mecanismo de transporte simple (sin transiciones de fase) [61]. Las pendientes de las rectas de ajuste son por tanto distintas, resultando en energías de activación (E_a) de 0,61 eV y 0,96 eV para GVE – 1 y GVE – 2, respectivamente. Lo anterior implica que el proceso de conducción iónica en la composición GVE – 2 tiene que sobrepasar una barrera energética mucho mayor a la de la composición GVE – 1. Este incremento en la energía de activación puede estar relacionado con un mayor grado de condensación de la red inorgánica (reacciones sol-gel) alcanzado en la composición GVE – 2 debido a que esta etapa de la síntesis se llevó a cabo a $T = 50\text{ °C}$ durante tres días (ver estrategia de síntesis, Figura 5.3.2). A temperatura ambiente $1000/T = 3,3$ ($\sim 27\text{ °C}$) se obtuvieron valores de conductividad de $1,1 \times 10^{-8}\text{ S cm}^{-1}$ y $4,7 \times 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ para las membranas GVE – 1 y GVE – 2, respectivamente. En el caso de la membrana sin litio (GVE – 3), se obtuvo un valor de conductividad del orden de $10^{-10}\text{ S cm}^{-1}$, similar al de algunos materiales dieléctricos. De este modo, es posible constatar que la conductividad del sistema GVE se debe de manera casi exclusiva a la movilidad de los iones litio. Desde el punto de vista estructural, se podría afirmar que el bloqueo propuesto de los grupos Si–OH con trivinil etoxisilano (VINIL) ha sido efectivo, descartando así la posible conductividad protónica.

La Tabla 5.3.6 recoge los valores conductividad iónica (valores extrapolados) y energía de activación obtenidos tras el ajuste de las rectas de tipo Arrhenius. Se han tomado valores a temperatura ambiente y a 60 °C, dada la aplicación a la que van dirigidos estos materiales (baterías) en los que se usa habitualmente este intervalo de operación.

Tabla 5.3.6. Conductividad iónica y energía de activación de los electrolitos sólidos híbridos de los sistemas GVE, GTE y GTT.

Composición	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{60^{\circ}\text{C}}$ (S/cm)	Ea (eV)
GVE – 1	$5,3 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-6}$	0,61
GVE – 2	$1,4 \times 10^{-8}$	$6,9 \times 10^{-7}$	0,96
GTE – 1	$1,7 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-6}$	0,64
GTE – 2	$4,1 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-5}$	0,56
GTE – 3	$1,3 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-5}$	0,49
GTE – 6	$7,8 \times 10^{-7}$	$9,2 \times 10^{-6}$	0,60
GTE – 7	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$	0,59
GTT – 1	$1,1 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,56
GTT – 2	$1,6 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$	0,65
GTT – 3	$2,6 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-6}$	0,74
GTT – 4	$1,6 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$	0,67

Por otro lado, se ha llevado a cabo un estudio de la conductividad respecto a la temperatura (diagramas tipo Arrhenius) variando la relación de los precursores GPTMS:EGDE en el sistema GTE. La Figura 5.3.19 muestra las medidas de impedancia realizadas por el método de dos puntas (membranas) en función de la temperatura de los electrolitos sólidos híbridos de composición GTE con el mismo contenido de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ y aumentando el contenido de EGDE.

Como se puede observar en la figura, las pendientes de las rectas de ajuste (Arrhenius) son similares en todos los casos, indicando que el mecanismo de conducción iónica es similar e independiente de la relación molar existente entre el GPTMS:EGDE. Dicho mecanismo es similar al estudiado para los materiales de composición GVE, esto es, transporte de iones simple sin transiciones de fase (una única pendiente para cada composición) [61].

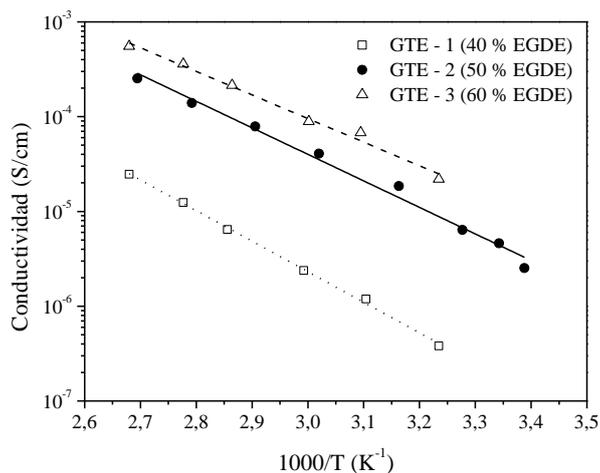


Figura 5.3.19. Conductividad iónica en función de la temperatura de las membranas del sistema GTE con $[Li^+]/[O] = 0,10$ y distinta relación GPTMS:EGDE medidas por el método de dos puntas.

Al ajustar las rectas de tipo Arrhenius se obtienen las energías de activación para cada composición, de acuerdo a los datos señalados en la Tabla 5.3.6 los valores de E_a están en torno a 0,6 eV para GTE – 1 y GTE – 2, y alrededor de 0,5 eV para GTE – 3. Tales resultados parecen indicar que el proceso de conducción iónica está facilitado en la composición GTE – 3 que tiene un mayor contenido de precursor orgánico (60% EGDE). Del mismo modo, en esta composición se obtiene el mayor valor de conductividad iónica a temperatura ambiente $1,3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Este comportamiento puede ser explicado como resultado de un mayor contenido de cadenas de óxido de polietileno $(-OCH_2CH_2)_n$ incorporadas a la red híbrida y formadas a partir de los grupos epóxido del precursor orgánico (EGDE). Es posible corroborar el comportamiento teórico esperado con respecto al mecanismo de movilidad iónica en el material. Este comportamiento sugiere un aumento en la movilidad de los iones de Li^+ como resultado del movimiento de los segmentos funcionales (grupos éter), los cuales facilitan el transporte de los iones a través del material y dan como resultando un aumento en la conductividad iónica [62-65]. Se puede concluir que la conductividad iónica de este material aumenta con el contenido del monómero EGDE, confirmando que las cadenas de óxido de polietileno juegan un papel clave en el mecanismo de conducción iónica [14]. Para composiciones con contenidos de EGDE $> 60\%$ no se obtuvieron membranas consolidadas estructuralmente, tal es el caso de la composición GTE – 4 con 75% EGDE por lo que no se pudo determinar sus propiedades eléctricas. Lo anterior pone de

manifiesto la importancia que tiene la incorporación de un precursor inorgánico (en nuestro caso híbrido, GPTMS) para alcanzar un compromiso entre las propiedades mecánicas y la conductividad iónica; principalmente por el papel que juegan los entornos inorgánicos oxídicos (Si–O–Si) [15]. Altos contenidos de entornos inorgánicos, como por ejemplo los presentes en la composición GTE – 1 (GPTMS:EGDE = 60:40), exhiben una mayor densificación estructural debida al alto grado de entrecruzamiento que puede afectar la flexibilidad de la red híbrida y por ende, al movimiento de las cadenas orgánicas responsables de la conducción de los iones Li^+ [66], como se constata en este caso con los bajos valores de conductividad iónica, que difícilmente alcanzan $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a altas temperaturas.

Se ha estudiado también la conductividad iónica en función del contenido de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$ del sistema GTE, partiendo de una composición GTPMS:EGDE = 50:50. Se ha seleccionado esta composición debido a que es la que alcanza un mejor compromiso entre las propiedades mecánicas y la conductividad iónica. La Figura 5.3.20 muestra las medidas de impedancia (2 puntas) en función de la temperatura de los electrolitos sólidos híbridos de composición GTE variando el contenido de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$ y manteniendo la relación de precursores GPTMS:EGDE = 50:50.

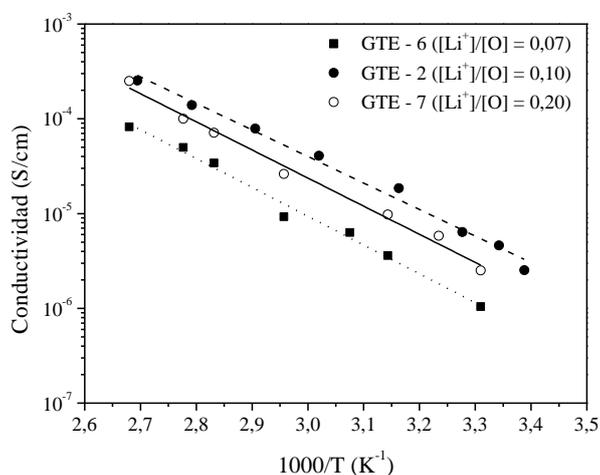


Figura 5.3.20. Conductividad iónica en función de la temperatura de las membranas del sistema GTE (GPTMS:EGDE 50:50) con distinto contenido de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$, medidas por el método de dos puntas.

Como puede observarse, las pendientes de las rectas de ajuste (Arrhenius) son muy similares, en torno a 0,6 eV (Tabla 5.3.6). Nuevamente, el proceso de conducción iónica se basa en el transporte de iones simple sin transiciones de fase (pendiente única en la

recta de ajuste) [61]. Como se puede apreciar, la conductividad iónica de los recubrimientos aumenta con el contenido de litio hasta alcanzar un valor máximo en $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ (GTE – 2) y luego se observa un descenso en la conductividad al aumentar el contenido de litio hasta $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,20$ (GTE – 7). El valor máximo de conductividad iónica se debe al aumento de las especies móviles en la matriz híbrida. Por otra parte, el descenso de la conductividad en la composición con mayor contenido de litio (GTE – 7) puede deberse a una menor disponibilidad de iones móviles como resultado de un alto entrecruzamiento en la estructura híbrida y de la formación de agregados de Li [67]. Este comportamiento con un máximo en la conductividad en función del contenido de litio es habitual en este tipo de composiciones como ya se indicó en el estudio del anterior sistema (Sección 5.2). Como se ha mencionado anteriormente, mayores contenidos de litio (p. ej. la composición GTE – 8 con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,40$) tienen un efecto plastificante sobre el material e impiden que éste se consolide estructuralmente. El hecho de que tal efecto plastificante no se vea reflejado en un aumento en la conductividad en la composición GTE – 7, se puede explicar por la disponibilidad limitada de unidades de grupos éter no impedidas estéricamente (grado de entrecruzamiento) que puedan dar lugar a pares iónicos $\text{Li}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}\text{-R}'$ (siendo R' las cadenas poliméricas orgánicas del híbrido) [15].

A continuación, se resume de forma gráfica los efectos de las variaciones del contenido orgánico (EGDE) y del contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$) del sistema GTE sobre la conductividad iónica. La Figura 5.3.21 muestra isotermas (25, 60 y 100 °C) del comportamiento de la conductividad iónica respecto al contenido de monómero (%EGDE) y respecto al contenido de litio. Los valores han sido extrapolados a partir de las rectas de ajuste obtenidas en las figuras 5.3.18 y 5.3.19.

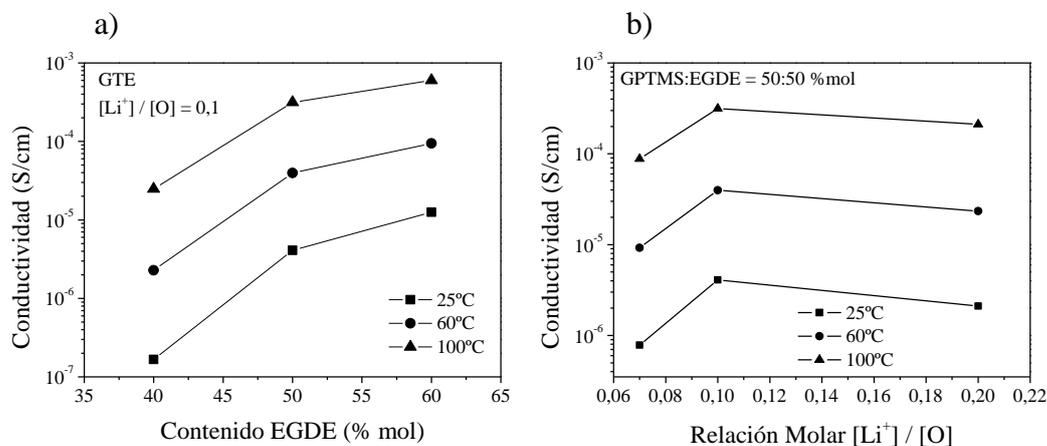


Figura 5.3.21. Isotermas: a) conductividad iónica en función del contenido del precursor orgánico (EGDE) y b) del contenido de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$ de las membranas del sistema GTE.

Puede corroborarse de esta forma lo comentado anteriormente, la conductividad tiene su máximo cuando se emplea un 60% de precursor orgánico (EGDE) debido a que para mayores contenidos de precursor no se obtienen membranas autosoportadas consolidadas. En cuanto al contenido de litio, se puede observar un comportamiento similar al habitual observado en las sales de litio, aumenta hasta un máximo y posteriormente disminuye al aumentar la cantidad de litio.

Se ha realizado un estudio de la conductividad respecto a la temperatura (diagramas tipo Arrhenius) para el sistema GTT variando la relación de los precursores GPTMS:TPTE. La Figura 5.3.22 muestra los valores de conductividad en función de la temperatura y del contenido de TPTE de los electrolitos sólidos híbridos de composición GTT con el mismo contenido de litio $[Li^+]/[O] = 0,10$.

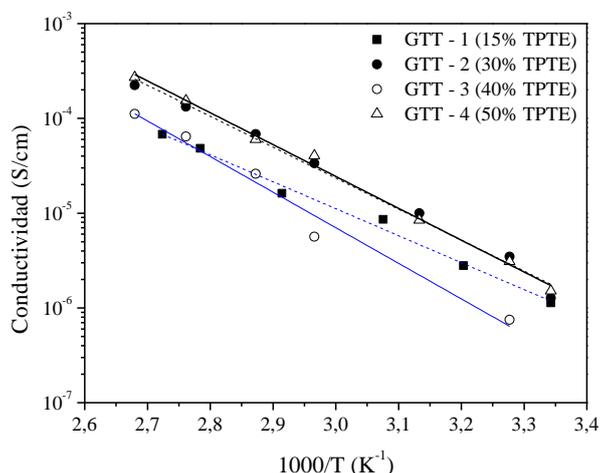


Figura 5.3.22. Conductividad iónica en función de la temperatura de las membranas del sistema GTT con $[Li^+]/[O] = 0,10$ y distinta relación GPTMS:TPTE medidas por el método de dos puntas.

En este caso, solo se ha modificado el tipo de precursor orgánico, sustituyendo el EGDE (monómero di-epóxido) por el TPTE (monómero tri-epóxido) con la intención de aumentar los grupos éter del material híbrido. Los datos de la Tabla 5.3.6 resumen los resultados de conductividad y energía de activación para el híbrido GTT. Como puede comprobarse, los valores de conductividad a temperatura ambiente son del orden de $10^{-6} S cm^{-1}$ y la energía de activación es del orden de 0,6 eV. De la figura se puede deducir que los valores de conductividad siguen la misma tendencia y que el efecto de aumentar el contenido de monómero orgánico es mínimo. Los valores de conductividad del sistema GTT son del mismo orden de magnitud que los del sistema GTE, lo que

parece indicar que el aumento de grupos epóxido no mejora significativamente la conductividad. El aumento de grupos epóxido genera mayor entrecruzamiento en la estructura del híbrido (mayor carga orgánica respecto al sistema GTE) y por ende hay menos disponibilidad de grupos éter (efecto estérico) para la formación de pares iónicos $\text{Li}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}\text{-R}$ [15], afectando directamente a la conductividad. Es bien conocido que la densificación estructural debida al entrecruzamiento afecta la flexibilidad de la red híbrida, lo cual influye en el movimiento de las cadenas orgánicas responsables de la conducción de los iones Li^+ [66]. A continuación, se presenta la tendencia de la conductividad iónica en función del contenido de monómero (TPTE) para varias temperaturas (Figura 5.3.23).

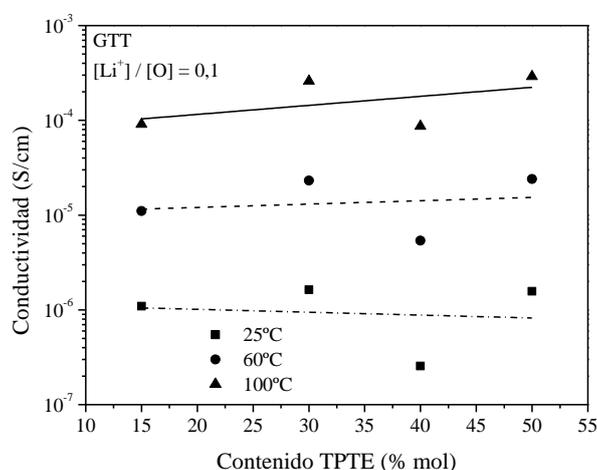


Figura 5.3.23. Isotermas de la conductividad iónica en función del contenido del precursor orgánico (TPTE).

Como puede apreciarse, los valores de conductividad de cada isoterma se encuentran en el mismo orden de magnitud, no hay diferencias significativas entre los distintos contenidos de TPTE.

Los materiales desarrollados de los sistemas GTE y GTT se sintetizaron siguiendo la estrategia de síntesis descrita en el apartado 3.1.1. En esta estrategia se ha tomado un tiempo de reacción comprendido entre 10-14 horas para la etapa de polimerización por apertura de epóxidos (ROP). Este tiempo se basó en los estudios llevados a cabo por el grupo de Popall [14] y se calcularon en función de los contenidos del precursor híbrido (EGDE y TPTE). Dado que el grado de entrecruzamiento de la red híbrida incide en la conductividad iónica del material, se probó reducir los tiempos de polimerización orgánica a la mitad en las composiciones GTE – 2 y GTT – 3, con similar contenido de

grupos epóxido, $n = 3$. La Figura 5.3.24 muestra las rectas Arrhenius de los sistemas GTE y GTT con distintos tiempos de polimerización.

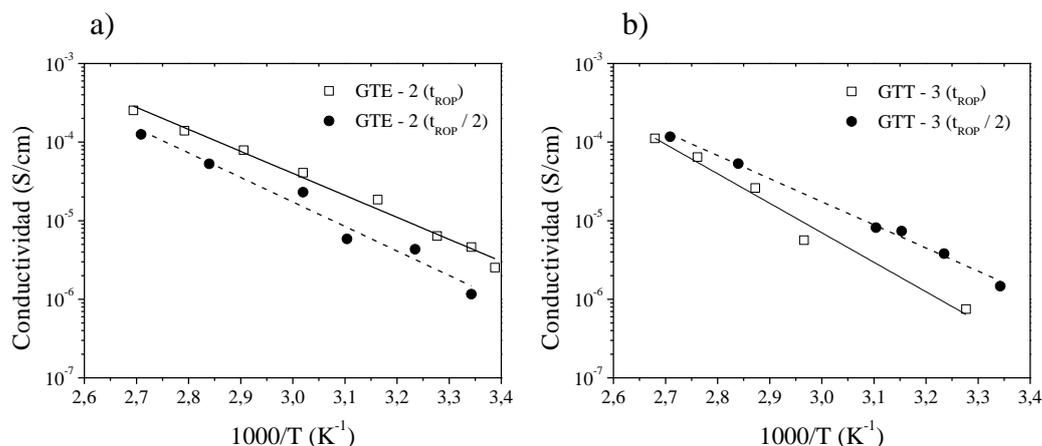


Figura 5.3.24. Conductividad iónica en función de la temperatura de las membranas de los sistemas a) GTE y b) GTT para dos tiempos de polimerización orgánica (ROP), medidas por el método de dos puntas.

En el caso del sistema GTE, el tiempo de polimerización empleado para la síntesis es adecuado, dado que como se puede apreciar en las rectas de ajuste, la conductividad iónica del material es mayor en el caso de la síntesis con un tiempo de polimerización de entre 10 y 14 horas. Lo contrario ocurre en el sistema GTT, donde la conductividad exhibe valores más altos para tiempos de polimerización menores (la mitad) respecto a los planteados por Poppal y colaboradores [14]. Lo anterior está de acuerdo con lo planteado en análisis previos, ya que el grado de entrecruzamiento influye de manera significativa en la conductividad iónica de los electrolitos sólidos; estructuras más abiertas (volumen libre para formación de complejos) [68], con mayor dispersión de cargas negativas [35] y buena disponibilidad de grupos éter [20, 21], exhiben conductividades más altas.

Por último, se ha comparado la conductividad de los sistemas GVE, GTE y GTT en función de la temperatura (Arrhenius). Se han seleccionado las composiciones óptimas de cada sistema, esto es, las que presentaron los valores de conductividad más altos. La Figura 5.3.25 compara la conductividad los sistemas desarrollados en esta sección en función de la temperatura medidos por el método de dos puntas.

El sistema que presenta mayores valores de conductividad es el GTE, resultando en el híbrido con mejor compromiso estructura/conductividad a la vez que mejora los tiempos de síntesis, ya que se ha preparado mediante una estrategia de síntesis más

simple. En conclusión, la conductividad iónica de estos materiales depende tanto de la longitud de las cadenas de oligoéteres, como de su estructura y disponibilidad en el híbrido [69].

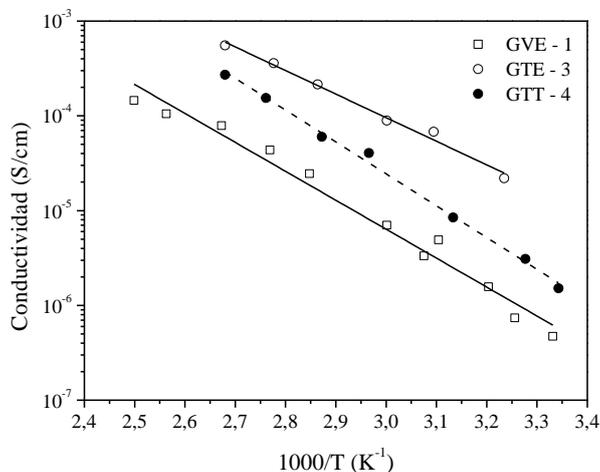


Figura 5.3.25. Conductividad iónica en función de la temperatura de las membranas de los sistemas GVE, GTE y GTT medidas por el método de dos puntas.

3.3.4 Ventana electroquímica

Se ha analizado la ventana electroquímica de estos materiales con el fin de conocer la estabilidad electroquímica que éstos presentan cuando se encuentran en contacto con el electrodo. Es deseable obtener una ventana electroquímica amplia y estable para garantizar el buen desempeño en baterías recargables con alta densidad energética y poder utilizar una mayor gama de ánodos y cátodos.

La Figura 5.3.26 muestra los primeros cinco ciclos de voltametría cíclica de la composición GTE - 2, usando una velocidad de barrido $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ en un intervalo de potencial comprendido entre -0,5 y 7,0 V frente a Li/Li⁺. Se puede observar que los picos anódico y catódico se encuentran en los extremos del intervalo de estudio. Concretamente, la deposición de los iones Li⁺ (reducción) se observa en el límite catódico cerca de -0.5 V y la oxidación cerca de 6,3 V. Como puede apreciarse, el proceso es altamente reversible, y los ciclos guardan una buena simetría entre sus picos anódicos y catódicos. El electrolito es estable hasta un potencial de 4,9 V, a partir de este punto se detecta un flujo considerable de corriente relacionado con el inicio de los procesos de descomposición del electrolito [22].

