



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial

## Síntesis y Caracterización de Electrolitos Poliméricos en fase gel compuestos de Líquidos Iónicos Y PvdF-HFP

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

Máster de Energías Renovables



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

**Autor:** Kaoutar Nahli Yahloul

**Director:** Antonio J. Fernández Romero

Cartagena Septiembre 2015



# Contenido

## I. INTRODUCCIÓN

<b>1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS BATERIAS</b> .....	4
1.1 Sobrevoltaje .....	5
1.2 Capacidad .....	6
1.3 Auto-descarga.....	8
1.4 La energía y potencia de una batería.....	8
1.5 Consideraciones importantes en la selección de una batería.....	9
<b>2. TIPOS DE BATERÍAS</b> .....	10
2.1 BATERÍAS PRIMARIAS .....	10
2.2 BATERÍAS DE RESERVA.....	16
2.3 BATERÍAS SEGUNDARIAS .....	19
2.3.1 Características generales de la batería de zinc /alcalina /dióxido de manganeso recargable .....	21
<b>3. ELECTROLITOS POLIMÉRICOS</b> .....	24
3.1 OXIDO DE POLIETILENO (PEO).....	28
3.2 POLIACRILONITRILO (PAN).....	30
3.3 POLIMETILMETACRILATO (PMMA).....	33
3.4 POLICLORURO DE POLIVINILO (PVC).....	34
3.5 FLUORURO DE POLIVINILIDENO (PVdF).....	36
3.6 COPOLÍMERO PVdF-HEXAFUOROPROPILENO (PVDF-HFP).....	37
<b>4. TIPOS DE DISOLVENTES</b> .....	39
4.1 N-metil-2-pyrrodione (NMP) .....	41
<b>5. SAL DE Zn</b> .....	44
<b>6. LÍQUIDOS IÓNICOS</b> .....	45
6.1 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS CON EL ANIÓN DE TRIFLATO.....	50
<b>8. BATERÍAS DE Zn</b> .....	52

## II. MATERIAL Y METODOLOGÍA

<b>1. MATERIAL</b> .....	55
1.1 Potenciostato, Bio Logic, modelo “VSP”.....	55
1.2 Balanza analítica, OHAUS, modelo “Pioneer PA-114C”.....	56
1.3 Bomba de vacío, modelo “XZ-1B”.....	57

1.4 Estufa, JP-Selecta, modelo “DIGIHEAT”.....	57
1.5 Agitador, JP-Selecta, modelo “AGIMATIC-N”.....	58
1.6 Criotermostato, Julabo, modelo “F-25”.....	58
1.7 Microscopio Electrónico Hitachi S-3500N.....	59
1.8 Equipo de difracción de rayos-X, BRUKER axs, modelo “D8-Advance”.....	60
1.9 Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), Mettler Toledo, modelo “DSC 822E”.....	61
1.10 Analizador termogravimétrico (TGA/DSC) Mettler Toledo “1 HT1” acoplado a un espectrómetro de masas cuadrípulo Balzers “ThermoStar QMS 300M3”.....	61
1.11 Espectrofotómetro de infrarrojos (FTIR), Thermo, modelo “Nicolet 5700”.....	62
2. METODOLOGÍA.....	63
2.1 Preparación de las membranas.....	63
2.2 Descripción de las membranas analizadas.....	64

### III.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Difracción de Rayos X (DRX).....	66
2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	68
3. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).....	77
4. Espectroscopía de Impedancia.....	80
5. Estudio de la conductividad en función de la temperatura.....	83
6. Cálculo de los números de transporte.....	86
7. Estudio de la estabilidad electroquímica y reversibilidad mediante voltametría cíclica.....	89
8. Detección de cationes $Zn^{2+}$ en el cátodo de Pt mediante EDX.....	95

### IV.CONCLUSIONES

### V.BIBLIOGRAFÍA

# I.INTRODUCCIÓN

## 1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS BATERIAS

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos de forma directa en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción (redox). En el caso de un sistema recargable, la batería se recarga por una inversión del proceso. Este tipo de reacción implica la transferencia de electrones desde un material a otro a través de un circuito eléctrico. Como la batería convierte electroquímicamente la energía química en energía eléctrica no está sujeta, al igual que los motores de combustión o térmicos, **a las limitaciones del ciclo de Carnot** dictado por la segunda ley de la termodinámica. Las baterías, por lo tanto, son capaces de tener mayores eficiencias de conversión de energía.

Si bien a menudo se utiliza el término “batería”, la unidad electroquímica básica es la “celda”. Una batería consta de una o más de estas celdas, conectadas en serie o en paralelo, o ambos, dependiendo de la tensión de salida deseada y de la capacidad.

Una celda es la unidad electroquímica básica que proporciona una fuente de energía eléctrica por transformación directa de energía química. La celda consiste en un conjunto de electrodos, separadores, electrolito, contenedor y terminales. Una batería consta de una o más celdas electroquímicas, conectadas eléctricamente en una disposición en paralelo o en serie con el fin de proporcionar los niveles de servicio requeridos de tensión y corriente e, incorporando, cuando corresponda, los monitores, los controles y otros componentes auxiliares (por ejemplo, fusibles o diodos).

La celda tiene tres componentes principales:

1. El ánodo: que cede electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica.
2. El cátodo: que acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica.
- 3.-El electrolito, conductor iónico: proporciona el medio para la transferencia de carga, como iones, dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido, tal como agua u otros disolventes, con sales disueltas, ácidos o álcalis para

dar lugar a la conductividad iónica. Algunas baterías utilizan electrolitos sólidos, que son conductores iónicos durante el funcionamiento de la célula. Además, se puede usar un electrolito polimérico en fase gel, que es el que usaremos en este trabajo **y que desarrollaremos en los capítulos posteriores.**

Los variados requisitos de energía de la batería y las diferentes condiciones ambientales y eléctricas en las que deben operar requieren el uso de diferentes tipos de baterías y diseños, cada uno con el rendimiento más idóneo en las condiciones operativas específicas. Aunque se han logrado muchos avances en la tecnología de las baterías en los últimos años, tanto a través de la mejora continua de un sistema electroquímico específico como el desarrollo y la introducción de nuevas fórmulas, todavía no hay una batería "ideal" que funciona de manera óptima en todas las condiciones de funcionamiento. De esta manera, muchos sistemas electroquímicos han sido y siguen siendo investigados para su uso como baterías. Sin embargo, un número relativamente pequeño han sido. Los sistemas menos convencionales se usan normalmente en aplicaciones militares e industriales que requieren las capacidades específicas ofrecidas por estas baterías especiales. La pila o batería electroquímica "ideal" es obviamente una que es barata, produce alta energía, puede manejar todos los niveles de potencia y puede operar en todo el rango de temperatura y condiciones ambientales, tiene larga vida útil, y es completamente segura. En la práctica, existen limitaciones de energía ya que los materiales se consumen durante la descarga de la batería, la temperatura y velocidad de descarga afectan el rendimiento y la vida útil es limitada debido a reacciones químicas y cambios físicos que se producen durante el almacenamiento.

Entre las características generales de una batería distinguimos **el sobrevoltaje, la capacidad, la autodescarga, la energía y la potencia.**

### **1.1 Sobrevoltaje**

Al pasar una corriente eléctrica por el circuito de una batería se producen pérdidas debido a lo que se llama sobrevoltaje. También se conoce como sobretensión o sobrepolarización.

Se define el sobrevoltaje de un proceso electroquímico como la diferencia entre el potencial del sistema cuando circula una corriente y el potencial del sistema cuando está

en equilibrio. Otra definición de sobrevoltaje sería que es una medida de la dificultad que se establece para que tenga lugar una reacción electroquímica.

Existen varios tipos de sobrevoltaje:

- De activación, la etapa lenta es la de transferencia de carga.
- De Concentración, cuando sobre un electrodo se produce una oxidación y la etapa de formación de iones es más rápida que la transferencia de estos iones hacia el seno de la disolución. Se produce una acumulación de cationes cerca del electrodo que afectará a la formación de nuevos iones y dará lugar a este tipo de sobrevoltaje. En el caso de la reducción, si la velocidad de depósito de cationes es mayor que la de difusión de cationes hasta las cercanías del electrodo, se producirá sobrevoltaje de concentración.
- De resistencia, se debe a la resistencia que encuentra el flujo de iones en el electrolito y el flujo de electrones a través de electrodos y del circuito externo.

### 1.2 Capacidad

La capacidad es la carga eléctrica total que puede suministrar una pila. Se expresa en A·h. La capacidad es proporcional a la cantidad de material activo del cátodo y del ánodo. El valor real vendrá controlado por el electrodo que tenga menos material útil. La capacidad teórica no se puede aprovechar en su totalidad por la polarización de los electrodos y debido a las reacciones que ocurren de forma simultánea a las reacciones electroquímicas que producen la corriente.

Hay varios factores que repercuten sobre la capacidad de una batería. Por ejemplo, con el aumento de la intensidad de corriente de descarga se consigue menor valor de la capacidad de la batería. A menor velocidad de descarga, mayor será la capacidad de A·h utilizable.

La velocidad de reacción redox influye en la intensidad de corriente: si la velocidad de reacción redox es muy lenta el potencial tiende a caer a cero.

Otro factor que afecta la capacidad de una batería es la tensión final de descarga o de corte. La tensión final de descarga o de corte es el valor de la tensión que indica la finalización de la descarga de manera que la capacidad obtenida sea útil para el tipo de

aplicación requerido. Por otro lado cuanto más alta es la temperatura mayor será la capacidad de la batería. Esta influencia es debida a la velocidad de difusión, ya que el aumento de temperatura disminuye la viscosidad y aumenta la conductividad del electrolito.

Por último, es importante el acondicionamiento previo como factor externo que influye en la capacidad de una batería, puesto que hay condiciones que influyen sobre el valor de la capacidad, como son los ciclos de carga-descarga. La mayoría de los sistemas incrementan su capacidad durante los primeros ciclos de carga y descarga, por lo que es necesario definir en qué ciclo se determina la capacidad.

Algunas baterías, como la de níquel- cadmio, sufren una pérdida irreversible de capacidad cuando se producen ciclos repetitivos de descargas poco profundas (se completa la descarga antes de que su capacidad total sea entregada) y recargas. Si una batería se somete a ciclos repetitivos pero parciales de carga y descarga, el voltaje y la capacidad entregada disminuyen gradualmente. Si después procedemos a descargar completamente la batería el voltaje de descarga disminuye si comparamos con el voltaje de descarga total inicial. Este fenómeno es conocido como efecto memoria ya que la batería parece recordar la menor capacidad de las descargas poco profundas. Operar a altas temperaturas acelera este tipo de pérdidas.

Esta caída del voltaje ocurre porque sólo una porción del material activo es cargado y descargado durante los ciclos parciales o poco profundos. El material activo que no ha sido utilizado durante el ciclo puede someterse, particularmente el cadmio, a cambios en sus características físicas y un aumento en la resistencia. Este efecto también ha sido atribuido a cambios estructurales en el electrodo de níquel. En cuanto a las baterías de **Ion Litio**, hasta ahora se pensaba que no sufrían este efecto. Sin embargo, recientemente un estudio de científicos del PSI, Paul Scherrer Institute, y de los laboratorios de Toyota en Japón, han descubierto un efecto de memoria en una batería de litio-ion.

Otro fenómeno similar al “efecto memoria” que afecta a estas baterías es la Pasivación, que se produce cuando se deja la batería mucho tiempo sin usar o se hacen pequeñas cargas. La carga y descarga completa soluciona este efecto.

Por último, los factores internos juegan un papel importante en la determinación de la capacidad. Nos encontramos con los factores de diseño y los de fabricación. Los factores de diseño incluyen la cantidad de material activo, el número de placas y la densidad del electrolito. Los factores de fabricación determinan la porosidad del electrodo y la adición de aditivos que mejoran el comportamiento.

### **1.3 Auto-descarga**

El diseño, el sistema electroquímico, la temperatura y el tiempo de almacenamiento son factores que afectan la auto-descarga o la retención de carga de la batería. El tipo de descarga tras el período de almacenamiento también influirá en la vida útil de la batería. Por lo general, la retención de la carga porcentual después del almacenamiento (comparando el rendimiento después y antes del almacenamiento) será menor cuanto más estrictas son las condiciones de descarga.

Ya que la auto-descarga es menor a temperaturas reducidas, la vida útil se extiende y, por ello, se recomienda su almacenamiento a temperaturas bajas. Algunos sistemas de baterías desarrollan películas protectoras o de pasivación superficiales en uno o ambos electrodos durante el almacenamiento. Estas películas pueden mejorar la vida útil de la batería sustancialmente. Sin embargo, cuando la batería se descarga después del almacenamiento, la tensión inicial puede ser baja debido a las características de impedancia de la película hasta que esta se rompe por la reacción electroquímica. Este fenómeno es conocido como "retardo de tensión". La magnitud de retardo del voltaje aumenta con el aumento del tiempo de almacenamiento y de la temperatura de almacenamiento. El retardo también aumenta con el aumento de la corriente de descarga y la disminución de la temperatura de descarga.

### **1.4 La energía y potencia de una batería**

Energía de una pila es la cantidad total que puede extraerse de una pila o batería. Depende del voltaje y de la corriente, los cuales varían a medida que se descarga la pila. La energía específica de la pila se obtiene refiriéndola al peso total de la pila y se expresa en kWh/kg. Todos los sistemas tienen una gran diferencia entre la energía obtenida teóricamente y lo que se obtiene en las baterías comerciales. El producto del potencial de celda y la corriente debe permanecer en un valor razonablemente alto durante la vida útil de una pila.

Además de diseñar un dispositivo con una alta energía específica, en ocasiones se ha de tener en cuenta la velocidad con que el dispositivo es capaz de liberar la energía. Por tanto, necesitaremos hablar de potencia de la pila, medida en W/kg.

### **1.5 Consideraciones importantes en la selección de una batería**

Un gran número de factores deben ser considerados en la selección de la mejor batería para una aplicación particular. Las características disponibles de una batería deben sopesarse frente a los requerimientos del equipo y seleccionar el que mejor responda a estas necesidades. Las consideraciones que son importantes e influyen en la selección de la batería son:

1. El tipo de batería: primaria, secundaria, o el sistema de reserva
2. EL sistema electroquímico: estudiar las ventajas y desventajas al comparar las características de la batería con las principales necesidades del equipo
3. Voltaje: tensión nominal o de funcionamiento, tensiones admisibles máximas y mínimas, regulación del voltaje, el perfil de la curva de descarga, el tiempo de puesta en marcha, el retraso de tensión.
4. Corriente de carga: corriente constante, resistencia constante o potencia constante; valor de la corriente de carga o perfil, carga de un solo valor o variable.
5. Ciclo de funcionamiento: continuo o intermitente
6. Temperatura: Rango de temperatura sobre la cual se requiere un funcionamiento
7. Vida útil: Duración de la operación que se requiere
8. Requisitos físicos: tamaño, forma, peso
9. Vida útil: sistema de batería activo; estado de carga durante el almacenamiento; tiempo de almacenamiento en función de la temperatura, la humedad y otras condiciones
10. Ciclo de carga-descarga (si es recargable): requisitos del ciclo; disponibilidad y características de la fuente de carga; eficiencia de carga

11. Condiciones ambientales: vibraciones, golpes, giro, aceleración, etc.; condiciones atmosféricas (presión, humedad, etc.)

12. Seguridad y Fiabilidad: la variabilidad admisible, las probabilidades de que no funcione; libertad de desgasificación o fuga; el uso de componentes potencialmente peligrosos o tóxicos; tipo de gases o líquidos efluentes, alta temperatura, etc.; operación bajo condiciones severas o potencialmente peligrosas; el medio ambiente.

13. Condiciones de funcionamiento inusuales o rigurosas: Almacenamiento a muy largo plazo o en temperaturas extremas; alta fiabilidad para aplicaciones especiales; activación rápida para las baterías de reserva, no hay retraso de tensión; embalaje especial para las baterías (recipientes a presión, etc.); requisitos inusuales mecánicos, por ejemplo, de alto impacto o aceleración, no magnético.

14. Mantenimiento y reaprovisionamiento: Facilidad de adquisición de la batería, distribución accesible; la facilidad de sustitución de la batería; instalaciones de carga disponibles

15. Costo: El costo inicial; operación o ciclo de vida económica; uso de costosos materiales críticos o exóticas

## **2. TIPOS DE BATERÍAS**

### **2.1 BATERÍAS PRIMARIAS**

La batería primaria es una fuente conveniente de energía para los dispositivos portátiles eléctricos y electrónicos, iluminación, equipos fotográficos, (Personal Digital Assistant) de PDA, equipos de comunicación, audífonos, relojes, juguetes, copias de seguridad de la memoria, y una amplia variedad de otras aplicaciones, proporcionando libertad de energía de la red. Las principales ventajas de la batería primaria son que es práctica, simple, y fácil de usar, requiere poco o ningún mantenimiento, y puede ser dimensionada para adaptarse a una aplicación específica. Otras ventajas generales son la buena vida útil, la energía y densidad de potencia razonable, la fiabilidad y coste aceptable. Las baterías primarias han existido por más de 100 años, pero hasta 1940, la batería de zinc-carbón fue la única con gran uso. Durante la Segunda Guerra Mundial y la posguerra, se hicieron avances significativos, no sólo con el sistema de zinc-carbono, sino con nuevas y superiores baterías. La capacidad se mejoró de menos de 50 Wh/kg

con las primeras baterías de zinc-carbono a más de 400 Wh/kg que se obtiene con baterías de litio. La vida útil de estas baterías se ha ampliado enormemente en las últimas décadas. La vida útil de las baterías de litio nuevas es tan alta como 10 años, con una capacidad de almacenamiento a temperaturas tan altas como 70°C. Por otra parte, el funcionamiento a baja temperatura se ha ampliado de 0 a -40°C y la densidad de potencia se ha mejorado considerablemente.

Algunos de los avances en el rendimiento de la batería principal se muestran gráficamente en la *Fig 1*.

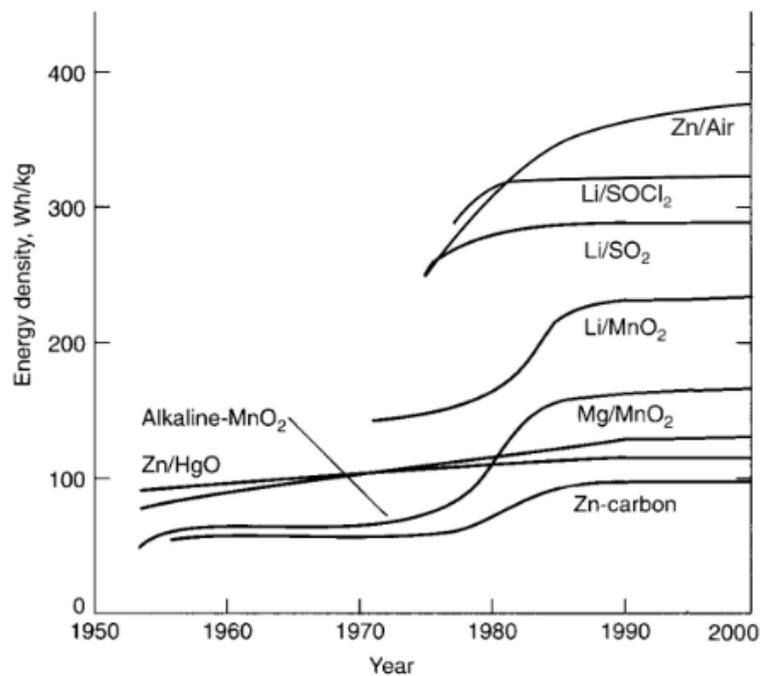


Figura 1. Avance en el desarrollo de las baterías primarias.

Muchos de los avances significativos se realizaron durante el período 1970-90 y fueron estimulados por el desarrollo simultáneo de la tecnología electrónica, las nuevas demandas de las fuentes de energía portátiles y el apoyo para programas del espacio, militar y de mejora del medio ambiente. Durante este período, la batería zinc/ dióxido de manganeso alcalina comenzó a reemplazar la batería zinc-carbón o Leclanché como la batería principal líder, capturando la mayor parte del mercado mundial. Las preocupaciones ambientales llevaron a la eliminación del mercurio en la mayoría de las baterías, esto condujo a la eliminación gradual de las baterías zinc/óxido de mercurio y cadmio/óxido de mercurio. Afortunadamente, las baterías de zinc/aire y litio fueron

desarrolladas y podían reemplazar con éxito estas baterías de mercurio en muchas aplicaciones. Un logro importante durante este período fue el desarrollo y la comercialización de una serie de baterías de litio, usando litio metálico como material activo del ánodo. La alta energía específica de estas baterías de litio, por lo menos el doble que el de la mayoría de las baterías primarias acuosas convencionales, y su vida útil superior, abrieron una amplia gama de aplicaciones, desde pequeñas baterías cilíndricas para cámaras hasta grandes baterías que fueron utilizadas para misiles.

En las últimas décadas se han logrado avances en características de rendimiento importantes, tales como la densidad de potencia, la vida útil y la seguridad. Ejemplos de estos desarrollos recientes son las baterías alcalinas de dióxido de manganeso y zinc de alta potencia para dispositivos electrónicos portátiles, la mejora de la batería de zinc/aire y la introducción de nuevas baterías de litio. Estas características mejoradas han abierto muchas nuevas oportunidades para el uso de baterías primarias. La mayor densidad de energía se ha traducido en una reducción sustancial en el tamaño y peso de la batería. La densidad de potencia superior ha hecho posible el uso de estas baterías en PDA, equipos de comunicación y vigilancia, y otras aplicaciones de alta potencia, que hasta ahora tenían que ser alimentados por baterías secundarias o energía de la red, que no cuentan con la comodidad y la libertad de mantenimiento y recarga al igual que las baterías primarias. La larga vida útil, que ahora es característica de muchas baterías primarias se ha traducido de manera similar en los nuevos usos electrónicos en el campo de la medicina, y otras aplicaciones a largo plazo, así como una mejora en la vida útil y la fiabilidad de los equipos con pilas.

El mercado de las baterías primarias en todo el mundo ha llegado a más de \$20 mil millones al año, con una tasa de crecimiento superior al 10% anual. La gran mayoría de estas baterías primarias son la cilíndrica familiar y las planas o de tipo botón con capacidades inferiores a 20 Ah. Un pequeño número de baterías de pilas más grandes, que varían en tamaño de hasta varios miles de amperios-hora, se utilizan en aplicaciones de señalización, para energía de reserva y en otras aplicaciones militares y especiales en los que la independencia de la red pública es obligatoria.

Aunque hay un gran número de combinaciones de ánodo-cátodo que se pueden utilizar como sistemas de batería primaria, sólo una parte relativamente pequeña han logrado el

éxito práctico. El zinc ha sido con diferencia el material del ánodo más popular para baterías, debido a su buena conducta electroquímica, la equivalencia electroquímica alta, compatibilidad con electrolitos acuosos, razonablemente buena vida útil, bajo costo y disponibilidad. El aluminio es atractivo debido a su alta equivalencia electroquímica, su potencial electroquímico y disponibilidad, pero debido a la pasivación y el rendimiento electroquímico generalmente limitado, no se ha desarrollado con éxito en un sistema de batería primaria. Ahora está siendo considerado en las baterías de aluminio/aire mecánicamente recargables en sistemas de baterías de reserva. El magnesio también tiene propiedades eléctricas atractivas y de bajo coste y se ha utilizado con éxito en una batería primaria activa, en particular para aplicaciones militares, debido a su alta densidad energética y buena vida útil. El interés comercial ha sido limitado. El magnesio también es popular como ánodo en las baterías de reserva. Ahora hay un creciente interés en el litio, que tiene la mayor densidad de energía gravimétrica y el potencial estándar de todos los metales.

Una comparación cualitativa de los distintos sistemas de batería primaria se da en la *Tabla. 1*. Esta lista ilustra las ventajas de rendimiento de las baterías de ánodo de litio. Sin embargo, las baterías convencionales primarias, debido a su bajo costo, la disponibilidad y el rendimiento en general aceptable en muchas aplicaciones de consumo, siguen manteniendo una cuota importante del mercado.

Tabla 1. Comparación entre las baterías primarias

System	Voltage	Specific energy (gravimetric)	Power density	Flat discharge profile	Low-temperature operation	High-temperature operation	Shelf life	Cost
Zinc/carbon	5	4	4	4	5	6	8	1
Zinc/alkaline/manganese dioxide	5	3	2	3	4	4	7	2
Magnesium/manganese dioxide	3	3	2	2	4	3	4	3
Zinc/mercuric oxide	5	3	2	2	5	3	5	5
Cadmium/mercuric oxide	6	5	2	2	3	2	3	6
Zinc/silver oxide	4	3	2	2	4	3	6	6
Zinc/air	5	2	3	2	5	5	—	3
Lithium/soluble cathode	1	1	1	1	1	2	2	6
Lithium/solid cathode	1	1	2	2	2	3	2	4
Lithium/solid electrolyte	2	1	5	2	6	1	1	7

\* 1 to 8—best to poorest.

Una comparación de las curvas de descarga de las baterías de pilas primarias principales se presenta en la *Fig.2*. Las baterías con ánodo de zinc generalmente tienen una tensión

de descarga de entre aproximadamente 1,5 y 0,9 V. Las baterías de litio por lo general tienen voltajes más altos, muchos del orden de 3 V, con un fin o tensión de corte de alrededor de 2,0 V. la pila de cadmio/óxido de mercurio opera en el nivel de tensión más baja de 0,9-0,6 V. Los perfiles de descarga de estas baterías también muestran características diferentes. Las baterías de zinc-carbono y zinc/alcalina/dióxido de manganeso presentan perfiles inclinados; el magnesio/dióxido de manganeso y las baterías de litio/dióxido de manganeso tienen también pendiente (aunque a velocidades inferiores de descarga de la batería de litio/dióxido de manganeso muestra un perfil más plano). La mayoría de los otros tipos de baterías tienen un perfil de descarga relativamente plano.

