

TRABAJO DE FIN DE GRADO - GRADO EN QUÍMICA

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN  
DE PELÍCULAS AUTOSOPORTADAS PARA  
ELECTROLITOS EN BATERÍAS

MANUEL ABELLÁN MIÑANA

DIRECTORA: MARTA HARO REMÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA – FACULTAD DE CIENCIAS - UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Curso 2020-2021

# ÍNDICE

RESUMEN .....	II
ABSTRACT .....	II
ABREVIATURAS.....	III
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1    Baterías.....	1
1.2    Baterías litio-ion .....	2
1.3    Evolución a electrolito sólido y baterías litio-metal.....	2
1.4    Electrolito sólido composite.....	3
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO .....	6
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	7
3.1    Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	7
3.2    Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	7
3.3    Nanoindentación.....	7
3.4    Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	8
3.5    Voltamperometría de barrido lineal (LSV) .....	8
3.6    Cronoamperometría (CA).....	8
3.7    Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	9
4. TRATAMIENTO TEÓRICO .....	10
4.1    Medidas de conductividad iónica y energía de activación.....	10
4.2    Cálculo del número de transporte .....	11
5. RESULTADOS .....	13
5.1    Optimización y proceso de síntesis de los electrolitos .....	13
Síntesis de los electrolitos sólidos.....	13
5.2    Electrolito sólido de referencia .....	14
5.3    Estudio de distintos plastificantes.....	17
5.4    Estudio carga cerámica .....	20
6. CONCLUSIONES .....	22
7. BIBLIOGRAFÍA .....	23
ANEXOS .....	25

# RESUMEN

La transición energética y el aumento de demanda energética por la sociedad acrecienta la necesidad y exigencias de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, esto son las baterías. En la actualidad, las baterías litio-ion son las más utilizadas para la electrónica portátil y la principal apuesta para electrificar el transporte. Sin embargo, uno de los componentes, el electrolito, es líquido e inflamable y es necesario estudiar la fabricación y optimización de electrolitos sólidos (SE) que sean seguros y tengan las características de conductividad iónica, flexibilidad y estabilidad requeridas para baterías de estado sólido. Además, los SEs posibilitarían la aparición de baterías con ánodo compuesto por litio metal, cuya capacidad de almacenamiento energético sería mayor que las actuales Li-ion.

Se ha optimizado una ruta de síntesis para un SE basado en una matriz polimérica de óxido de polietileno (PEO) y la sal de litio LiTFSI. Se ha sintetizado un electrolito de referencia y estudiado la homogeneidad en la distribución de partículas, la estabilidad térmica y electroquímica, el número de transporte del ion Li y la conductividad a 30 °C, para ello, se han empleado técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), voltamperometría de barrido lineal (LSV), cronoamperometría (CA) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Asimismo, se han incorporado y estudiado los efectos en la incorporación de distintos plastificantes: polietilenglicol (PEG), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE), y de un *filler* de material cerámico de estructura tipo garnet (LLZO).

# ABSTRACT

Energy transition and the growth in energy demand by society increases the needs and demands for electrochemical energy storage devices, that is, batteries. The electrolyte of lithium-ion batteries is liquid and flammable, hence, the manufacture and optimization of solid electrolytes (SE) that are safe and have optimal ionic conductivity, flexibility and the stability characteristics required to functionalize them into all-solid-state batteries are studied. Furthermore, SEs would foster the emergence of batteries with lithium metal anode, which will provide better energy storage capacities than current Li-ion batteries.

A synthesis route has been optimized for a polymer-based-SE composed of polyethylene oxide (PEO) and lithium salt LiTFSI. A reference electrolyte has been synthesized and the homogeneity in particle distribution, thermal and electrochemical stability, transport number of Li ion and conductivity at 25 °C have been studied, for this, techniques such as scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), linear sweep voltammetry (LSV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) have been applied. Likewise, the effects on the incorporation of the plasticizers polyethylene glycol (PEG), polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE), and of a ceramic-*filler* material with a garnet-type structure (LLZO) have been incorporated and studied.

# ABREVIATURAS

AcN	Acetonitrilo
CA	Cronoamperometría
CSE	‘Composite solid electrolyte’
$C_T$	Densidad energética teórica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
LiTFSI	bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio
LLZO	Cerámica $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
LMB	Batería de litio-metal
LSV	Voltamperometría de barrido lineal
$M_w$	Masa molecular
PEG	Polietilenglicol
PEO	Óxido de polietileno
PET	Tereftalato de polietileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
SE	Electrolito sólido
SEM	Microscopía electrónica de barrido
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_m$	Temperatura de fusión
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Baterías

Las baterías son un tipo de celdas electroquímicas capaces de intercambiar energía química en eléctrica y viceversa mediante procesos de reducción y oxidación. Están compuestas por: el ánodo, electrodo en el que durante la descarga ocurre la reacción de oxidación y se generan electrones, por lo que adopta signo negativo (-); el cátodo, electrodo que durante la descarga adopta signo positivo (+) y en el que ocurre la reacción de reducción; el electrolito, que se trata de un medio en contacto con los dos electrodos y cuya función es el transporte de los iones entre ellos y que debe ser aislante electrónico; y los colectores, que son conectores metálicos por los que circulan los electrones liberados (corriente eléctrica).

Durante la descarga, debido a las diferencias de potencial entre los electrodos, se da la oxidación espontánea en el ánodo y se liberan electrones e iones que son transportados al cátodo por el colector y el electrolito respectivamente. Una vez en éste, ocurre la reacción de reducción. Este proceso para restaurar el equilibrio electroquímico es lo que se denomina descarga. El proceso opuesto es el de carga y, como se indica en la *Tabla 1*, los símbolos y reacciones de oxidación y reducción de cátodo y ánodo se invierten.

	Descarga		Carga	
Electrodo	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
Signo	-	+	+	-
Reacción	Oxidación	Reducción	Reducción	Oxidación

**Tabla 1.** Convenio de signos y reacciones para los electrolitos durante la carga y descarga.

Las baterías se clasifican tradicionalmente en desechables (primarias) o recargables (secundarias) debido a la reversibilidad de la reacción redox que se dé, y también según el electrolito que empleen, acuoso o no-acuoso. En la *Tabla 2* se indican distintos tipos de baterías según esta clasificación. [1]

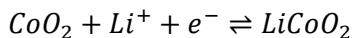
	Electrolito acuoso	Electrolito no-acuoso
Batería primaria (desechable)	Baterías alcalinas	Baterías de litio-metal
Batería secundaria (recargable)	Batería de ácido-plomo, de níquel-cadmio, de níquel-metalhidruro	Baterías de litio-ion

**Tabla 2.** Tipos de baterías.

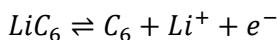
## 1.2 Baterías litio-ion

Desde la aparición y comercialización de las baterías de litio-ion (figura 1) en los años 90 han sido empleadas en todo tipo de dispositivos tecnológicos, volviéndose indispensables. La descripción completa de estas baterías sería 'batería secundaria no-acuosa usando óxidos de metales de transición conteniendo litio ion, por ejemplo  $\text{LiCoO}_2$ , como electrodo positivo y materiales carbonáceos como electrodo negativo'. [1]

Están compuestas por un cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  cuya semirreacción es:



Un ánodo de un material carbonoso con dominios cristalinos grafíticos y dominios no cristalinos acomodados en capas entre las que se intercalan y liberan átomos metálicos de litio. La semirreacción se puede escribir como:



Y el electrolito, que consiste en sales de litio como  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiClO}_4$  disueltas en disolventes orgánicos como carbonato de propileno.

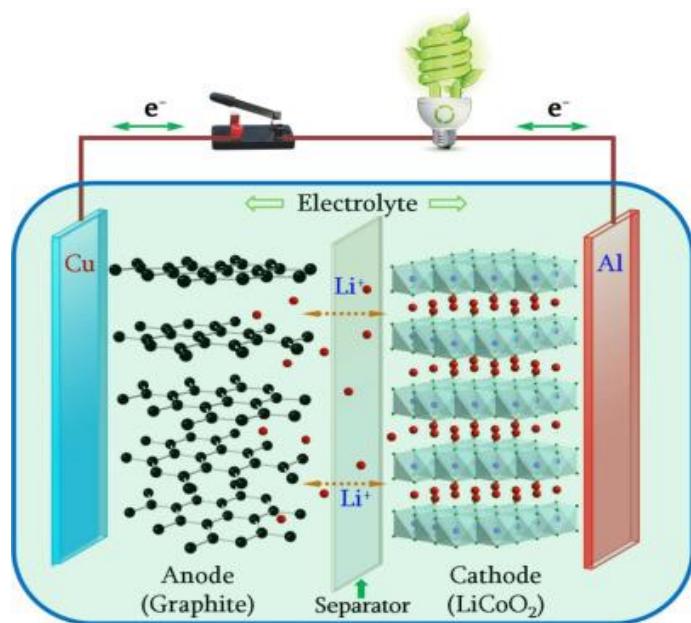


Figura 1. Ilustración de una batería Li-ion. [Intro.3]

## 1.3 Evolución a electrolito sólido y baterías litio-metal

A la peligrosidad inherente que tiene la utilización de electrolitos líquidos que son inflamables, explosivos y con riesgos de fugas, se suma la creciente atracción por baterías de litio-metal (LMBs), compuestas con ánodo de Li metálico. El Li metal como ánodo aumentaría la capacidad de almacenamiento de las baterías debido a que posee el menor potencial de reducción estándar y elevada densidad energética por unidad de masa,  $C_T$ . [2]

## Introducción

Electrodo	Composición	Potencial de reducción vs Li <sup>+</sup> /Li (V)	Densidad energética teórica (mA h g <sup>-1</sup> )
Cátodo	LiCoO <sub>2</sub>	3,8 – 4,5	274
Ánodo	LiC <sub>6</sub>	0,5 – 1,2	340
	Li	0	3861

Tabla 3. Potencial de reducción estándar frente al electrodo de hidrógeno y densidad energética teórica para distintos electrodos. C<sub>r</sub> ha sido calculada como  $nF M_w^{-1} / 3,6$  siendo n el número de electrones reactivos, F la constante de Faraday y M<sub>w</sub> la masa molecular.

En la *Tabla 2* se ha indicado que las LMBs con electrolito líquido no-acuoso se consideran baterías primarias desechables, esto es debido a que durante el proceso de carga los iones Li<sup>+</sup> se electrodepositan en el ánodo formando estructuras ramificadas denominadas dendritas (*figura 2*). El crecimiento de estas dendritas puede perforar el separador o alcanzar el cátodo lo que provoca que la batería cortocircuite y su destrucción.



