



Preparación, Caracterización y Modelado de Nanocompuestos Poliméricos para Sistemas de Almacenamiento de Energía

Lic. Fernando Pignanelli Abreu

Área Física – DETEMA
Facultad de Química, UdelaR

Tesis Final – Doctorado en Química

PEDECIBA / Facultad de Química, Universidad de la República.

Octubre 2023, Montevideo, Uruguay.

Prof. Dr. Ricardo Faccio (Director)

Prof. Dr. Mariano Romero (co-Director)

Prof. Dr. Álvaro Mombrú (Director Académico)

Declaración de originalidad

Los contenidos de esta tesis son en su totalidad el resultado de investigaciones originales en el área de ciencia de materiales, todo conocimiento previo que figure en la misma fue citado como corresponde.

Resumen

Es imperativo avanzar hacia fuentes de energía renovable y tecnologías de almacenamiento para abordar los desafíos ambientales y energéticos de nuestro tiempo. Las fuentes de energía tradicionales agotan recursos finitos y emiten contaminantes. En contraste, las energías renovables, como la solar y la eólica, son inagotables y producen cero emisiones. Sin embargo, su intermitencia requiere soluciones de almacenamiento eficientes, como baterías de ion-litio. Esta tesis busca aportar a resolver esta problemática, desde la ciencia de materiales, a lo largo de sus ocho capítulos. El primero es una breve introducción al problema de investigación, los objetivos y la estructura de la tesis. Los siete capítulos siguientes exploran diversos trabajos de investigación relacionados con materiales para baterías de ion-litio. En el segundo capítulo, se analiza un electrolito sólido polimérico basado en poliacrilonitrilo (PAN) y LiClO_4 con dimetilsulfóxido (DMSO) como plastificante, centrándose en las variaciones de conductividad iónica con la temperatura y los cambios estructurales asociados. Los capítulos 3, 4 y 5 se enfocan en mejorar la conductividad iónica de esta matriz polimérica mediante aditivos moleculares y nanoestructuras cerámicas, resultando en un considerable aumento en el caso de los segundos. En el capítulo 6, el trabajo se centró en obtener un poliéster mediante polimerización de ácido cítrico y etilenglicol, aprovechando el agua liberada en la reacción de condensación para progresivamente hidrolizar un alcóxido de titanio y obtener nanopartículas de TiO_2 (anatasa) homogéneamente dispersadas en la matriz polimérica. En este último caso, la fuente de litio es una sal de Li_2CO_3 donde los aniones carbonato son descompuestos térmicamente y eliminados del medio de reacción, por lo que el electrolito obtenido es considerado como conductor 'single ion'. Los capítulos 7 y 8 investigan materiales para electrodos, incluyendo el estudio del efecto de la adición de pequeñas cantidades de sal de cobalto en la síntesis del LiFePO_4 (fase olivina), estudiando su desempeño electroquímico como cátodo en una celda tipo Swagelok y la simulación computacional de nanoestructuras bidimensionales de ZnO como potenciales materiales para ánodos de baterías de ion-litio.

Publicaciones asociadas con esta investigación

Lista de Publicaciones directamente asociadas con esta tesis:

1. Pignanelli, Fernando, et al. "Experimental and theoretical study of ionic pair dissociation in a lithium ion–linear polyethylenimine–polyacrylonitrile blend for solid polymer electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B* 121.27 (2017): 6759-6765.
2. Pignanelli, Fernando, et al. "Enhancement of lithium-ion transport in poly (acrylonitrile) with hydrogen titanate nanotube fillers as solid polymer electrolytes for lithium-ion battery applications." *The Journal of Physical Chemistry C* 122.3 (2018): 1492-1499.
3. Pignanelli, Fernando, et al. "Lithium titanate nanotubes as active fillers for lithium-ion polyacrylonitrile solid polymer electrolytes." *Ionics* 25 (2019): 2607-2614.
4. Pignanelli, Fernando, et al. "Insights of cobalt doping on carbon-coated LiFePO₄ olivine nanoparticles prepared by citric acid combustion route as cathodes for lithium batteries." *Ionics* 25 (2019): 3593-3601.
5. Pignanelli, Fernando, et al. "Novel synergistic in situ synthesis of lithium-ion poly (ethylene citrate)-TiO₂ nanocomposites as promising fluorine-free solid polymer electrolytes for lithium batteries." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 135 (2019): 109082.
6. Pignanelli, Fernando, et al. "Short-and long-range structure correlations with ionic transport near the glass transition for lithium-ion polyacrylonitrile-based electrolytes using DMSO plasticizer." *Journal of Non-Crystalline Solids* 561 (2021): 120744.
7. Pignanelli, Fernando, et al. "The lithiation mechanism of ultrathin 2D ZnO systems working as anode materials for lithium-ion batteries: From Wurtzite to graphene-like structures." *Surfaces and Interfaces* (2024): 103997.

Otras publicaciones, donde el autor de esta tesis participa como primer autor o co-autor, relacionadas con la misma:

1. Fernández-Werner, Luciana, et al. "Characterization of titanate nanotubes for energy applications." *Journal of Energy Storage* 12 (2017): 66-77.
2. Pignanelli, Fernando, et al. "Hydrogen titanate nanotubes for dye sensitized solar cells applications: Experimental and theoretical study." *Materials Research Bulletin* 106 (2018): 40-48.
3. Esteves, Martin, et al. "Synthesis, characterization and simulation of lithium titanate nanotubes for dye sensitized solar cells." *Ceramics International* 45.1 (2019): 708-717.
4. Téliz, Erika, et al. "Electrochemical response of carbon doped LiFePO₄ olivine nanoparticles: Cobalt doping and temperature calcination effects." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 878 (2020): 114581.
5. Romero, Mariano, et al. "From Chain-to Graphene-like Hydroxyl-terminated (ZnO) n Clusters with n ≤ 6 Obtained via Zinc Dimethoxide Hydrolysis and Condensation: Ab initio Structural, Electronic, Vibrational and Optical Properties Calculations." *ChemPhysChem* 22.9 (2021): 849-863.
6. Romero, Mariano, et al. "Raman spectroscopy signatures for monomeric, dimeric and trimeric zinc dimethoxide with tetrahydrofuran adduct and early hydrolysis-condensation products on Au (111) surface: theoretical and experimental approach." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 102.1 (2022): 160-171.
7. Romero, Mariano, et al. "Evidence of Graphene-like ZnO Nanostructures via Zinc Dimethoxide Hydrolysis–Condensation Under Ambient Conditions on a Au (111) Surface Using SERS: Simulation and Experiment." *The Journal of Physical Chemistry C* 127.1 (2022): 429-436.

Agradecimientos

En primer lugar, es imprescindible agradecer a mi familia; jamás hubiese llegado a completar esta etapa de desarrollo personal sin el esfuerzo de mi madre y mi abuela durante mis estudios primarios y secundarios, tampoco sin la colaboración de mi padre que fue particularmente importante durante mis primeros tiempos lejos de mi hogar natal, al igual que mi hermana con quien conviví la mayoría del tiempo en el que fui estudiante universitario, en las carreras de grado y posgrado.

Quiero destacar la importancia que tuvieron mis amigos, tanto los que conozco desde muy pequeño, como los de la adolescencia y por último los que conocí durante mi carrera universitaria. Todos han estado presentes y espero que lo sigan estando de aquí en adelante.

Dado que esta tesis se trata de un trabajo académico, las personas a las que les debo un agradecimiento particular son mis compañeros de trabajo. Principalmente al líder de nuestro grupo de investigación, el Dr. Álvaro Mombrú, a quien reconozco como una gran persona además de un investigador destacado a nivel nacional, su preocupación por el desarrollo de nuevas líneas de investigación en el área de materiales novedosos así como la correcta dotación de equipamientos, han constituido parte esencial del éxito del grupo; destaco además que siempre estuvo disponible para darme una mano con lo que necesitara durante mis tareas, así como en la revisión de los artículos que he publicado en estos años.

Corresponde un enorme agradecimiento al Dr. Ricardo Faccio, quien ha sido el director de esta tesis, además de ser la persona que me condujo durante mis primeros pasos como investigador, dándome oportunidades y brindándome mucho conocimiento, consejos y parte de su valioso tiempo; demostrando además ser una gran persona a la que valoro más allá del ámbito laboral.

Si hay una decisión de la que no me arrepiento, es la de haber elegido al Dr. Mariano Romero como co-director del presente trabajo. A pesar de que él estaba recientemente doctorado cuando comencé, sus aportes fueron realmente invaluable, no tengo dudas que sin su creatividad y originalidad este trabajo no habría alcanzado los mismos resultados satisfactorios. Siempre valoraré las tardecitas en las que la oficina quedaba tranquila y eso nos ayudaba a planificar y diagramar mejor por donde avanzaríamos con esta tesis, mientras escuchábamos música.

No quiero dejar de destacar lo que han significado mis demás compañeros; Dominique, Benjamín, Ruben, Martín, Luciana, Helena, Tatiana y Sebastián. Todos de alguna manera han estado presentes y han colaborado directa o indirectamente a lo largo de estos años, en lo que entiendo es un hermoso grupo humano, más allá de lo estrictamente académico.

Por último, es de orden dedicar un agradecimiento a los investigadores del Laboratorio de Electroquímica Fundamental de la Facultad de Ciencias (Udelar) , encabezado por el Dr. Fernando Zinola, quienes han colaborado en el armado y caracterización de prototipos de celdas de ion-litio. A los miembros del tribunal que evaluó este trabajo: el Dr. Federico Iribarne (Udelar), el Dr. Galo Soler Illia (UNSAM) y el Dr. Alfredo Juan (UNS). Así como a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por el otorgamiento de mi beca de doctorado (POS_NAC_2018_1_151629) y al PEDECIBA por el apoyo económico.

Tabla de contenidos

Declaración de originalidad	2
Resumen	3
Publicaciones asociadas con esta investigación	4
Agradecimientos	5
Tabla de contenidos	7
Capítulo 1: Introducción	11
1.1 Antecedentes e importancia.....	11
1.2 Objetivos generales	12
1.3 Sobre esta tesis.....	13
1.4 Referencias	14
Capítulo 2: Correlaciones estructurales de corto y largo alcance con el transporte iónico, para electrolitos poliméricos basados en PAN/DMSO cerca de la transición vítrea	16
2.1 Introducción.....	16
2.2 Métodos.....	18
2.2.1 Preparación de la muestra Li-PAN-DMSO.....	18
2.2.2 Caracterización estructural y electroquímica	18
2.2.3 Modelado computacional.....	18
2.3 Resultados y discusión.....	19
2.3.1 Volumen libre estructural cerca de la T_g	19
2.3.2 Crossover en las curvas de Arrhenius cerca de la T_g	25
2.4 Conclusiones de este capítulo.....	29
2.5 Referencias	30
Capítulo 3: Estudio teórico y experimental del blend poliacrilonitrilo (PAN) / polietilenimina (PEI) como electrolito sólido polimérico para baterías de ion-litio	33
3.1 Introducción.....	33
3.2 Materiales y métodos	33
3.2.1 Preparación del blend polimérico Li-PEI-PAN.....	33

3.2.2	Caracterización estructural y química.....	34	
3.2.3	Simulación computacional.....	34	
3.3	Resultados y discusión.....	35	
3.3.1	Función de distribución de pares (PDF).....	35	
3.3.2	Difracción de rayos X de polvo (XRD).....	37	
3.3.3	Espectroscopía FT-IR y Raman Confocal.....	37	
3.3.4	Microscopía Raman Confocal	41	
3.3.5	Espectroscopía de Impedancias	43	
3.4	Conclusiones de este capítulo.....	44	
3.5	Referencias	44	
Capítulo 4: Aditivos cerámicos pasivos en electrolitos solidos poliméricos para baterías de ion-litio: nanotubos de titanatos de hidrógeno (HTNT) en poliacrilonitrilo (PAN)			47
4.1	Introducción.....	47	
4.2	Materiales y métodos	47	
4.2.1	Preparación de los HTNT	47	
4.2.2	Preparación de los compósitos Li-PAN-HTNT-X.....	48	
4.2.3	Caracterización de los compósitos Li-PAN-HTNT-X.....	48	
4.2.4	Simulación computacional.....	49	
4.3	Resultados y discusión.....	50	
4.3.1	Simulación mediante Dinámica Molecular	50	
4.3.2	Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)	51	
4.3.3	Difracción de rayos X (XRD).....	51	
4.3.4	Espectroscopía Raman y FT-IR.....	52	
4.3.5	Microscopía Raman Confocal (CRM)	54	
4.3.6	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	56	
4.3.7	Espectroscopía de Impedancias (EI)	57	
4.4	Conclusiones de este capítulo.....	59	
4.5	Referencias	59	

Capítulo 5: Aditivos cerámicos activos en electrolitos solidos poliméricos para baterías de ion-litio: nanotubos de titanatos de litio (LiTNT) en poliacrilonitrilo (PAN)	62
5.1 Introducción.....	62
5.2 Materiales y métodos	63
5.2.1 Preparación de LiTNT.....	63
5.2.2 Preparación de las muestras Li-PAN-LiTNTs	63
5.2.3 Caracterización de las muestras Li-PAN-LiTNTs	64
5.3 Resultados y discusión.....	65
5.3.1 Difracción de rayos X (XRD).....	65
5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	65
5.3.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR).....	66
5.3.4 Espectroscopía y microscopía Raman confocal	67
5.3.5 Espectroscopía de impedancias (EI)	69
5.4 Conclusiones de este capítulo	72
5.5 Referencias	72
Capítulo 6: Síntesis sinérgica de nanocompuestos de poli(citrato de etileno) / TiO₂ con potencial aplicación como electrolitos sólidos poliméricos	75
6.1 Introducción.....	75
6.2 Materiales y métodos	76
6.2.1 Preparación de muestras (Li-PX).....	76
6.2.2 Caracterización de las muestras Li-PX	76
6.3 Resultados y discusión.....	78
6.3.1 Microscopía confocal Raman	78
6.3.2 Dispersión de rayos X de ángulos bajos y difracción de rayos X de polvo.....	80
6.3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	82
6.3.4 Espectroscopía de impedancias (EI)	84
6.4 Conclusiones de este capítulo	88
6.5 Referencias	88
Capítulo 7: Estudio del dopaje con cobalto en nanopartículas de LiFePO₄ recubiertas de carbono preparadas por la ruta de combustión del ácido cítrico	92

7.1	Introducción.....	92
7.2	Materiales y métodos	93
7.3	Caracterización estructural y microestructural	94
7.4	Estudio electroquímico de prototipos de celdas.....	100
7.5	Conclusiones de este capítulo.....	105
7.6	Referencias	105
Capítulo 8: Estudio sistemático mediante DFT de la estabilidad y estructura electrónica de sistemas 2D de ZnO, como potenciales ánodos para baterías de ion-litio		108
8.1	Introducción.....	108
8.2	Metodología.....	109
8.3	Resultados y discusión.....	112
8.3.1	Análisis de población atómica.....	112
8.3.2	Voltajes de equilibrio de litiación	115
8.3.3	Estructura electrónica.....	118
8.3.4	Movilidad del litio sobre la superficie.....	122
8.3.5	Conclusiones de este capítulo	124
8.4	Referencias	125
Capítulo 9: Reflexiones finales		129
9.1	Conclusiones generales	129
9.2	Perspectivas.....	130

Capítulo 1: Introducción

1.1 Antecedentes e importancia

El consumo energético mundial se incrementa año a año, tanto por el crecimiento poblacional como del desarrollo tecnológico y económico mundial. Este incremento ha sido del 52% en los últimos 20 años, y se espera que siga elevándose a una tasa aproximada de 1.5% anual hasta el año 2040 [1, 2]. Actualmente los combustibles fósiles representan el 88% del consumo mundial de energía [1], pero presentan serios problemas; ya que constituyen un recurso finito, y da lugar a consecuencias ambientales negativas. Es por ello que surge la necesidad de transitar hacia el uso de energías renovables y limpias, lo cual ha generado particular interés, siendo incluido en las agendas de muchos gobiernos, despertando interés del sector privado y la academia [3].

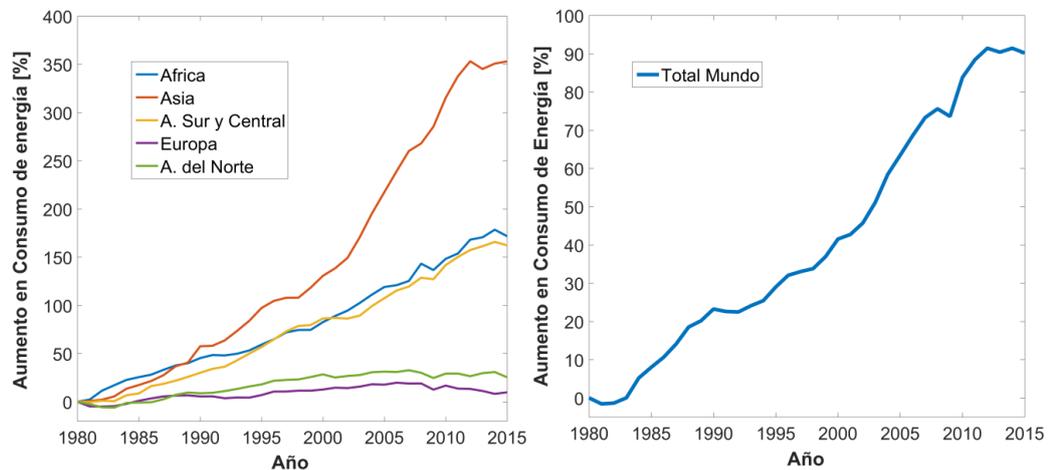


Figura 1.1: Consumo anual de energía eléctrica por continente (izquierda) y el total mundial (derecha), en ambos casos se toma como referencia el consumo en 1980. Fuente: "U.S. Energy Information Administration".

Es importante recordar que la meta propuesta, con relación a la matriz energética uruguaya, es que alcance el 50% de energías renovables para 2015 [4]. Afortunadamente esto fue posible, con una participación del 56% de energías renovables en la matriz primaria en 2014, logrando incluso en 2015 que el 92% de la generación eléctrica se originara a partir de fuentes renovables [5]. Se justifica entonces la necesidad de seguir avanzando y sostener el uso de energías renovables, apoyados principalmente en solar y eólica, pero que por las características de generación intermitente se requiere avanzar en el desarrollo de elementos que ayuden a su almacenamiento. De esta forma es posible proveer energía de forma estable, fiable y con una mejor eficiencia.

En este marco surge el interés por las baterías de ion-litio. El litio es un material estratégico, por su bajo peso y buen desempeño. En particular la región se posiciona de muy buena forma en el contexto internacional, ya que Argentina, Bolivia, Brasil y Chile suman más del 50% de la producción de litio a nivel mundial [6]. En lo que refiere a la tecnología, ya en el

año 2010 el mercado de las baterías recargables de ion-litio alcanzaba un mercado de U\$S 11000 millones [3].

El desarrollo de los dispositivos denominados ion-litio comenzó con el trabajo de baterías que utilizaban litio metálico y junto al descubrimiento de los electrodos intercalados como el TiS_2 en la década del 70 [7, 8]; seguido por el descubrimiento del sistema laminar LiCoO_2 [9], junto al electrolito que permitió el ciclado reversible [10]. En 1991, la empresa Sony comercializa su primera batería recargable de ion-litio combinando LiCoO_2 como cátodo y grafito como ánodo [11]. El diseño de la celda y su ingeniería de ensamblado ha mejorado y aumentado la densidad de energía (J/g) de los mismos en los últimos 30 años.

Los dispositivos que usan baterías de ion-litio tienen requerimientos específicos [12, 13], que apuntan a costo, seguridad y duración. Si bien la densidad de energía es el más importante, los criterios de seguridad y ciclo de vida han tomado vital importancia. Recientemente ha llamado la atención de la población el “recall” citado por Samsung, referente a su lanzamiento del modelo Galaxy Note 7, debido a algunos inconvenientes surgidos con las baterías de estos equipos [14]. En particular con el electrolito líquido basado en LiPF_6 , que bajo ciertas condiciones de potencial pueden dar lugar a la liberación de ácido fluorhídrico [15], con potenciales consecuencias directas de corrosión y cortocircuito, que culmina con la incineración de dispositivos. Por ello la tendencia internacional es explorar el uso de electrolitos poliméricos sólidos [16-23] en lugar de líquidos, y además evitar el uso de flúor en los mismos [14].

1.2 Objetivos generales

El objetivo general principal de esta tesis es consolidar un trabajo de investigación para un abordaje integral de nuevos materiales para almacenamiento de energía. Esto se realiza a través de la preparación, caracterización, simulación y evaluación de desempeño de nanomateriales para uso en baterías de ion-litio.

En ese sentido el trabajo de tesis se desarrolla en cuatro ejes:

- Preparación de nuevos nanocompuestos polímero/nanoestructura para el desarrollo de electrolitos, cátodos y/o ánodos para baterías de ion-litio.
- Caracterización estructural y química de los nuevos nanomateriales.
- Estudiar el desempeño electroquímico de los nuevos nanomateriales.
- Incorporar la simulación computacional mediante métodos clásicos y químico-cuánticos para entender los principios químicos y físicos que rigen este tipo de sistemas.

1.3 Sobre esta tesis

Esta tesis consta de ocho capítulos, el primero se trata de una breve introducción del problema de investigación a abordar, los objetivos generales y la estructura de la misma; mientras en los otros siete se describe un conjunto de trabajos de investigación que buscan cumplir los objetivos generales, estudiando distintos materiales con potenciales aplicaciones en baterías de ion-litio, siendo este el hilo conductor de la tesis.

En el capítulo 2, se estudia un electrolito sólido polimérico (SPE) simple, basado en poliacrilonitrilo (PAN) y LiClO_4 usando dimetilsulfóxido (DMSO) como plastificante, en este caso el trabajo se centró en comprender las variaciones de conductividad iónica con la temperatura (en un rango cercano al de operación de una batería) y los cambios estructurales que los explican. En los capítulos 3, 4 y 5 lo que se busca es mejorar la conductividad iónica mediante el agregado de aditivos, tanto del tipo molecular (blend polimérico con polietilenoimina en el capítulo 3) como nanoestructuras cerámicas (nanotubos de titanatos de hidrógeno en el capítulo 4 y de titanatos de litio en el capítulo 5). En el capítulo 6, el trabajo se centró en obtener un poliéster mediante polimerización de ácido cítrico y etilenglicol, aprovechando el agua liberada en la reacción de condensación para progresivamente hidrolizar un alcóxido de titanio y obtener nanopartículas de TiO_2 (anatasa) homogéneamente dispersadas en la matriz polimérica. De esta forma se obtiene un nanocompuesto en un solo paso que implica dos reacciones sinérgicas, la fuente de litio es una sal de Li_2CO_3 donde los aniones carbonato son descompuestos térmicamente y eliminados del medio de reacción vía CO_2 , por lo que el electrolito obtenido es considerado 'single ion'.

Por otra parte, los capítulos 7 y 8 están dedicados a materiales con potencial aplicación en electrodos. En el primer caso se buscó obtener un material ampliamente usado como cátodo en baterías de ion-litio, se trata del LiFePO_4 (fase olivina) obtenido mediante un método de síntesis por combustión de un gel precursor compuesto por carbonato de litio, oxalato de hierro y ácido cítrico. Dicha combustión deja un residuo carbonoso recubriendo las nanopartículas al calcinar el gel, que opera como colector de carga en el electrodo. Si bien el método de síntesis es relativamente novedoso, el principal aporte del presente trabajo se centró en estudiar el efecto de agregar pequeñas cantidades de sal de cobalto en la mezcla inicial, para que el mismo actúe como dopante y catalizador del proceso de síntesis. En este caso pudieron realizarse caracterizaciones de funcionamiento de celdas (tipo Swagelok) montadas usando litio metálico como ánodo y un electrolito líquido comercial, además de caracterizaciones estructurales y microestructurales de las muestras. Finalmente, el capítulo 8 se trata de un estudio teórico sistemático, usando simulaciones computacionales con métodos *ab initio*, de los mecanismos fundamentales que inciden sobre el proceso de

litiación en potenciales ánodos constituidos por nanoestructuras bidimensionales de ZnO (superficie de wurtzita y estructuras 'graphene-like').

1.4 Referencias

- [1] Energy, B.W. BP Statistical Review of World Energy 2018. Disponible en: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
- [2] U. S. Energy Information Administration, "U.S.E.I. International Energy Outlook 2018." Disponible en: <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO2018.pdf>.
- [3] MarketResearch.com, R., MD. Lithium Ion Batteries Outlook And Alternative Energy Vehicles (Hevs, Phevs, Evs)- Technologies, Markets, Competitors And Opportunities: 2010-2020 Analysis And Forecasts. Disponible en: <http://www.marketresearch.com/David-Company-v3832/Lithium-Ion-Batteries-Outlook-Alternative-6842261/>.
- [4] Ministerio de Energía y Minería (Uruguay), "Política Energética 2005-2030." Disponible en: <http://www.miem.gub.uy>.
- [5] Ostrovskii, D., and P. Jacobsson. "Concentrational Changes in PAN-Based Polymer Gel Electrolyte under Current Flow: In Situ Micro-Raman Investigation." *Journal of Power Sources*, vol. 97, 2001, pp. 667-670.
- [6] Economist, T. A battle for supremacy in the lithium triangle. Disponible en: <https://www.economist.com/the-americas/2017/06/15/a-battle-for-supremacy-in-the-lithium-triangle>.
- [7] Whittingham, M. S., and F. R. Gamble Jr. "The Lithium Intercalates of the Transition Metal Dichalcogenides." *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 5, 1975, pp. 363-371.
- [8] Whittingham, M. S. "The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, no. 3, 1976, pp. 315-320.
- [9] Mizushima, K., et al. "Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density." *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, 1980, pp. 783-789.
- [10] Fong, R., U. Von Sacken, and J. R. Dahn. "Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 7, 1990, pp. 2009-2013.
- [11] Nagaura, T. "Lithium Ion Rechargeable Battery." *Progress in Batteries & Solar Cells*, vol. 9, 1990, p. 209.
- [12] Tarascon, J.-M., and M. Armand. "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries." *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, pp. 171-179.
- [13] Scrosati, B., and J. Garche. "Lithium Batteries: Status, Prospects and Future." *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9, 2010, pp. 2419-2430.
- [14] Romero, M., et al. "Enhancement of Lithium Conductivity and Evidence of Lithium Dissociation for LLTO-PMMA Nanocomposite Electrolyte." *Materials Letters*, vol. 172, 2016, pp. 1-5.
- [15] Wang, J., et al. "Superconcentrated Electrolytes for a High-Voltage Lithium-Ion Battery." *Nature Communications*, vol. 7, 2016, p. 12032.
- [16] Kumar, Y., S. Hashmi, and G. Pandey. "Ionic Liquid Mediated Magnesium Ion Conduction in Poly (Ethylene Oxide) Based Polymer Electrolyte." *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 11, 2011, pp. 3864-3873.
- [17] Chilaka, N., and S. Ghosh. "Dielectric Studies of Poly (Ethylene Glycol)-Polyurethane/Poly (Methyl Methacrylate)/Montmorillonite Composite." *Electrochimica Acta*, vol. 134, 2014, pp. 232-241.
- [18] Sengwa, R., and S. Choudhary. "Dielectric Properties and Fluctuating Relaxation Processes of Poly (Methyl Methacrylate) Based Polymeric Nanocomposite Electrolytes." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 6, 2014, pp. 765-774.