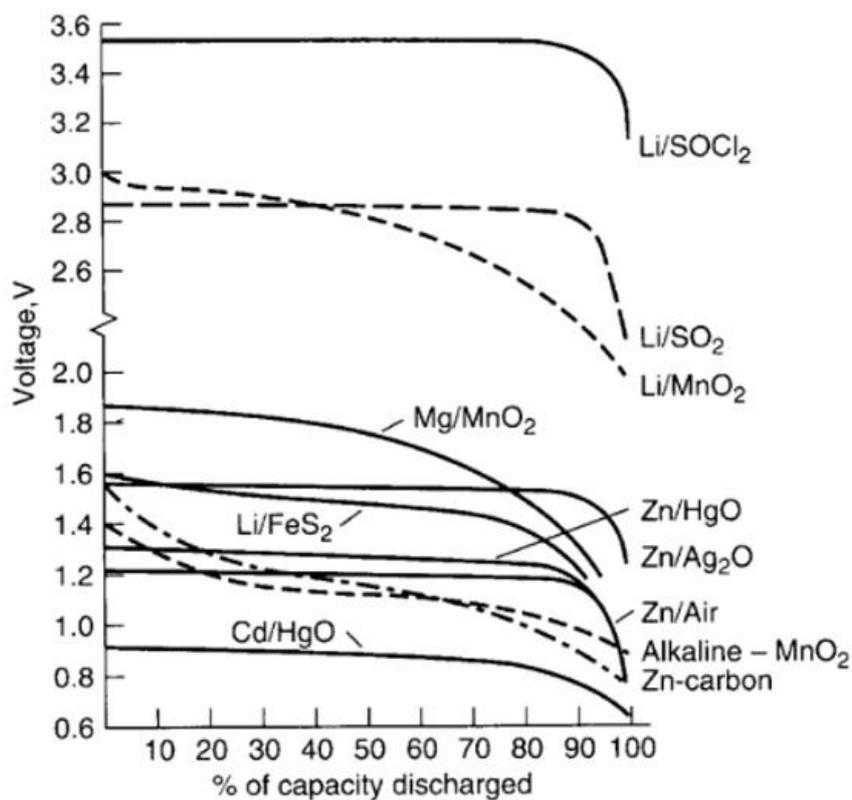


Figura 2. Perfiles de descarga de baterías primarias

La energía Específica y la potencia específica se muestra en la Fig.3 que presenta una comparación de la energía específica (también llamada densidad de energía gravimétrica) de los diferentes sistemas de batería primaria a distintas velocidades de descarga a 20°C. Esta figura muestra las horas de servicio de cada tipo de batería

(normalizado a 1 kg de peso de la batería) entregada en varios niveles de potencia (la corriente descarga x la tensión) a un voltaje final generalmente especificado para ese tipo de batería. La densidad de energía puede ser determinado por:

$$\text{Energía Específica} = \text{potencia específica} \times \text{horas de servicio}$$

La batería de zinc-carbono convencional tiene la densidad de energía más baja de las baterías primarias, con la excepción, a ratios de descarga bajos, de la pila de cadmio/óxido de mercurio debido a la baja tensión de este último par electroquímico. Las descargas intermitentes, proporcionan un período de recuperación en intervalos durante la descarga, mejoran la vida útil significativamente en comparación con una descarga continua, sobre todo a altas velocidades de descarga.

La capacidad de la mayoría de los sistemas de batería disminuye al aumentar la velocidad de descarga. Además, a medida que aumenta la velocidad de descarga, la pendiente disminuye más bruscamente.

El rendimiento de la batería de zinc-carbono cae bruscamente con el aumento de velocidad de descarga. La batería de zinc / alcalino / dióxido de manganeso, la batería de zinc / óxido de mercurio, la batería de zinc / óxido de plata, y la batería de magnesio / dióxido de manganeso, todas tienen aproximadamente la misma energía específica y rendimiento a 20 ° C. El sistema de zinc / aire tiene una energía específica más alta en las bajas velocidades de descarga, pero cae bruscamente a cargas moderadamente altas, lo que indica su baja potencia específica. Las baterías de litio se caracterizan por su alta energía específica, debido en parte a la tensión superior de la célula. La batería de litio / dióxido de azufre y algunas de las otras baterías de litio se distinguen por su capacidad para ofrecer esta capacidad más alta en las velocidades de descarga más altas.

La densidad de energía volumétrica es, a veces, un parámetro más útil que la energía específica gravimétrica, en particular para baterías pequeñas, donde el peso es insignificante. Las baterías más densas, tales como la pila de zinc / óxido de mercurio, mejoran su posición relativa cuando se comparan sobre una base volumétrica, como se muestra en la *Tabla.2*.

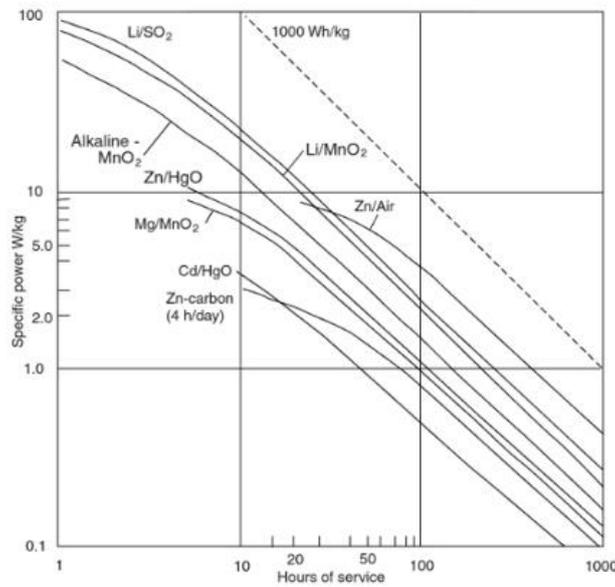


Figura 3. Comparación de la energía específica de los diferentes sistemas de batería primaria a distintas velocidades de descarga a 20°C.

Tabla 2. Densidad de energía volumétrica y energía específica de las baterías primarias

System	Voltage, V		Capacity†		Weight, g	Energy density‡	
	Nominal	Working	mAh	mWh		mWh/g	Wh/L
Zn/alk/MnO <sub>2</sub>	1.5	1.25	145	180	2.3	80	360
Zn/HgO	1.35	1.3	180–230	260	2.6	100	470
Zn/Ag <sub>2</sub> O	1.5	1.55	190	295	2.2	135	575
Zn/AgO	1.5	1.55	245	380	2.2	170	690
Zn/air	1.25	1.25	600	750	1.8	415	1450
Li/FeS <sub>2</sub>	1.5	1.4	160	220	1.7	130	400
Li/CuO	1.5	1.4	225	315	1.7	135	570
Li/MnO <sub>2</sub> §	3.0	2.85	160	450	3.3	155	395
Li/Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	3.0	3 to 2.7	130	370	1.7	215	670

\* 44 IEC, 1154; 11.6-mm diam.; 5.4-mm high; 0.55-cm<sup>3</sup> volume; these batteries may no longer be available in all chemical systems.

† At approximately C/500 rate, 20°C.

§ 1/3N size, equivalent to two 44-size batteries, 11.6-mm diam. by 10.8 mm high.

## 2.2 BATERÍAS DE RESERVA

Las baterías que utilizan componentes altamente activos para obtener la alta energía requerida, alta potencia, y/o rendimiento a baja temperatura son a menudo diseñadas como baterías de reserva, con el fin de resistir el deterioro durante el almacenamiento y eliminar la auto-descarga antes de su uso. Estas baterías se utilizan principalmente para ofrecer alta potencia durante períodos relativamente cortos de tiempo después de la

activación en aplicaciones tales como radiosondas, misiles, y otros sistemas militares. El diseño de baterías de reserva también se utiliza para las baterías necesarias para satisfacer requisitos de almacenamiento extremadamente largos o severos. En la estructura de baterías de reserva, uno de los componentes clave de la célula se separa del resto de la célula hasta la activación. En esta condición inerte, se evita la reacción química entre los componentes de la célula (auto-descarga), y la batería es capaz de realizar el almacenamiento a largo plazo. El electrolito es el componente que normalmente se aísla, aunque en algunas baterías activadas por agua el electrolito está contenido en la célula y sólo se añade agua. Las baterías de reserva pueden ser clasificadas por el tipo de medio de activación o mecanismo que está implicado en la activación:

- Baterías activadas por agua: Activación por agua dulce o de mar.
- Baterías activadas por el electrolito: Activación por el electrolito completo o con el electrolito disolvente. El electrolito soluto está contenido o es formado en la célula.
- Baterías activadas por gas: Activación mediante la introducción de un gas en la célula. El gas puede ser o bien el material de cátodo activo o parte del electrolito.
- Baterías activadas por calor: un electrolito de sal sólido se calienta hasta que es fundido y se convierte en conductor iónico, activando de este modo la célula. Estas son conocidas como baterías térmicas.

La activación de la batería de reserva se lleva a cabo mediante la adición del componente que falta justo antes del uso. En los diseños más simples, esto se hace manualmente mediante el vertido o la adición del electrolito en la célula o colocar la batería en el electrolito (como en el caso de las pilas activadas por agua de mar). En aplicaciones más sofisticadas el almacenamiento del electrolito y el mecanismo de activación están contenidos dentro de la estructura general de la batería, y el electrolito es adicionado automáticamente a los componentes electroquímicos activos. El disparador para la activación puede ser de impulso mecánico o eléctrico. La activación se puede completar muy rápidamente si se requiere, por lo general en menos de un segundo. La desventaja de la activación automática es la reducción sustancial de la

energía específica y / o densidad de energía de la batería debido al volumen y el peso del mecanismo de activación. Por tanto, no es una práctica general evaluar estas baterías en términos de energía específica o densidad de energía.

Las baterías activadas por gas son una clase de baterías de reserva que se activan por la introducción de un gas en el sistema de baterías. Hay dos tipos de baterías activadas por gas: aquellas en las que el gas sirve como el material activo catódico y aquellas en las que el gas sirve para formar el electrolito. En estos dispositivos, debido a que el gas es no conductor, éste puede ser distribuido a través de un conjunto de multicelda sin el peligro de un cortocircuito en la batería a través del sistema de distribución. Las baterías activadas por gas ya no están en producción debido a las características más ventajosas de otros sistemas.

Las baterías activadas por calor es otra clase de batería de reserva. Se emplea como electrolito una sal sólida y, por lo tanto, que no es conductora a las temperaturas normales de almacenamiento cuando la batería debe estar inactiva. La batería se activa por calentamiento a una temperatura suficientemente alta para fundir el electrolito, el cual se hace conductor iónico y permite el flujo de corriente. El mecanismo de la fuente de calor y de activación, que puede ser desencadenada por medios eléctricos o mecánicos, puede ser incorporado en la batería en una configuración compacta para dar una activación muy rápida. En la etapa inactiva la batería térmica se puede almacenar por períodos de 10 años o más.

Las baterías de reserva se han diseñado usando un número de diferentes sistemas electroquímicos para tomar ventaja de la larga vida útil alcanzada por este tipo de diseño de la batería desactivada. Relativamente pocos de ellos han alcanzado un gran uso debido a la menor capacidad de la batería de reserva (en comparación con una batería estándar del mismo sistema), vida útil más pobre después de la activación, mayor coste y vida útil aceptable en general de las baterías primarias activas para la mayoría de las aplicaciones. Para las aplicaciones especiales que llevaron a su desarrollo, sin embargo, la estructura de reserva ofrece las características ventajosas necesarias. La mayoría de estas aplicaciones son para sistemas de armas militares especiales. Las baterías de reserva se diseñan generalmente para aplicaciones específicas, cada diseño optimizado para satisfacer los requisitos de la aplicación.

### **2.3 BATERÍAS SEGUNDARIAS**

Las baterías secundarias o recargables son ampliamente utilizadas en muchas aplicaciones. Los más conocidos son el arranque, iluminación y encendido (SLI) en aplicaciones de automoción; de camiones de manipulación de materiales y equipos industriales; y de emergencia y de energía de reserva. Las baterías pequeñas secundarias también se están utilizando en un número creciente de dispositivos portátiles de energía, tales como herramientas, juguetes, iluminación y fotografía, la radio, y más significativamente, los dispositivos electrónicos (ordenadores, cámaras grabadoras, y teléfonos celulares). Más recientemente, las baterías secundarias han recibido un renovado interés como fuente de energía para los vehículos eléctricos híbridos y eléctricos. Se han iniciado programas de desarrollo importantes para mejorar el desempeño de los sistemas de baterías existentes y nuevos sistemas de desarrollo para satisfacer las estrictas especificaciones de estas nuevas aplicaciones.

Las baterías secundarias acuosas convencionales se caracterizan, además de su capacidad para ser recargadas, por una alta densidad de potencia y los perfiles de descarga planos. Sus densidades de energía y energías específicas, sin embargo, son generalmente más bajas, y su retención de carga es más pobre que la de los sistemas de baterías primarias. Las baterías recargables, tales como las tecnologías de iones de litio, sin embargo, tienen mayores densidades de energía y una mejor retención de la carga. La densidad de potencia puede verse afectada negativamente por el uso de disolventes apróticos en el electrolito, que tienen una conductividad inferior a la del electrolito acuoso. Esto ha sido compensado mediante el uso de electrodos de gran superficie.

Las baterías secundarias llevan existiendo más de 100 años. La batería de plomo-ácido fue desarrollada en 1859 por Plante. Todavía es la batería más utilizada, aunque con muchos cambios de diseño y mejoras. La batería alcalina de níquel-hierro se introdujo por Edison en 1908 como una fuente de energía para el primer automóvil eléctrico. Con el tiempo, entró en servicio en los vehículos industriales, vehículos de trabajo subterráneos, vagones de ferrocarril y aplicaciones estacionarias. Sus ventajas son la durabilidad y larga vida, pero perdieron gradualmente su participación en el mercado debido a su alto costo, los requisitos de mantenimiento y menor energía específica.

La batería de níquel-cadmio se ha fabricado desde 1909 y fue utilizada principalmente para aplicaciones industriales de servicio pesado. Los diseños de sinterizado de esta batería, que llevó a un aumento de capacidad de potencia y densidad de energía, abrieron el mercado a aplicaciones de comunicaciones y para el arranque de motores de avión durante la década de 1950. Más tarde, el desarrollo de la batería de níquel-cadmio sellada llevó a su uso generalizado en portátiles y otras aplicaciones. El dominio de esta tecnología en el mercado recargable portátil ha sido suplantado inicialmente por el hidruro de metal-níquel y más recientemente por baterías de iones de litio que proporcionan densidad de energía y energía específica más alta.

Al igual que con los sistemas de baterías primarias, se han hecho importantes mejoras de rendimiento con los sistemas más antiguos secundarios de baterías, y una serie de nuevos tipos, como la de plata-zinc, níquel-zinc, níquel-hidrógeno y baterías de iones de litio. Gran parte del trabajo de desarrollo de nuevos sistemas ha sido apoyado por la necesidad de baterías de alto rendimiento para aplicaciones de consumo portátiles de electrónica y vehículos eléctricos. La energía específica y la densidad energética de las baterías de níquel-cadmio recargables portátiles no han mejorado significativamente en la última década, y ahora está a 35 Wh/kg y 100 Wh/L, respectivamente. A través del uso de nuevas aleaciones de hidrógeno de almacenamiento, se ha mejorado el rendimiento de las baterías de níquel-hidruro de metal, consiguiendo valores de 75 Wh / kg y 240 Wh/L. Un aumento importante en el rendimiento de los sistemas de iones de litio se observó a finales de 1990 debido a la utilización de materiales de carbono en el electrodo negativo con capacidad específica mucho más alta. Estas baterías proporcionan ahora una energía específica de 150 Wh / kg y una densidad de energía de 400 Wh /L en los tamaños pequeños cilíndricos utilizados en aplicaciones electrónicas.

La batería de plomo-ácido es, con diferencia, la más popular, con la batería SLI con una cuota importante del mercado. Esta proporción está disminuyendo gradualmente, debido al aumento de las solicitudes de otros tipos de baterías. La cuota de mercado de los sistemas de baterías alcalinas es de aproximadamente el 25%. Una importante área de crecimiento han sido las aplicaciones no automotrices de consumo para las pequeñas baterías secundarias. Las baterías de iones de litio han surgido en la última década para

capturar una participación del 50% del mercado de las pequeñas baterías de consumo sellado.

Una comparación cualitativa de los diversos sistemas de batería secundaria se presenta en la *Tabla.3*. Las diferentes calificaciones otorgadas a los diferentes diseños del mismo sistema electroquímico son una indicación de los efectos del diseño en las características de funcionamiento de una batería.

### 2.3.1 Características generales de la batería de zinc /alcalina /dióxido de manganeso recargable

La batería de zinc/alcalina/dióxido de manganeso recargable proviene de la batería primaria de tales componentes. El zinc se utiliza como material activo negativo (el ánodo durante la descarga), el dióxido de manganeso para el material activo positivo (el cátodo durante la descarga), y una solución de hidróxido de potasio para el electrolito.

El diseño original de esta batería recargable siguió de cerca el diseño cilíndrico de dentro a fuera de la batería primaria alcalina y retuvo sus ventajas de vida útil larga, buena densidad de corriente y la seguridad. Esta batería se comercializó en los mediados de los años 1970, pero sólo brevemente, para linternas de 6 voltios y televisores portátiles. Sus ventajas son su bajo costo en comparación con otras baterías recargables. Los problemas que limitaban la comercialización de este diseño fue que las celdas perdían su capacidad de recargarse debido a la expansión del cátodo si la descarga continúa por debajo del nivel de tensión correspondiente a la descarga de un electrón del dióxido de manganeso ( $MnO_{1.5}$ ). Por lo tanto se necesita un control de tensión para limitar la descarga de 1.1 a 1,0 V por célula, dependiendo de la carga y la edad de la batería y la capacidad se redujo a causa de esta tensión final superior.

Las principales ventajas de baterías recargables de zinc /alcalino/ $MnO_2$  son:

- Bajo costo inicial (y el posible costo de operación más bajo que otras baterías recargables)
- Fabricado en un estado de carga completa
- buena retención de la capacidad (en comparación con otras baterías recargables)
- totalmente sellada y libre de mantenimiento
- no hay problema del "efecto memoria"

Tabla 3. Comparación entre las baterías secundarias

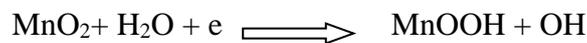
System	Energy density	Power density	Flat discharge profile	Low-temperature operation	Charge retention	Charge acceptance	Efficiency	Life	Mechanical properties	Cost
Lead-acid:										
Pasted	4	4	3	3	4	3	2	3	5	1
Tubular	4	5	4	3	3	3	2	2	3	2
Planté	5	5	4	3	3	3	2	2	4	2
Sealed	4	3	3	2	3	3	2	3	5	2
Lithium-metal	1	3	3	2	1	3	3	4	3	4
Lithium-ion	1	2	3	2	2	1	1	1	3	2
Nickel-cadmium:										
Pocket	5	3	2	1	2	1	4	2	1	3
Sintered	4	1	1	1	4	1	3	2	1	3
Sealed	4	1	2	1	4	2	3	3	2	2
Nickel-iron	5	5	4	5	5	2	5	1	1	3
Nickel-metal hydride	3	2	2	2	4	2	3	3	2	3
Nickel-zinc	2	3	2	3	4	3	3	4	3	3
Silver-zinc	1	1	4	3	1	3	2	5	2	4
Silver-cadmium	2	3	5	4	1	5	1	4	3	4
Nickel-hydrogen	2	3	3	4	5	3	5	2	3	5
Silver-hydrogen	2	3	4	4	5	3	5	2	3	5
Zinc-manganese dioxide	2	4	5	3	1	4	4	5	4	2

\*Rating: 1 to 5, best to poorest.

Las principales desventajas de las baterías recargables de zinc /alcalino/MnO<sub>2</sub> son:

- Capacidad útil sobre dos terceras partes de la batería primaria, pero más alto que la mayoría de las baterías recargables
- Ciclo de vida limitada
- La energía disponible disminuye rápidamente con los ciclos de carga-descarga y con la profundidad de descarga
- Superior resistencia interna que NiCd y NiMH

El mecanismo de descarga del dióxido de manganeso electrolítico, que es esencialmente MnO<sub>2</sub> se ha estudiado ampliamente. En general se supone que el primer paso de descarga de electrones procede en una reacción homogénea por el movimiento de protones y electrones en la red cristalina, lo que resulta en un valor decreciente gradualmente de x en MnO<sub>x</sub> desde x = 2 a x = 1.5. La reacción es una conversión de una estructura sólida (MnO<sub>2</sub>) en otra (MnOOH), con el manganeso en el estado trivalente.



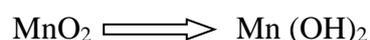
Especies de manganeso solubles comienzan a aparecer si se continúa la descarga, especialmente cuando se acerca al rango del voltaje menor del segundo electrón. Los iones de manganeso encuentran su camino al ánodo de zinc aumentando la reacción de corrosión y reduciendo la vida útil.

El número de ciclos de carga y de descarga que se pueden obtener dependen de la profundidad de descarga, lo que indica que se producen procesos irreversibles en los electrodos. La relación entre el número de ciclo y la profundidad de la descarga se encontró que era esencialmente logarítmica. Los estudios realizados indican que la eficiencia de recarga alcanza casi el 100% después de unos pocos ciclos. Las pérdidas iniciales están probablemente relacionados con "problemas de formación" ya que el dióxido de manganeso es un no conductor y se forma una interfaz con la estructura de grafito.

Una capacidad 2Ah de zinc se suele obtener en una batería de tamaño AA para mantener una capacidad de descarga alta del primer ciclo. Esto todavía puede impedir que el MnO<sub>2</sub> se descargue más allá de la capacidad de un electrón. En este caso especial el ánodo de zinc no es limitante debido a que sólo una capacidad de 1,0 Ah predeterminada se elimina en cada ciclo hasta que se alcanza la tensión de corte de 0,9 V.

La carga de la batería zinc/alcalino/dióxido de manganeso debe ser controlado para limitar la tensión de carga de 1,65 a 1,68 V. La carga a voltajes más altos produce un manganato hexa-valente y oxígeno gaseoso. EL manganato soluble se descompone en MnO<sub>2</sub> tetra-valente y una especie de manganeso divalentes no recargable que se traduce en una pérdida de la capacidad de ciclo. El gas de oxígeno reacciona con zinc para producir ZnO.

El uso de catalizadores especiales está siendo investigado para suprimir la formación de manganato y superar la pobre reversibilidad con la descarga de MnO<sub>2</sub>. Un enfoque es el de reemplazar el dióxido de manganeso electrolítico (EMD) con una forma de bismuto dopado de dióxido de manganeso (BMD). Este cátodo modificado permite una profunda descarga reversible de dos electrones:



El bismuto se incorpora como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a aproximadamente el 10% en peso del  $\text{MnO}_2$ . El cátodo de BMD formulado con gran área superficial hace que el carbono resistente a la oxidación pueda dar varios cientos de ciclos de carga-descarga con una profundidad de descarga equivalente a más del 80% de la capacidad teórica de dos electrones del  $\text{MnO}_2$ . El bismuto parece actuar como un catalizador redox, que extiende el régimen de descarga heterogénea, así como el bloqueo de la formación de los compuestos de manganeso no recargables. Esto produce un perfil de tensión de descarga marcadamente más plano en relación con EMD y, además, una mayor capacidad.

### 3. ELECTROLITOS POLIMÉRICOS

El electrolito -el conductor iónico- es el que proporciona el medio para la transferencia de la carga, en forma de iones, dentro de la célula entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido, tal como agua u otros disolventes, con sales disueltas, ácidos o álcalis para producir la conductividad iónica. Algunas baterías utilizan electrolitos sólidos, que son conductores iónicos en la temperatura de funcionamiento de la célula.

Por otro lado, el separador consiste en un elemento permeable a los iones que se ubica entre el ánodo y el cátodo impidiendo el contacto directo entre ellos y permitiendo el paso de iones, de forma que el flujo de éstos quede aislado del de electrones, que debe discurrir por un circuito externo para permitir su aprovechamiento energético.

El electrolito debe tener buena conductividad iónica pero no puede ser electrónicamente conductor, ya que esto podría causar cortocircuitos internos. Otras características importantes son la no reactividad con los materiales de los electrodos, poco cambio en las propiedades con el cambio en la temperatura, la seguridad en el manejo, y el bajo costo.

En las últimas dos décadas, los electrolitos poliméricos han despertado un enorme interés en todo el mundo debido a su utilidad como excelentes sustitutos de los electrolitos líquidos o como separadores en una gran diversidad de dispositivos electroquímicos, entre los que se incluyen baterías, supercondensadores, dispositivos electro-crómicos, celdas de combustible o células solares híbridas.

El uso de los electrolitos poliméricos sólidos o en fase gel está motivado por una serie de ventajas con respecto a los electrolitos líquidos, como son:

1. El aumento de la seguridad de los dispositivos, ya que no contienen disolventes orgánicos inflamables, además que se evitan fugas indeseables.
2. Incremento de la flexibilidad y su facilidad de procesamiento.
3. Disminución de la formación de dendritas con el ciclado.
4. Permite prescindir de separadores.
5. Disminución del grosor de la celda.

Los electrolitos poliméricos son materiales amorfos compuestos básicamente por un polímero, como el PEO, y una sal, lo que les da una estructura sólida o tipo gel con propiedades conductoras de iones. En la *Tabla.4* se recogen algunos de los polímeros que se han usado con mayor frecuencia para la fabricación de estos electrolitos, sobre todo para su aplicación en baterías de ión-Li<sup>+</sup>[3].

*Tabla 4. Electrolitos Poliméricos más frecuentemente utilizados. [3]*

Some selected polymer hosts and their corresponding chemical formulae

Polymer host	Repeat unit	Glass-transition temperature, $T_g$ (°C)	Melting point, $T_m$ (°C)
Poly(ethylene oxide)	$-(CH_2CH_2O)_n-$	-64	65
Poly(propylene oxide)	$-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$	-60	- <sup>a</sup>
Poly[bis(methoxy ethoxyethoxide)-phosphazene]	$-[N=P(O(CH_2CH_2O)_2CH_3)_2]_n-$	-83	- <sup>a</sup>
Poly(dimethylsiloxane)	$-[SiO(CH_3)_2]_n-$	-127	-40
Poly(acrylonitrile)	$-(CH_2CH(CN))_n-$	125	317
Poly(methyl methacrylate)	$-(CH_2C(CH_3)(COOCH_3))_n-$	105	- <sup>a</sup>
Poly(vinyl chloride)	$-(CH_2CHCl)_n-$	82	- <sup>a</sup>
Poly(vinylidene fluoride)	$-(CH_2CF_2)_n-$	-40	171

<sup>a</sup>Amorphous polymer.

Entre las características generales que debe cumplir un electrolito polimérico se encuentran:

1. Ha de ser un buen conductor iónico, a la vez que un aislante electrónico, de manera que se facilite el transporte iónico, pero se minimice la auto-descarga. Los electrolitos poliméricos tienen que tener una conductividad aproximada o superior a  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ .
2. El número de transferencia tiene que aproximarse a la unidad. Muchos sistemas de electrolitos existentes, ya sean líquidos o poliméricos, tienen números de transporte de menos de 0.5, es decir, no más de la mitad de la carga iónica se

transporta a través del movimiento de los iones de litio. En otras palabras, aniones y pares iónicos son también importantes vehículos para el transporte de carga. Un número de transporte de gran tamaño puede reducir la concentración de polarización del electrolito durante los pasos de carga-descarga. y por tanto producen mayor densidad de potencia.