Figura 2. Imagen de microscopio óptico representando una dendrita de Li [26]

Los electrolitos sólidos (SE) son una de las opciones más atractivas y estudiadas para solventar estos problemas. Para que un material sea un buen SE ha de cumplir la siguiente serie de requisitos: 1) elevada conductividad iónica a temperatura ambiente ( $\sigma \geq 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ ), 2) una ventana electroquímica ancha y compatibilidad química con los electrodos, 3) flexibilidad mecánica y tenacidad (esto es resistencia a la fractura) suficientes para resistir la fabricación y los ciclos de carga/descarga y evitar la formación de dendritas, y 4) buena estabilidad térmica. [2][3]

### 1.4 Electrolito sólido composite

Hay documentados y caracterizados multitud de electrolitos sólidos. Una clasificación tosca y tradicional podría agruparlos en inorgánicos y orgánicos [3][4]. Los SE inorgánicos suelen estar basados en óxidos, sulfuros, hidruros, halogenuros, boratos y fosfatos, entre otros, mientras los orgánicos están basados en polímeros [5]. Además, estos dos tipos de SE se pueden combinar vía síntesis de 'composite solid electrolytes' o CSEs [5], de manera que aúnen las ventajas de ambos y suplan sus desventajas, utilizando dos electrolitos tradicionales para sintetizar un CSE. En la *tabla 4* se recogen las ventajas e inconvenientes de los dos electrolitos sólidos que se van a combinar en este trabajo: el polímero de óxido de polietileno (PEO) y el óxido, basado en la cerámica Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO).

## Introducción

Tipo	Material	Conductividad (S cm <sup>-1</sup> )	Ventajas [6]	Desventajas [6]
Polimérico	PEO	<10 <sup>-6</sup> (20 °C) [7]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estable con Li<sup>0</sup></li> <li>• Flexible</li> <li>• Fácil de producir a gran escala</li> <li>• Bajo módulo de cizalladura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidad térmica limitada</li> <li>• Voltaje de oxidación &lt; 4V</li> <li>• Conductividad iónica insuficiente</li> </ul>
Óxido	Garnet: LLZO	≈10 <sup>-3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilidad química y electroquímica</li> <li>• Elevada estabilidad mecánica</li> <li>• Voltaje de oxidación alto</li> <li>• Buena conductividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rígido</li> <li>• Producción a larga escala costosa</li> <li>• Muy sensible a cambios en la red cristalina</li> </ul>

Tabla 4. Conductividad, ventajas y desventajas de los SEs de interés. [6][8]

Los componentes del CSE a sintetizar son: [9][10]

- Matriz de PEO (*figura 5a*). Es capaz de formar complejos con sales alcalinas y solubilizarlas. En concreto usaremos una sal de litio. El mecanismo de transporte de Li<sup>+</sup> en la matriz ocurre por asociación/disociación del catión con los oxígenos del grupo éter del polímero, puede ser intra o intercadena. El elevado número de oxígenos dadores y la flexibilidad de las cadenas posibilita un transporte rápido, que ocurre en las regiones amorfas, no cristalinas, del polímero.
- Sal de litio: bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio o LiTFSI (*figura 3*). Es una sal soluble en PEO cuyo anión deslocaliza muy bien la carga negativa y favorece la disociación, liberando los cationes Li<sup>+</sup> y aumentando la conductividad iónica. Por su gran tamaño y polaridad, el anión TFSI<sup>-</sup> tiene baja movilidad y la conductividad iónica se deberá principalmente a los cationes, esto se refleja en elevados números de transporte. Su estabilidad electroquímica es elevada. Además, la adición de sales de litio impide disminuir la cristalinidad de la matriz de PEO, aumentando la fase amorfica y la conductividad iónica. [9]

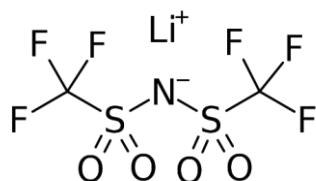


Figura 3. Estructura química de la sal de LiTFSI.

- *Filler*. Para la síntesis de CSEs se han utilizado *fillers* inactivos y activos en función del rol que desempeñan en la conductividad iónica en el electrolito. Los fillers inactivos son aquellos que no proporcionan conductividad iónica *per se*, pero que sí la aumentan por disminución de cristalinidad de la matriz ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdO y otros óxidos metálicos). Los fillers activos además de disminuir la cristalinidad como los inactivos, también aportan un nuevo mecanismo de transporte para los cationes

de litio, como es el caso del material cerámico LLZO con estructura tipo *garnet* (figura 4). Otros beneficios se dan en las propiedades mecánicas, en las propiedades interfaciales entre electrodo-electrolito y en las propiedades electroquímicas. [8]

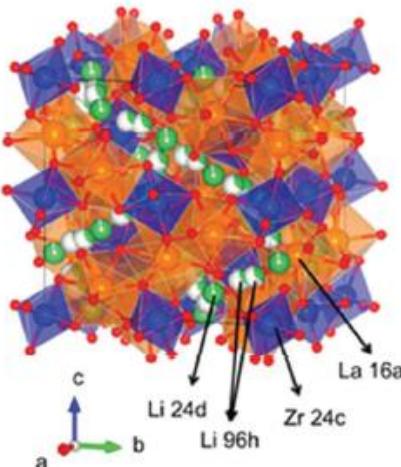


Figura 4. Estructura tipo garnet de la cerámica  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO).

- Plastificante. La adición de estas moléculas también disminuye la cristalinidad del PEO. En este trabajo se estudian tres plastificantes (figura 5): polietilenglicol<sup>1</sup> (PEG), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE) más conocido como teflón. Se sigue estudiando si la incorporación de estos materiales permite crear electrolitos sólidos con elevadas concentraciones de *fillers* sin que los últimos no perjudiquen las propiedades mecánicas ni electroquímicas. [11]

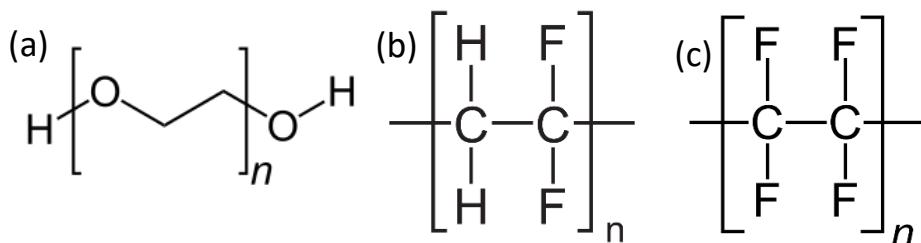


Figura 5. Estructura química de a) PEO/PEG, b) PVDF y c) PTFE.

- Disolvente. La selección de un disolvente adecuado que permita disolver los componentes y una fácil evaporación es importante para asegurar la homogeneidad de los CSE. Algunos de los más utilizados son N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona y, en nuestro caso, acetonitrilo (AcN). [10]

<sup>1</sup> El óxido de polietileno (PEO) y el polietilenglicol (PEG) tienen la misma estructura química pero distinto peso molecular ( $M_w$ ). Normalmente, PEO es un polímero  $M_w > 20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , y PEG se utiliza para referirse al oligómero o polímero con  $M_w < 20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ .

## 2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

La realización del TFG se hace en el seno de un grupo de investigación, lo que permite adquirir las competencias necesarias para la investigación científica: organización, autonomía en el laboratorio y toma de decisiones propias ante los problemas que surjan.

Los objetivos académicos son:

- Aplicar los conocimientos adquiridos en el Grado de Química para desarrollar un proyecto científico.
- Familiarizarse con y aplicar las medidas de seguridad y protección del laboratorio.
- Ampliar las habilidades de trabajo en laboratorio adquiridas durante el grado: autonomía y control diario de tareas mediante cuaderno de laboratorio.
- Introducción al manejo y/o análisis de instrumentación electroquímica y a técnicas más concretas como SEM, DSC, XPS, EIS, etc.
- Búsqueda bibliográfica y discusión del estado del arte.

En este TFG se pretende desarrollar un protocolo de síntesis y caracterización de electrolitos sólidos para baterías Li-ion para aplicarlo en una línea de investigación que se abre en el Departamento de Química Física.

Por este motivo, el trabajo se inicia con la síntesis de un electrolito sólido polimérico formado por uno de los polímeros más usados, óxido de polietileno, con una sal de litio, LiTFSI. Así, el planteamiento del trabajo se ha dividido en las siguientes tareas:

1. Adquirir y optimizar una metodología para la síntesis de electrolitos sólidos.
2. Preparación de un electrolito sólido basado en PEO-LiTFSI como referencia.
3. Estudio del efecto de añadir un tercer componente plastificante.
4. Estudio del efecto de añadir un *filler* sólido cerámico de estructura granate.

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Como ya se ha indicado en la introducción, hay ciertos parámetros que debemos controlar para que un SE sea aplicable en una batería. A continuación, se explican las técnicas de caracterización utilizadas para este fin.

#### 3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía de barrido electrónico consiste la excitación de los electrones de las capas internas de la muestra con un haz de electrones acelerados. Se detectan tres tipos de señales: los electrones secundarios que indican la morfología, los electrones retrodispersados la composición, y los Rayos-X emitidos que aportan información de la distribución de los elementos.

En este trabajo se obtuvieron imágenes de la superficie y de la sección perpendicular con el equipo FESEM MERLIN con ayuda de la doctora Alodia Orera Utrilla. Para observar la sección perpendicular, que permite determinar el espesor de la muestra, el corte transversal debe ser por fractura. Como a T ambiente superamos la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de la matriz de PEO (-58 °C [12]) esta fractura no es posible. Por tanto, las membranas se introdujeron en nitrógeno líquido aproximadamente 1 minuto, aumentando la fragilidad, y se fracturaron por plegado.

#### 3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para averiguar la temperatura de fusión ( $T_m$ ) de los electrolitos sintetizados se empleó calorimetría diferencial de barrido. Es una técnica termoanalítica que permite medir los cambios entálpicos debidos a modificaciones de propiedades químicas y físicas en función del tiempo y la temperatura.

Las medidas se realizaron en un equipo DSC822 – Mettler Toledo siendo la referencia aire. Para cada medida se pesaron aproximadamente 5 mg y se hizo un calentamiento de 10 °C/min entre 25 °C y 100 °C.

#### 3.3 Nanoindentación

Los valores del módulo de Young se obtuvieron con medidas de nanoindentación y las curvas de fuerza aplicada frente a desplazamiento. Para estas medidas, pequeños trozos de las muestras se pegaron con celo de doble cara sobre un vidrio adherido con cera al soporte redondo del equipo usado, Agilent Nano Indenter G200. Las medidas se realizaron aplicando distinta fuerza hasta un valor máximo de 5 mN. Para que el valor de módulo de Young fuera estable hubo que penetrar bastante en la muestra, más de 5  $\mu\text{m}$ .

### 3.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Al irradiar la muestra con rayos X se consigue arrancar electrones de los átomos. Estos tendrán una energía cinética dependiente de la longitud de onda de los rayos incidentes y de la energía del orbital atómico del que hayan sido desplazados. El registro y estudio comparativo de la energía cinética permite conocer la composición superficial de la muestra, el estado de oxidación y el entorno químico de los elementos.

Las medidas se obtuvieron con un equipo XPS AXIS Supra TM de Kratos con una fuente de AlK $\alpha$  (1486,6 eV) de rayos X en condiciones de alto vacío, por debajo de  $7 \cdot 10^{-9}$  Torr. Los datos fueron analizados con el programa “Casa XPS”.

### 3.5 Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

La estabilidad electroquímica de los electrolitos se estudió por voltamperometría de barrido lineal. Es un método voltamperométrico que consiste en aplicar un barrido lineal de potencial y recoger una señal de intensidad de corriente eléctrica en el electrodo de trabajo. Obtendremos la ventana electroquímica de trabajo con curvas LSV, representaciones de la corriente frente al potencial.