- [19] Ulaganathan, M., C. M. Mathew, and S. Rajendran. "Highly Porous Lithium-Ion Conducting Solvent-Free Poly (Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene)/Poly (Ethyl Methacrylate) Based Polymer Blend Electrolytes for Li Battery Applications." *Electrochimica Acta*, vol. 93, 2013, pp. 230-235.
- [20] TianKhoon, L., et al. "One-Pot Synthesis Nano-Hybrid ZrO₂-TiO₂ Fillers in 49% Poly (Methyl Methacrylate) Grafted Natural Rubber (MG49) Based Nano-Composite Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery Application." *Solid State Ionics*, vol. 276, 2015, pp. 72-79.
- [21] Liang, B., et al. "Preparation and Characterization of PEO-PMMA Polymer Composite Electrolytes Doped with Nano-Al₂O₃." *Electrochimica Acta*, vol. 169, 2015, pp. 334-341.
- [22] Sengwa, R., P. Dhatarwal, and S. Choudhary. "Role of Preparation Methods on the Structural and Dielectric Properties of Plasticized Polymer Blend Electrolytes: Correlation between Ionic Conductivity and Dielectric Parameters." *Electrochimica Acta*, vol. 142, 2014, pp. 359-370.
- [23] Liu, W., et al. "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers." *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, 2015, pp. 2740-2745.

Capítulo 2: Correlaciones estructurales de corto y largo alcance con el transporte iónico, para electrolitos poliméricos basados en PAN/DMSO cerca de la transición vítrea

2.1 Introducción

En búsqueda de una mejora en los problemas de seguridad de las baterías de ion-litio, han despertado un enorme interés en los electrolitos sólidos poliméricos (SPE) como sustituto de los líquidos debido a su diseño más seguro, sellado hermético, resistencia a la llama y adecuación de forma [1–4]. En los últimos años se han realizado muchos esfuerzos para obtener altas conductividades de iones de litio (σ) en los SPE alcanzando $\sigma \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, pero aún es necesario mejorar para equiparar las performances de electrolitos líquidos [5–7]. En el caso los SPE, es bien sabido que la conductividad iónica (σ) con la temperatura (T) típicamente sigue un comportamiento de Arrhenius, descrito por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

con σ_0 como prefactor, k_B es la constante de Boltzmann y E_a la energía de activación [8, 9]. En algunos casos, la conductividad mostró una ligera curvatura en los diagramas linealizados de Arrhenius, particularmente por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), que generalmente se atribuye a un comportamiento de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) descrito por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_a}{k_B(T-T_0)}}$$

donde intervienen los mismos parámetros que en la ecuación de Arrhenius y T_0 como la temperatura de Vogel; idealmente se cumple que $T_0 \approx T_g$, pero empíricamente se observa hasta 50 K por debajo de la T_g [8, 9].

Experimentalmente, los SPE derivados de polietilenglicol de iones de litio sin disolventes han mostrado una curvatura en gráficos linealizados de Arrhenius que se ajustaron mejor con el comportamiento VTF para temperaturas en el rango $T_f > T > T_g \sim 223 - 293 \text{ K}$ [10, 11] y un marcado crossover en la dependencia de la conductividad con la temperatura en las proximidades de la temperatura de fusión [12]. En el caso de algunos SPE basados en óxido de polietileno ($\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PEO}$) libres de solventes, se observó un comportamiento VTF para temperaturas muy por encima de la T_g [13]. Sin embargo, pero también a $T > T_g \sim 223 - 253 \text{ K}$, un SPE monocristalino a base de óxido de polietileno ($\text{LiClO}_4\text{-PEO}$) sin disolventes mostró comportamientos tipo Arrhenius, tanto por encima como por debajo del punto de fusión ($T_f \sim 333 - 343 \text{ K}$), formando un crossover en torno al mismo y con una menor energía de activación para el estado líquido [14].

No obstante, un crossover similar en las proximidades de la T_g rara vez se discute en la literatura y podría ser de gran relevancia para correlacionar con el eventual desacoplamiento entre la conductividad iónica y la relajación estructural en diferentes electrolitos poliméricos [15]. Por ejemplo, los SPE que se basan en poliacrilonitrilo (PAN), generalmente se prefieren por su alta capacidad de disociación de iones de litio a través de interacciones con el grupo nitrilo ($C\equiv N$), pero generalmente exhiben una T_g cerca de la temperatura ambiente, incluso después de la adición de la sal de litio y plastificantes [16–20]. La presencia de pequeñas moléculas que actúan como plastificantes ha proporcionado un enfoque eficaz para obtener electrolitos de polímeros en gel con una conductividad mejorada de hasta $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Con respecto a la dependencia de la conductividad iónica con la temperatura, los primeros informes de LiClO_4 -PAN usando como plastificante dimetilformamida (DMF) ($T_g \sim 320 - 340 \text{ K}$) mostraron una curvatura de los gráficos linealizados de Arrhenius a temperaturas cercanas a T_g , y se atribuyó al aumento del movimiento segmentario de las cadenas de polímeros [16,18].

Evidencia adicional por medio de espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS), sugirió que las altas conductividades de iones de litio observadas para electrolitos basados en PAN cerca de $T_g \sim 360 \text{ K}$ están principalmente asociadas con el aumento en el volumen libre [17]. Más recientemente, nuevos estudios sobre el transporte iónico de electrolitos basados en PAN por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido, han revelado que una fracción menor de iones de litio está asociada con el polímero PAN, pero en su mayoría interactúan con el plastificante DMSO, incluso para temperaturas por debajo $T_g \sim 350 \text{ K}$ [19]. No obstante, SPEs basados en LiNO_3 -PAN con alcohol polivinílico (PVA) y LiClO_4 -PAN con plastificante de dimetilsulfóxido (DMSO) también mostraron una ligera desviación del comportamiento lineal de Arrhenius cerca de $T_g \sim 320 - 330 \text{ K}$, pero en ambos casos, la conductividad se ajustó con un solo comportamiento de Arrhenius en todo el régimen de temperatura [20,21]. Más recientemente, LiTFSI-PAN con plastificante DMF también mostró una curvatura en los diagramas linealizados de Arrhenius a $T \sim 330 \text{ K}$ y se atribuyó a un comportamiento VTF [22]. La capacidad experimental para comprender en detalle las interacciones iónicas en estos materiales es limitada, ya que es imposible desacoplar los movimientos y correlaciones individuales de cationes, aniones y polímeros, que ocurren en diferentes escalas de tiempo. Para remediar esto, los mismos autores [23–25] han recurrido a complementar el estudio experimental existente con simulaciones computacionales, donde la dinámica molecular clásica ha sido el método preferido, teniendo en cuenta las escalas de tamaño necesarias para comprender globalmente los fenómenos involucrados.

Hasta el momento, según nuestro conocimiento, no existen informes que se centren en las características estructurales del volumen libre mediante la técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo y su correlación con el transporte de iones de litio cerca de la transición vítrea en electrolitos basados en poliacrilonitrilo. Para estos sistemas con T_g ligeramente por encima de la temperatura ambiente, el estudio de los efectos de transición vítrea en el transporte de iones de litio podría ser de gran relevancia ya que se encuentra dentro del rango de temperaturas de funcionamiento de las baterías de iones de litio.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparación de la muestra Li-PAN-DMSO

Perclorato de litio (LiClO_4) (Sigma-Aldrich, 99 %) y poliacrilonitrilo (PAN) (Sigma-Aldrich, 99 %) se disolvieron por separado en dimetilsulfóxido (DMSO), y luego se mezclaron con agitación vigorosa a $T = 423 \text{ K}$ hasta obtener una solución homogénea de color naranja claro transparente. Las cantidades de reactivos utilizados se calcularon para obtener una relación Li: PAN-monómero igual a 1:10. La solución mixta de Li-PAN se mantuvo en agitación vigorosa hasta la formación de un gel transparente de color naranja claro, y adicionalmente se secó al vacío ($P \sim 10 \text{ mPa}$) a $T = 353 \text{ K}$ durante 10 horas hasta la eliminación parcial del DMSO residual. La muestra seca se prensó en pellets a una presión de $50 \text{ kN} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2.2.2 Caracterización estructural y electroquímica

Las mediciones de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) se realizaron en la línea de luz SAXS1 en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (CNPEM, Campinas) trabajando con radiación de 8 keV en el rango $q = 0.10 - 5.00 \text{ nm}^{-1}$ en temperaturas seleccionadas en el régimen $T = 290 - 370 \text{ K}$. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó utilizando un equipo Shimadzu DSC-60 con una velocidad de rampa de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en el rango de temperatura $T = 290 - 370 \text{ K}$. Se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EI) para los pellets con un área superficial de contacto de 0.1 cm^2 . Los datos de EI se obtuvieron usando una amplitud de voltaje de CA de 10 mV en el rango de frecuencia de $10^2 - 10^6 \text{ Hz}$ a temperaturas seleccionadas en el régimen $T = 290 - 370 \text{ K}$ usando un analizador de impedancia Gamry Reference 3000. El procesamiento de datos EI se realizó con el software Echem Analyst y los ajustes lineales y no lineales se realizaron con Python.

2.2.3 Modelado computacional

Teniendo en cuenta la escala necesaria para simular la movilidad iónica con una estadística representativa, el método más adecuado para abordar el problema en un tiempo de cómputo razonable es Dinámica Molecular Clásica (CMD), la cual se llevó a cabo utilizando el software LAMMPS [26], compilado con el paquete 'molecule'. Los archivos de entrada

necesarios se prepararon utilizando el paquete Moltemplate [27] y el repositorio libre 'Automated Topology Builder (ATB) and Repository' [28,29], el campo de fuerza utilizado fue GROMOS 54A7 [30]. Nuestro modelo Li-PAN-DMSO consiste en una caja cúbica de 5724 átomos con condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones, compuesta por un conjunto de cadenas poliméricas de 20 monómeros además de pares iónicos de Li-ClO₄ y moléculas de DMSO en relación 1:10 con los monómeros de PAN. El parámetro de la celda se ajustó manualmente para obtener una densidad igual a 1.2 g · cm⁻³ como primera aproximación, esta geometría inicial se relajó mediante una corrida de dinámica molecular NVE de 1 ns, y luego se realizó una rutina que consiste en una rampa de calentamiento de 2 ns desde 100 K hacia 1000 K bajo un ensamble NPT (con baróstato a 1 atm), seguido de un enfriamiento a 300 K en 2 ns y finalmente una corrida de estabilización de 1 ns a esa temperatura para eliminar cualquier configuración preferencial en la geometría inicial del sistema, alcanzando la densidad final de ~ 1.1 g · cm⁻³ a 300 K. Otras configuraciones iniciales (especialmente variando la relación PAN/DMSO) y otras rutinas de calentamiento inicial fueron ensayadas, pero no se observaron modificaciones estructurales relevantes a corto y largo alcance respecto al anterior.

Para estudiar la movilidad iónica de los iones de litio a través de la matriz PAN/DMSO, se calcularon trayectorias dinámicas de 2 ns bajo un ensamble NPT (con el baróstato a 1 atm) a temperaturas constantes, cubriendo el rango 200 – 800 K con un $\Delta T = 50$ K. En todas las simulaciones el tamaño del paso temporal fue de 0.5 fs, asegurando una adecuada resolución de las ecuaciones dinámicas para los átomos de H enlazados, que poseen elevadas frecuencias de oscilación en sus enlaces O-H y C-H. Los coeficientes de auto difusión para el Li⁺ se calcularon numéricamente a partir de la siguiente expresión:

$$D_{Li}(t_s) = \frac{1}{6} \frac{[MSD]}{(1 + t_s)\Delta t}$$

donde [MSD] es el módulo de desplazamiento cuadrático medio, proporcionado por una de las rutinas de cálculo de LAMMPS [31], t_s es el tiempo transcurrido en la trayectoria dinámica y Δt es el tamaño del paso temporal. Los valores de $D_{Li}(t_s)$ presentados en este trabajo corresponden al valor medio de los últimos 500 ps de cada trayectoria dinámica.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Volumen libre estructural cerca de la T_g

Es bien sabido que el poliacrilonitrilo puro presenta una T_g ~ 360 K [32] y los SPE a base de poliacrilonitrilo presentan una T_g más baja debido principalmente a la presencia de sal de litio y plastificante, pero aún cerca de la temperatura ambiente (T_g ~ 320 – 330 K) [16-21]. En particular, estas muestras de Li-PAN-DMSO preparadas con estequiometrías similares a

las mencionadas anteriormente, mostraron la temperatura de transición vítrea de inicio en $T_{g,onset} \sim 321$ K y la temperatura de transición vítrea final en $T_{g,endset} \sim 327$ K, de acuerdo con nuestro análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostrado en la **Fig. 2.1(a)**. También está reportado que la estructura del Li-PAN-DMSO es semicristalina y presenta solo un pico típico en $2\theta \sim 17^\circ$ y otro pico ancho amorfo en $2\theta \sim 20 - 35^\circ$ en su patrón de difracción de rayos X, asociado a las distancias de correlación intra-cadena del polímero PAN [33]. Sin embargo, hay muy poca información en la literatura sobre las correlaciones estructurales de corto y largo alcance en estos SPE al monitorear las distancias medias entre cadenas o entre fibras de PAN. El estudio de variaciones sutiles en las características estructurales de largo alcance cerca de la transición vítrea todavía se informa raramente en la literatura y podría ser relevante para estudiar la formación de volumen libre y su eventual correlación con el desacoplamiento entre la conductividad iónica y la relajación estructural en electrolitos poliméricos sólidos.

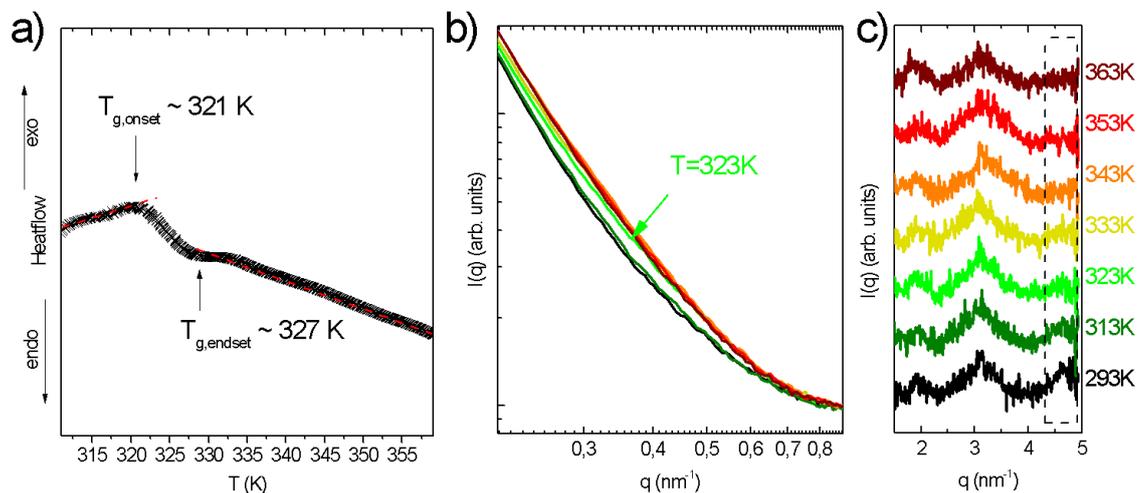


Figura 2.1: (a) Perfil DSC para electrolito Li-PAN-DMSO en el rango $T = 300-350$ K, que muestra el inicio de la transición vítrea ($T_{g,onset}$) y final ($T_{g,endset}$). Patrones SAXS recolectados *in situ* correspondientes a las regiones: (b) bajo- q ($q < 1.2 \text{ nm}^{-1}$) y (c) alto- q ($q > 1.2 \text{ nm}^{-1}$) para electrolito Li-PAN-DMSO en el rango $T = 293-363$ K.

Por esta razón, realizamos experimentos *in situ* de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) en el rango de temperatura $290 - 370$ K. Las regiones de bajo- q y alto- q de los patrones SAXS en función de la temperatura para el SPE de Li-PAN-DMSO se muestran en la **Fig. 2.1(b)** y **2.1(c)**, respectivamente. En la región de bajo- q , se observa la aparición leve pero detectable de una pequeña protuberancia en $q \sim 0.2 - 0.6 \text{ nm}^{-1}$ para temperaturas superiores a $T = 323$ K, como se muestra en la **Fig. 2.1(b)**. La aparición de esta pequeña protuberancia podría estar sugiriendo la formación de regiones altamente desordenadas con tamaño nanométrico (o nanohuecos), como una primera evidencia de formación de volumen libre justo por encima de la T_g . En la región de alto- q de los patrones SAXS, se observan tres picos amplios en $q \sim 1.9, 3.1$ y 4.7 nm^{-1} , en relación con longitudes de correlación $d = \frac{2\pi}{q} \sim 3.3, 2.0, 1.3 \text{ nm}$ en la estructura polimérica, como se muestra en la

Fig. 2.1(c). Curiosamente, el pico en $q \sim 4.7 \text{ nm}^{-1}$, asociado con una longitud de correlación $d \sim 1.3 \text{ nm}$, disminuye su intensidad SAXS para temperaturas superiores a $T = 323 \text{ K}$, de manera similar, el pico en $q \sim 3.1 \text{ nm}^{-1}$, asociado con una longitud de correlación $d \sim 2.0 \text{ nm}$, también disminuye su intensidad y se amplía para valores mayores a $T = 323 \text{ K}$. Como primera aproximación, podemos especular que la transición vítrea probablemente está induciendo algunas modificaciones estructurales de largo alcance cuando el SPE pasa del estado vítreo ('glassy state') al gomoso ('rubbery state'), posiblemente debido a la formación de volumen libre entre cadenas poliméricas, pero esto será discutido más adelante en comparación con las simulaciones computacionales realizadas. Los gráficos de volumen específico calculado teóricamente (V_s) versus temperatura para nuestro modelo de Li-PAN-DMSO, después de la optimización de la dinámica molecular a diferentes temperaturas en el rango $T = 200 - 700 \text{ K}$, revelaron un cambio bien definido en la pendiente a $T_g \sim 450 \text{ K}$, evidenciando la presencia de proceso de transición vítrea, como se muestra en la **Fig. 2.2**. Cabe aclarar que los cálculos teóricos arrojaron una $T_g \sim 100 \text{ K}$ más alta que la observada experimentalmente, pero estas desviaciones entre los cálculos de dinámica molecular clásica (CMD) y los experimentales se observan típicamente y podrían deberse a factores tales como el propio campo de fuerzas (que consta de aproximaciones desde la mecánica clásica a fenómenos de naturaleza cuántica) y el tamaño de confinamiento del sistema. De hecho, el propósito de la estimación de temperatura de transición vítrea por medio de simulaciones CMD, denominada $T_g(\text{MD})$, es simplemente definir los regímenes de estado vítreo y gomoso en nuestro modelo, y relacionarlos con la conductividad iónica.

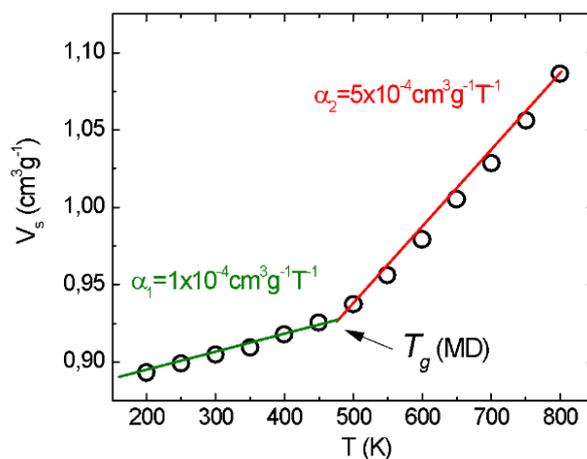


Figura 2.2: Volumen específico (V_s) para el modelo Li-PAN-DMSO, mostrado en función de la temperatura con los ajustes lineales correspondientes, en el rango de temperatura $T=200-800\text{K}$. Se informan los coeficientes de expansión de volumen (α) estimados a partir de la pendiente de ambos regímenes lineales.

Una selección de dos estructuras del modelo Li-PAN-DMSO simulado; uno por debajo (estado vítreo) y el otro por encima (estado gomoso) la $T_g(\text{MD})$ se muestra en la **Fig. 2.3**. Para estudiar el efecto de transición vítrea en las propiedades estructurales de nuestras

muestras, se calculó la función de distribución de pares $[g(r)]$ de los pares de átomos C-C para todas las temperaturas, como se muestra en la **Fig. 2.4(a)**. Los dos primeros picos agudos en la función $g(r)$ se observan a $\sim 0,14$ y $0,24$ nm, de acuerdo con las distancias C-C intra-cadena correspondientes a los primeros y segundos vecinos del i -ésimo átomo de C; es decir $C_i - C_{i+1}$ y $C_i - C_{i+2}$, respectivamente.

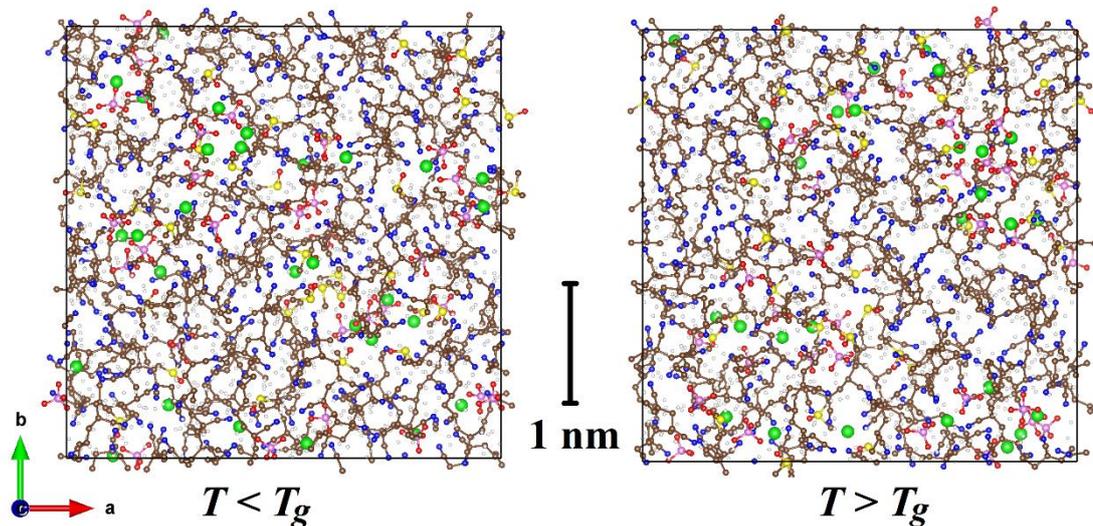


Figura 2.3: Estructuras modelo Li-PAN-DMSO seleccionadas; uno encima y otro debajo de nuestra T_g teóricamente calculada. En ambos casos, se muestra la mitad del eje c para mayor claridad y se agregó una barra de escala de 1 nm como guía para el ojo. Las referencias de los átomos son: carbono (marrón), nitrógeno (azul), oxígeno (rojo), azufre (amarillo), litio (verde), cloro (rosa) e hidrógeno (blanco).

Por otro lado, hay tres picos amplios y difusos en los rangos $0.65-0.70$ nm, $1.25-1.30$ nm y $1.65-1.90$ nm que podrían asociarse con distancias C-C entre el primer, segundo y tercer vecino de cadenas adyacentes; es decir $C_i - C_j$, $C_i - C_k$ y $C_i - C_l$ con relación a la primera (j), segunda (k) y tercera (l) cadena vecina de poliacrilonitrilo, respectivamente. La pérdida de coherencia de largo alcance, particularmente entre distancias medias $C_i - C_l$ por encima de la $T_g(\text{MD})$, como se muestra en el recuadro de la **Fig. 2.4(a)**. También se simularon patrones de difracción de rayos X mediante la metodología de Debye, en la que la intensidad de dispersión para un clúster atómico se puede expresar de la siguiente manera:

$$I(q) = \sum_i \sum_{j \neq i} f_i(q) f_j(q) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}}$$

siendo q la magnitud del vector de scattering, $f_i(q)$ y $f_j(q)$ los factores de dispersión atómica del i -ésimo y j -ésimo átomo, respectivamente, y r_{ij} la distancia entre los mismos [34]. Los cálculos teóricos de los patrones de dispersión de Debye para los modelos Li-PAN-DMSO a diferentes temperaturas mostraron una buena concordancia con nuestros patrones SAXS experimentales, como se muestra en la **Fig. 2.4(b)**. Tres picos bien definidos en $q \sim 2.1, 3.7$ y 5.3 nm^{-1} asociados con longitudes de correlación de $\sim 3.0, 1.7, 1.2$ nm, en buena correlación con las obtenidas experimentalmente.