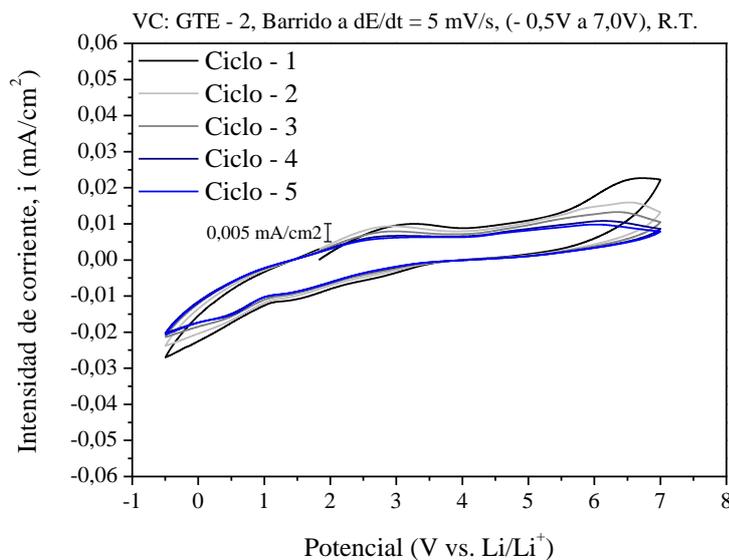


Figura 5.3.26. Curvas de voltametría cíclica (VC) de la celda A.Inox./E.S.H (GTE – 2) / Li^0 medida a temperatura ambiente con una velocidad de barrido de $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Se detecta un pico amplio de oxidación en la rama anódica en torno a 2,2–3,2 V que puede deberse a la oxidación de impurezas superficiales presentes en el híbrido [70]. No obstante, este pico tiene una intensidad relativa muy pequeña si se tiene en cuenta la escala de medida ($\leq 0,005 \text{ mA}/\text{cm}^2$), resultando despreciable. Por lo tanto, el intervalo de estabilidad electroquímica del electrolito GTE queda definido entre 1,5–4,9 V frente a Li/Li^+ . El potencial de oxidación a 4,9 V es similar al de los electrolitos poliméricos e híbridos de naturaleza parecida al sistema GTE, los cuales exhiben un potencial amplio de estabilidad electroquímica con valores máximos en torno a 4,0-5,5 V [71-76]. La formación de entornos de silicio en el material híbrido GTE es la principal razón por la cual se obtiene un potencial de oxidación amplio [77]. Los dominios de silicio pueden retener las trazas de impurezas residuales y proteger al litio de la corrosión [22]. Un intervalo de oxidación amplio permite la implementación de estos materiales como electrolitos en baterías de ión litio [71], confiriendo una buena compatibilidad con un gran número de electrodos comerciales de alta densidad energética [78].

3.3.5 Número de transferencia iónica

El número de transferencia iónica permite conocer en parte los fenómenos relacionados con la asociación de los iones en el material y determinar la formación de la capa de pasivación (SEI) [61]. Para determinar los números de transferencia iónica se usó el método de Evans y colaboradores [31]. Dicho método consiste en la combinación

del método de polarización en *cd* y la medida de la impedancia en *ac* de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$t_{Li^+} = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s)} \quad [5.3.4.]$$

La corriente inicial (I_0) se calcula como sigue:

$$I_0 = \frac{\Delta V}{R'_0 + R_0} \quad [5.3.5.]$$

donde ΔV es el potencial eléctrico aplicado a través de la celda, I_0 e I_s son las corrientes *dc* inicial y final (estado estacionario) respectivamente, R_0 y R_s son las resistencias *dc* inicial y en estado estacionario correspondiente a las capas de pasivación generadas entre la superficie de la membrana y los electrodos (SEI) y R'_0 es la resistencia eléctrica del electrolito. La Figura 5.3.27 muestra la medida del número de transferencia de una membrana de composición GTE – 2 a temperatura ambiente. La gráfica insertada muestra las medidas de impedancia antes y después de la excitación del material a 300 mV (cronoamperometría).

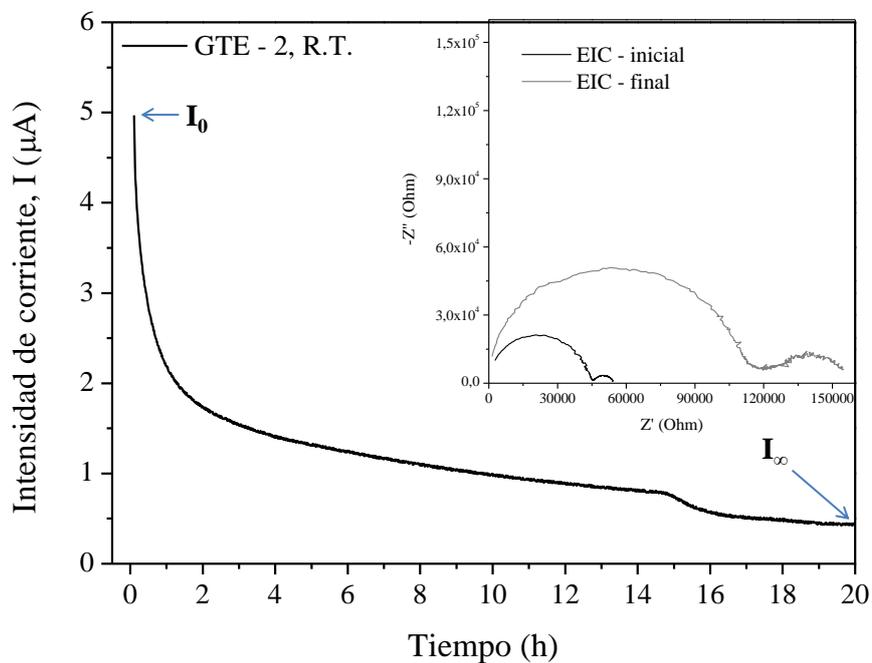


Figura 5.3.27. Cronoamperometría (*i* vs. *t*) de la celda $Li^0/E.S.H$ (GTE – 2) / Li^0 medida a temperatura ambiente tras un voltaje de excitación de 300mV. En la imagen incrustada se muestra las medidas de EIC (medido a 10 mV rms) antes y después de la cronoamperometría.

La Tabla 5.3.7 resume los resultados de conductividad iónica, energía de activación y número de transferencia iónica a temperatura ambiente y a 60 °C únicamente para el sistema GTE dado que es el material que exhibe mejores propiedades eléctricas. Las muestras se midieron a estas dos temperaturas porque son las temperaturas habituales utilizadas para operar en las baterías de ión litio.

Tabla 5.3.7. Propiedades eléctricas de los electrolitos sólidos híbridos del sistema GTE.

Composición	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{60^{\circ}\text{C}}$ (S/cm)	Ea (eV)	t_{Li^+} (25 °C)	t_{Li^+} (60 °C)
GTE – 1	$1,7 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-6}$	0,64	0,17	-
GTE – 2	$4,1 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-5}$	0,56	0,07	0,01
GTE – 3	$1,3 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-5}$	0,49	0,06	0,10
GTE – 6	$7,8 \times 10^{-7}$	$9,2 \times 10^{-6}$	0,60	0,05	0,04
GTE – 7	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$	0,59	0,12	0,04

Como puede observarse, las medidas de impedancia (ac) en electrodos no bloqueantes (Li^0) generan dos semicírculos que se pueden relacionar con dos procesos electroquímicos. El primer semicírculo a altas frecuencias hace referencia a la resistencia en masa del material (resistencia eléctrica del electrolito, R'_0) y el segundo semicírculo (más pequeño) en la zona de bajas frecuencias se relaciona con la resistencia interfacial electrodo/electrolito (R_0) generada por la formación de la capa de pasivación, SEI de acuerdo con lo propuesto por el grupo de Watanabe [79]. En este tipo de materiales, este comportamiento es habitual, es decir, la resistencia superficial que aparece a bajas frecuencias es relativamente más pequeña que la resistencia en masa. Como puede apreciarse en la figura, la resistencia interfacial crece tras la cronoamperometría lo que indica que la capa de pasivación se va acumulando superficialmente y genera mayor resistencia al movimiento de los iones. El aumento en el diámetro del semicírculo a bajas frecuencias se debe a la contribución de multicapas (SEI) en la estructura [11].

Los valores de número de transporte típicos a temperatura ambiente para sistemas poliméricos suelen estar en torno a 0,5. Sin embargo, los resultados para el sistema GTE son menores alcanzando sus máximos a 0,17 y 0,12 para las composiciones GTE – 1 y GTE – 7, respectivamente. Estos valores se obtienen en las composiciones con máximo contenido de precursor inorgánico (GPTMS:EGDE = 60:40) y máximo contenido de la sal de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,20$. Lo anterior parece indicar que este parámetro se encuentra estrechamente relacionado con la disponibilidad de pares iónicos en la estructura del

electrolito. La composición con máximo contenido inorgánico posee menos grupos éter para formar complejos estables, por lo que gran parte de la sal de litio está disponible para formar pares iónicos. De la misma manera, las composiciones con alto contenido de la sal de litio forman complejos con los grupos éter del material y el exceso de las se presenta en su forma libre pudiendo para formar pares iónicos. Aunque los valores de movilidad iónica son los máximos obtenidos, la conductividad iónica de estas composiciones es baja. Los altos valores de número de transferencia y la aparente contradicción entre la movilidad iónica y la conductividad puede ser explicada teniendo en cuenta que los aniones (TSFI) libres también migran y generan un efecto en la medida del número de transporte como se indicó en el análisis estructural realizado por FTIR. Las demás composiciones presentan valores de número de transferencia $\leq 0,1$ independientes de la composición o la temperatura. Estos valores son bajos para el tipo de material desarrollado, lo que puede deberse a la formación de agregados o de complejos muy estables en la red híbrida que reducen la cantidad de iones móviles. Los resultados referentes a a la formación de pares iónicos y complejos/agregados están en concordancia con los obtenidos mediante espectroscopía FTIR y Raman para estas composiciones.

3.4 Conclusiones

Se han preparado electrolitos nanoestructurados híbridos orgánico-inorgánicos con enlace covalente entre sus componentes (Clase II) por la técnica sol-gel siguiendo dos estrategias de síntesis diferentes. La espectroscopía Raman e IR permitió determinar la estructura del material y relacionarla con sus parámetros electroquímicos. Los materiales se pudieron procesar en forma de recubrimiento y como membranas autosoportadas con buenas propiedades mecánicas que facilitan la manipulación y miniaturización del sistema, y su uso en baterías y microbaterías.

La estrategia de síntesis de los sistemas GTE/GTT se optimizó en cuanto a tiempo y adición de los precursores. Los mejores resultados en cuanto a conductividad se obtuvieron en el sistema GTE. En este sistema se pudo comprobar que el contenido de precursor orgánico influye directamente en la conductividad iónica del material. Se demostró que el máximo contenido de precursor orgánico que se puede añadir al sistema es de 60 % mol, ya que valores superiores generan electrolitos tipo gel que no

se consolidan. También se demostró que la máxima conductividad iónica se obtiene con un contenido de litio $[Li^+]/[O] \approx 0,14$ y que para contenidos molares superiores a 0,20 se evidencia un efecto plastificante debido a la sal de litio (LiTFSA) que hace que la estructura del sólido se reblandezca y se obtengan estructuras tipo gel poco consolidadas.

Se demostró la influencia de las cadenas de poliéter en la conductividad iónica de los electrolitos, confirmando los resultados teóricos planteados. La presencia de los grupos éter en el componente polimérico de la estructura híbrida facilita los mecanismos de conducción iónica. No obstante, una mayor proporción de cadenas de poliéter, como en el caso del sistema GTT, puede generar estructuras altamente entrecruzadas que limitan el movimiento segmentario de las cadenas orgánicas perjudicando los procesos de movilidad iónica y por tanto, su respuesta eléctrica (conductividad).

Los electrolitos sólidos híbridos orgánico-inorgánicos preparados presentan valores adecuados de conductividad iónica. Los valores de conductividad máximos a temperatura ambiente son del orden de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para la composición GTE – 3. Estos valores de conductividad aumentan hasta un orden de magnitud para las medidas llevadas a cabo en recubrimientos (4 puntas) como se pudo constatar. Esta composición presentó números de transporte cercanos a 0,1 y la ventana electroquímica presentó un intervalo de estabilidad amplio comprendido entre 1,5-4,9 V (frente a Li/Li^+), lo que permite su implementación en baterías con alta densidad energética.

Para terminar, se puede relacionar las propiedades eléctricas del material con el tipo de estructura híbrida desarrollada en el electrolito. La Figura 5.3.28 presenta un esquema del material híbrido obtenido para los diferentes sistemas a) GVE y b) GTE. El sistema GTT presenta una estructura similar a la del GVE. Para el sistema GVE se produce una estructura más abierta basada en el desarrollo de entornos inorgánicos sobre los cuales se desarrollan posteriormente las cadenas poliméricas. En este caso, las cadenas inorgánicas generan una red previa sobre las que polimeriza la red orgánica, haciendo que el crecimiento de estas cadenas orgánicas esté limitado por las inorgánicas previamente formadas. Esto hace que el grado de movimiento de las cadenas orgánicas este limitado, reduciéndose la movilidad de las cadenas orgánicas y por lo tanto, la movilidad de los iones litio.

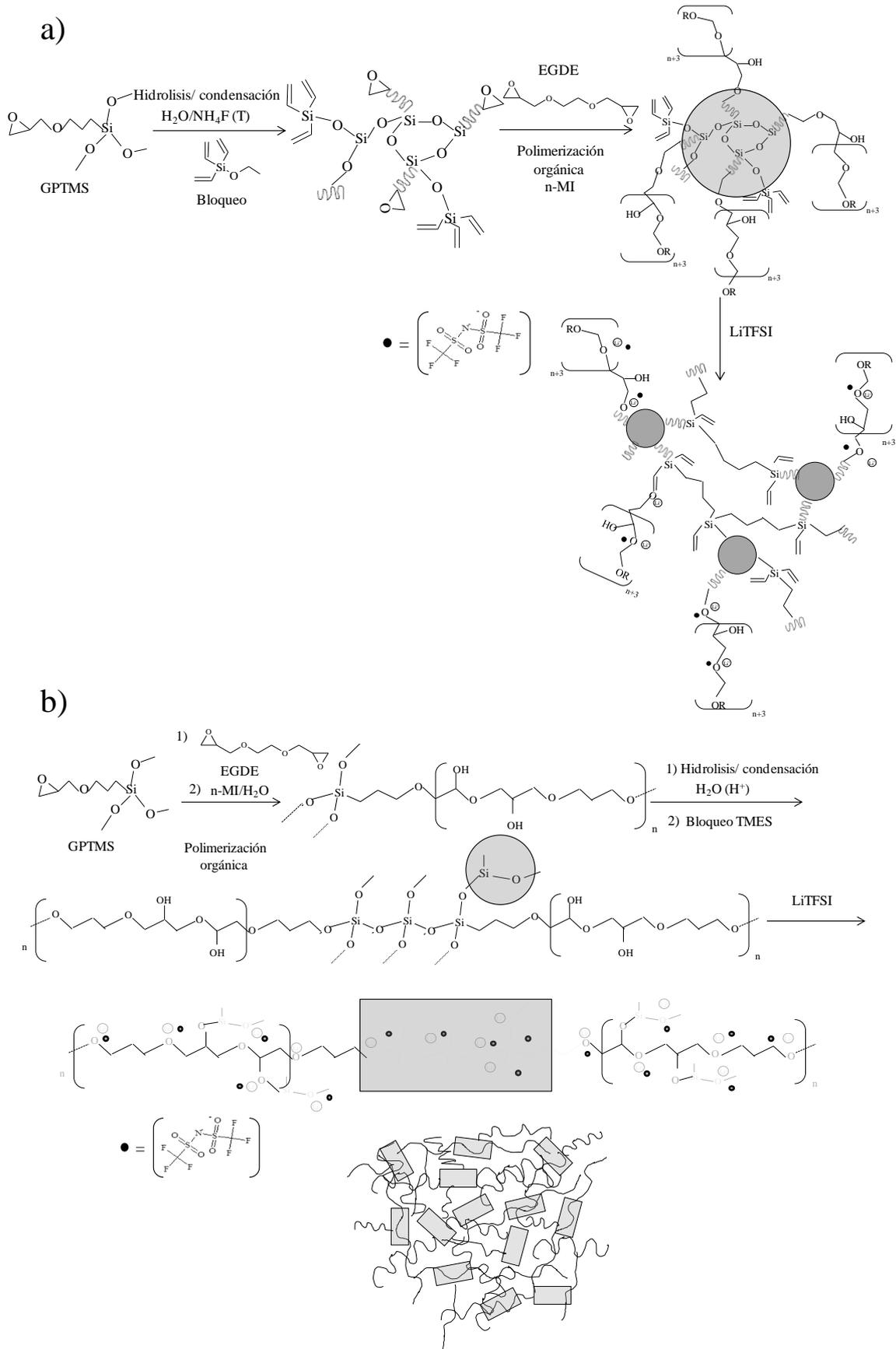


Figura 5.3.28 Esquema del material híbrido obtenido para los diferentes sistemas a) GVE y b) GTE (GTT similar).

Otro inconveniente es que tras la reacción de polimerización orgánica por apertura de anillos epóxido se genera un grupo hidroxilo adicional por cada unidad de epóxido, que permanece en la estructura pudiendo contribuir a la conductividad iónica (Figura 5.3.28a). El litio se encuentra principalmente enlazado a los oxígenos de las cadenas poliméricas con el contra-anión libre en la estructura. En el caso del sistema GTE (Figura 5.3.28b), la co-polimerización orgánica genera una red de oligómeros, en la cual, en una segunda etapa, se incorporan los entornos inorgánicos que se embeben en esta red. La estructura híbrida final es una estructura más abierta que en el caso anterior, ya que el componente orgánico presenta una mayor longitud de cadena, con mayor disponibilidad para los grupos éter de las cadenas poliméricas y mayor grado de movimiento, facilitándose el movimiento iónico. Además el bloqueo de los grupos hidroxilo terminales con el precursor TMES genera un oxígeno éter adicional, elevando el contenido de grupos éter y facilitando la conductividad de los iones Li. El precursor GTT, al presentar un grupo epóxido adicional genera estructuras altamente entrecruzadas que limitan el movimiento segmentario de las cadenas orgánicas perjudicando los procesos de movilidad iónica y por tanto, la conductividad. En ambos sistemas la mayoría del Li^+ se encuentra libre (FTIR y Raman), interaccionando con los oxígenos éter de la estructura. Cuando se aumenta el contenido de EGDE o de litio, se empiezan a formar pares iónicos Li^+ -TFSI y complejos en una pequeña proporción.

Estos materiales se presentan como buenos candidatos para su aplicación en baterías de ión litio debido a que poseen unas propiedades eléctricas y mecánicas compatibles con gran número de electrodos. Además estos electrolitos son flexibles en cuanto a la forma procesamiento (recubrimientos, membranas), pudiéndose adaptar a distintas configuraciones de microbaterías (2D y 3D).

BIBLIOGRAFÍA

1. Wright, J.D. and N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. 2001: CRC Press.
2. Sanchez, C., F. Ribot, and B. Lebeau, *Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 35-44.
3. Gómez-Romero, P. and C. Sanchez, eds. *Functional Hybrid Materials*. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
4. Watanabe, M., et al., *Ion conduction mechanism in network polymers from poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide) containing lithium perchlorate*. Solid State Ionics, 1986. **18-19**: p. 338-342.
5. Le Nest, J. and A. Gandini, *Electrolytes for solid-state batteries: glass transition temperature of polyether networks with and without alkali metal salts*. Polymer Bulletin, 1989. **21**(3): p. 347-351.
6. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990, San Diego, Estados Unidos: Academic Press Inc.
7. Haas, K.H., et al., *Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films*. Surface and Coatings Technology, 1999. **111**(1): p. 72-79.
8. Haas, K.-H., S. Amberg-Schwab, and K. Rose, *Functionalized coating materials based on inorganic-organic polymers*. Thin Solid Films, 1999. **351**(1-2): p. 198-203.
9. Haas, K.-H. and H. Wolter, *Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s)*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999. **4**(6): p. 571-580.
10. Walcarius, A., *Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials*. Chem. Mater., 2001. **13**: p. 1589-1592.
11. Skaarup, S., et al., *Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1589-1592.
12. Dahmouche, K., et al., *Investigation of new ion-conducting ORMOLYTES: Structure and properties*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997. **8**: p. 711-715.
13. Dahmouche, K., et al., *New Li⁺ ion-conducting ormolytes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998. **54**: p. 1-8.
14. Popall, M. and H. Durand, *Inorganic-Organic copolymers as solid state Li⁺ electrolytes*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(9): p. 1593-1597.
15. Popall, M., et al., *ORMOCERs as inorganic-organic electrolytes for new solid state lithium batteries and supercapacitors*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10, 11): p. 1155-1161.
16. Popall, M., et al., *New polymer lithium secondary batteries based on ORMOCER^(R) electrolytes inorganic-organic polymers*. Electrochimica Acta, 2001. **46**: p. 1499-1508.
17. Nass, R., et al., *Modelling of ORMOCER coatings by processing*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **121**(1-3): p. 370-374.
18. Schmidt, H. and B. Seiferling, *Chemistry And Applications Of Inorganic-Organic Polymers (Organically Modified Silicates)*. MRS Online Proceedings Library, 1986. **73**: p. 739-750.
19. Philip, G. and H. Schmidt, *The reactivity of TiO₂ and ZrO₂ in organically modified silicates*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **82**(1-3): p. 31-36.

20. Cha, E.H., et al., *Ionic conductivity studies of polymeric electrolytes containing lithium salt with plasticizer*. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**: p. 335-338.
21. Bakker, A., et al., *Contact ion pair formation and ether oxygen coordination in the polymer electrolytes $M[N(CF_3SO_2)_2]_2PEOn$ for $M = Mg, Ca, Sr$ and Ba* . *Polymer*, 1995. **36**(23): p. 4371-4378.
22. Saikia, D., et al., *New highly conductive organic-inorganic hybrid electrolytes based on star-branched silica based architectures*. *Polymer*, 2012. **53**: p. 6008-6020.
23. Wu, H.-Y., et al., *Synthesis, structure characterization and ionic conductivity of star-branched organiceinorganic hybrid electrolytes based on cyanuric chloride, diamine-capped poly(oxyalkylene) and alkoxy silane*. *Polymer*, 2010. **51**: p. 4351-4361.
24. Gizdavic-Nikolaidis, M.R., et al., *Structure and properties of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers*. *Current Applied Physics*, 2008. **8**: p. 300-303.
25. Gizdavic-Nikolaidis, M.R., et al., *Spectroscopic characterization of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007. **353**: p. 1598-1605.
26. Riegel, B., et al., *Kinetic investigations of hydrolysis and condensation of the glycidoxypropyltrimethoxysilaneraminopropyltriethoxy-silane system by means of FT-Raman spectroscopy I*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. **226**: p. 76-84.
27. Fischer, D., et al., *Monitoring of the sol-gel synthesis of organic-inorganic hybrids by FTIR transmission, FTIR/ATR, NIR and Raman spectroscopy*. *Macromol. Symp.*, 2008. **265**: p. 134-143.
28. Maciel, G.E. and D.W. Sindorf, *Silicon-29 NMR study of the surface of silica gel by cross polarization and magic-angle spinning*. *Journal of the American Chemical Society*, 1980. **102**(25): p. 7606-7607.
29. Massiot, D., et al., *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2002. **40**(1): p. 70-76.
30. Popall, M. and X.M. Du, *Inorganic-Organic copolymers solid state ionic conductors with grafted anions*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**: p. 2305-2308.
31. Evans, J., C.A. Vincent, and P.G. Bruce, *Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes*. *Polymer*, 1987. **28**(13): p. 2324-2328.
32. Bruce, P.G., M.T. Hardgrave, and C.A. Vincent, *Steady state current flow in solid binary electrolyte cells. Part 2. The effect of ion association*. *J. Electroanal. Chem.*, 1989. **271**: p. 27-34.
33. Bruce, P.G., J. Evans, and C.A. Vincent, *Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes*. *Solid State Ionics*, 1988. **28-30**: p. 918-922.
34. Oudenhoven, J.F.M., L. Baggetto, and P.H.L. Notten, *All-Solid State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of various Three-Dimensional Concepts*. *Adv. Energy Mater.*, 2011. **1**: p. 10-33.
35. Queiroz, S.M., et al., *Positron annihilation and differential scanning calorimetry studies of plasticized poly(ethylene oxide)*. *Polymer*, 2001. **42**(7): p. 3095-3101.
36. Rajendran, S., T. Uma, and T. Mahalingam, *Conductivity studies on PVC-PMMA-LiAsF₆-DBP polymer blend electrolyte*. *European Polymer Journal*, 2000. **36**(12): p. 2617-2620.