Las medidas se realizaron en el equipo Autolab M204. El electrolito se colocó entre dos colectores, uno de acero inoxidable como electrodo de trabajo y otro de litio metal como electrodo de referencia, en una celda Swagelok. Se trabajó con una ventana de potencial entre 2,5 y 6,0 V y una velocidad de escaneo de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  [2][3][11]. Para evitar la reacción de Li con O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> y con humedad, se montaron las baterías para LSV en caja de guantes en atmósfera de Ar.

### 3.6 Cronoamperometría (CA)

El objetivo de la cronoamperometría (CA), en conjunto con la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), es el cálculo del número de transporte del Li<sup>+</sup> ( $t_+$ ) (como se verá en el apartado ‘4.1. Cálculo del número de transporte’).

Esta técnica consiste en aplicar una diferencia de potencial constante a una celda electroquímica y recoger la corriente en función del tiempo.

El equipo empleado para ello es Autolab M204. El sistema consistió en el electrolito autosostenido entre dos electrodos de litio metal en una celda Swagelok. El potencial aplicado fue de 10 mV.

### 3.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

También conocida como espectroscopía de impedancia de corriente alterna o espectroscopía dieléctrica [13], la espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica de caracterización no destructiva que permite estudiar los mecanismos cinéticos en procesos electroquímicos gracias a los tiempos característicos en que tienen lugar: adsorción, transferencia de carga, transporte de cargas, reacciones redox, etc.

En las medidas de EIS potenciostáticas se fija un potencial constante,  $V_s$ , al que se superpone un voltaje,  $V(\omega)$ , que varía de forma sinusoidal con una pequeña amplitud (normalmente entre 10 y 20 mV) y en un amplio rango de frecuencias, que puede variar desde 1 MHz a 1 mHz. En consecuencia, se obtiene una corriente alterna  $\hat{I}(\omega)$  en función de la frecuencia de la perturbación en el voltaje. Como se ve en la figura 6, esta perturbación debe ser pequeña para asegurar la dependencia lineal entre  $V(\omega)$  y  $\hat{I}(\omega)$ . [14]

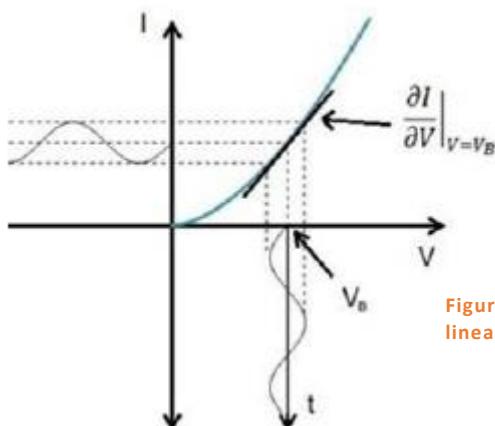


Figura 6. Pequeña perturbación de  $V(\omega)$  superpuesta a  $V_s$  y respuesta lineal de  $\hat{I}(\omega)$ .

La señal que se registra durante la medida es la impedancia en función de la frecuencia de la perturbación, definida por la siguiente ecuación:

$$Z(\omega) = \frac{\hat{V}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (1)$$

Donde  $Z'(\omega)$  y  $Z''(\omega)$  son la impedancia real e imaginaria, respectivamente.

En el caso del estudio de electrolito sólido conductor de iones  $\text{Li}^+$ , se han realizado dos tipos de medidas EIS para determinar la conductividad iónica en el electrolito y el número de transporte. Ambas se explican en el punto '4. Tratamiento teórico'.

## 4. TRATAMIENTO TEÓRICO

### 4.1 Medidas de conductividad iónica y energía de activación

Para las medidas de conductividad iónica el electrolito sólido se coloca entre dos colectores eléctricos de acero inoxidable, que actúan de electrodos bloqueantes de iones, en una celda tipo Swagelok. Al realizar las medidas de EIS (entre frecuencias de 1 MHz y 1 Hz) se observa en la representación de Nyquist dos regímenes: i) alta frecuencia, donde el transporte iónico está “libre” de la influencia del entorno químico; y ii) baja frecuencia, en el que se encuentra un mayor impedimento al transporte de iones debido al entorno químico, que tiene que acomodar el transporte de iones, y al importante efecto de polarización. Como se muestra en la figura 7, la curva de impedancia se puede simular con un circuito equivalente constituido por una resistencia y un condensador en serie, que corresponden al transporte iónico a alta frecuencia, mientras que a baja frecuencia aparecen fenómenos relacionados con la interfase electrodo-electrolito.

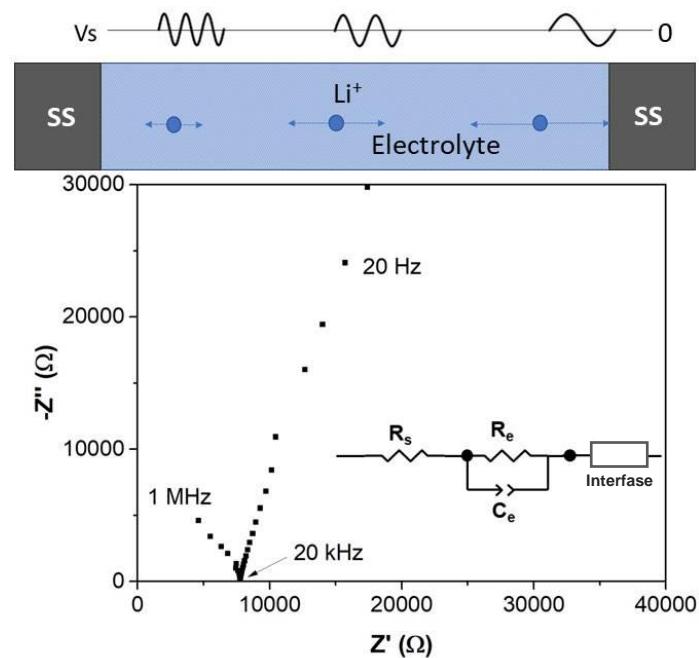


Figura 7. Ejemplo de representación de curva Nyquist. Se observa la región de altas frecuencias entre 1 MHz y 20 kHz, y la región de bajas frecuencias de 20 kHz a 1 Hz. La resistencia es considerada la intersección entre ambas regiones, en este ejemplo 80 k $\Omega$  obtenida a 20 kHz.

Este tipo de curvas Nyquist en el estudio de conductividad iónica se corresponden al modelo de sal en polímero [15] y se ajusta a las medidas experimentales obtenidas. Conforme a este modelo es posible calcular directamente la conductividad real ( $\sigma'$ ) en función de la frecuencia a partir de la impedancia:

$$\sigma' = \frac{l}{A} \frac{Z'(\omega)}{(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2} \quad (2)$$

Representando  $\log \sigma'$  frente  $\log$  frecuencia se obtiene una curva que aumenta hasta que se estabiliza. El valor de conductividad que permanece inalterada con la frecuencia (zona de plateau) es la conductividad iónica,  $\sigma_{dc}$ . En la *figura 8* se muestra un ejemplo del tipo de curvas que se obtiene a distintas temperaturas.

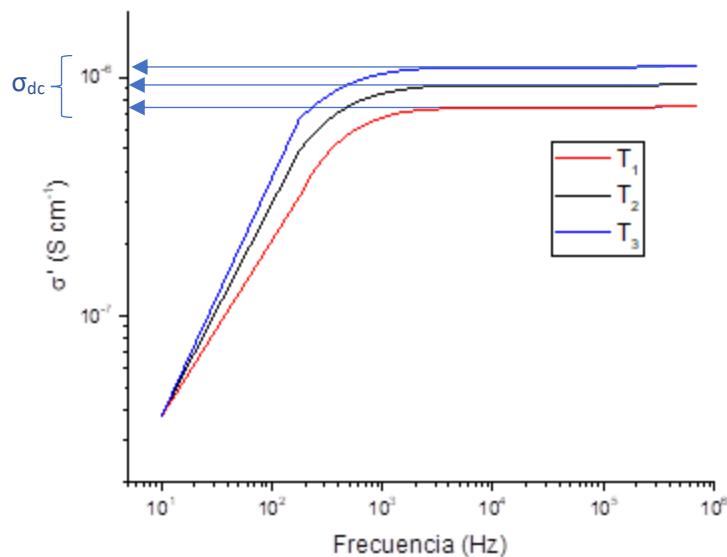


Figura 8. Ejemplo de representación del  $\log \sigma'$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) frente  $\log$  de la frecuencia (Hz) calculadas a tres temperaturas:  $T_1 < T_2 < T_3$ .

En este estudio nos vamos a centrar en obtener los valores  $\sigma_{dc}$  y la energía de activación mediante la representación de  $\ln \sigma_{dc}$  frente a  $1/T$ , conforme a la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left( -\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (3)$$

donde  $\sigma_0$  es un factor preexponencial,  $E_A$  la energía de activación,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

## 4.2 Cálculo del número de transporte

Para un electrolito que se disocia en una especie aniónica y catiónica, el número de transporte para la especie catiónica,  $t_+$ , se define como el número de Faradays que transportan los cationes a través de un plano de referencia cuando la carga total que pasa a través de este plano es 1 Faraday. Se expresa como la fracción de corriente que transporta:

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + i_-} \quad (4)$$

## Tratamiento teórico

donde  $i_+$  e  $i_-$  son las fracciones de corriente transportadas por el catión y el anión respectivamente.

Para las medidas de número de transporte del catión  $\text{Li}^+$  se ha utilizado el método de Evans y Bruce [16]. En este método, el electrolito se sitúa en una celda de Swagelok entre dos electrodos de litio metal para que la transferencia de carga no está bloqueada. Debido al uso de litio, la celda se ha montado dentro de una caja de guantes de atmósfera controlada en Ar. Mediante la combinación de medidas de EIS y CA se ha calculado el número de transporte de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$t_+ = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (5)$$

donde  $I_0$  e  $I_{ss}$  son, respectivamente, las corrientes (en A) que pasan a través del electrolito inicialmente y después de polarizarlo aplicando un voltaje de 10 mV hasta alcanzar un estado estacionario;  $R_0$  y  $R_{ss}$  son las resistencias antes y después de la polarización.

En la siguiente figura se ejemplifican las medidas de CA y EIS y se indican los parámetros obtenidos para el cálculo de  $t_+$ :

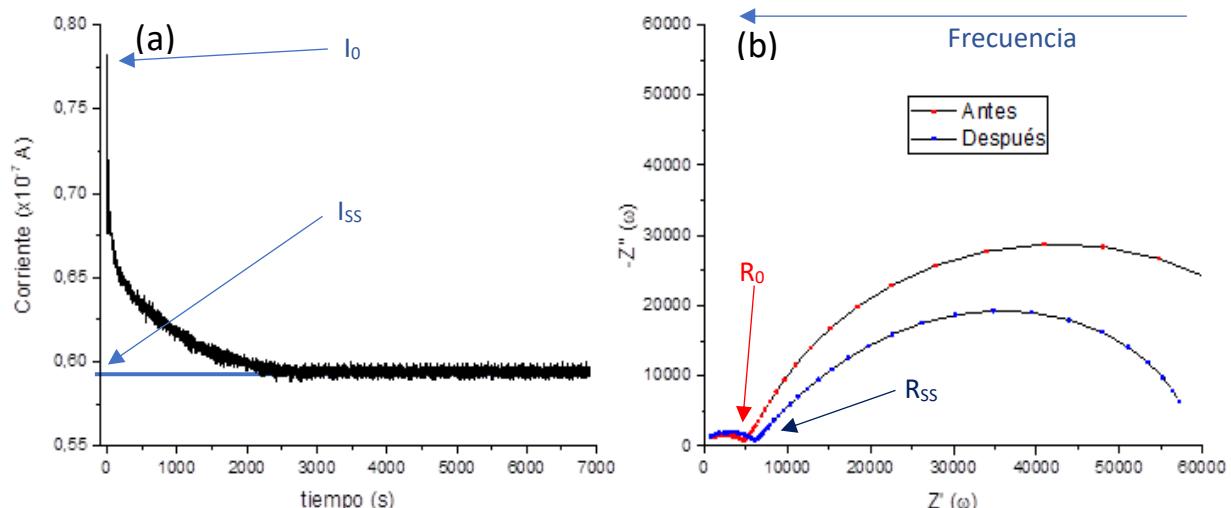


Figura 9. Ejemplo de a) Chronoamperometría y b) perfiles EIS antes y después de la polarización (antes/después de CA). Se indican  $I_0$ ,  $I_{ss}$ ,  $R_0$  y  $R_{ss}$ .