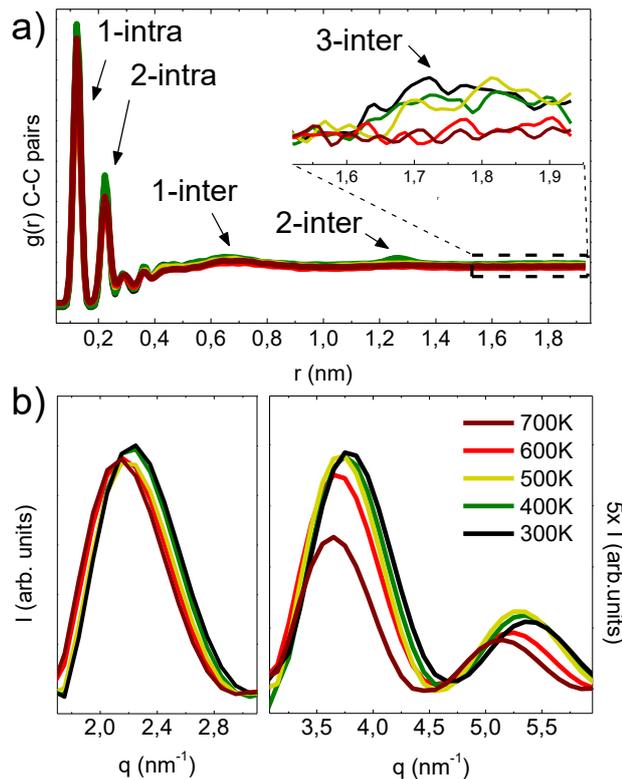


Figura 2.4: (a) Cálculo teórico de la función de distribución de pares $[g(r)]$ para C-C y (b) cálculo teórico de patrones SAXS en la región de alto- q ($q > 1.2 \text{ nm}^{-1}$), aplicando la ecuación de Debye para el modelo Li-PAN-DMSO después de la optimización de la dinámica molecular en $T = 300, 400, 500, 600$ y 700 K .

Además, de acuerdo con la tendencia observada en los patrones SAXS experimentales, en el calculado teóricamente se observó una disminución en la intensidad relativa del pico en $q \sim 5,3 \text{ nm}^{-1}$ por encima de la $T_g(\text{MD})$; que se encuentra en el rango $450\text{--}500 \text{ K}$. A temperaturas más altas, el pico en $q \sim 3,7 \text{ nm}^{-1}$ también mostró una disminución en la intensidad relativa, como se observó en los patrones SAXS experimentales. En ambos casos, la disminución en la intensidad relativa de estos picos sugiere la pérdida parcial de la coherencia de largo alcance entre las cadenas de poliacrilonitrilo al pasar del estado vítreo al gomoso, lo que fortalece la idea de formación de volumen libre por encima de T_g , como se esquematiza en la **Fig. 2.5(a)**. Sin embargo, además del volumen libre, la disociación del par iónico de la sal y la coordinación de los iones de litio con los grupos funcionales poliméricos, también son muy relevantes para comprender las conductividades iónicas en electrolitos poliméricos sólidos. [35–37] Para tener más información, se muestran los histogramas de distancias interatómicas entre primeros vecinos para los pares Li-N, Li-O y Li-O involucrando las moléculas de DMSO, para los modelos Li-PAN-DMSO seleccionados; uno por encima (600 K) y el otro por debajo (400 K) de la $T_g(\text{MD}) \sim 450\text{--}500 \text{ K}$ calculada teóricamente, como se muestra en la **Fig. 2.6**. Las distancias de los pares Li-N mostraron una distribución relativamente amplia pero no hubo variaciones drásticas en el número para aquellas distancias por debajo de $\sim 0,40 \text{ nm}$, solo se observa un ligero cambio a

distancias más altas probablemente debido a la pequeña expansión del volumen de dominios amorfos por encima de la T_g .

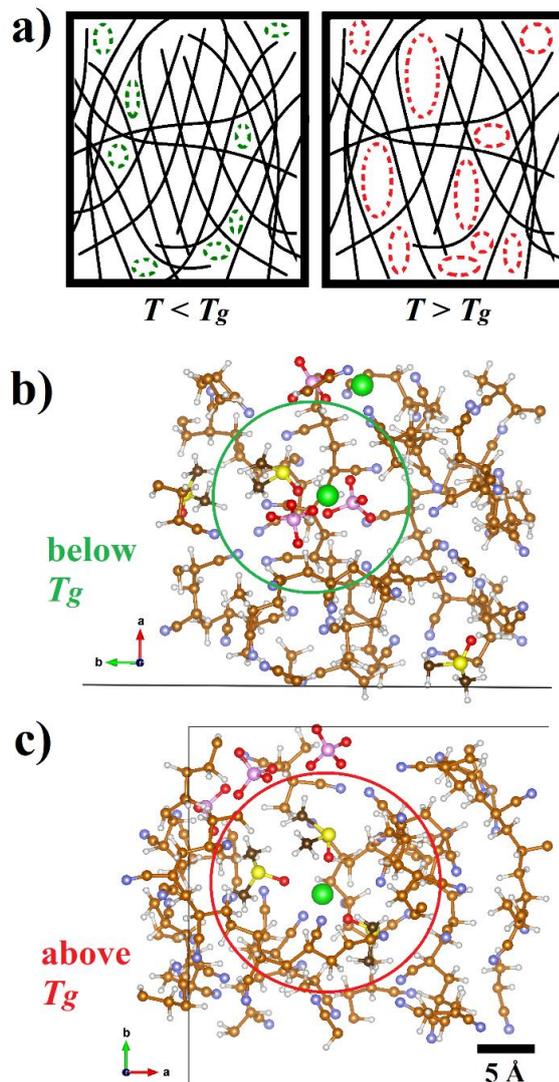


Figura 2.5: (a) Representación esquemática del volumen libre por debajo y por encima de la T_g y porciones seleccionadas de modelos estructurales Li-PAN-DMSO después de la optimización MD para temperaturas (b) por debajo (400 K) y (c) por encima (600 K) de la T_g teóricamente estimada (~ 450 – 500 K). Las referencias de los átomos son: carbono (marrón), nitrógeno (azul), oxígeno (rojo), azufre (amarillo), litio (verde), cloro (rosa) e hidrógeno (blanco).

En el caso de las distancias entre pares Li-O, la distribución se agudizó con un ligero aumento en el número por debajo de ~ 0.30 nm por encima de T_g (MD). Además, las distancias que involucran átomos de oxígeno de moléculas de DMSO (**Fig. 2.6-c**) mostraron un aumento drástico en el número con un máximo bien definido en ~ 0.22 – 0.24 nm por encima de T_g (MD). Según estos resultados, la solvatación parcial de iones de litio en moléculas de DMSO, que ya se ha informado que está presente tanto en estado líquido [35] como en estado sólido [19], también juega un papel importante en la disociación del par iónico, particularmente por encima del punto de transición vítrea. Para ilustrar este efecto, en las **Fig 2.5-b** y **2.5-c** se muestran algunas porciones de los modelos Li-PAN-DMSO cerca de los entornos de iones de litio obtenidos mediante nuestras simulaciones MD para

temperaturas seleccionadas por debajo y por encima de $T_g(\text{MD})$, respectivamente. Se observa un incremento de las moléculas de coordinación de DMSO a iones de litio por encima de $T_g(\text{MD})$, particularmente en los espacios libres entre cadenas de poliácridonitrilo, lo que también respalda la pérdida de distancias de coherencia entre cadenas y el escenario de incremento de volumen libre discutido anteriormente.

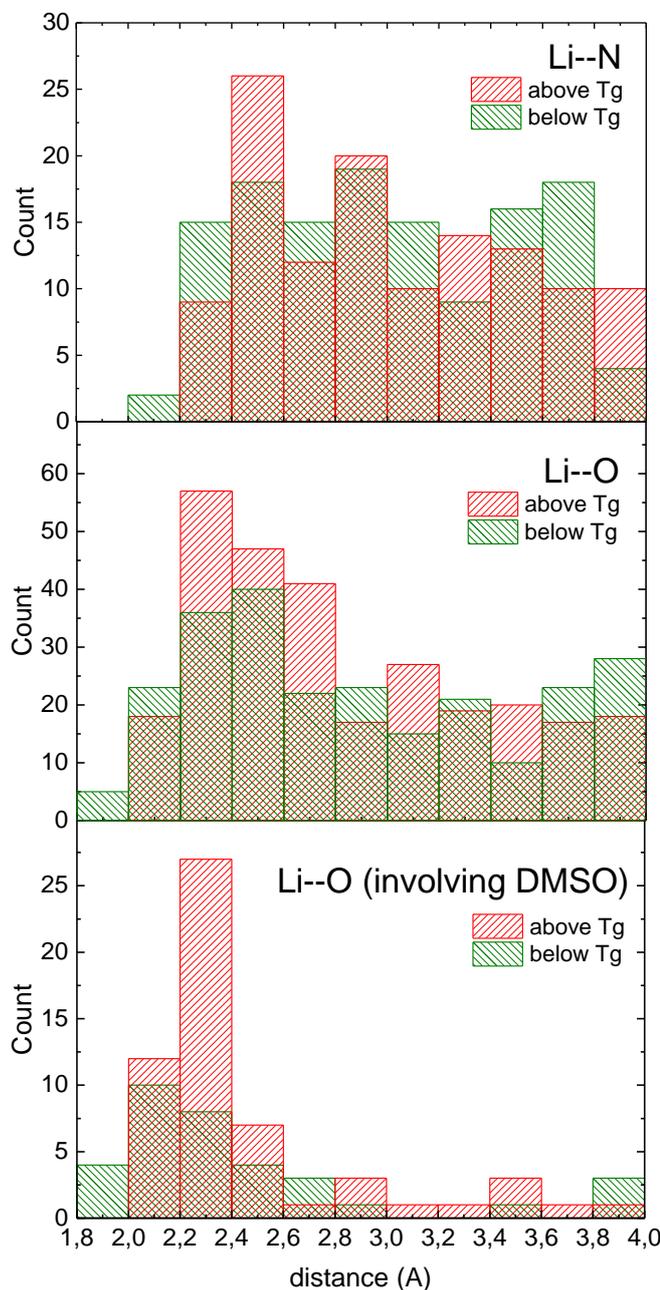


Figura 2.6: Histogramas de distancias de pares para litio a nitrógeno (**panel superior**), litio a oxígeno (**panel medio**) y litio a oxígeno que involucran la molécula DMSO (**panel inferior**) para las estructuras modelo Li-PAN-DMSO seleccionadas; uno por encima (600K) y el otro por debajo (400K) de la $T_g(\text{MD})$ (~ 450-500 K).

2.3.2 Crossover en las curvas de Arrhenius cerca de la T_g

En la **Fig. 2.7** se muestra el análisis de espectroscopía de impedancia para el SPE en función de la temperatura utilizando electrodos simétricos de bloqueo de iones de acero inoxidable. La respuesta de impedancia total (Z) está definida por la siguiente ecuación:

$$Z = Z' - jZ''$$

siendo Z' y Z'' la impedancia real e imaginaria. Los diagramas de Nyquist mostrados como impedancia imaginaria versus real ($-Z''$ vs. Z') y los diagramas de Bode mostrados como fase versus frecuencia (φ vs. f) en el rango de temperatura $T = 293 - 363$ K se muestran en las **figuras 2.7-a** y **2.7-b**, respectivamente. En los gráficos de Nyquist, se observa un único arco de semicírculo a frecuencias más altas ($f > 10^{-3}$ Hz) en todo el régimen de temperatura, que es una característica típica de un proceso de transporte iónico global, el mismo puede modelarse utilizando en paralelo una resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE) como un condensador no ideal [38-40]. La línea recta observada a frecuencias más bajas ($f < 10^3$ Hz) puede atribuirse a la gran contribución capacitiva en la interfaz con los electrodos metálicos asociado debido al bloqueo de iones y puede modelarse con otro elemento CPE [38-40]. La impedancia de un elemento CPE se define mediante la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = [A_0(j\omega)^n]^{-1}$$

donde A_0 y n son parámetros independientes de la frecuencia, y si $n = 1$ se asemeja a un condensador ideal [41]. El modelo de circuito completo utilizado para ajustar los datos de impedancia mostrados como gráficos de Nyquist y Bode se muestra en el recuadro de la **Fig. 2.7-a**. La notoria disminución en el arco de semicírculo (~ 170 hacia ~ 20 k Ω) se puede atribuir directamente a la disminución de la resistencia iónica al aumentar la temperatura, como se muestra en la **Fig. 2.7-a**. Los valores de frecuencia y el ligero aumento en la frecuencia del máximo de fase (5 hacia 20 kHz) concuerdan con una ligera disminución del tiempo de relajación de los iones de litio, como se muestra en la **Fig. 2.7-b**. La conductividad iónica (σ) se calculó como $\sigma = \left(\frac{t}{A}\right) R$, siendo R la resistencia ajustada mediante el modelo, t el espesor y A el área de los pellets en contacto con los electrodos. La dependencia de la temperatura de la conductividad iónica presentada como un gráfico de Arrhenius se muestra en la **Fig. 2.7-c**. La presencia de dos regímenes lineales se puede evidenciar claramente con un cruce de temperatura en $T = 300 - 350$ K, que es similar a la temperatura de transición vítrea medida por el análisis DSC (**Fig. 2.1-a**). Anteriormente se observó una característica similar en los gráficos de Arrhenius de la conductividad de iones de litio, pero no se ha dado más discusión en literatura sobre el efecto de la transición vítrea al transporte de iones de litio en estos SPE [12-15]. Es importante señalar que nuestros datos no nos permiten discriminar entre el comportamiento de Arrhenius o VTF por encima de la T_g . También es importante señalar que la ecuación empírica que describe el comportamiento del VTF no implica necesariamente que la conductividad esté gobernada por un mecanismo de volumen libre [17].

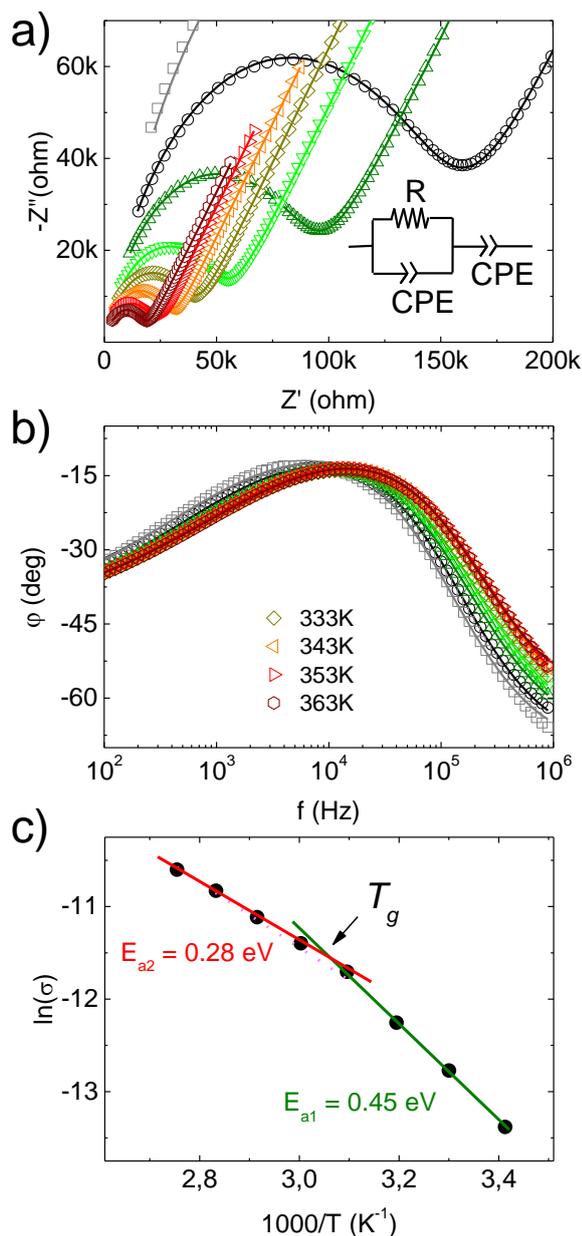


Figura 2.7: (a) Gráficos y accesorios de Nyquist mostrados como impedancia imaginaria (Z'') versus real (Z') con el modelo de circuito utilizado para los accesorios que se muestra en el recuadro, (b) Gráficos de Bode y accesorios (líneas rectas) mostrados como fase (φ) versus frecuencia (Hz) y (c) Gráficos de conductividad de litio para electrolito Li-PAN-DMSO en función de la temperatura en el rango $T = 293\text{--}363\text{ K}$, se muestran ajustes tipo Arrhenius por debajo (línea continua verde) y por encima (línea continua roja) de la T_g y ajuste VTF por encima de T_g (línea de puntos rosa) para comparar.

Por lo tanto, el ajuste lineal simplificado de los regímenes por debajo y por encima de la T_g produjo energías de activación $E_{a1} = 0.45\text{ eV}$ y $E_{a2} = 0.28\text{ eV}$, respectivamente, en buena correlación con las informadas en la literatura [20-22]. Nuestra interpretación preliminar de estos resultados sugiere que la presencia de dos regímenes de transporte de iones de litio diferentes, relativamente bien definidos, por debajo y por encima de la T_g y que este cruce posiblemente esté relacionado con un incremento de volumen libre.

Sin embargo, para arrojar algo de luz sobre esto, se pueden discutir los resultados de la simulación teórica para el modelo Li-PAN-DMSO en las siguientes líneas. Los gráficos de Arrhenius de los coeficientes de difusión calculados teóricamente para el litio (D_{Li^+}) y el ion

perclorato ($D_{ClO_4^-}$) para el modelo Li-PAN-DMSO, después de la optimización por MD a diferentes temperaturas entre $T = 200 - 700$ K se muestran en la **Fig. 2.8**. De acuerdo con el análisis de espectroscopía de impedancia experimental, la dependencia del coeficiente de difusión de iones de litio calculado teóricamente con la temperatura también mostró dos regímenes lineales con un cambio bien definido en la pendiente cerca de $T_g = 450-500$ K, como se muestra en la **Fig. 2.8**. Aunque la difusión de ambas especies iónicas probablemente esté parcialmente correlacionada, se puede obtener una sobreestimación de la conductividad iónica y el número de transferencia siguiendo el enfoque de Nernst-Einstein [42]. Es importante señalar que el uso de esta aproximación es principalmente para propósitos cualitativos y está respaldado por el hecho de que las especies iónicas podrían presentar alguna correlación en su movilidad, pero también interactúan en gran número con grupos nitrilo de cadenas del PAN (principalmente a bajas temperaturas) o con el plastificante DMSO (particularmente a altas temperaturas). La dependencia de la conductividad iónica (σ) con la temperatura en la simulación, mostrada en una curva de Arrhenius en la **Fig. 2.8**, el número de transferencia fue $t_{Li^+} = \frac{D_{Li^+}}{(D_{Li^+} + D_{ClO_4^-})} \sim 0.50$ para todo el régimen de temperatura, que es similar a los informados para otras SPE basadas en PAN [43, 44].

Los gráficos de Arrhenius para la conductividad iónica simulada (σ) mostraron un claro crossover para los regímenes por debajo y por encima de la T_g (MD), lo que produjo energías de activación $E_{a1} = 0.43$ eV y $E_{a2} = 0.31$ eV, respectivamente, en fuerte correlación con nuestros resultados experimentales y los reportados en la literatura [20-22]. La disminución en la energía de activación por encima de la transición vítrea podría estar asociada no solo al aumento del volumen libre, sino también al aumento de la coordinación del ion-litio con las moléculas del plastificante DMSO, creando especies más móviles. Aunque el transporte global de iones de litio y, en particular, nuestros valores de energía de activación observados tanto experimental como teóricamente para las muestras poliméricas podrían compararse con los modelos generales discutidos en la literatura [45, 46]. Nuestros resultados sugieren que se necesita un mecanismo de conducción mucho más complejo, que el ion moviéndose aleatoriamente a través de PAN amorfo. De hecho, nuestros estudios experimentales y teóricos sugieren que existe un claro crossover en el comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad iónica, cerca de la temperatura de transición vítrea.

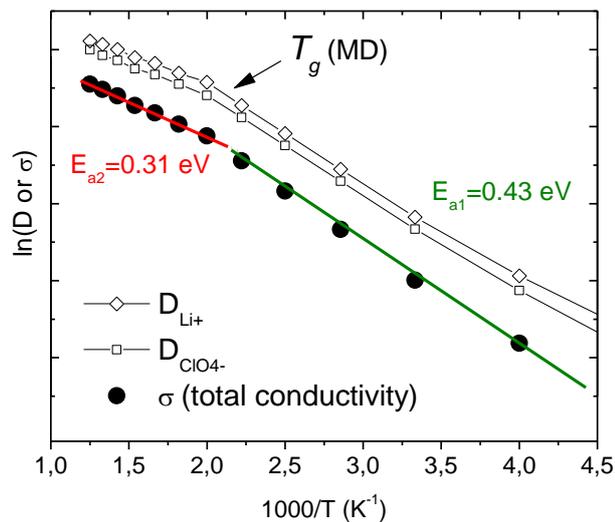


Figura 2.8: Coeficientes de difusión iónica calculados (D) y conductividad (σ) en función de la temperatura mostrada como diagrama de Arrhenius [$\ln(D$ o σ) vs. $1000/T$] para el modelo Li-PAN-DMSO con los ajustes lineales correspondientes, en la región por debajo (línea continua verde) y por encima (línea continua roja) de la T_g junto con ajuste VTF superpuesto por encima de T_g (línea de puntos rosa) para comparar.

Sin embargo, estos casos rara vez se han informado previamente en la literatura y se refieren principalmente a líquidos iónicos polimerizados, para los cuales se observa una transición del comportamiento de Arrhenius hacia VTF cerca de la temperatura de transición vítrea [47, 48]. Ya se sabe que el mecanismo de conducción en SPEs basados en poliacrilonitrilo cerca de la T_g probablemente esté desacoplado de la relajación estructural y asociado principalmente al aumento del volumen libre [15-18]. Con base en nuestros estudios, llegamos a la conclusión de que el crossover de Arrhenius cerca de T_g también está fuertemente correlacionado con modificaciones estructurales, desde el estado vítreo hacia el estado gomoso. En particular, la formación de regiones o nanocavidades a nanoescala altamente desordenadas, junto con la pérdida de coherencia de largo alcance entre las cadenas segundas y terceras vecinas de PAN observadas en los patrones SAXS, justo por encima de la T_g , nos permite apoyar firmemente la idea de que el incremento del volumen libre es el responsable del mencionado crossover. Además, el papel del plastificante DMSO también es crucial, ya que participa directamente en la solvatación de los iones de litio que ocupan los espacios vacíos entre las cadenas poliméricas, particularmente por encima de la T_g , produciendo una mayor disociación con los aniones perclorato, con la consiguiente disminución de la energía de activación correspondiente.

2.4 Conclusiones de este capítulo

Presentamos un estudio experimental y teórico sobre el efecto de la transición vítrea (T_g) en el transporte de iones de litio, en electrolitos a base de poliacrilonitrilo utilizando DMSO como plastificante. Nuestro análisis de dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) in situ, mostró modificaciones estructurales de largo alcance justo por encima de la T_g , en particular, la formación de regiones o nanocavidades altamente desordenadas junto con la

pérdida de coherencia de largo alcance entre las cadenas vecinas de PAN. También evidenciamos que existe un claro crossover en el comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad de los iones de litio cerca de la T_g , en relación con el incremento del volumen libre. Además, la formación de volumen libre por encima de la T_g también va acompañado de un incremento de la coordinación de los iones de litio con el plastificante DMSO. La comprensión profunda del crossover de Arrhenius en la conductividad de iones de litio para electrolitos sólidos poliméricos con T_g ligeramente por encima de la temperatura ambiente, podría ser de gran relevancia, ya que se encuentra dentro del rango de temperaturas de funcionamiento de las baterías de iones de litio.

2.5 Referencias

- [1] Tarascon, J.-M., and M. Armand. "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries." *Materials for Sustainable Energy, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd*, UK, 2010, pp. 171-179.
- [2] Di Noto, V., S. Lavina, G. A. Giffin, E. Negro, and B. Scrosati. "Polymer Electrolytes: Present, Past and Future." *Electrochimica Acta*, vol. 57, 2011, pp. 4-13.
- [3] Bouchet, R., S. Maria, R. Meziame, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.-P. Bonnet, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, and M. Armand. "Single-Ion BAB Triblock Copolymers as Highly Efficient Electrolytes for Lithium-Metal Batteries." *Nature Materials*, vol. 12, 2013, pp. 452-457.
- [4] Chen, R., W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu. "The Pursuit of Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: From Comprehensive Insight to Emerging Horizons." *Materials Horizons*, vol. 3, 2016, pp. 487-516.
- [5] Pignanelli, F., M. Romero, R. Faccio, L. Fernández-Werner, and A. W. Mombrú. "Enhancement of Lithium-Ion Transport in Poly (Acrylonitrile) with Hydrogen Titanate Nanotube Fillers as Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Battery Applications." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, 2018, pp. 1492-1499.
- [6] Cao, C., Y. Li, Y. Feng, C. Peng, Z. Li, and W. Feng. "A Solid-State Single-Ion Polymer Electrolyte with Ultrahigh Ionic Conductivity for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries." *Energy Storage Materials*, vol. 19, 2019, pp. 401-407.
- [7] Pignanelli, F., M. Romero, M. Esteves, L. Fernández-Werner, R. Faccio, and A. W. Mombrú. "Lithium Titanate Nanotubes as Active Fillers for Lithium-Ion Polyacrylonitrile Solid Polymer Electrolytes." *Ionics*, vol. 25, 2019, pp. 2607-2614.
- [8] Quartarone, E., and P. Mustarelli. "Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives." *Chemical Society Reviews*, vol. 40, 2011, pp. 2525-2540.
- [9] Golodnitsky, D., E. Strauss, E. Peled, and S. Greenbaum. "Review—On Order and Disorder in Polymer Electrolytes." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, 2015, A2551.
- [10] He, R., and T. Kyu. "Effect of Plasticization on Ionic Conductivity Enhancement in Relation to Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes." *Macromolecules*, vol. 49, 2016, pp. 5637-5648.
- [11] Diederichsen, K. M., H. G. Buss, and B. D. McCloskey. "The Compensation Effect in the Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) Equation for Polymer-Based Electrolytes." *Macromolecules*, vol. 50, 2017, pp. 3831-3840.
- [12] Scheers, J., D.-H. Lim, J.-K. Kim, E. Paillard, W. A. Henderson, P. Johansson, J.-H. Ahn, and P. Jacobsson. "All Fluorine-Free Lithium Battery Electrolytes." *Journal of Power Sources*, vol. 251, 2014, pp. 451-458.