37. Vargas, G., et al., *Study of cross-linking of gelatin by ethylene glycol diglycidyl ether*. Materials Letters, 2008. **62**(21–22): p. 3656-3658.
38. Ramesh, S., T.F. Yuen, and C.J. Shen, *Conductivity and FTIR studies on PEO–LiX [X: $CF_3SO_3^-$, SO_4^{2-}] polymer electrolytes*. Spectrochimica Acta Part A, 2008. **69**: p. 670-675.
39. Stefanescu, M., M. Stoia, and O. Stefanescu, *Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2007. **41**: p. 71-78.
40. Deepa, M., et al., *Ion-pairing effects and ion–solvent–polymer interactions in $LiN(CF_3SO_2)_2$ –PC–PMMA electrolytes: a FTIR study*. Electrochimica Acta, 2004. **49**: p. 373-383.
41. Zelazowska, E. and E. Rysiakiewicz-Pasek, *Hybrid materials doped with lithium ions*. Optica Applicata, 2010. **XL**(2): p. 383-396.
42. Rey, I., et al., *Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1505-1510.
43. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. Third Edition ed. 2001, Chichester, England: John Wiley & Sons.
44. Jung, H.Y., et al., *Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**: p. 372-379.
45. Innocenzi, P., *Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **316**: p. 309-319.
46. Ocaña, M., V. Fornés, and C.J. Serna, *The variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO_2* . Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **107**: p. 187-192.
47. Liang, W.-J. and P.-L. Kuo, *Solid polymer electrolytes. VI. Microstructure of organic–inorganic hybrid networks composed of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and $LiClO_4$ and affected by different synthetic routes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(1): p. 151-161.
48. Guo, R., et al., *PVA–GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution*. Journal of Membrane Science, 2006. **281**(1–2): p. 454-462.
49. Rigail-Cedeño, A. and C.S.P. Sung, *Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines*. Polymer, 2005. **46**(22): p. 9378-9384.
50. Nikolic, G., et al., *Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts*. Sensors, 2010. **10**(1): p. 684.
51. Marzantowicz, M., et al., *Phase segregation phenomena in poly(ethylene oxide): $LiN(CF_3SO_2)_2$ electrolyte studied by local Raman spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: p. 5446-5452.
52. Gnyba, M., et al. *Sol-gel materials investigation by means of raman spectroscopy*. in *XVII IMEKO World Congress Metrology in the 3rd Millennium*. 2003. Dubrovnik, Croatia.
53. Panitz, J.-C. and A. Wokaun, *Characterization of sol-gel process using Raman spectroscopy Organically Modified Silica Gels prepared via the formic acid-alkoxide route*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997. **9**: p. 251-263.

54. Alía, J.M. and H.G.M. Edwards, *Ion solvation and ion association in lithium trifluoromethanesulfonate solutions in three aprotic solvents. An FT-Raman spectroscopic study*. *Vibrational Spectroscopy*, 2000. **24**: p. 185-200.
55. Gnado, J., et al., *Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. **208**: p. 247-258.
56. Matos, M.C., L.M. Ilharco, and R.M. Almeida, *The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992. **147-148**: p. 232-237.
57. Gnyba, M., et al., *Raman Investigation of sol-gel-derived hybrid polymers for optoelectronics*. *Optoelectronics Review*, 2002. **10**(2): p. 137-143.
58. Huang, W. and R. Frech, *Dependence of ionic association on polymer chain length in poly(ethylene oxide)-lithium triflate complexes*. *Polymer*, 1994. **35**(2): p. 235-242.
59. McDonald, J.R., *Impedance Spectroscopy*. 1987, New York: Wiley.
60. Xie, Z., et al., *Discrepancies in the Measurement of Ionic Conductivity of PEMs Using Two- and Four-Probe AC Impedance Spectroscopy*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. **153**(10): p. E173-E178.
61. Borghini, M.C., M. Mastragostino, and A. Zanelli, *Reliability of lithium batteries with crosslinked polymer electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(15): p. 2369-2373.
62. Armand, M., *Polymer Solid Electrolytes - An overview*. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**: p. 745-754.
63. Liu, Y., J.Y. Lee, and L. Hong, *In Situ preparation of poly(ethylene oxide)-SiO₂ composite polymer electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2004. **129**: p. 303-311.
64. Bruce, P.G. and F.M. Gray, *Polymer Electrolytes II: Physical Principles*, in *Solid State Electrochemistry*, P.G. Bruce, Editor. 1995, Cambridge University Press: Cambridge. p. 119.
65. Bruce, P.G., *Solid State Electrochemistry*. 1995: Cambridge University Press.
66. Lindford, R.G., *Solid State Ionics devices*. 1988, Singapore: World Scientific.
67. Yahya, M.Z.A. and A.K. Arof, *Studies on lithium acetate doped chitosan conducting polymer system*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**(6): p. 1191-1197.
68. Le Nest, J.F., et al., *Influence of lithium perchlorate on the properties of polyether networks: specific volume and glass transition temperature*. *Macromolecules*, 1988. **21**(4): p. 1117-1120.
69. Fujinami, T., et al., *Molecular design of inorganic-organic hybrid polyelectrolytes to enhance lithium ion conductivity*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**: p. 1181-1186.
70. Xi, J., et al., *Electrochemistry study on PEO-LiClO₄-ZSM₅ composite polymer electrolyte*. *Chinese Science Bulletin*, 2004. **49**(8): p. 785-789.
71. Watanabe, M. and A. Nishimoto, *Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes*. *Solid State Ionics*, 1995. **79**(0): p. 306-312.
72. Nishimoto, A., et al., *High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1177-1184.

73. Nishimoto, A., et al., *High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains*. *Macromolecules*, 1999. **32**(5): p. 1541-1548.
74. Li, W., et al., *PVDF-based composite microporous gel polymer electrolytes containing a novel single ionic conductor $\text{SiO}_2(\text{Li}^+)$* . *Electrochimica Acta*, 2013. **112**: p. 183-190.
75. Wu, C.-G., et al., *PVdF-HFP/metal oxide nanocomposites: The matrices for high-conducting, low-leakage porous polymer electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2006. **159**(1): p. 295-300.
76. Subramania, A., et al., *Preparation of a microporous gel polymer electrolyte with a novel preferential polymer dissolution process for Li-ion batteries*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **98**(5): p. 1891-1896.
77. Zhou, J., P.S. Fedkiw, and S.A. Khan, *Interfacial Stability Between Lithium and Fumed Silica-Based Composite Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. **149**(9): p. A1121-A1126.
78. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. *Chem. Mater.*, 2010. **22**(3): p. 587-603.
79. Watanabe, M., et al., *Evaluation of ionic mobility and transference number in a polymeric solid electrolyte by isothermal transient ionic current method*. *J. Appl. Phys.*, 1985. **58**(2): p. 736-740.

4. ELECTROLITOS SÓLIDOS HÍBRIDOS BASADOS EN TEOS-PEG_n-LiTFSAl/LiOTf

En esta sección se estudia la formación de un electrolito sólido híbrido a partir de un precursor inorgánico (TEOS) con un monómero orgánico (PEG) con distinta longitud de cadena por vía sol-gel. El principal objetivo es identificar el tipo de híbrido que se obtiene tras la síntesis del material (Clase I/Clase II) y estimar el efecto que tiene su estructura sobre la conductividad iónica. Para esto, se pretende determinar la relación que existe entre la conductividad iónica y los parámetros estructurales del electrolito sólido. Entre estos parámetros se estima el efecto de la longitud de las cadenas del monómero (PEG_n, $n = 200, 400$), la relación entre los precursores (TEOS/PEG_n), la influencia del tipo de la sal de litio (LiTFSI o LiOTf) y de su concentración ($[Li^+]/[O]$) en los mecanismos de movilidad iónica.

4.1 Estrategia de síntesis

La preparación del material híbridosílice-óxido de polietileno (SiO₂-PEG_n) consiste en la unión de los precursores orgánico e inorgánico, y se basa en el desarrollo de redes estructurales híbridas unidas a nivel molecular por medio de enlaces covalentes (híbridos de Clase II) [1-3]. La síntesis de este sistema híbrido se basa en la reacción entre un alcóxido de silicio con un poliéter [4]. Los sistemas estudiados con anterioridad (Secciones 5.2 y 5.3), los poliéteres se formaron por medio de reacciones de polimerización por apertura de grupos epóxido (ROP). Sin embargo, en este apartado se parte del poliéter como precursor orgánico (PEG_n), aportando directamente dicha funcionalidad al híbrido [4]. La adición de una sal de litio a la red híbrida dota al material de conducción iónica. Los electrolitos basados en PEO puro exhiben buenas propiedades de solvatación y conductividades del orden de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 70 °C [5-7], pero la conductividad de estos materiales se ve limitada drásticamente por la cristalización del polímero que restringe la movilidad iónica [8]. Esta limitación impide que estos materiales se empleen en dispositivos electroquímicos. Una de las alternativas para reducir la cristalización del PEO y mantener sus propiedades de solvatación es desarrollar electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos. Las propiedades estructurales del híbrido están fuertemente relacionadas con la conectividad de las dos fases (híbrido Clase I/Clase II) y con la movilidad de redes estructurales y de las especies activas [9].

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en polímeros (p. ej. monómeros con cadenas de óxido de etileno como PEG, PEO, PPG) y alcóxidos de silicio pueden conducir a materiales amorfos con excelentes propiedades como homogeneidad, facilidad de procesamiento (forma deseada 2D y 3D), transparencia óptica, estabilidad mecánica y térmica, altos valores de conductividad (10^{-6} - 10^{-4} S cm^{-1}) y una amplia ventana electroquímica (0-4 V frente a Li/Li⁺) [10-13]. La red híbrida puede ser adaptada fácilmente en función de la relación orgánico-inorgánico, de las condiciones de síntesis (pH, peso molecular del monómero, concentración de Li, etc.) y de la movilidad de las especies activas y de la red estructural con el fin de obtener las propiedades eléctricas y estructurales deseadas [9]. Por lo tanto, los electrolitos sólidos híbridos en los que se pueden controlar las propiedades físicas y químicas son candidatos prometedores para superar las desventajas de los electrolitos convencionales basados en PEO.

Los electrolitos sólidos híbridos de este sistema se han sintetizado a partir del precursor inorgánico tetraetil ortosilicato TEOS y un precursor orgánico (monómero) polietilenglicol de distinto peso molecular (PEG_n, n = peso molecular del PEG) y una sal de litio soluble en disoluciones alcohólicas, litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida (LiTFSI) o como alternativa el litio trifluorometanosulfonato (LiOTf) (Figura 5.4.1).

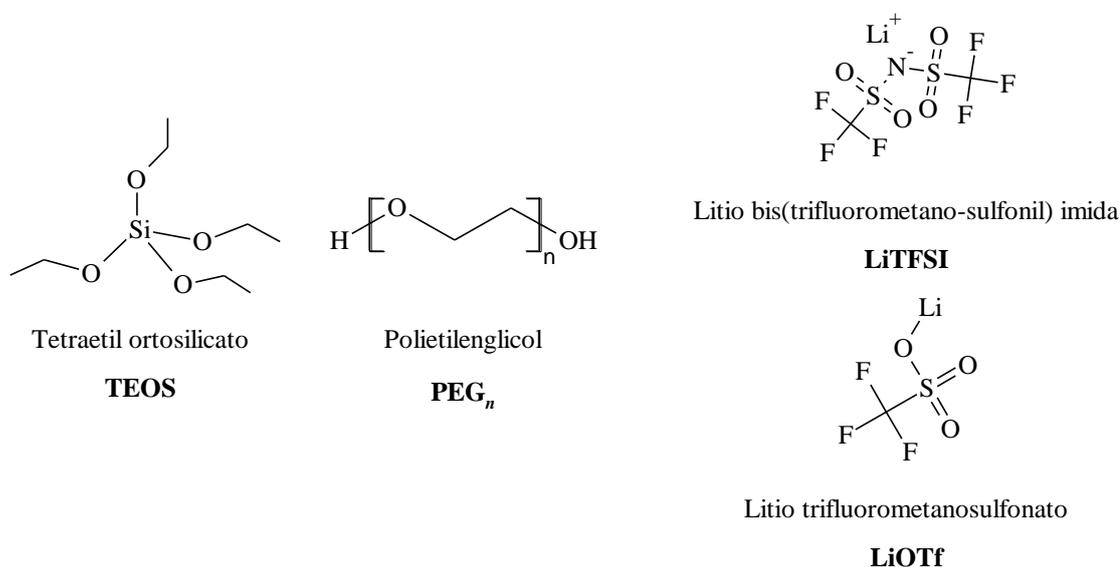


Figura 5.4.1. Precursores utilizados en la síntesis de los electrolitos híbridos orgánico-inorgánicos en el sistema TEOS-PEG_n-LiTFSI/LiOTf.

4.2 Experimental

A continuación, se describen los materiales utilizados para la síntesis de los electrolitos sólidos híbridos y las técnicas empleadas para su caracterización. Información adicional acerca de los detalles experimentales se puede consultar en el Capítulo 3 de técnicas experimentales.

4.2.1 Síntesis y caracterización de los soles

Se han preparado once composiciones del sistema TEOS-PEG_n (TP en adelante) por medio de la técnica sol-gel. Se utilizaron como precursores el tetraetil ortosilicato (TEOS, 99%) de la casa comercial ABCR y el polietilenglicol de distinto peso molecular (PEG₄₀₀ PM_{prom} = 400 g/mol de Panreac y PEG₂₀₀ PM_{prom} = 200 g/mol de Sigma Aldrich). Como fuente de iones litio se emplearon las sales: litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI, 99,95%) y litio trifluorometanosulfonato CF₃SO₃Li (LiOTf, 99,995%), ambas de Sigma- Aldrich. Las sales de litio (LiTFSI y LiOTF) se transfirieron a viales desde su recipiente libre de aire y se desecaron a 120 °C durante tres días dentro de la caja seca (atmosfera de Argón). Se empleó etanol absoluto tridestilado (EtOH, 99,5%) de Panreac como disolvente y agua acidulada (HCl 1N) como catalizador de las reacciones sol-gel.

La síntesis de los electrolitos consiste en la formación inicial de la red híbrida (disolución A), seguida de la incorporación de la sal de litio disuelta previamente en EtOH (disolución B). Todas las etapas del proceso (disoluciones A y B) se llevan a cabo en atmosfera inerte (caja de guantes con humedad inferior a 3 ppm) a temperatura ambiente. La Figura 5.4.2 muestra un esquema de la estrategia de síntesis seguida en la preparación de los electrolitos del sistema TP: SiO₂-PEG_n.

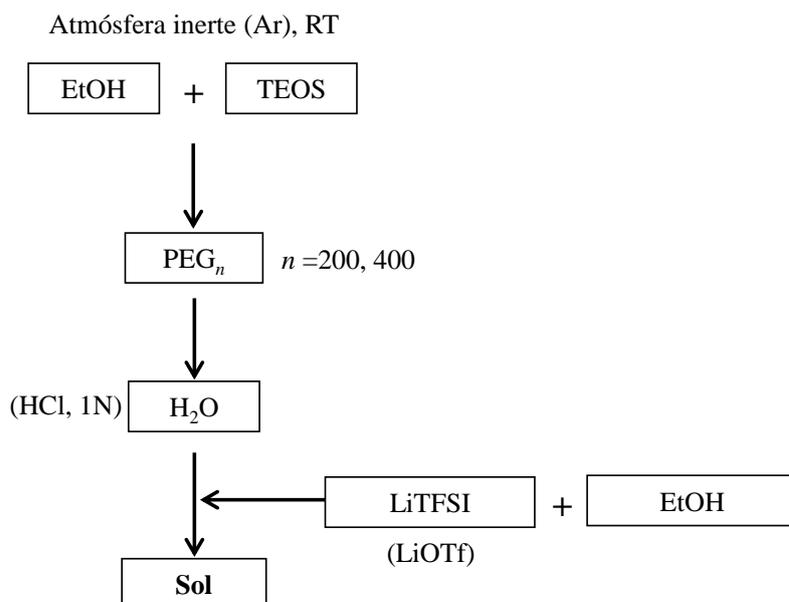


Figura 5.4.2. Estrategia de síntesis de los soles del sistema TP: $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$.

Por ejemplo en la preparación del sol TP – 1 ($\text{TEOS}/\text{PEG}_{400} = 1$), la disolución A (estructura híbrida) se prepara mezclando los precursores TEOS y PEG_{400} en la mitad del volumen de EtOH, relación $(\text{TEOS}+\text{PEG})/\text{EtOH} = 0,1$. Ambos precursores se agitan vigorosamente por 30 minutos hasta que la mezcla se homogenice. Posteriormente, se adiciona agua acidulada (HCl 1N) en cantidad estequiométrica (2 mol H_2O /mol Si [14, 15] equivalente a una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 2$) y se deja en agitación durante 2 horas con el fin de promover las reacciones sol-gel (hidrólisis y condensación). La preparación de la disolución B se basa en el cálculo de la relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$, tomando como oxígenos únicamente los provenientes de grupos éter presentes en el precursor orgánico (PEG_n). El contenido de grupos éter es un valor promedio que viene determinado por la casa comercial. En el PEG_{400} está en torno a 8,68 moles de oxígenos éter por mol de monómero y para PEG_{200} es de 4,14 moles de oxígenos éter por mol de monómero. La relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,1$ en TP – 1 implica la adición de 0,91 moles de la sal de litio (LiTFSI). Esta disolución se agita vigorosamente durante 2 horas a temperatura ambiente para obtener una disolución totalmente homogénea. En la etapa final se mezclan las disoluciones A y B y se agitan durante 1 hora hasta obtener una mezcla homogénea. El mismo procedimiento se lleva a cabo para sintetizar las demás composiciones del sistema TP. La Tabla 5.4.1 resume las composiciones del sistema TP estudiadas en esta sección.

Tabla 5.4.1. Composiciones molares de los soles TP.

	Composiciones (Relación molar)						
	TEOS	PEG ₄₀₀	PEG ₂₀₀	LiTFSI	LiOTf	[Li ⁺]/[O]	Rel. molar TEOS/PEG _n
TP – 1	1,0	1,0		0,91		0,10	1
TP – 2	1,0	1,0			0,91	0,10	1
TP – 3	2,0	1,0		0,91		0,10	2
TP – 4	3,0	1,0		0,91		0,10	3
TP – 5	1,0		1,0	0,43		0,10	1
TP – 6	1,0		1,0		0,43	0,10	1
TP – 7	2,0		1,0	0,43		0,10	2
TP – 8	3,0		1,0	0,43		0,10	3
TP – 9	1,0		1,0	0,00		0,00	1
TP – 10	1,0		1,0	0,28		0,07	1
TP – 11	1,0		1,0	0,56		0,14	1

4.2.2 Procesamiento de capas y membranas

Se han propuesto dos métodos de procesamiento: recubrimientos por inmersión-extracción (espesores entre 1-10 μm) y membranas auto-soportadas por colado en moldes de Teflón (espesores entre 100-600 μm). El procedimiento experimental para el procesamiento de estos materiales se ha descrito en la sección 2.2.2.

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de vidrio sodocálcico ($2,5 \times 7 \text{ cm}^2$), y fueron procesados a temperatura ambiente dentro de una caja de guantes (Ar) equipada con un ascensor para llevar a cabo el proceso convencional de dip-coating. Se emplearon velocidades de extracción comprendidas entre 4,5 y 20 cm min^{-1} . Los recubrimientos se secaron a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente, se trataron térmicamente a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas (con una rampa de calentamiento constante de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) dentro de la caja seca (atmósfera inerte) para completar el secado y el curado del material. La preparación de las membranas autosoportadas se basó en el colado del sol en moldes de Teflón, permitiendo la evaporación del

disolvente durante varios días a temperatura ambiente y posteriormente a 60 °C durante 24 h. Las membranas obtenidas fueron desmoldadas y tratadas térmicamente a 120 °C (rampa de calentamiento constante de 1 °C/min) durante 12 h en atmósfera inerte (Ar).

4.2.3 Caracterización de capas y membranas

Los soles del sistema TP se caracterizaron físicamente por medio de medidas de viscosidad y pH durante varios días, determinando de este modo la homogeneidad y estabilidad reológica y química de los soles estudiados. La viscosidad de los soles se midió a temperatura ambiente en un viscosímetro vibracional de onda sinusoidal SV-1A (AX-SV-34, A&D Ltd. Co).

Las medidas de espesor (e) de los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio se llevaron a cabo mediante perfilometría (Talystep, Taylor-Hobson – UK) en función de las velocidades de extracción y del grado de entrecruzamiento del material.

La estabilidad térmica de las membranas tratadas a 120 °C se estudió mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-ATG) en un equipo Netzsch STA 409. Se utilizaron entre 5 y 10 mg de muestra (membrana molida en mortero) para llevar a cabo los ensayos. Los análisis se registraron en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 600 °C bajo un flujo de argón de 0,04 L/min, usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

La estructura de los materiales se estudió mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Se utilizó un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 100 Spectrometer, USA), con un intervalo de barrido comprendido entre 1750 y 650 cm^{-1} , usando el accesorio ATR (de su acrónimo en Inglés “*Attenuated Total Reflectance*”) con una resolución de 2 cm^{-1} . Se completó el estudio estructural mediante espectroscopía Raman. Se utilizó un Microscopio Raman Confocal Alpha-300R (WITec GmbH, Alemania), con una excitación láser de longitud de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$. Se han tomado varios espectros de cada muestra estudiada para obtener un espectro promedio.

La Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de los núcleos de ^1H , ^{13}C y ^7Li permite reconocer la estructura superficial de las membranas del sistema TP y relacionarla con los mecanismos de movilidad iónica presentes en los electrolitos sólidos. Los experimentos de RMN en estado sólido se llevaron a cabo a 302 K en un equipo de resonancia marca Bruker (AV 400 WB). Las medidas se hicieron sobre muestras en polvo, utilizando 50 mg de la membrana autosoportada ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$)

molida. El polvo resultante se puso en un tubo de resonancia sellado de Pyrex (4 mm de diámetro exterior). Las frecuencias de Larmor para los espectros de ^1H y ^7Li fueron 400,1 y 155,5 MHz, respectivamente. Los espectros de resonancia de los núcleos de ^1H y ^7Li se tomaron bajo condiciones de rotación de ángulo mágico, MAS (del Inglés “*Magic Angle Spinning*”) con una velocidad de rotación de 10 kHz. Mientras que los espectros de carbono se midieron en el modo de polarización cruzada bajo condiciones de ángulo mágico, ^{13}C -CP-MAS (del inglés “*cross-polarization magic angle spinning*”). Los espectros para el núcleo de ^{13}C se obtuvieron a 100,62 MHz.

La conductividad iónica de los electrolitos sólidos procesados como membranas autosoportadas se midió por espectroscopía de impedancia compleja (EIC) por el método de dos puntas. De igual forma se midió la conductividad iónica de los recubrimientos mediante EIC por el método de las cuatro puntas para verificar que los materiales procesados como recubrimiento presentan un comportamiento electroquímico similar, tal y como se ha comprobado en las secciones 2 y 3 del Capítulo 5 de esta tesis. Las medidas se realizaron en función de la temperatura en un potenciostato/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments, usando un intervalo de frecuencias de 1×10^6 Hz a 0,01 Hz (60 puntos/década) con una señal de corriente alterna (*ac*) de amplitud de 50 mV rms. Para profundizar en los detalles experimentales de la técnica se puede consultar la Sección 3.9.1 del Capítulo 3. En la medida de EIC por el método de dos puntas se empleó una celda de medición con dos electrodos bloqueantes de acero inoxidable pulido dispuestos a cada lado de la membrana de forma simétrica. El contacto eléctrico entre la muestra y los electrodos de acero inoxidable se logró mediante pintura de plata conductora (Electrolube®, UK), usando una máscara con un área de $0,11 \text{ cm}^2$. En el caso de la medida de EIC por el método de cuatro puntas, las medidas se llevaron a cabo empleando como electrodos hilos de platino de 0,33 mm de diámetro, dos de ellos sirven como sensores de voltaje, mientras que los otros dos registran la señal de la corriente eléctrica. La separación lateral de los hilos de Pt es de 0,958 mm. Todas las medidas (2 y 4 puntas) se realizaron en celdas cerradas bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar) en un intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 110 °C, permitiendo que el sistema se estabilice térmicamente entre cada medida. Los resultados se ajustaron a distintos modelos de circuitos equivalentes usando el programa EC-Lab® v. 9.98 de Bio-Logic – Science Instruments.

Las medidas del número de transporte de las membranas autoportadas se realizaron siguiendo la metodología descrita por Evans y colaboradores [16-18] denominado SSC (“*Steady-State Current Method*” por su sigla en Inglés). Las membranas se disponen entre dos electrodos de acero inoxidable con láminas de litio metálico (99,9% de Sigma-Aldrich) de 0,38 mm de espesor y 8 mm de diámetro como electrodos no bloqueantes conformando una celda simétrica Li / electrolito sólido / Li. La impedancia electroquímica se llevó a cabo en un rango de frecuencias comprendido entre 1×10^6 Hz a 1 Hz (60 puntos/década) con una señal de corriente alterna con una amplitud de 10 mV rms. Se aplicó un potencial de excitación de 300 mV (pulso *dc*), permitiendo que el sistema se relaje y alcance el estado estacionario. La respuesta en términos de corriente fue monitorizada a través del tiempo (cronoamperometría) hasta alcanzar el estado estacionario. Por otro lado, la estabilidad electroquímica de las membranas se determinó por voltametría lineal, LSV (del Inglés “*Linear Sweep Voltammetry*”), usando como electrodo de trabajo acero inoxidable (A_{inox}) y litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia (lámina de litio de 0,38 mm de espesor y 8 mm de diámetro), resultando en una configuración de celda asimétrica Li / electrolito sólido / A_{inox} . Se empleó una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} en un intervalo de potencial comprendido entre 0–7 V. respecto Li^+/Li . En ambas medidas se utilizó un potenciostato/galvanostato Multichannel VMP3 de Bio-Logic – Science Instruments. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y a 60 °C en una celda cerrada tipo Swagelok® bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar).