Al aplicar un voltaje de 10 mV suceden dos fenómenos (observar en la figura 9):

- la formación de una capa de pasivación en la interfase electrodo-electrolito que provocará un aumento en la resistencia (b)
- y la aparición de un gradiente de concentraciones que afecta a la movilidad de los iones y disminuirá la corriente que circula a través del electrolito (a).

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Optimización y proceso de síntesis de los electrolitos

La síntesis de los electrolitos sólidos consistió en la disolución de una sal de litio, LiTFSI (debido a su naturaleza higroscópica previamente ha sido desecada 24 horas a 50 °C [3] y almacenada en atmósfera de argón), y una base polimérica de PEO, con una proporción molar 18:1 (EO:Li) [4], en acetonitrilo (AcN). Cuando fue necesario también se añadieron distintos plastificantes y materiales cerámicos. Una vez preparadas las disoluciones, se taparon y se pusieron en agitación durante 24 horas. Pasado este tiempo, las disoluciones presentaban una alta viscosidad.

Una vez preparadas las disoluciones, se probaron dos metodologías para la preparación de los SE: i) evaporación lenta del disolvente en una placa de Petri (de vidrio y de teflón), y ii) tape-cast sobre un portaobjetos de vidrio.

Las membranas formadas sobre los portaobjetos no se pudieron recuperar sin comprometer su integridad, por lo que se descartó el método de tape-cast. Por otro lado, las membranas sobre Petri de vidrio se recuperaron con dificultad ya que se encontraban demasiado adheridas al vidrio y, con el mínimo contacto consigo mismas se unían formando pliegues. En cambio, cuando se usaron las placas Petri de teflón, la adhesión con la placa fue menor y permitía despegar la membrana de forma íntegra. El proceso de secado también fue optimizado: las placas Petri se situaron dentro de un desecador a vacío y se taparon con un embudo cuyo tubo estaba tapado con papel de filtro para evitar la formación de burbujas en el electrolito si el vacío era demasiado rápido. Además, el vacío se hizo por etapas: cambios graduales de ligero a moderado y finalmente a completo. Pasadas 24 horas, se despegaron las membranas de la placa de Petri de teflón con la ayuda de unas pinzas y se acomodaron entre dos láminas finas de tereftalato de polietileno, PET o *Mylar*, que actúan como barreras para la humedad y facilitan la toma de muestras al evitar pliegues de los SE durante su manipulación. Las muestras se guardaron en la caja de Ar.

#### SÍNTESIS DE LOS ELECTROLITOS SÓLIDOS

Optimizado el proceso de síntesis de CSE, se obtuvieron 8 membranas circulares de aproximadamente 7 cm de diámetro que se conservaron debidamente etiquetadas en la caja de guantes en atmósfera de Argón. Estas muestras se indican en la tabla 5. Como ya se ha indicado, se usó una proporción etilenóxido:Li de 18:1 en moles. Para ello, se pesaron 0,121 g de LiTFSI (Sigma Aldrich), previamente desecado, y 0,333 g de PEO (Sigma Aldrich,  $M_v$ : 600 000) y se disolvieron en 6,5 mL de acetonitrilo, AcN. Esta fue la composición del electrolito 'REF'.

## Resultados

Además, para las demás muestras se añadieron distintos plastificantes y cargas de material cerámico. 'PEG' se hizo 8 %wt en polietilenglicol (PEG, Sigma Aldrich,  $\rho$ : 1,128 g L<sup>-1</sup>), 'PVDF' 8 %wt en fluoruro de polivinilideno (PVDF, Alfa Aesar) y 'PTFE' 5,67 %wt en politetrafluoroetileno (PTFE, Sigma Aldrich,  $\rho$ : 1,512 g mL<sup>-1</sup>). Los electrolitos con distintas cargas cerámicas se hicieron todos ellos 8 %wt en PEG y se añadieron %wt de LLZO (facilitado por la Dra. Alodia Orera) de 0, 5, 10 y 20% y se etiquetaron como '0%', '5%', '10%' y '20%' respectivamente.

Etiqueta	PEO (g)	LiTFSI (g)	PEG ( $\mu$ L)	PVDF (g)	PTFE ( $\mu$ L)	LLZO (g)
REF	0,3333	0,1207	-	-	-	-
PEG – 8%	0,3333	0,1207	20	-	-	-
PVDF – 8%	0,3333	0,1207	0	0,0267	-	-
PTFE – 5,67%	0,3333	0,1207	0	-	21	-
0%	0,3333	0,1207	20	-	-	0,0000
5%	0,3333	0,1207	20	-	-	0,0167
10%	0,3333	0,1207	20	-	-	0,0333
20%	0,3333	0,1207	20	-	-	0,0667

Tabla 5. Composición de los 8 electrolitos sintetizados y estudiados.

## 5.2 Electrolito sólido de referencia

El primer SE estudiado se ha etiquetado como 'REF'. Como se ha explicado en el punto '5.1 Síntesis de los electrolitos sólidos' es un electrolito polimérico de PEO usando la sal LiTFSI como donor de catión Li<sup>+</sup>.

En las imágenes SEM (perfil superficial en *figura 10* y corte transversal en A1) se observa la superficie característica de PEO-LiTFSI con la presencia de esferulitas enlazadas por el exceso de polímero [17]. Las esferulitas son características de una microestructura lamelar. La sección transversal muestra un electrolito compacto con espesor de alrededor de 56  $\mu$ m.

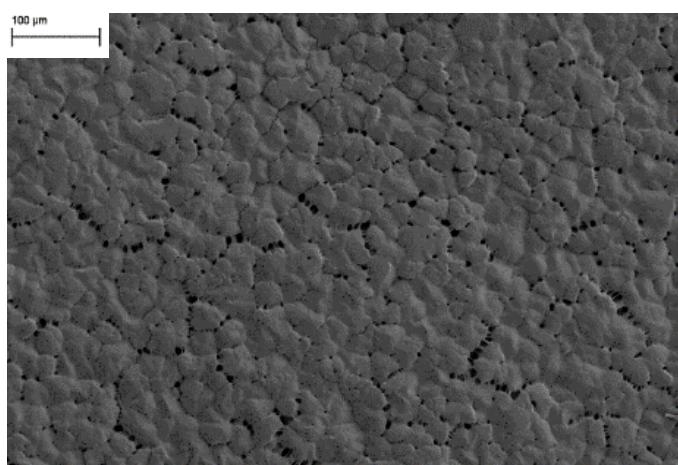


Figura 10. Imagen SEM superficial del electrolito REF.

## Resultados

El pico endotérmico a 51 °C en la medida de DSC (*figura 11a*) corresponde a la fusión de las fases cristalinas de PEO en la fase amorfica de PEO-LiTFSI y está conforme al valor esperado en la literatura [18]. De la medida de DSC también se calculó la entalpía de fusión,  $\Delta H = 75,0 \text{ J/g}$ . La comparación de este valor con la entalpía de fusión del polímero PEO puro ( $\Delta H_0=213.7 \text{ J/g}$ ) permite calcular el grado de cristalización,  $X_c = (\Delta H/\Delta H_0) \cdot 100 = 35 \%$ . Este valor está conforme con lo que se ha obtenido en bibliografía [19]. Se debe tener presente que la entalpía de fusión y porcentaje de cristalización de la muestra varía con el tiempo por envejecimiento de la muestra [20]. En cuanto al módulo de Young obtenido por nanoindentación se obtuvo un valor aproximado de 30 MPa, como era de esperar conforme a la literatura [21].

La descomposición electroquímica, como muestra la *figura 11b*, comienza en 4.5 V. La corriente de oxidación es bastante menor que en la bibliografía [2][3][11], lo que indica una mayor estabilidad de nuestro electrolito.

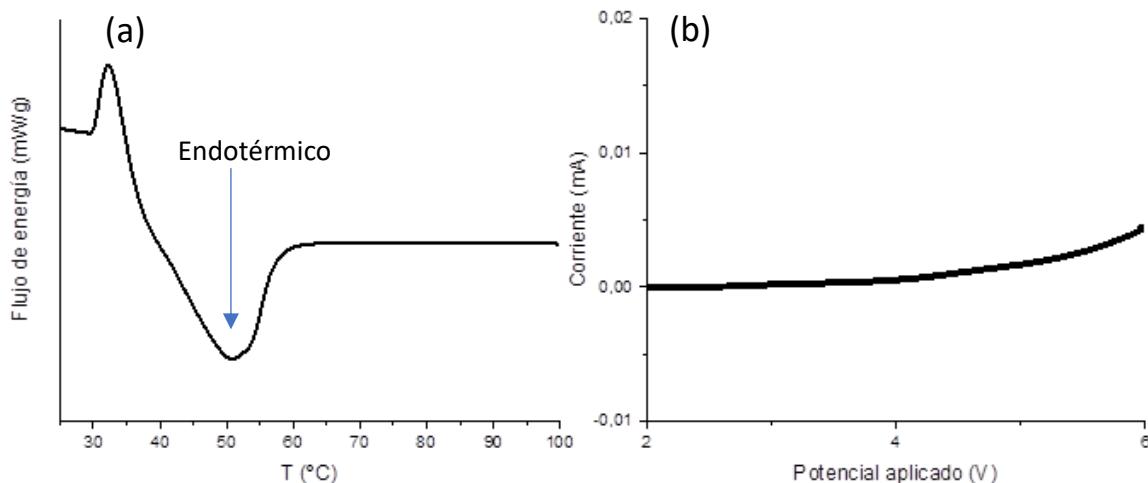


Figura 12. a) Perfil DSC y b) ventana electroquímica por LSV.