- [13] Karan, N. K., D. K. Pradhan, R. Thomas, B. Natesan, and R. S. Katiyar. "Solid Polymer Electrolytes Based on Polyethylene Oxide and Lithium Trifluoro-Methane Sulfonate (PEO-LiCF₃SO₃): Ionic Conductivity and Dielectric Relaxation." *Solid State Ionics*, vol. 179, 2008, pp. 689-696.
- [14] Cheng, S., D. M. Smith, and C. Y. Li. "How Does Nanoscale Crystalline Structure Affect Ion Transport in Solid Polymer Electrolytes?" *Macromolecules*, vol. 47, 2014, pp. 3978-3986.
- [15] Agapov, A. L., and A. P. Sokolov. "Decoupling Ionic Conductivity from Structural Relaxation: A Way to Solid Polymer Electrolytes?" *Macromolecules*, vol. 44, 2011, pp. 4410-4414.
- [16] Yang, C. R., J. T. Perng, Y. Y. Wang, and C. C. Wan. "Conductive Behaviour of Lithium Ions in Polyacrylonitrile." *Journal of Power Sources*, vol. 62, 1996, pp. 89-93.
- [17] Forsyth, M., J. Sun, D. R. Macfarlane, and A. J. Hill. "Compositional Dependence of Free Volume in PAN/LiCF₃SO₃ Polymer-in-Salt Electrolytes and the Effect on Ionic Conductivity." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, 2000, pp. 341-350.
- [18] M, F., S. Jz, and M. Dr. "Novel Polymer-in-Salt Electrolytes Based on Polyacrylonitrile (PAN) Lithium Triflate Salt Mixtures." *Solid State Ionics*, vol. 112, 1998, pp. 161-163.
- [19] Voigt, N., and L. van Wüllen. "The Mechanism of Ionic Transport in PAN-Based Solid Polymer Electrolytes." *Solid State Ionics*, vol. 208, 2012, pp. 8-16.
- [20] Francis, K. M. G., S. Subramanian, K. Shunmugavel, V. Naranappa, S. S. M. Pandian, and S. C. Nadar. "Lithium Ion-Conducting Blend Polymer Electrolyte Based on PVA-PAN Doped with Lithium Nitrate." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, 2016, pp. 25-35.
- [21] Liu, W., N. Liu, J. Sun, P.-C. Hsu, Y. Li, H.-W. Lee, and Y. Cui. "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers." *Nano Letters*, vol. 15, 2015, pp. 2740-2745.
- [22] Sim, L. N., F. C. Sentanin, A. Pawlicka, R. Yahya, and A. K. Arof. "Development of Polyacrylonitrile-Based Polymer Electrolytes Incorporated with Lithium Bis(trifluoromethane)sulfonimide for Application in Electrochromic Device." *Electrochimica Acta*, vol. 229, 2017, pp. 22-30.
- [23] France-Lanord, A., Y. Wang, T. Xie, J. A. Johnson, Y. Shao-Horn, and J. C. Grossman. "Effect of Chemical Variations in the Structure of Poly(ethylene oxide)-Based Polymers on Lithium Transport in Concentrated Electrolytes." *Chemistry of Materials*, vol. 32, 2019, pp. 121-126.
- [24] Sun, B., J. Mindemark, E. V. Morozov, L. T. Costa, M. Bergman, P. Johansson, Y. Fang, I. Furó, and D. Brandell. "Ion Transport in Polycarbonate Based Solid Polymer Electrolytes: Experimental and Computational Investigations." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, 2016, pp. 9504-9513.
- [25] Savoie, B. M., M. A. Webb, and T. F. Miller III. "Enhancing Cation Diffusion and Suppressing Anion Diffusion via Lewis-Acidic Polymer Electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, 2017, pp. 641-646.
- [26] Plimpton, S. "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics." *Journal of Computational Physics*, vol. 117, 1995, pp. 1-19.
- [27] Jewett, A. Moltemplate Manual. University of California, Santa Barbara Shea Lab, August 2015, 2020.
- [28] Malde, A. K., L. Zuo, M. Breeze, M. Stroet, D. Poger, P. C. Nair, C. Oostenbrink, and A. E. Mark. "An Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository: Version 1.0." *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, 2011, pp. 4026-4037.
- [29] Stroet, M., B. Caron, K. M. Visscher, D. P. Geerke, A. K. Malde, and A. E. Mark. "Automated Topology Builder Version 3.0: Prediction of Solvation Free Enthalpies in Water and Hexane." *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 14, 2018, pp. 5834-5845.
- [30] Schmid, N., A. P. Eichenberger, A. Choutko, S. Riniker, M. Winger, A. E. Mark, and W. F. van Gunsteren. "Definition and Testing of the GROMOS Force-Field Versions 54A7 and 54B7." *European Biophysics Journal*, vol. 40, 2011, pp. 843-856.
- [31] LAMMPS Manual. n.d., https://lammps.sandia.gov/doc/compute_msd.html.
- [32] Howard, W. H. "The Glass Temperatures of Polyacrylonitrile and Acrylonitrile-Vinyl Acetate Copolymers." *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 5, 1961, pp. 303-307.
- [33] Mathur, R. B., O. P. Bahl, J. Mittal, and K. C. Nagpal. "Structure of Thermally Stabilized PAN Fibers." *Carbon (New York, NY)*, vol. 29, 1991, pp. 1059-1061.

- [34] Debye, P. "Zerstreuung von Röntgenstrahlen." *Annalen Der Physik*, vol. 351, 1915, pp. 809-823.
- [35] Romero, M., R. Faccio, S. Vázquez, and Á. W. Mombrú. "Enhancement of Lithium Conductivity and Evidence of Lithium Dissociation for LLTO-PMMA Nanocomposite Electrolyte." *Materials Letters*, vol. 172, 2016, pp. 1-5.
- [36] Pignanelli, F., M. Romero, R. Faccio, and Á. W. Mombrú. "Experimental and Theoretical Study of Ionic Pair Dissociation in a Lithium Ion-Linear Polyethylenimine-Polyacrylonitrile Blend for Solid Polymer Electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, 2017, pp. 6759-6765.
- [37] Pignanelli, F., M. Romero, J. Castiglioni, R. Faccio, and A. W. Mombrú. "Novel Synergistic in Situ Synthesis of Lithium-Ion Poly(ethylene Citrate)-TiO₂ Nanocomposites as Promising Fluorine-Free Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 135, 2019, 109082.
- [38] Chan, C. H., and H.-W. Kammer. "On Dielectrics of Polymer Electrolytes Studied by Impedance Spectroscopy." *Ionics*, vol. 22, 2016, pp. 1659-1667.
- [39] Dhatarwal, P., S. Choudhary, and R. J. Sengwa. "Electrochemical Performance of Li⁺ Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes Based on PEO-PMMA Blend Matrix Incorporated with Various Inorganic Nanoparticles for the Lithium Ion Batteries." *Composites Communications*, vol. 10, 2018, pp. 11-17.
- [40] Sengwa, R. J., and P. Dhatarwal. "Predominantly Chain Segmental Relaxation Dependent Ionic Conductivity of Multiphase Semicrystalline PVDF/PEO/LiClO₄ Solid Polymer Electrolytes." *Electrochimica Acta*, vol. 338, 2020, 135890.
- [41] Irvine, J. T., D. C. Sinclair, and A. R. West. "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy." *Advanced Materials*, vol. 2, 1990, pp. 132-138.
- [42] Feng, G., M. Chen, S. Bi, Z. A. Goodwin, E. B. Postnikov, N. Brilliantov, M. Urbakh, and A. A. Kornyshev. "Free and Bound States of Ions in Ionic Liquids, Conductivity, and Underscreening Paradox." *Physical Review X*, vol. 9, 2019, 021024.
- [43] Wang, S.-H., P.-L. Kuo, C.-T. Hsieh, and H. Teng. "Design of Poly (Acrylonitrile)-Based Gel Electrolytes for High-Performance Lithium Ion Batteries." *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, 2014, pp. 19360-19370.
- [44] Hu, P., J. Chai, Y. Duan, Z. Liu, G. Cui, and L. Chen. "Progress in Nitrile-Based Polymer Electrolytes for High Performance Lithium Batteries." *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, 2016, pp. 10070-10083.
- [45] Baranovskii, S. D., and H. Cordes. "On the Conduction Mechanism in Ionic Glasses." *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, 1999, pp. 7546-7557.
- [46] Schäfer, M., and K.-M. Weitzel. "Site Energy Distribution of Ions in the Potential Energy Landscape of Amorphous Solids." *Materials Today Physics*, vol. 5, 2018, pp. 12-19.
- [47] Wojnarowska, Z., J. Knapik, M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz, and M. Paluch. "Conductivity Mechanism in Polymerized Imidazolium-Based Protic Ionic Liquid [HSO₃-BVIm][OTf]: Dielectric Relaxation Studies." *Macromolecules*, vol. 47, 2014, pp. 4056-4065.
- [48] Wojnarowska, Z., Y. Wang, K. J. Paluch, A. P. Sokolov, and M. Paluch. "Observation of Highly Decoupled Conductivity in Protic Ionic Conductors." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, 2014, pp. 9123-9127.

Capítulo 3: Estudio teórico y experimental del blend poliacrilonitrilo (PAN) / polietilenimina (PEI) como electrolito sólido polimérico para baterías de ion-litio

3.1 Introducción

Los electrolitos de polímero sólido (SPE) se están estudiando debido a su diseño más seguro, sellado hermético, resistencia a la llama y adecuación de forma, en comparación con electrolitos líquidos para cumplir con los requerimientos de seguridad de las baterías de ion-litio [8, 22, 23]. La mejora en el rendimiento de estas SPEs se relaciona básicamente con la reducción de la cristalinidad y la capacidad de coordinación con el ion de litio de la matriz polimérica. Los polímeros más comunes utilizados en SPEs son poli(metil-metacrilato) (PMMA) [13, 15], poli(óxido de etileno) (PEO) [12, 13] y poli(acrilonitrilo) (PAN) [1, 19], debido a su capacidad de coordinación con el catión litio a través de grupos carbonilo (C=O) o nitrilo (C=N), respectivamente.

Por otro lado, las fuentes de electrolitos se basan en sales como perclorato de litio (LiClO_4) [19], tetrafluoroborato de litio (LiBF_4) [24], trifluorometanosulfonato de litio (LiCF_3SO_3) [25] y también sales derivadas del imidazol, tales como litio 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolato (LiTDI) [26], pero los últimos se usan más comúnmente en disolventes líquidos. La clave para que estas fuentes sean adecuadas es la facilidad de debilitar los enlaces químicos entre el anión y el catión litio, con el fin de prevenir la formación de pares iónicos, mejorando así el coeficiente de difusión del catión y su conductividad [19, 25].

La adición de cerámicos o aditivos moleculares al material polimérico ha mostrado una excelente mejora en la conductividad, favoreciendo la disociación de la sal [10, 27-30]. En un trabajo anterior, se mostró que la adición de compuestos de imidazol sin flúor ha mostrado una fuerte interacción a través de los grupos amina (N-H), mediados por enlaces de hidrógeno con el anión nitrato [31]. Siguiendo en un principio similar, en el presente informe, estudiamos la preparación de una mezcla de polímeros lineales de poli(etilenimina) (PEI) y poli(acrilonitrilo) (PAN) para estudiar la disociación de la sal de perclorato de litio (LiClO_4) y el transporte iónico. La hipótesis se basa en la afinidad de los grupos amina (N-H) del PEI y nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) del PAN con el perclorato y los iones de litio, respectivamente.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Preparación del blend polimérico Li-PEI-PAN

El perclorato de litio 99% (LiClO_4), poli(etilenimina) lineal 99% (PEI) y poli(acrilonitrilo) 99% (PAN) se fueron proporcionados por Sigma-Aldrich y se usaron sin purificación previa.

La preparación de la mezcla Li-PEI-PAN comenzó disolviendo LiClO_4 por separado en etanol, PEI en etanol y PAN en dimetilsulfóxido (DMSO) y luego mezclando las tres soluciones con agitación vigorosa a $T = 100^\circ\text{C}$ hasta lograr una solución homogénea transparente de color amarillo claro. Se obtuvo la mezcla con una relación molar de 1:10:10 (para Li:PEI:PAN, respectivamente); por lo que se usaron cantidades . La solución se mantuvo bajo agitación vigorosa hasta sequedad y el sólido se secó adicionalmente a vacío ($P \sim 10 \text{ mPa}$) a $T = 70^\circ\text{C}$ durante 10 horas para la eliminación del exceso de disolvente residual. Las muestras se comprimieron finalmente en pellets a una presión de $50 \text{ kN}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3.2.2 Caracterización estructural y química

La difracción de rayos X en polvo (XRD) se realizó usando el difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango de $2\theta = 5\text{-}60^\circ$ usando pasos de 0.02° con un tiempo de integración de 10 segundos por paso. La espectroscopia FT-IR se realizó usando Shimadzu Prestige 21 después de la dilución previa en KBr y prensado. Los espectros de FT-IR se registraron en el rango de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ promediando 20 exploraciones con una resolución de 4 cm^{-1} . La espectroscopia Confocal Raman se realizó usando el espectrómetro Raman confocal WITec Alpha 300-RA. La longitud de onda del láser utilizada en este experimento fue de 785 nm para evitar la fluorescencia de la muestra y la potencia del láser se ajustó a $\sim 10 \text{ mW}$, con el fin de evitar la descomposición de la muestra. Los espectros Raman se obtuvieron promediando un conjunto de 400 espectros con 0.2 s de tiempo de integración cada uno. Se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancias para los pellets con un diámetro de 1.2 cm y un espesor de 0.2 cm con electrodos de oro depositados mediante sputtering. Los datos del EI se obtuvieron usando 10 mV de amplitud de tensión en el régimen de frecuencia de 0.1 Hz - 1 MHz a 20°C utilizando un analizador de impedancia Gamry Reference 3000. El procesamiento de datos se realizó utilizando el software "Echem Analyst".

3.2.3 Simulación computacional

La metodología utilizada para simular el sistema a gran escala fue Dinámica Molecular (MD) como se implementó en el software LAMMPS [32]. El campo de fuerza aplicado fue OPLS-AA ('Optimized Potential for Liquid Simulation - All Atom'), que puede describir mejor las conformaciones posibles de la cadena de polímero añadiendo más parámetros de torsión que otros campos de fuerza [33, 34]. El OPLS-AA también puede describir con mayor precisión las interacciones entre átomos individuales debido a que considera a cada uno por separado y no conjuntos de átomos enlazados como un sistema. Se ajustó una caja cúbica de 776 átomos con condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones para obtener una densidad de $1,2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. La geometría inicial se optimizó y luego se usó como una entrada para el cálculo de una trayectoria dinámica de 2ns bajo un ensamble NVT.

Además, también se aplicó una optimización geométrica final utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) [35, 36] a través del código SIESTA [37] utilizando el funcional GGA y la parametrización PBE. La simulación del patrón de XRD se calculó utilizando el método de Debye tal como se implementó en el código Debyer, para una supercelda $2 \times 2 \times 2$ de la original con un total de 6128 átomos. La simulación de espectros de Raman se realizó para agrupaciones de átomos 60 átomos aproximadamente, en los alrededores de ciertos pares iónicos sustraídos del sistema original, usando también (DFT) con el potencial de correlación e intercambio híbrido B3LYP [38-41] para un conjunto de bases 6-31G (d, p), implementado en el código Gaussian 09 [42].

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Función de distribución de pares (PDF)

El modelo después de la simulación de dinámica molecular (MD) se muestra en la **Fig. 3.1**. La comparación de las funciones de distribución de pares (PDF) obtenidas de la relajación de fuerzas clásicas usando MD y la optimización de la geometría mediante DFT se muestran en **Fig. 3.2**. La posición diferente de algunos picos se podría basar en el hecho de que los métodos clásicos generalmente encuentran los mínimos de energía locales cerca de los valores de equilibrio de los modos normales de estiramiento y flexión de los enlaces. Sin embargo, en ambos casos, la aparición de un pico a $r \sim 1.25 \text{ \AA}$ se puede atribuir a las longitudes de enlace C-H y el pico fuerte a $r \sim 1.36 \text{ \AA}$ está probablemente asociado a las correspondientes al par C-C en ambos polímeros PAN y PEI.

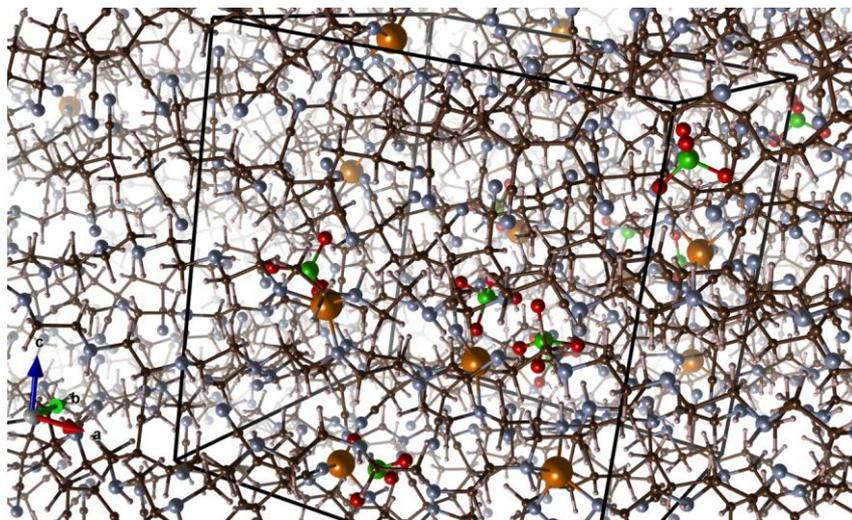


Figura 3.1: Modelo del sistema Li-PEI-PAN luego de 2 ns de trayectoria dinámica y una relajación de las fuerzas por mecánica molecular. Las referencias de colores son: Li (dorado), Cl (verde), O (rojo), N (azul) y C (negro).

Es importante destacar que el acortamiento de este pico, típicamente $r \sim 1.5 \text{ \AA}$ [43], puede asociarse a la presencia del grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) que es fuertemente polar del PAN. La correlación a $r \sim 1.45 \text{ \AA}$ probablemente se atribuye a las longitudes de enlace carbononitrógeno (C-N) del polímero PEI, como ya se observó utilizando simulaciones teóricas [44].

Además, otros picos a $r \sim 1.81 - 1.92 \text{ \AA}$ podrían estar asociados con enlaces de hidrógeno (NH - O) entre grupos amina y el perclorato. Finalmente, la presencia de picos difusos a $r \sim 2.3 - 2.8 \text{ \AA}$ puede asociarse con las correlaciones entre cadenas poliméricas.

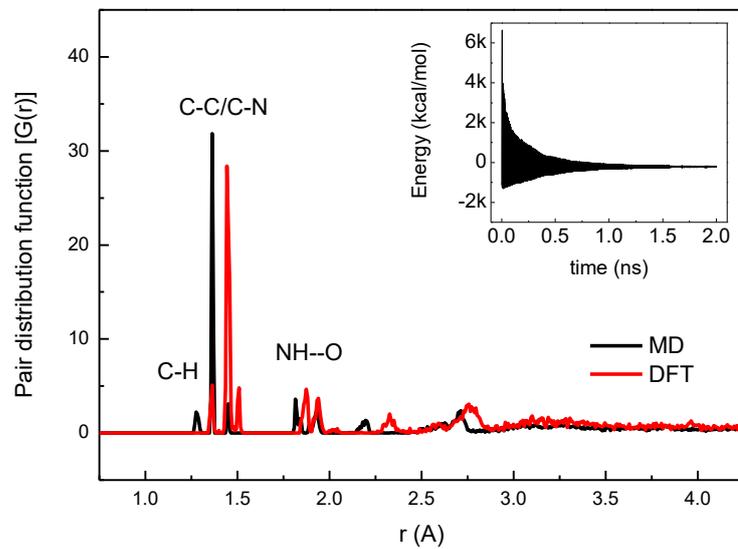


Figura 3.2: Función de distribución de pares teórica $[G(r)]$ para el modelo de Li-PEI-PAN usando Dinámica Molecular (MD) y Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La convergencia de energía para la trayectoria dinámica se muestra en el gráfico insertado.

Tabla 3.1: Distancia teórica entre el catión litio y el anión perclorato $[r(\text{Li} - \text{ClO}_4^-)]$ para las optimizaciones geométricas por MD y DFT.

$r(\text{Li}-\text{ClO}_4^-)$ (Å)	[OPLS-AA]	[GGA-PBE]
Li-1	3.4903	3.4962
Li-2	3.3639	3.3261
Li-3	5.3416	5.2553
Li-4	5.3276	5.4502
Li-5	8.3462	8.2039

Las distancias $r(\text{Li} - \text{ClO}_4^-)$ fueron tomadas como $r(\text{Li} - \text{Cl})$ en todos los casos.

Las distancias de litio a perclorato, denominadas $r(\text{Li} - \text{ClO}_4^-)$ se resumen en la **Tabla 3.1**. En líneas generales, hay al menos tres poblaciones bien definidas con valores de $r(\text{Li} - \text{ClO}_4^-) \sim 3.4, 5.3$ y 8.3 \AA , lo que sugiere diferentes niveles de disociación del par iónico en la mezcla polimérica. Para tener una idea del grado de disociación, es importante tener en cuenta que la distancia $r(\text{Li} - \text{ClO}_4^-)$ promedio en el sistema cristalino es aproximadamente $\sim 3.3 \text{ \AA}$ [45]. También es importante señalar que tanto las simulaciones por MD como por DFT mostraron resultados similares, sugiriendo su validación para estimar la disociación de litio en estos sistemas.

3.3.2 Difracción de rayos X de polvo (XRD)

El cálculo del patrón de difracción teórico se realizó como se describe en el apartado 3.3.1, se observó que la cantidad de átomos en la caja era lo suficientemente grande para darle al sistema los grados de libertad necesarios, con el fin de reproducir lo medido experimentalmente. La simulación, mostró una excelente correlación con los datos experimentales, como se muestra en la **Fig. 3.3**. Experimentalmente, los picos de difracción de referencias de cada polímero puro también se analizaron para evaluar el proceso de mezcla.

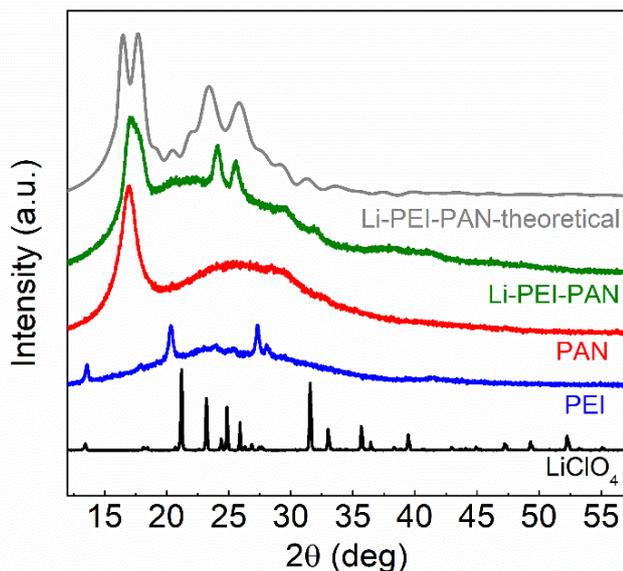


Figura 3.3: Difractogramas de rayos X para las referencias puras de LiClO₄, PEI, PAN y la muestra Li-PEI-PAN y la simulación por el método de Debye del sistema simulado.

El PAN puro mostró un pico de difracción agudo a $2\theta \sim 17.0^\circ$ asociado al plano (100) de una estructura hexagonal y un pico ancho a $2\theta \sim 28.0^\circ$ correspondiente a una región amorfa [46]. Por otro lado, el PEI puro mostró picos agudos en $2\theta \sim 13.5^\circ$, 20.3° y 27.3° , asociado a su forma cristalina dihidratada [47]. La mezcla polimérica Li-PEI-PAN mostró la presencia de picos bien definidos a $2\theta \sim 17.0^\circ$, 18.0° , 23.5° y 26° asociados con las longitudes medias de correlación $d \sim 5.2$, 4.9 , 3.8 y 3.4 \AA , respectivamente. Estos tres picos son probablemente una consecuencia del desplazamiento de los correspondientes al PEI, lo que sugiere que efectivamente se ha producido el proceso de mezclado. Sin embargo, es importante señalar que el mismo desplazamiento ha sido observado en el proceso de recristalización del PEI, usando disolventes tales como DMSO [47]. Además, se observaron dos picos de intensidad relativa más bajos a $2\theta \sim 29.0^\circ$, 32.0° asociado con longitudes medias de correlación $d \sim 3.1$ y 2.8 \AA y un pico ancho a $2\theta \sim 23^\circ$ adscrito a las zonas amorfas de la mezcla de polímeros.

3.3.3 Espectroscopía FT-IR y Raman Confocal

Los espectros Raman y FT-IR experimentales para LiClO₄, PEI, PAN y Li-PEI-PAN se muestran en la **Fig. 3.4-a** y la **Fig. 3.4-b**, respectivamente. Los espectros FT-IR de la

referencia de LiClO_4 mostraron picos anchos típicos a ~ 1100 y 1650 cm^{-1} , atribuidos a los modos de estiramiento y flexión del anión perclorato, respectivamente. Además, los espectros Raman de misma mostraron un pico agudo en $\sim 967 \text{ cm}^{-1}$ asignable al modo de estiramiento simétrico (ν_1) del anión perclorato y otros dos picos con menor intensidad a ~ 623 y 467 cm^{-1} , atribuidos a los modos ν_4 y ν_2 , respectivamente [44].