3. Ha de tener una ventana de potencial amplia, en la que el electrolito sea estable y no se produzca su degradación.
4. Debe ser inerte al contacto con otros componentes del dispositivo, tales como electrodos, separadores y materiales usados en el empaquetamiento.
5. Debe tener una buena estabilidad eléctrica, mecánica y térmica. Dado que la membrana del electrolito se interpone entre el cátodo y el ánodo. Su estabilidad química debe ser tal que no haya reacciones químicas no deseadas cuando los electrodos están en contacto directo uno con el otro. Además, con el fin de tener una temperatura adecuada de operación, los electrolitos polímeros deben tener una buena estabilidad térmica.
6. Debe ser respetuoso con el medio ambiente.

Dentro de los electrolitos poliméricos usados en diferentes dispositivos electroquímicos se encuentran principalmente:

- Electrolitos poliméricos sólidos (SPEs), basados en polímeros que funcionan como disolventes, capaces de disolver la sal iónica, y que producen una matriz polimérica que permite su procesabilidad.
- Electrolitos poliméricos en fase Gel (GPEs), en los que se necesita de un disolvente que sea capaz de disolver a la sal y al polímero y posteriormente se volatilice con facilidad.
- Electrolitos compuestos que incorporan materiales de carga electroquímicamente inertes en las matrices poliméricas.

El primer ejemplo de electrolito de polímero "sólido seco" son los sistemas basados en PEO, que mostraron muy baja conductividad a temperatura ambiente del orden de  $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . Dado que este sistema no posee ningún líquido orgánico, el polímero se utiliza como disolvente sólido. Sin embargo, el rendimiento de los ciclos de este electrolito de polímero sólido seco con electrodos de metal de litio no fue satisfactorio y alcanzaba

niveles tan bajos de 200 a 300 ciclos. El bajo rendimiento de las células se atribuyó a la mala conductividad iónica de los electrolitos.

Los electrolitos de gel por lo general se obtienen mediante la incorporación de grandes cantidades de líquido plastificante y, o disolvente. Generalmente, un gel polimérico se define como un sistema que consta de una red polimérica con un disolvente añadido.

Actualmente, se considera que los GPEs tienen muchas ventajas sobre los SPEs, debido a que mantienen muchas de las propiedades inherentes de los electrolitos líquidos, como son su alta estabilidad electroquímica hacia los electrodos, valores muy superiores de conductividad iónica y alta tolerancia frente a situaciones extremas desde el punto de vista tanto mecánico como eléctrico. Los electrolitos poliméricos de gel también se caracterizan por unas propiedades mecánicas pobres en comparación con los sistemas sólidos puros.

Los electrolitos tipo gel no son ni líquidos ni sólidos, es decir, poseen propiedades cohesivas de los sólidos y propiedades difusivas de los líquidos. Esta característica única hace el gel tenga varias aplicaciones importantes, incluyendo la de electrolitos poliméricos.

El electrolito compuesto por el contrario, es un subconjunto de los electrolitos de polímero con la peculiaridad de incorporar materiales de carga electroquímicamente inertes en las matrices poliméricas. En general, se incorpora a las matrices poliméricas un alto número de partículas de  $ZrO_2$ ,  $TiO_3$ ,  $Al_2O_3$  o sílice. Reciben el nombre de "electrolitos compuestos poliméricos" o "electrolitos cerámicos compuestos". Las ventajas de la incorporación de estos materiales son la mejora en la conductividad iónica a bajas temperaturas y la estabilidad en la interfaz con electrodos.

Estos tipos de electrolitos han sido sintetizados mayoritariamente para su uso en baterías de ión- $Li^+$ , éstas se componen de un electrolito polimérico que conduce los iones  $Li$ . Durante la descarga electroquímica de este tipo de baterías, en el ánodo se crean cationes  $Li^+$ , los cuales migran a través del electrolito polimérico (por ejemplo PEO- $LiX$ ) y posteriormente se insertan dentro del compuesto de intercalación usado como cátodo. En este tipo de baterías se ha de hacer notar que el electrolito polimérico

se comporta a la vez como electrolito y separador de los dos electrodos que componen la batería.

### 3.1 OXIDO DE POLIETILENO (PEO)

El óxido de polietileno es un homo-polímero no iónico de óxido de etileno, representado por la fórmula:



El polímero óxido de polietileno (PEO) ha sido ampliamente investigado por poseer propiedades semi-cristalinas y por su gran capacidad para disolver sales orgánicas e inorgánicas; en especial, sales de litio, las cuales generalmente forman un complejo con el polímero por la coordinación de los cationes con los oxígenos de la cadena polimérica.

Los electrolitos poliméricos han sido extensamente estudiados a partir del descubrimiento de Wright en 1973 de la conductividad iónica de los compuestos PEO con sales metálicas alcalinas y el reconocimiento por Armando de su potencial uso en baterías en 1978.

Este electrolito combina las ventajas de estado sólido con la facilidad de comportarse como una delgada lámina pero tiene una conductividad iónica muy baja a temperatura ambiente debido al alto grado de cristalinidad y a la baja solubilidad de la sal en la zona amorfa.

Para mejorar la conductividad iónica a temperatura ambiente se examinaron varios aditivos y se descubrió que al usar PEO de bajo peso molecular aumenta la solubilidad de las sales complejas. Al mismo tiempo, se consigue bajar la temperatura de fusión y de transición vítrea del polímero.

Se observa que la conductividad iónica aumenta con el contenido de PEG como plastificante. Este aumento se atribuye a la reducción de la cristalinidad y el aumento del volumen libre del sistema. Por el contrario se han observado propiedades interfaciales desfavorables por los grupos terminales de hidroxilo.

El coeficiente de difusión del catión y anión para la fase amorfa de los complejos  $(\text{PEO})_8\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$  se midieron utilizando gradiente de campo de pulso NMR. La

determinación ambigua de los números de transporte del catión ( $t^+$ ) y del anión ( $t^-$ ) para el electrolito amorfo mostró que ambos tipos de iones son móviles en la fase amorfa.

La estabilidad electroquímica y los estudios de conductividad iónica fueron investigados para electrolitos de polímeros sólidos de PEO de alto peso molecular para dispositivos electroquímicos. Estos electrolitos, sin embargo, ofrecen buenas propiedades mecánicas y movilidad alta de iones de litio cuando fueron utilizados con complejos de  $\text{LiClO}_4$  y  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . También fue explorada la posibilidad de utilizar el ftalato de dibutilo (DBP) como plastificante en complejos de PEO- $\text{LiAsF}_6$ . La energía de activación del sistema se redujo considerablemente tras la adición de 0,09 mol de DBP en el sistema.

La conductividad térmica de PEO fue medida para varias sales complejas de litio. La conductividad térmica de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  fue la más estable independientemente de la concentración de sal. Sin embargo, se encontró que la conductividad térmica disminuye con el aumento de la estructura amorfa.

La estabilidad térmica de PEO-  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  combinado con plastificantes de carbonato de etileno y carbonato de propileno se analizó en el aire, así como en atmósfera de argón y los resultados revelaron que los electrolitos basados en PEO pierden su peso rápidamente en el aire, pero más gradualmente en el argón. Estos resultados indicaron que el oxígeno del aire reduce la temperatura de descomposición del PEO y acelera su velocidad de descomposición.

Una serie de electrolitos de polímeros plastificados fueron sintetizados con (PEO), utilizando  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{LiTFSI})$  como la sal y tetraetileno glicol dimetil eter(tetraglima) y EC + PC como plastificantes . La preparación y caracterización de los electrolitos de polímero fueron investigadas en función de la temperatura y de diversas concentraciones de LiTFSI.

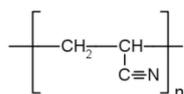
Otros estudios informan de que con PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  se consiguen mejorar las propiedades interfaciales al eliminar los grupos terminales hidroxilo pero el sistema resultante tiene una conductividad sobre una orden de magnitud inferior.

Recientemente se ha explorado la posibilidad de uso de una batería de bajo coste de ión-litio formada por  $\text{LiFePO}_4$ / electrolito de gel de PEO/grafito natural. Este sistema tiene una excelente capacidad de retención y se ha descubierto que es más adecuado para los vehículos eléctricos.

El polipropileno (PPO) fue investigado por algunos científicos en 1980 pero desafortunadamente la conductividad iónica del electrolito basado en PPO es considerablemente más pequeña que la de PEO porque PPO tiene una constante dieléctrica más pequeña y el grupo metil obstaculiza el movimiento en la cadena del polímero lo que da lugar a una menor conductividad.

### 3.2 POLIACRILONITRILO (PAN)

Este polímero ofrece unas láminas de electrolito homogéneas e híbridas donde la sal y el plastificante están dispersos molecularmente. Sólo PAN y PVdF permiten la formación de estas láminas de electrolito tan homogéneas.



Los plastificantes pueden ser carbonato de propileno (PC) o carbonato de etileno (CE). Según el estudio realizado de este polímero con la sal de  $\text{LiClO}_4$  y plastificantes de CE y CP, el PAN es inactivo en el transporte y sólo actúa como una matriz estructural estable ya que la conductividad no está relacionada con el contenido de PAN.

La conductividad eléctrica de películas híbridas de poliacrilonitrilo (PAN), carbonato de etileno (CE) y  $\text{LiClO}_4$  fue investigada en estas películas y tiene un carácter iónico, el CE y  $\text{LiClO}_4$  se dispersan molecularmente en el PAN formando soluciones sólidas en un amplio rango de composición. La conductividad no se correlaciona con el contenido de  $\text{LiClO}_4$  o del PAN, sino principalmente con la relación molar  $[\text{CE}] / [\text{LiClO}_4]$  en las películas. Un aumento en el ratio  $[\text{CE}]/[\text{LiClO}_4]$  mejora la conductividad. Cuando la relación es aproximadamente 2, la conductividad alcanza  $10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  a  $25^\circ \text{ C}$ . El PAN hace que las películas sean sólidas sin la disminución de la movilidad de los portadores. En las películas híbridas, la movilidad del portador y la viscosidad macroscópica no están relacionados por la regla de Walden (la regla de Walden indica

que el producto de viscosidad por conductividades es casi constante para los mismos iones en diferentes solventes). La alta conductividad se debe a las regiones en la película que se caracterizan por una viscosidad microscópica baja. Esto se determina por la relación molar  $[CE] / [LiClO_4]$  y controla en gran medida la movilidad del portador.

El gel totalmente amorfo de PAN-LiClO<sub>4</sub> en EC a temperatura ambiente tiene una conductividad de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Los geles poliméricos basados en PAN tienen un número de transferencia superior a 0.5 por la ausencia de átomos de oxígeno en la matriz del PAN. El número de transferencia sube a 0.7 con el uso de sales de litio como LiTFSI y LiTFSM.

La conductividad de complejos de sal de litio basados en PAN se hizo a varias temperaturas que van desde  $-15$  a  $55^\circ\text{C}$ . La conductividad a temperatura ambiente era del orden de  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  y el número de transferencia se encontró que era 0,36. Sin embargo, se demostró que la compatibilidad con el litio metálico era bastante buena.

Un electrolito de polímero de gel típico comprende: PAN (12%), CE (40%), PC (40%) y LiClO<sub>4</sub> (8%). La conductividad de este electrolito tenía el valor de  $2 \cdot 10^{-3}$  a temperatura ambiente. Este electrolito de polímero se empleó en células LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PE/Li y LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/PE/Li. Se ha obtenido mejor retención de capacidad y perfil de ciclado para las células LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/PE/Li que para las células LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fig.4).

A pesar de todas las ventajas de los electrolitos basados en PAN, como la alta conductividad iónica del orden de  $10^{-3} \text{ cm S}^{-1}$  a  $20^\circ \text{C}$ , la buena estabilidad electroquímica de 4,5V y un número de transferencia del litio alrededor de 0,6, su escasa compatibilidad con el litio como ánodo de metal da lugar a que no haya aplicaciones prácticas. Otros estudios revelaron claramente que el electrodo de litio se somete a una aguda pasivación (Fig.5 y 6) cuando está en contacto con electrodos de PAN lo que afecta la ciclabilidad y conduce a riesgos para la seguridad.

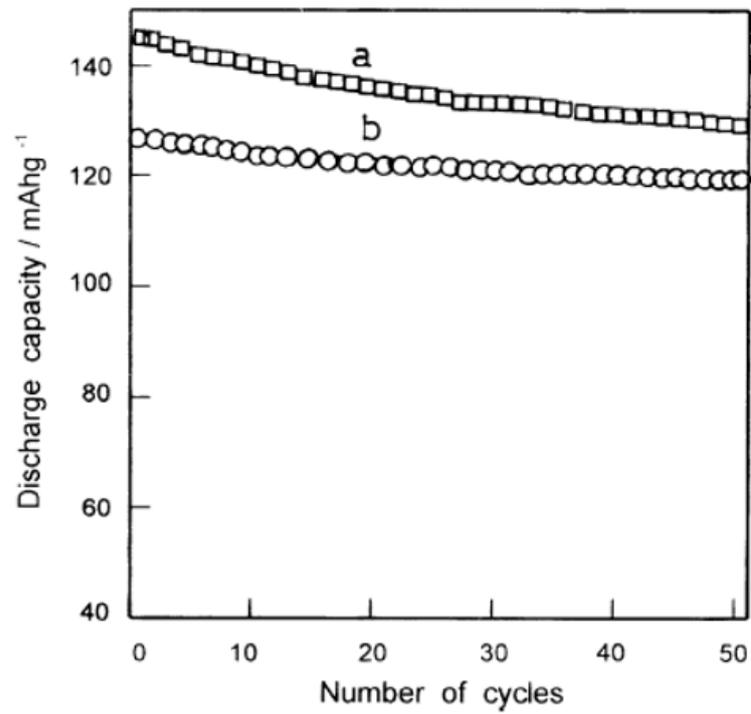


Figura 4. Variación de la capacidad de descarga con el número de ciclos de las células (a)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{PE}/\text{Li}$  y (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PE}/\text{Li}$

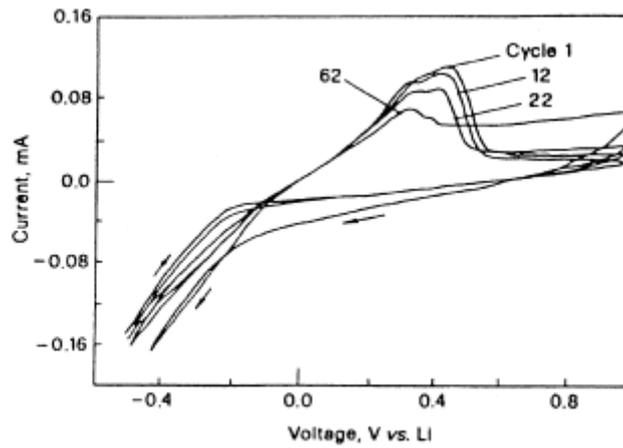


Figura 5. Voltametría cíclica (la conductividad disminuye con el aumento de ciclos notablemente)

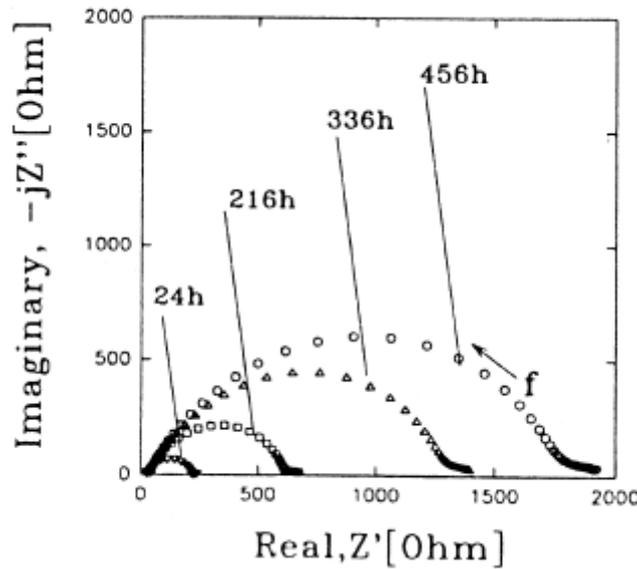


Figura 6. Análisis de impedancia de larga duración (expansión de los semicírculos de impedancia)

### 3.3 POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

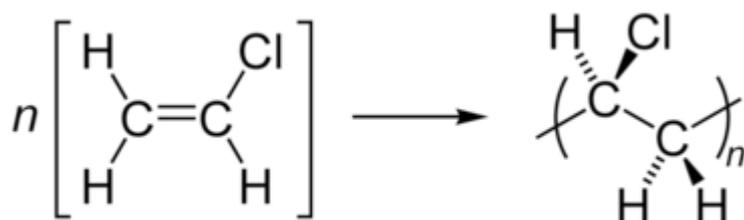
El poli-metil-metacrilato,  $(C_5O_2H_8)_n$ , se descubrió como gelificante en 1985. Más tarde se usó como gel electrolítico con diferentes disolventes. La estabilidad electroquímica dependerá del polímero y de la sal acomplejada. Al comparar PMMA con PAN, el primero tiene mejor ciclabilidad. Sin embargo, se ha revelado que una fracción considerable de litio se pierde con el aumento de ciclos y eso requiere un exceso de litio para conseguir una vida aceptable de la batería.

En las membranas de PMMA-LiCl<sub>4</sub>/PC, la adición de PMMA en varias proporciones incrementa la viscosidad de la macromolécula. Por el contrario la conductividad es considerablemente reducida con la adición de PMMA. Por otro lado la conductividad a temperatura ambiente permanece constante y es parecida a la conductividad del electrolito líquido. Los datos de DSC establecen la estabilidad térmica de estas membranas entre -110 y 240°C.

A temperatura ambiente la conductividad iónica disminuye con el aumento del polímero y está en el rango de  $5 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>. La disminución de la conductividad iónica y el aumento en energía de activación a alta concentración se atribuye a interacciones entre la cadena del polímero y el electrolito conductor.

Los electrolitos de gel sintetizados a partir de poli (metacrilato de metilo), carbonato de etileno, carbonato de propileno y diversas sales de litio [ $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  o  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] se han investigado mediante calorimetría de barrido diferencial, conductividad eléctrica, y espectroscopia. Aunque las conductividades iónicas de los geles se acercan a las de los electrolitos líquidos por encima de la temperatura ambiente, los resultados de NMR (Nuclear magnetic resonance) indican que los entornos inmediatos de los cationes y aniones difieren significativamente en el gel y en el líquido. Así, la presencia de regiones microscópicas de electrolito líquido puro en el gel se puede descartar. El análisis por DSC y los cambios dramáticos en el ancho de línea NMR, que se producen en las proximidades de la transición vítrea, revelaron que los electrolitos de gel exhiben temperatura de transición vítrea única.

### 3.4 POLICLORURO DE POLIVINILO (PVC).



El PVC es fácilmente disponible y barato. Es fácil de usar y tiene una alta conductividad iónica a temperatura ambiente. Por eso es de interés en el campo de las baterías. El átomo de cloro enlazado a cada átomo de carbono le confiere características amorfas principalmente e impide su recristalización, la alta cohesión entre moléculas y cadenas poliméricas del PVC se deben principalmente a los momentos dipolares fuertes originados por los átomos de cloro.

Un electrolito a partir de PVC puede consistir en la siguiente estructura: 15% de PVC, 40% de EC, 40% de PC y el 15% de  $\text{LiClO}_4$ . El EC y PC tienen alta constante dieléctrica, baja presión de vapor, alto punto de ebullición y baja viscosidad. La conductividad del electrolito de PVC aumenta con el uso de plastificantes que da lugar al desacoplamiento del movimiento iónico en la cadena del polímero y aumenta la movilidad iónica bajando la viscosidad del electrolito.

La conductividad es:

$$\sigma = 1/R \cdot d/S$$

Donde:

d es la anchura

S es la superficie del electrolito PVC

La conductividad es prácticamente constante durante el periodo de almacenaje lo que significa que la estabilidad de este electrolito en un ambiente cerrado es bastante buena.

(Fig.7)

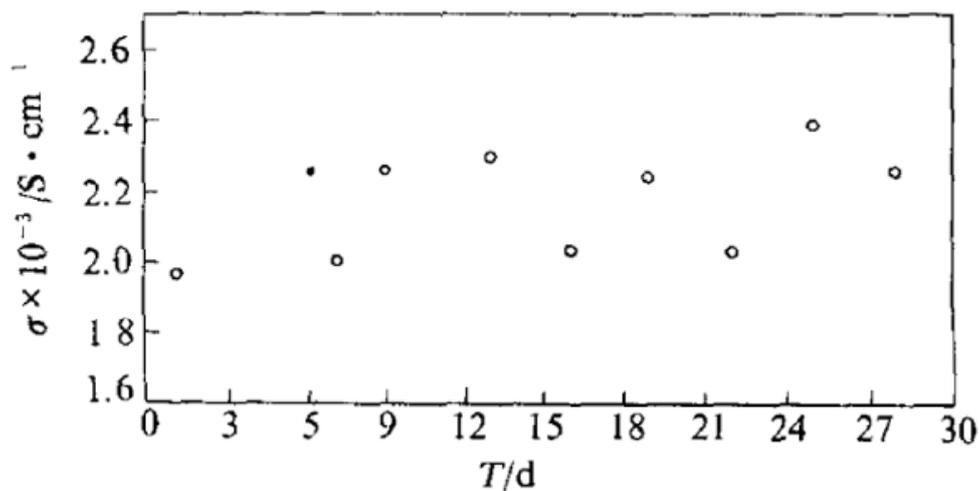


Figura 7. Conductividad del PVC-EC/LICIO<sub>4</sub> frente al tiempo de almacenamiento.

La alta conductividad puede ser también explicada por rayos de difracción X que indican que es un sólido amorfo. Los caminos de movimiento iónico son cortos y la difusión iónica es alta.

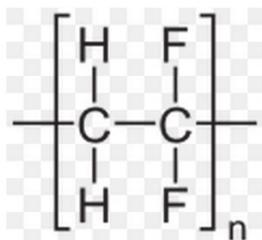
El Litio bis(trifluorometilsulfonil)imida (LiTFSI) fue complejado con PVC y plastificado por disolventes tales como ftalato de dibutilo (DBF) y adipato de dioctilo (DOA). Los efectos plastificantes se reflejan en la reducción del módulo mecánico de alrededor de uno a dos órdenes de magnitud respecto al valor del PVC puro. Sin embargo, las membranas siguen conservando una buena resistencia mecánica. EL valor

de conductividad iónica cambia de  $10^{-7}$  a  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  al cambiar la relación en peso de PVC de 0,67 a 0,17, manteniendo la relación en peso de LiTFSI con el plastificante constante lo que dio la conductividad máxima del orden de  $10^{-4} \text{ S / cm}^{-1}$  a  $25^\circ$ .

El Número de transporte para iones  $\text{Li}^+$  oscila desde 0,54 hasta 0,98, dependiendo de la composición y de la temperatura. A  $60^\circ\text{C}$  se observa una reacción desfavorable del plastificante dentro de la masa con el litio metálico lo que reduce el transporte en gran medida.

El dominio electroquímicamente estable está cerca de  $4.0 \text{ V}$  a  $60^\circ\text{C}$ , establecido por voltametría cíclica usando ultra-micro-electrodos de Ni, se limitó en el lado catódico por el proceso de deposición de litio y en el lado anódico por la oxidación del polímero. Las células con geles de PVC-PC y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  muestran una conductividad de  $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ .

### 3.5 FLUORURO DE POLIVINILIDENO (PVdF).



El poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) ha sido el producto ampliamente adoptado como aglutinante para electrodos de baterías de ion-litio.

El PVDF tiene una insolubilidad y propiedades eléctricas altamente deseables que son el resultado de la polaridad de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CF}_2$  alternantes en la cadena polimérica.

El enlace carbono-flúor es el enlace más fuerte en química orgánica, por eso este material es altamente estable en el ánodo. Otra característica que hizo de este polímero un material atractivo para su uso en baterías de litio es su constante dieléctrica de valor 8.4 lo que ayuda a una mayor disolución de las sales de litio y por lo tanto tener mayores portadores de carga.

Se descubrió que la viscosidad tiene mayor importancia en la conductividad que la constante dieléctrica del plastificante en el PVdF plastificado con el 30% de LiClO<sub>4</sub>. Por otro lado estos electrolitos tienen baja conductividad a elevadas temperaturas y eso se debe a la no homogeneidad de la membrana a temperaturas iguales o inferiores a la ambiente.

La movilidad iónica puede aumentar de dos a cuatro órdenes con la incorporación de disolventes en el electrolito polimérico sólido según el estudio realizado sobre LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en PC que muestra una conductividad de  $1.74 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a 30°C.

El electrolito formado por PVdF, sales de litio y plastificantes de EC-PC y preparados por el método de extrusión térmica, tienen una resistencia mecánica que varía con el contenido de PVdF. En su conductividad influye la viscosidad del medio y la concentración de los portadores de carga los cuales están directamente relacionados con el radio en peso de PVdF-EC-PC y el tipo de sal de litio. Aunque el electrolito basado en PVdF tiene excelentes propiedades electroquímicas este polímero que contiene flúor no es estable con el litio y da lugar a propiedades interfaciales pobres entre el litio y el flúor.

Los resultados de estudio de la compatibilidad de PVdF-EC-PC con litio metálico indican que estos electrolitos pueden tener una duración razonable a temperatura ambiente. El estudio de voltamperometría cíclica también sugiere que los electrolitos de PVdF son más adecuados para baterías primarias que para las secundarias cuando en el ánodo usamos litio metálico.

### **3.6 COPOLÍMERO PVdF-HEXAFUOROPROPILENO (PVDF-HFP)**

Anteriormente, las películas de electrolito de polímero híbrido se hacían, generalmente, disolviendo una matriz de polímero en un disolvente de bajo punto ebullición (THF, acetonitrilo, etc.) junto con un electrolito no acuoso de sal de Li. La solución viscosa resultante (consistente en la matriz del polímero, el disolvente de bajo punto de ebullición y el electrolito líquido) fue estudiada, y por lo general tuvo un mal resultado y las películas eran mecánicamente débiles. Muchos electrolitos híbridos en ese momento exhibieron altas conductividades iónicas pero la mayoría de ellos sufrieron diversas deficiencias que impedía su uso en células a nivel práctico. Por ejemplo, sus

propiedades mecánicas eran la mayoría de veces muy pobres y las películas tenían que ser endurecidas. Además de la necesidad de reticulación, el principal defecto del proceso anterior fue que tuvo que ser llevado a cabo de forma totalmente libre de humedad atmosférica porque la sal de litio es sensible a la humedad y estaba presente desde la etapa inicial. Ello resultó en un proceso de alto costo. Más tarde se superaron con éxito estas dificultades y se desarrollaron baterías de plástico de Li-ion recargables fiables y prácticas. El copolímero de PVDF- HFP fue seleccionado ya que contenía dominios amorfos capaces de atrapar grandes cantidades de electrolitos líquidos y regiones cristalinas que proporcionan la integridad mecánica suficiente para el procesamiento de las películas y, por lo tanto, elimina la necesidad de una etapa de reticulación.