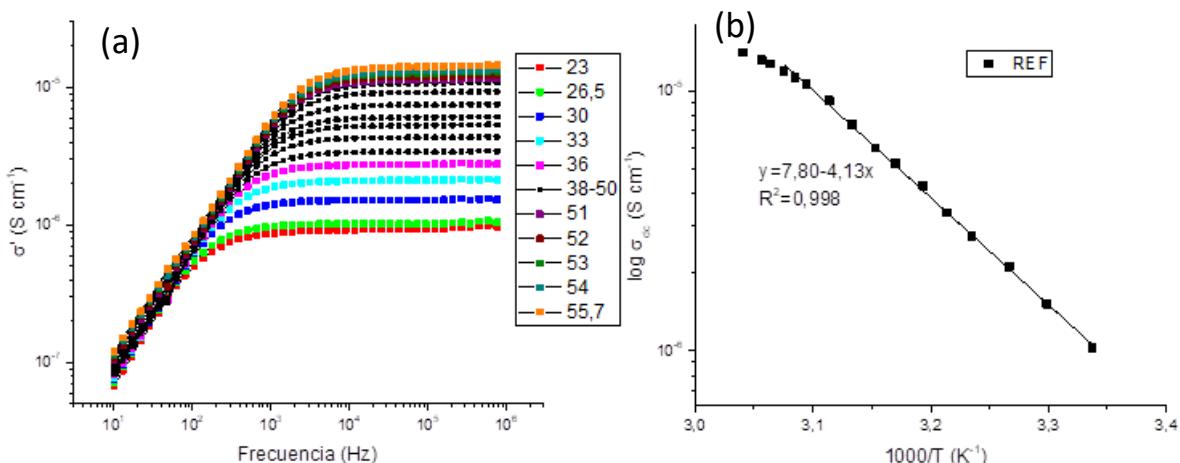


Figura 11. a) Representación del  $\log \sigma'$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) frente  $\log$  de la frecuencia (Hz) y b) ajuste para el cálculo: representación del logaritmo de la conductividad iónica ( $\text{S cm}^{-1}$ ) frente a la inversa de la temperatura ( $\text{K}^{-1}$ ).

## Resultados

La conductividad iónica y la energía de activación se calcularon como se ha explicado en el apartado ‘4.1 *Medidas de conductividad iónica y energía de activación*’. En la *figura 12a* se representan las curvas de conductividad frente a la frecuencia obtenidas a distintas temperaturas entre 23 y 55 °C. La región del plateau se observa claramente en todas las curvas, y  $\sigma_{dc}$  aumenta con la temperatura. La conductividad iónica obtenida a 30 °C es de  $1,6 \cdot 10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>, que está en el orden de magnitud de los valores recogidos en literatura [2], aunque algo menor, lo que sugiere que tenemos margen de mejora en la síntesis del electrolito de referencia.

Para el cálculo de la energía de activación (*figura 12b*) nos encontramos limitados por el rango de temperaturas que hemos podido realizar. Sin embargo, se observa que a temperaturas cercanas a  $T_m$  la relación entre  $\sigma_{dc}$  y  $T^{-1}$  se desvía de una línea recta. En la zona lineal hemos aplicado el modelo de Arrhenius y obtenido un valor de 0,78 eV que está conforme con la literatura.

Por último, se calculó el número de transporte con la metodología explicada en el apartado ‘4.2 *Cálculo del número de transporte*’, es  $t_+^{REF} = 0,85$ . El valor obtenido es bastante mayor que el reportado en la literatura, que ronda entre 0,25 y 0,50 [2,11,16]. Sin embargo, estos valores no son directamente comparables porque los números de transporte recogidos en la bibliografía están calculados a una temperatura mayor a la de fusión (60 y 80°C): en nuestro caso (trabajando a 25 °C) no se calculó en una sola fase amorfa como en los demás casos, y en las fases cristalinas el anión se encuentra retenido [22], resultando en un  $t_+$  mayor. Para calcular de forma adecuada el número de transporte es necesario adaptar nuestro sistema para poder realizar las medidas a temperatura por encima de  $T_m$ .

Los resultados de XPS se discutirán en el siguiente apartado, junto con los de plastificantes.

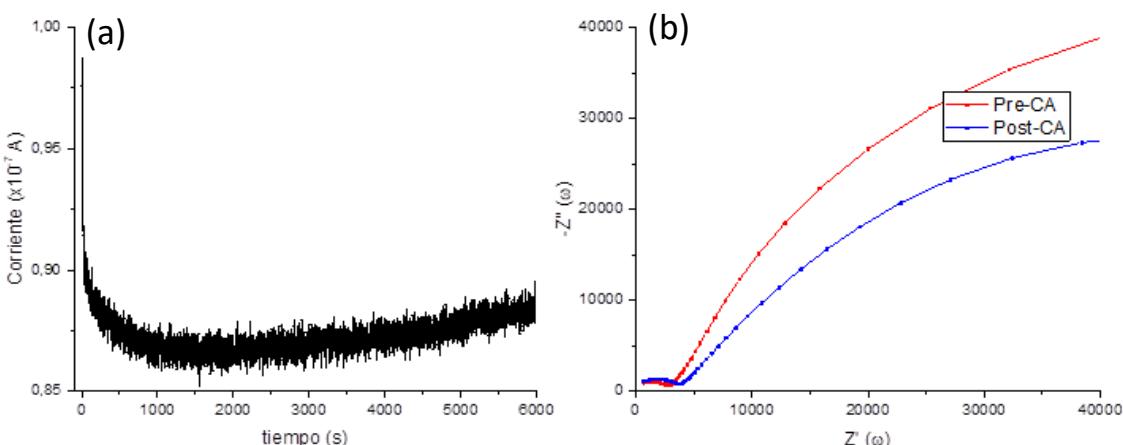


Figura 13. Para el cálculo del número de transporte: a) cronoamperometría y b) perfiles EIS antes y después de la polarización.

## Resultados

### 5.3 Estudio de distintos plastificantes

La conductividad iónica en electrolitos de polímero está afectada por: i) cristalinidad del material, ii) movimiento simultáneo del catión y anión y iii) formación de pares iónicos. Estos parámetros se ven afectados cuando se introducen plastificantes, moléculas orgánicas de bajo peso molecular y un valor alto de constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ). La presencia de estos plastificantes suele aumentar la conductividad iónica al aumentar el contenido de fase amorfá y reducir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), y el alto valor de la constante dieléctrica favorece la disociación de agregados iónicos. [17]

En la *tabla 6* se recogen los valores obtenidos para los parámetros de estudio y serán discutidos a continuación.

Plastificante	$T_m$ /ºC	$\Delta H_{fus}$ (Jg <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)	$\sigma_{dc}$ (30ºC) (S cm <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)	t <sub>f</sub>
PEG	55	130,0	60	$6,4 \cdot 10^{-7}$	0,99	0,81
PVDF	51	89,8	42	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,73	0,87
PTFE	55	80,9	38	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,61	0,87

Tabla 6. Parámetros obtenidos para cada electrolito.

Los electrolitos se etiquetaron como 'PEG', 'PVDF' y 'PTFE', de acuerdo con el plastificante usado en su síntesis.

Al añadir plastificantes la morfología superficial de las membranas (*figura 14*) debería ser más lisa y homogénea que la de REF y, en cierto grado, perder la estructura esferulítica [23]. Este comportamiento se observa en PVDF y PTFE, pero no en PEG, que es más conglomerada. Otro factor a considerar es la velocidad de evaporación de disolvente durante la etapa de secado a vacío. Los espesores medidos fueron 64, 47 y 77  $\mu$ m, respectivamente (*figura A1*).

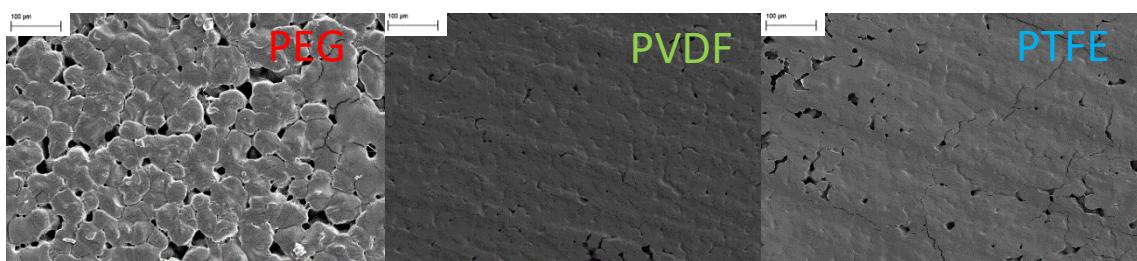


Figura 14. Perfiles superficiales por SEM

Las medidas de DSC (*figura 15a*) muestran que las temperaturas de fusión de PEG y PTFE aumentan a 55 ºC; mientras que para PVDF el pico endotérmico se mantiene en 51 ºC, como para REF, aunque se puede ver un hombro a 55ºC. Además, la presencia de plastificantes disminuye ligeramente la ventana electroquímica, como se aprecia en la *figura 15b*.

El módulo de Young obtenido por nanoindentación también se mantiene en 30 MPa para todos los SE.

## Resultados

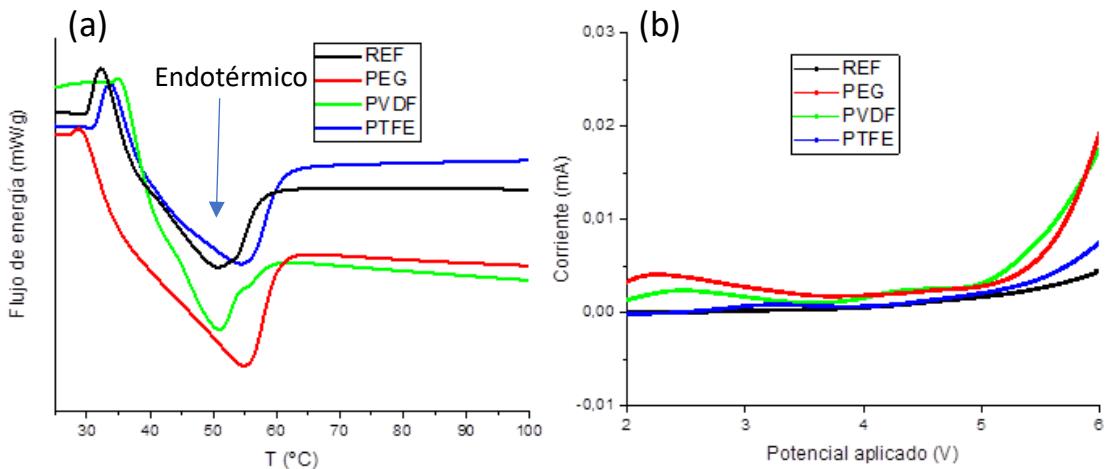


Figura 16. a) Perfiles DSC y b) corrientes LSV para los electrolitos con distintos plastificantes donde se incluye REF para comparativa.

La figura 16 muestra la dependencia de  $\log \sigma_{dc}$  (valores obtenidos de las gráficas en la figura A2) frente a la inversa de la temperatura,  $1/T$ . Al añadir el plastificante se observa una mayor desviación del comportamiento de Arrhenius lo que indica un mayor acoplamiento entre la difusión iónica y la relajación segmental del polímero [13]. Sin embargo, en lugar de aumentar la conductividad iónica la presencia de plastificante la disminuye. Este resultado concuerda con los grados de cristalización ( $X_c$ ) obtenidos por DSC (tabla 6): cuanta más fase cristalina menor conductividad iónica. La muestra de PTFE se comporta de manera muy distinta a todo lo que hemos encontrado en la literatura: no sigue la tendencia de crecimiento de conductividad con  $T$  propia de los electrolitos que estamos estudiando. Es interesante continuar con el estudio de este plastificante ya que hasta 44,8 °C la conductividad es mayor que para REF (corte entre las dos funciones). Para dar una posible explicación a estos comportamientos es necesario hacer más experimentos.