4.2.4 Ensamblaje de una microbatería en forma de lámina delgada (monocelda).

Se ensambló una microbatería en forma de lámina delgada compuesta por un electrolito sólido híbrido y un electrodo de LTO procesados en forma de recubrimiento. El electrolito híbrido se basó en un recubrimiento de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ (esta sección). Por su parte, uno de los electrodos se basó en una lámina delgada de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ desarrollado en esta tesis (Capítulo 4). Como contraelectrodo de esta celda se utilizó una lámina de litio metálico (99,9% de Sigma-Aldrich) que actúa como ánodo. En este caso, debido a las diferencias de potencial entre los electrodos utilizados, el electrodo LTO actúa como cátodo, aunque originalmente se diseñó para ser usado como ánodo en baterías basadas en la química de intercalación. La Figura 5.4.3 muestra un esquema de la monocelda descrita previamente y utilizada para llevar a cabo los ensayos de carga/descarga y ciclado.

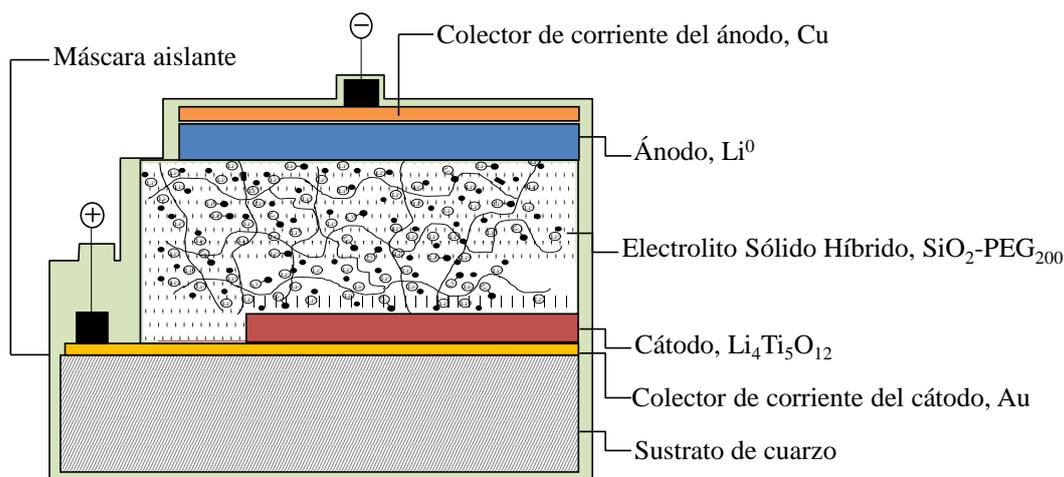


Figura 5.4.3. Esquema de la microbatería en forma de lámina delgada, monocelda
 $Li_4Ti_5O_{12}/SiO_2-PEG_{200}/Li^0$.

El montaje de la microbatería se realizó dentro de la caja seca (atmósfera inerte, Ar) depositando el electrolito híbrido sobre recubrimientos $Li_4Ti_5O_{12}$ prefabricados. Los electrodos de LTO se prepararon siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 4 y se depositaron sobre sustratos de cuarzo/oro, con una capa de oro de 60 nm que sirve de colector de corriente. El espesor de los recubrimientos de LTO es de 125 nm. Los recubrimientos híbridos se depositan sobre el cátodo de LTO por dip-coating con una velocidad de extracción de 16 cm min^{-1} cubriendo toda el área del cátodo. El espesor del electrolito sólido híbrido es de 800 nm. El recubrimiento se seca a temperatura ambiente por varios días antes de poner la lámina de litio sobre el recubrimiento. Este secado conduce a la formación de un recubrimiento blando que puede acomodar fácilmente a la lámina de litio, mejorando la superficie de contacto entre el electrolito y el ánodo. El sistema completo se trata térmicamente a 120 °C por 12 h (1 °C /min) para consolidar estructuralmente el electrolito y para unir los tres componentes de la microbatería. Se pone un trozo de cinta de Cu sobre el ánodo (Li^0) que sirve de colector de corriente y para fijar los cables que se conectan a los electrodos. La microbatería se fija y se protege exteriormente con una máscara aislante de poliamida (tesa® 51408). Las pruebas de ciclado de la microbatería (monocelda) en lámina delgada se llevaron a cabo a $1,0\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ en una celda cerrada de tres electrodos en atmósfera inerte, usando voltajes de corte a 2,0 y 1,0 V frente a Li/Li^+ .

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Homogeneidad y estabilidad mecánica

En todas las composiciones del sistema TP ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$) sintetizadas se obtienen soles transparentes y homogéneos, sin presencia de precipitados ni separación de fases. Inmediatamente después de la síntesis, los soles presentan valores de viscosidad a temperatura ambiente muy similares, entre 3,0 y 3,6 mPa s \pm 0,1, independiente de la relación entre precursores TEOS/ PEG_n y del contenido de litio. El aumento en la concentración de la sal de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,00 - 0,14$, genera cambios muy pequeños en la viscosidad, situando su valor medio alrededor de 3,4 mPa s. Los valores de viscosidad más bajos se obtuvieron en las composiciones preparadas con la sal de LiTOF (TP – 2 y TP – 6), debido a que en estos soles las reacciones de hidrólisis y condensación se ven ralentizadas [19, 20]. La viscosidad de los soles medida tras varias semanas no cambia significativamente durante los procesos de envejecido (a temperatura ambiente y en atmósfera de Ar). La gelificación de estos soles ocurre tras varias semanas almacenados a temperatura ambiente y en atmósfera inerte, incluso algunas composiciones pueden estar varios meses sin cambios aparentes (homogeneidad), preservando sus propiedades reológicas (pH y viscosidad). Los tiempos de gelificación de los soles suelen ser parecidos en las distintas composiciones. No obstante, se observa cierta dependencia con el contenido de precursor inorgánico (TEOS). Cuando la relación entre los precursores T/ $\text{P}_{200, 400}$ se incrementa de 1 a 3, el tiempo en el que el sol alcanza el punto de gel pasa de varias semanas a unos pocos días. El pH de los soles es ácido, en torno a 2 en todas las composiciones estudiadas y es independiente de los tiempos de envejecido. Este pH facilita el desarrollo de una red híbrida abierta [1, 21] por policondensación de las cadenas inorgánicas ($-\text{SiO}_2-$), permitiendo la incorporación del monómero orgánico (PEG_n) que reacciona en condiciones ácidas. Las condiciones ácidas promueven la formación de policondensados lineales y previene el impedimento estérico que pueden causar los glicoles formados por el óxido de polietileno [20].

Las membranas autoportadas sin litio (TP – 9) son homogéneas, flexibles y libres de grietas tras la sinterización del material a 120 °C. La incorporación de la sal de litio (LTFSI, LiOTf) no produce cambios apreciables en las membranas autoportadas manteniendo la flexibilidad. No se observan diferencias físicas aparentes en las membranas al aumentar el contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$) o la longitud de las cadenas

(PEG₂₀₀, PEG₄₀₀), lo que parece indicar que los precursores orgánico e inorgánico y la sal de litio se encuentran mezclados a escala molecular. Se ha comprobado que las composiciones con cadenas pequeñas de monómero (PEG₂₀₀), ofrecen mejores propiedades mecánicas en términos de flexibilidad y manejabilidad. Los recubrimientos tratados térmicamente a 120 °C en atmósfera inerte presentan una alta calidad óptica, son transparentes, uniformes, sin grietas ni precipitados. La Figura 5.4.4 muestra las fotografías de una membrana autoportada colada en un molde de Teflón y de un recubrimiento depositado sobre un sustrato de vidrio de la composición TP – 1 (SiO_2 -PEG₄₀₀ = 1, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,1$ (LiTFSI)), tras el tratamiento térmico a 120 °C durante 12 h en atmósfera inerte.

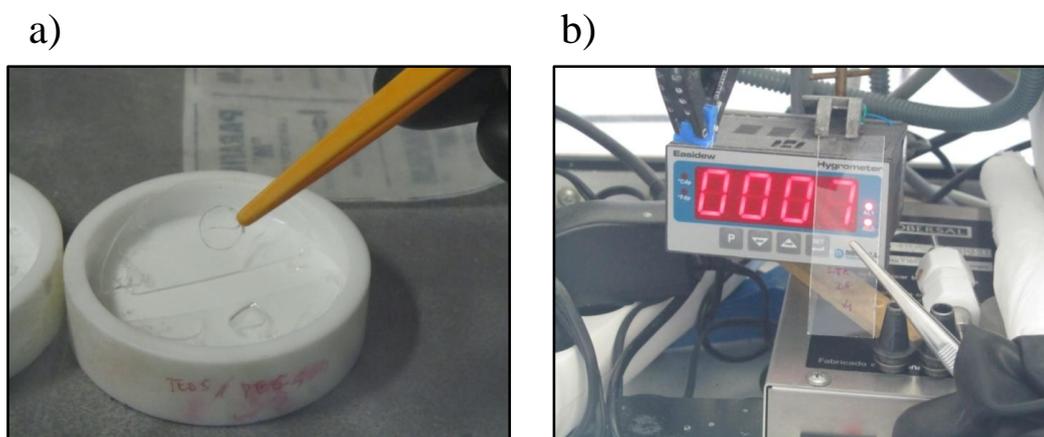


Figura 5.4.4. Fotografías de electrolitos sólidos híbridos de composición SiO_2 -PEG₄₀₀, procesados a) en forma de membrana autoportada y b) en forma de recubrimiento, tratados térmicamente a 120 °C durante 12 h (1 °C/min) en atmósfera inerte.

Los espesores de las membranas oscilan entre 0,04 – 0,12 cm para un volumen de colado $V_{\text{Colado}} = 4 - 8$ mL dependiendo de la viscosidad del sol. Por otro lado, el espesor de los recubrimientos varía entre 0,42 – 0,8 μm dependiendo de la viscosidad del sol y de las velocidades de extracción.

4.3.2 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de las membranas híbridas tratadas a 120 °C se investigó mediante el análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera inerte (Ar). Del mismo modo se investigaron los intervalos de temperaturas de degradación mediante análisis térmico diferencial (ATD). La Figura 5.4.5 muestra el perfil termogravimétrico y térmico diferencial llevado a cabo en Argón de las membranas del sistema TP (SiO_2 -

PEG_n, [Li⁺]/[O] = 0,10) variando la longitud de cadena (PEG₂₀₀, PEG₄₀₀) y la sal de litio (LiTFSI, LiOTf).

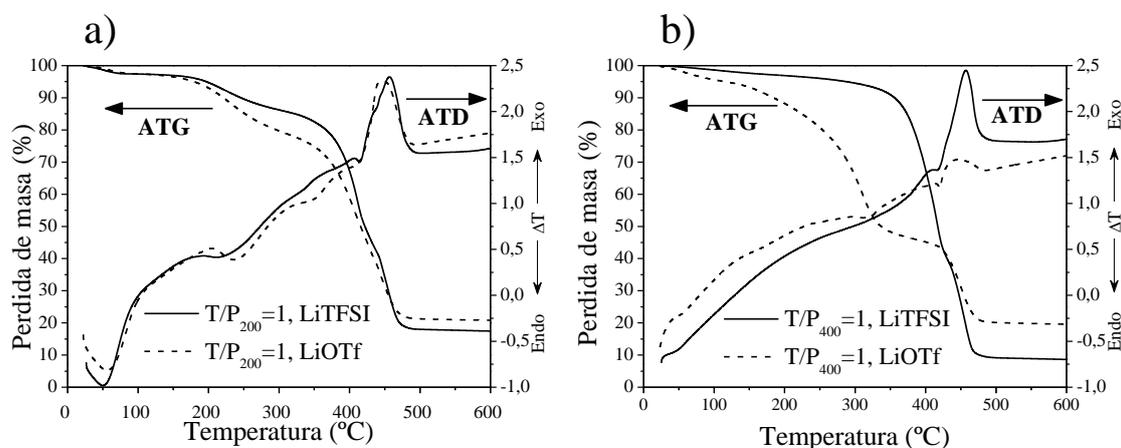


Figura 5.4.5. Curvas del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-ATG) en Ar de los electrolitos sólidos híbridos con distinta sal de litio (LiTFSI, LiOTf) tratados a 120 °C.

a) Híbrido de composición SiO₂-PEG₂₀₀. b) Híbrido de composición SiO₂-PEG₄₀₀.

En primera región comprendida entre temperatura ambiente y 150 °C se observa un pico endotérmico en torno a ~50 °C más acusado en las composiciones con la cadena más corta de precursor orgánico (PEG₂₀₀). Este pico representa una pérdida de peso de entre 5 y 8 % independiente de la sal de litio. Esta pérdida de peso se relaciona con la evaporación de agua absorbida físicamente y de etanol (productos de las reacciones de policondensación inorgánicas) observados con frecuencia en los materiales sintetizados por el método sol-gel [11, 20, 22]. En la segunda región entre 150-320 °C, se observa una pérdida de peso de hasta 40% que corresponden a la presencia de dos picos exotérmicos a 230 y 290 °C. Estas pérdidas de peso se asocian con la degradación de fragmentos libres de cadenas de PEG y a la degradación del anión trifluorometanosulfonato (traflato, OTf⁻). Este efecto es más acusado en los híbridos preparados con la sal LiOTf [23]. En la región entre 320-430 °C se puede cuantificar una pérdida de 40 % y 8% para las muestras con LiTFSI y LiOTf, respectivamente. Esta pérdida de peso se relaciona directamente con un pico exotérmico ancho a ~420 °C asignado a la combustión de los grupos etóxido y sulfonimida (TFSI) y a la evolución de las reacciones de policondensación [21, 23, 24]. En la última región entre 430-600 °C se detecta un pico intenso a 470 °C acompañado de una pérdida de peso rápida alrededor de 29 % y 42% en las composiciones con LiOTf y LiTFSI, respectivamente. Esta pérdida de peso se asigna a la descomposición de siloxanos del tipo Si-O-R [24].

Es posible concluir que estos sistemas presentan una alta estabilidad térmica. Al parecer la degradación de las cadenas orgánicas unidas a la red inorgánica es independiente de la longitud de las cadenas de PEG y ocurre a temperaturas superiores (~ 300 °C) respecto a la degradación de fragmentos libres del monómero (PEG sin reaccionar). El aumento en la estabilidad térmica en los materiales híbridos se debe principalmente a (1) la fuerte interacción entre las redes orgánica e inorgánica y (2) las redes de silicio impiden la transferencia de calor hacia las cadenas PEG internas [23, 25]. Se puede comprobar también el efecto que tiene la sal de litio sobre la estabilidad térmica. Los híbridos preparados con LiTFSI han demostrado ser más estables que sus análogos preparados con LiOTf, siendo el contraión ($[(CF_3SO_2)_2N]^-$ o $CF_3SO_3^-$) quien determina la estabilidad térmica de los electrolitos SiO_2-PEG_n .

4.3.3 Estabilidad química

En este apartado se estudia la estabilidad química de las membranas autoportadas y se analiza la estructura de los electrolitos por diferentes técnicas.

La Figura 5.4.6 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR en el intervalo $1750-650\text{ cm}^{-1}$ de los soles del sistema TP con $[Li^+]/[O] = 0,10$, usando la sal de litio LiTFSI y variando la relación TEOS/PEG_n.

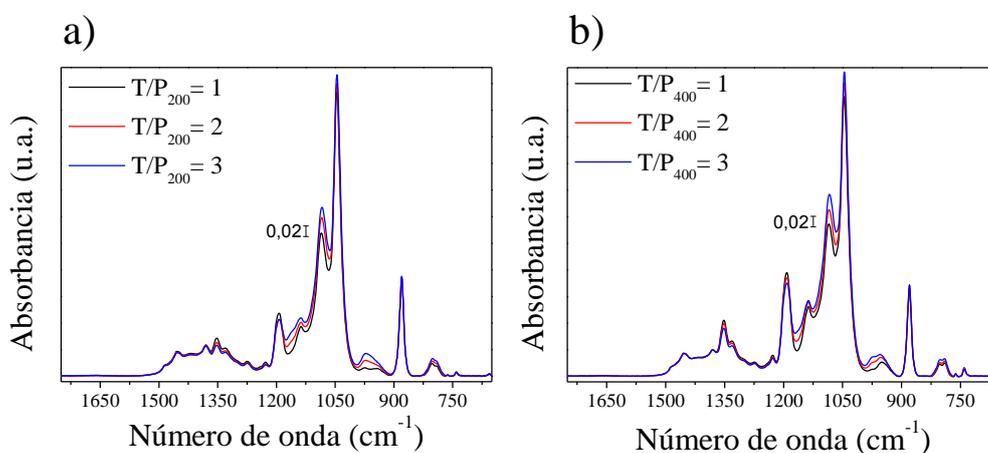


Figura 5.4.6. Espectros infrarrojo (FT-IR, líquido) de los soles del sistema TP con $[Li^+]/[O] = 0,10$ y distinta relación TEOS/PEG_n. a) Soles de composición SiO_2-PEG_{200} b) Soles de composición SiO_2-PEG_{400} .

En la Tabla 5.4.2 se resume la asignación de las principales señales propuesta para el espectro IR de la red híbrida TP (SiO_2-PEG_n) y para los precursores.

Tabla 5.4.2 Asignación de las principales bandas de los precursores y de la red híbrida del sistema TP [22, 26-31].

Precensores				
TEOS	PEG ₂₀₀	PEG ₄₀₀	Red híbrida: SiO ₂ -PEG _n	Asignación
IR – Frecuencias de vibración (cm ⁻¹)				
	1470	1470		δCH ₃ del TEOS
	1454	1454	1454br	CH ₂ <i>scissor</i> / δ(CH ₂)
			1352,1328	v _{as} SO ₂ of LiTFSI
	1349	1349	~1350	CH ₂ <i>wagging</i> / v _{as} (SO ₂)
1291			1291-1296br	C-Si-O del TEOS
			1288-1253	v _{as} SO ₃ del LiOTf
			1225 sh	v _s CF ₃ del LiOTf/LiTFSI
			1194-1180	v _{as} (Si-O-Si-Si) _{LO}
			1192	v _{as} CF ₃ del LiTFSI
1168				v(Si-O-Et)
			1166-1163	v _{as} CF ₃ de LiOTf
~1165				CH ₃ balanceo del TEOS
			1137	v _s SO ₂ de LiTFSI
	1098	1094	1110*	v _s (C-O) _{trans} , CH ₂ balanceo
			1087-1084	v _{as} (SiO), v _{as} (CO)
1072			1079-1070	v _{as} (Si-O-Si) _{TO}
			1040 sh*	v _s (C-O) del TEOS
			1031	v _s SO ₃ del LiOTf
958				CH ₃ balanceo del TEOS
			953-949br	v _s (Si-OH)
	932	941	~947br	CH ₂ balanceo, v _s (C-C)
	884	885		δ CH ₂
			880	v(C-OH)
			803-789	v _s (Si-O)
783				δ(Si-O-Et)
			760	S-N estiramiento/ δ _s CF ₃ del LiTFSI
			740	v _s (SNS) del LiTFSI
			652	δ(SNS)

*h: hombro, a: banda muy amplia, * banda pequeña*

Como puede observarse, los perfiles espectroscópicos obtenidos al cambiar la relación TEOS/PEG_n son muy similares en ambas composiciones (SiO₂-PEG₂₀₀, SiO₂-PEG₄₀₀), sólo se aprecian pequeñas diferencias en cuanto a la intensidad de algunas señales. Concretamente, las señales a 1137 cm⁻¹ (v_sSO₂ de LiTFSI), 1084 cm⁻¹ (v_{as}(SiO), v_{as}(CO)), 976 cm⁻¹ (v(C-O-C)) y 940 cm⁻¹ (CH₂ balanceo, v_s(C-C)) aumentan de intensidad con el contenido de TEOS. Además, se observa una banda ancha en el intervalo 1194-1180 cm⁻¹ que permanece prácticamente invariable. Esta señal está relacionada con el modo de vibración v_{as}(Si-O-Si-Si)_{LO} y se solapa con el modo asimétrico v_{as}CF₃ del LiTFSI. Dado que los espectros se realizaron en medio líquido, se debe tener en cuenta la presencia de señales correspondientes al disolvente usado en la

síntesis (EtOH), en concreto, la señal intensa localizada a 880 cm^{-1} asociada con el principal modo de vibración $\nu(\text{C-OH})$. Las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-Si y las absorciones del etanol generado durante la hidrólisis de TEOS se pueden identificar claramente en los espectros [22, 26-30]. Es posible afirmar que a mayor contenido de precursor inorgánico se genera, tal y como se esperaba, una estructura con un mayor grado de entrecruzamiento entre los componentes orgánico e inorgánico. El grado de entrecruzamiento puede afectar de forma directa la distribución de los aniones (TFSI) en el material como se ha estudiado en las secciones anteriores.

La Figura 5.4.7 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR en el intervalo $1750\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ de los soles del sistema TP con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ con las dos sales de litio y variando la longitud de cadena del precursor orgánico (PEG).

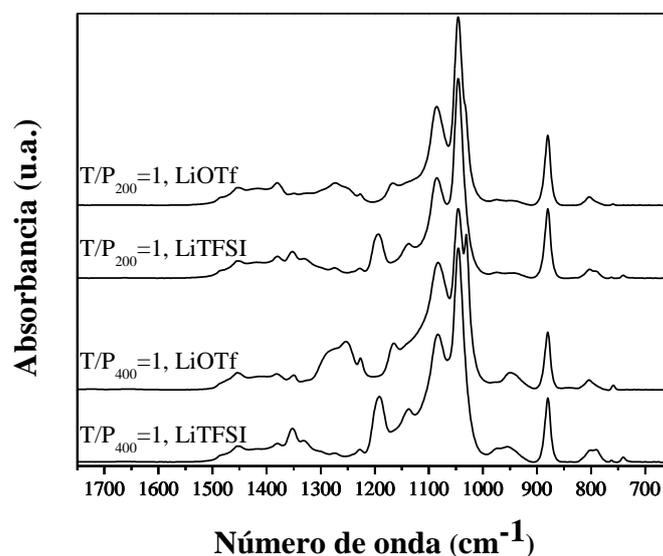


Figura 5.4.7. Espectros infrarrojo (FT-IR, líquido) de los soles de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ y distinta sal de litio (LiTFSI, LiOTf).

Se puede evidenciar la formación de la red inorgánica (reacciones sol-gel), caracterizada por dos regiones de absorción intensa: $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ y $850\text{-}720\text{ cm}^{-1}$. La primera región incluye el modo de vibración Si-O-C localizado a $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ (intensa) y la banda a 1085 cm^{-1} correspondientes a la tensión anti-simétrica del enlace Si-O-Si [30, 32].

Las bandas relacionadas con la hidrólisis y condensación del TEOS se pueden identificar claramente en los espectros. En especial, las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-Si y las absorciones del etanol [22, 26-30]. En la región comprendida

entre 932-947 cm^{-1} , el modo de vibración del enlace Si–OH se solapa con el modo de vibración del enlace C–C [33]. En todas las composiciones se puede apreciar una banda débil y ancha a 1454 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de tijereteo y torsión de los grupos CH_2 de las cadenas de PEG, lo que parece indicar la unión de los iones litio con los oxígenos (éter) de las cadenas poliméricas [34, 35].