Los electrolitos de polímero de gel a base del copolímero de PVDF / HFP y una solución de carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC) y  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  como sal fueron preparados cambiando el contenido del polímero. El cambio en la concentración de sal se refleja en el cambio de conductividad en el rango de  $10^{-2}$  a  $10^{-8}$   $\text{S cm}^{-1}$ . Ambos coeficientes de difusión, tanto los de las especies de litio como de las especies de fluoruro, disminuyen con el aumento del contenido de polímero.

También se ha estudiado la conductividad iónica, la estabilidad térmica y la compatibilidad de los electrolitos de gel PVDF-HFP con una combinación de CE y de CP como plastificantes y tres diferentes sales de litio ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ). La conductividad iónica de los electrolitos de gel se incrementa tras la adición de polímero en el gel. Entre las sales estudiadas, la película, que posee  $\text{LiBF}_4$  como sal muestra la máxima conductividad lo que se atribuye a la baja energía reticular de esta sal (Cuanto más estable sea la red, mayor será su energía reticular). Por el otro lado, las películas, que poseen  $\text{LiBF}_4$  tienen una compatibilidad pobre con el ánodo de metal de litio y ello es debido a la formación de  $\text{LiF}$  en la capa.

Por último, vamos a apuntar hacia el estudio sistemático que se ha realizado sobre la conductividad iónica y las propiedades de transporte de electrolitos poliméricos que comprenden el copolímero de PVDF-HFP + PC + DEC+  $\text{LiClO}_4$  y el polímero PVDF + PC + DEC+  $\text{LiClO}_4$  de forma separada. La película que posee el copolímero PVDF-HFP mostró mayor conductividad y número de transporte respecto a la película de

PVdF. Las películas también se sometieron a análisis de FTIR y DRX. La mayor conductividad de las películas PVDF-HFP se atribuyó a que es mayormente amorfo, ya que hay dos monómeros mezclados al azar que proporcionan movilidad a los iones de  $\text{Li}^+$ . Por otro lado, el PVdF tiene mayor grado de cristalinidad, lo que da lugar a menor conductividad [3 y 4].

#### 4. TIPOS DE DISOLVENTES

Para superar los problemas de conductividad, se han hecho varios enfoques para modificar la estructura de electrolito polimérico en las últimas tres décadas. La adición de plastificantes en el electrolito polimérico es uno de los métodos más eficaces para mejorar la movilidad de los iones y/o la interacción interfacial entre los grupos iónicos y polares en las cadenas de polímeros.

Hay que tener en cuenta que el plastificante y su concentración pueden afectar a la permeabilidad de la película y a sus propiedades mecánicas. La otra ventaja de plastificación es modificar la matriz polimérica y proporcionar una conductividad mejorada. En general, un bajo peso molecular y aditivos de alta constante dieléctrica, tal como polietilenglicol (PEG), carbonato de etileno (CE), o carbonato de propileno (PC) se utilizan para modificar la permeabilidad de la película del polímero. La adición de plastificante en la matriz de polímero tiende a disminuir la temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material.

El uso de plastificantes también aumenta el poder de solvatación de la sal lo que conduce a un incremento en el contenido amorfo de la matriz de polímero y la tendencia a disociarse en pares iónicos, en cationes y aniones libres que conducen así a una mejora global en la conductividad. Se han propuesto muchas teorías para explicar el mecanismo de acción plastificante:

- **La "Teoría de lubricidad"** Establece que la resistencia que oponen los cuerpos a deformarse se debe al efecto de la fricción intermolecular. Sugiere que los plastificantes actúan como un lubricante para facilitar el movimiento de las moléculas del polímero, con lo cual se reduce la resistencia a la deformación.

- **La " Teoría de Gel"** establece que la rigidez de una masa polimérica no plastificada se debe a la existencia de uniones semejantes a una especie de panales de miel, de estructura tridimensional, que forman un gel al añadirse el plastificante.

La efectividad de los diferentes plastificantes depende tanto de la temperatura como de su acción disolvente. El mecanismo de plastificación de acuerdo con esta teoría se expresa de la siguiente manera:

1. las fuerzas de atracción entre moléculas están localizadas en puntos específicos a través de toda la cadena del polímero. A estos se les denominan centros activos.
2. El proceso de disolución de una sustancia macromolecular consiste en involucrar estos centros activos; el disolvente hace que disminuya la fuerza de atracción intermolecular por un proceso denominado solvatación. En cambio a la agrupación de moléculas se le conoce como agregación.
3. De los puntos anteriores se concluye que existen dos fuerzas de equilibrio dinámico que son: solvatación-desolvatación agregación-disgregación. Estas fuerzas están en función de la temperatura, ya que la agitación térmica separa las moléculas. La solvatación y agregación están en función de la concentración y movilidad de las moléculas; aunque son independientes actúan simultáneamente, es decir, la solvatación favorece la disgregación y la disgregación favorece la solvatación.

Como las fuerzas de cohesión que mantienen unidas a las macromoléculas de las resinas termoplásticas, son de un orden mucho más bajo que la fuerza del enlace químico en las resinas termofijas, la formación y rompimiento de enlaces temporales se puede determinar con la ayuda de métodos estadísticos.

- **La "Teoría del volumen libre "**, afirma que con la plastificación aumenta el volumen libre y el volumen libre es el mismo para todos los polímeros a  $T_g$ , y aprovechó para aclarar la disminución de la temperatura de transición vítrea del plastificante.

El estudio de difracción de rayos X también indica que el aumento de contenido amorfo es relativamente alto después de la plastificación. La mejor conductividad eléctrica depende de la combinación de plastificantes.

La elección del disolvente depende de ciertos criterios, como son,

- Debe disolver las sales a una concentración suficientemente alta, por tanto, debe tener una constante dieléctrica alta.
- Debe tener baja viscosidad, para facilitar el transporte de iones.
- Ha de permanecer en estado líquido en un amplio rango de temperaturas, es decir, un bajo punto de fusión y una temperatura alta de ebullición.
- Debe ser seguro, no tóxico, con una baja presión de vapor y económico.

En la *Tabla 5* se muestran algunos de los más comúnmente utilizados con algunas de sus características.

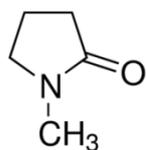
*Tabla 5. Características de disolventes orgánicos [3].*

Physical properties of some organic solvents commonly used in rechargeable lithium batteries

	Melting point, MP (°C)	Boiling point, BP (°C)	Density, g (cm <sup>-3</sup> )	Dielectric constant, $\epsilon$	Molecular weight	Solubility parameter (J cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Dimethyl carbonate (DMC)	2.4	90	1.06	3.12	90.08	20.3
Diethyl carbonate (DEC)	-43.0	126	0.9752	2.82	118.13	18.0
$\gamma$ -Butyrolactone (BL)	-43.3	204	1.1284	39.0	86.09	25.8
Propylene carbonate (PC)	-48.8	242	1.2047	66.14	102.09	27.2
Ethylene carbonate (EC)	36.4	248	1.3214	89.78	88.06	30.1

Recientemente, se han empezado a utilizar los Líquidos Iónicos (ILs) como disolventes para obtener GPEs. A diferencia de los electrolitos iónicos clásicos, en los que una sal se disuelve en un disolvente acuoso u orgánico, los ILs están compuestos enteramente de iones y aniones y muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente, por lo que deja de ser necesario el uso de disolventes. Los líquidos iónicos usados en electrolitos poliméricos serán desarrollados en un apartado posteriormente.

#### 4.1 N-metil-2-pyrrodione (NMP)



El N-metil-2-pyrrodione (NMP) ha sido usado como disolvente para el electrolito no acuoso de las baterías de Li-aire. La inestabilidad de las moléculas del disolvente hacia especies de reducción de oxígeno es la razón principal del deterioro del rendimiento de

las baterías recargables Li-aire. Identificar los disolventes de electrolitos adecuados es una condición previa para las baterías Li-aire. Las reacciones de reducción de oxígeno y las reacciones de oxidación de oxígeno son investigadas con electrodos de Au y carbón vítreo en soluciones de electrolitos de NMP con perclorato de terabutylammonium (TBAClO<sub>4</sub>) y perclorato de litio (LiClO<sub>4</sub>) utilizando el método de voltametría cíclica.

Espectros de Raman y de rayos X de fotoemisión se utilizan para detectar las especies en la superficie del electrodo durante los ciclos celulares.

Entre los sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos disponibles en la actualidad, las baterías de Li-aire recargables de electrolito aprótico podrían proporcionar la densidad de energía más alta; estas baterías tienen un valor teórico de aproximadamente 11.700 kg Wh .

Un pre-requisito para el desarrollo de baterías de Li-aire que tienen tanto una alta capacidad como un rendimiento de ciclo excelente es la identificación de un electrolito no acuoso que podría mantener las propiedades físicas y químicas y que no sea significativamente descompuesto en el cátodo de aire durante el funcionamiento de la batería.

Se han usado disolventes orgánicos, tales como el carbonato de propileno (PC), el carbonato de etileno (EC) y el carbonato de dimetilo (DEC) que fueron el principal enfoque investigaciones anteriores.

Los estudios se centraron en las propiedades de los disolventes que influyen en las propiedades de transporte del oxígeno, tales como la solubilidad y difusión en los electrolitos, mientras que se prestó poca atención a la estabilidad de los electrolitos durante el proceso de carga-descarga.

Los productos en el cátodo en electrolitos orgánicos de carbonato no eran Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sino diversos carbonatos de alquilo. Se demostró que la descomposición durante la recarga era, de hecho, la oxidación de carbonato de litio y otro carbonato de alquilo. La inestabilidad de las moléculas del disolvente resulta en el fracaso de la batería después de pocos ciclos.

Como uno de los disolventes orgánicos comunes, N-metil-2-pirrolidona (NMP) tiene propiedades deseables, tales como baja viscosidad, baja inflamabilidad y una toxicidad relativamente baja. Debido a que el NMP pertenece a la clase de los disolventes apróticos dipolares, también tiene una alta polaridad y puede disolver la mayoría de las sales de Li.

Para obtener algunas directrices para la selección del electrolito no acuoso. Se identifican primero las diferentes reacciones de reducción y las reacciones de oxidación en los electrodos utilizando voltametría y se examina el rendimiento cíclico de las células y la composición de los depósitos que se forman en la superficie del electrodo.

Las células utilizando electrolitos basados en NMP exhiben buen rendimiento cíclico. Y la eficiencia del primer ciclo es del 97% aproximadamente. Aunque la descomposición de NMP se produce en la superficie del electrodo de aire durante la recarga. El aumento de la estabilidad química frente a especies de reducción de oxígeno ofrece a los electrolitos basados en NMP como candidatos potenciales para baterías recargables Li-aire.

El aumento de la estabilidad química de NMP frente a las especies de reducción de oxígeno da lugar a las buenas actuaciones de las células basadas en NMP. Además, para la aplicación de electrolitos basados en NMP en pilas recargables de Li-aire con alto rendimiento cíclico, es muy importante la prevención de la descomposición de NMP en la superficie de electrodos porosos de aire [8].

En los procesos de fabricación de células, N-metil-2-pirrolidona (NMP) se utiliza generalmente como un disolvente para disolver el aglutinante PVDF. A pesar del uso generalizado del NMP, tiene algunas desventajas tales como el alto costo, problema ambiental asociado con la recuperación de NMP y el control severo de procesamiento de la humedad relativa (inferior al 2%) [9].

Se han sintetizado membranas de electrolito polimérico compuestas de poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) (PVdF-HPF), un líquido iónico (1-etil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonil) imida [EMIM]<sup>+</sup> [TFSI]<sup>-</sup>) y diferentes concentraciones de sal de trifluorometanosulfonato de Zinc (ZnTf<sub>2</sub>)

Se han sintetizado membranas de electrolito polimérico compuestas por 1-etil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonilo)imida (EMIM TFSI), sal de ZnTf<sub>2</sub>, y poli (vinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) utilizando NMP como disolvente[12]. El objetivo principal fue investigar GPEs con líquido iónico de EMIM TFSI y con ZnTf<sub>2</sub> para baterías de Zn. Aunque el NMP ha sido utilizado como disolvente para GPEs no llegó a aplicarse para la generación de GPEs de baterías de Zn. La prueba ATR-FTIR y mediciones electroquímicas han revelado que la interacción Zn<sup>2+</sup> y el grupo carbonilo es un factor clave para mejorar el transporte Zn<sup>2+</sup> dentro de los GPEs. Este tipo de interacción entre cationes Zn<sup>2+</sup> y grupos carbonilo de NMP no había sido estudiada anteriormente.

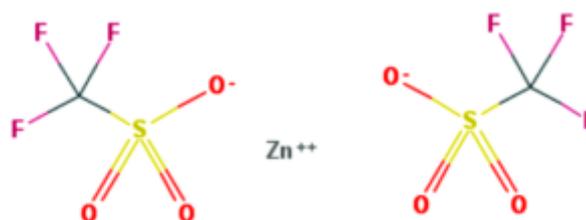
El NMP modifica la estructura PVdF-HFP, que puede estar relacionada con las interacciones entre las moléculas de NMP y cadenas de PVdF-HFP. La retención de moléculas de NMP dentro del polímero ha sido confirmada por diferentes pruebas y se ha revelado como un factor muy importante para mejorar las propiedades GPEs. La inclusión de líquido iónico en el polímero era esencial para obtener buenos GPEs.

La adición de diferentes concentraciones ZnTf<sub>2</sub> en GPEs afecta ligeramente los valores de conductividad iónica. Sin embargo, la interacción entre los cationes Zn<sup>2+</sup> y moléculas de NMP produjeron un aumento de transporte de Zn<sup>2+</sup> a lo largo del polímero con un aumento de la concentración de sal, tal como se confirmó por ATR-FTIR, el número transporte de cationes y por mediciones de voltametría cíclica. Desafortunadamente, la carga y descarga sucesiva en estas baterías no producen buenos resultados, aunque los ciclos voltamétricos consecutivos eran muy establos.

## 5. SAL DE Zn

En cuanto a las sales, se requiere que el anión debe ser estable frente a su reducción en el cátodo y al disolvente utilizado, no tóxica y térmicamente estable. Además, tanto el catión como el anión deben ser inertes frente a los demás componentes de la celda, como son el separador, los electrodos o el material usado para su empaquetamiento. La movilidad de los iones dentro del electrolito polimérico va a depender mucho del tipo de catión y anión utilizado.

La sal utilizada en nuestro caso es el trifluorometanosulfonato de zinc (zinc triflato), que es un ácido de Lewis usado comúnmente como catalizador. La figura siguiente muestra el diagrama de Lewis de la molécula de  $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ :



*Diagrama de Lewis de la molécula de  $\text{ZnTf}_2$*

El  $\text{ZnTf}_2$  se puede preparar en el laboratorio haciendo reaccionar directamente el ácido con zinc metálico en acetonitrilo. También se puede hacer reaccionar el ácido con carbonato de zinc en metanol, con lo que la reacción que tendrá lugar en este caso será una neutralización. La sal, que tiene una apariencia de polvo blanco, tiene la fórmula molecular  $\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$ , y una masa molecular de 363,53 g/mol.

## 6. LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de  $100^\circ\text{C}$ . Realmente la mayoría de los líquidos iónicos que aparecen en la literatura son líquidos a temperatura ambiente. Su principal característica, que comparten con las sales fundidas, es el amplio intervalo de temperatura en el que mantienen este estado. La definición dada hasta ahora se basa únicamente en la temperatura de fusión.

Recientemente, se han empezado a utilizar los Líquidos Iónicos (LIs) como disolventes para obtener GPEs. A diferencia de los electrolitos iónicos clásicos, en los que una sal se disuelve en un disolvente acuoso u orgánico, los LIs están compuestos enteramente de iones y muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente, por lo que deja de ser necesario el uso de disolventes.

Dentro de la preparación de electrolitos basados en líquidos iónicos, se contemplan principalmente tres componentes, a saber: polímero, líquido iónico y sal conductora. Una formulación idónea del electrolito precisa de un minucioso estudio de la proporción en la que cada uno de estos componentes participa en la mezcla. Sin embargo, en el trabajo de formulación de la mezcla del electrolito también se admite la posibilidad de

incorporar un disolvente poco volátil, cuya participación puede dar lugar a un medio que reúna mejores propiedades para el funcionamiento de la batería.

La ventaja más importante de los líquidos iónicos es su presión de vapor prácticamente nula, por lo que son considerados disolventes benignos comparados con los disolventes orgánicos volátiles. Pero, desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que los convierte en realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas, es decir, los líquidos iónicos están constituidos por un componente aniónico y otro catiónico, de cuya estructura dependen directamente las propiedades físico-químicas del propio líquido iónico.

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación.

- a) Baja presión de vapor. A diferencia de las sales fundidas, los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios que da lugar a la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias tienen presión de vapor muy baja o indetectable. Esta característica los hace fácilmente manejables, al no evaporarse.
- b) Estabilidad térmica. Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior de temperatura está determinado normalmente por la temperatura de descomposición térmica del mismo, que normalmente se encuentra entre 350 y 400°C en líquidos iónicos que contienen cationes orgánicos. La temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que conforman el líquido iónico. El estado líquido de estas sales viene motivado por la dificultad del empaquetamiento ordenado de los componentes aniónico y catiónico, debido en gran medida al tamaño de los mismos y a su estructura ramificada.
- c) Estabilidad química. Su reactividad es prácticamente nula en muchos medios.
- d) Bajo punto de fusión. Los líquidos iónicos tienen un bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos

ser de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El punto de fusión depende en gran medida del tamaño de los iones, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del anión y del catión disminuye el punto de fusión.

- e) Densidad superior a la del agua. Los valores de densidad para los líquidos iónicos medidos hasta el momento está en torno a  $1.12\text{ g/cm}^3$ . Es importante destacar que la densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura. Además, la presencia de impurezas tiene mucha menos influencia en los valores de esta propiedad que en la viscosidad.
- f) Viscosidad elevada. En general, los líquidos iónicos tienen una viscosidad mayor que la de los disolventes moleculares convencionales y está comprendida entre 10-500cP. Para dar una idea del orden de magnitud, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es de 0.890cP. La viscosidad en los líquidos iónicos presenta una fuerte dependencia con la temperatura y se afecta por la presencia de impurezas que contenga el líquido iónico. Los valores de viscosidad en los líquidos iónicos también se ven afectados por la naturaleza del catión orgánico
- g) Buenas propiedades electroquímicas. Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen ser disolventes adecuados en procesos electroquímicos ya que poseen buena conductividad eléctrica. Además permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas, como ya se ha comentado.
- h) pH variable. Su acidez varía de unos a otros, pudiendo encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.
- i) Elevado poder de disolución. Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares. Las medidas solvato-crómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares como DMSO (dimetilsulfóxido) ó DMF (dimetilformamida). Ésta suele ser intermedia entre la del agua y la de los disolventes orgánicos clorados y varía dependiendo de la naturaleza del líquido iónico. Así, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálica
- j) Solubilidad de líquidos iónicos basados en el catión imidazolio en disolventes orgánicos. La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos

depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico.

k) Hidroflicidad/hidrofobicidad. La miscibilidad de los líquidos iónicos con agua, es una propiedad particularmente interesante. Todos los líquidos iónicos descritos hasta la fecha son higroscópicos. Mientras algunos son miscibles con agua en todas las proporciones, otros se saturan. La solubilidad de los líquidos iónicos con agua depende en gran medida de la naturaleza del anión, debido a la fuerte interacción por puentes de hidrógeno que se produce entre éste y el agua; el catión tiene un efecto secundario en esta propiedad. Se ha observado que, en general, cuanto más hidrofóbico es un líquido iónico más adecuado es como disolvente en reacciones de síntesis biocatalítica.

Todos estos factores hacen que, en la actualidad, un buen número de grupos de investigación esté utilizando ILs para la fabricación de dispositivos electroquímicos, como es el caso de baterías, dispositivos electrocrómicos o células solares híbridas basadas en colorantes (“Dye sensitized solar cells”, o células de Graetzel).

Las combinaciones de aniones y cationes, acompañadas a su vez de distintas combinaciones de sustituyentes, dan lugar a un sinnúmero de estructuras. Esta inabarcable cantidad de líquidos iónicos da una idea de la riqueza que ofrece este campo de investigación. Atendiendo a la naturaleza del centro catiónico, cabe distinguir tres grandes grupos de líquidos iónicos: heteroaromáticos, heterociclos saturados y estructuras acíclicas. Por lo que respecta a la naturaleza del anión, se puede apreciar que el tamaño del mismo admite un amplio rango de variabilidad. Sin embargo, en lo referente a su estructura cabe diferenciar entre aniones fluorados y no fluorados.

Los sustituyentes especificados como R representan generalmente cadenas alifáticas no ramificadas aunque también podrían incluirse átomos de hidrógeno que darían lugar a la variedad conocida como líquido iónico prótico. Por lo que respecta a la longitud de las cadenas alifáticas, habitualmente oscila entre uno y diez átomos de carbono.

De la posibilidad de combinar el catión, generalmente orgánico, voluminoso y asimétrico, con diversos aniones generalmente inorgánicos aunque también pueden ser orgánicos, ha surgido el término de *disolventes de diseño*, puesto que la elección de los

iones determina las propiedades físico-químicas del líquido iónico (punto de fusión, viscosidad, solubilidad, etc.).

A pesar de la amplísima variedad de estructuras estándar que se pueden sintetizar, también existe la posibilidad de introducir variaciones estructurales innovadoras dentro del ámbito de los electrolitos. En este sentido, un aspecto interesante a explorar dentro de los líquidos iónicos sería la funcionalización de las cadenas alifáticas. Asimismo, otra modificación estructural sencilla, pero poco explorada, resultaría de la utilización de componentes dicatiónicos.

Existen numerosos estudios publicados sobre la aplicación de líquidos iónicos en la preparación de electrolitos, sobre todo dedicados a baterías de litio. Estos días, el desarrollo de electrolitos sólidos que pueden reemplazar los electrolitos líquidos en las baterías de litio se ha convertido en un requisito urgente. El requisito es impulsado por la necesidad de mejorar la seguridad, simplificar el proceso de fabricación con diseño flexible, y para lograr la estabilidad electroquímica a potencial alto de la batería.

También ofrece interesantes posibilidades para el desarrollo de las futuras baterías de litio de alta energía al permitir el uso directo del metal de litio en el ánodo.

Los principales retos encontrados en el desarrollo de los electrolitos de polímero con líquido iónico incorporado para ser utilizados de manera eficiente en las baterías de litio se pueden resumir de la siguiente manera.

- El logro de una alta conductividad manteniendo una alta integridad mecánica es el reto de mayor importancia en el avance del rendimiento de la batería. Los tipos de cationes y aniones en el líquido iónico, las cantidades de líquido iónico incorporado, la morfología de los polímeros, y el grado de interacción ion-polímero son los factores que afectan a la conductividad y propiedades mecánicas de los electrolitos poliméricos con LI integrados.
- Se espera que con el uso de electrolitos poliméricos con LI incorporados aumente la densidad de energía de las baterías de litio al permitir el uso directo de litio metálico como ánodo.

Sin embargo, no es todavía claro si estos electrolitos se integrarán con éxito en baterías de nueva generación. Muchos aspectos, incluyendo la disolución de materias activas y la formación estable de capas SEI deben tenerse en cuenta. Es esencial centrarse en los futuros estudios sobre el logro de la estabilidad de ciclo a largo plazo con el metal de litio, en la optimización de la conductividad y la eliminación del riesgo potencial de incendio [7].

En cuanto a las baterías basadas en Zn, los líquidos iónicos, EMITF y EMITFSI, son capaces de disolver importantes cantidades de sales de Zn y mezcla parcialmente bien con el polímero PVDF-HFP, lo que da lugar a GPE conductor de iones de zinc. Estos GPE poseen las ventajas de alta conductividad iónica con conductividad a temperatura ambiente del orden de  $10^{-3}$ S/cm, amplia ventana de estabilidad electroquímica, excepcional estabilidad térmica y excelente integridad mecánica. Estas propiedades demuestran la idoneidad de GPE basada en líquidos iónicos para su posible aplicación en baterías de zinc no acuosas de la próxima generación [6].

Nuestro objetivo es fabricar baterías basadas en zinc, mucho menos estudiadas, uno de los objetivos a cumplir consistirá en la evaluación preliminar del LI 1-Butyl-3-methylimidazolium triflato para la preparación del correspondiente electrolito. Los resultados de este estudio permitirán ayudar a la elección del líquido iónico más adecuado para las baterías a fabricar. El 1-Butyl-3-methylimidazolium triflato se clasifica atendiendo al centro catiónico como heteroaromáticos y tiene el anión fluorado.

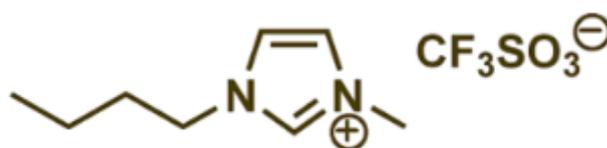


Ilustración 6: 1-Butyl-3-methylimidazolium triflato

### 6.1 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS CON EL ANIÓN DE TRIFLATO

Los líquidos iónicos con el anión triflato son de interés para su aplicación práctica en diversos campos. Los líquidos iónicos con triflato son hidrolíticamente estable y en muchos casos son los medios preferidos de reacción en comparación con los líquidos iónicos con aniones hidrolíticamente inestables  $[PF_6]^-$  o  $[BF_4]^-$ .

Debido a su alta estabilidad térmica y electroquímica estos líquidos iónicos son de interés como materiales de transferencia de calor, lubricantes y como componentes de electrolitos para células electroquímicas.

La pureza de los líquidos iónicos es particularmente importante para su uso en la electroquímica, y el control de calidad debe estar siempre en el foco durante la preparación de líquidos iónicos para esta aplicación.

Normalmente, los líquidos iónicos con triflato se preparan por medio de la reacción de metátesis de los correspondientes cloruros, bromuros o metilsulfatos con triflatos metálicos,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OM}$ .

Los líquidos iónicos preparados por medio de esta metodología tienen que ser purificados de los productos secundarios: cloruros o bromuros de metal, o HCl. Los productos secundarios a continuación, tienen que ser eliminados. Las reacciones mencionadas anteriormente se llevaron a cabo en disolventes orgánicos tales como diclorometano, cloroformo, acetona, o metanol, pero si se están considerando líquidos iónicos como sustitutos de los disolventes orgánicos volátiles para llevar a cabo reacciones químicas, entonces, lógicamente, los líquidos iónicos mismos deben ser producidos sin el uso de disolventes orgánicos. Mikami escribió "También es importante subrayar que para justificar la etiqueta de disolventes verdes, los líquidos iónicos tienen que estar preparados de una manera ecológica, sin la generación de una gran cantidad de material de desecho".