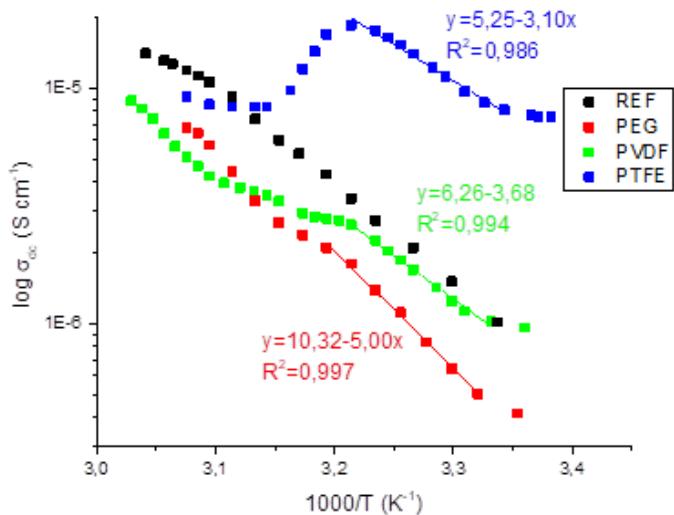


Figura 15. Representación del logaritmo de la conductividad iónica (S cm<sup>-1</sup>) frente a la inversa de la temperatura (K<sup>-1</sup>). Se incluye REF para comparativa.

## Resultados

Los números de transporte obtenidos son 0,81; 0,87 y 0,87 para PEG, PVDF y PTFE respectivamente (*figura A3*). Es bien sabido que el polietilenglicol y el óxido de polietileno poseen la misma estructura molecular y, dado que no hay separación de fases entre matriz y plastificante, no aparecen nuevas rutas de transporte para los iones. Sabiendo esto, y que el valor de cristalinidad aumentado de 35% (REF) al 60% (PEG), cabría esperar un aumento de  $t^+$ . Esto no ocurre. Por otra parte, el anión  $\text{TFSI}^-$  puede quedar retenido debido a los enlaces C-F existentes en PVDF y PTFE, y por ello aumentar  $t^+$  de estos SE.

Pico			REF	PEG	PVDF	PTFE
Orbital	Enlace	Emisión (eV)	Contribución de cada enlace (%)			
<b>C1s</b>	C-O-C	286,6	59,90	64,03	61,07	66,34
	C-C	284,9	28,18	22,05	27,39	20,25
	C=O	284,7	7,59	8,78	7,02	8,04
	C-F <sub>3</sub> (LiTFSI)	292,7	4,32	5,13	4,52	5,38
<b>O1s</b>	C-O-C	532,8	97,05	96,4	96,9	96,3
	O (LiTFSI)	530,9	1,53	1,87	0,76	0,63
	O (H <sub>2</sub> O)	534,4	1,42	1,75	2,32	3,03
<b>F1s</b>	C-F <sub>3</sub> (LiTFSI)	688,7	82,0	82,2	85,6	85,6
	LiF	684,9	18,0	17,8	14,4	14,4
<b>S2p<sub>3/2</sub></b>	S (LiTFSI)	169,9	32,8	33,9	31,5	32,1
		168,7	52,3	52,7	58,7	56,5
	Li <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	167,2	10,6	9,4	7,5	7,6
	polisulfuro	163,9	4,2	4,0	2,4	3,8

**Tabla 7. Resultados de XPS. Picos estudiados con su desplazamiento (eV) y la contribución de cada enlace (%)**

Tanto el electrolito REF como PEG, PVDF y PTFE se estudiaron por XPS utilizando como pico de calibración el característico de PEO, que corresponde a C-O-C a 286,6 eV. [24][25]

Los picos estudiados, su desplazamiento y la contribución de cada uno se muestran en la *tabla 7*. En la *figura A4* se ha representado el espectro para cada pico y se observan los ajustes en forma de gaussiana.

Se encuentran los picos típicos del sistema PEO – LiTFSI, que son: C-O-C, C-C, C-F<sub>3</sub> y el azufre y el oxígeno de la sal. También se puede apreciar un incremento en la hidratación de las muestras (pico de O correspondiente a H<sub>2</sub>O), siendo en las dos últimas algo mayor: las membranas se sintetizaron en orden REF-PEG-PVDF-PTFE y es probable que a lo largo de las síntesis la sal de litio se humedeciese al extraerla de la caja de guantes.

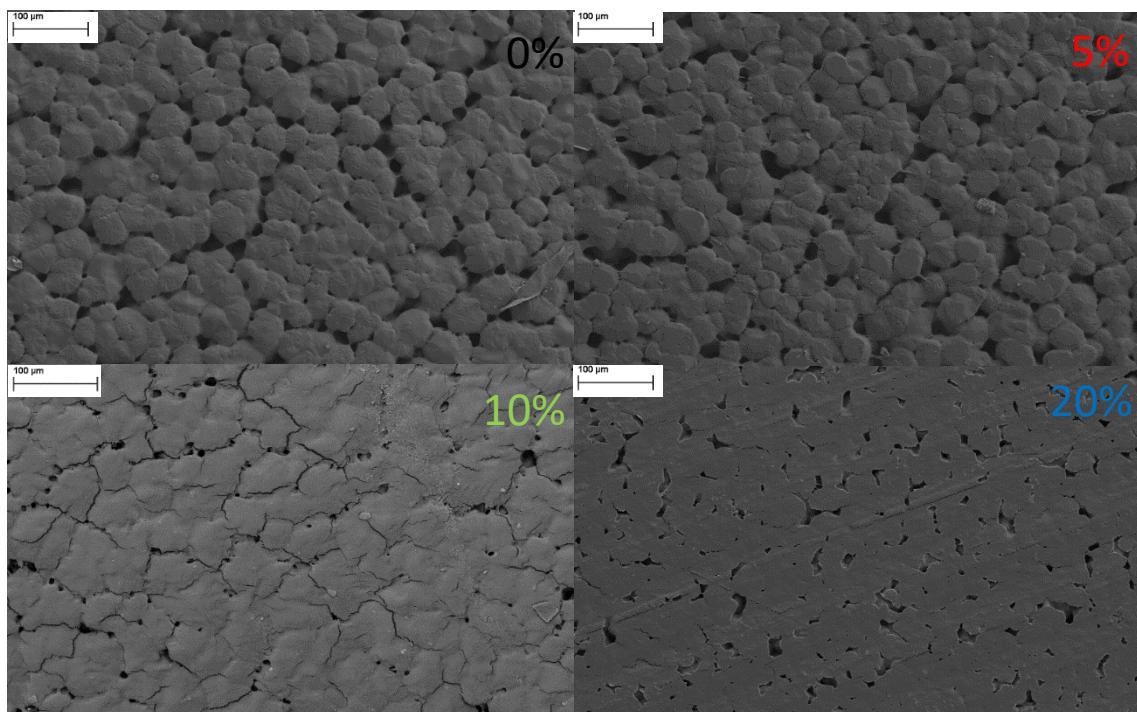
Es importante destacar que en todas las muestras se ve un porcentaje elevado de LiF, Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y algo de polisulfuro. Estos componentes es común verlos en la capa de pasivación que se forma en la interfase electrodo-electrolito durante las primeras ciclaciones, pero nuestras medidas se hicieron con los electrolitos puros. Se deduce entonces que la sal LiTFSI debe estar en parte descompuesta. Se puede deber al secado a 50 °C previo a la síntesis de los electrolitos, o al tiempo transcurrido entre la preparación de las muestras y su medida en el servicio de XPS. Para descartar la descomposición pre-síntesis debe ser analizada por rayos-X.

## 5.4 Estudio carga cerámica

Por último, se realizó un estudio preliminar de cuatro CSE de composición PEO:PEG 92:8 en masa con  $x\%$  de material cerámico LLZO ( $x = 0, 5, 10$  y  $20\% \text{wt}$ ). Este estudio es incompleto por la poca cantidad de material cerámico que se tenía de partida y se observó que para advertir el efecto beneficioso es necesario añadir  $>20\% \text{wt}$  de material cerámico.

Se hizo estudio de morfología por SEM, temperatura de fusión y grado de cristalinidad por DSC y descomposición oxidativa por LSV.

Los cuatro electrolitos tienen una superficie homogénea y es interesante destacar la pérdida de estructura esferulítica por compactación conforme se aumenta la carga cerámica (*figura 17*). Los espesores medidos fueron 54, 60, 77 y 49  $\mu\text{m}$  para 0, 5, 10 y 20% (*figura A1*), respectivamente.



**Figura 17.** Imágenes obtenidas por SEM de los perfiles superficiales para los electrolitos con distintas cargas cerámicas.

## Resultados

Los picos endotérmicos de la *figura 18a* indican una temperatura de fusión entre 54 y 55 °C. Se obtuvieron las entalpías de fusión cuyos valores fueron 129,7; 150,4; 122,0 y 133,8 J/g respectivamente, y se calcularon los grados de cristalinidad que resultaron en 61, 70, 57 y 63 %. Tanto  $T_m$  como  $X_C$  concuerdan con los valores obtenidos para PEG.

En la *figura 18b* se observa que la ventana electroquímica disminuye a 4,5 V al incorporar carga cerámica. Además, las corrientes de oxidación indican una menor estabilidad conforme aumentamos la carga, aunque siguen siendo más estables que en la bibliografía.

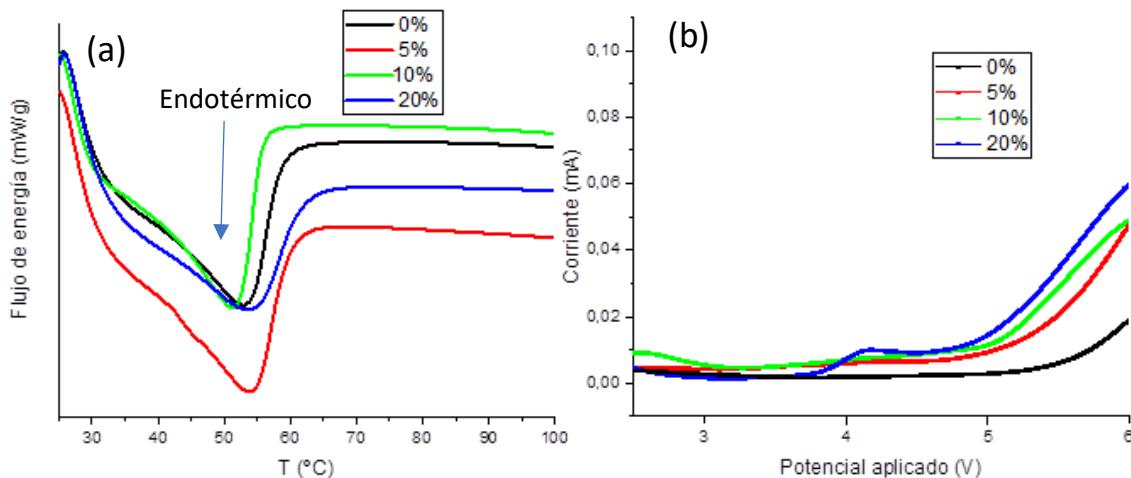


Figura 18. a) Perfiles DSC y b) corrientes LSV para los electrolitos con distintas cargas cerámicas.

## 6. CONCLUSIONES

Se ha logrado una síntesis exitosa de electrolitos sólidos de matriz polimérica basada en óxido de polietileno por disolución y posterior secado a vacío del polímero, obteniendo membranas circulares de alrededor de 7 cm de diámetro y 50-70  $\mu\text{m}$  de espesor.