La presencia de la banda a 798 cm^{-1} confirma la polimerización de fragmentos de sílice mediante la formación de oxígenos puente (tetraedros SiO_4) [22, 32]. Esta banda se desplaza a números de onda mayores en las composiciones con LiOTf y está asociado con un alto grado de condensación de la red de sílice. Las bandas relacionadas con las cadenas de PEG en la red híbrida se solapan con las vibraciones de tensión del grupo SO_2 del anión TFSI⁻ en el intervalo 1331-1350 cm^{-1} [36-38]. Además, los modos de vibración de los enlaces C-O-C, Si-O-Si y Si-O-C en la región comprendida entre 1200-1000 cm^{-1} se solapan entre sí, haciendo muy difícil su asignación [39]. La absorción de la banda a 1087 cm^{-1} puede describirse como la conversión de los enlaces C-OH del PEG en enlaces C-O-Si, los cuales son responsables del entrecruzamiento de los entornos orgánicos con la red de sílice [4, 32, 40, 41]. Las principales diferencias en los espectros se relacionan con la coordinación de los contraiones de la sal. Concretamente, los espectros que involucran los aniones $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ y CF_3SO_3^- suelen ser muy sensibles al estado en que éstos se encuentran coordinados y al ambiente químico que los rodea, produciendo distintas bandas activas [34]. Las bandas localizadas a 1260 cm^{-1} y 1031 cm^{-1} se observan solo en las composiciones con LiOTf, y corresponden a los modos de vibración asimétrico y simétrico de los grupos SO_3 (del LiOTf) respectivamente [34]. La señal a 1200 cm^{-1} se atribuye al modo longitudinal LO (del Inglés “*longitudinal optical mode*”) $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, el cual como se puede comprobar solo está presente en las composiciones con LiTFSI. Esto parece indicar que existe cierto orden estructural a larga distancia [25, 38, 42]. La banda correspondiente a la vibración asimétrica de los grupos CF_3 se localiza cerca de 1192 cm^{-1} en las composiciones con LiTFSI y se desplaza hasta 1163 cm^{-1} en las composiciones con LiOTf debido a los entornos de coordinación [35, 38]. No obstante el modo simétrico de la tensión de enlace del CF_3 aparecen en la misma posición, cerca de 1225 cm^{-1} independiente de la sal de litio [32, 34-36, 38]. Se pueden observar también bandas muy débiles localizadas a 740 cm^{-1} y 760 cm^{-1} en las composiciones con LiTFSI y LiOTf respectivamente, asociadas a las tensiones/ deformaciones de enlace y S-N stretch/

$\delta_s\text{CF}_3$ [37, 38, 43-45]. El modo de vibración debido a la tensión de enlace S-N se debe probablemente a la formación de pares iónicos y de agregados PEG-LiOTf/ PEG-LiTFSI [37, 38, 43-45].

Se puede constatar que la estructura de las membranas de composición SiO_2 -PEG₂₀₀ preparadas con LiTFSI y variando el contenido de sal, es muy similar al descrito previamente. La Figura 5.4.8 muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) en modo ATR en el intervalo 1750 - 650 cm^{-1} de las membranas autosoportadas del sistema TP de composición SiO_2 -PEG₂₀₀ (TEOS/PEG_n=1, con LiTFSI) variando el contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$).

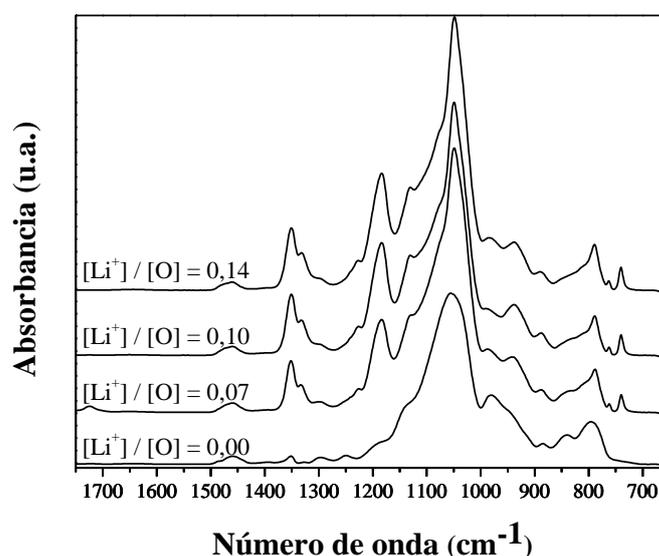


Figura 5.4.8. Espectro infrarrojo (FT-IR) de los electrolitos sólidos híbridos SiO_2 -PEG₂₀₀ con distinto contenido de litio (LiTFSI), tratados térmicamente a 120 °C en atmósfera inerte (Ar).

La banda a 800 cm^{-1} corresponde con el modo de vibración simétrica del enlace Si-O y está relacionada con la presencia de oxígenos puente (tetraedros SiO_4), confirmando una vez más la formación de la red híbrida en todas las composiciones estudiadas [32]. La señal en torno a $\sim 953\text{ cm}^{-1}$ asignada a los grupos silanoles residuales aumenta de intensidad con el contenido de Li. Esto puede estar relacionado con la disminución de enlaces de hidrógeno (Si-O-H--O) debido a la formación de complejos entre los grupos éter y los cationes Li^+ que bloquean las posiciones electrofílicas de los entornos orgánicos [24, 30, 34, 35, 38]. Adicionalmente, la intensidad de la banda localizada a 1140 cm^{-1} asignada al modo de vibración $\nu_s(\text{SO}_2)$, aumenta con el contenido de litio, como resultado de las interacciones entre el contraión ($[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$) y la red híbrida

[24, 30, 34, 35, 38]. Se puede apreciar la banda a 1350 cm^{-1} en todas las composiciones asociada a las vibraciones características del enlace C-H proveniente de los grupos CH_2 y CH_3 , confirmando la incorporación de las cadenas de PEG en la membrana híbrida [34]. Se observan también algunas bandas relacionadas con la adición de la sal de litio en la red híbrida: 652 , 760 y el doblete $1331/1352\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas son características de los modos de vibración $\delta(\text{SNS})$ y $\nu_s(\text{SNS})$ de los aniones imida libres, los modos de la tensión S-N, de la deformación $\delta_s\text{CF}_3$ y de la tensión de enlace $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ de los pares iónicos respectivamente, todos ellos provenientes de los modos de vibración de la sal de litio LiTFSI [37, 38, 43-45]. Las bandas de absorción relacionadas con la sal LiTFSI aumentan de intensidad con el contenido de litio, indicando la presencia tanto de pares iónicos como de aniones imida libres presentes en la estructura del híbrido.

Se puede estudiar la formación de la red híbrida en el intervalo $300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ [41, 46]. La Figura 5.4.9 muestra los espectros Raman en el intervalo $200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ de las membranas autosoportadas del sistema TP ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) variando la longitud de cadena del PEG y modificando la sal de litio. La Tabla 5.4.3 resume la asignación propuesta de las principales señales para el espectro Raman de la red híbrida TP ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$) y de sus precursores.

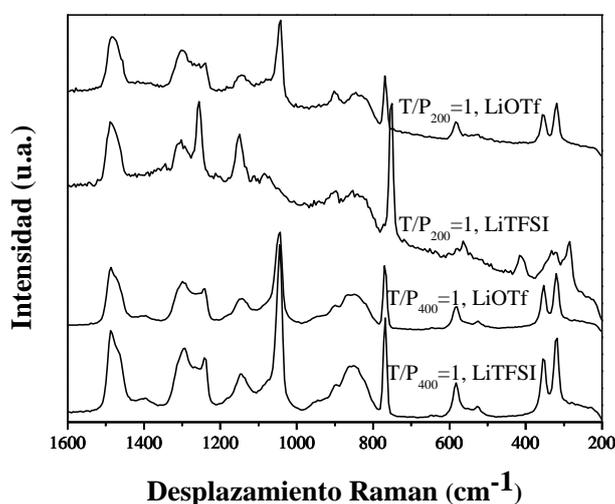


Figura 5.4.9. Espectros Raman de las membranas autosoportadas tratados térmicamente a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte de las composiciones $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ y distinta sal de litio.

Se puede confirmar la ausencia de las bandas localizadas a 657 , 980 y 1290 cm^{-1} , asignadas a los grupos no hidrolizados del TEOS, lo que parece indicar que las

reacciones de hidrólisis se han desarrollado casi por completo [41, 47, 48]. Las señales a 1298 cm^{-1} y 1245 cm^{-1} , asociadas con el modo de torsión de los grupos CH_2 de las cadenas de PEG, cambian de intensidad en función de la sal de litio utilizada, a pesar de que la última de ellas está solapada parcialmente con una pequeña banda que corresponde al modo de vibración simétrico de los grupos CF_3 del anión TFSI [49]. Esta banda es más intensa en las composiciones con LiTFSI en las que se usan cadenas de PEG más cortas (PEG_{200}), debido en gran medida a la presencia del anión imida libre (TFSI) [49].

Tabla 5.4.3 Asignación de las principales bandas Raman de los precursores y de la red híbrida del sistema TP [38, 41, 47, 49-55].

Precursores			
SiO ₂	PEG _n	Red híbrida SiO ₂ -PEG _n	Asignación
Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)			
	1475	1488	$\delta\text{ CH}_3$ del TEOS
1456	1456	1456	CH_2 <i>scissor</i>
		1298	τCH_2 torsión del (PEG _n)
		1245	$\nu_s\text{CF}_3$, νCH_2
		1148	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})_{\text{TO}}$, C-C/C-O solapadas con $\nu_s\text{SO}_2$ (LiTFSI)
	1132	1132sh	$\nu_s(\text{C-O})_{\text{trans}}$, CH_2 , $\nu_s\text{SO}_2$
		1075	$\nu(\text{C-O-C})/\text{CH}_2$ balanceo
		1045	$\nu(\text{Si-O-C})$
980			$\nu_s(\text{Si-OH})$
	933sh	938sh	CH_2 balanceo, $\nu_s(\text{C-C})$
878	886	898-850	δCH_2 , $\nu(\text{C-O})$
	830br	830*	CH_2 balanceo
805		810*	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$
		770-750	$\delta_s\text{CF}_3$, $\nu_s\text{SNS}^-$ (LiTFSI)
657			$\nu_s(\text{Si-O-C})$ del TEOS
		586-582	$\text{Si}^*(\text{OR})_3\text{OSi}(\text{OR})_3$
		563	$\text{Si}^*(\text{OR})_3\text{OSi}^*(\text{OR})_2 / -\text{OSi}^*(\text{OR})_3$
		~410	$\text{Si}(\text{OSi})_4$ (Q ₄)
		354	SO_2 <i>wagging</i>
		318 (330)	SO_2 balanceo
		285	CF_3 balanceo

*h: hombro, a: banda muy amplia, * banda pequeña*

El modo simétrico de vibración de los grupos CF_3 se puede relacionar directamente con la banda a 750 cm^{-1} la cual se desplaza en función del ambiente químico y de la asociación de los iones en el híbrido (formación de complejos o agregados) [38, 44, 45, 53, 55]. En la composición $\text{PEG}_{200}/\text{LiOTf}$, esta banda se desplaza a 770 cm^{-1} y está relacionada con la presencia de aniones libres, mientras que para las demás

composiciones aparece a 746 cm^{-1} y corresponde a la formación de pares iónicos o de agregados (complejos de Li) [44, 45, 53].

Las señales localizadas a 1148 cm^{-1} , 850 cm^{-1} y 810 cm^{-1} se asignan a los modos de vibración de los enlaces -Si-O-Si- y con el modo asimétrico de la tensión de los enlaces SiO_4 , lo que parece confirmar un alto grado de entrecruzamiento de la red inorgánica [41, 46]. La intensidad de la banda a 1148 cm^{-1} parece ser mayor en las composiciones con LiTFSI, aunque en estos casos se solapa con la vibración simétrica de los grupos SO_2 del anión TFSI [49]. La banda a 898 cm^{-1} es más intensa en las composiciones con cadenas más cortas de PEG (PEG_{200}), independiente del precursor de litio. Esta banda está asociada con la tensión del enlace C-O y la deformación del grupo CH_2 y puede relacionarse con la formación de complejos de Li^+ con las cadenas de poliéter, dando una idea de los segmentos poliméricos involucrados en la solvatación del catión de Li [38, 49]. Los iones Li^+ pueden interactuar directamente con las cadenas cortas de PEG (PEG_{200}) de forma más efectiva que con las cadenas más largas (PEG_{400}) debido a los efectos estéricos relacionados con el peso molecular del monómero. En las composiciones con PEG_{200} la red híbrida obtenida presenta dominios orgánicos altamente entrecruzados, disminuyendo el número de enlaces de hidrógeno entre Si-OH y los oxígenos éter del PEG, reduciendo al mismo tiempo el volumen libre de los entornos poliméricos y evitando la formación de complejos de litio [56]. Las bandas en torno a $586\text{-}563\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con las vibraciones de oligoetoxisiloxanos formadas las reacciones de solvólisis y condensación del TEOS con el PEG, indicando la naturaleza híbrida de estos materiales [20, 46]. La banda localizada alrededor de 410 cm^{-1} que se aprecia en la composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}/\text{LiTFSI}$ se asocia con los grupos Q_4 del material híbrido Si-(O-Si)_4 y corresponde a la vibración asimétrica de los enlaces Si-O-Si . La presencia de esta señal indica que la estructura del híbrido es más cerrada a nivel molecular, impidiendo la sustitución de los grupos orgánicos. Por un lado, las cadenas más cortas de PEG permiten mayor progreso de las reacciones de condensación (menor impedimento estérico), aumentando el entrecruzamiento y generando una red cerrada. Por otro lado, las composiciones con LiOTf con menor peso molecular tienen menor impedimento estérico generando estructuras más abiertas a nivel molecular [41, 56, 57]. La señal a 1045 cm^{-1} relacionada con la formación de enlaces Si-O-C no está presente en la composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}/\text{LiTFSI}$, confirmando la distinta naturaleza de este electrolito híbrido. Por lo tanto, la ausencia de la banda a

410 cm^{-1} y la presencia de la señal a 1045 cm^{-1} confirman la formación de un híbrido de clase II con enlace covalente entre sus componentes. Las composiciones con PEG₄₀₀ tienen una estructura de híbrido de clase II independiente de la sal usada (LiTFSI, LiOTf), mientras que en las composiciones con PEG₂₀₀ únicamente la composición con LiOTf es un híbrido de clase II. En general, la combinación de cadenas largas de PEG con la sal LiTFSI promueve la formación de materiales híbridos de clase II. Se llevaron a cabo otros análisis con el fin de aclarar el papel que juega la sal de litio en la formación del híbrido y la influencia de la concentración del litio aumentando la relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$.

La Figura 5.4.10 muestra los espectros Raman en el intervalo 200-1600 cm^{-1} de las membranas autoportadas de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ (TEOS/PEG_n=1, con LiTFSI) variando el contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$).

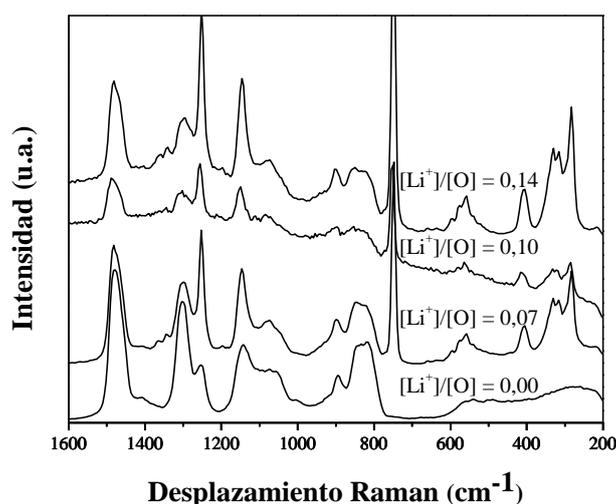


Figura 5.4.10. Espectros Raman de las membranas autoportadas tratados térmicamente a 120 °C en atmósfera inerte de la composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ variando el contenido de litio (LiTFSI).

En todas las composiciones se destaca la ausencia de la banda a 1045 cm^{-1} y la presencia de la banda a 410 cm^{-1} asignadas a la tensión de enlace Si–O–C y al modo de vibración Si–(O–Si)₄ respectivamente, confirmando que estos materiales se encuentran unidos a través de interacciones débiles (híbrido clase I). Sin embargo, es posible observar un pequeño hombro cerca de 1045 cm^{-1} que corresponde a los modos de vibración del enlace Si–O–C presentes en la red híbrida, su baja intensidad indica una baja proporción de este tipo de enlaces en el material. Las bandas localizadas a 1148,

890 y 410 cm^{-1} asignadas a las tensiones de enlace C–O/C–C (solapadas con el modo simétrico de vibración del SO_2), a los modos de tensión C–O y deformación de CH_2 y a las vibraciones de grupos $\text{Si}-(\text{O}-\text{Si})_4$ respectivamente, aumentan en intensidad con el aumento del contenido de litio [38, 41, 49]. Del mismo modo aumenta la intensidad de la banda a 746 cm^{-1} asociada con los modos de vibración simétrica de grupos CF_3 de los aniones libres de TFSI⁻ [39, 44, 45, 53, 55]. En las composiciones con contenidos de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}] \geq 0,10$, se observa una banda débil alrededor de 772 cm^{-1} relacionada con la presencia de pares iónicos o agregados. Atípicamente, la intensidad de esta banda es mayor en la composición $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,1$, indicando que en este híbrido existen mejores interacciones entre los oxígenos éter de las cadenas de PEG y los cationes de Li^+ libres [38, 44, 45, 53]. La señal a $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ asignada a la tensión de enlace C–O y al balanceo de CH_2 aumenta también de intensidad con el contenido de litio. La presencia de estas vibraciones confirma la existencia de una red con oligómeros $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ [40].

Como se ha comprobado, la espectroscopía Raman resulta ser una técnica útil para definir la estructura del híbrido (tipo de híbrido), así como localizar la unión de los aniones en el electrolito. Los híbridos de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ consisten en una red de SiO_2 con dominios de PEG unidos físicamente entre sí con una proporción mínima de enlaces covalentes ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$). Los cationes de Li^+ están unidos a las cadenas poliméricas de PEG, mientras que el anión TFSI⁻ se encuentra principalmente en forma libre en el electrolito. Lesot y colaboradores [20, 58] estudiaron híbridos de composiciones similares, geles de $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ sintetizados por el método sol-gel bajo condiciones ácidas y concluyeron que la formación de la red de sílice mediante las reacciones de hidrólisis y condensación predominan sobre las reacciones de solvólisis y condensación del TEOS con el PEG (formación del híbrido clase II), considerando que la proporción de cadenas de PEG unidas químicamente a las cadenas de sílice es inferior al 10% en el material final.

Los estudios de espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido, ^1H y ^{13}C RMN, permiten determinar la estructura de los electrolitos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}/\text{LiTFSI}$ y en concreto, profundizar en el análisis de las cadenas de poliéter, así como la influencia de los iones Li^+ . Además, la espectroscopía en estado sólido ^7Li NMR se empleó para determinar la movilidad de los iones Li^+ , y el entorno químico local en este tipo de materiales.

Las Figura 5.4.11 muestra los espectros de RMN en estado sólido de a) ^1H -MAS y b) ^{13}C -CP-MAS de las membranas autoportadas de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ (TEOS/PEG_n=1, con LiTFSI) variando el contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$).

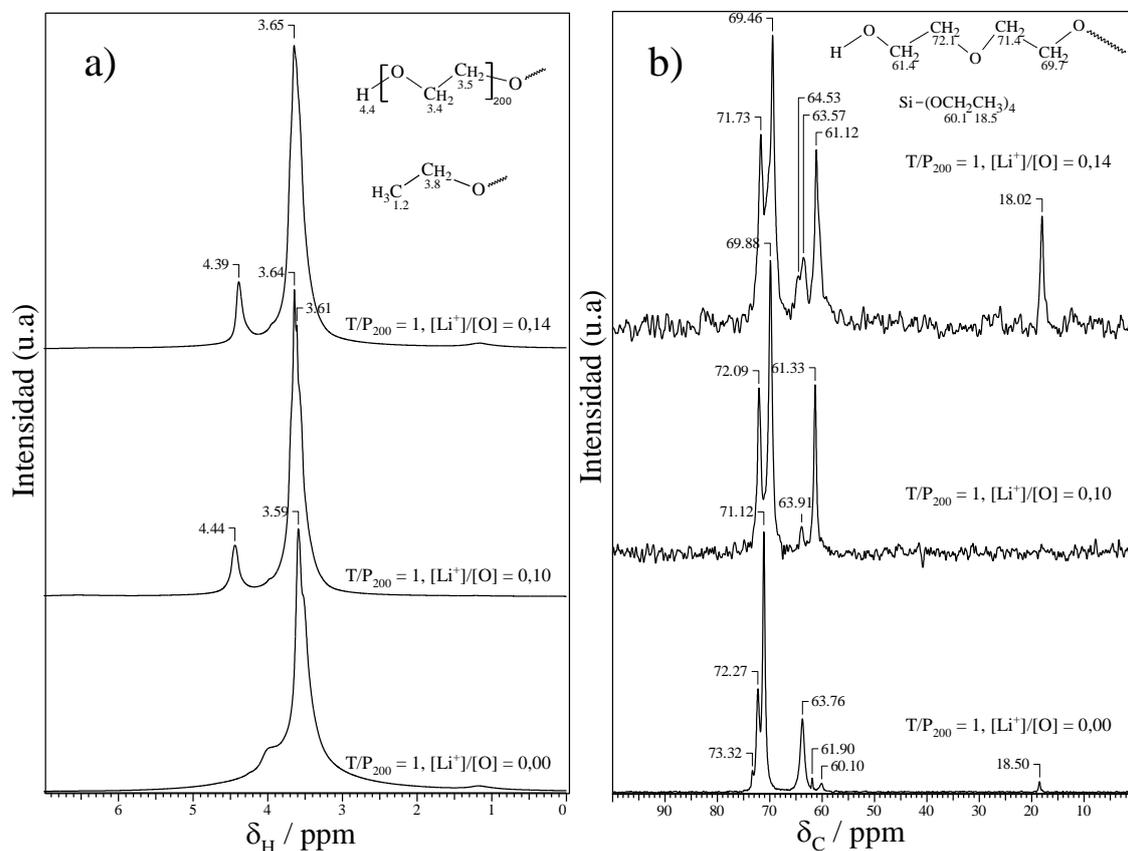


Figura 5.4.11. Espectros de RMN de sólidos de los núcleos a) ^1H -MAS y b) ^{13}C -CP-MAS de las electrolitos sólidos híbridos de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ con distinto contenido de litio (LiTFSI), tratados térmicamente a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte.

En la Figura 5.4.11a (^1H -MAS) se puede observar para todas las composiciones picos muy anchos, los cuales se pueden considerar como multipletes compuestos por varias bandas solapadas. Por tal motivo, no se pudo realizar una asignación detallada de las señales ni se calculó la relación de hidrógenos (integración) en cada una de ellas. No obstante, los espectros permiten diferenciar tres picos principales, los cuales están relacionados con tres ambientes químicos protónicos. Estas señales sólo presentan pequeñas variaciones en cuanto a desplazamiento y anchura respecto a los picos de los espectros ^1H -RMN en estado líquido publicados por Judeinstein y colaboradores [4] para muestras de similar naturaleza. Tales diferencias se pueden explicar en términos de

los cambios conformacionales y del impedimento estérico presente en las cadenas orgánicas de las muestras en estado sólido. En la composición sin litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]=0.00$) se aprecian bandas más anchas que en las demás composiciones, indicando una mayor rigidez estructural.

El primer pico está localizado en torno a $\sim 3,6$ ppm y se puede relacionar con los protones de las unidades $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ de las cadenas PEG_{200} . En el material sin litio, la señal se desplaza a campos altos, indicando que estos protones se encuentran mucho más apantallados, debido a la interacción de los protones de las cadenas de grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ con oxígenos menos electronegativos. Por otro lado, los oxígenos de grupos éter también promueven la formación de complejos con el Li que hacen que los oxígenos sean menos electronegativos, provocando un efecto de apantallamiento en los hidrógenos de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ y la formación de grupos hidroxilo [4, 58]. En las composiciones $\text{SiO}_2-\text{PEG}_{200}$ con Li se aprecia un pico alrededor de 4,4 ppm que puede relacionarse con los protones de grupos hidroxilo $-\text{OH}$ presentes en el PEG_{200} , lo cual parece estar de acuerdo con los resultados previos [39]. Se observa también un pico ancho y poco intenso a 1,2 ppm relacionado con los protones de los grupos CH_3 del TEOS, de los grupos etóxido unidos a la red híbrida [4, 59]. Además, se aprecia un hombro a $\sim 3,8$ ppm más definido en la muestra sin litio y volviéndose insignificante a medida que aumenta el contenido de litio. Este pico se asocia a los hidrógenos de los grupos metileno $-\text{CH}_2$ y puede estar relacionado con oligómeros de grupos etóxido o con grupos etóxido terminales unidos a los entornos inorgánicos de sílice [60].