Los líquidos iónicos con el anión triflato poseen una alta estabilidad térmica (Tabla 6), buena estabilidad electroquímica (Tabla 7) y bastante baja viscosidad [11].

Tabla 6. Medidas de TGA

Ionic Liquid	Weight loss (% per day, 24 h), TGA isothermal mode at 200 °C	Weight loss (% per day, 24 h), TGA isothermal mode at 250 °C
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	0.28	2.8
1-Butyl-3-methylimidazolium [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	0.55	5.9

Tabla 7. Estabilidad electroquímica

Ionic Liquid	E <sub>(ox)</sub> , V	E <sub>(red)</sub> , V	Window, V
Tetrabutylammonium [(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>3</sub> ]	3.7	-3.3	7.0
Methyl-trioctyl-ammonium [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	3.4	-3.4	6.8
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	3.4	-3.2	6.6
1-Butyl-3-methylimidazolium [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	3.0	-2.6	5.6
1-Ethyl-3-methylimidazolium [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	2.8	-2.5	5.3
1-Ethyl-3-methylimidazolium [BF <sub>4</sub> ]	2.6	-2.6	5.2

## 8. BATERÍAS DE Zn

La investigación y desarrollo en sistemas de energía basados en zinc ha recibido atención desde el principio del siglo XIX con la pila de Leclanché y las células de tipo Daniel. Las investigaciones anteriores sobre baterías de zinc, sin embargo, se han dirigido principalmente hacia las celdas alcalinas primarias.

Hay ciertas ventajas asociadas con los sistemas de zinc. Estos incluyen baja toxicidad de zinc, el bajo costo, alta disponibilidad de los recursos naturales, alta estabilidad, densidad específica y volumétrica bastante alta, puede ser manejado de forma segura en atmósfera con oxígeno y húmeda, los problemas de seguridad asociados con el metal de zinc son mínimos, los radios iónicos de Li<sup>+</sup> (68 pm) y Zn<sup>2+</sup> (74 pm) son comparables, y por lo tanto, los compuestos insertados para los iones de litio se podrían utilizar para Zn<sup>2+</sup>[10]. La desventaja es el bajo potencial de electrodo de zinc de 0,76 V.

Las baterías de zinc son importantes en el campo de la electroquímica de almacenamiento de energía. De hecho, constituyen alrededor de un tercio del total mercado de las baterías del mundo (primarias y secundarias) [1].

En la pasada década diversos grupos han focalizado su interés en baterías del tipo Zn-aire debido a la alta densidad energética que pueden suministrar. Este interés, ha provocado un gran avance en el desarrollo de estos dispositivos. Hasta ahora las baterías Zn-aire han usado un electrolito alcalino líquido, sobre todo KOH, aunque también se

ha usado NaOH, LiOH o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Este hecho hace necesario el uso de un separador que permita el paso de los iones  $\text{OH}^-$ , pero además existe un problema con el contacto existente entre el cátodo y el electrolito. Este cátodo debe permitir el paso de  $\text{O}_2$  gaseoso, sin permitir la fuga del electrolito líquido con el que está en contacto. Recientemente, se han empezado a investigar electrolitos poliméricos sólidos o en fase gel en baterías del tipo metal-aire. De esta forma, se han presentado varios artículos en los que se usa un electrolito polimérico en contacto directo con el cátodo, eliminando el uso de electrolito líquido.

La reversibilidad de este tipo de baterías es una materia que se está investigando actualmente por muchos grupos. Entre otros avances, se están fabricando nuevos cátodos que catalizan la reducción del  $\text{O}_2$ , durante la descarga de la batería, y su oxidación, durante la recarga.

La realización de células Zn-aire se encuentra en la identificación y desarrollo de GPE conductor adecuado del ion zinc. Además de una alta conductividad iónica y otras propiedades deseables, un requisito esencial es que el sistema electrolito no debe contener disolventes volátiles. Mientras se ha hecho un extenso trabajo de electrolitos poliméricos y electrolitos de gel de polímero en iones de litio, poca investigación se ha dedicado al estudio de dichos electrolitos que conducen iones de zinc. Los electrolitos sólidos poliméricos de alto peso molecular de (PEO)  $-\text{Zn}$  con sales complejas,  $\text{PEO}-\text{ZnX}_2$ , donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , han sido estudiados para una amplia gama de concentraciones de sal y se informó de que la conductividad es alrededor de  $10^{-6}$  S/cm en estos sistemas por lo general a temperaturas de más de  $60^\circ\text{C}$ . Una conductividad a temperatura ambiente de  $6 \cdot 10^{-6}$  S/cm se informó para  $\text{PEO}_4-\text{ZnI}_2$ . La conductividad de estos sistemas es demasiado baja para su aplicación práctica en las baterías.

Los GPEs con disolventes apróticos tales como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC) y dimetilsulfóxido (DMSO) también se han propuesto como conductores de iones de zinc. Se informó de que los sistemas de electrolitos de gel de polímero que contienen triflato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ) y plastificantes PC y EC en (etilenglicol)diacrilato (PEGDMA) se alcanzó una conductividad de  $2,1 \cdot 10^{-4}$  S / cm a  $25^\circ\text{C}$ . Utilizando la misma sal de zinc y plastificantes, pero una matriz de polímero

diferente, es decir, PAN o PVDF se informó de una conductividad iónica mucho mayor. La conductividad a temperatura ambiente del orden de  $10^{-3}$  S/cm se informó para sistemas de sal de zinc con dimetilsulfóxido (DMSO). Si bien algunos de estos sistemas tienen una alta conductividad iónica, parece que hay problemas que necesitan ser resueltos. La solubilidad del Zn  $(CF_3SO_3)_2$  en PC o en la mezcla CE/ PC es en realidad muy baja, a pesar del hecho de que PC y EC son fuertes disolventes para las sales de litio. Esto significa que la concentración de iones libres en los sistemas basados en Zn  $(CF_3SO_3)_2$  disuelto en PC o PC / CE debe ser muy baja, lo que daría lugar a ciertas limitaciones en las aplicaciones del dispositivo. Además y más importante, los disolventes orgánicos tales como PC, CE y DMSO son volátiles e inflamables, lo que haría los sistemas de electrolitos basados en ellos menos que deseable incluso para sistemas cerrados e inaplicable para los sistemas abiertos, como las baterías de Zn-aire descrito anteriormente[3].

La tecnología de la batería recargable  $MnO_2 / Zn$  por medio alcalino, como ha sido explicado en el apartado de baterías secundarias anteriormente, ha progresado rápidamente. A pesar de ello, hay varios problemas asociados con la redistribución de zinc y la solubilidad del electrodo de descarga de Zn en medios alcalinos que dan lugar a un ciclo de vida pobre en baterías de zinc alcalinas secundarias. La pérdida de capacidad con el número de ciclo es uno de los principales problemas asociados con estas células.

En una batería en estado sólido, todos sus componentes sólidos asumen importancia en términos de mejora de la densidad de energía. Varios electrolitos sólidos tales como el óxido de polietileno (PEO)- $ZnBr_2$ , la mezcla de PEO-KOH y PVA han sido usados en combinación con ánodos de zinc y varios cátodos tales como  $V_6O_{13}$ ,  $MnO_2$  o N. Sin embargo, los electrolitos sólidos basados en PEO no consiguen una elevada conductividad iónica en condiciones ambientales y, por tanto, se han propuesto electrolitos poliméricos de gel con lo que podrían ser evitados los problemas asociados con electrolitos líquidos convencionales, tales como la fuga del electrolito, el desarrollo de la presión de vapor y el crecimiento de dendritas en el electrodo de Zn.

Como material de cátodo, ha habido un extenso estudio sobre el uso de diferentes formas de  $MnO_2$  para sistemas de baterías recargables de zinc. Entre los polimorfos de

MnO<sub>2</sub>, el más exitoso y el material de cátodo ampliamente utilizado para las baterías de Zn es el g-MnO<sub>2</sub> (EMD). Este puede ser sintetizado tanto por métodos químicos como electroquímicos. Recientemente, electrodos de MnO<sub>2</sub> modificados que incorporan bismuto también se han estudiado como cátodos para baterías de zinc.

Como base del gel polimérico el copolímero de PVDF con hexafluoropropileno también ha sido probado con el objetivo de reducir la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y la cristalinidad del polímero de matriz de PVDF. La ventaja del PVDF es su alta estabilidad anódica debido a la fuerte aceptación de electrones del grupo funcional-CF<sub>2</sub> y su alta constante dieléctrica ( $\epsilon = 8.4$ ), que puede aumentar la disociación de las sales metálicas aumentando la cantidad de portadores de carga y por lo tanto la conductividad iónica [2].

Muchas baterías basadas en Zn utilizan electrolitos acuosos alcalinos. A pesar del hecho de que esta tecnología ha progresado rápidamente en los últimos años, este tipo de electrolitos presenta varios problemas, tales como el crecimiento de dendritas en el electrodo de Zn, reduciendo así la capacidad y el ciclo de vida de la batería. Una posible forma de resolver estos problemas es mediante el uso de electrolitos sólidos o en gel en lugar de los acuosos alcalinos convencionales [5]

## II MATERIALES Y MÉTODOS.

### 1. MATERIAL

En este apartado se describen todos los equipos y materiales utilizados durante el proyecto, donde se incluye una descripción del uso dado a cada uno de ellos.

#### 1.1 Potenciostato, Bio Logic, modelo “VSP”.

Este equipo permite aplicar potenciales y corrientes constantes, y a la vez recoge la respuesta generada al polímero en estudio, es controlado mediante conexión a Ethernet directa desde el ordenador PC por medio del software EC-Lab de BioLogic. Puede trabajar en un rango de frecuencias de 10 $\mu$ Hz hasta 1 MHz en los canales 1 y 4, equipados con tarjetas estándar dotadas de dobles convertidores A/D de 16 bits para la medida simultánea de potenciales de celda e intensidades de corriente, con precisión < 0,1 % de fondo de escala en los canales número 2 y 3. El rango de trabajo de la corriente es de hasta 1 pA.



*Ilustración 7.* Potenciostato, Bio Logic.

### **1.2 Balanza analítica, OHAUS, modelo “Pioneer PA-114C”**

Está diseñada para un pesaje rutinario básico en una variedad de laboratorios y aplicaciones industriales y educacionales. Con la correcta combinación de rendimiento y funciones, OHAUS Pioneer ofrece un funcionamiento sin complicaciones para todas las necesidades de pesaje básico. Con una capacidad de rango de 0,1 mg hasta 110 g.



*Ilustración 8.* Balanza analítica OHAUS

### 1.3 Bomba de vacío, modelo “XZ-1B”.



*Ilustración 9. Bomba de vacío, modelo “XZ-1B”.*

Bomba de vacío de 120W de potencia, con vacío máximo de 0,1 milibares y capacidad de evacuación de 3,6 m<sup>3</sup>/h.

### 1.4 Estufa, JP-Selecta, modelo “DIGIHEAT”.

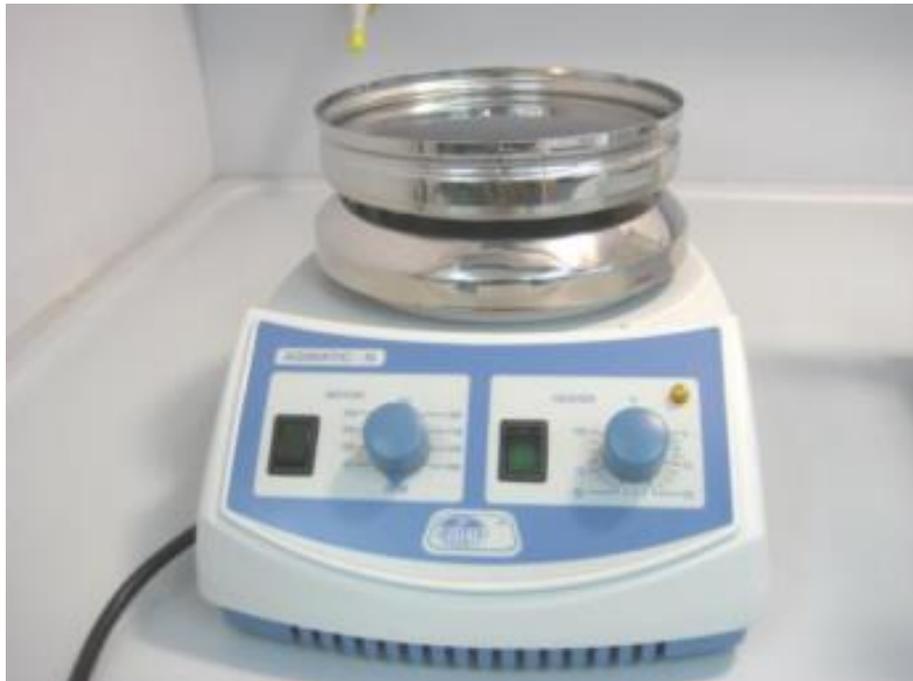


*Ilustración 10. Estufa, JP-Selecta, modelo “DIGIHEAT”.*

Estufa de convección natural de 900W de potencia y 36 litros de capacidad, equipada con regulador digital de temperatura en lazo cerrado con rango de  $(T_{amb}+5^{\circ}\text{C})$  a  $250^{\circ}\text{C}$ .

### 1.5 Agitador, JP-Selecta, modelo “AGIMATIC-N”

De construcción funcional, plato superior de fácil sustitución en acero inoxidable. Cuerpo intermedio que actúa como resbosadero y separador térmico en acero inoxidable AISI 304. Panel de mandos frontal protegido contra salpicaduras y orientado a la vista del usuario. Regulación electrónica de la velocidad desde 60 a 1600 rpm y desde 50 a 1500 rpm. Circuitos electrónicos exentos de parásitos, modulares y fácilmente reemplazables. En todos los agitadores con calefacción, conexión posterior que permite acoplar termómetro de contacto electrónico “Sensoterm”, regulador electrónico “Electemp” o sonda de temperatura Pt100.



*Ilustración 11. Agitador JP- Selecta*

### 1.6 Criotermostato, Julabo, modelo “F-25”

Criotermostato de circulación con caudal de recirculación de 15 l/min, rango de temperatura de trabajo de  $-28^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$  con control de temperatura PID digital de  $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$  de estabilidad ajustable a  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  desde el panel de control, 2000 W de potencia calefactora y compresor con fluido refrigerante R134a de 260 W de potencia.



*Ilustración 12. Criotermostato Julabo*

### **1.7 Microscopio Electrónico Hitachi S-3500N.**

Características:

- Cañón de electrones con  $\mu\text{m}$  voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV, ajustable por pasos.
- Fuente de electrones con filamento de W, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón.
- Sistema de lentes con supresión de histéresis. Corriente de sonda con ajuste manual o automático, ajustable de 1 pA a 1 mA. Corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Movimientos motorizados en los ejes X e Y.
- Resolución de imagen de electrones secundarios de al menos 3,0 nm, en modo de alto vacío.
- Resolución de imagen de electrones retro-dispersados de al menos 5,0 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.
- Rango de magnificación desde 18x hasta 300000x, en más de 60 etapas.
- Cámara infrarroja.
- Sistema de vacío con control de evacuación, provisto de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.

- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino. Rastreo automático del foco.

### 1.8 Equipo de difracción de rayos-X, BRUKER axs, modelo “D8-Advance”.

El equipo de difracción de rayos-X tiene las siguientes características:

- Rango de medida en  $2\theta$ : 0-168°C
- Amplitud de paso mínimo: 0,0001°.
- Tubo cerámico de emisión de rayos X tipo KFL-Cu-2K, de 2,2 kW, ánodo de Cu y foco fino largo.
- Portarendijas de haz incidente para alojar una rendija fija de apertura y otra Soller de 2°.
- Portarendijas de haz difractado para alojar una rendija fija antidispersiva, otra receptora y otra para el monocromador secundario; así como un filtro de Ni y una rendija Soller de 2°.
- Monocromador secundario de grafito, para la eliminación de la radiación de fluorescencia de fondo y de la radiación  $K\beta$ .
- Detector de centelleo de NAI(TI), con conteo lineal de hasta  $2 \cdot 10^6$  cps.
- Generador de rayos-X “Kristalloflex K760-80F” de 3000 W de potencia y tensión regulable de 20 a 60 kV.



Ilustración 13. Equipo de difracción de rayos-X BRUKER axs.

### 1.9 Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), Mettler Toledo, modelo “DSC 822E”.

Tiene las características siguientes:

- Intervalo de temperatura de  $-150$  a  $+700^{\circ}\text{C}$  con exactitud de  $0,2^{\circ}\text{C}$  y reproducibilidad  $< 0,1^{\circ}\text{C}$ .
- Velocidad de calentamiento de  $0$  a  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , en pasos de  $0,01^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de respuesta  $< 2,3\text{s}$ .
- Resolución de  $0,04\ \mu\text{W}$ .

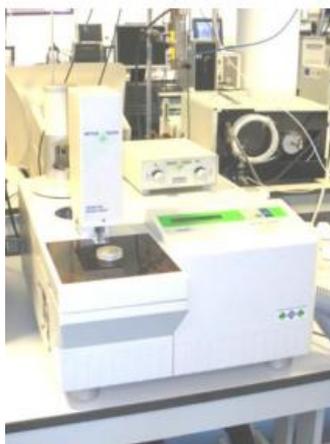


Ilustración 14. Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### 1.10 Analizador termogravimétrico (TGA/DSC) Mettler Toledo “1 HT1” acoplado a un espectrómetro de masas cuadrípulo Balzers “ThermoStar QMS 300M3”.

Analizador termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas con detector cuadrípulo:

- Rango desde temperatura ambiente hasta  $1600^{\circ}\text{C}$ , con  $0,5^{\circ}\text{C}$  de exactitud y  $0,3^{\circ}\text{C}$  de reproducibilidad.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución de  $0,1\ \mu\text{g}$ , deriva d la línea de base  $< 2\ \mu\text{g}$ .
- Robot automuestreador de 34 posiciones con controlador automático de gases de purga, de  $0$  a  $200\ \text{ml}/\text{min}$ .
- Detector de masas de cuadrípulo con rango de barrido de  $1$  a  $300\ \text{uma}$  y de  $0,2$  a  $10\ \text{s}/\text{uma}$ .



Mettler Toledo "1HT"



Balzers "ThermoStar QMS300M3"

*Ilustración 15.* Analizador gravimétrico (TGA/DSC) acoplado a un espectrómetro de masas.

### 1.11 Espectrofotómetro de infrarrojos (FTIR), Thermo, modelo "Nicolet 5700".

Tiene las siguientes características:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45°, con colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita una fuente externa de gas para trabajar.
- Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución  $>0,5 \text{ cm}^{-1}$ .
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre 0,158 y 5,06 cm/s.
- Precisión de  $\lambda$ ,  $>0,01 \text{ cm}^{-1}$  para cada punto de dato, medida a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  y controlada por el láser.
- Precisión eje ordenadas  $> 0,07\%$  de desviación, medida a  $4 \text{ cm}^{-1}$  con lámina de poliestirano de  $8 \mu\text{m}$ .
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de  $7400 \text{ a } 350 \text{ cm}^{-1}$ .
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de  $12500 \text{ a } 350 \text{ cm}^{-1}$ .
- Fuente infrarroja cerámica, operando a  $1525\text{K}$ , con un intervalo espectral de  $9600 \text{ a } 15 \text{ cm}^{-1}$ .

- Láser de referencia de helio-neón, operando a  $15798\text{ cm}^{-1}$ , prealineando y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa “Omnisc”, para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio “Smar Orbit”, para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico, para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.

## 2. METODOLOGÍA

El presente trabajo se ha desarrollado en las siguientes fases:

- Consulta bibliográfica para conocer los distintos tipos de polielectrolitos, líquidos iónicos y el estado actual de la técnica.
- Síntesis de membranas de polielectrolito utilizando el líquido iónico seleccionado a diferentes molaridades y usando NMP.
- Evaluación inicial de las propiedades eléctricas de las membranas sintetizadas mediante espectroscopía de impedancia y voltametría cíclica.
- Medida de las propiedades eléctricas de los diversos electrolitos poliméricos (conductividad, número de transferencia iónico y estabilidad electroquímica) para su posterior selección.
- Caracterización física y química de los electrolitos poliméricos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X, espectroscopía de infrarrojos de Fourier (FTIR), y análisis térmico (DSC y TGA-masas).

### 2.1 Preparación de las membranas.

Las membranas utilizadas en este proyecto están compuestas por una matriz de PVdF-HFP, triflato de Zinc como sal iónica, y NMP como plastificante y el siguiente líquido iónico: 1-Etil-3-metilimidazolium triflato (LI 13).

El método de preparación de estas membranas fue por fundición (casting method) que es el procedimiento más popular para la preparación de GEP debido a que es simple y sencillo de operar. Para la obtención de las membranas se siguen los siguientes pasos:

1. Dilución del polímero PVdF-HFP en NMP dejando agitar durante 6h. Se utilizaron 7 mL de NMP por cada gramo de PVdF-HFP.
2. Adición de 0.4446 g de líquido iónico para las diferentes molaridades de sal 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.4M.
3. Mezcla de la solución de sal iónica con la solución de PVdF-HF durante 12 horas y se obtiene una solución homogénea y transparente.
4. Vertido de la mezcla sobre una placa de vidrio e introducción en una estufa a 80°C al vacío para obtener la membrana final. El tiempo de permanencia en el horno varía según la concentración. A mayor concentración de sal mayor es el tiempo de secado. El enfriamiento de la membrana se hace a temperatura ambiente.

## 2.2 Descripción de las membranas analizadas.

Las membranas objeto de nuestro estudio tienen la siguiente composición que es constante en todas las membranas:

- 0.4446 gr de LI
- 0.5 l de PVdF HFP
- 3.6 gr de NMP

En la tabla siguiente se observa la composición de las muestras seleccionadas para su análisis detallado, indicando los pesos de sal y los grosores que varían:

*Tabla 8. Espesores y cantidad de sal de cada membrana.*

Muestras	Espesor	ZnTf2	M
<b>a</b>	<b>0,707</b>	<b>0</b>	0
<b>b</b>	<b>0,7318</b>	<b>0</b>	0
<b>c</b>	<b>0,3808</b>	<b>0,1272</b>	0,1
<b>d</b>	<b>0,8392</b>	<b>0,1272</b>	0,1
<b>e</b>	<b>0,347</b>	<b>0,2545</b>	0,2
<b>f</b>	<b>0,7726</b>	<b>0,2545</b>	0,2
<b>g</b>	<b>0,6944</b>	<b>0,3817</b>	0,3
<b>h</b>	<b>0,8382</b>	<b>0,3817</b>	0,3
<b>e</b>	<b>0,7628</b>	<b>0,5089</b>	0,4
<b>f</b>	<b>0,5604</b>	<b>0,5809</b>	0,4



*Ilustración 16: Electroodos de Zn y la membrana sintetizada tras la realización de la prueba de voltametría cíclica.*



*Ilustración 17: Electroodos de Zn y la membrana sintetizada tras la realización de la prueba de voltametría cíclica.*



*Ilustración 18: Electroodos de Zn y de Pt y la membrana sintetizada una vez realizada la prueba estabilidad electroquímica (voltamperometría de barrido lineal). El electrodo de Pt sirve para realizar la prueba EDX.*

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 1. Difracción de Rayos X (DRX)

El Fluoruro de polivinilideno (PVDF) se conoce desde la década de 1960 por sus excelentes propiedades mecánicas y se ha utilizado en muchas áreas de investigación e industriales. Este polímero se puede presentar en diferentes fases cristalinas a las que se han denominado fase- $\alpha$ , fase- $\beta$ , fase- $\gamma$  y fase- $\delta$ . Cada una de ellas se caracteriza por la configuración que adoptan los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CF}_2-$  dentro de las cadenas poliméricas. La fase  $\alpha$  es apolar, predomina en la cristalización por fundición por debajo de  $160^\circ$  y tiene una configuración no polar trans-gauche-trans-gauche (TGTG) y es la fase más común, la que suele aparecer en circunstancias normales. La fase- $\beta$  es polar, tiene una configuración totalmente “trans” (TTTT) y puede ser obtenida de la fase- $\alpha$  al someter el material a procesos de tensión, estirados o térmicos. La fase- $\gamma$  presenta una conformación moderadamente polar ‘TTTGTTTG’, que se puede obtener sometiendo al polímero a una tensión moderado. La última, fase- $\delta$ , se obtiene únicamente en cristalizaciones realizadas en condiciones especiales de temperatura o presión.

Aunque los cuatro tipos de cristalización han sido caracterizados, en una cadena con un tipo de cristalización también pueden aparecer defectos. Además, en una misma película pueden coexistir tramos con distinta cristalinidad, es decir, pueden aparecer simultáneamente tramos que cristalicen en una fase y tramos que cristalicen en otra distinta.

El PVdF en sí mismo es muy cristalino. Si le añadimos hexafluoropropileno (HFP), el grado de cristalinidad se reducirá en gran medida y las propiedades mecánicas también cambiarán, por ejemplo, la flexibilidad aumenta enormemente si lo comparamos con el PVdF. Este copolímero ha demostrado dar lugar a un electrolito prometedor ya que su cristalinidad hace que sea suficientemente estable en sus propiedades mecánicas. Esto último permite que actúe como separador entre los electrodos de una batería mientras la fase amorfa contiene el medio conductor. Las propiedades del gel electrolítico dependerán en gran medida de la cantidad y tipo de disolvente plástico y sal añadidos que influirán definitivamente en las propiedades del electrolito polimérico [13].

Tabla 9 Listado de planos cristalográficos y ángulos  $2\theta$  de los picos del espectro DRX del PVdF.

<b><math>\alpha</math>-PVDF</b>	
Crystal Plane	$2\theta$ (°)
(100)	17.7
(020)	18.4
(021)	19.9
(111)	27.8
(200)	35.7
(002)	39
(022)	57.4

<b><math>\beta</math>-PVDF</b>	
Crystal Plane	$2\theta$ (°)
(110)	20.8
(200)	20.7
(020)	36.6
(101)	36.6
(221)	56.1

<b><math>\gamma</math>-PVDF</b>	
Crystal Plane	$2\theta$ (°)
(020)	18.5
(002)	19.2
(110)	20.1
(101)	20.3
(022)	26.8
(200)	36.2
(211)	38.7

Se pueden utilizar varias técnicas experimentales en conjunto con el fin de comprender plenamente el comportamiento de nuestro electrolito. Mientras la dispersión de rayos X por ángulo pequeño (SAXS) muestra el orden y la morfología de largo alcance, la difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXS) muestra la cristalinidad, la estructura y la cantidad relativa en una muestra. Los rayos infrarrojos, FTIR, pueden distinguir claramente entre las diferentes fases cristalinas que se producen.

Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) se pueden distinguir las diferentes fases cristalinas del PVdF-HFP.

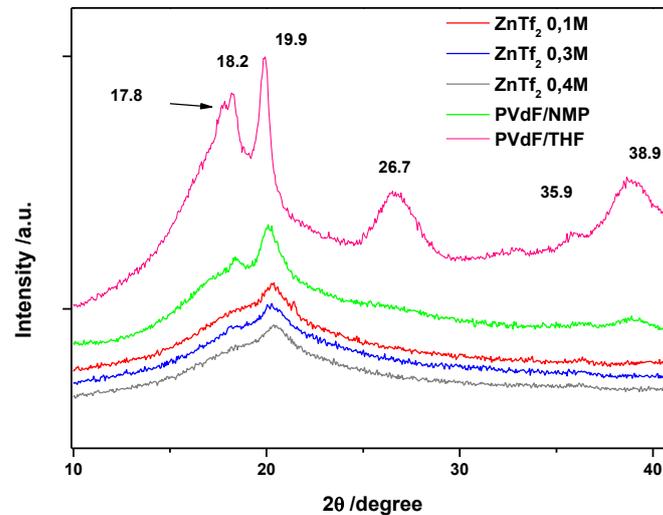


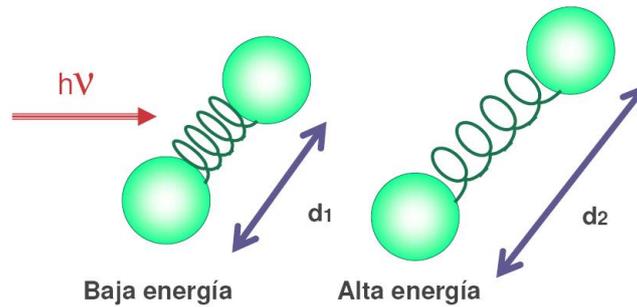
Figura 19: Difracción de Rayos X (DRX)

En la *Fig.19*. Se muestra el espectro de DRX de una membrana de PVdF-HFP pura, la cual presenta regiones cristalinas mezcladas con regiones amorfas, los picos observados a ( $2\theta = 17.8^\circ, 18.2^\circ, 19.9^\circ, 26.7^\circ, 35.9^\circ, 38.9^\circ$ ), se corresponden con la formación de una estructura tipo- $\alpha$ , que es la fase que suele obtenerse a temperaturas inferiores a  $155^\circ\text{C}$  [28]. Como se observa en la *Fig.19* el espectro de DRX obtenido para las películas de PVdF-HFP con IL y  $\text{ZnTf}_2$ , muestra un cambio significativo, que indica que la membrana es más amorfa. Se aprecia un pico ancho en  $20.1^\circ$ . A  $18^\circ$  se observa un pico que es más pronunciado en el caso de la película sin sal, el pico a  $26.7^\circ$  desaparece, y los picos de  $35.9^\circ$  y  $38.9^\circ$  disminuyen considerablemente. El pico a  $20.1^\circ$  es característico de la fase  $\gamma$  y  $\beta$  aunque la desaparición del pico  $38.9^\circ$  y  $26.7^\circ$  hace evidente la formación de la fase  $\beta$ . La desaparición del pico a  $26.7^\circ$  que es característico de la fase  $\gamma$ , corrobora también que se forma una fase tipo  $\beta$ .

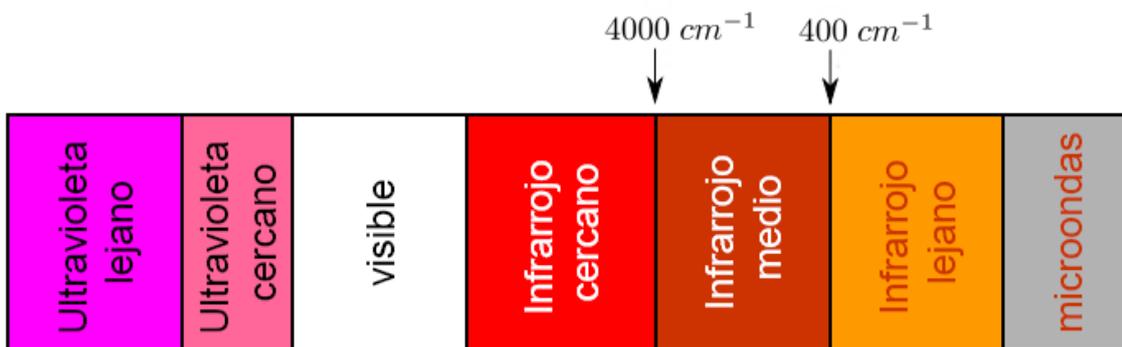
## 2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

La Espectroscopía de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica experimental que nos ofrece información muy importante para el análisis estructural de las películas de electrolito polimérico que estamos estudiando.

Los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula pasando a niveles vibracionales superiores.



Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio. Los espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en el infrarrojo medio y hacen un barrido desde los  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $400\text{ cm}^{-1}$ .



Tradicionalmente, en el eje x de los espectros de infrarrojo se emplea el número de ondas ( $\nu$ ), y se define como el inverso de la longitud de onda en  $\text{cm}^{-1}(\nu=1/\lambda)$ . En el eje y se representa el porcentaje de radiación transmitida (transmitancia) que se representa por %T o la absorbida (absorbancia)

El espectro vibracional del PVdF da información muy valiosa sobre su estructura y composición. En nuestras membranas lo que nos interesa para una mayor movilidad de iones en la membrana es una estructura lo menos cristalina y más polar posible lo que se traduce en una mayor conductividad.

Aunque la posición resultante de la reflexión puede tener influencias por muchos factores en un sistema tan complejo como este, es evidente que la incorporación de IL o IL y  $\text{ZnTf}_2$  dentro del electrolito de polímero aumenta la estructura amorfa de la membrana. Además, como las dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  son polares (a diferencia de  $\alpha$  fase, que es

no polar) cualquiera que sea la fase obtenida es evidente que el polímero resultante mejorará la conductividad iónica de la membrana. Por lo tanto, es razonable que un tipo de estas fases se forme en presencia de líquidos iónicos [13].

Hasta el momento diferentes grupos de investigación trataron de interpretar desde el punto de vista teórico y experimental los espectros de FTIR del *PVdF* y del *PVdF-HFP*<sup>[15-21]</sup>. Sin embargo, las conclusiones alcanzadas por los diferentes grupos a partir de sus cálculos teóricos o resultados experimentales parecen contradictorias.

Y. Bormashenko y colaboradores [21] realizaron un resumen excelente de las interpretaciones aportadas con anterioridad respecto a las bandas asignadas a las fases de *PVdF* que se presentan con mayor facilidad:  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ . En la Tabla 10 incluimos la interpretación que diferentes grupos han dado a las bandas FTIR del *PVdF*.

Los cambios estructurales del *PVdF* y del *PVdF-HFP* ya han sido publicados en varias ocasiones por distintos grupos de investigación <sup>[15-18, 23-26]</sup>. Los más comunes son la transición de una fase- $\alpha$  a una fase- $\beta$  o fase- $\gamma$ . Los espectros FTIR de la fase  $\beta$  y fase  $\gamma$  presentan bandas muy similares, pero existen ciertas bandas que solamente pueden ser asignadas a una u otra fase. Las bandas características de la fase- $\beta$  son las de  $511\text{ cm}^{-1}$  y  $837\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de  $812, 831\text{-}838\text{ cm}^{-1}$ , son características de la fase- $\gamma$ .

En la Fig.20 se muestra la figura original publicada por Boccaccio et al. [22] correspondiente a los espectros de las cuatro fases del *PVdF*.

Para la determinación de la estructura de las membranas, comenzaremos haciendo una comparación del espectro de *PVdF-HFP* en solitario y después iremos interpretando los espectros de las membranas de electrolito polimérico sintetizadas en el laboratorio conforme le vamos añadiendo los demás componentes.

Tabla 10 Tabla de asignación de bandas FTIR del PVdF<sup>[21]</sup>

Band (cm <sup>-1</sup> )	Phase	Group and vibrational mode
483	γ	
489	α	
511	β	CF <sub>2</sub> bending
530	α	CF <sub>2</sub> bending
615	α	CF <sub>2</sub> bending and skeletal bending
678		Polymer chain defects due to head-to-head, tail-to-tail linkages
766	α	CF <sub>2</sub> bending and scetele bending
778	γ	CH <sub>2</sub> rocking
795	α	CH <sub>2</sub> rocking
812	γ	CH <sub>2</sub> out-of-plane wag
834	γ	
840	β or γ	CH <sub>2</sub> rocking
855	α	CH out-of-plane deformation
976	α	CH out-of-plane deformation
1234	γ	CF out-of-plane deformation
1279	β	CF out-of-plane deformation

La *Figura 21* muestra los espectros de tres muestras estudiadas: *NMP*, *PVdF-HFP* en solitario utilizando como disolvente *THF*, y *PVdF-HFP* también puro, en este caso utilizando como disolvente *NMP*.

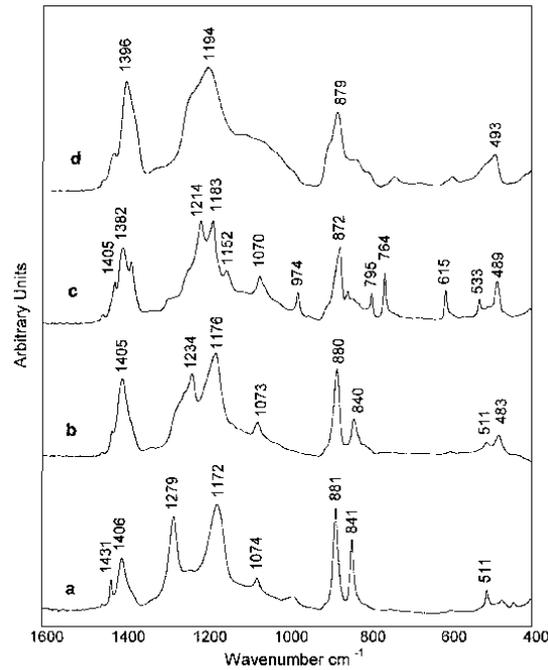


Figura 20. Espectros FTIR de distintas fases del PVdF: (a) fase- $\beta$  o (I), (b) fase- $\alpha$  o (II), (c) fase- $\gamma$  o (III), (d) fase- $\delta$  o (IV)<sup>[8]</sup>.

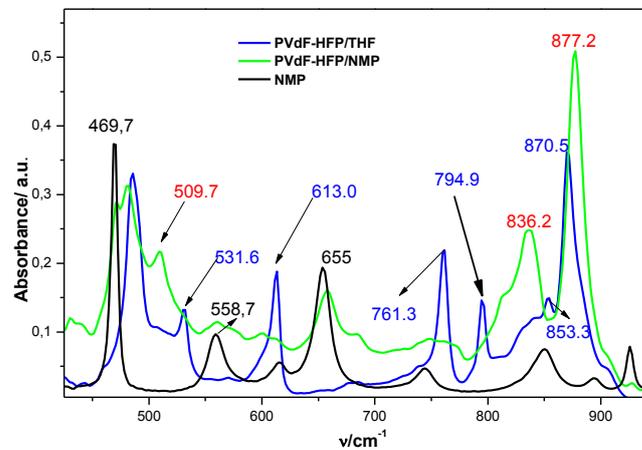


Figura 21 Banda de 400-900  $\text{cm}^{-1}$  del espectro FTIR de NMP, PVdF-HFP/THF, PVdF-THF/NMP

Observando el espectro de la película de *PVdF-HFP/THF* se observan claramente los picos de 485.8, 531, 613, 761, 794,9 y 853.9  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la formación de una fase- $\alpha$ . Teniendo en cuenta ahora, el espectro de la película *PVdF-HFP/NMP*, se observa como los picos a 531, 761, 794.9 y 853.9  $\text{cm}^{-1}$  experimentan

una disminución de intensidad o desaparecen totalmente, lo que nos indica que se produce un cambio en la estructura del *PVdF-HFP*.

En el espectro obtenido de *PVdF-HFP/NMP* se aprecia la formación de nuevos picos con respecto al espectro de la película de *PVdF-HFP/THF*. A  $470\text{ cm}^{-1}$  se forma un pequeño pico, el cual no se puede apreciar con claridad, pues coincide con la banda del *NMP*. También podemos observar claramente la formación del nuevo pico a  $509.7\text{ cm}^{-1}$ .

Entre  $836\text{-}838\text{ cm}^{-1}$  se aprecia la formación de un pico de media intensidad, el cual podría ser asignado tanto a la fase- $\beta$  como a la fase- $\gamma$ . Sin embargo, Bormashenko et al. [21] diferenciaron entre el pico de  $837\text{ cm}^{-1}$  asignado a la fase- $\beta$  y el de  $831\text{ cm}^{-1}$  asignado a fase- $\gamma$ . De este modo, el pico observado debe ser asignado a la fase- $\beta$ .

Por lo tanto, en el polímero *PVdF-HFP* puro se produce un cambio de fase, pasando de una fase- $\alpha$  no polar al utilizar como disolvente *THF*, a fase- $\beta$  cuando añadimos como disolvente *NMP*, esta fase se caracteriza por ser polar, lo que la hace más idónea para ser utilizada como electrolito.

### **Efectos de la sal y del LI**

Las Figuras 22-24 muestran los distintos tramos de los espectros FTIR de las muestras al añadirles líquido iónico, diferentes concentraciones de triflato de Zinc, o ambos. Por lo tanto tenemos: *PVdF-HFP+ZnTf<sub>2</sub>*, *PVdF-HFP+IL-13*, *PVdF-HFP+IL-13+ZnTf<sub>2</sub>* con concentraciones de sal entre 0,1 y 0,4M. En el Inset se observan los espectros de FTIR del *PVdF-HFP*, *IL-13* y *NMP*. Los espectros se han separado en diferentes rangos de frecuencia para observar con más claridad las bandas correspondientes a cada muestra.

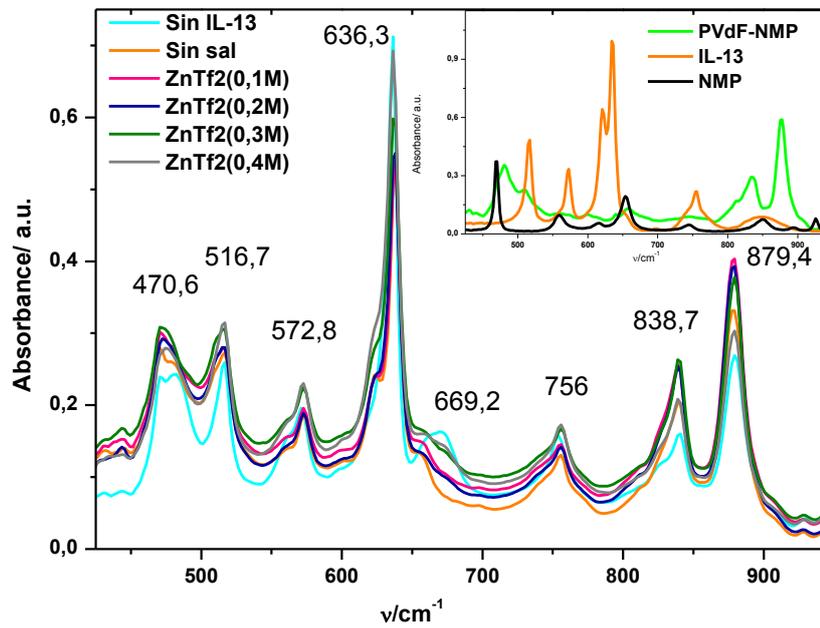


Figura 22. Banda de 400-900  $cm^{-1}$  del espectro FTIR

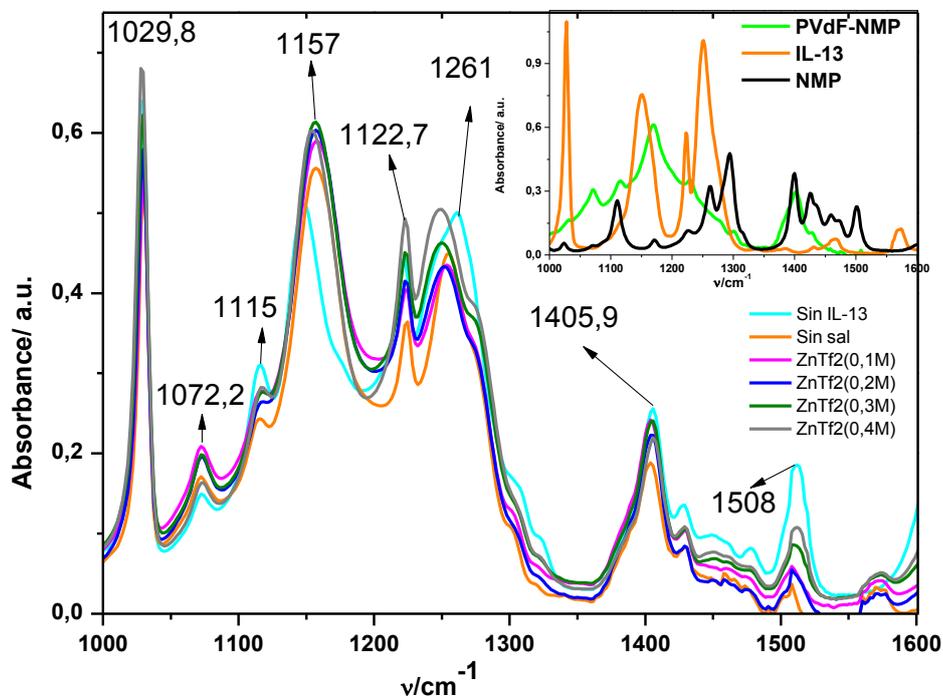


Figura 23. Banda de 1000-1600  $cm^{-1}$  del espectro FTIR

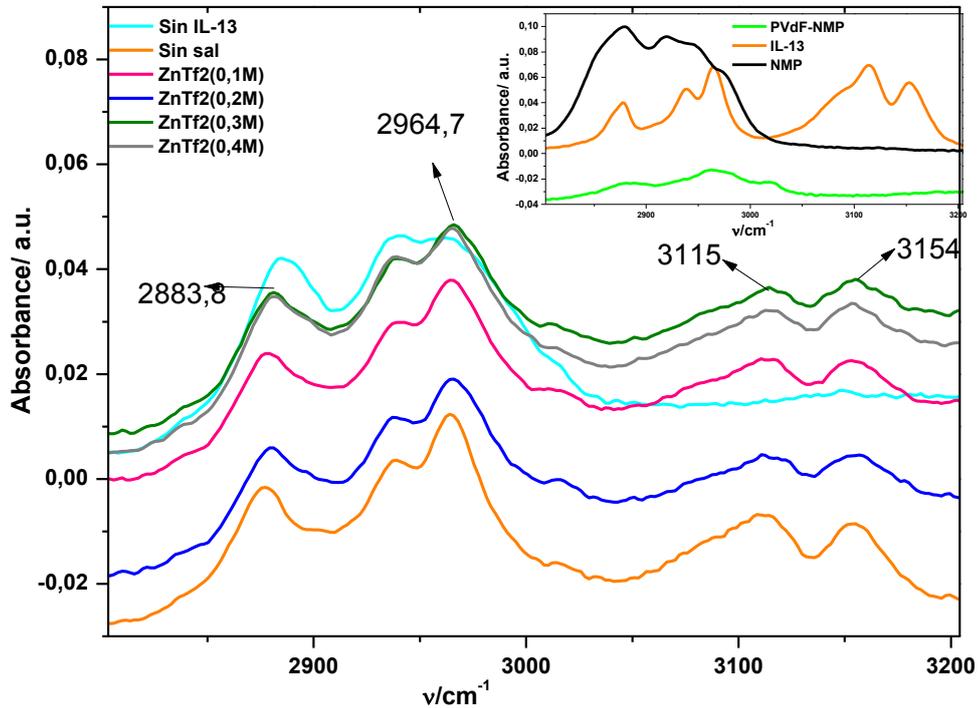


Figura 24. Banda de 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$  del espectro FTIR

En los espectros de FTIR de las membranas, apreciamos al añadir Líquido Iónico, o sal de  $\text{ZnTf}_2$ , que se siguen obteniendo membranas de la misma estructura a la que se obtuvo en la membrana formada sólo por  $\text{PVdF-HFP/NMP}$ . Se observan variaciones en la absorbancia y una gran similitud en el número de onda de los picos.

A partir del estudio de FTIR realizado, también se puede obtener información valiosa respecto a la variación de la concentración de  $\text{ZnTf}_2$ . En las Figuras 25-26 se muestran diferentes bandas que están relacionadas directamente con aniones de triflato libre. En las figuras se aprecia cómo para la membrana formada sólo por  $\text{PVdF-HFP/NMP}$ , no existe un pico característico en las bandas  $638 \text{ cm}^{-1}$  y  $1030 \text{ cm}^{-1}$ . Pero al añadir en las membranas ya sea líquido iónico, sal de  $\text{ZnTf}_2$  o ambos a la vez, aparecen picos en todas las membranas, por lo tanto, estos picos son debidos a la existencia de triflato libre que también se aprecian en el espectro ATR-FTIR del IL-13. Otro dato importante, que queda reflejado en las figuras, es que al incrementar la concentración de sal, se produce un aumento de intensidad de estas bandas que indica un mayor número de estos aniones

al incrementar la concentración de sal. Este aumento de la cantidad de aniones de triflato libre debe favorecer el aumento de la movilidad iónica y por tanto, la conductividad crecerá.

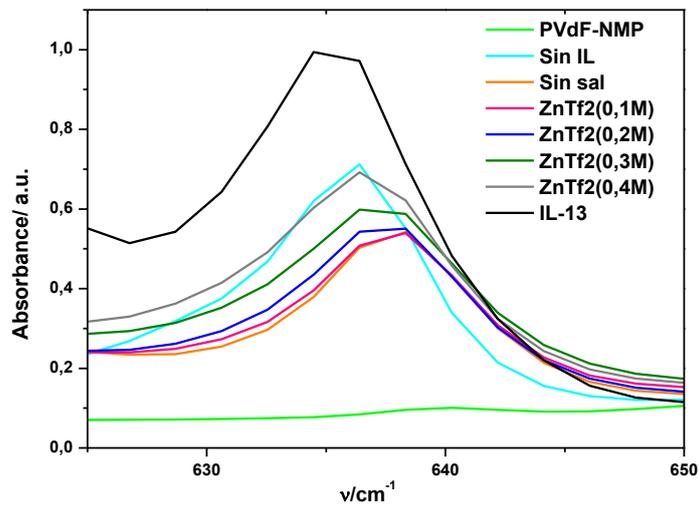


Figura 25. Bandas del espectro FTIR. Pico a 638  $cm^{-1}$ .

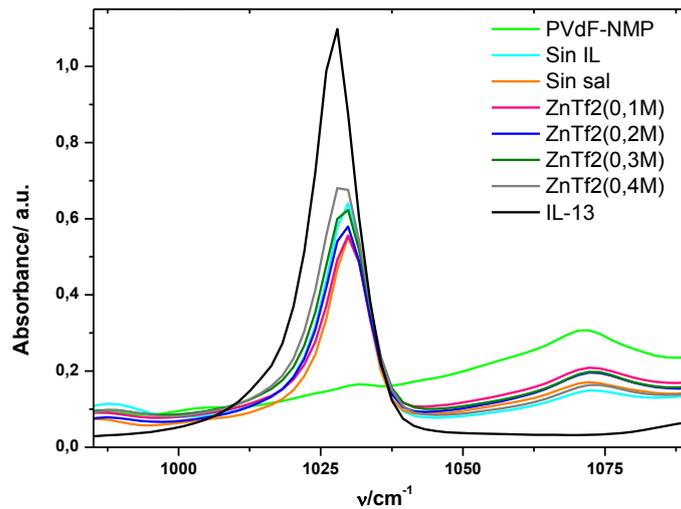
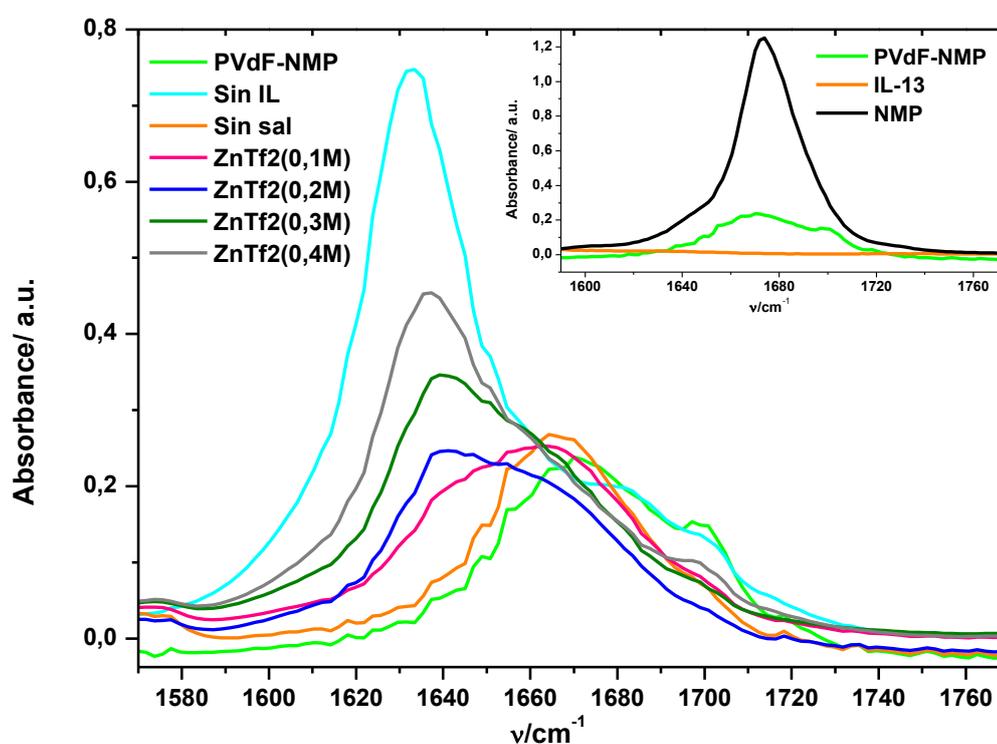


Figura 26. Bandas del espectro FTIR. Pico 1030  $cm^{-1}$ .