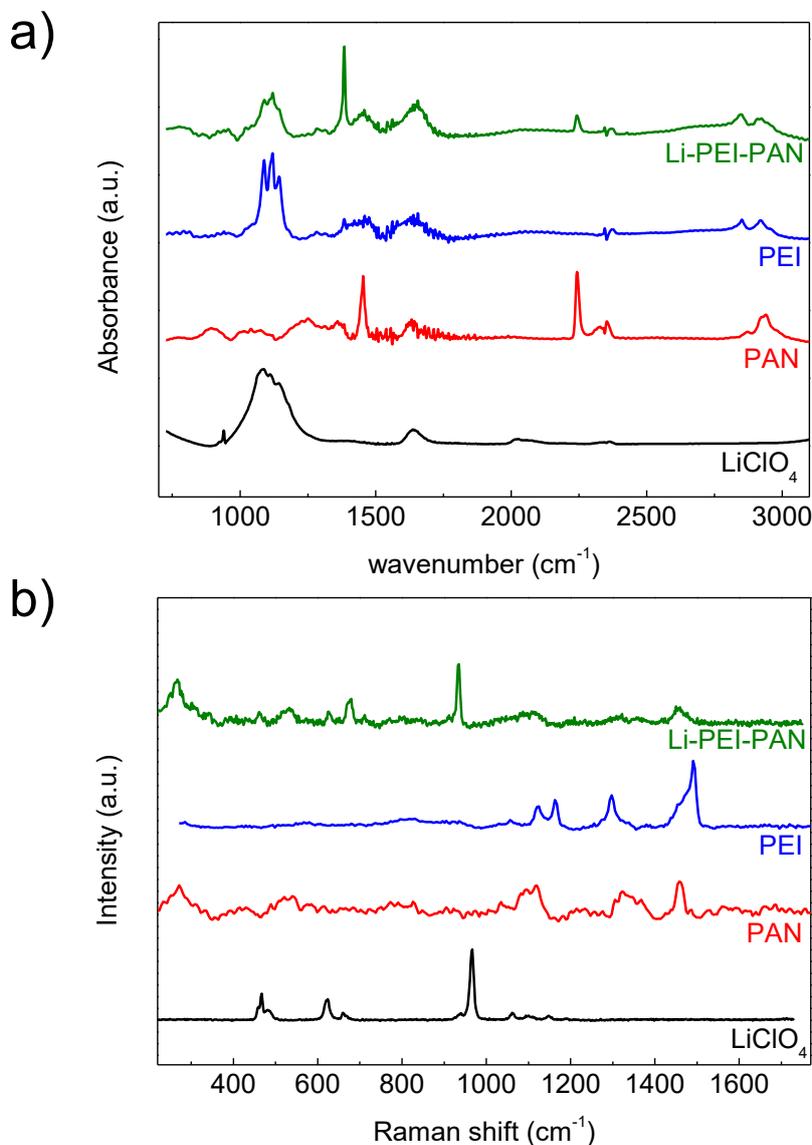


Figura 3.4: Espectros (a) FT-IR y (b) Raman para LiClO_4 , PAN, PEI y Li-PEI-PAN.

Los espectros FT-IR de la referencia PAN poseen dos picos agudos a ~ 1452 y 2243 cm^{-1} , atribuidos a los modos de flexión de CH_2 y de estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$, respectivamente, y otros picos de intensidad amplia y baja. Los espectros Raman mostraron picos anchos a ~ 270 , 530 , 1103 , 1330 y 1454 cm^{-1} asociados a los modos $\text{C}_2\text{-C-CN}$ fuera del plano y de flexión de los grupos $\text{C-C}\equiv\text{N}$, C-C-C , CH_2 , CH_3 , respectivamente. Los espectros FT-IR para la referencia de PEI exhiben picos agudos a ~ 1088 , 1119 , 1144 cm^{-1} relacionados con la torsión de CH_2 y dos modos de estiramiento C-N , respectivamente. Los espectros Raman para el PEI mostraron picos a ~ 1120 , 1163 , 1297 y 1491 cm^{-1} , asociados con dos modos de

estiramiento C-N, torsión de CH₂ y flexión, respectivamente. Los espectros FT-IR mostraron picos a 1087, 1118, 1138 cm⁻¹, lo que sugiere una modificación drástica de los modos vibracionales del PEI, excepto por un ligero cambio del modo de estiramiento C-N de 1144 a 1138 cm⁻¹, que podría asociarse con las interacciones de los enlaces de hidrógeno (NH--O) con los aniones perclorato. La presencia de un pico agudo a 1385 cm⁻¹ probablemente se atribuye al cambio del modo de flexión de CH₂, originalmente a ~ 1452 cm⁻¹ para el PAN puro, lo que también sugiere algún tipo de interacción con el PEI o perclorato. Además, no se observaron modificaciones drásticas de otros picos anchos, salvo una disminución en el pico agudo del modo de estiramiento C≡N en ~ 2243 cm⁻¹, sugiriendo la posibilidad de coordinación parcial con el ion-litio.

Tabla 3.2: Frecuencias experimentales para espectroscopía FTIR [I] y Raman [R] de los modos vibracionales más relevantes para las referencias LiClO₄, PEI, PAN y para la muestra Li-PEI-PAN.

LiClO ₄	PEI	PAN	Li-PEI-PAN	Modo asignado
		270m	265m	oop(C ₂ -C-CN) [R]
467w				v ₂ (ClO ₄) [R]
		530m		δ(C-C≡N) [R]
623w				v ₄ (ClO ₄) [R]
		893m		mixed [I]
967s			933s	v ₁ (ClO ₄) [R]
		1040m		v(C-C) [I]
		1076m		mixed [I]
	1090s		1090m	twist,wag(CH ₂) [R/I]
		1103m		δ(C-C-C) [R]
	1121s		1121m	v(C-N) [R/I]
	1144s		1144m	v(C-N) [I]
	1163m			v(C-N) [R]
		1250m		Mixed [I]
	1297m			twist(CH ₂) [R]
		1360m		δ(CH ₂) [R]
	1385m		1385s	δ(CH ₂) [I]
		1454s	1458m	δ(CH ₂) [R/I]
	1460m			mixed [I]
	1491m			δ(CH ₂) [R]
		2243s	2243m	v(C~N) [R/I]
	2851m		2849m	v(C-H) [I]
	2920m		2915m	v(N-H) [I]

Las frecuencias fueron comparadas con literatura y corroboradas mediante cálculos DFT para la asignación de modos normales.

Por otro lado, los espectros Raman de Li-PEI-PAN mostraron picos a ~ 266 , 531 , 1108 y 1456 cm^{-1} , lo que no revela modificaciones drásticas de los modos de vibración del PAN. Sin embargo, se observó un pico agudo a $\sim 934\text{ cm}^{-1}$ en relación con un cambio del modo de estiramiento simétrico del perclorato, originalmente localizado a $\sim 965\text{ cm}^{-1}$. El cambio a valores de números de onda más bajos podría atribuirse probablemente a la disociación del ion-litio del anión perclorato, como ya se informó [48]. En la **Tabla 3.2** se presenta un resumen de los modos vibracionales encontrados, con sus frecuencias respectivas.

Para explicar los espectros Raman de la mezcla de Li-PEI-PAN con mayor precisión, se realizó una simulación teórica de los mismos mediante DFT, evaluando el efecto de dos distancias $r(\text{Li}^+ - \text{ClO}_4^-)$ basadas en el análisis de la función de distribución de pares discutido anteriormente. Los dos modelos evaluados para este propósito se muestran en la **Fig. 3.5**, denominados Li-PEI-PAN-A y Li-PEI-PAN-B, representan clústeres atómicos con distancias de $r(\text{Li}^+ - \text{ClO}_4^-) \sim 3.5$ y 5.4 \AA , respectivamente.

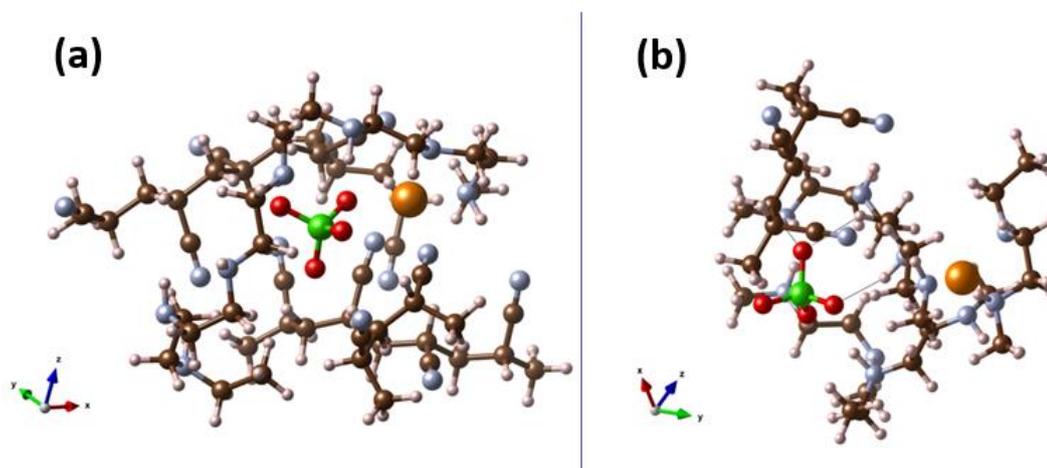


Figura 3.5: Clústeres atómicos correspondientes a los modelos (a) Li-PEI-PAN-A y (b) Li-PEI-PAN-B, luego de la optimización geométrica por DFT. Referencia de colores: Li (dorado), Cl (verde), O (rojo), N (azul) y C (negro).

Los espectros teóricos IR y Raman para ambos modelos se muestran en la **Fig. 3.6**. Las características más importantes que se pueden extraer de este análisis son la supresión de la intensidad relativa del modo de estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ a $\sim 2340\text{ cm}^{-1}$ para los espectros infrarrojo y Raman, cuando la distancia entre el litio y el perclorato aumenta. Esto está de acuerdo con los datos experimentales, lo que sugiere que cuando el par iónico se separa lo suficiente, existe una fuerte coordinación de iones de litio con el grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) del PAN. Además, el pico Raman asociado al estiramiento simétrico de perclorato se localizó a ~ 846 y 834 cm^{-1} para Li-PEI-PAN-A y Li-PEI-PAN-B, respectivamente. Esto también está de acuerdo con los datos experimentales, lo que demuestra que el cambio a un número de onda menor del estiramiento simétrico de perclorato está directamente relacionado con el aumento de la disociación del par iónico.

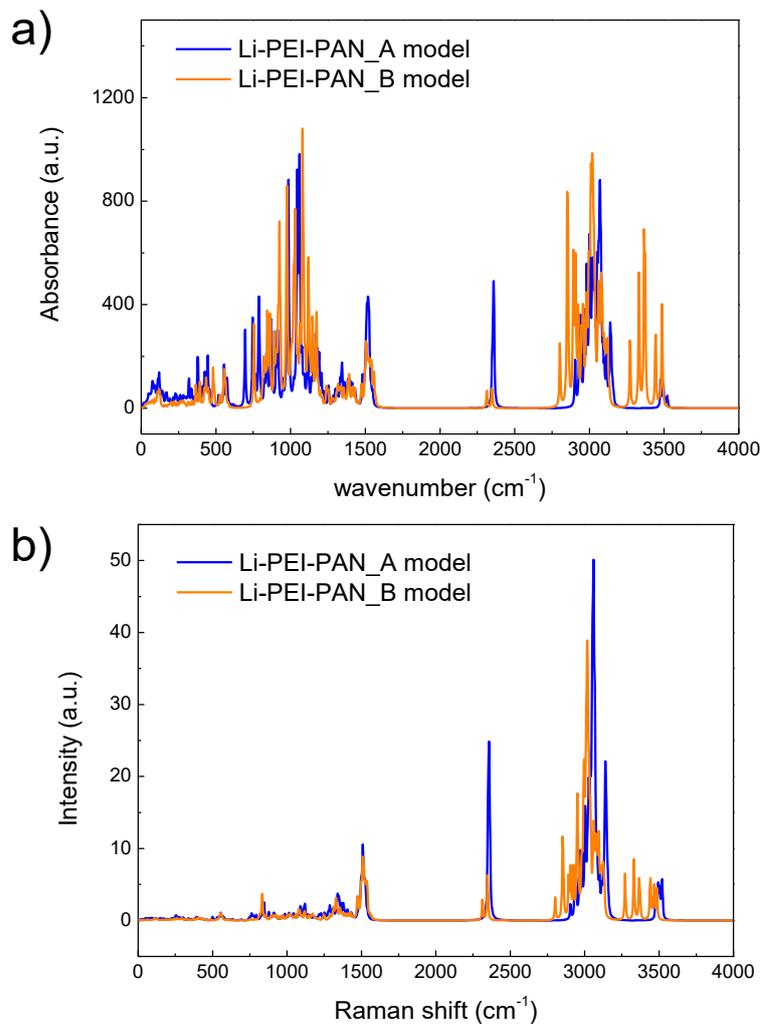


Figura 3.6: Espectros (a) FT-IR y (b) Raman teóricos para los modelos Li-PEI-PAN-A y Li-PEI-PAN-B.

3.3.4 Microscopía Raman Confocal

Para obtener más información sobre la disociación del par iónico en la muestra Li-PEI-PAN, se realizó microscopía Raman confocal como se muestra en la **Fig. 3.7**. La imagen Raman confocal filtrada por los componentes mostrados en la **Fig. 3.7-a** se obtuvo usando el modo normal oop(C2-C-CN) (fuera del plano) a 265 cm⁻¹ del PAN, el modo de estiramiento simétrico $\nu(\text{ClO}_4^-)$ a 935 cm⁻¹ del perclorato y el de flexión $\delta(\text{CH}_2)$ a 1465 cm⁻¹ del PEI, para identificar zonas ricas en PAN (rojas), en perclorato (verde) y en PEI (azules), respectivamente. Los tres componentes mostraron buena homogeneidad en la imagen analizada de 40×40 μm^2 mostrada en la **Fig. 3.7-a**.

Los espectros Raman promedio de los píxeles seleccionados que conforman un área de 266×266 μm^2 asociadas a tres zonas ricas en los componentes mencionados se muestran en la **Fig. 3.8**. La homogeneidad del proceso de mezcla de polímeros se evidencia por los espectros muy similares para las tres zonas, en las cuales solo se observaron ligeras variaciones en la intensidad relativa. Estos ligeros incrementos en la intensidad relativa se

asociaron con el modo $oop(C2-C-CN)$ para la zona rica en PAN, el modo $\nu(ClO_4^-)$ para la zona rica en perclorato y el $\delta(CH_2)$ para la zona rica en PEI.

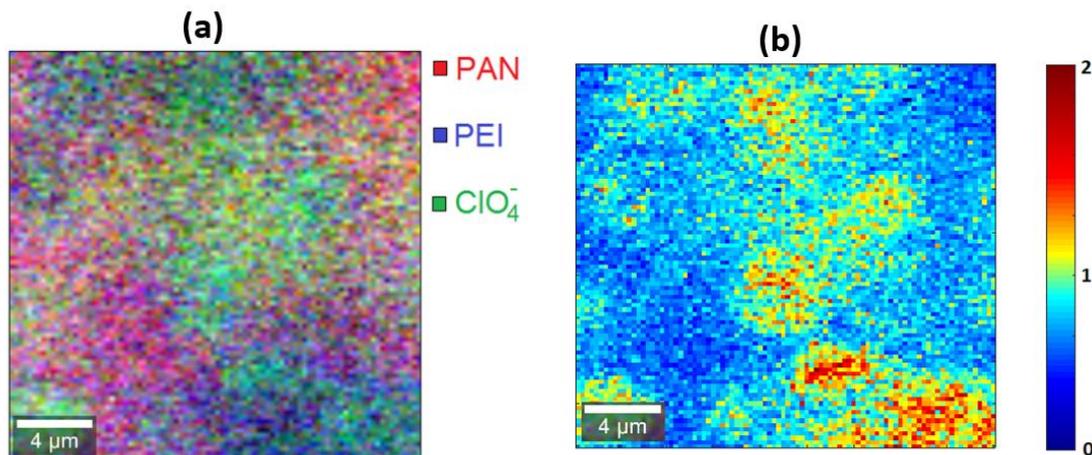


Figura 3.7: Imagen Raman Confocal (a) filtrada por componentes y (b) mediante el factor $I[\nu(ClO_4^-)] / I[\delta(CH_2)]$ para la muestra Li-PEI-PAN.

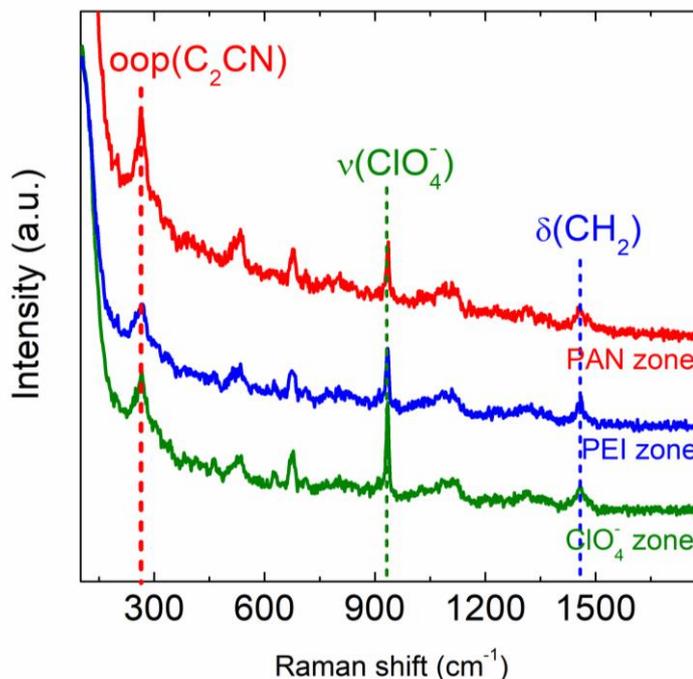


Figura 3.8: Espectros Raman promedio de los pixeles seleccionados en un área de $266 \times 266 \mu m^2$ para las zonas ricas en perclorato (verde), PEI (azul) y PAN (rojo).

La buena homogeneidad de la imagen confocal Raman pone en manifiesto la mezcla íntima a nivel de nano-escala. Usamos la relación de intensidades relativas $I[\nu(ClO_4^-)] / I[\delta(CH_2)]$ para obtener el contraste que genera la imagen mostrada en la **Fig. 3.7-b**, de esta forma es posible determinar con mayor precisión las zonas donde el perclorato está presente en una concentración más alta, reduciendo efectos multiplicativos sobre la señal (como el enfoque).

3.3.5 Espectroscopía de Impedancias

En la **Fig. 3.9** se muestra la espectroscopía de impedancia para la muestra Li-PEI-PAN. La gráfica Nyquist representa la impedancia imaginaria (Z'') contra la real (Z') (**Fig. 3.9-a**), mediante el ajuste de los datos se puede atribuir al arco observado a un proceso de transferencia de carga a altas frecuencias (resistencia en paralelo con un elemento de fase constante), seguido de un proceso capacitivo a frecuencias menores (elemento de fase constante conectado en serie) como se discutió en el capítulo anterior [18].

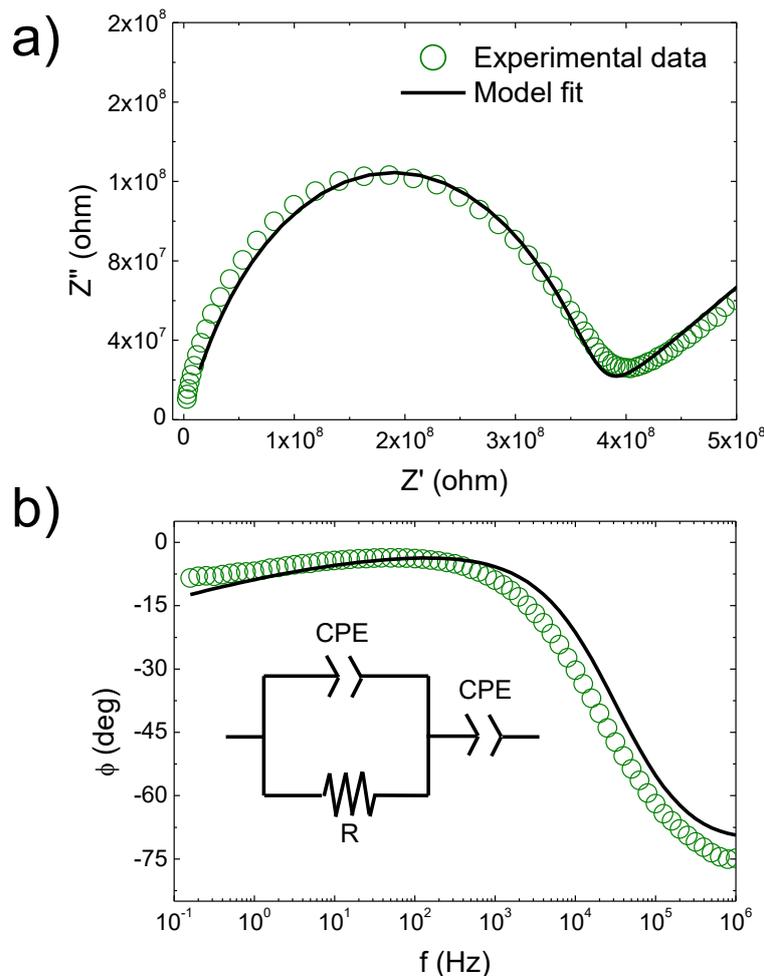


Figura 3.9: Espectroscopía de impedancias para la muestra Li-PEI-PAN.

La gráfica de fase (Φ) contra a frecuencia se muestra en la **Fig. 3.9-b**, que mostró un comportamiento de transición resistivo ($\Phi \sim 0^\circ$) a casi capacitivo ($\Phi \sim 80^\circ$) a medida que aumenta la frecuencia. El ajuste del modelo mostró buena concordancia en ambos gráficos, siendo la resistencia total $R = 3.8 \times 10^8 \Omega$, lo que está asociado a una conductividad del catión litio $\sigma_{Li} = R \cdot A \cdot L^{-1} = 8.0 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ con A siendo el área de los electrodos y L el grosor del pellet. Esta conductividad es del orden de las observadas para otros electrolitos de polímeros sólidos [18], demostrando sus buenas características como un prometedor precursor para electrolitos poliméricos litio.

3.4 Conclusiones de este capítulo

Los estudios estructurales experimentales y teóricos por medio de la función de distribución de pares y la difracción de rayos X revelaron una estructura semicristalina que evidencia el proceso de mezcla de polímeros. Los análisis experimentales y teóricos de espectroscopía Raman y FT-IR comprobaron la disociación efectiva del par iónico, siendo posible extender este análisis a otros materiales similares. La microscopía confocal Raman mostró evidencia de la homogeneidad de todos los componentes y la distribución de litio-perclorato en el material. Finalmente, el análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica mostró una conductividad de litio de $\sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, como se observa típicamente para los electrolitos de polímero sólido sin adición de cargas nanoestructuradas, emergiendo como un material prometedor para el desarrollo de nuevos electrolitos sólidos para baterías de ion-litio.

3.5 Referencias

- [1] Ostrovskii, D., and P. Jacobsson. "Concentrational Changes in PAN-Based Polymer Gel Electrolyte under Current Flow: In Situ Micro-Raman Investigation." *Journal of Power Sources*, vol. 97, 2001, pp. 667-670.
- [2] The Economist. "A Battle for Supremacy in the Lithium Triangle." *The Economist*, 15 June 2017. Disponible en: <https://www.economist.com/the-americas/2017/06/15/a-battle-for-supremacy-in-the-lithium-triangle>.
- [3] Whittingham, M. S., and F. R. Gamble Jr. "The Lithium Intercalates of the Transition Metal Dichalcogenides." *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 5, 1975, pp. 363-371.
- [4] Whittingham, M. S. "The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, no. 3, 1976, pp. 315-320.
- [5] Mizushima, K., et al. "Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density." *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, 1980, pp. 783-789.
- [6] Fong, R., U. von Sacken, and J. R. Dahn. "Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 7, 1990, pp. 2009-2013.
- [7] Nagaura, T. "Lithium-Ion Rechargeable Battery." *Progress in Batteries & Solar Cells*, vol. 9, 1990, p. 209.
- [8] Tarascon, J.-M., and M. Armand. "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries." *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2011, pp. 171-179.
- [9] Scrosati, B., and J. Garche. "Lithium Batteries: Status, Prospects and Future." *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9, 2010, pp. 2419-2430.
- [10] Romero, M., et al. "Enhancement of Lithium Conductivity and Evidence of Lithium Dissociation for LLTO-PMMA Nanocomposite Electrolyte." *Materials Letters*, vol. 172, 2016, pp. 1-5.
- [11] Wang, J., et al. "Superconcentrated Electrolytes for a High-Voltage Lithium-Ion Battery." *Nature Communications*, vol. 7, 2016, p. 12032.
- [12] Kumar, Y., S. Hashmi, and G. Pandey. "Ionic Liquid Mediated Magnesium Ion Conduction in Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolyte." *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 11, 2011, pp. 3864-3873.
- [13] Chilaka, N., and S. Ghosh. "Dielectric Studies of Poly(ethylene glycol)-Polyurethane/Poly(methylmethacrylate)/Montmorillonite Composite." *Electrochimica Acta*, vol. 134, 2014, pp. 232-241.