En la Figura 5.4.11b (^{13}C -CP-MAS) se observan picos más definidos, los cuales se pueden relacionar directamente con señales de materiales similares medidas por ^{13}C -RMN en estado líquido. Se observa un pico a 18,5 ppm en las composiciones $\text{SiO}_2-\text{PEG}_{200}$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,00$ y $[\text{Li}^+]/[\text{O}]=0,14$, mientras que el pico a 60,1 ppm solo se aprecia en el material sin Li. La primera señal está asociada con los grupos etóxido unidos a los átomos de silicio ($\text{Si-O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), mientras que la segunda a 60,1 ppm se puede atribuir los grupos etóxido no hidrolizados en la formación de los organosilanos ($\text{Si-O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) [61]. La intensidad del pico a 18,5 ppm es mayor en la composición $\text{SiO}_2-\text{PEG}_{200}$, $[\text{Li}^+]/[\text{O}]=0.14$ que en las demás composiciones y se localiza a campos más altos del espectro (18,02 ppm), lo cual puede deberse al anclaje de los grupos etóxido (unidades de óxido de etileno) a pequeños agregados de sílice, presentando un distinto entorno químico para la composición sin litio [47, 62]. La ausencia de las

bandas a 18,5 y 60 ppm en la composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ se debe a la presencia de grupos terminales libres, indicando que el precursor PEG_{200} no se ha unido covalentemente a la red inorgánica [39]. Como ya se ha comentado, se aprecian cuatro picos anchos a 61,4 / 69,7 / 71,4 y 72,2 (o 73,3) ppm con pocas diferencias en cuanto a desplazamiento entre las composiciones estudiadas, relacionados con los carbonos metileno de las cadenas PEG_{200} , y en concordancia con los resultados de ^{13}C -NMR en estado líquido publicados por Nishio y Judeinstein [4, 39] para el precursor PEG_{200} . El pico más predominante localizado a 69,7 ppm se asigna a los carbonos metileno adyacentes a los oxígenos éter de las cadenas poliméricas y se relacionan con las cadenas de PEG no enlazadas a la red de sílice. Los demás desplazamientos químicos se pueden relacionar con la formación de oligómeros del tipo $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}-$ [4, 62]. El pico a campos altos localizado a ~ 64 ppm se observa en todas las composiciones $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ y se asocia con los carbonos de grupos terminales (carbonos metileno apantallados). Estos carbonos están relacionados con la formación de enlaces Si-O-polímero (Si-O-C) entre el TEOS y el PEG_{200} [4, 39, 59]. Tanto el pico a ~ 64 ppm en ^{13}C -CP MAS RMN como la señal a $\sim 1044 \text{ cm}^{-1}$ en espectroscopía Raman (Figura 5.4.9) para las composiciones $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$, confirman la formación de enlaces covalentes Si-O-C entre los precursores sol-gel (híbrido de clase II).

La espectroscopía RMN en estado sólido ^7Li NMR se realizó con el fin de conocer la naturaleza de las interacciones entre los cationes Li^+ y la red híbrida. La Figura 5.4.12 muestra los espectros de RMN en estado sólido de ^7Li -MAS de las membranas autosoportadas de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ ($\text{TEOS}/\text{PEG}_n = 1$, con LiTFSI) variando el contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$).

En los espectros se observan básicamente dos señales, un singlete ancho centrado en torno a -0,88 ppm y un pequeño hombro localizado a -1,02 ppm en las composiciones $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ con distinto contenido de litio. El pico más intenso localizado a -0,88 ppm se asigna a los cationes de litio unidos a los entornos poliméricos, mientras que el pico a -1,02 ppm muy posiblemente esté relacionado con la presencia de pares iónicos o de agregados [61, 63].

Por otra parte, se midió la anchura media de la banda a -0,88, FWHM (del Inglés “*full width at half-maximum*”) en ambas composiciones. Como se puede observar, la anchura del pico es menor en la composición del electrolito híbrido $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ de 0,07, mientras que en la composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,14$

es de 0,11. Esto parece indicar que en la composición con $[Li^+]/[O] = 0,10$ la contribución asociada al pico -1,02 es menor. Teniendo en cuenta estos resultados, la composición con mayor contenido de litio tiende a formar pares iónicos y agregados en mayor proporción que la composición con menor concentración de litio. Tanto la presencia del pico a -1,02 ppm en 7Li RMN como la intensidad de la banda a 746 cm^{-1} en Raman (aniones TFSI) aumenta con el contenido de litio y promueve la formación de complejos de litio resultando en interacciones de pares iónicos del tipo $Li^+ \cdots TFSI^-$.

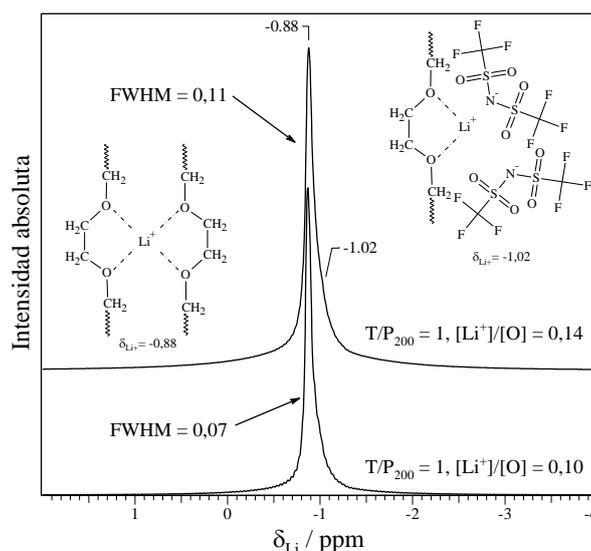


Figura 5.4.12. Espectros de RMN de sólidos del núcleo 7Li -MAS de los electrolitos sólidos híbridos de composición SiO_2 -PEG₂₀₀ con distinto contenido de litio (LiTFSI), tratados térmicamente a 120 °C en atmósfera inerte.

Las técnicas espectroscópicas de FTIR, Raman y RMN multinuclear de estado sólido proporcionan una visión de la red orgánico-inorgánica y de las interacciones específicas entre dicha red y los cationes de Li^+ . Además, permiten confirmar que el transporte de los iones litio depende principalmente de la movilidad segmentaria de los entornos orgánicos presentes en los electrolitos sólidos híbridos [56, 64]. La Figura 5.4.13 a y b muestra los esquemas de dos estructuras híbridas diferentes formadas por la reacción entre el TEOS y el PEG.

La Figura 5.4.13a representa un material híbrido cercano a la case I en el que las redes orgánica e inorgánica están unidas físicamente, pero además hay un porcentaje muy pequeño de red inorgánica enlazada de forma covalente a las cadenas de PEG. Los cationes de Li están unidos a los oxígenos éter de la red orgánica y el contranión TFSI⁻ se encuentra libre en el electrolito. De acuerdo a los resultados, la formación de este tipo

de estructura es promovida únicamente cuando se emplean cadenas cortas de PEG y se usa la sal LiTFSI. Dicha combinación genera redes muy entrecruzadas (presencia de Q₄) con el contranión TFSI atrapado en la estructura híbrida disminuyendo el volumen libre y evitando la formación de complejos de Li. Cuando se aumenta la relación [Li⁺]/[O], aumenta la formación de pares iónicos y agregados, lo que hace que la movilidad del Li aumente como resultado de la disponibilidad de iones de Li⁺ libres.

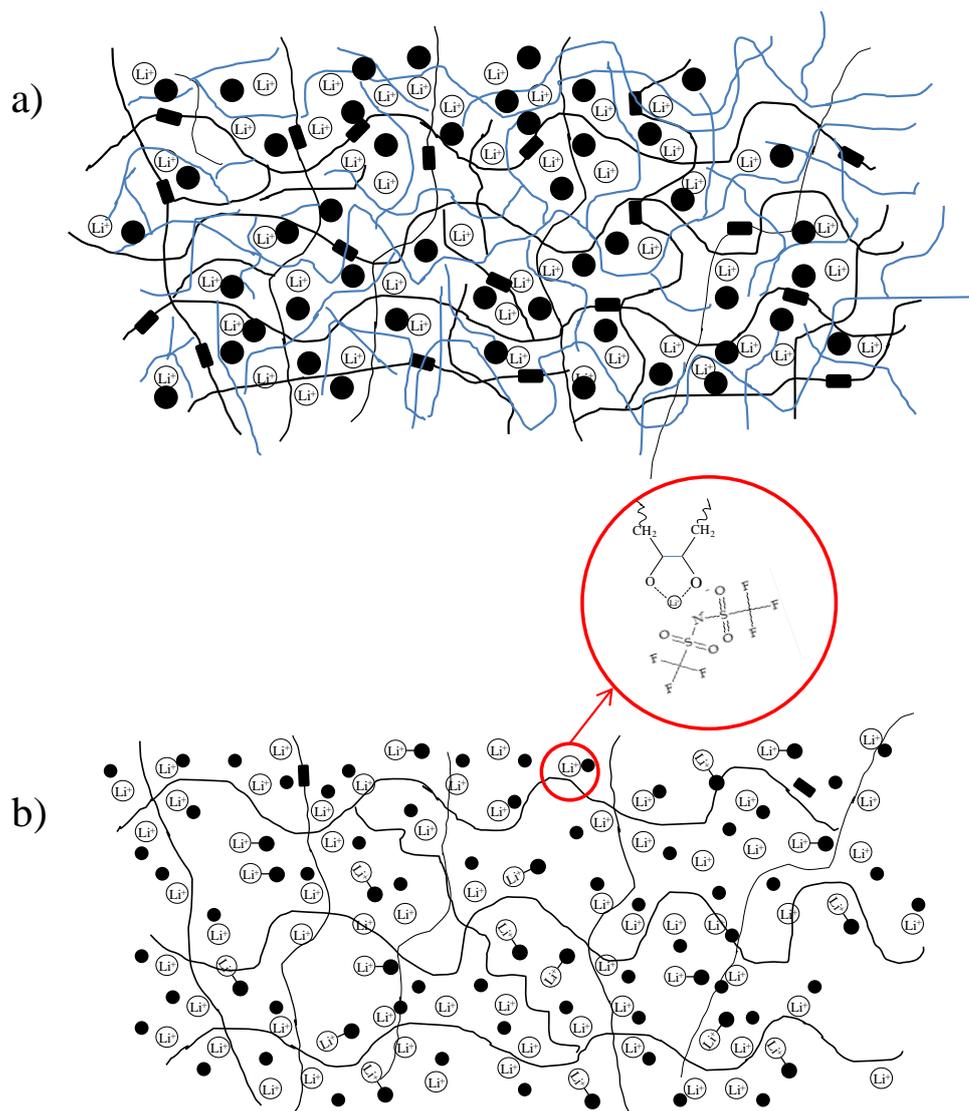


Figura 5.4.13. Ilustración de las estructuras de los híbridos SiO₂-PEG₂₀₀ en la que se simulan las especies móviles. a) Híbrido de clase I con poca hibridación, donde ● representa el anión TFSI⁻,  la red inorgánica,  la red orgánica y  los enlaces covalentes entre la red inorgánica y la red orgánica. b) Híbrido de clase II, en el que ● representa los aniones TFSI⁻ o OTf⁻,  la red híbrida y -● los pares iónicos.

La Figura 5.4.13b muestra el esquema de un híbrido de clase II en el cual las redes orgánica e inorgánica se conectan entre sí por medio de enlaces covalentes, generando una red híbrida nanoestructurada. Esta estructura se obtiene usando cadenas largas de PEG independiente de la sal de litio utilizada (LiTFSI, LiOTf) o bien, usando cadenas más cortas de PEG y la sal LiOTf. La red híbrida está menos entrecruzada que las descrita previamente resultando en una estructura abierta a nivel molecular debido a la presencia de cadenas largas de PEG o bien a la incorporación de la sal LiOTf que genera un impedimento estérico menor. Para este tipo de estructura, los cationes de Li interaccionan con los oxígenos éter de la red orgánica y el contraanión puede estar en forma libre (OTf) en la estructura mientras que TFSI forma en baja proporción pares iónicos. Lo anterior indica que las cadenas de PEG presentan mayor movilidad segmentaria en los híbridos de clase II que en los de clase I, debido principalmente al menor grado de entrecruzamiento que genera estructuras más abiertas y mayores volúmenes libres.

4.3.4 Conductividad iónica

En este apartado se presentan los datos de conductividad iónica del sistema TP, medidos por el método de dos puntas. Todas las medidas se llevaron a cabo utilizando muestras desecadas previamente a 100 °C durante 12 horas en argón antes del montaje de las celdas. Las celdas se cerraron herméticamente y se ensamblaron dentro de la caja seca, preservando la atmósfera inerte. Las medidas se hicieron en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20 y 110 °C, usando un tiempo de estabilización térmica de al menos una hora entre las medidas.

A continuación, se presentan a modo de ejemplo, las medidas de impedancia compleja (EIC) para una membrana autosoportada (método de 2 puntas, Sección 3.9.1 del Capítulo 3) de composición TP – 5 (TEOS/PEG₂₀₀ = 1, [Li⁺]/[O] = 0,1, con LiTFSI).

La Figura 5.4.14 muestra los diagramas de Nyquist a diferentes temperaturas de una membrana autosoportada de composición TP – 5 usando el método de 2 puntas descrito la Sección 3.9.1 del Capítulo 3. Para facilitar la visualización, se ha realizado una ampliación en la zona de altas frecuencias.

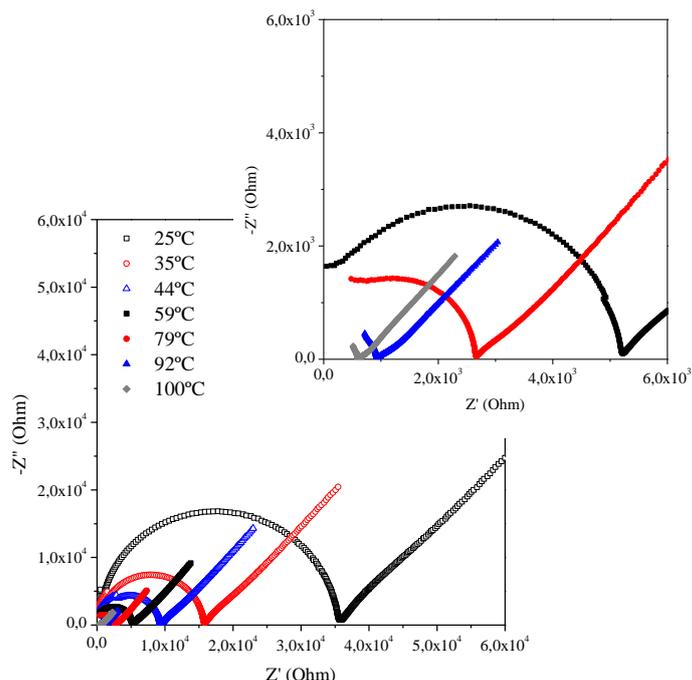


Figura 5.4.14. Diagramas de Nyquist (método de 2 puntas) a diferentes temperaturas de una membrana de composición TP – 5 ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200} = 1$, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,1$, LiTFSI) tratada térmicamente a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en atmosfera inerte. En la parte superior derecha se muestra una ampliación en la zona de altas frecuencias.

Los diagramas de Nyquist se obtuvieron a partir de las medidas de impedancia (Z) que varían en función de la frecuencia de onda sinusoidal aplicada, en las que para cada frecuencia se obtienen un par de valores Z' y Z'' que definen el valor de impedancia ($|Z|$). Para estudiar la variación de la impedancia con la frecuencia se utilizan circuitos equivalentes, los cuales permiten ajustar los diagramas de Nyquist mediante la combinación de elementos eléctricos pasivos que representan los procesos físicos que tienen lugar en el material. La conductividad iónica de los electrolitos a cada temperatura se calculó a partir de las resistencias obtenidas en la intersección del semicírculo con el eje real (eje Z') del diagrama de Nyquist, ajustadas mediante el programa EC-Lab® v. 9.98 de Bio-Logic – Science Instruments. De este modo se obtiene para cada temperatura el valor de la impedancia en el eje real (eje Z'), equivalente a la resistencia R_{ct} (resistencia de transferencia de carga) e inversamente proporcional a la conductividad iónica del electrolito a dicha temperatura.

Todas las temperaturas las medidas exhiben una respuesta similar, se muestra un semicírculo que parece cruzar por el origen a altas frecuencias, relacionado con la

respuesta eléctrica del material, seguido de una región a bajas frecuencias en la que aparece una recta con un ángulo de aproximadamente 45°, que representa una impedancia de Warburg asociada a procesos de difusión.

El semicírculo que se obtiene como respuesta del material puede representarse por medio de un circuito que consta de una resistencia dispuesta en paralelo a un elemento de fase constante CPE con $n > 0,9$ que se puede considerar como un capacitor. Ambos elementos se corresponden con las propiedades eléctricas del material en masa (circuito equivalente R_1/CPE_1). A bajas frecuencias aparece el efecto de la impedancia por difusión (impedancia Warburg, W). Por ello, se incluye en el circuito equivalente un elemento adicional, W_1 , en serie con $R_1 = R_{ct}$ (resistencia a la transferencia de carga) y en paralelo con el elemento $CPE_1 = C_{dl}$ (capacitancia de la doble capa electroquímica). La Figura 5.4.15 muestra un esquema del circuito equivalente descrito previamente y utilizado para ajustar las medidas de impedancia. Las resistencias R_1 se obtienen aplicando a los diagramas de Nyquist el programa de ajuste EC-Lab® v. 9.98 de Bio-Logic – Science Instruments.

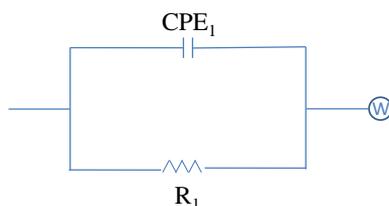


Figura 5.4.15. Esquema del circuito equivalente utilizado para ajustar las medidas de impedancia.

La conductividad de la membrana a una determinada temperatura, se calcula asumiendo que $R_1 = R_{ct}$ (transferencia de carga), teniendo en cuenta el factor de forma dimensional de la medida (2 puntas), a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{e}{R_{ct} A} \quad [5.4.1]$$

donde, e es el espesor de la membrana, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga y A el área del electrodo (Ag). Para la muestra en cuestión, TP – 5, el área del electrodo (área pintada de Ag) es 0,11 cm² y el espesor de la membrana es de 0,098 cm. De este modo, para una temperatura $T = 59$ °C, la resistencia obtenida tras el ajuste es $R_{ct} = 8,2 \times 10^3$ Ohm, resultando en una conductividad σ (58 °C) = $8,5 \times 10^{-5}$ S/cm.

Por otro lado, se ha medido, para su comparación, la composición de un recubrimiento de la misma composición por el método de cuatro puntas. La conductividad a una determinada temperatura, se calcula asumiendo $R_l = R_{ct}$ y teniendo en cuenta el factor de forma dimensional de la medida. La siguiente expresión permite calcular la conductividad por el método de 4 puntas:

$$\sigma = \frac{L}{R_{ct} W t} \quad [5.4.2]$$

donde, L es la distancia entre los electrodos en los que se introduce el voltaje, R_{ct} es la resistencia, y $W.t$ es el área de medida (espesor de la capa x el ancho). La conductividad se calcula considerando la separación entre los hilos de Pt $L = 0,96$ cm, el ancho del recubrimiento $W = 2,58$ cm y el espesor $t = 0,42 \mu\text{m}$ ($4,2 \times 10^{-5}$ cm). Para la medida realizada a $T = 58$ °C, tras el ajuste se obtiene $R_{ct} = 1,8 \times 10^7$ Ohm. Aplicando la ecuación 5.3.2 se obtiene una conductividad de σ (58 °C) = $6,4 \times 10^{-4}$ S/cm.

Como se ha mencionado en secciones anteriores, la conductividad iónica de los electrolitos es un proceso térmicamente activado. Se observa que la conductividad aumenta de manera exponencial con la temperatura, pudiendo definir la activación térmica del proceso mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-E_a/kT\right)} \quad [5.4.3]$$

De este modo se puede hacer una comparación directa de los dos métodos de medida. En la Figura 5.3.16 se comparan las medidas de impedancia a varias temperaturas (20-110 °C) realizadas por el método de dos puntas y de cuatro puntas del electrolito sólido híbrido de composición TP – 4 (TEOS/PEG₂₀₀ = 3, [Li⁺]/[O] = 0,1, con LiTFSI).

Como puede apreciarse, los valores de conductividad iónica resultantes de la medida a cuatro puntas son mayores en casi un orden de magnitud respecto a los medidos por el método a dos puntas. Estas diferencias pueden deberse principalmente a que en la membrana autosoportada se evidencian fenómenos relacionados con la impedancia superficial causados por la rugosidad y porosidad del material. Por otro lado la forma de contacto electrodo/electrolito es diferente y puede afectar la medida. Las energías de activación calculadas a partir de las rectas de ajuste ($R^2 \geq 0,95$), resultan ser parecidas (0,58 eV para la medida a dos puntas y 0,67 eV para la medida a cuatro puntas) y están

de acuerdo con los valores típicos encontrados en procesos de conducción iónica en este tipo de sistemas. Como puede observarse, la medida realizada por el método de 4 puntas es casi un orden de magnitud superior a la medida realizada por el método de dos puntas para la misma temperatura. Las medidas por el método de 4 puntas presentan dispersión de los datos a baja temperatura por lo que se han realizado medidas por el método de dos puntas y posteriormente se han realizado medidas en cuatro puntas para las composiciones con mejores propiedades eléctricas.

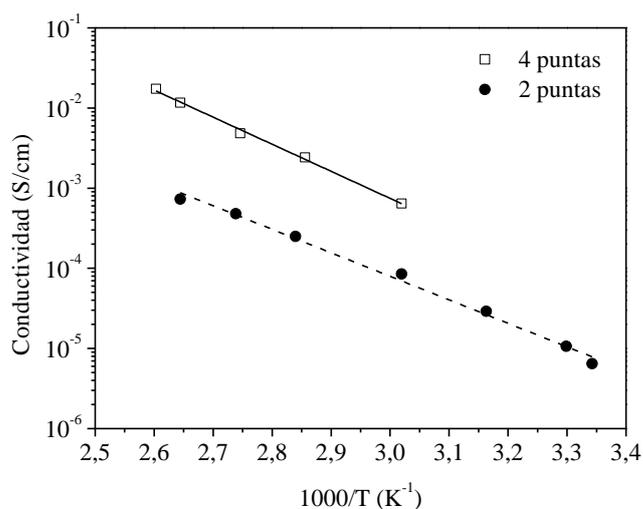


Figura 5.4.16. Conductividad iónica en función de la temperatura de la composición TP – 4 ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_{400} = 3$, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,1$, LiTFSI) medida por medio del método de dos puntas y de cuatro puntas.

Este comportamiento de tipo Arrhenius, indica que el electrolito exhibe un mecanismo de transporte simple en el intervalo de temperatura estudiado [65].

En la Figura 5.4.17 se comparan las medidas de impedancia a varias temperaturas (20-110 °C) realizadas por el método a dos puntas de los electrolitos sólidos híbridos de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,1$, con LiTFSI variando la relación TEOS/PEG_n.

Como se puede observar, las pendientes de las rectas de ajuste (Arrhenius) son similares en todos los casos, indicando que el mecanismo de conducción iónica es el mismo y es independiente de la relación molar TEOS/PEG_n. Las energías de activación para estos híbridos se encuentran alrededor de 0,48 – 0,58 eV y están de acuerdo con los valores típicos encontrados en este tipo de sistemas. En todos los casos e independientemente de la longitud de cadena de PEG, la conductividad iónica disminuye con el aumento del precursor inorgánico.

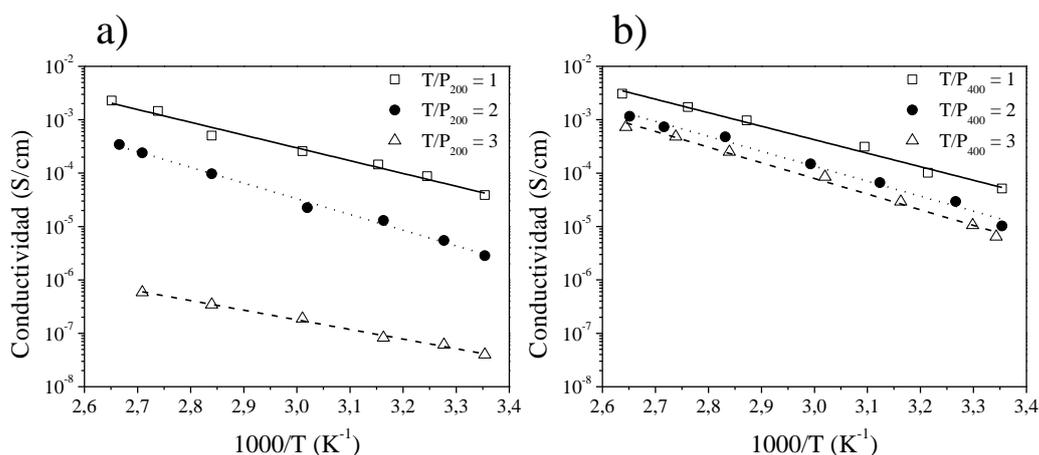


Figura 5.4.17. Conductividad iónica en función de la temperatura de las membranas del sistema TP ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$, $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,1$, LiTFSI) con distinta relación TEOS/PEG_n.

a) Electrolitos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$. b) Electrolitos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{400}$.