La membrana de referencia, y las posteriormente estudiadas, tienen una flexibilidad mecánica adecuada para ser utilizadas en baterías, además de una distribución homogénea de partículas. El número de transporte, calculado a 25  $^{\circ}\text{C}$ , es elevado en todas ellas debido a la contribución del transporte en la fase cristalina: en próximos trabajos se adaptará la metodología para trabajar por encima de  $T_m$ . La conductividad iónica resulta algo menor que en la literatura ( $10^{-7}$ - $10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ), por lo que aún hay margen de mejora en la síntesis. El electrolito 'PTFE' no sigue el comportamiento esperado, aunque a temperatura ambiente ha resultado ser el más conductor. Además, al incorporar plastificantes el porcentaje de cristalización aumenta en lugar de disminuir, con la consecuente disminución en la conductividad. La ventana electroquímica de todos ellos es ancha y estable (0 – 4,5 V). La temperatura de fusión ronda los 55  $^{\circ}\text{C}$  con pocas variaciones. Las energías de activación se encuentran dentro de lo esperado. Se obtienen residuos de descomposición de la sal LiTFSI en los resultados de XPS de todos los electrolitos, y algo de humedad. Las demás bandas de emisión son las conocidas para el sistema PEO – LiTFSI, asegurándonos que la síntesis ha sido exitosa.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Yoshino, "The birth of the lithium-ion battery," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 24, pp. 5798–5800, **2012**, doi: 10.1002/anie.201105006.
- [2] Z. Zhang, Y. Huang, H. Gao, J. Huang, C. Li, and P. Liu, "An all-solid-state lithium battery using the  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$  ceramic enhanced polyethylene oxide electrolytes with superior electrochemical performance," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 8, pp. 11397–11405, **2020**, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.170.
- [3] L. Chen, Y. Li, S. P. Li, L. Z. Fan, C. W. Nan, and J. B. Goodenough, "PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From 'ceramic-in-polymer' to 'polymer-in-ceramic,'" *Nano Energy*, vol. 46, pp. 176–184, **2018**, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.037.
- [4] W. Zaman, N. Hortance, M. B. Dixit, V. De Andrade, and K. B. Hatzell, "Visualizing percolation and ion transport in hybrid solid electrolytes for Li-metal batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 41, pp. 23914–23921, **2019**, doi: 10.1039/c9ta05118j.
- [5] X. Liu, X. Li, H. Li, and H. Bin Wu, "Recent Progress of Hybrid Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 24, no. 69, pp. 18293–18306, **2018**, doi: 10.1002/chem.201803616.
- [6] A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, "Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–16, **2017**, doi: 10.1038/natrevmats.2016.103.
- [7] J. Zheng, H. Dang, X. Feng, P. H. Chien, and Y. Y. Hu, "Li-ion transport in a representative ceramic-polymer-plasticizer composite electrolyte:  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -polyethylene oxide-tetraethylene glycol dimethyl ether," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 35, pp. 18457–18463, **2017**, doi: 10.1039/c7ta05832b.
- [8] Z. Gao *et al.*, "Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 17, pp. 1–27, **2018**, doi: 10.1002/adma.201705702.
- [9] Z. Xue, D. He, and X. Xie, "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 38, pp. 19218–19253, **2015**, doi: 10.1039/c5ta03471j.
- [10] W. Lu, M. Xue, and C. Zhang, "Modified  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) and LLZO-polymer composites for solid-state lithium batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 39, no. January, pp. 108–129, **2021**, doi: 10.1016/j.ensm.2021.04.016.
- [11] K. Pan *et al.*, "A Flexible Ceramic/Polymer Hybrid Solid Electrolyte for Solid-State Lithium Metal Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 17, pp. 1–8, **2020**, doi: 10.1002/adma.202000399.
- [12] B. K. Money and J. Swenson, "Dynamics of poly(ethylene oxide) around its melting temperature," *Macromolecules*, vol. 46, no. 17, pp. 6949–6954, **2013**, doi: 10.1021/ma4003598.
- [13] S. B. Aziz, T. J. Woo, M. F. Z. Kadir, and H. M. Ahmed, "A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 3, no. 1, pp. 1–

## Bibliografia

- 17, **2018**, doi: 10.1016/j.jsamd.2018.01.002.
- [14] Nuria Vicente i Agut. "Design, Synthesis, and Characterization of New Generation Lithium Batteries". Ph.D. Dissertation, Escola de Doctorat de la Universitat Jaume I, **2019**.
- [15] K. Funke and R. D. Banhatti, "Ionic motion in materials with disordered structures," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 19-25 SPEC. ISS., pp. 1551–1557, **2006**, doi: 10.1016/j.ssi.2005.12.037.
- [16] J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce, "Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 28, no. 13, pp. 2324–2328, **1987**, doi: 10.1016/0032-3861(87)90394-6.
- [17] D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, and B. K. Samantaray, "Studies of dielectric and electrical properties of plasticized polymer nanocomposite electrolytes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 2–3, pp. 557–561, **2009**, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.01.008.
- [18] S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme and M. Armand, "Phase Diagrams and Conductivity Behavior of Poly(ethyleneoxide)-Molten Salt Rubbery Electrolytes," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 7469-7477, **1994**, doi: 10.1021/ma00103a034.
- [19] F. Chen *et al.*, "Solid polymer electrolytes incorporating cubic Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> for all-solid-state lithium rechargeable batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 258, pp. 1106–1114, **2017**, doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.164.
- [20] S. Choudhary and R. J. Sengwa, "Effects of different inorganic nanoparticles on the structural, dielectric and ion transportation properties of polymers blend based nanocomposite solid polymer electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 247, pp. 924–941, **2017**, doi: 10.1016/j.electacta.2017.07.051.
- [21] Z. Yang *et al.*, "Lithiated nanosheets hybridized solid polymer electrolyte to construct Li<sup>+</sup> conduction highways for advanced all-solid-state lithium battery," *J. Power Sources*, vol. 484, no. December 2020, p. 229287, **2021**, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229287.
- [22] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, and P. G. Bruce, "Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes," *Nature*, vol. 412, no. 6846, pp. 520–523, **2001**, doi: 10.1038/35087538.
- [23] S. Das and A. Ghosh, "Effect of plasticizers on ionic conductivity and dielectric relaxation of PEO-LiClO<sub>4</sub> polymer electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 171, pp. 59–65, **2015**, doi: 10.1016/j.electacta.2015.04.178.
- [24] V. Wurster, C. Engel, H. Graebe, T. Ferber, W. Jaegermann, and R. Hausbrand, "Characterization of the Interfaces in LiFePO<sub>4</sub> /PEO-LiTFSI Composite Cathodes and to the Adjacent Layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 3, pp. A5410–A5420, **2019**, doi: 10.1149/2.0621903jes.
- [25] C. Xu, B. Sun, T. Gustafsson, K. Edström, D. Brandell, and M. Hahlin, "Interface layer formation in solid polymer electrolyte lithium batteries: An XPS study," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 20, pp. 7256–7264, **2014**, doi: 10.1039/c4ta00214h.
- [26] C. Fang, X. Wang, and Y. S. Meng, "Key Issues Hindering a Practical Lithium-Metal Anode," *Trends Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 152–158, **2019**, doi: 10.1016/j.trechm.2019.02.015.

# ANEXOS

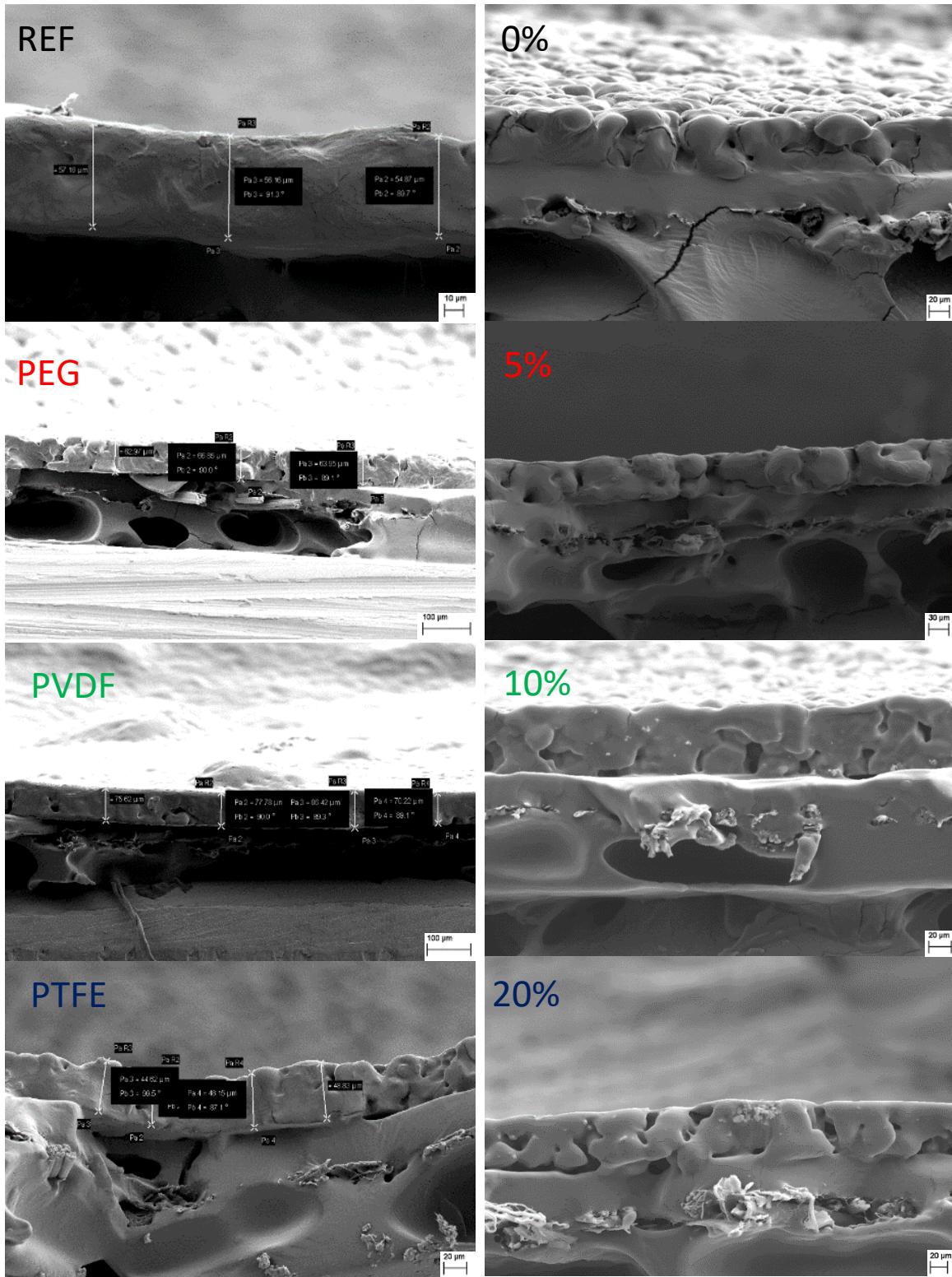


Figura A1. Imágenes SEM de los cortes transversales de todos los electrolitos sintetizados.