- [14] Sengwa, R., and S. Choudhary. "Dielectric Properties and Fluctuating Relaxation Processes of Poly(methyl methacrylate) Based Polymeric Nanocomposite Electrolytes." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 6, 2014, pp. 765-774.
- [15] Ulaganathan, M., C. M. Mathew, and S. Rajendran. "Highly Porous Lithium-Ion Conducting Solvent-Free Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/Poly(ethyl methacrylate) Based Polymer Blend Electrolytes for Li Battery Applications." *Electrochimica Acta*, vol. 93, 2013, pp. 230-235.
- [16] TianKhoon, L., et al. "One-Pot Synthesis Nano-Hybrid ZrO₂-TiO₂ Fillers in 49% Poly(methyl methacrylate) Grafted Natural Rubber (MG49) Based Nano-Composite Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Battery Application." *Solid State Ionics*, vol. 276, 2015, pp. 72-79.
- [17] Liang, B., et al. "Preparation and Characterization of PEO-PMMA Polymer Composite Electrolytes Doped with Nano-Al₂O₃." *Electrochimica Acta*, vol. 169, 2015, pp. 334-341.
- [18] Sengwa, R., P. Dhatarwal, and S. Choudhary. "Role of Preparation Methods on the Structural and Dielectric Properties of Plasticized Polymer Blend Electrolytes: Correlation Between Ionic Conductivity and Dielectric Parameters." *Electrochimica Acta*, vol. 142, 2014, pp. 359-370.
- [19] Liu, W., et al. "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers." *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, 2015, pp. 2740-2745.
- [20] Pignanelli, F., et al. "Experimental and Theoretical Study of Ionic Pair Dissociation in a Lithium Ion-Linear Polyethylenimine-Polyacrylonitrile Blend for Solid Polymer Electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 27, 2017, pp. 6759-6765.
- [21] Pignanelli, F., et al. "Enhancement of Lithium-Ion Transport in Poly(acrylonitrile) with Hydrogen Titanate Nanotube Fillers as Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Battery Applications." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 3, 2018, pp. 1492-1499.
- [22] Bouchet, R., et al. "Single-Ion BAB Triblock Copolymers as Highly Efficient Electrolytes for Lithium-Metal Batteries." *Nature Materials*, vol. 12, no. 5, 2013, p. 452.
- [23] Di Noto, V., et al. "Polymer Electrolytes: Present, Past and Future." *Electrochimica Acta*, 2011.
- [24] Shekibi, Y., et al. "Realisation of an All-Solid-State Lithium Battery Using Solid High Temperature Plastic Crystal Electrolytes Exhibiting Liquid Like Conductivity." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 13, 2012, pp. 4597-4604.
- [25] Bandara, L., M. Dissanayake, and B.-E. Mellander. "Ionic Conductivity of Plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ Electrolytes." *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 10-11, 1998, pp. 1447-1451.
- [26] Niedzicki, L., et al. "New Covalent Salts of the 4+ V Class for Li Batteries." *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 20, 2011, pp. 8696-8700.
- [27] Scrosati, B., F. Croce, and L. Persi. "Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 5, 2000, pp. 1718-1721.
- [28] Ji, K.-S., et al. "Role of Functional Nano-Sized Inorganic Fillers in Poly(ethylene) Oxide-Based Polymer Electrolytes." *Journal of Power Sources*, vol. 117, no. 1-2, 2003, pp. 124-130.
- [29] Shin, J., and S. Passerini. "PEO LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes V. Effect of Fillers on Ionic Transport Properties." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 2, 2004, pp. A238-A245.
- [30] Stephan, A. M., and K. Nahm. "Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries." *Polymer*, vol. 47, no. 16, 2006, pp. 5952-5964.
- [31] Romero, M., R. Faccio, and Á. W. Mombrú. "Novel Fluorine-Free 2,2'-Bis(4,5-Dimethylimidazole) Additive for Lithium-Ion Poly(methyl methacrylate) Solid Polymer Electrolytes." *RSC Advances*, vol. 6, no. 71, 2016, pp. 67150-67156.
- [32] Plimpton, S. "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics." *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, 1995, pp. 1-19.
- [33] Jorgensen, W. L., D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids." *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 45, 1996, pp. 11225-11236.

- [34] Kaminski, G., and W. L. Jorgensen. "Performance of the AMBER94, MMFF94, and OPLS-AA Force Fields for Modeling Organic Liquids." *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 46, 1996, pp. 18010-18013.
- [35] Kohn, W., and L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, 1965, pp. A1133.
- [36] Hohenberg, P., and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas." *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, 1964, pp. B864.
- [37] Soler, J. M., et al. "The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation." *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, 2002, pp. 2745.
- [38] Lee, C., W. Yang, and R. G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density." *Physical Review B*, vol. 37, no. 2, 1988, p. 785.
- [39] Becke, A. D. "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, 1993, pp. 5648-5652.
- [40] Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, 1996, p. 3865.
- [41] Hay, P. J., and W. R. Wadt. "Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, 1985, pp. 270-283.
- [42] Frisch, M., et al. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [43] Petkov, V., et al. "Atomic Pair Distribution Functions Analysis of Disordered Low-Z Materials." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 22, 2013, pp. 8544-8554.
- [44] Sasanuma, Y., et al. "Conformational Analysis of Poly(ethylene imine) and Its Model Compounds: Rotational and Inversional Isomerizations and Intramolecular and Intermolecular Hydrogen Bonds." *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, 2004, pp. 9169-9183.
- [45] Battisti, D., et al. "Vibrational Studies of Lithium Perchlorate in Propylene Carbonate Solutions." *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 22, 1993, pp. 5826-5830.
- [46] Mathur, R., et al. "Structure of Thermally Stabilized PAN Fibers." *Carbon*, vol. 29, no. 7, 1991, pp. 1059-1061.
- [47] Yuan, J.-J., and R.-H. Jin. "Fibrous Crystalline Hydrogels Formed from Polymers Possessing a Linear Poly(ethyleneimine) Backbone." *Langmuir*, vol. 21, no. 7, 2005, pp. 3136-3145.
- [48] Klassen, B., et al. "Raman Spectra and Transport Properties of Lithium Perchlorate in Ethylene Carbonate Based Binary Solvent Systems for Lithium Batteries." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 24, 1998, pp. 4795-4801.

Capítulo 4: Aditivos cerámicos pasivos en electrolitos sólidos poliméricos para baterías de ion-litio: nanotubos de titanatos de hidrógeno (HTNT) en poliacrilonitrilo (PAN)

4.1 Introducción

Todo lo expresado en el capítulo 3 acerca de las tendencias actuales en investigación básica para resolver los problemas recurrentes en los electrolitos comerciales son pertinentes de considerar, cabe aquí también agregar algunos aspectos que inspiran esta parte del trabajo.

Para combinar las propiedades mecánicas deseables y la alta conductividad de iones de litio en electrolitos basados en PAN, Wang y sus colaboradores ya han probado varios plastificantes como: carbonato de propileno (PC) [32], carbonato de etileno (EC) [33], dimetilformamida (DMF) [34] y dimetilsulfóxido (DMSO) [35]. Por otro lado, la adición de nano-fillers de cerámicos ha mostrado una excelente mejora en el transporte de iones de litio en electrolitos de polímero sólido (hasta uno o dos órdenes de magnitud) en referencia a polímeros sin carga, lo que lleva a conductividades de $\sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [1, 36-40].

Para este propósito, varios nano-fillers han sido probados en poliacrilonitrilo como silica [36], titanía [37], alumina [38] y más recientemente con otros como nanopartículas de TiO_2 [39], $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (LLTO) [1] y nanotubos [2] y nanohilos [40] de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). Aquí se presenta la adición de nanotubos de titanato de hidrógeno (HTNT) como fillers en poliacrilonitrilo y el estudio de sus efectos, mediante un enfoque experimental y teórico conjunto que revela evidencia sobre la mejora de la disociación y el transporte de iones de litio, favorecidos principalmente por la gran superficie ácida que poseen.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Preparación de los HTNT

Los nanotubos de titanato de hidrógeno (HTNT) se sintetizaron mediante el método hidrotermal, utilizando anatasa de TiO_2 comercial (Sigma Aldrich, CAS N°: 1317-70-0) como material precursor. El procedimiento de síntesis es el mismo que el descrito en un trabajo previo realizado por nuestro grupo de investigación [41]. Los HTNT obtenidos se caracterizaron ampliamente en el mismo artículo previo, en el que se demuestra que se trata de nanotubos huecos de un titanato laminar de fórmula $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\cdot n\text{H}_2\text{O}$, con un área superficial BET de $286 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 6 nm de diámetro interno, 12 nm de diámetro exterior y $\sim 100\text{-}200$ nm de longitud [41].

4.2.2 Preparación de los compósitos Li-PAN-HTNT-X

Se parte de los reactivos LiClO_4 (99%) y PAN (99%) proporcionados por Sigma Aldrich y sin purificación previa, disolviendo 0.03 g y 0.34 a 0.4 g de estos, respectivamente, en 25 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) (manteniendo una relación $\text{Li:C}\equiv\text{N}$ de $\sim 1:9$) bajo agitación vigorosa a 120°C . La cantidad correspondiente de HTNT (0.02 a 0.06 g) se dispersó usando ultrasonido en 20 mL de DMSO y luego se vertió lentamente sobre la solución anterior. La mezcla se mantuvo en las condiciones especificadas hasta que se obtuvo un gel homogéneo de color naranja claro transparente, colocándolo en moldes circulares de 15 mm de diámetro y 5 mm de altura, se secó en un horno de vacío a $P \sim 10$ mPa a 65°C durante 10 ha. Las muestras secas prensaron a ~ 60 $\text{kN}\cdot\text{cm}^{-2}$ de presión. El porcentaje en peso de los HTNT en las cuatro muestras fue 0%, 5%, 10% y 15% y se denominaron Li-PAN-HTNT-X con $X = 0, 5, 10$ y 15 , respectivamente.

4.2.3 Caracterización de los compósitos Li-PAN-HTNT-X

Se realizaron mediciones de dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) en la línea de luz SAXS1 en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (CNPEM, Campinas), trabajando con radiación de 8.0 keV en el intervalo $q = 0.10\text{-}5.00$ nm^{-1} . Las mediciones de difracción de rayos X de polvo (XRD) se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV, mediante una radiación $\text{CuK}\alpha$, operando en el rango de $2\theta=5.0\text{-}80.0^\circ$ usando pasos de 0.02° con un tiempo de integración de 12 s/paso.

La espectroscopía FT-IR se realizó usando Shimadzu Prestige 21 después de la dilución previa en KBr y el prensado, los espectros FT-IR se registraron en el rango de $400\text{-}4000$ cm^{-1} mediante un promedio de 80 repeticiones con una resolución de 4 cm^{-1} . La caracterización por espectroscopía y microscopía confocal Raman se realizó utilizando un espectrómetro WITec Alpha 300-RA; la longitud de onda de excitación del láser utilizada en este experimento fue de 785 nm con el fin de evitar la fluorescencia de la muestra, con potencia del láser ajustada a ~ 10 mW para evitar la descomposición térmica por calentamiento local. Los espectros Raman se obtuvieron promediando un conjunto de 150 espectros con un tiempo de integración de 0.5 s cada uno.

El análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se llevó a cabo con un equipo Shimadzu DSC-60 con una tasa de incremento de 5.0 mL/min en el intervalo de temperatura $T=25\text{-}230^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire. Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EI) se hicieron sobre pellets con un área de superficie de 0.1 cm^2 y un espesor de 0.1 cm con electrodos de oro en ambas caras depositados mediante sputtering. Los datos de EI se obtuvieron usando una amplitud de voltaje AC de 10 mV en el rango de frecuencias de 1.0 Hz - 1.0 MHz a 20°C usando un analizador de impedancia Gamry Reference 3000. Se procesaron los datos con el software Echem Analyst.

4.2.4 Simulación computacional

La Dinámica Molecular ab initio (AIMD) se llevó a cabo utilizando DFT [18, 19] a través del código CP2K [42-44] utilizando el funcional de correlación de intercambio LDA (PADE) [45, 46], mediante bases mixtas de funciones Gaussianas y Ondas Planas (GPW) [43]. Dos configuraciones iniciales del mismo sistema se optimizaron geoméricamente y el resultado se muestra en la **Fig. 4.1** (a y b a 0 ps); luego ambos se usaron como paso inicial de una trayectoria dinámica de 3 ps (el tamaño del paso de integración para integrar las ecuaciones de movimiento fue 1 fs), calculada bajo un ensamble NVT y usando un termostato Nosé-Hoover para mantener la temperatura a 300 K. El sistema simulado consiste en la superficie (100) de la fase $H_2Ti_3O_7$, generada a partir de su estructura bulk consistente en un sistema cristalino monoclinico con $a \sim 16.00 \text{ \AA}$, $b \sim 3.80 \text{ \AA}$, $c \sim 9.50 \text{ \AA}$ y $\beta \sim 100^\circ$, como se informa en otro trabajo publicado por el grupo [41].

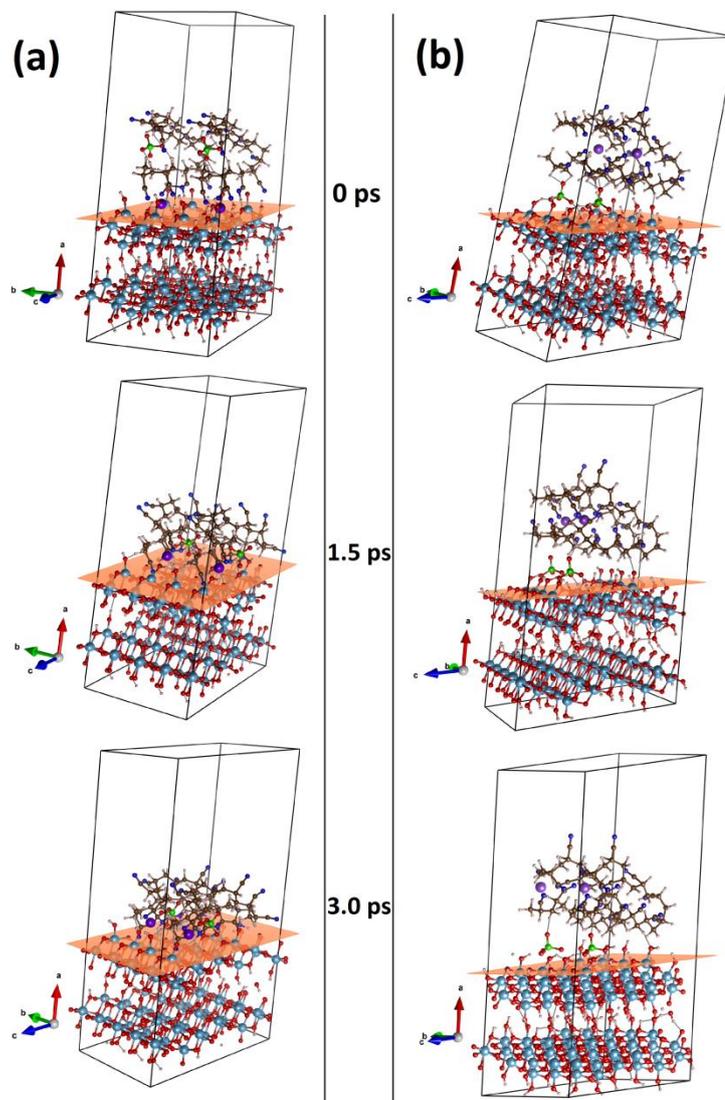


Figura 4.1: Representación gráfica de las configuraciones alcanzadas en algunos pasos seleccionados (entre 0 y 3.0 ps) de la trayectoria dinámica obtenida para la configuración 1 (a) y la 2 (b). El plano naranja es una referencia para estimar las distancias a la superficie. Todas las representaciones son una supercelda 1x2x1 del sistema original.

Además, se colocó una cadena corta de diez monómeros de PAN y el par iónico Li-ClO_4 por encima de la superficie cristalina. En la configuración 1 (C1), el anión se encuentra inicialmente a una distancia de 7.1 Å de la superficie de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mientras el litio se encuentra inicialmente cerca de la superficie, como lo indica el plano mostrado en la **Fig. 4.1-a**. En la configuración 2 (C2), el perclorato está inicialmente cerca de la superficie y el litio está situado a una distancia de 8.2 Å de la misma, como también lo indica el plano que se muestra en la **Fig. 4.1-b**. Las tres direcciones del espacio se consideraron periódicas, con ~ 10 Å de vacío en la dirección cristalográfica [100] para evitar la interacción entre imágenes. Durante la simulación, las posiciones de los átomos con $x \leq 8$ Å, correspondientes a la primera capa de octaedros Ti-O, se mantuvieron fijas.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Simulación mediante Dinámica Molecular

La evolución del tiempo para las distancias de los iones Li^+ y ClO_4^- a la superficie para las configuraciones C1 y C2 se muestra en la **Fig. 4.2**. La distancia del ClO_4^- a la superficie disminuye significativamente para la C1, especialmente durante los primeros 500 fs del tiempo de simulación, y luego se estabiliza en un valor cercano a 2.5 Å en los últimos 500 fs. Por el contrario, el litio originalmente ubicado a 2.0 Å del plano varía su posición casi aleatoriamente, con una ligera tendencia a alejarse de la superficie. Por otro lado, la posición del perclorato permanece muy estable a lo largo de la trayectoria para la C2, probablemente debido a la formación de enlaces de hidrógeno con la superficie ácida del titanato. Sin embargo, el litio varía su posición relativa de forma aleatoria, como se observó para la configuración C1.

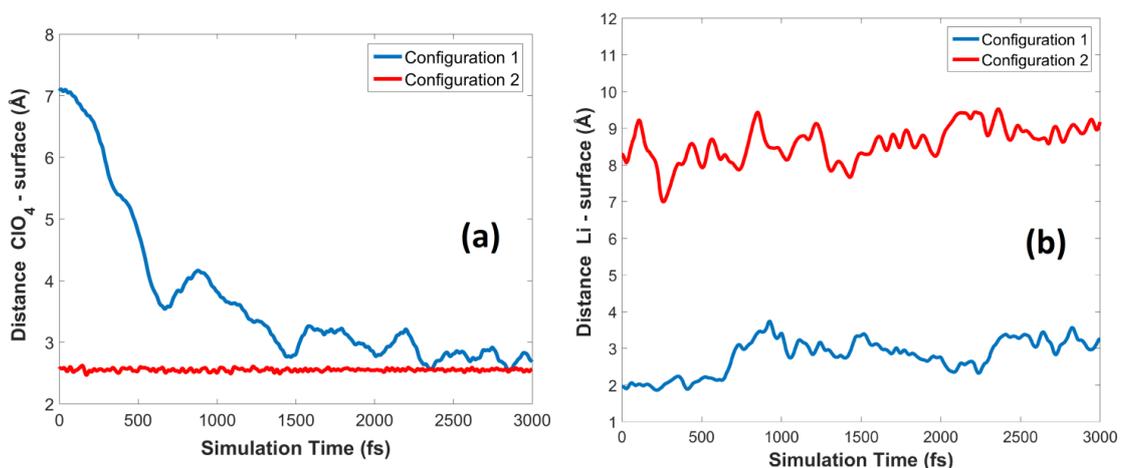


Figura 4.2: Distancias medidas desde la superficie del titanato para los iones (a) perclorato y (b) litio en función del tiempo de simulación.

Se puede considerar la energía total como criterio de estabilidad para la comparación de ambas configuraciones. Tomando las situaciones iniciales en ambos casos, luego de una

optimización geométrica, la energía total es -2409.88 a.u. para C1 y -2410.26 a.u. para C2. De acuerdo con esto, es posible confirmar que la geometría con perclorato estabilizado en la superficie es más favorable, pudiendo conducir a la disociación de la sal perclorato de litio.

4.3.2 Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)

Las curvas de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) para las muestras Li-PAN-HTNT-X con X = 0, 5, 10, 15 y de HTNT puro se muestran en la **Fig. 4.3-a**. El patrón SAXS para la muestra sin adiciones de HTNT (X=0) mostró dos pequeños picos con un máximo en $q_{\max} \sim 4.7$ y 3.1 nm^{-1} , que se pueden estimar aproximadamente como distancias de coherencia media $d = \frac{2\pi}{q_{\max}} \sim 1.3$ y 2.0 nm , probablemente asignable a las cadenas de poli(acrilonitrilo) y las distancias entre fibras. Estos picos mostraron una disminución progresiva en sus intensidades relativas a medida que se adicionan los HTNT, probablemente debido a la concentración decreciente de PAN o a la pérdida de coherencia de las cadenas poliméricas debido a la presencia de estos fillers. Para valores medios de q, emerge un pico ancho en $q_{\max} \sim 0.90 - 1.00 \text{ nm}^{-1}$ cuando aumenta la cantidad de HTNT, que puede asociarse a una distancia de correlación media $d \sim 6.0 - 7.0 \text{ nm}$ probablemente atribuida al diámetro interno de los HTNT, ya que son huecos [41]. La curvatura ancha de la curva observada en la región $q < 0.50 \text{ nm}^{-1}$ podría atribuirse aproximadamente a una pequeña población de nanotubos con longitudes $D > 40 \text{ nm}$ [41].

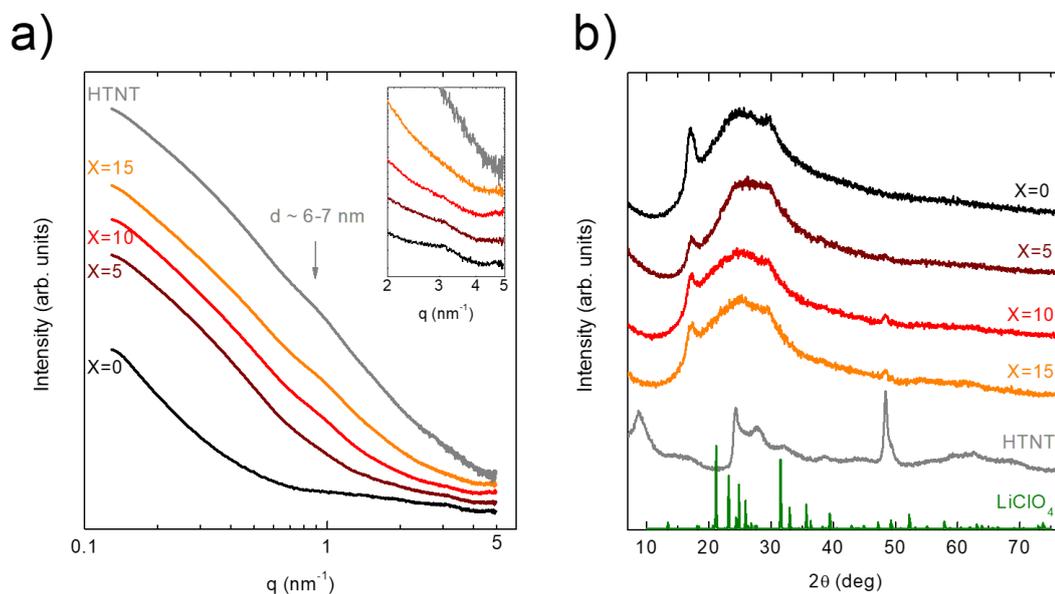


Figura 4.3: (a) Dispersión de rayos X a bajo ángulo y (b) patrones difracción de rayos X para las muestras Li-PAN-HTNT-X, HTNT y LiClO₄ puros.

4.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X para Li-PAN-HTNT-X con X = 0, 5, 10, 15 y muestras de HTNT puro se muestran en la **Fig. 4.3-b**. El patrón XRD para X=0 mostró la presencia de

un pico bien definido a $2\theta = 17^\circ$ y un pico ancho a $2\theta \sim 20-35^\circ$ como se observa típicamente para el polímero PAN semicristalino [29].

La ausencia de picos agudos adicionales está de acuerdo con la disolución y disociación de la sal cristalina de LiClO_4 en la matriz de poliacrilonitrilo, sin precipitación apreciable. Los patrones de XRD mostraron una disminución en el pico de $2\theta = 17^\circ$ con el aumento de la concentración de HTNT ($X>0$), sugiriendo la disminución del grado de cristalinidad del polímero. Además, un pico con baja intensidad emergió a $2\theta = 48.5^\circ$ y se volvió más intenso con el aumento de la concentración de HTNT. Este pico puede asociarse fácilmente al máximo pico de difracción del HTNT puro, como se muestra en la **Fig. 4.3-b**, que se asigna a la dirección axial del HTNT [41]. La presencia de este pico, al menos para aquellos nanocompuestos con mayor X, sugiere que el HTNT conservó sus características estructurales luego del proceso y que no muestran descomposición térmica detectable, pero la alta dilución de HTNT en la muestra evita que obtengamos información adicional a través de esta técnica.

4.3.4 Espectroscopía Raman y FT-IR

Los espectros Raman para las muestras Li-PAN-HTNT-X y HTNT puro se muestran en la **Fig. 4.4-a** y las asignaciones de modos de vibración se resumen en la **Tabla 4.1**. La muestra con $X=0$ mostraron picos Raman a $\sim 260, 515$ y $1070-1200 \text{ cm}^{-1}$ asignables a los modos de flexión $\text{C}_2\text{-C-CN}$ fuera del plano, $\text{C-C}\equiv\text{N}$ y C-C-C del polímero PAN, respectivamente [3]. Además, otros picos a ~ 670 y 700 cm^{-1} se atribuyeron al modo de estiramiento simétrico C-S-C del plastificante DMSO [35] y el pico a $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ se asoció al estiramiento simétrico del perclorato en su forma disociada [3].