Los mejores valores de conductividad se alcanzan con una relación $\text{TEOS/PEG}_n = 1$. Cuando se usan cadenas cortas de PEG (PEG_{200}), el efecto sobre la conductividad al aumentar el contenido de precursor inorgánico TEOS es más acusado (Figura 5.4.17a) que cuando se usan cadenas largas de PEG (Figura 5.4.17b). De acuerdo a los resultados anteriores, se puede afirmar que las cadenas más cortas del precursor orgánico (PEG_{200}) generan menor impedimento estérico en la red híbrida, permitiendo que las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS sigan avanzando. En tal caso, se forma preferentemente un híbrido de clase I en el que las cadenas de PEG se encuentran atrapadas en el interior de una red inorgánica. Como puede apreciarse, la conductividad decae en esta clase de híbridos debido a la disminución del volumen libre de los entornos orgánicos. Respecto al uso de cadenas más largas de PEG (PEG_{400}), se puede concluir que el efecto que tiene la adición del precursor inorgánico sobre la conductividad iónica es menor, formándose un híbrido clase II y dejando mayor accesibilidad a las cadenas de grupos éter responsables de la conductividad. En términos generales, se puede apreciar que la conductividad de los híbridos clase II (cadenas largas de PEG) es mayor que la conductividad de los híbridos de clase I.

En la Figura 5.4.18 se comparan las medidas de impedancia a varias temperaturas (20-110 °C) realizadas por el método de dos puntas de los electrolitos sólidos híbridos del sistema TP ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) variando la longitud de cadena del PEG y la sal de litio.

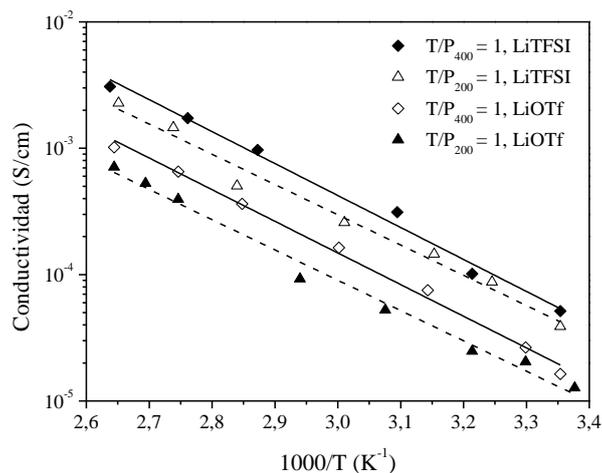


Figura 5.4.18. Conductividad iónica en función de la temperatura para las composiciones $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ y distinta sal de litio.

Nuevamente, todas las composiciones exhiben un comportamiento tipo Arrhenius, indicando que el electrolito exhibe un mecanismo de transporte simple en el intervalo de temperatura estudiado. En estas composiciones se obtienen energías de activación muy similares en torno a 0,5 eV, como en composiciones previas. Los electrolitos preparados con la sal LiTFSI presentan mayores valores de conductividad respecto a los electrolitos preparados con LiOTf e independiente de la longitud de cadena del PEG.

La Tabla 5.4.4 recoge los principales datos de las propiedades electroquímicas de estos materiales.

Tabla 5.4.4. Propiedades eléctricas de los electrolitos sólidos híbridos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$.

Composición	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ (S/cm)	Ea (eV)	t_{Li^+} (25 °C)	t_{Li^+} (60 °C)
$\text{Li}^+/\text{O} = 0,00$; T/P ₂₀₀ =1; sin Li	$1,03 \times 10^{-8}$	0,48	-	-
$\text{Li}^+/\text{O} = 0,07$; T/P ₂₀₀ =1; LiTFSI	$2,84 \times 10^{-5}$	0,44	0,01	0,07
$\text{Li}^+/\text{O} = 0,10$; T/P ₂₀₀ =1; LiTFSI	$4,22 \times 10^{-5}$	0,48	0,01	0,08
$\text{Li}^+/\text{O} = 0,10$; T/P ₂₀₀ =1; LiOTf	$1,28 \times 10^{-5}$	0,48	0,04	0,15
$\text{Li}^+/\text{O} = 0,10$; T/P ₄₀₀ =1; LiTFSI	$5,37 \times 10^{-5}$	0,50	0,04	0,06
$\text{Li}^+/\text{O} = 0,10$; T/P ₄₀₀ =1; LiOTf	$1,93 \times 10^{-5}$	0,50	0,11	0,13
$\text{Li}^+/\text{O} = 0,14$; T/P ₂₀₀ =1; LiTFSI	$2,99 \times 10^{-5}$	0,49	0,04	0,08

El valor más alto de conductividad iónica a temperatura ambiente se obtuvo en la composición T/P₄₀₀ = 1 usando LiTFSI ($5,37 \times 10^{-5}$ S/cm). Como se ha deducido de los

análisis estructurales, las composiciones en las que se emplea la sal LiTFSI tienden a formar híbridos de clase II independiente de la cadena de PEG, lo cual promueve la conductividad iónica. De acuerdo a los trabajos de Sanchez y colaboradores [66], la elección de aniones con poco carácter nucleófilo con la carga negativa deslocalizada como el LiTFSI disminuye la recristalización de la sal y aumenta la conductividad. Además, la conductividad iónica aumenta con el aumento de la longitud de cadena, lo que significa que el movimiento de los iones en este tipo de sistema transcurre a través del movimiento segmentario de las cadenas vecinas de PEG. Los valores de conductividad que se obtienen en los híbridos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ son similares y del mismo orden de magnitud de otros materiales híbridos de naturaleza parecida que emplean sales de litio como LiClO_4 , LiOTf or LiTFSI [9, 10, 13, 34, 39, 62, 67]. En las cadenas $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ unidas covalentemente (híbrido de clase II) la movilidad segmentaria aumenta con la longitud de la cadena, mientras que sucede lo contrario en los híbridos de clase I (sin enlace covalente entre los precursores).

Se ha escogido la composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ con LiTFSI para estudiar el efecto de la concentración del litio sobre la conductividad iónica. A pesar de que esta composición presenta valores algo menores de conductividad respecto a los híbridos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{400}$, sin embargo, poseen mejores propiedades mecánicas en términos de manejabilidad y flexibilidad. En la Figura 5.4.19 se comparan las medidas de impedancia a varias temperaturas (20-110 °C) realizadas por el método a dos puntas de las membranas autosoportadas de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ ($\text{TEOS/PEG}_n=1$, con LiTFSI) variando el contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$).

Se puede observar que la conductividad iónica del material aumenta alrededor de cinco órdenes de magnitud respecto a la misma composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ sin litio. De acuerdo a los ajustes lineales de las rectas Arrhenius, la conductividad de las muestras con litio aumenta ligeramente hasta alcanzar su máximo en $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ y luego disminuye en la muestra con el máximo contenido de litio $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,14$. Este comportamiento se observa en sistemas similares y siendo característico de electrolitos poliméricos. El aumento de la conductividad está relacionado con el aumento de especies móviles presentes en la estructura en fase cuasi-líquida en la que los segmentos de PEG transportan la mayoría de los iones Li^+ [39, 68, 69]. La disminución que se detecta en la muestra con el máximo contenido de litio puede deberse a la disminución en el número de iones móviles como resultado de redes más entrecruzadas y debido a la

formación de complejos Li^+-TFSI y de agregados, lo cual parece estar de acuerdo con los resultados de ^7Li -MAS NMR y Raman [39, 68, 69].

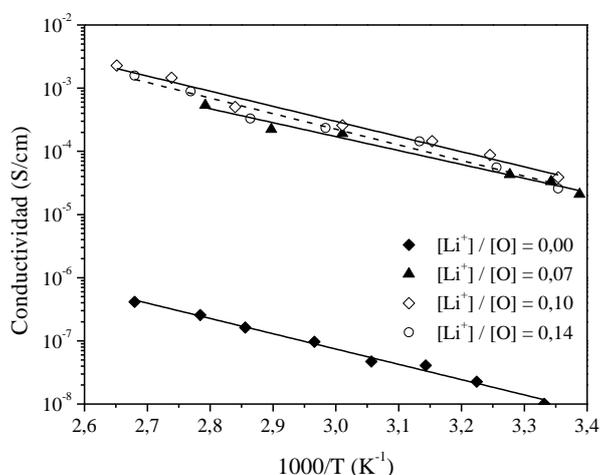


Figura 5.4.19. Conductividad iónica en función de la temperatura para a) composiciones $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ y distinta sal de litio y b) composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ variando el contenido de litio (LiTFSI).

Los electrolitos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ con LiTFSI, alcanzan un valor de conductividad iónica a temperatura ambiente de $4,22 \times 10^{-5}$ S/cm. Los híbridos con alto contenido de litio tienden a formar complejos del tipo Li^+-TFSI en lugar de interacciones de los cationes Li^+ con las cadenas de poliéter [4, 60, 69, 70]. Lo anterior confirma que el mecanismo de conducción iónica se basa en el movimiento segmentario de las cadenas poliméricas vecinales del material. Las interacciones Li^+ -poliéter son las responsables de la conductividad iónica de estos materiales. De esta manera los cationes se solvatan con una fracción de los oxígenos éter y pueden moverse mediante saltos a sitios vacantes [56, 64]. Los sistemas con un bajo grado de entrecruzamiento y buena disponibilidad de especies móviles, presentan mayores valores de conductividad.

4.3.5 Ventana electroquímica

La ventana electroquímica de estos materiales permite conocer la estabilidad electroquímica que éstos presentan cuando se encuentran en contacto con el electrodo. Una ventana electroquímica amplia garantiza el buen funcionamiento del material en baterías recargables con alta densidad energética.

En la Figura 5.4.20a se compara el segundo ciclo de voltametría cíclica llevado a cabo a una velocidad de barrido de $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ de los electrolitos sólidos híbridos

del sistema TP ($\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$) variando la longitud de cadena del PEG y la sal de litio. Del mismo modo, la Figura 5.4.20b compara el segundo ciclo de voltametría cíclica llevado a cabo a una velocidad de barrido de $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ de los electrolitos sólidos híbridos de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ ($\text{TEOS}/\text{PEG}_n = 1$, con LiTFSI) variando el contenido de litio ($[\text{Li}^+]/[\text{O}]$).

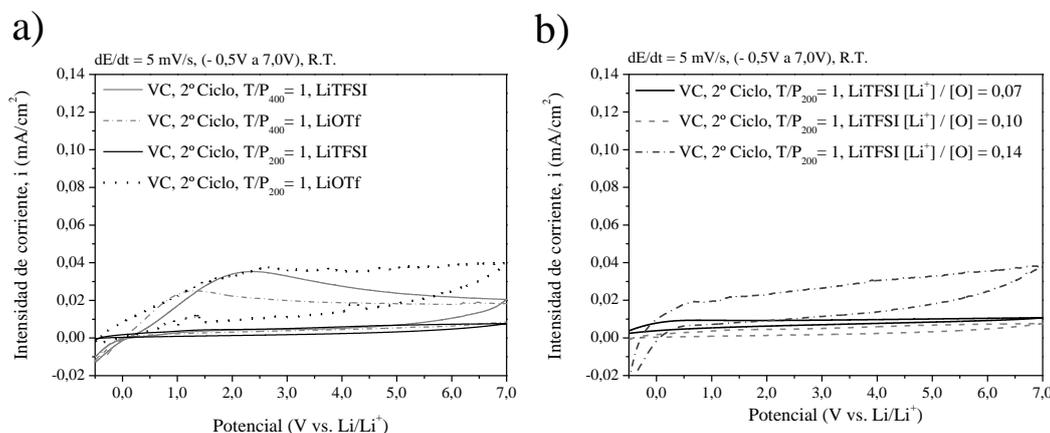


Figura 5.4.20. Curvas de voltametría cíclica (VC) de la celda A.Inox./ $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n / \text{Li}^0$ medida a temperatura ambiente con una velocidad de barrido de $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$. a) Composiciones $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ y distinta sal de litio. b) Composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}$ variando el contenido de litio (LiTFSI).

En todas las composiciones estudiadas se observa una corriente de fondo muy baja en el intervalo potencial estudiado. Adicionalmente, no se observan picos significativos en el voltamograma indicando que no ocurren procesos de descomposición ni reacciones secundarias en el intervalo de potencial estudiado. De lo anterior se puede concluir que los electrolitos $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ presentan buena estabilidad electroquímica frente al litio. Se observa una ventana de estabilidad electroquímica amplia que alcanza valores cercanos a 7,0 V frente a Li/Li^+ en todas las composiciones. Este valor es relativamente alto en comparación con los valores habituales publicados (4-5,5 V frente a Li/Li^+) para electrolitos poliméricos [71, 72]. Este resultado permite utilizar estos electrolitos con la mayoría de electrodos comerciales destacando los cátodos de elevado voltaje, pudiéndose implementar en baterías de ión litio [73, 74].

4.3.6 Número de transferencia iónica

El número de transferencia iónica permite conocer en parte los fenómenos relacionados con la asociación de los iones en el material y determinar la formación de la capa de pasivación (SEI) [65]. Para determinar los números de transferencia iónica se

usó el método de Evans y colaboradores [16]. Dicho método consiste en la combinación del método de polarización en *dc* y la medida de la impedancia en *ac* de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$t_{Li^+} = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s)} \quad [5.4.4.]$$

La corriente inicial (I_0) se calcula como sigue:

$$I_0 = \frac{\Delta V}{R'_0 + R_0} \quad [5.4.5.]$$

donde ΔV es el potencial eléctrico aplicado a través de la celda, I_0 e I_s son las corrientes *dc* inicial y final (estado estacionario) respectivamente, R_0 y R_s son las resistencias *dc* inicial y en estado estacionario correspondiente a las capas de pasivación generadas entre la superficie de la membrana y los electrodos (SEI) y R'_0 es la resistencia eléctrica del electrolito.

La Figura 5.4.21 muestra la medida del número de transferencia de una membrana de composición TP – 5 (TEOS/PEG₂₀₀ =1, con LiTFSI, [Li⁺]/[O] = 0,10) a temperatura ambiente. La gráfica insertada muestra las medidas de impedancia antes y después de la excitación del material a 300 mV.

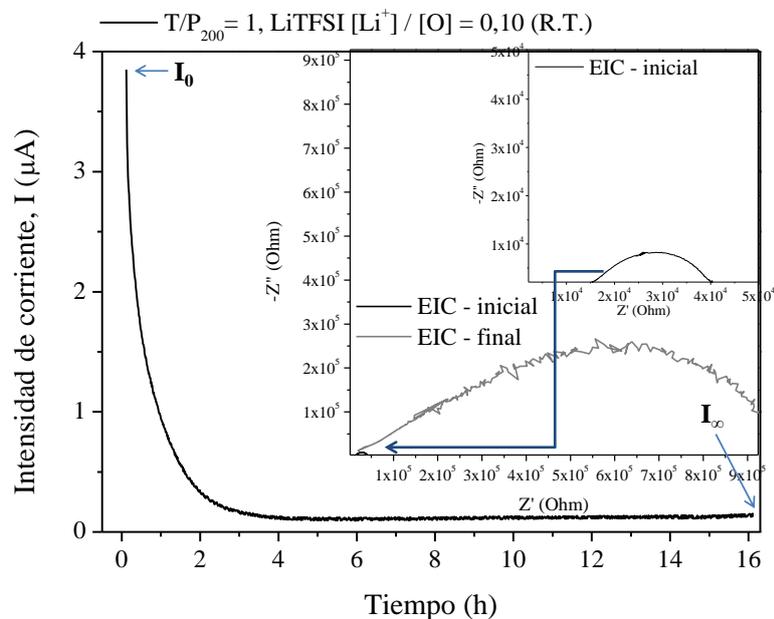


Figura 5.4.21. Cronoamperometría (*i vs. t*) de la celda $\text{Li}^0 / \text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ (TP – 5) / Li^0 medida a temperatura ambiente tras un voltaje de excitación de 300mV. En la imagen incrustada se muestra las medidas de EIC (medido a 10 mV rms) antes y después de la cronoamperometría.

Como puede observarse, las medidas de impedancia (ac) en electrodos no bloqueantes (Li^0) generan un semicírculo en la zona de bajas frecuencias y una zona de altas frecuencias sin ningún proceso aparente. El espacio sin respuesta eléctrica se puede relacionar con la conductividad del electrolito en masa. Debido a que el proceso de conducción usando electrodos de Li^0 es muy rápido, no se detecta ningún punto en la zona de altas frecuencias. La resistencia asociada a dicho proceso (resistencia eléctrica del electrolito, R'_0) se toma directamente como la impedancia (eje Z') en la zona previa al comienzo del segundo semicírculo. El segundo semicírculo en la zona de bajas frecuencias se relaciona con la resistencia interfacial electrodo/electrolito (R_0) generada por la formación de la capa de pasivación, SEI, de acuerdo con lo propuesto por el grupo de Watanabe [75]. Como puede apreciarse en la figura, el arco asociado a la resistencia interfacial crece tras la cronoamperometría (segundo estado estacionario), lo que indica que la capa de pasivación se va acumulando superficialmente y genera mayor resistencia al movimiento de los iones. Este aumento en el diámetro del semicírculo a bajas frecuencias se debe a la contribución de multicapas (SEI) en la estructura [76]. Los valores de número de transferencia (t_{Li^+}) calculados a temperatura ambiente y a 60 °C del sistema $\text{SiO}_2\text{-PEG}_n$ con distinta longitud de cadena, distinta sal de litio y distinto contenido de Li se presentan en la Tabla 5.4.4.

Los cálculos del número de transporte se ven afectados por los fenómenos relacionados con la asociación de los cationes litio en el híbrido y con la formación de la capa de pasivación por el contacto con el Li^0 [65]. Las composiciones PEG_{400} , $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0,10$ con cadenas largas de PEG presentan números de transporte a temperatura ambiente más altos que las composiciones con cadenas cortas de PEG, independiente de la sal de litio utilizada. En las muestras medidas con distinta longitud de cadena se puede apreciar que los valores más altos de número de transferencia se obtienen con la sal LiOTf . Ambos casos pueden explicarse por la presencia de una gran cantidad de grupos éter capaces de transportar iones Li^+ por medio del movimiento segmentario de las cadenas de PEG y al mismo tiempo el efecto de la rápida migración de los contraiones CF_3SO_3^- que se pueden asociar con distintos compuestos formando pares iónicos [13]. Los números de transferencia de las composiciones T/P₂₀₀ con LiTFSI medidas a temperatura ambiente, aumentan ligeramente de 0,01 a 0,04 con el contenido de litio, debido principalmente a la presencia de un mayor número de especies móviles. Las composiciones con alto contenido de Li, cadenas largas de PEG y

contraiones de pequeño tamaño (LiOTf) (T/P₂₀₀=1, LiOTf, [Li⁺]/[O] = 0,10) presentan el mayor valor de t_{Li^+} debido a la estabilización de los aniones dentro de una red híbrida con un alto grado de entrecruzamiento que garantiza el movimiento de los iones Li⁺ [69]. Los números de transporte t_{Li^+} aumentan con la temperatura, esto se debe a que los procesos de movilidad iónica se consideran procesos de difusión. Este comportamiento se evidencia en todas las muestras excepto en T/P₄₀₀=1 con LiTFSI y [Li⁺]/[O] = 0,10 que presenta un valor anómalo debido a la presencia tanto de pares iónicos Li⁺-TFSI⁻ como de una red más entrecruzada de cadenas de PEG, reduciendo la cantidad de los iones móviles y haciendo que los valores de t_{Li^+} a 60 °C sean más pequeños. Esta deducción está de acuerdo con los resultados de espectroscopía Raman, concretamente con la presencia de la banda a 770 cm⁻¹ que está relacionada con la formación de pares iónicos Li⁺-TFSI⁻. Estos materiales pueden ser adecuados para aplicaciones en las que es necesario un control térmico, por ejemplo, en baterías de vehículos eléctricos cuya temperatura de operación es cercana a los 60 °C [65]. Por lo tanto, la movilidad de los cationes de litio es uno de los factores decisivos para obtener altos valores de conductividad iónica en los electrolitos híbridos, según lo revelado por las mediciones del número de transporte.

El buen comportamiento electroquímico unido a sus buenas propiedades eléctricas, hacen que estos electrolitos sólidos híbridos se presenten como buenos candidatos para la generación futura de baterías de ión litio completamente sólidas.

4.4 Ensayos de carga/descarga y ciclabilidad de una batería en forma de lámina delgada (monocelda): Li₄Ti₅O₁₂ / SiO₂-PEG₂₀₀ / Li⁰

La figura 5.4.22 muestra cinco ciclos representativos de carga-descarga del total de los 1000 ciclos realizados, donde se representa el voltaje de la celda frente a la capacidad (mA h / g) en base al peso del cátodo. En primer lugar, la celda se descarga hasta 1,0 V, para a continuación, comenzar el proceso ininterrumpido de cargas y descargas entre 1,0 y 2,0 V.

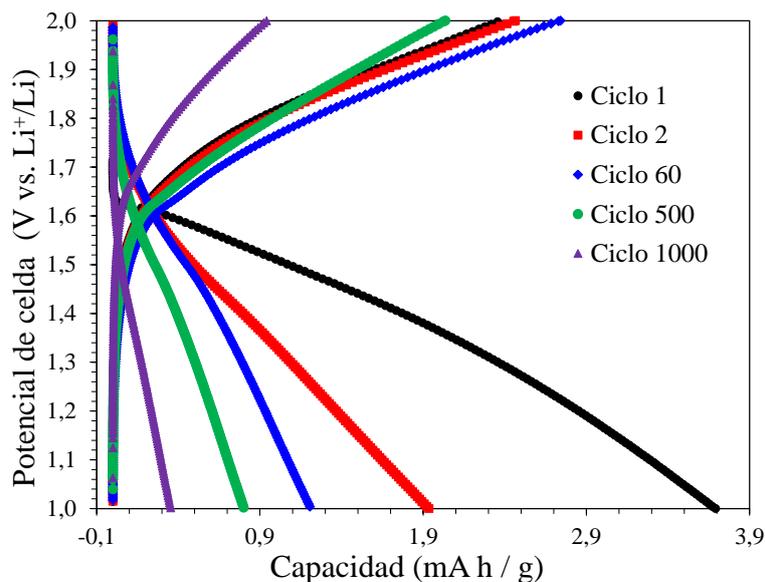


Figura 5.4.22. Perfiles de potencial frente a capacidad correspondientes a las curvas de carga-descarga de algunos ciclos selectos medidos a $1,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ de la microcelda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{SiO}_2\text{-PEG}_{200}/\text{Li}^0$ preparada en forma de lámina delgada.

En la figura se observa una pérdida de capacidad durante el primer ciclo de carga debido a que una parte de los iones de litio no han sido extraídos del cátodo durante la primera descarga. Este comportamiento está principalmente asociado al bajo voltaje de corte superior (2,0 V), pero también puede estar relacionado con el crecimiento de una capa superficial sobre el cátodo. Después del primer ciclo aparece un cambio en la tendencia y los valores de capacidad en las etapas de carga son mayores que en las de descarga. Esta situación está relacionada con la formación de la capa superficial que comienza a formarse durante el primer ciclo, la cual dificulta el movimiento de los iones de litio. Al ir aumentando el número de ciclos se observa una continua reducción de las capacidades de carga y descarga, como consecuencia de la degradación gradual de las intercaras de la microbatería de estado sólido.

Con el fin de analizar la evolución del comportamiento de la microcelda a lo largo de los 1000 ciclos de carga-descarga, se han representado (Figura 5.4.23) los valores de las capacidades de carga y descarga en función del número de ciclos. Como ya se ha indicado, se observa una continua reducción en los valores de capacitancia debido a la degradación del sistema. Estos ensayos de microcelda son preliminares, y con el único objetivo de dilucidar si el electrolito sólido desarrollado podría utilizarse en una microbatería. A raíz de los resultados, se puede indicar que a pesar de la degradación

gradual a lo largo de los ciclos, el electrolito sólido se ha comportado como tal sin mostrar ningún deterioro significativo. Es evidente que para una aplicación real será necesario, por un lado, evaluar cátodos y ánodos comerciales, y por otro, un trabajo intenso de optimización, especialmente en el tema de intercaras entre componentes.