La *Figuras 27* muestra el espectro de ATR-FTIR de todas las membranas en la región de  $1550-1800\text{ cm}^{-1}$ , en el inset se observa el ATR-FTIR del *NMP*, *IL-13* y *PVdF-HFP/NMP*, distinguimos que existe una banda hacia los  $1670\text{ cm}^{-1}$  la cual es atribuida a los grupos carbonilos C=O. Al añadir sal de  $\text{ZnTf}_2$  se observa cómo esta banda sufre un desplazamiento hacia la izquierda ( $1637,1\text{ cm}^{-1}$ ), este desplazamiento nos sugiere que hay una coordinación del grupo carbonilo con los cationes  $\text{Zn}^{2+}$ . También se aprecia un incremento de la intensidad de esta banda al aumentar la concentración de sal de  $\text{ZnTf}_2$ , lo que indica que existe un mayor número de cationes que están coordinándose con grupos C=O.



*Figura 27. Bandas del espectro FTIR ( $1550-1800\text{ cm}^{-1}$ ).*

### 3. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

La calorimetría de barrido diferencial (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por

ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, la calorimetría de barrido diferencial puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Por esta razón, la calorimetría de barrido diferencial se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales. En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , temperatura de fusión  $T_m$ ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

La técnica se basa en el principio de que los cambios de fase absorben o liberan calor, de manera que el flujo de calor aportado para alcanzar una misma temperatura será distinto en presencia de estos fenómenos donde distintas cantidades del calor suministrado intervienen en la reorganización interna de las moléculas de la muestra.

En la figura 28, se muestra la forma general de un termograma para un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado rápidamente hasta una temperatura inferior a su  $T_g$ , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento.

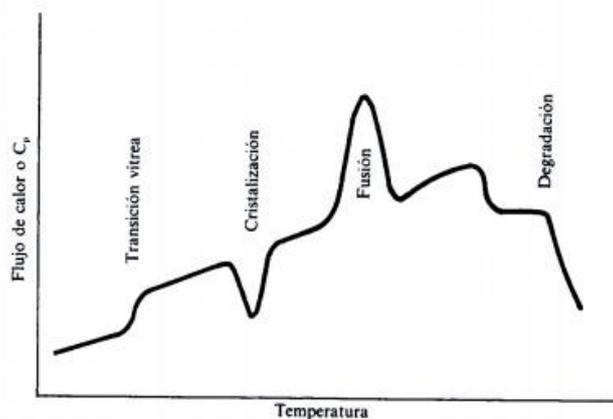


Figura 28. Termograma para un polímero semicristalino típico

A temperaturas bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares (saltos conformacionales) están “congelados”. La variación de la capacidad calorífica con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a la transición vítrea comienzan ya a tener lugar movimientos de segmentos de las cadenas del polímero, aumenta el volumen libre, haciéndose el material más blando. La capacidad calorífica de este estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en  $C_p$  a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . En las membranas en estudio obtenemos las siguientes temperaturas de transición vítrea:

Tabla 11. Temperaturas de transición vítrea.

M	$T_g(^{\circ}\text{C})$
PVdF /NMP	-30,98
Sin sal	-78,81
0,1M	-56,27
0,2M	56,29
0,3M	55,34
0,4M	-54,47

Las medidas de DSC de los polielectrolitos que hemos sintetizado en el laboratorio se han llevado a cabo mediante calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los  $100^{\circ}\text{C}$ , posterior enfriamiento hasta  $-150^{\circ}\text{C}$  y de nuevo calentamiento hasta los  $200^{\circ}\text{C}$  (Figura 29).

El segundo calentamiento es el que nos interesa estudiar ya que en el primero está contaminado con la eliminación de la humedad de la membrana.

Tenemos un rango entre  $10^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$  en el que las membranas no experimentan ningún cambio estructural. Este rango de temperaturas es suficientemente amplio como para permitir la utilización de estas membranas como separadores en baterías poliméricas.

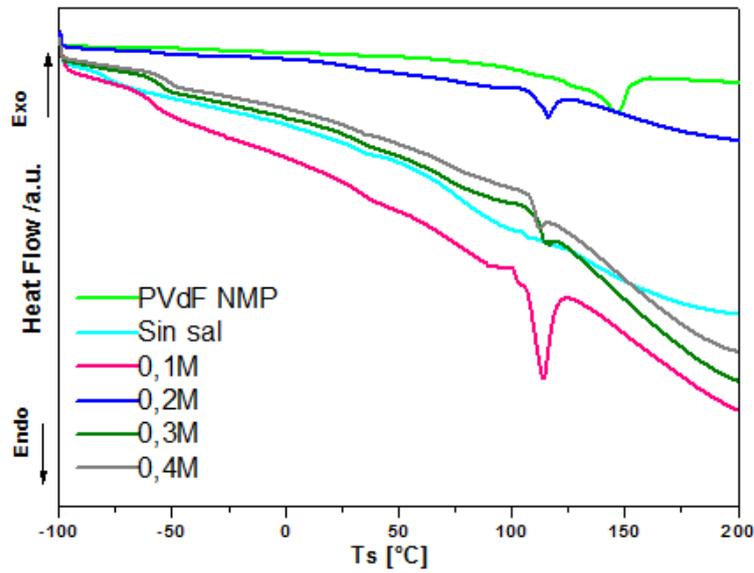


Figura 29. Las medidas de DSC.

#### 4. Espectroscopía de Impedancia

Para realizar el estudio de parámetros característicos como la conductividad iónica  $\sigma$  ( $S \cdot cm^{-1}$ ) y el número de transporte de las membranas preparadas en el laboratorio, se ha recurrido a la técnica de Espectroscopía de Impedancias. Para este tipo de estudio se utiliza una celda simétrica de  $Pt|GPE|Pt$  o  $Zn|GPE|Zn$ , respectivamente.  $GPE$  corresponde a las membranas descritas anteriormente objeto de nuestro estudio. En estas celdas, uno de estos electrodos actúa como electrodo de trabajo ( $WE$ ) y el opuesto lo hace como electrodo de referencia ( $REF$ ) y contraelectrodo ( $CE$ ). Por tanto, en esta disposición no se usa un electrodo de referencia en el interior del gel electrolítico, por lo que los potenciales de  $WE$  se refieren al electrodo que actúa como referencia y contraelectrodo.

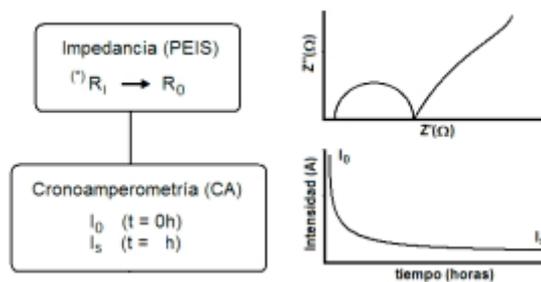


Ilustración 30. Secuencia de técnicas electroquímicas aplicadas

Entre las técnicas computacionales modernas, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una poderosa herramienta para el examen de muchos procesos químicos y físicos en solución, así como en los sólidos. EIS tiene usos en la medida de corrosión, baterías, el desarrollo de pilas de combustible, en los sensores y en física electroquímica y puede proporcionar información sobre los parámetros de la reacción, la velocidad de corrosión, la porosidad del electrodo, el transporte masivo, y mediciones de la capacitancia interfacial.

Las medidas de impedancia se han realizado en condiciones de equilibrio utilizando una señal de perturbación muy pequeña (tensión sinusoidal de 10mV) de manera que la intensidad de corriente a través de la célula bajo medida resulte lo suficientemente pequeña como para que no se induzcan cambios significativos.

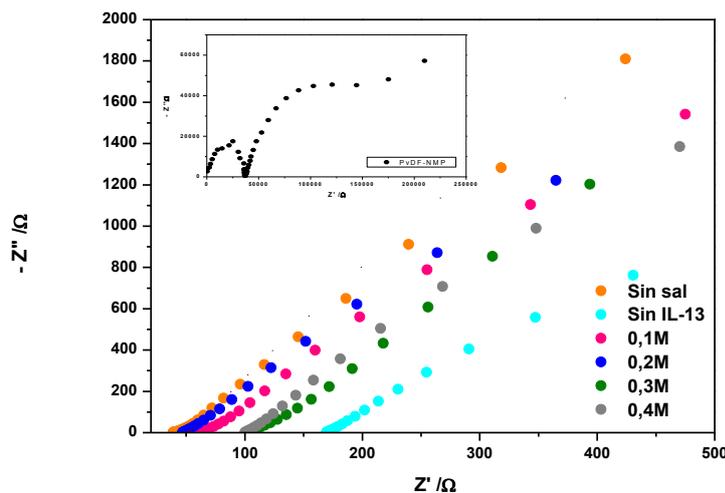


Ilustración 31. Impedancias para las membranas en estudio a temperatura ambiente.

### Cálculo de la conductividad

Se obtiene el punto de corte de la curva de impedancia con el eje de abscisas, lo que nos reporta el valor de la Resistencia,  $R_b$ . Con estos valores, y mediante la aplicación de la fórmula siguiente, se calcula los valores de conductividad de todas las membranas estudiadas:

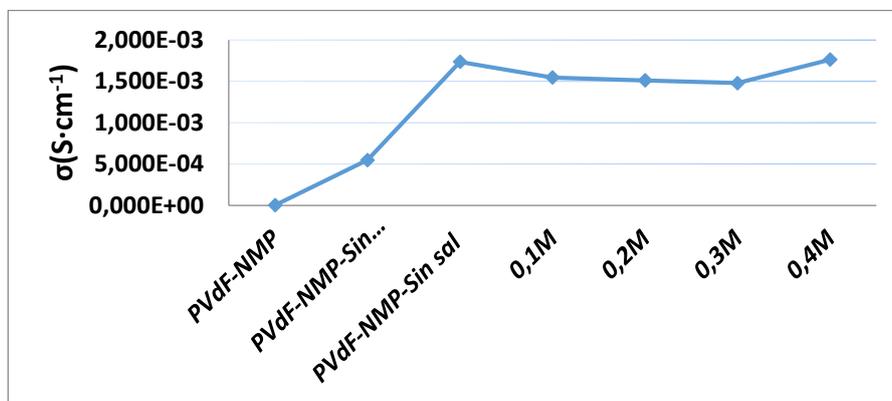
$$\sigma = \frac{1}{R_b} \cdot \frac{L}{A}$$

- Donde:  $\sigma$  conductividad iónica en  $S \cdot cm^{-1}$ .  
 $R_b$  Resistencia de la membrana, en ohmios ( $\Omega$ ).  
 $L$  espesor de la membrana en centímetros.  
 $A$  superficie de contacto del electrodo con la membrana, en  $cm^2$ .

A continuación se muestra la *Tabla 12* y la *Figura.32* en la que se recogen los valores de conductividad a temperatura ambiente para todas las membranas analizadas.

*Tabla 12 Valores de Resistencia  $R_b$  y Conductividad para cada una de las membranas a 30°C.*

Películas	L	$R_b$	A	$\sigma(30^\circ C)$
<b>PVdF-NMP</b>	0,023	36942	0,5	1,25E-06
<b>PVdF-NMP-Sin IL13</b>	0,046	170	0,5	5,47E-04
<b>PVdF-NMP-Sin sal</b>	0,034	39,1	0,5	1,73E-03
<b>0,1M</b>	0,048	62,3	0,5	1,55E-03
<b>0,2M</b>	0,036	47,2	0,5	1,51E-03
<b>0,3M</b>	0,076	103	0,5	1,48E-03
<b>0,4M</b>	0,088	100	0,5	1,76E-03



*Figura 32. Representación de los valores de Conductividad Iónica obtenidos para cada una de las membranas a temperatura ambiente.*

En la *Tabla 12* se aprecian los valores de conductividad iónica obtenidos utilizando la ecuación de Conductividad, y en la *Figura 32* se representan los valores de conductividad Iónica. Se aprecia como la conductividad crece al añadir la sal o el líquido iónico al PVdF-HFP, aunque el aumento de la película que solo incluye IL es muy significativo. La adición de sal hace disminuir inicialmente la conductividad en las membranas con una concentración de 0.1M, 0.2M y 0.3M y se obtienen valores muy

parecidos. Sin embargo, cuando se aumenta más la cantidad de sal de triflato de Zinc su conductividad aumenta superando el valor del GPE-IL. Estos resultados corroboran el estudio de espectroscopia de ATR-FTIR, el cual informa de cómo la adición de IL y sal de  $ZnTf_2$  provoca un cambio estructural de la matriz polimérica y, con ello, un aumento de la conductividad iónica.

### 5. Estudio de la conductividad en función de la temperatura.

Para el estudio de la dependencia térmica de la conductividad se han realizado espectros de impedancias sobre las muestras en celdas con electrodos bloqueantes de Pt, en un rango de temperaturas desde +0°C a +80°C.

Todas las mediciones de espectros se han realizado sobre una misma celda  $Pt/GPE/Pt$ , en condiciones isoterma, a las temperaturas indicadas y en atmósfera inerte de  $N_2$ . En cada salto de temperatura se esperaron 45 minutos antes de iniciar cada medida para permitir el equilibrio térmico del sistema.

En la Tabla 13, se observa con claridad, para una membrana 0.3M, cómo a temperaturas bajas la resistencia del electrolito,  $R_b$ , de las membranas va disminuyendo conforme aumenta la temperatura. Este hecho va en concordancia con el aumento de la conductividad con la temperatura reflejado en las *Fig. 33 y 34*.

Se observa cómo en todas las membranas, la conductividad iónica se incrementa a medida que aumentamos la concentración de sal hasta que llegamos 0.4M donde disminuye.

Tabla 13.  $R_b$  a diferentes temperaturas para la membrana 0.3M

T(°C)	$R_b$ (Ω)
0	563
10	207
20	102
30	58,9
40	39,7
50	28
60	21,9
70	17,9
80	15,8

En la siguiente *Fig.33*, en la que se representa el  $\log(\sigma)$  vs  $T^{-1}$ , se observa un comportamiento que no llega a ser completamente lineal. Por lo que estudiamos comportamiento del tipo Vogel-Fulcher-Tamman (VTF).

Estos datos sugieren que las muestras no tienen un comportamiento de Arrhenius, típico de los conductores iónicos,  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/k \cdot T)$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $E_a$  es la energía de activación y  $\sigma_0$  un factor pre-exponencial.

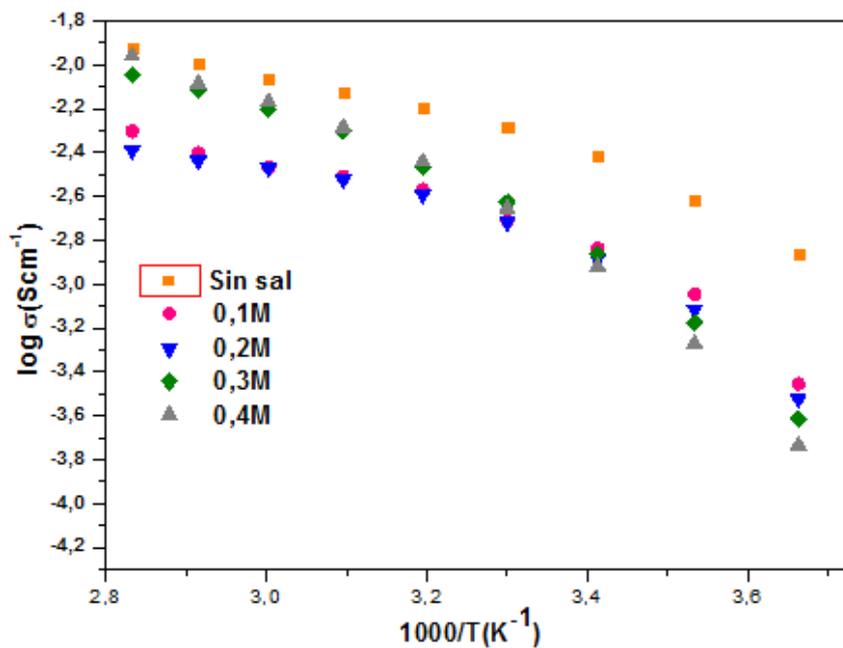


Figura 33. Representación de  $\log(\sigma)$  vs.  $T^{-1}$

Esta representación nos indica que la variación de la conductividad iónica con la temperatura puede seguir un comportamiento del tipo Vogel-Fulcher-Tamman (VTF), que describe las propiedades de transporte en una matriz viscosa.

La relación VTF apoya la idea de que los iones se mueven a través de la fase rica en plastificante según la siguiente ecuación:

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp \left[ -\frac{E_a}{k(T - T_0)} \right]$$

Donde  $A$  es una constante de ajuste proporcional al número de portadores de carga,  $E_a$  es una segunda constante de ajuste similar a una energía de activación,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T_0$  es la temperatura de equilibrio del sistema correspondiente a la entropía de configuración cero.  $T_0$  se encuentra que es aproximadamente igual a  $T_g - 50$  K, donde  $T_g$  representa la temperatura de transición vítrea del sistema.

Con el fin de extraer los parámetros  $A$  y  $E_a$ , se han encontrado los valores aproximados de  $T_0$  para todos los electrolitos. Hay varios métodos para la obtención de este parámetro:

- Dado que  $T_g$  está relacionada con el punto de fusión  $T_m$  del electrolito, es decir,  $T_g \approx 2/3 T_m$ .  $T_0$  se puede aproximar como  $2/3 T_m - 50$  K.
- $T_0 = T_g$  y  $T_g$  la obtenemos a través de de la prueba DSC explicada anteriormente.

La relación lineal en la *Fig.34* confirma que la variación en la conductividad con la temperatura sigue una relación VTF. El parámetro  $E_a$  para cada concentración se determinan a partir de la pendiente de la recta característica de cada molaridad. Los valores de  $E_a$  se incluyen en la *Tabla 14*.

Los valores de conductividad son muy similares para cada concentración por lo que se entiende que la cantidad de sal no influye de forma significativa en la conductividad. El mayor valor de conductividad se obtiene para la membrana con líquido iónico y sin sal. La conductividad es mayor con el aumento de la concentración de sal pero a 0.4M disminuye. Este comportamiento coincide con la caída del valor de  $T_g$  a 0.4M. Se observa que la conductividad es mayor para las membranas de 0.3M para la que obtenemos un valor de energía de activación de 0.028 eV. La energía de activación va en aumento con la adición de sal y alcanza su máximo valor de 0.033 eV a 0.4M. Se observa que la energía de activación crece en el sentido opuesto respecto a la conductividad [12].

Tabla 14. Valores de la energía activa.

M	Tg /°C	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)
00M	-78,81	5,199E-03	0.030
0,1M	-56,27	1,931E-03	0.026
0,2M	56,29	2,683E-03	0.025
0,3M	55,34	2,994E-03	0.028
0,4M	-54,47	2,211E-03	0.033

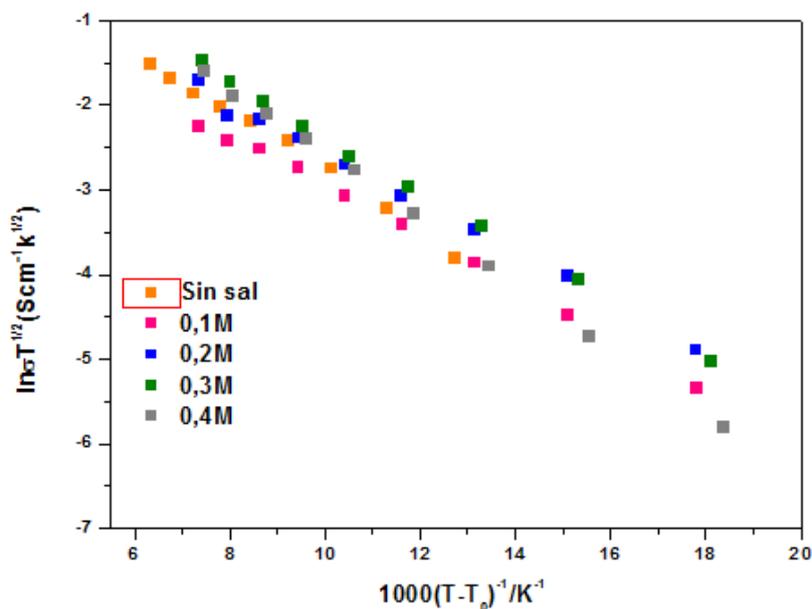


Figura 34.  $\ln\sigma T^{1/2}$  frente a  $1000/(T-T_0)$

## 6. Cálculo de los números de transporte.

Para el cálculo del número de transporte iónico ( $t_{ion}$ ) y el número de transporte electrónico ( $t_{elec}$ ) se ha evaluado por medio del método de polarización de Wagner [31]. Esta técnica consiste en aplicar un potencial fijo de corriente continua a una celda simétrica  $Zn/GPE/Zn$ , al que llamaremos  $\Delta V$ , y registrar la corriente que circula por la celda durante un período de tiempo, hasta que se alcanza un estado estacionario en el que la corriente permanece constante. Con la polarización se obtienen curvas intensidad-tiempo, como la de la *Figura 35*, que corresponde a las polarización de una

de las membranas en estudio a 30°C, a lo largo de tres horas con un  $\Delta V = 0,05$  voltios. El número de transporte se calcula a partir de las ecuaciones:

$$t_{ion} = \frac{I_i - I_f}{I_i}$$

$$t_{elec} = \frac{I_i}{I_f}$$

Donde:  $t_{ion}$  Número de transporte iónico total (catiónico + aniónico).  
 $t_{elec}$  Número de transporte electrónico.  
 $I_i$  Intensidad en el instante inicial de la polarización  
 $I_f$  intensidad en el estado estacionario

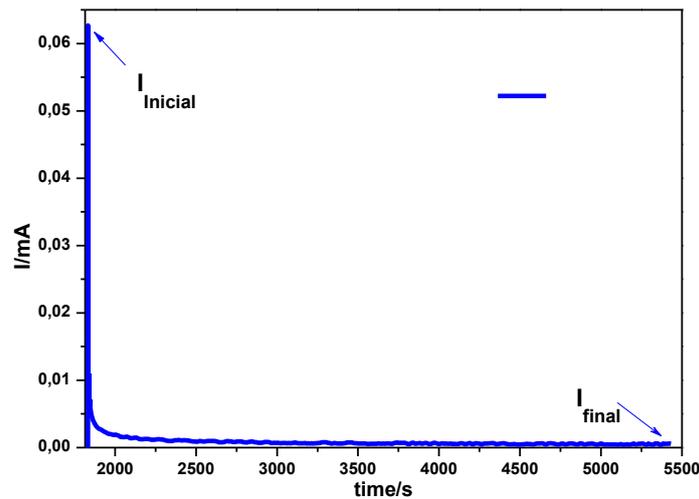


Figura 35: Polarización Corriente vs. Tiempo para una de las membranas en estudio a 30°C

En la *Tabla 15* se aprecian los números de transportes obtenidos para cada una de las membranas que hemos estudiado. Los valores del número de transporte iónico están concentrados en el intervalo de 0,98-0,99. Esto sugiere que el transporte de carga predominante en estas películas de electrolito polimérico es debido a los iones, la contribución es insignificante por parte de los electrones.

Tabla 15 Número de transporte iónico y electrónico para cada una de las membranas de electrolito polimérico a 30°C

	<b>I<sub>i</sub></b>	<b>I<sub>f</sub></b>	<b>t<sub>ion</sub></b>	<b>t<sub>ele</sub></b>
<b>Sin sal</b>	0,232	0,001	1,00	0,00
<b>0,1M</b>	0,203	0,003	0,98	0,02
<b>0,2M</b>	0,140	0,002	0,99	0,01
<b>0,3M</b>	0,187	0,003	0,99	0,01
<b>0,4M</b>	0,112	0,002	0,98	0,02

El número de transporte catiónico ( $t_+$ ) también se ha evaluado siguiendo el método de Bruce-Evans-Vincent, que también se basa en las curvas de polarización de Wagner, pero donde se tienen en cuenta además las resistencias interfaciales,  $R_I$ , antes y después de aplicar la polarización.

Para evaluar  $t_+$ , se han intercalado dos mediciones de impedancias de la celda  $Zn/GPE/Zn$ , con objeto de poder evaluar la resistencia interfacial,  $R_I$ , antes y después de la polarización se ha aplicado la siguiente fórmula:

$$t_+ = \frac{I_s \cdot (\Delta V - R_0 \cdot I_0)}{I_0 \cdot (\Delta V - R_s \cdot I_s)}$$

Donde:

- $t_+$  número de transporte catiónico.
- $\Delta V$  escalón de potencial aplicado durante la polarización. ( $\Delta V=0,05V$ )
- $I_0$  intensidad en el instante inicial de la polarización ( $t = 0$  horas).
- $I_s$  intensidad en el estado estacionario ( $t = 3$  horas).
- $R_0$  resistencia  $R_I$  medida *antes* de la cronoamperometría ( $\Omega$ ).
- $R_s$  resistencia  $R_I$  medida *después* de la cronoamperometría ( $\Omega$ ).

Los valores de transporte catiónico para las membranas en estudio a 30°C se representan en la siguiente tabla:

Tabla 16: Valores de transporte catiónico a 30°C

M	t <sup>+</sup>
0,0M	0.19
0,1M	0.42
0,2M	0.56
0,3M	0.52
0,4M	0.56

Esta tabla demuestra que en el GPE sin sal el transporte catiónico es mínimo, siendo los aniones los que transportan la mayor parte de la corriente. Este hecho es lógico si pensamos que el catión del IL, el BMIM<sup>+</sup>, debe tener grandes impedimentos estéricos para moverse.

Sin embargo, la adición de la sal ZnTf<sub>2</sub> provoca un aumento significativo del transporte catiónico, aunque la concentración de sal sea pequeña. Además, al ir aumentando la cantidad de sal, t<sup>+</sup> aumenta hasta llegar a un valor estable en torno a los 0,54. Este hecho se puede explicar por la participación del NMP que se encuentra dentro de la membrana y que interacciona con los cationes Zn<sup>++</sup>, como se ha demostrado mediante los registros de ATR-FTIR. De esta manera, parece evidente que la interacción entre el NMP y los cationes Zn<sup>++</sup> mejora el transporte de los cationes Zn<sup>++</sup> dentro de la membrana.

## 7. Estudio de la estabilidad electroquímica y reversibilidad mediante voltametría cíclica.

Para estudiar la estabilidad electroquímica de las membranas sintetizadas en el laboratorio se ha utilizado la técnica de voltametría cíclica. Los voltagramas se han obtenido sobre celdas con electrodos no bloqueantes Zn/GPE/Zn, realizando barridos en el rango de +1,5 a -1,5 voltios, con un incremento de potencial de barrido dE/dt = 20,0 mV/s, y el electrodo de referencia conectado en cortocircuito con el contraelectrodo, es decir, sin la inserción de ningún tipo de electrodo de referencia en la membrana.