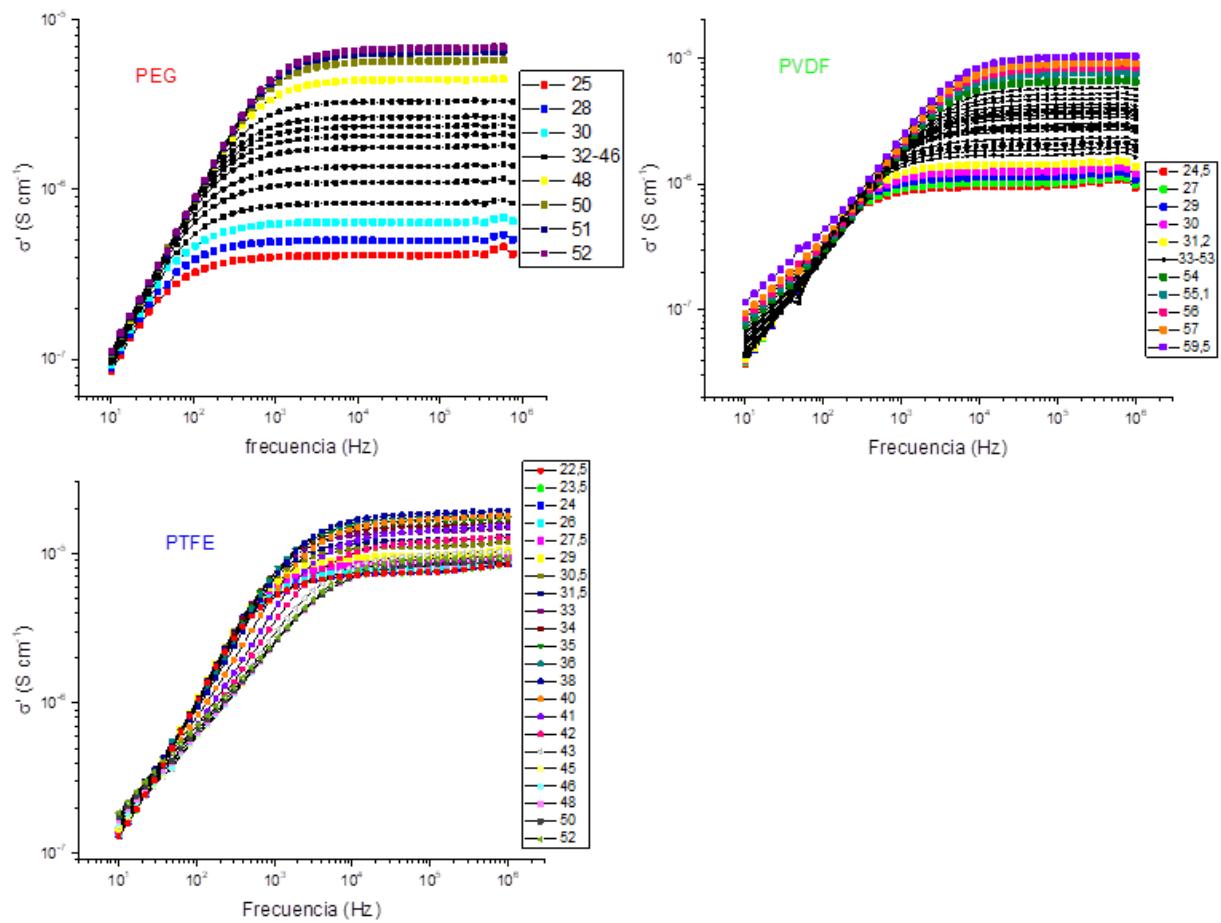


Figura A2. Representación del log  $\sigma'$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) frente log de la frecuencia (Hz) para los electrolitos PEG, PVDF y PTFE.

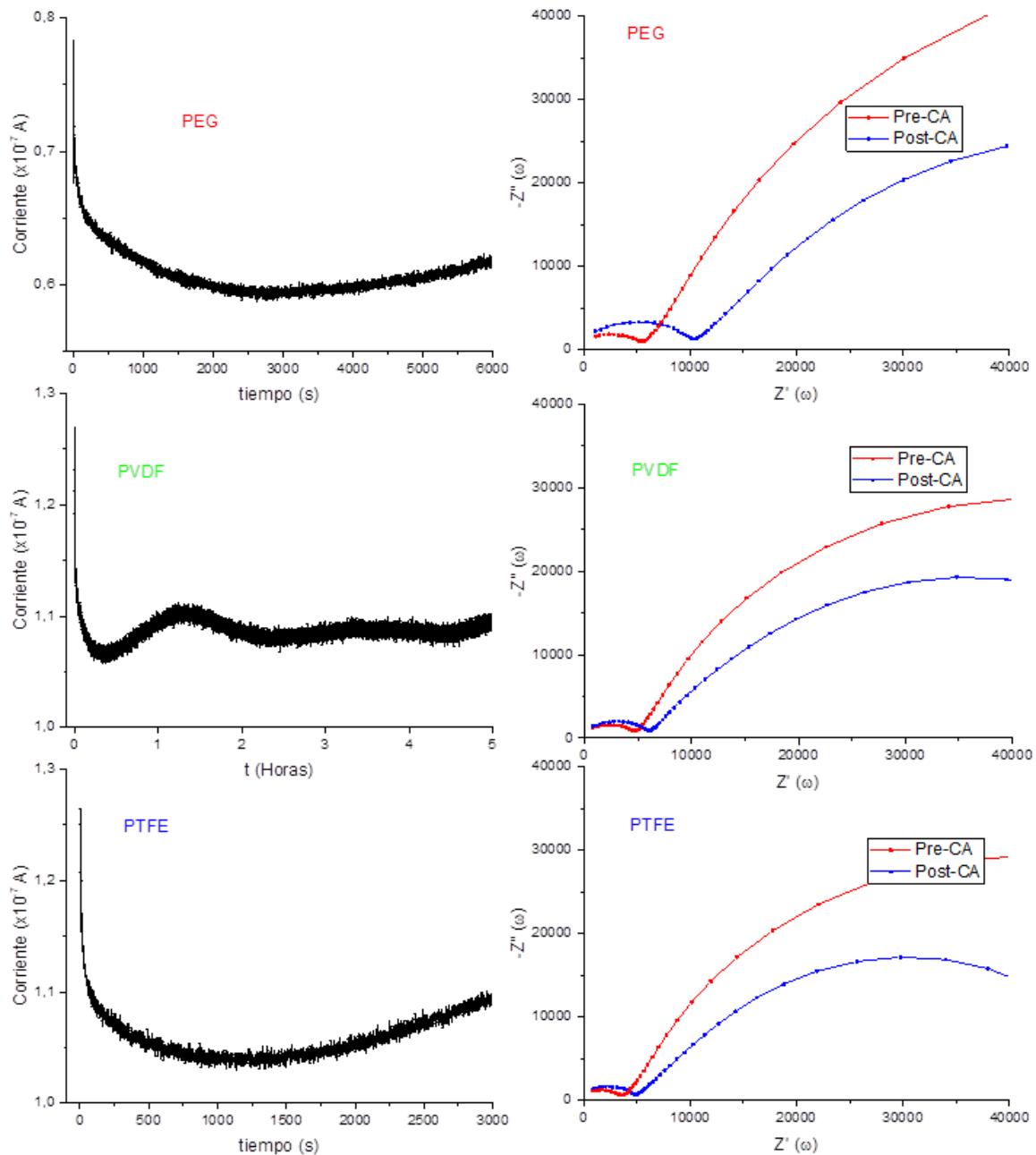


Figura A3. Chronoamperometrías y perfiles EIS para los electrolitos PEG, PVDF y PTFE.

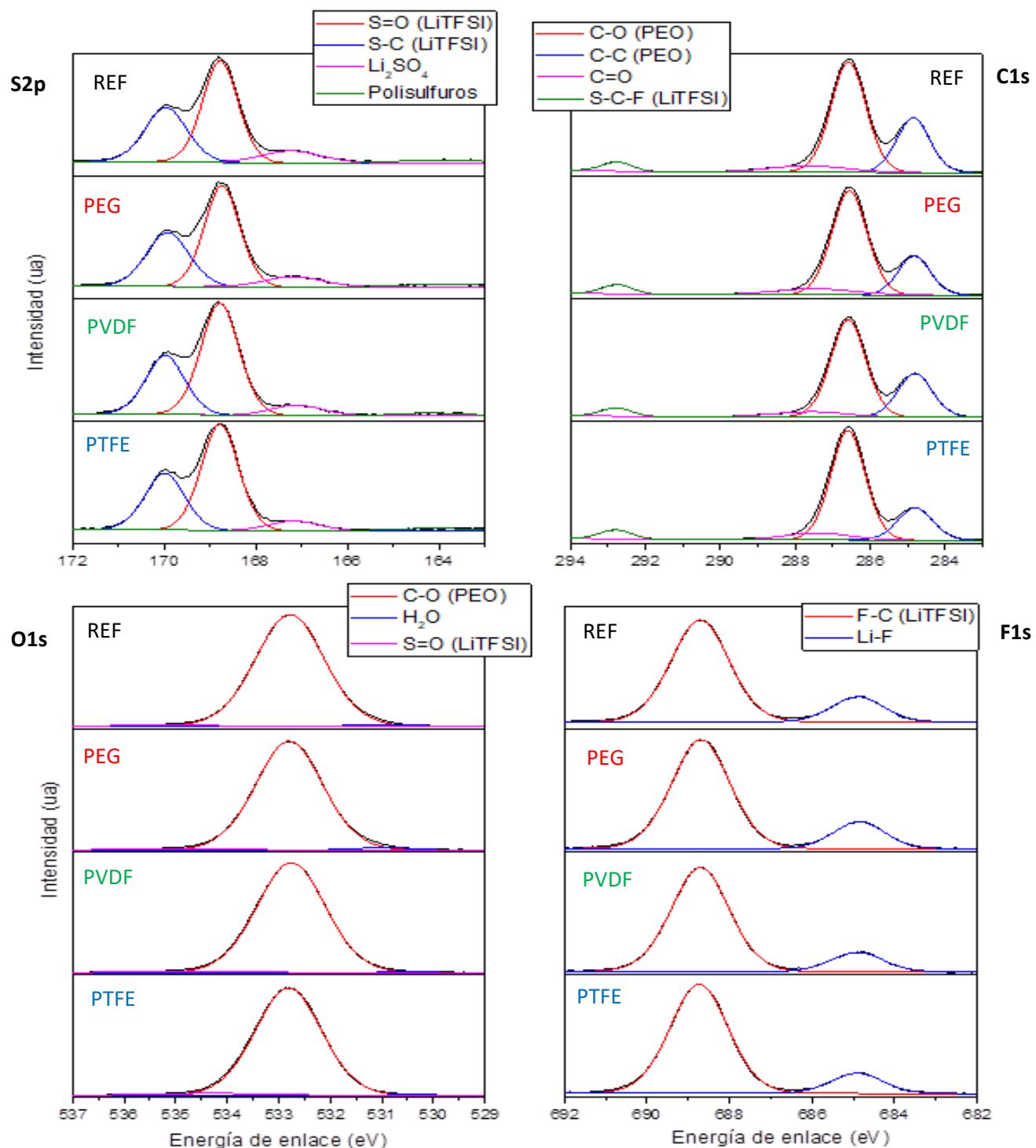


Figura A4. Espectros XPS para REF, PEG, PVDF y PTFE