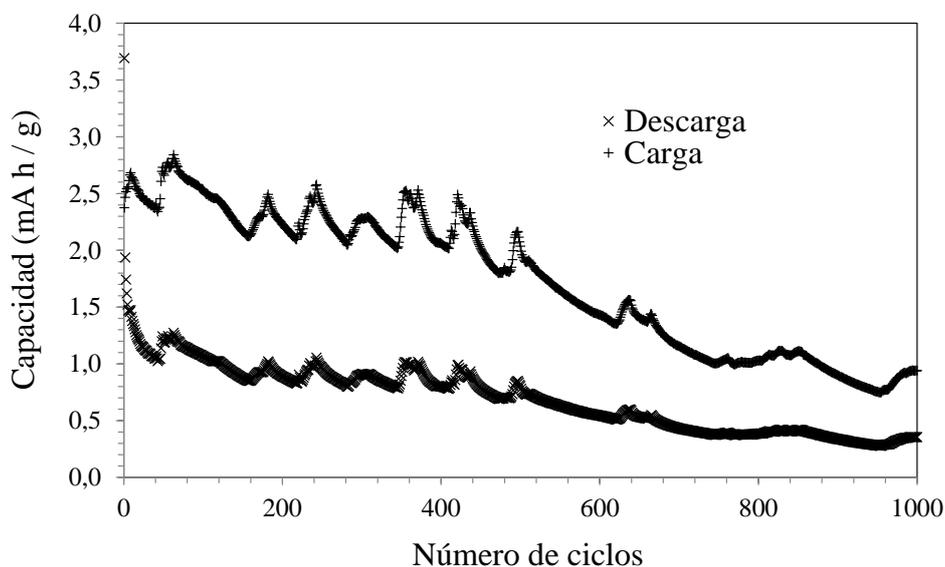


Figura 5.4.23. *Ciclado galvanostático medido a $1,0 \mu A cm^{-2}$ de la microcelda $Li_4Ti_5O_{12}/SiO_2-PEG_{200}/Li^0$ preparada en forma de lámina delgada.*

4.5 Conclusiones

Se ha preparado con éxito un nuevo tipo de electrolito sólido orgánico-inorgánico basado en el sistema TEOS-PEG_n con la sal de litio LiOTf o LiTFSI. Se han investigado los efectos de la concentración de litio sobre la conductividad iónica, la movilidad debida al movimiento segmentario de las cadenas de PEG, la estructura híbrida del material y las interacciones del ión litio en el híbrido.

Las espectroscopías FTIR y Raman, y los ensayos de RMN en estado sólido de ¹H, ¹³C y ⁷Li proporcionan, desde un punto de vista microscópico, una idea de las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos y también de la interacción del catión Li⁺ con las cadenas poliméricas.

De este estudio estructural se deduce que cadenas largas de PEG y /o bajos tamaños de contraniones (OTf) promocionan estructuras híbridas abiertas con enlaces covalentes

entre los componentes orgánico e inorgánicos donde el Li^+ interacciona con los oxígenos de las cadenas poliméricas del PEG.

Las medidas del ancho de banda del espectro de RMN del ^7Li revelan el cambio en la movilidad del ión litio en función de la sal utilizada y de la cantidad de litio presente en el electrolito. No obstante, no se observan cambios en el tipo de la estructura híbrida cuando aumenta la relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$, aunque la movilidad de Li se ve influenciada, aumentando cuando se mejoran las interacciones entre los oxígenos éter de las cadenas poliméricas del PEG y el ión litio.

Se han obtenido conductividades iónicas máximas de $5,4 \cdot 10^{-5}$ y $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ a temperatura ambiente y 60°C , respectivamente en los electrolitos sólidos híbridos de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{400}$ con LiTFSI y una relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0.10$, los cuales presentan una estructura híbrida de clase II con enlace covalente entre los componentes orgánico e inorgánico.

Los electrolitos sólidos híbridos desarrollados en este sistema presentan una amplia ventana electroquímica en el intervalo de 0-7 V frente a Li/Li^+ . Esta amplia ventana de estabilidad hace que estos electrolitos sean compatibles con un gran número de electrodos para baterías de ión litio.

Los ensayos de carga-descarga muestran que estos electrolitos sólidos híbridos son capaces de retener la capacidad hasta los 1000 ciclos, presentándose como candidatos prometedores para su aplicación como electrolitos híbridos en baterías de ión-litio, y particularmente para aquellos que funcionan a 60°C .

BIBLIOGRAFÍA

1. Wright, J.D. and N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. 2001: CRC Press.
2. Sanchez, C., F. Ribot, and B. Lebeau, *Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 35-44.
3. Gómez-Romero, P. and C. Sanchez, eds. *Functional Hybrid Materials*. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
4. Judeinstein, P., et al., *Investigation of Ion-Conducting Ormolytes: Structure-Property Relationships*. Chem. Mater., 1994. **6**: p. 127-134.
5. Liu, Y., J.Y. Lee, and L. Hong, *Morphology, Crystallinity, and Electrochemical Properties of In Situ Formed Poly(ethylene oxide)/TiO₂ Nanocomposite Polymer Electrolytes*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**: p. 2815-2822.
6. Quartarone, E. and P. Mustarelli, *Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives*. Chem. Soc. Rev., 2011. **40**: p. 2525-2540.
7. Stephan, A.M. and K.S. Nahm, *Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries*. Polymer, 2006. **47**: p. 5952-5964.
8. Nakayama, M., et al., *Factors affecting cyclic durability of all-solid-state lithium polymer batteries using poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(12): p. 1995-2002.
9. Dahmouche, K., et al., *New Li⁺ ion-conducting ormolytes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998. **54**: p. 1-8.
10. Popall, M., et al., *ORMOCERs as inorganic-organic electrolytes for new solid state lithium batteries and supercapacitors*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10, 11): p. 1155-1161.
11. Grandi, S., et al., *PWA Doped SiO₂ PEG hybrid Materials of Class II*. Materials Sciences and Applications, 2010. **1**: p. 285-291.
12. Aparicio, M., A. Jitianu, and L.C. Klein, eds. *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. 2012, Ed. Springer Science + Business Media: New York.
13. Gupta, R.K., H.Y. Jung, and C.M. Whang, *Transport properties of a new Li⁺ ion-conducting ormolyte: (SiO₂-PEG)-LiCF₃SO₃*. J. Mater. Chem., 2002. **12**: p. 3779-3782.
14. Nass, R., et al., *Modelling of ORMOCER coatings by processing*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **121**(1-3): p. 370-374.
15. Schmidt, H. and B. Seiferling, *Chemistry And Applications Of Inorganic-Organic Polymers (Organically Modified Silicates)*. MRS Online Proceedings Library, 1986. **73**: p. 739-750.
16. Evans, J., C.A. Vincent, and P.G. Bruce, *Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes*. Polymer, 1987. **28**(13): p. 2324-2328.
17. Bruce, P.G., M.T. Hardgrave, and C.A. Vincent, *Steady state current flow in solid binary electrolyte cells. Part 2. The effect of ion association*. J. Electroanal. Chem., 1989. **271**: p. 27-34.
18. Bruce, P.G., J. Evans, and C.A. Vincent, *Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes*. Solid State Ionics, 1988. **28-30**: p. 918-922.

19. Brinker, C.J., et al., *Sol-Gel Transition in Simple Silicates*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **48**: p. 47-64.
20. Ravaine, D., et al., *A New Family of Organically Modified Silicates Prepared from Gels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **82**: p. 210-219.
21. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990, San Diego, Estados Unidos: Academic Press Inc.
22. Stefanescu, M., M. Stoia, and O. Stefanescu, *Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2007. **41**: p. 71-78.
23. Oh, C., et al., *Facile synthesis of PEG-silica hybrid particles using one-step sol-gel reaction in aqueous solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2009. **349**: p. 145-150.
24. Hou, W.-H., et al., *The effect of different lithium salts on conductivity of comb-like polymer electrolyte with chelating functional group*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(6): p. 679-690.
25. Innocenzi, P., M.O. Abdirashid, and M. Guglielmi, *Structure and Properties of Sol-Gel Coatings from Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 1994. **3**: p. 47-55.
26. Vong, M.S.W., N. Bazin, and P.A. Sermon, *Chemical modification of silica gels*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997. **8**: p. 499-505.
27. Niznansky, D. and J.L. Rehspringer, *Infrared study of SiO₂ sol to gel evolution and gel aging*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **180**: p. 191-196.
28. Wood, D.I. and E.M. Rabinovich, *Heat evolution, light scattering, and infrared spectroscopy in the formation of silica gels from alkoxides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **107**: p. 199-211.
29. Schraml-Marth, M., et al., *Porous silica gels and TiO₂/SiO₂ mixed oxides prepared via the sol-gel process: characterization by spectroscopic techniques*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **143**: p. 93-111.
30. Innocenzi, P., *Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **316**: p. 309-319.
31. Bakker, A., et al., *Contact ion pair formation and ether oxygen coordination in the polymer electrolytes M[N(CF₃SO₂)₂]₂PEOn for M = Mg, Ca, Sr and Ba*. Polymer, 1995. **36**(23): p. 4371-4378.
32. Zelazowska, E. and E. Rysiakiewicz-Pasek, *Hybrid materials doped with lithium ions*. Optica Applicata, 2010. **XL**(2): p. 383-396.
33. Maroni, V.A. and S.J. Epperson, *An in situ infrared spectroscopic investigation of the pyrolysis of ethylene glycol encapsulated in silica sodalite*. Vibrational Spectroscopy, 2001. **27**: p. 43-51.
34. Ramesh, S., T.F. Yuen, and C.J. Shen, *Conductivity and FTIR studies on PEO-LiX [X: CF₃SO₃⁻, SO₄²⁻] polymer electrolytes*. Spectrochimica Acta Part A, 2008. **69**: p. 670-675.
35. de Zea Bermudez, V., et al., *Synthesis and characterization of novel urethane cross-linked ormolytes for solid-state lithium batteries*. Solid State Ionics, 1999. **116**: p. 197-209.
36. Jitchum, V., et al., *Synthesis of spirosilicates directly from silica and ethylene glycol/ethylene glycol derivatives*. Tetrahedron, 2001. **57**: p. 3997-4003.
37. Deepa, M., et al., *Ion-pairing effects and ion-solvent-polymer interactions in LiN(CF₃SO₂)₂-PC-PMMA electrolytes: a FTIR study*. Electrochimica Acta, 2004. **49**: p. 373-383.

38. Rey, I., et al., *Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1505-1510.
39. Nishio, K., et al., *Structural analysis and properties of organic-inorganic hybrid ionic conductor prepared by sol-gel process*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000. **19**: p. 187-191.
40. Mitra, S. and S. Sampath, *Sol-Gel derived, magnesium based ionically conducting composites*. *J. Mater. Chem.*, 2002. **12**: p. 2531-2537.
41. Fischer, D., et al., *Monitoring of the sol-gel synthesis of organic-inorganic hybrids by FTIR transmission, FTIR/ATR, NIR and Raman spectroscopy*. *Macromol. Symp.*, 2008. **265**: p. 134-143.
42. Ocaña, M., V. Fornés, and C.J. Serna, *The variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO₂*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989. **107**: p. 187-192.
43. Chintapalli, S. and R. Frech, *Kinetic effects in the ionic association of poly(ethylene oxide)-lithium triflate complexes*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1395-1400.
44. Huang, W. and R. Frech, *Dependence of ionic association on polymer chain length in poly(ethylene oxide)-lithium triflate complexes*. *Polymer*, 1994. **35**(2): p. 235-242.
45. Huang, W., et al., *Cation-polymer interaction and ionic association in diglyme-LiCF₃SO₃ and diglyme-propylene carbonate-LiCF₃SO₃ complexes*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**(13-14): p. 2147-2151.
46. Mulder, C.A.M. and A.A.J.M. Damen, *Raman analysis of the initial stages of the hydrolysis and polymerization of tetraethylorthosilicate*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987. **93**: p. 169-178.
47. Gnado, J., et al., *Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. **208**: p. 247-258.
48. Matos, M.C., L.M. Ilharco, and R.M. Almeida, *The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992. **147-148**: p. 232-237.
49. Marzantowicz, M., et al., *Phase segregation phenomena in poly(ethylene oxide):LiN(CF₃SO₂)₂ electrolyte studied by local Raman spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**: p. 5446-5452.
50. Panitz, J.-C. and A. Wokaun, *Characterization of sol-gel process using Raman spectroscopy Organically Modified Silica Gels prepared via the formic acid-alkoxide route*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997. **9**: p. 251-263.
51. Gnyba, M., et al. *Sol-gel materials investigation by means of raman spectroscopy*. in *XVII IMEKO World Congress Metrology in the 3rd Millennium*. 2003. Dubrovnik, Croatia.
52. Gnyba, M., et al., *Raman Investigation of sol-gel-derived hybrid polymers for optoelectronics*. *Optoelectronics Review*, 2002. **10**(2): p. 137-143.
53. Alía, J.M. and H.G.M. Edwards, *Ion solvation and ion association in lithium trifluoromethanesulfonate solutions in three aprotic solvents. An FT-Raman spectroscopic study*. *Vibrational Spectroscopy*, 2000. **24**: p. 185-200.
54. Jung, H.Y., et al., *Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005. **351**: p. 372-379.
55. Huang, W., R.A. Wheeler, and R. Frech, *Vibrational spectroscopic and ab initio molecular orbital studies of the normal and ¹³C-labelled*

- trifluoromethanesulfonate anion*. *Spectrochimica Acta Part A*, 1994. **50**(5): p. 985-996.
56. Liu, Y., J.Y. Lee, and L. Hong, *In Situ preparation of poly(ethylene oxide)-SiO₂ composite polymer electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2004. **129**: p. 303-311.
57. Zhang, S., J.Y. Lee, and L. Hong, *Li⁺ conducting 'fuzzy' poly(ethylene oxide)-SiO₂ polymer composite electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2004. **134**: p. 95-102.
58. Lesot, P., et al., *Structural-dynamical relationship in silica PEG hybrid gels*. *J. Mater. Chem.*, 1998. **8**(1): p. 147-151.
59. Abbrent, S. and S. Greenbaum, *Recent progress in NMR spectroscopy of polymer electrolytes for lithium batteries*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2013. **18**: p. 228-244.
60. Yamamoto, S., et al., *Preparation of polymer-silicate hybrid materials bearing silanol groups and the apatite formation on/in the hybrid materials*. *Polymer Bulletin*, 1998. **40**: p. 243-250.
61. Saikia, D., et al., *⁷Li NMR spectroscopy and ion conduction mechanism of composite gel polymer electrolyte: A comparative study with variation of salt and plasticizer with filler*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**: p. 1218-1227.
62. Saikia, D., et al., *A highly conductive organic-inorganic hybrid electrolyte based on co-condensation of di-ureasil and ethylene glycol-containing alkoxy silane*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**: p. 7156-7166.
63. Kao, H.-M., et al., *⁷Li NMR, ionic conductivity and self-diffusion coefficients of lithium ion and solvent of plasticized organic-inorganic hybrid electrolyte based on PPG-PEG-PPG diamine and alkoxy silanes*. *Electrochimica Acta*, 2006. **52**: p. 1015-1027.
64. Armand, M., *Polymer Solid Electrolytes - An overview*. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**: p. 745-754.
65. Borghini, M.C., M. Mastragostino, and A. Zanelli, *Reliability of lithium batteries with crosslinked polymer electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(15): p. 2369-2373.
66. Sanchez, J.Y., et al., *Polymer and salt selection for lithium polymer batteries*. *Journal of Power Sources*, 1997. **68**: p. 43-51.
67. Wu, H.-Y., et al., *Synthesis, dynamic properties and electrochemical stability of organic-inorganic hybrid polymer electrolytes with double core branched structures based on polyether, cyanuric chloride and alkoxy silane*. *Electrochimica Acta*, 2014. **138**: p. 30-40.
68. Vélez, J.F., et al., *Epoxy-Silica hybrid organic-inorganic electrolytes with a high Li-ion conductivity*. *Electrochimica Acta*, 2013. **110**: p. 200-207.
69. Saikia, D., et al., *New highly conductive organic-inorganic hybrid electrolytes based on star-branched silica based architectures*. *Polymer*, 2012. **53**: p. 6008-6020.
70. Wu, H.-Y., et al., *Synthesis, structure characterization and ionic conductivity of star-branched organiceinorganic hybrid electrolytes based on cyanuric chloride, diamine-capped poly(oxyalkylene) and alkoxy silane*. *Polymer*, 2010. **51**: p. 4351-4361.
71. Subramania, A., et al., *Preparation of a microporous gel polymer electrolyte with a novel preferential polymer dissolution process for Li-ion batteries*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **98**(5): p. 1891-1896.

72. Wu, C.-G., et al., *PVdF-HFP/metal oxide nanocomposites: The matrices for high-conducting, low-leakage porous polymer electrolytes*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 295-300.
73. Watanabe, M. and A. Nishimoto, *Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes*. Solid State Ionics, 1995. **79**(0): p. 306-312.
74. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chem. Mater., 2010. **22**(3): p. 587-603.
75. Watanabe, M., et al., *Evaluation of ionic mobility and transference number in a polymeric solid electrolyte by isothermal transient ionic current method*. J. Appl. Phys., 1985. **58**(2): p. 736-740.
76. Skaarup, S., et al., *Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1589-1592.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES

6.1 Ánodos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

- Se han preparado ánodos de composición $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ por el método sol-gel procesados en forma de lámina delgada mediante inmersión-extracción a velocidad controlada, utilizando acetato de litio e isopropóxido de titanio como precursores.
- Se han obtenido recubrimientos homogéneos y sin grietas, con espesores por debajo de $1\ \mu\text{m}$ utilizando la superposición de varias capas.
- Los análisis de difracción de rayos-X señalan la necesidad de utilizar un exceso de litio para obtener la fase deseada sin impurezas (rutilo, TiO_2).
- Los análisis de los perfiles de profundidad de los recubrimientos mediante XPS y ToF-SIMS indican una distribución homogénea de Si, O, Ti y Li, con un incremento de litio y disminución de titanio en la superficie a causa de fenómenos de difusión durante los tratamientos térmicos.
- La caracterización electroquímica de los recubrimientos muestra un par redox con picos anódico y catódico intensos localizados en potenciales entre 1,5 y 1,6 V (vs. Li^+/Li), característicos de la inserción/extracción de los iones litio en la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Las curvas de carga-descarga presentan una zona llana típica en torno a 1,55 V (vs. Li^+/Li) y una elevada capacidad volumétrica de descarga inicial (cercana al valor teórico, $610\ \text{mAh cm}^{-3}$).
- Los estudios superficiales de las muestras en estado original, cargada y descargada mediante RBS y XPS han demostrado que la inserción del litio es efectiva, exhibiendo la composición $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en los estados original y cargado, mientras que la muestra descargada tiene una composición cercana a $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Los análisis permiten reconocer además una capa superficial muy delgada compuesta por LiF y Li_2CO_3 .

6.2 Electrolitos sólidos híbridos

6.2.1 Sistema GPTMS-TEOS-AcLi

- Se ha podido constatar la formación de estructuras híbridas procesadas como membranas autoportadas y recubrimientos híbridos a partir de la combinación de un precursor híbrido glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS), un precursor inorgánico tetraetil ortosilicato (TEOS) y la incorporación de una fuente de litio acetato de litio (LiAc).
- Los estudios de estabilidad térmica en estos materiales (ATG/ATD) permiten demostrar que estos materiales son estables térmicamente hasta 250 °C sin una degradación aparente en la estructura híbrida desarrollada.
- El análisis estructural de los electrolitos permite clasificar el material como un híbrido de Clase II, en el cual existen enlaces covalentes entre el componente orgánico y el inorgánico. Adicionalmente, es posible concluir que los iones de litio se encuentran bien distribuidos en el interior de la red híbrida.
- La conductividad iónica de estos materiales es baja en comparación con los electrolitos líquidos comerciales, ya que su máximo está en torno a 10^{-6} (25 °C), la forma en que son procesados en forma de lámina delgada con espesores micrométricos proporciona una ventaja adicional sobre los electrolitos líquidos e incluso sobre los poliméricos puros. Esto es posible debido a que una estructura híbrida orgánico-inorgánica aporta una combinación de propiedades de cada componente, aumentando la estabilidad química, térmica y mecánica.
- Estos materiales presentan una ventana electroquímica amplia (~ 5V) que asegura la estabilidad frente al litio y hace posible su uso como componentes en baterías recargables de ión litio en estado sólido.

6.2.2 Sistema GPTMS-TMES/VINIL-EGDE/TPTE-LITFSI

- Se han preparado híbridos orgánico-inorgánicos a nivel molecular (Clase II) siguiendo dos estrategias de síntesis distintas. Los precursores utilizados han sido: sistema GVE: glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS), trivinil etoxisilano (VINIL) y etilenglicol diglicidil éter (EGDE), sistema GTE: GPTMS, trimetiletoxisilano, (TMES) y EGDE, sistema GTT: DPTMS, TMES y trimetilpropano triglicidil éter (TPTE). En todos los casos se utilizó como fuente de litio el litio bis(trifluorometano-sulfonil) imida (LiTFSI).

- La estrategia de síntesis de los sistemas GVE, GTE y GTT se optimizó en cuanto a tiempo y adición de los precursores. Los mejores resultados en cuanto a conductividad se obtuvieron en el sistema GTE. En este sistema se pudo comprobar que el contenido de precursor orgánico influye directamente en la conductividad iónica del material. Se demostró que el máximo contenido de precursor orgánico que se puede utilizar en el sistema es de 60 % mol, ya que valores superiores a éste generan electrolitos tipo gel. También se demostró que la máxima conductividad iónica se obtiene con un contenido de litio $[Li^+]/[O] \approx 0,10$ y que para contenidos molares superiores a 0,20 se evidencia un efecto plastificante de la sal de litio (LiTFSI) que hace que la estructura del sólido se reblandezca y se obtengan geles en lugar de sólidos.
- Se demostró una la influencia de las cadenas de poliéter en la conductividad iónica de los electrolitos, confirmando los resultados teóricos planteados. La presencia de grupos éter en la estructura facilita los mecanismos de conducción iónica. No obstante, una proporción excesiva de cadenas de poliéter, como en el caso del sistema GTT, puede generar estructuras altamente entrecruzadas que limitan el movimiento segmentario de las cadenas orgánicas perjudicando los procesos de movilidad iónica y por tanto su respuesta eléctrica (conductividad).
- Los valores de conductividad máximos a temperatura ambiente son del orden de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Estos valores de conductividad aumentan en torno a un orden de magnitud para las medidas llevadas a cabo en recubrimientos (4 puntas) como consecuencia de las diferencias en el método de preparación. Los números de transporte son cercanos a 0,1 y la ventana electroquímica presentó un intervalo de estabilidad comprendido entre 1,5-4,9 V (frente a Li/Li^+), lo que permite su implementación en baterías con alta densidad energética.

6.2.3 Sistema TEOS-PEG_n-LiTFSI/LiOTf

- Se han preparado electrolitos sólidos orgánico-inorgánicos basados en tetraetil ortosilicato (TEOS)- polietilenglicol (PEG) utilizando como fuente de litio LiOTf o LiTFSI, estudiándose el efecto de la concentración de litio sobre la conductividad iónica, la movilidad de los segmentos poliméricos y la estructura híbrida.
- Las espectroscopías FTIR y Raman y los ensayos de RMN en estado sólido de 1H , ^{12}C y 7Li proporcionan desde un punto de vista microscópico una idea de las interacciones entre los componentes orgánico e inorgánico, y también entre la

interacción del catión Li^+ con las cadenas poliméricas. Se deduce que cadenas largas de PEG y bajos tamaños de contraniones (OTf^-) promueven la formación de estructuras híbridas abiertas con enlaces covalentes entre los componentes orgánico e inorgánico donde el Li^+ interactúa con los oxígenos de las cadenas poliméricas del PEG.

- Las medidas del ancho de banda del espectro de RMN del ^7Li revelan la variación en la movilidad del ión litio en función de la sal utilizada y de la cantidad de litio presente en el electrolito. No se observan cambios en el tipo de la estructura híbrida cuando aumenta la relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}]$, pero la movilidad de Li sí que se ve influenciada ya que aumenta debido a la mayor facilidad de interacción entre los oxígenos éter de las cadenas poliméricas del PEG y el ión litio.
- Las conductividades iónicas máximas de $5.4 \cdot 10^{-5}$ y $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$, a temperatura ambiente y 60°C , respectivamente, fueron obtenidas para los electrolitos sólidos híbridos de composición $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{400}$ con LiTFSI y una relación $[\text{Li}^+]/[\text{O}] = 0.10$, que presentan una estructura híbrida de clase II con enlace covalente entre sus componentes orgánico e inorgánico.
- Los electrolitos sólidos híbridos desarrollados en este sistema presentan una amplia ventana electroquímica en el intervalo de 1-7 V (frente Li/Li^+).
- Los ensayos preliminares de carga-descarga utilizando $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y litio como electrodos, muestran que estos electrolitos sólidos híbridos son capaces de mantener cierta estabilidad tras 1000 ciclos, haciendo de ellos posibles candidatos para su aplicación como electrolitos híbridos en baterías de ión-litio, particularmente a 60°C .