Cuando se han usado celdas con electrodos bloqueantes de acero inoxidable en los respectivos voltagramas no se han observado picos de corriente en todo el rango del potencial de barrido. Sin embargo, sí se observan picos anódicos y catódicos bien

definidos en los voltagramas de las celdas que utilizan electrodos no bloqueantes de Zinc que actúan como fuentes de iones  $Zn^{2+}$  durante los procesos anódicos en que tiene lugar la oxidación.

En las Figuras desde la 36 a la 42, se observan los voltagramas obtenidos sobre una celda simétrica con electrodos no bloqueantes de Zinc,  $Zn/GPE/Zn$ , utilizando membranas de  $PVdF-HFP$ ,  $PVdF-HFP+IL-13$ ,  $PVdF-HFP+ZnTf_2$ , y las  $PVdF-HFP+IL-13+ZnTf_2$  a diferentes concentraciones. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y en atmosfera inerte de  $N_2$ . En cada uno de los voltagramas se presenta uno de los ciclos voltamétricos en cada caso. En el inset de cada figura se muestran todos los ciclos voltamétricos registrados consecutivamente.

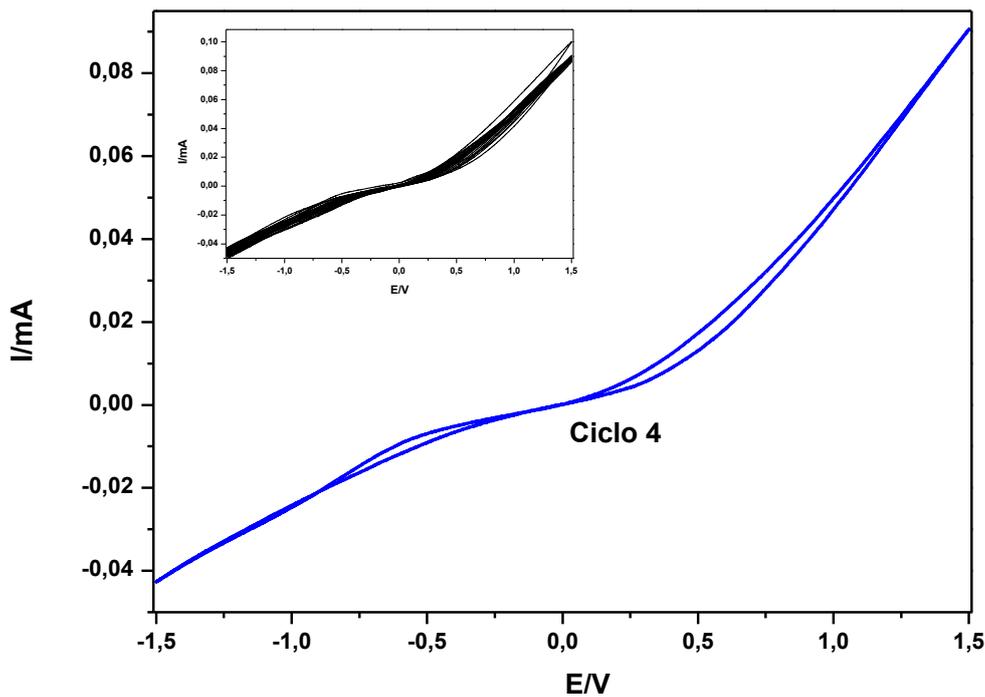


Figura 36. Voltagrama de la membrana PVdF-HFP en una celda Zn/GPE/Zn

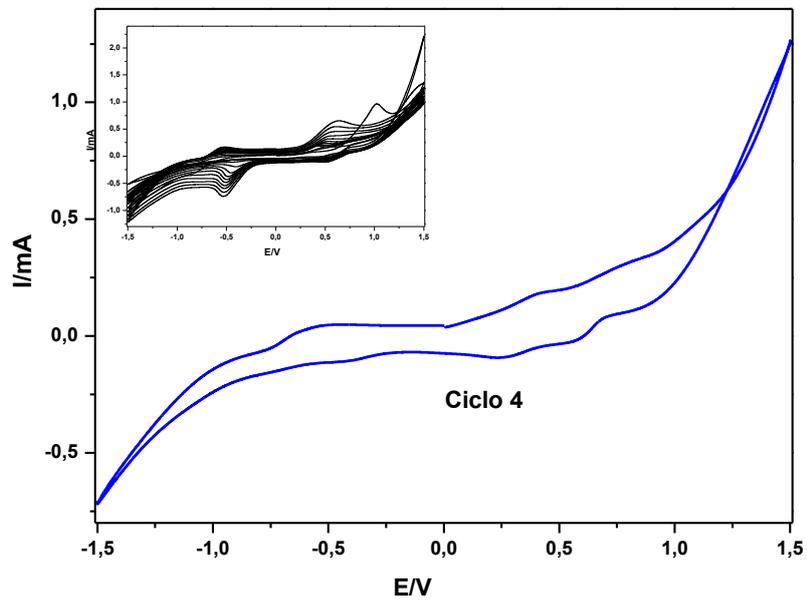


Figura 37. Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+IL-13 en una celda Zn|GPE|Zn

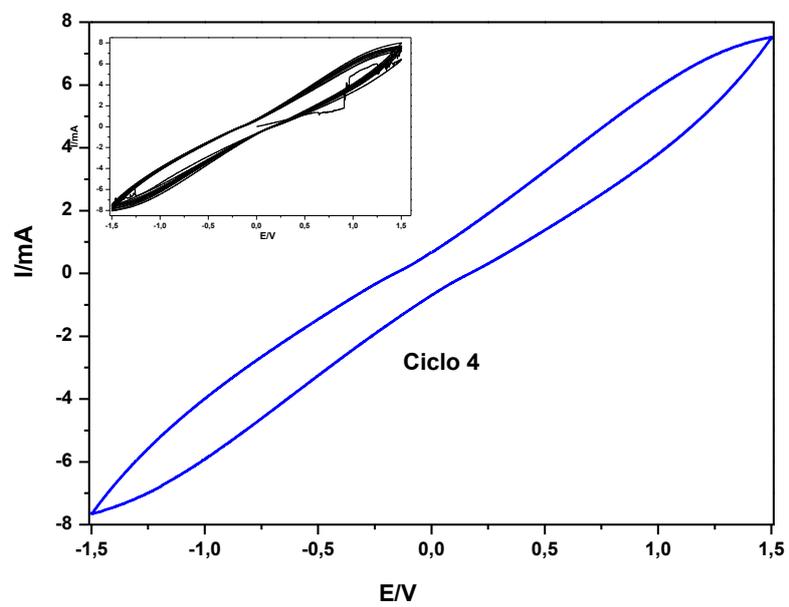


Figura 38. Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+ZnTf<sub>2</sub> en una celda Zn|GPE|Zn

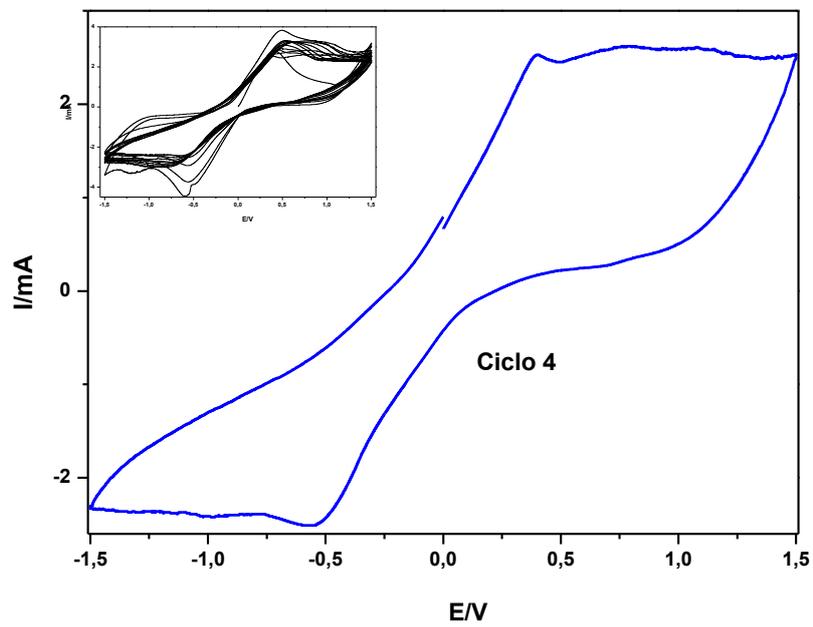


Figura 39. Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+IL-13+ZnTF<sub>2</sub> (0,1M) en una celda Zn/GPE/Zn

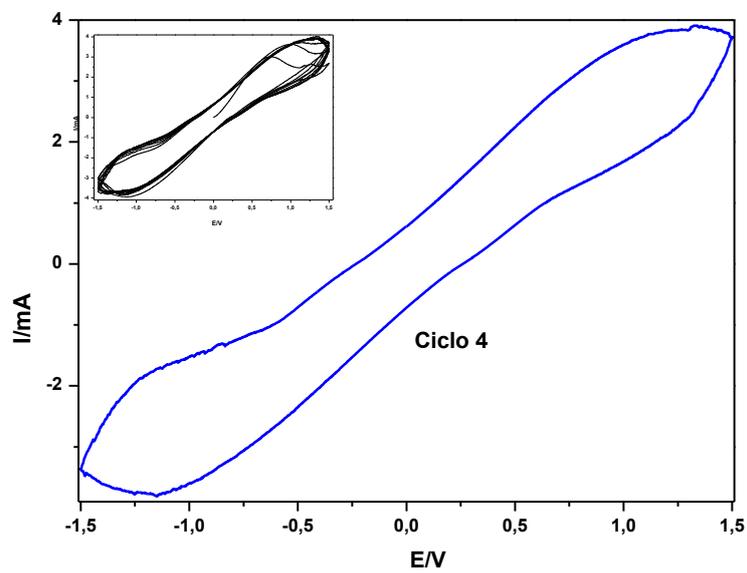


Figura 40. Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+IL-13+ZnTF<sub>2</sub> (0,2M) en una celda Zn/GPE/Zn

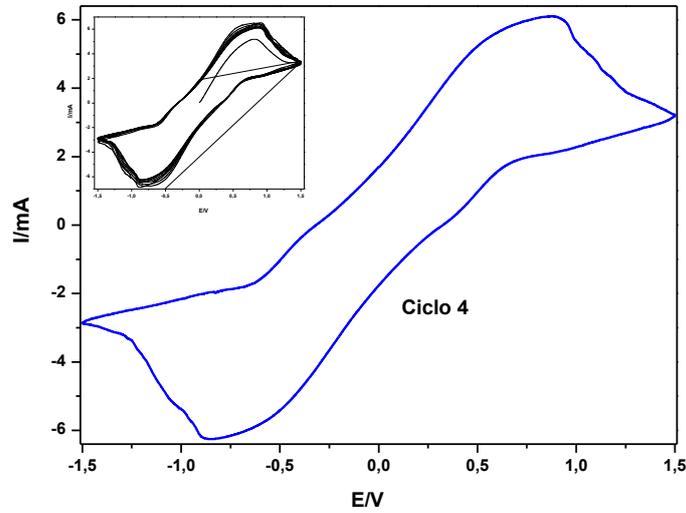


Figura 41. Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+IL-13+ZnTF<sub>2</sub> (0,3M) en una celda Zn|GPE|Zn

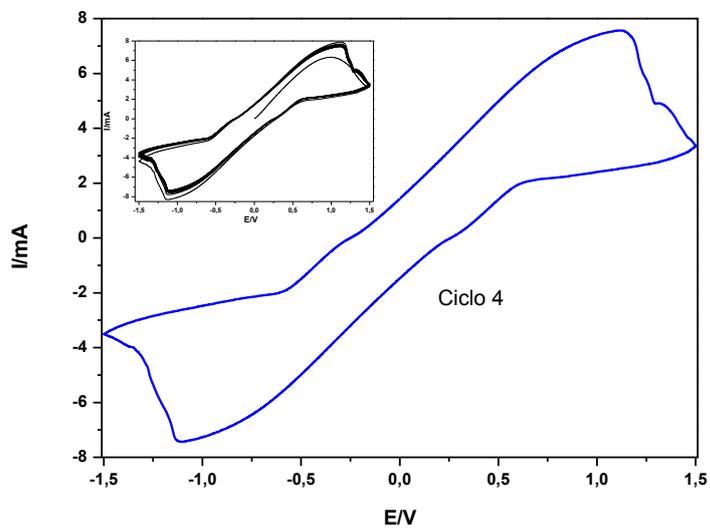


Figura 42: Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+IL-13+ZnTf<sub>2</sub> (0,4M) en una celda Zn|GPE|Zn

En la *Figura 43* se muestra la comparación de voltagramas de todas las membranas sintetizadas para el estudio. Donde, queda reflejado que todas las membranas tienen un comportamiento oxidación-reducción cuasi-reversible, lo que indica que sí se está produciendo movilidad de iones de Zn<sup>2+</sup> en las membranas. También queda reflejado cómo al aumentar la concentración de ZnTf<sub>2</sub>, las intensidades de pico crecen llegando a

obtener valores máximos de intensidad de pico de 16 mA/cm<sup>2</sup>. Este estudio también está en concordancia con los resultados obtenidos en ATR-FTIR, donde obtuvimos que al aumentar la concentración de  $ZnTf_2$ , los iones libres son mayores y como consecuencia la conductividad aumentaría. Según estos resultados, este tipo de membranas pueden ser aplicadas a la construcción práctica de baterías.

Otro estudio que se ha llevado a cabo es el de voltametría lineal en las membranas de electrolitos poliméricos en fase gel. Para aplicaciones prácticas de estas membranas en baterías es importante investigar su estabilidad electroquímica. La ventana de estabilidad electroquímica la determinaremos usando celdas de  $Pt/GPE/Zn$ , utilizando una velocidad de barrido de 1 mV.s<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente y en atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

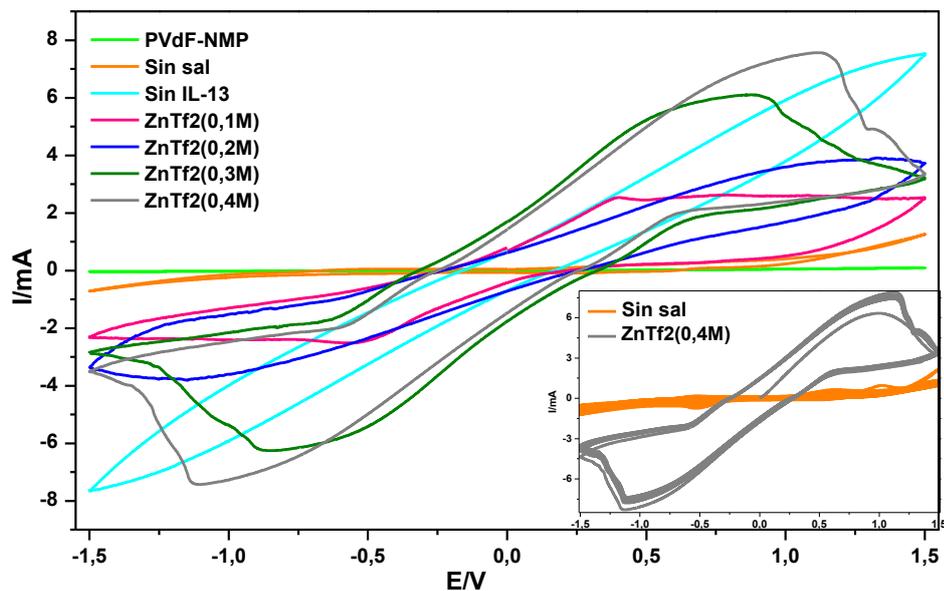


Figura 43: Comparación de todos los voltagramas de todas las membranas en estudio en una celda Zn|GPE|Zn

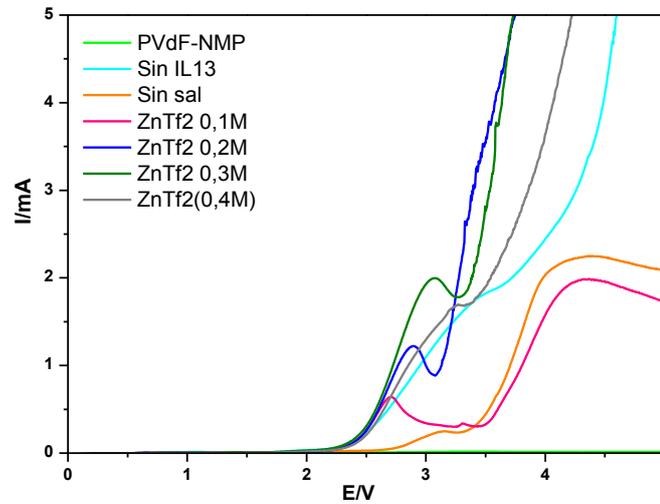


Figura 44: Voltametría lineales de todas las membranas en estudio en una celda Pt| GPE |Zn

La *Figura 44* muestra la ventana electroquímica de todas las membranas, se aprecia como en la membrana formada por *PVdF-HFP/NPM* se obtienen los mejores resultados de estabilidad, al añadir líquido iónico a la membrana se aprecia como la estabilidad de potencial disminuye, produciéndose el inicio de potencial a 2.7V. Ahora bien, al añadir sal a las membranas se observa cómo la estabilidad es mucho menor, produciéndose el inicio de potencial aproximadamente en 2.4V con valores muy parecidos en todas las membranas con diferentes concentraciones de sal de *ZnTf<sub>2</sub>*. Esto nos sugiere, que aunque al añadir sal al electrolito polimérico se obtengan mejores resultados de conductividad, la adición de sal perjudica la estabilidad electroquímica de las membranas.

### 8. Detección de cationes $Zn^{2+}$ en el cátodo de Pt mediante EDX

Por último, para corroborar que el intercambio cationico que se está produciendo en las membranas está motivado por los cationes de  $Zn^{2+}$ , se ha llevado a cabo un estudio mediante espectroscopia EDX (Emisión Dispersiva de Rayos X). Para ello, se han analizado los electrodos de Pt utilizados en la prueba de voltametría lineal, obteniendo los resultados reflejados en la *Figura 45*. Se observan picos de Zn en todos los casos, por lo tanto, queda demostrado que los cationes de  $Zn^{+2}$  participan en el proceso de

conducción iónica que tiene lugar en la membrana. De esta forma, los cationes  $Zn^{+2}$  se mueven hacia el electrodo de Pt.

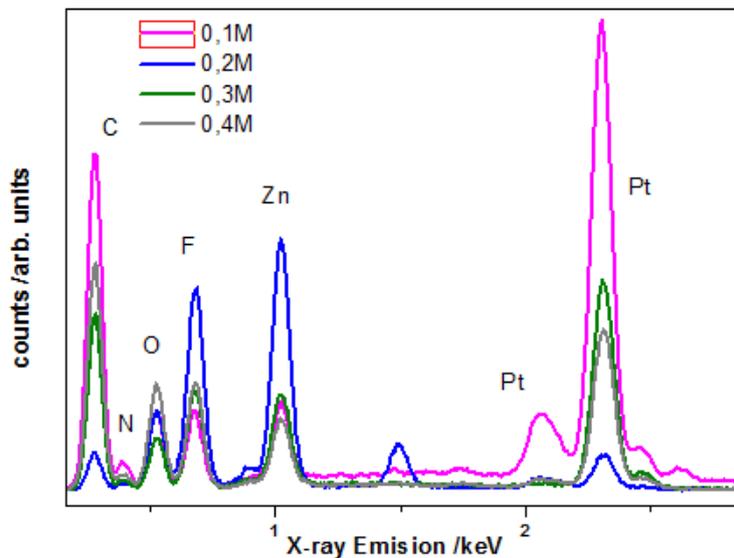


Figura 45: Espectroscopia EDX de rayos X

## IV.CONCLUSIONES

Se han sintetizado un conjunto de membranas de electrolito de polímero en fase gel con  $Zn(Tf)_2$  como sal iónica, NMP como disolvente, líquido iónico 1-Butyl-3-methylimidazolium triflato y PVdF-HFP. Se obtienen membranas con una buena resistencia mecánica y conductividad iónica. A través de las diferentes técnicas de caracterización electroquímica se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La difracción de rayos-x muestra que las membranas obtenidas son más amorfas con la adición de la sal y del LI.
- La Espectroscopía de Infrarrojos muestra que en el polímero *PVdF-HFP* puro se produce un cambio de fase, pasando de una fase- $\alpha$  no polar al utilizar como disolvente *THF*, a fase- $\beta$  cuando añadimos como disolvente NMP, esta fase se caracteriza por ser polar, lo que la hace más idónea para ser utilizada como

electrolito. También se observa el aumento de triflato libre con la adición de sal y se deduce la posible coordinación del grupo carbonilo con los cationes  $Zn^{2+}$ .

- A través del análisis DSC obtenemos que el rango de temperaturas, de 10 a 80<sup>0</sup> es suficientemente amplio como para permitir la utilización de estas membranas como separadores en baterías poliméricas.
- La adición de la sal  $ZnTf_2$  provoca un aumento significativo del transporte catiónico. Este hecho se puede explicar por la participación del NMP que se encuentra dentro de la membrana y que interacciona con los cationes  $Zn^{++}$ , como se ha demostrado mediante los registros de ATR-FTIR
- Con la voltametría cíclica vemos que todas las membranas tienen un comportamiento oxidación-reducción cuasi-reversible. También queda reflejado cómo al aumentar la concentración de  $ZnTf_2$ , las intensidades de pico crecen lo que está en concordancia con los resultados obtenidos en ATR-FTIR, donde obtuvimos que al aumentar la concentración de  $ZnTf_2$ , los iones libres son mayores y como consecuencia la conductividad aumentaría. Se obtiene que este tipo de membranas pueden ser aplicadas a la construcción práctica de baterías.
- La conductividad aumenta significativamente con sólo la adición de LI. La sal da lugar a un aumento de la conductividad con un valor del mismo orden que el obtenido al añadir sólo LI. La conductividad iónica sigue un comportamiento del tipo Vogel-Fulcher-Tamman (VTF) con el aumento de la temperatura y se observa que a 0.4 M disminuye respecto a las otras concentraciones más pequeñas. .
- El estudio mediante voltametría lineal nos informa de que la adición de sal perjudica la estabilidad electroquímica de las membranas.
- Corroboramos el intercambio catiónico gracias a la prueba EDX que muestra la existencia de Zn en el electrodo de Pt utilizado en la voltametría lineal con una celda asimétrica.

## V.BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Novel zinc ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids. Jun John Xu \*, Hui Ye, Jian Huang (2005) 1309–1317
- [2]. Electrochemical characterization of poly(vinylidene fluoride)-zinc triflate gel polymer electrolyte and its application in solid-state zinc batteries G. Girish Kumar, S. Sampath\* (2003) 289–300.
- [3] Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. A. Manuel Stephan (2006) 21–42
- [4] Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan (1999) 183–197
- [5] Electrical and spectroscopic characterization of PVdF-HFP and TFSI—ionic liquids-based gel polymer electrolyte membranes. Influence of ZnTf<sub>2</sub> salt. Juan P. Tafur, Antonio J. Fernández Romero (2014) 499–506
- [6] Novel zinc ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids. Jun John Xu \*, Hui Ye, Jian Huang. (2005) 1309–1317
- [7] Polymer Electrolytes Integrated with Ionic Liquids for Future Electrochemical Devices. Moon Jeong Park, Ilyoung Choi, Jaewan Hong, Onnuri Kim. Pohang 790-784
- [8] N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries. Hui Wang\*, Kai Xie, Lingyan Wang, Yu Han (2012) 263-271
- [9] LiFePO<sub>4</sub> water-soluble binder electrode for Li-ion batteries. Guerfia, M. Kaneko b, M. Petitclerc a, M. Mori b, K. Zaghbi. (2007) 1047–1052
- [10] Effect of zinc salt on transport, structural, and thermal properties of PEG-based polymer electrolytes for battery application. Anji Reddy Polu & Ranveer Kumar & Girish M. Joshi. (2014) 20:675–679
- [11] A Convenient Synthesis of Triflate Anion Ionic Liquids and Their Properties. Nikolai V. Ignat'ev 1, Peter Barthen, Andryi Kucheryna , Helge Willner and Peter Sartori. 2012, 17, 5319-5338
- [12] Interaction between Zn<sup>2+</sup> cations and n-methyl-2-pyrrolidone in ionic liquid-based Gel Polymer Electrolytes for Zn batteries. Juan P. Tafur Guisao, Antonio J. Fernández Romero. 176 (2015) 1447–1453
- [13] S. Abbrent, J. Plestil, D. Hlavata, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, Å. Wendsjö, Polymer 42 (2001) 1407-1416.

- [14] R. Gregorio Jr., R. C. Captao, J. Mat Sci 35 (2000) 299-306
- [15] D. M. Esterly, B. J. Love, Phase Transformation to  $\beta$ -Poly(vinylidene fluoride) by Milling [16] R. Gregorio Jr., R. C. Captao, J. Materials Science 35 (2000) 299-306.
- [17] R. P. Vijayakumar, Devang V. Khakhar, Ashok Misra, J. Polymer Science part B: Polymer Physics 2011.
- [18] Tang Wanjun, Chen Donghua, Powder Technology 181 (2008) 343-346.
- [19] S. Ramesh, Ong Poh Ling, Polym. Chem. 1 (2010) 702-707.
- [20] Bezaad Mohammadi, Ali Akbar Yousefi, Samad Moemen Bellah, Polymer Testing 26 (2007) 42-50.
- [21] Ye. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Ed. Bormashenko, Polymer Testing 23 (2004) 791-796.
- [22] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, J. Membrane Science 210 (2002) 315-329
- [23] Modern Electrochemistry, Brockris J.O., Reddy, A.K., and Gamboa-Adelco, M. Ed. Plenum Press, New York 2000.
- [24] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, Bard A.J., Faulkner L.R., 2nd Edition, John Wiley and Sons, 2001.
- [25] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597. Chun-Hui Du, Bao-Ku Zhu, You-Yi Xu, J. Mater. Sci. 41 (2006) 417-421.
- [26] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597. Tsutomu Ishioka, Youko Shibata, Mizuki Takahashi, Isao Kanesaka, Spectrochimica Acta Part A 54 (1998) 1811-1818.
- [27] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597. Bezaad Mohammadi, Ali Akbar Yousefi, Samad Moemen Bellah, Polymer Testing 26 (2007) 42-50.
- [28] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597. M. Herstedt, M. Smirnov, P. Johansson, M. Chami, J. Grondin, L. Servant, J.C. Lassegues J. Raman Spectrosc. 36 (2005) 762-770
- [29] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597. A. Bakker, S. Gejji, J. Lindgreen, K. Hermansson, M.M. Probst Polymer 36 (1995) 4371-4378
- [30] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597. D. Monti, E. Jónsson. M. R. Palacín, P. Johansson J. Power Sources 245 (2014) 630-636.
- [31] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597.