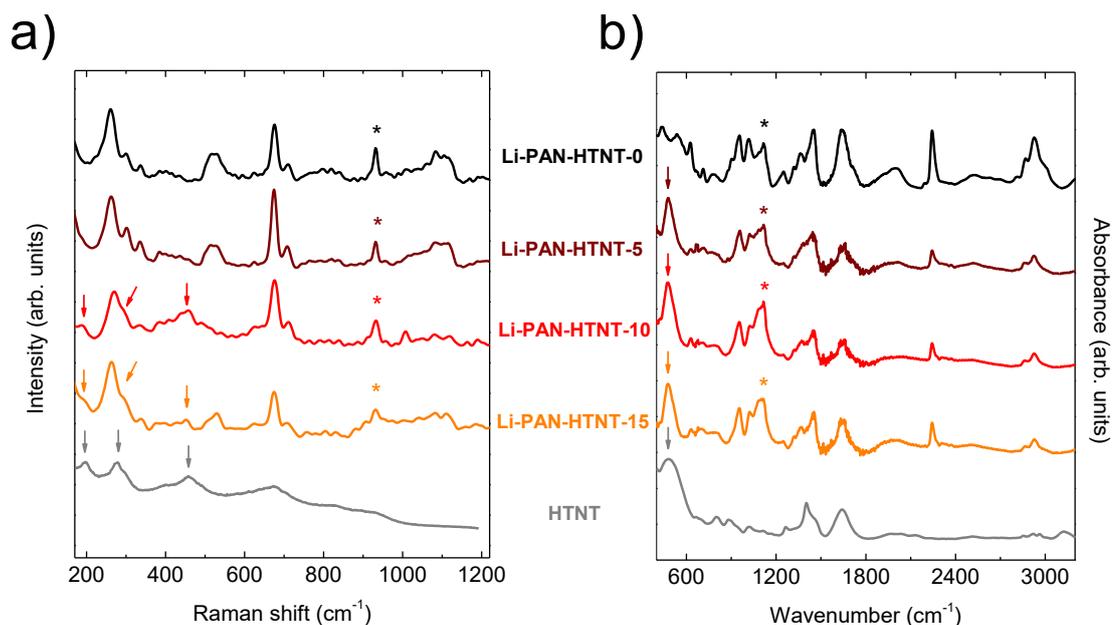


Figura 4.4: Espectros (a) Raman y (b) FT-IR para las muestras Li-PAN-HTNT-X y HTNT puro. Las flechas y asteriscos indican la presencia de modos asignados a los HTNT y perclorato, respectivamente.

La aparición de picos a ~ 190 , 280 y 458 cm^{-1} con concentración creciente de HTNT se atribuye a los observados en muestras de HTNT puro, como se muestra en la **Fig. 4.4-a**. Estos picos se atribuyeron a los modos vibracionales de Ti-O-Ti de los nanotubos de titanato de hidrógeno, como se describió ampliamente usando la simulación DFT [41]. El pico atribuido al estiramiento simétrico del perclorato a $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ no mostró modificaciones drásticas en el número de onda o intensidad relativa con el aumento de la concentración de HTNT para $X < 10$. Esto podría estar indicando que el perclorato de litio está probablemente disociado en la vecindad del HTNT, pero la mayor proporción de la señal se asocia principalmente a los que están menos disociados en la mayor parte de la matriz de polímero.

Tabla 4.1: Frecuencias experimentales para los modos vibracionales observados por Raman y FT-IR. Las letras al final de cada valor refieren a la intensidad de cada pico: fuerte (s), media (m) y débil (w).

0%	5%	10%	15%	Assignments
-	-	190w	190w	HTNT mode [R]
261s	262s	265s	269s	oop(C ₂ -C-CN) [R]
-	-	280w	280w	HTNT mode [R]
300m	300m	296m	292m	oop(C ₂ -C-CN) [R]
335m	335m	335w	339w	oop(C ₂ -C-CN) [R]
-	-	458w	458w	HTNT mode [R]
-	477s	477s	477s	HTNT mode [I]
524m	524m	528m	528m	$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$ [R]
676s	676s	676s	676s	$\nu_s(\text{SC}_2)$ [R]
710w	710w	710w	710w	$\nu_{\text{As}}(\text{SC}_2)$ [R]
931m	931m	931m	931m	$\nu_1(\text{ClO}_4)$ [R]
954s	954s	954s	954s	mixed [I]
1020s	1022s	1024s	1022s	mixed [I]
1083m	1083m	1083m	1083m	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ [R]
1104m	1104m	1104m	1109m	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ [R]
1113s	1113s	1113s	1113s	$\nu(\text{S}=\text{O})$ [I]
1312m	1317m	1317m	1317m	$\delta(\text{CH}_2)$ [R]
1455m	1455m	1455m	1455m	$\delta(\text{CH}_2)$ [I]
2243s	2243s	2243s	2243s	$\nu(\text{C}\sim\text{N})$ [I]
2870s	2870s	2870s	2870s	$\nu(\text{C}-\text{H})$ [I]
2928s	2928s	2928s	2928s	$\nu(\text{C}-\text{H})$ [I]

Las frecuencias fueron comparadas con literatura y corroboradas mediante cálculos DFT para la asignación de modos normales.

En este escenario, ninguna variación evidente en la posición del número de onda de $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ para $X < 10$ podría sugerir una disociación adicional de la muestra sin HTNT ($X=0$). Sin

embargo, la aparición de picos a $\sim 870-900\text{ cm}^{-1}$ para $X > 10$ podría sugerir niveles diferentes de disociación de perclorato evidenciado por el desplazamiento del modo de estiramiento simétrico perclorato. Ya se ha observado que el cambio a un número de onda menor de dicho modo podría asociarse a la mejora de la disociación de pares iónicos de la sal de perclorato de litio [29].

En nuestro caso, este efecto podría deberse a la fuerte interacción entre los átomos de hidrógeno en la superficie del titanato con los átomos de oxígeno del anión perclorato. Los espectros FT-IR de las mismas muestras se exhiben en la **Fig. 4.4-b**. Las muestras con $X > 0$ presentan un pico fuerte a $\sim 475\text{ cm}^{-1}$ así como los espectros de los HTNT puros, posiblemente adscritos a modos vibracionales de Ti-O-Ti. Existe un pico fuerte a 1113 cm^{-1} probablemente atribuido al modo de estiramiento S=O del plastificante DMSO [35] y otros picos a $1050-1100\text{ cm}^{-1}$ también se pueden atribuir a los modos de estiramiento de perclorato. En las cuatro muestras, también se observaron bandas vibracionales fuertes a 954 y $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a modos mixtos de PAN. Además, también se observó un pico en $\sim 1455, 2243$ y $2870-2928\text{ cm}^{-1}$, atribuidos a los modos de flexión de CH_2 , estiramiento de nitrilo y estiramiento C-H del PAN, respectivamente.

4.3.5 Microscopía Raman Confocal (CRM)

Las imágenes de CRM para las muestras Li-PAN-HTNT-X se exhiben en la **Fig. 4.5**. Las imágenes se obtuvieron mediante la recopilación de 5476 espectros en un área de $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$. Para obtener contraste, se filtró la intensidad del modo Ti-O-Ti a $\sim 456\text{ cm}^{-1}$ y el de estiramiento simétrico C-S-C a 670 cm^{-1} para definir las zonas ricas en HTNT (rojo) y en PAN-DMSO (azul), respectivamente. Se observó buena homogeneidad en todos, lo que evidencia el exitoso proceso de mezclado. La muestra con $X=0$ mostró buena homogeneidad y el pico atribuido al estiramiento simétrico del perclorato a $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ no mostró variaciones relevantes en el número de onda o la intensidad.

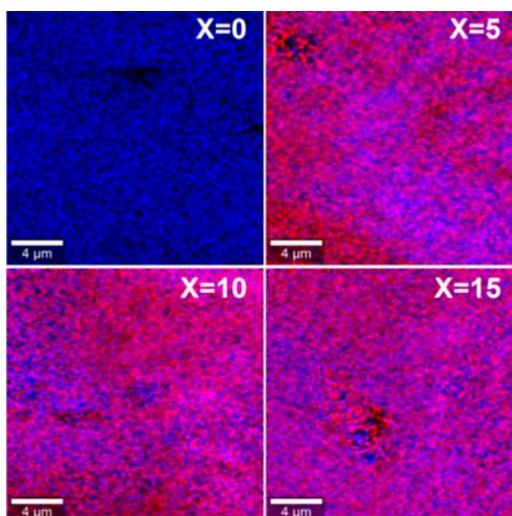


Figura 4.5: Imágenes confocal Raman para las muestras Li-PAN-HTNT-X.

Las muestras con adiciones de HTNT ($X > 0$) también mostraron buena homogeneidad, especialmente $X=10$, para lo cual se obtuvo un excelente grado de mezcla para los componentes PAN y HTNT. Con el fin de estudiar la disociación de perclorato, se obtuvo una imagen de microscopía Raman confocal adicional (**Fig. 4.6-a**) para los nanocompuestos con mayores cargas de HTNT ($X=15$). En este caso, las zonas ricas en HTNT (azul), ricas en PAN-DMSO (naranja) y ricas en perclorato (rosa) en la imagen se obtuvieron filtrando los picos a 456 cm^{-1} atribuidos al estiramiento Ti-O-Ti, 670 cm^{-1} asignado al estiramiento C-S-C y $870\text{-}930 \text{ cm}^{-1}$ atribuido a los modos de estiramiento simétrico del ClO_4^- , respectivamente.

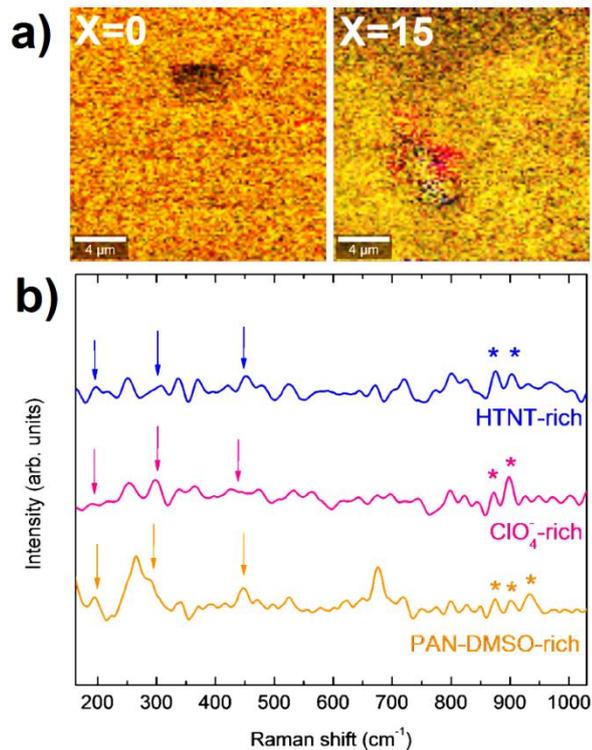


Figura 4.6: (a) Imágenes de microscopía Raman confocal y (b) espectros Raman del área seleccionada para Li-PAN-HTNT-X con $X = 0$ y 15. Las zonas ricas en HTNT (azul), la de PAN-DMSO (naranja) y perclorato (rosadas) se obtuvieron filtrando los picos a 456 cm^{-1} atribuidos al estiramiento Ti-O-Ti, 670 cm^{-1} del estiramiento C-S-C y $870\text{-}930 \text{ cm}^{-1}$ asignados al estiramiento simétrico ClO_4^- . Las flechas y los asteriscos indican la presencia de modos HTNT y perclorato, respectivamente.

Esta imagen mostró la presencia de una zona rica en perclorato en las proximidades de las zonas ricas en HTNT; representado por píxeles de color rosa y azul en la imagen, respectivamente. Esto sugiere que los aniones posiblemente interactúen con los HTNT a través de enlaces de hidrógeno (como se observó en la simulación computacional). Los espectros de Raman asociados a zonas ricas en HTNT, ricos en PAN-DMSO y en perclorato en la imagen se muestran en la **Fig. 4.6-b**. El espectro Raman asociado a la zona rica en PAN-DMSO mostró la presencia de picos a $\sim 260, 670$ y $1050\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ atribuidos a los modos: $\text{C}_2\text{-C-CN}$ fuera del plano (PAN), estiramiento simétrico de C-S-C (DMSO) y bending C-C-C (PAN), respectivamente.

Además, los picos a ~ 190 , 280 y 458 cm^{-1} atribuidos a HTNT y a $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ adscrito al perclorato también se observaron en la zona rica en PAN-DMSO. Por otro lado, ambos espectros Raman asociados a zonas ricas en HTNT y ricas en perclorato mostraron un desplazamiento al rojo en el modo de estiramiento simétrico del perclorato de ~ 930 a $870\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$. Dicho desplazamiento sugiere una mejora en el grado de disociación del par iónico de perclorato de litio, como se discutió anteriormente. La presencia de HTNT que probablemente interactúa a través de enlaces de hidrógeno con el perclorato, favorece el nivel de disociación iónica en los nanocompuestos. Podría interpretarse desde los picos a ~ 930 , 900 y 870 cm^{-1} marcados con asteriscos en la **Fig. 4.6-b** que hay, al menos, tres niveles de disociación iónica en las muestras. En primer lugar, aquellos típicamente a 930 cm^{-1} podrían atribuirse a perclorato interactuando con el PAN en el seno de la matriz polimérica y aquellos a 900 y 870 cm^{-1} podrían asociarse al que se encuentra en la interfase y la superficie de los HTNT, estabilizados por enlaces de hidrógeno, como sugieren las simulaciones de dinámica molecular.

4.3.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para las muestras Li-PAN-HTNT-X se muestra en la **Fig. 4.7** y se resumen en la **Tabla 4.2**. En todos los casos, los perfiles de DSC mostraron un comportamiento de transición vítrea en $T=40\text{-}50^\circ\text{C}$ y un pico endotérmico agudo a $T=161\text{-}174^\circ\text{C}$ que podría atribuirse al proceso de fusión de la fase cristalina de PAN en los nanocompuestos.

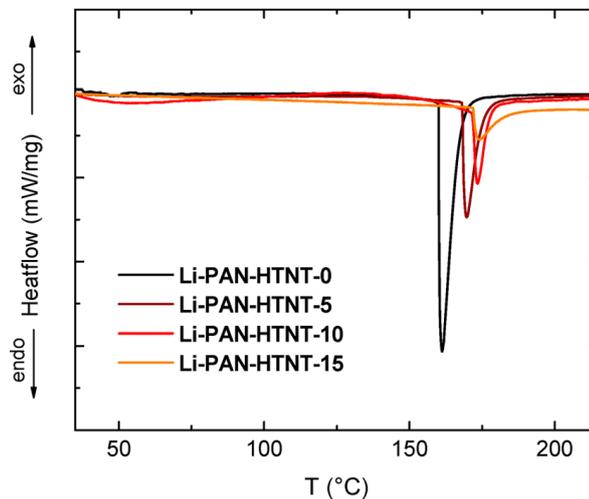


Figura 4.7: Perfiles de calorimetría diferencial de barrido para las muestras Li-PAN-HTNT-X.

No se observaron variaciones drásticas en la temperatura de fusión para todas las muestras, lo que sugiere que todos los nanocompuestos exhiben un menor grado de cristalinidad en comparación con el polímero PAN puro que típicamente muestra una temperatura de fusión a $\sim 317^\circ\text{C}$. Tanto la presencia de perclorato de litio como los nanotubos de titanato podrían

ser responsables del descenso en el grado de cristalinidad con respecto al polímero descargado [47, 48].

Tabla 4.2: Análisis por DSC para las muestras Li-PAN-HTNT-X.

	X=0	X=5	X=10	X=15
T_m (°C)	161.2	169.7	173.4	173.9
ΔH_m (J/g)	159.03	74.74	35.26	34.69

Las temperaturas de fusión (T_m) y el calor asociado al proceso (ΔH_m) se obtuvieron del análisis de los datos de DSC.

Además, se observó una disminución notable en el calor de fusión con el aumento de la concentración de HTNT, como se muestra en la **Tabla 4.2**. La disminución drástica en el calor de fusión también podría estar asociada a la disminución en el grado de cristalinidad del polímero, estrictamente promovido por la adición de los HTNT. Es importante observar que la disminución en el grado de cristalinidad también está de acuerdo con el menor grado de coherencia entre las cadenas de PAN observado también en el análisis de XRD.

4.3.7 Espectroscopía de Impedancias (EI)

Los datos de espectroscopía de impedancias (EI) para las muestras de Li-PAN-HTNT-X se muestran en la **Fig. 4.8**. La señal de EI para electrolitos poliméricos de litio se compone típicamente de una parte real y una parte imaginaria, generalmente asociada a contribuciones resistivas y capacitivas, respectivamente, siguiendo la ecuación:

$$Z = Z' - jZ''$$

La representación de los datos visualizados como parte imaginaria frente a parte real ($-Z''$ vs. Z') (gráfico de Nyquist) y fase vs. frecuencia (Φ vs. f) se muestran en la **Fig. 4.8-a** y **4.8-b**, respectivamente. El modelo de circuito equivalente utilizado para describir datos se muestra en el gráfico interior de la **Fig. 4.8-a** y está compuesto básicamente por la combinación en paralelo de una resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE) como un condensador no ideal definido por la expresión:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0 \omega^n} e^{-j\frac{\pi}{2}n}$$

Donde Q_0 y n son parámetros independientes de la frecuencia. Además, una pequeña resistencia extra (R_s) y un elemento de fase constante (CPE_d) también se usaron conectados en serie para describir la pequeña resistencia de las conexiones y el proceso capacitivo de bajas frecuencias debido al bloqueo de iones, respectivamente. Los diagramas de Nyquist consistieron en un arco de semicírculo único mostrando una disminución en la impedancia real con un aumento de la concentración de HTNT siendo mínimo para X=10,

como se muestra en la **Fig. 4.8-a**. Los gráficos de fase mostraron valores de $\Phi \approx -80^\circ$ a altas frecuencias, lo que sugiere un comportamiento capacitivo y una transición a $\Phi \approx -20^\circ$ a medida que baja la frecuencia que revelan una transición al comportamiento resistivo, como se muestra en la **Fig. 4.8-b**.

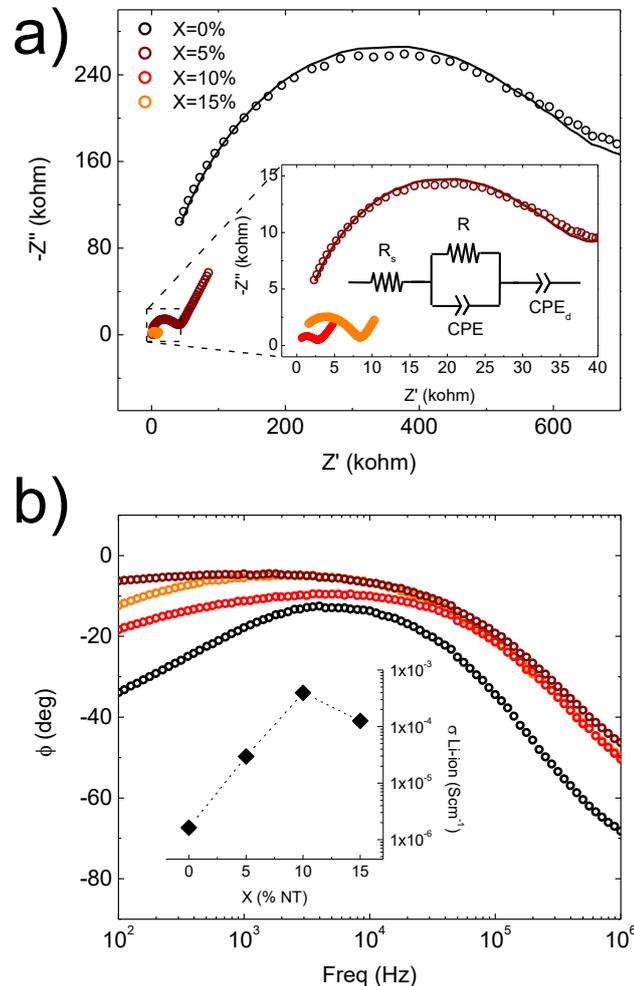


Figura 4.8: Gráfica (a) Nyquist y (b) de fase, con sus correspondientes ajustes mediante el modelo mostrado en el inset de (a). La conductividad iónica respecto a la concentración de HTNT se encuentra graficada en el inset de (b).

Los parámetros de ajuste se resumen en la **Tabla 4.3**. Hay un claro aumento en la conductividad iónica con la concentración de HTNT, que alcanza un máximo de $\sim 4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para $X=10$ con una disminución de casi cuatro veces para $X=15$. Estos valores de conductividad de litio son comparables y ligeramente más altos que los reportados recientemente para nanocompuestos a base de poliacrilonitrilo con nanotubos LLTO [2] y nanohilos LLZO [40]. El aumento en la conductividad con el aumento de la concentración de HTNT para $X=0-10$, podría explicarse en la mejora de la disociación del perclorato de litio promovida por la superficie ácida del HTNT, que permite estabilizar al anión por enlace de hidrógeno, según lo observado en la simulación de dinámica molecular discutida en las secciones anteriores.

Tabla 4.3: Parámetros de ajuste del modelo para la espectroscopía de impedancias para las muestras Li-PAN-HTNT-X.

	X=0	X=5	X=10	X=15
R (Ω)	$(6.13 \pm 0.12) \times 10^5$	$(3.39 \pm 0.07) \times 10^4$	$(2.53 \pm 0.12) \times 10^3$	$(7.93 \pm 0.25) \times 10^3$
CPE-Q ₀ (S.s ⁿ)	$(1.37 \pm 0.20) \times 10^{-12}$	$(2.48 \pm 0.37) \times 10^{-11}$	$(2.09 \pm 0.62) \times 10^{-9}$	$(4.53 \pm 1.00) \times 10^{-10}$
CPE-n	0.860 ± 0.011	0.860 ± 0.012	0.685 ± 0.023	0.717 ± 0.018
σ (S·cm ⁻¹)	$(1.63 \pm 0.08) \times 10^{-6}$	$(2.95 \pm 0.15) \times 10^{-5}$	$(3.95 \pm 0.20) \times 10^{-4}$	$(1.26 \pm 0.64) \times 10^{-4}$

Los parámetros se obtuvieron a partir del ajuste del modelo mostrado en el inset de la **Fig. 4.8-b**. La conductividad del litio (σ) se calculó utilizando $\sigma = 1/\rho$, siendo $\rho = R(A/d)$ con $A = 0.1 \text{ cm}^2$ como el área de contacto del electrodo y $d = 0.1 \text{ cm}$ el espesor del pellet. En todos los casos, el análisis se realizó por triplicado.

Sin embargo, la ligera disminución en la conductividad del litio observada para X=15 podría sugerir que la presencia de HTNT por encima de una concentración crítica conduce a una disminución del transporte de litio a través de la matriz polimérica sobrecargada con HTNT, causando una resistencia adicional por encima de un cierto umbral de percolación. Además, el aumento considerable de nanofillers podría conducir a la aglomeración y pérdida de homogeneidad de los nanocompuestos, comprometiendo el transporte de litio.

4.4 Conclusiones de este capítulo

Se reportó la mejora de la disociación y el transporte de iones de litio en poli(acrilonitrilo) con la adición de nanotubos de titanato de hidrógeno, como electrolitos poliméricos sólidos. Nuestro análisis por Microscopía Raman Confocal mostró evidencia experimental de disociación de perclorato de litio debido a la presencia de los nanotubos de titanato de hidrógeno ácido dispersos en la matriz del polímero. Además, la gran afinidad de los aniones perclorato con la superficie de los HTNT se comprobó a partir de las simulaciones de dinámica molecular ab initio, lo que sugiere que esta puede ser una razón de la mejora en más de dos órdenes de magnitud para la conductividad de Li⁺, que alcanza $\sim 4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para una composición con 10% en peso de nanotubos de titanato de hidrógeno.

4.5 Referencias

- [1] Romero, M., et al. "Enhancement of Lithium Conductivity and Evidence of Lithium Dissociation for LLTO-PMMA Nanocomposite Electrolyte." *Materials Letters*, vol. 172, 2016, pp. 1-5.
- [2] Liu, W., et al. "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers." *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, 2015, pp. 2740-2745.
- [3] Pignanelli, F., et al. "Experimental and Theoretical Study of Ionic Pair Dissociation in a Lithium Ion-Linear Polyethylenimine-Polyacrylonitrile Blend for Solid Polymer Electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 27, 2017, pp. 6759-6765.
- [4] Pignanelli, F., et al. "Enhancement of Lithium-Ion Transport in Poly(acrylonitrile) with Hydrogen Titanate Nanotube Fillers as Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Battery Applications." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 3, 2018, pp. 1492-1499.
- [5] Bouchet, R., et al. "Single-ion BAB Triblock Copolymers as Highly Efficient Electrolytes for Lithium-Metal Batteries." *Nature Materials*, vol. 12, no. 5, 2013, p. 452.

- [6] Di Noto, V., et al. "Polymer Electrolytes: Present, Past and Future." *Electrochimica Acta*, 2011.
- [7] Shekibi, Y., et al. "Realisation of an All Solid State Lithium Battery Using Solid High Temperature Plastic Crystal Electrolytes Exhibiting Liquid Like Conductivity." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 13, 2012, pp. 4597-4604.
- [8] Bandara, L., M. Dissanayake, and B.-E. Mellander. "Ionic Conductivity of Plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ Electrolytes." *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 10-11, 1998, pp. 1447-1451.
- [9] Niedzicki, L., et al. "New Covalent Salts of the 4+ V Class for Li Batteries." *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 20, 2011, pp. 8696-8700.
- [10] Scrosati, B., F. Croce, and L. Persi. "Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 5, 2000, pp. 1718-1721.
- [11] Ji, K.-S., et al. "Role of Functional Nano-Sized Inorganic Fillers in Poly(ethylene) Oxide-Based Polymer Electrolytes." *Journal of Power Sources*, vol. 117, no. 1-2, 2003, pp. 124-130.
- [12] Shin, J., and S. Passerini. "PEO LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes V. Effect of Fillers on Ionic Transport Properties." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 2, 2004, pp. A238-A245.
- [13] Stephan, A. M., and K. Nahm. "Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries." *Polymer*, vol. 47, no. 16, 2006, pp. 5952-5964.
- [14] Romero, M., R. Faccio, and Á. W. Mombrú. "Novel Fluorine-Free 2,2'-Bis(4,5-Dimethylimidazole) Additive for Lithium-Ion Poly(methyl methacrylate) Solid Polymer Electrolytes." *RSC Advances*, vol. 6, no. 71, 2016, pp. 67150-67156.
- [15] Plimpton, S. "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics." *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, 1995, pp. 1-19.
- [16] Jorgensen, W. L., D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids." *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 45, 1996, pp. 11225-11236.
- [17] Kaminski, G., and W. L. Jorgensen. "Performance of the AMBER94, MMFF94, and OPLS-AA Force Fields for Modeling Organic Liquids." *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 46, 1996, pp. 18010-18013.
- [18] Kohn, W., and L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, 1965, pp. A1133.
- [19] Hohenberg, P., and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas." *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, 1964, pp. B864.
- [20] Soler, J. M., et al. "The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation." *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, 2002, pp. 2745.
- [21] Lee, C., W. Yang, and R. G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density." *Physical Review B*, vol. 37, no. 2, 1988, pp. 785.
- [22] Becke, A. D. "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, 1993, pp. 5648-5652.
- [23] Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, 1996, pp. 3865.
- [24] Hay, P. J., and W. R. Wadt. "Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, 1985, pp. 270-283.
- [25] Frisch, M., et al. Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [26] Petkov, V., et al. "Atomic Pair Distribution Functions Analysis of Disordered Low-Z Materials." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 22, 2013, pp. 8544-8554.
- [27] Sasanuma, Y., et al. "Conformational Analysis of Poly(ethylene imine) and Its Model Compounds: Rotational and Inversional Isomerizations and Intramolecular and Intermolecular Hydrogen Bonds." *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, 2004, pp. 9169-9183.
- [28] Battisti, D., et al. "Vibrational Studies of Lithium Perchlorate in Propylene Carbonate Solutions." *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 22, 1993, pp. 5826-5830.

- [29] Mathur, R., et al. "Structure of Thermally Stabilized PAN Fibers." *Carbon*, vol. 29, no. 7, 1991, pp. 1059-1061.
- [30] Yuan, J.-J., and R.-H. Jin. "Fibrous Crystalline Hydrogels Formed from Polymers Possessing a Linear Poly(ethyleneimine) Backbone." *Langmuir*, vol. 21, no. 7, 2005, pp. 3136-3145.
- [31] Klassen, B., et al. "Raman Spectra and Transport Properties of Lithium Perchlorate in Ethylene Carbonate Based Binary Solvent Systems for Lithium Batteries." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 24, 1998, pp. 4795-4801.
- [32] Wang, Z., et al. "Spectroscopic Investigation of Interactions Among Components and Ion Transport Mechanism in Polyacrylonitrile-Based Electrolytes." *Solid State Ionics*, vol. 121, no. 1, 1999, pp. 141-156.
- [33] Wang, Z., et al. "Investigation of the Position of Li⁺ Ions in a Polyacrylonitrile-Based Electrolyte by Raman and Infrared Spectroscopy." *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 9, 1996, pp. 1443-1446.
- [34] Wang, Z., et al. "Competition Between the Plasticizer and Polymer on Associating with Li⁺ Ions in Polyacrylonitrile-Based Electrolytes." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 3, 1997, pp. 778-786.
- [35] Wang, Z., et al. "Raman Spectroscopic Investigation of the Dissociation of Dimethylsulphoxide Induced by Polyacrylonitrile." *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 27, no. 12, 1996, pp. 901-906.
- [36] Jung, H.-R., et al. "Electrospun Hydrophilic Fumed Silica/Polyacrylonitrile Nanofiber-Based Composite Electrolyte Membranes." *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 13, 2009, pp. 3630-3637.
- [37] Rahman, M. Y. A., et al. "Fabrication and Characterization of a Solid Polymeric Electrolyte of PAN-TiO₂-LiClO₄." *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, no. 4, 2010, pp. 2144-2148.
- [38] Hwang, J. J., H. H. Peng, and J. M. Yeh. "α-Al₂O₃ Improves the Properties of Gel Polyacrylonitrile Nanocomposite Electrolytes Used as Electrolyte Materials in Rechargeable Lithium Batteries." *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, no. 4, 2011, pp. 2041-2047.
- [39] Nacimiento, F., et al. "Improving the Electrochemical Properties of Self-Organized Titanium Dioxide Nanotubes in Lithium Batteries by Surface Polyacrylonitrile Electropolymerization." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 5, 2013, pp. A3026-A3035.
- [40] Yang, T., et al. "Composite polymer electrolytes with Li₇La₃Zr₂O₁₂ garnet-type nanowires as ceramic fillers: mechanism of conductivity enhancement and role of doping and morphology." *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 26, 2017, pp. 21773-21780.
- [41] Fernández-Werner, L., et al. "Characterization of Titanate Nanotubes for Energy Applications." *Journal of Energy Storage*, vol. 12, 2017, pp. 66-77.
- [42] Hutter, J., et al. "CP2K: Atomistic Simulations of Condensed Matter Systems." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 4, no. 1, 2014, pp. 15-25.
- [43] VandeVondele, J., et al. "Quickstep: Fast and Accurate Density Functional Calculations Using a Mixed Gaussian and Plane Waves Approach." *Computer Physics Communications*, vol. 167, no. 2, 2005, pp. 103-128.
- [44] Lippert, B. G., J. H. Parrinello, and Michele. "A Hybrid Gaussian and Plane Wave Density Functional Scheme." *Molecular Physics*, vol. 92, no. 3, 1997, pp. 477-488.
- [45] Goedecker, S., M. Teter, and J. Hutter. "Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials." *Physical Review B*, vol. 54, no. 3, 1996, pp. 1703.
- [46] Hartwigsen, C., S. Goedecker, and J. Hutter. "Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials from H to Rn." *Physical Review B*, vol. 58, no. 7, 1998, pp. 3641.
- [47] Hwang, J., and H. Liu. "Influence of Organophilic Clay on the Morphology, Plasticizer-Maintaining Ability, Dimensional Stability, and Electrochemical Properties of Gel Polyacrylonitrile (PAN) Nanocomposite Electrolytes." *Macromolecules*, vol. 35, no. 19, 2002, pp. 7314-7319.
- [48] Chen-Yang, Y., et al. "Effect of the Addition of Hydrophobic Clay on the Electrochemical Property of Polyacrylonitrile/LiClO₄ Polymer Electrolytes for Lithium Battery." *Polymer*, vol. 50, no. 13, 2009, pp. 2856-2862.

Capítulo 5: Aditivos cerámicos activos en electrolitos sólidos poliméricos para baterías de ion-litio: nanotubos de titanatos de litio (LiTNT) en poliacrilonitrilo (PAN)

5.1 Introducción

Los problemas de seguridad, aún sin resolver, de los electrolitos líquidos comerciales para baterías de litio han obligado a la comunidad científica a seguir estudiando los electrolitos sólidos poliméricos (SPE) como alternativa, principalmente debido a su mayor flexibilidad, seguridad y peso ligero [1-5]. Estos SPEs consisten básicamente en un material polimérico de base, como poli(óxido de etileno) (PEO) [1, 2], poli(metacrilato de metilo) (PMMA) [4, 5] o poli(acrilonitrilo) (PAN) [3] y una sal de litio como tetrafluoroborato de litio (LiBF_4) [6], trifluorometanosulfonato de litio (LiCF_3SO_3) [7] o sales sin flúor como nitrato de litio (LiNO_3) [8] o perclorato (LiClO_4) [9]. El rendimiento de estos electrolitos está relacionado principalmente con la reducida cristalinidad y la disminución de la temperatura de transición vítrea del polímero, y también con la mejora de la disociación del par iónico de la sal [1-9]. Sin embargo, para mejorar la conductividad del litio desde valores típicos de $\sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, se han informado varios estudios que incluyen la adición de ‘nanofillers’ cerámicos que producen conductividades de hasta valores de 10^{-4} – $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [10-18]. Estos pueden tratarse de materiales con un rol pasivo en los mecanismos de conductividad iónica, como el caso estudiado en el capítulo 4 y otros presentes en literatura como Al_2O_3 [10], SiO_2 [11] y TiO_2 [12, 13]; o un rol activo al actuar como fuente adicional de litio hacia la matriz polimérica, como LiAl_2O_3 [14], Li_2N [15] y, más recientemente, nanopartículas y nanotubos de $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) [16, 17], nanopartículas [18] y nanohilos [19] de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO).

Por lo tanto, los materiales de relleno activos no solo mejoran las propiedades mecánicas y favorecen la plastificación al inhibir cinéticamente la cristalización del polímero, sino que también participan directamente en el mecanismo de conducción del litio [18, 19]. En el presente capítulo, se mostrarán los efectos de los nanotubos de titanato de litio (LiTNT) como aditivos activos para electrolitos sólidos poliméricos (SPEs) basados en poliacrilonitrilo (PAN). A diferencia del capítulo 4, donde se analizó una serie análoga de SPEs con aditivos cerámicos pasivos basados en titanatos de hidrógeno (HTNT) [20], se buscará proporcionar evidencia sobre el papel activo de estos ‘nanofillers’ usando espectroscopia de impedancias, junto con una caracterización estructural y composicional completa de las muestras, para correlacionar con el mecanismo de transporte iónico.

5.2 Materiales y métodos

5.2.1 Preparación de LiTNT

Se prepararon nanotubos de titanato de litio (LiTNT) a partir de nanotubos de titanato de sodio (NaTNT) como precursores obtenidos mediante síntesis hidrotermal. Los NaTNT se prepararon utilizando 1.25 g polvo nanoestructurado de TiO_2 (anatasa) comercial proporcionado por Sigma-Aldrich (ID: 799289), disperso en 75 mL de NaOH 10 M en un autoclave revestido de teflón con un factor de llenado de 2/3 bajo agitación magnética vigorosa. El reactor se mantuvo a 130°C durante 24 h con agitación constante de 120 rpm, luego se enfrió con aire hasta temperatura ambiente. Posteriormente, el sólido se separó mediante centrifugación y se lavó varias veces con solución de LiOH 0.1 M en una proporción de 10 mL cada 0.1 g de sólido, con el fin de intercambiar Na^+ por Li^+ casi por completo hasta alcanzar un $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ (suponiendo que sea un tri-titanato) con $x = 0.18$. Después de eso, el sólido restante se lavó varias veces con agua destilada y se secó durante 24 horas a 80°C . Las muestras obtenidas se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión, que reveló una morfología de nanotubos como se muestra en la **Fig. 5.1**.

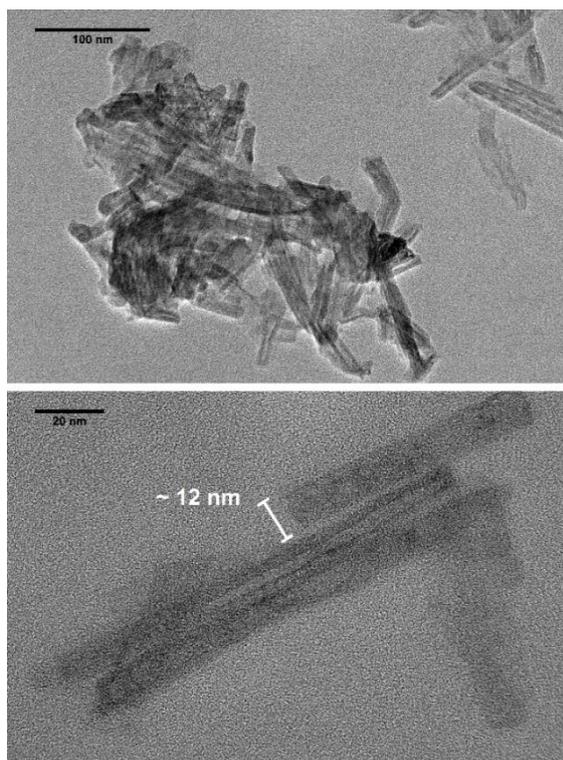


Figura 5.1: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para muestras de LiTNT puro.

5.2.2 Preparación de las muestras Li-PAN-LiTNTs

Los reactivos LiClO_4 (99,99%) y PAN (99%) fueron proporcionados por Sigma Aldrich (ID: 431567 y 181315, respectivamente) y se usaron sin purificación previa. Para lograr una relación $\text{Li:C}\equiv\text{N}$ de $\sim 1:9$, las cantidades correspondientes de 0.03 g de LiClO_4 y 0.34–0.4 g de PAN se disolvieron por separado en 25 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) y luego se

mezclaron con agitación vigorosa a 120°C. Se dispersó la cantidad correspondiente de LiTNT (0.02–0.06 g) mediante ultra-sonicación en 20 mL de DMSO y luego se vertió lentamente en la solución mixta de LiClO₄ -PAN con el fin de obtener cargas de LiTNT de 0%, 5%, 10%, 15. % y 20% en cada nanocompuesto, expresados como fracción en peso. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética vigorosa hasta que se obtuvo un gel homogéneo de color naranja claro transparente. Estos geles se secaron en estufa de vacío bajo P ~ 10 mPa a 65°C durante 10 hs en moldes circulares de 15 mm de diámetro y 5 mm de altura. Las muestras secas similares a membranas se prensaron luego en pellets a una presión de 60 kN · cm⁻², obteniendo un área superficial/espesor final igual a 1.0 cm. Las muestras se denominaron Li-PT-X con X = 0, 5, 10, 15 y 20 en relación con las fracciones en peso de LiTNT, respectivamente.

5.2.3 Caracterización de las muestras Li-PAN-LiTNTs

Las mediciones de difracción de rayos X en polvo (XRD) se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV, que utiliza radiación CuK_α, que opera en el rango 2θ = 5.00-70.00° utilizando pasos de 0.02° con un tiempo de integración de 12 segundos por paso. La espectroscopía FT-IR se realizó utilizando Shimadzu Prestige 21 después de una dilución previa en KBr y peletización, los espectros FT-IR se midieron en el rango de 400-4000 cm⁻¹ con un promedio de 80 medidas con una resolución de 4.0 cm⁻¹. La espectroscopía confocal Raman (CRM) se realizó utilizando un espectrómetro confocal Raman WITec Alpha 300-RA, la longitud de onda de excitación del láser utilizada fue de 785 nm para evitar la fluorescencia de la muestra y la potencia del láser se ajustó a ~ 10 mW para disminuir el riesgo de descomposición por sobrecalentamiento local. Los espectros Raman se obtuvieron promediando un conjunto de 150 espectros con un tiempo de integración de 0.5 s cada una. Tanto el espectro FT-IR como el Raman se midieron en atmósfera de aire. El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ejecutó utilizando un Shimadzu DSC-60 con una velocidad de rampa de 5 mL/min en el rango de temperatura T = 25-230 °C en atmósfera de aire. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron utilizando un JEOL JEM 1010 con 100 kV de voltaje de aceleración y la muestra se dispersó en etanol y se dejó caer sobre una película de carbono sostenida por una rejilla de cobre. Se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancias (EI) para los pellets, usando electrodos de bloqueo de iones hechos de oro depositado mediante sputtering. Los datos de EI se obtuvieron utilizando una amplitud de voltaje CA de 10 mV en el rango de frecuencia de 0.1 Hz – 1.0 MHz a 20 °C utilizando un analizador de impedancia Gamry Reference 3000. Los datos se procesaron utilizando el software Echem Analyst.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) para todas las muestras se muestran en la **Fig. 5.2-a**. Los nanotubos de titanato de litio puro (LiTNT) mostraron la presencia de picos de difracción en $2\theta \sim 9, 24, 28, 48$ y 62° , de la misma manera que los observados para otros nanotubos de titanato que fueron sintetizados por métodos hidrotermales, reportados en la literatura [21-24]. Haciendo una analogía con los HTNT del capítulo 4, el pico en $2\theta \sim 9^\circ$ puede atribuirse a reflexiones de planos perpendiculares a la dirección radial de los nanotubos (menor cristalinidad, mayor confinamiento nanométrico) y el pico más fino en $2\theta \sim 48^\circ$ a planos que son perpendiculares a la dirección axial (o de crecimiento), la cual posee mayor cristalinidad [23]. Por otro lado, la muestra de poliacrilonitrilo puro mostró la presencia de un pico agudo en $2\theta \sim 17^\circ$ asociado al empaquetamiento hexagonal de cadenas con conformación 'en forma de varilla' (debido a las repulsiones intramoleculares de los grupos nitrilo), seguido de un pico muy ancho asociado con configuraciones desordenadas entre cadenas, que en el caso de las muestras estudiadas hay menor coherencia respecto al PAN puro, debido al efecto del plastificante DMSO [25]. Los patrones de XRD mostraron una disminución en el pico $2\theta \sim 17^\circ$ al aumentar la concentración de LiTNT ($X > 0$), lo que sugiere una disminución del grado de cristalinidad del polímero. La creciente adición de LiTNT se manifestó en la aparición esperada de picos más intensos asociados a LiTNT, es decir, $2\theta \sim 9$ y 48° , sin modificación aparente en su posición. Esto sugiere que los LiTNTs no sufrieron modificaciones estructurales drásticas cuando se los cargó en la matriz de PAN, como también se observó en el procedimiento similar para aditivos de nanotubos de titanato de hidrógeno (HTNT) [20], mostrado en el capítulo 4. La ausencia de picos agudos adicionales posiblemente concuerde con la disolución y disociación de la sal LiClO_4 en la matriz polimérica, sin precipitación perceptible.

5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los gráficos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para todas las muestras se exponen en la **Fig. 5.2-b**. La muestra de PAN sin carga de LiClO_4 ($X=0$) mostró un pico exotérmico con una temperatura de inicio a $T \sim 220^\circ\text{C}$ con un máximo relativo a $T \sim 237^\circ\text{C}$, asociado con la combustión del polímero. Esta temperatura es algo inferior a la de combustión del PAN puro, que se encuentra en 330°C [26], probablemente debido a la presencia de LiClO_4 , que puede actuar como catalizador en la descomposición. La adición de pequeñas cantidades de LiTNT (del 5% al 20% en peso), provocó la ausencia de la etapa de combustión hasta 250°C , lo que sugiere que la estabilidad térmica mejora con respecto a las muestras sin aditivos cerámicos.

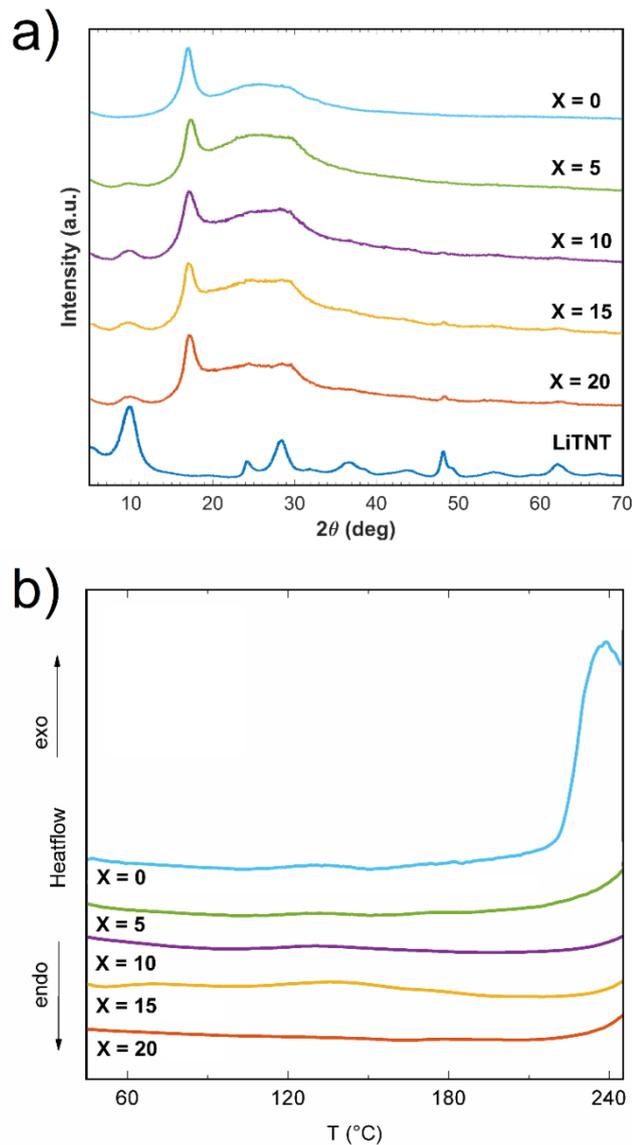


Figura 5.2: Perfiles de difracción de rayos X en polvo (a) y calorimetría diferencial de barrido (b) para Li-PT-X con X = 0, 5, 10, 15 y 20. También se muestra un patrón de difracción adicional correspondiente a LiTNT puro.

5.3.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Los espectros FT-IR, mostrados como absorbancia versus número de onda, para todas las muestras se muestran en la **Fig. 5.3-b**. Los espectros infrarrojos de LiTNT están compuestos esencialmente por un pico amplio a 540 cm^{-1} atribuido al modo de estiramiento Ti-O-Ti, otro pico amplio a 890 cm^{-1} atribuido al modo de estiramiento Ti-O que involucra un átomo de oxígeno sin puente; por ejemplo, en la superficie, y un tercer pico amplio a 1630 cm^{-1} asociado a los modos de flexión de los grupos hidroxilo de las moléculas de agua, usualmente presentes en los espacios interlaminares de este tipo de titanatos [21]. El espectro FT-IR de la muestra Li-PT-X con X=0, posee los picos característicos asociados al poliacrilonitrilo [27]. Todas las muestras tienen picos a $\sim 2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, típicamente asociados al modo de estiramiento C-H y un pico bien definido a $\sim 2240\text{ cm}^{-1}$, atribuido al modo de estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ de PAN [27]. La aparición de un pico en forma de hombro para el modo de estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ con un número de onda mayor ($\sim 2290\text{ cm}^{-1}$) se evidencia

con cantidades crecientes de LiTNT, como se observó de manera similar con cantidades crecientes de LiClO₄ [28]. En este caso, la concentración de perclorato de litio es fija y el pico emergente con un contenido creciente de LiTNT podría sugerir la posible interacción de C≡N con iones de litio en la interfaz con los LiTNT.

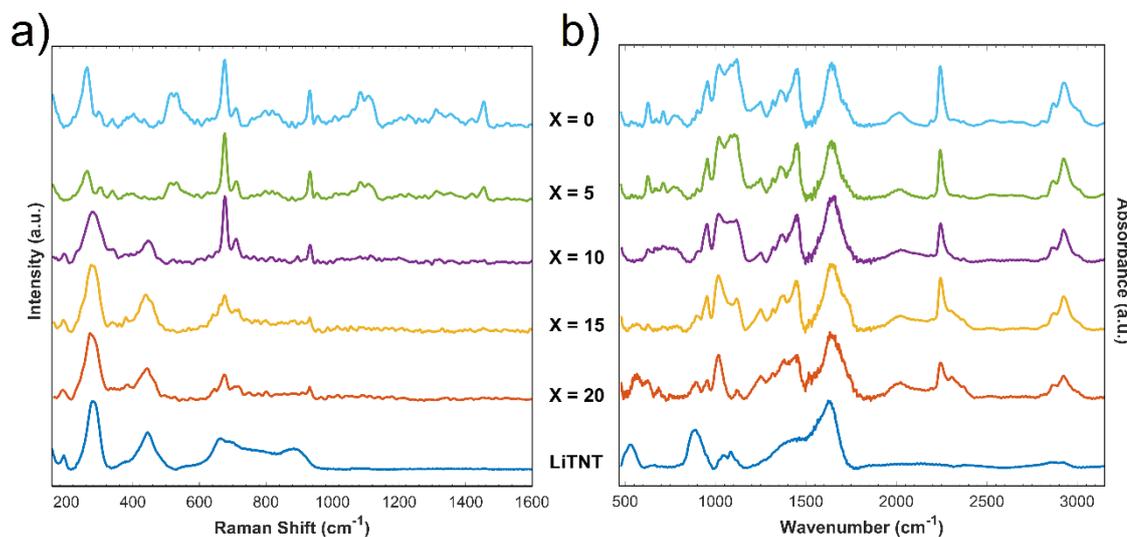


Figura 5.3: Espectros Raman (a) y FT-IR (b) para Li-PT-X con X = 0, 5, 10, 15 y 20 y LiTNT puro.

La presencia de otros picos característicos de PAN se observó casi sin cambios para todo el conjunto de nanocompuestos. Por ejemplo, el pico en $\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$ puede asociarse al modo de flexión CH₂ y otros picos en $\sim 1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ pueden atribuirse a los modos de estiramiento S=O del DMSO [29]. Se puede considerar que esta región del espectro infrarrojo consta de al menos tres modos de vibración: a 1073 cm^{-1} asociado al DMSO libre, a 1058 cm^{-1} debido a interacciones dipolo-dipolo entre DMSO y PAN y finalmente a 1020 cm^{-1} relacionado con el dímero DMSO [29]. Es interesante observar que, de estos tres picos en $\sim 1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$, sólo el pico en $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ persiste con mayor intensidad relativa con las crecientes adiciones de LiTNT, mientras que la intensidad relativa de los otros dos disminuye drásticamente. La eventual formación de dímeros de DMSO podría explicarse por la interacción competitiva del polímero PAN con los 'fillers' de LiTNT. Hay otro pico bien definido en el espectro infrarrojo a $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$, que está presente en todas las muestras y podría estar asociado al modo de estiramiento asimétrico Cl-O del anión perclorato [20]. Por otro lado, la presencia de un pico amplio a $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$, observado para todas las muestras, generalmente está asociado al modo de flexión O-H de la molécula de agua, probablemente debido a la presencia de humedad residual en las muestras.

5.3.4 Espectroscopía y microscopía Raman confocal

Los espectros Raman obtenidos utilizando una fuente láser de infrarrojo cercano (780 nm) en el rango de 100 a 1600 cm^{-1} para todas las muestras se muestran en la **Fig. 5.3-a**. El espectro Raman para la muestra X=0 mostrará la presencia de picos Raman bien definidos

a ~ 1460 y 1310 cm^{-1} , asociado a los modos de flexión CH_2 ; a 1110 y 1080 cm^{-1} , relacionado con los modos de flexión C-C-C [20] y posiblemente superpuesto con los modos de estiramiento S=O de DMSO [29]. Hay otros a 930 cm^{-1} , asociado al modo de estiramiento simétrico Cl-O del anión perclorato; a 710 y 678 cm^{-1} , relacionado con el estiramiento asimétrico y simétrico del grupo C_2S del DMSO; y finalmente a 520 y 260 cm^{-1} , atribuido a los modos de flexión del nitrilo en el plano y fuera del plano [20]. Por otro lado, la muestra de LiTNT puro mostró la presencia de picos bien definidos a ~ 290 , 450 y 650 cm^{-1} , relacionado con diferentes modos de estiramiento Ti-O-Ti típicos de nanotubos de titanato; y una banda ancha a $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, que se considera atribuida al estiramiento de Ti-O que involucra átomos de oxígeno que no forman puentes [21-30].

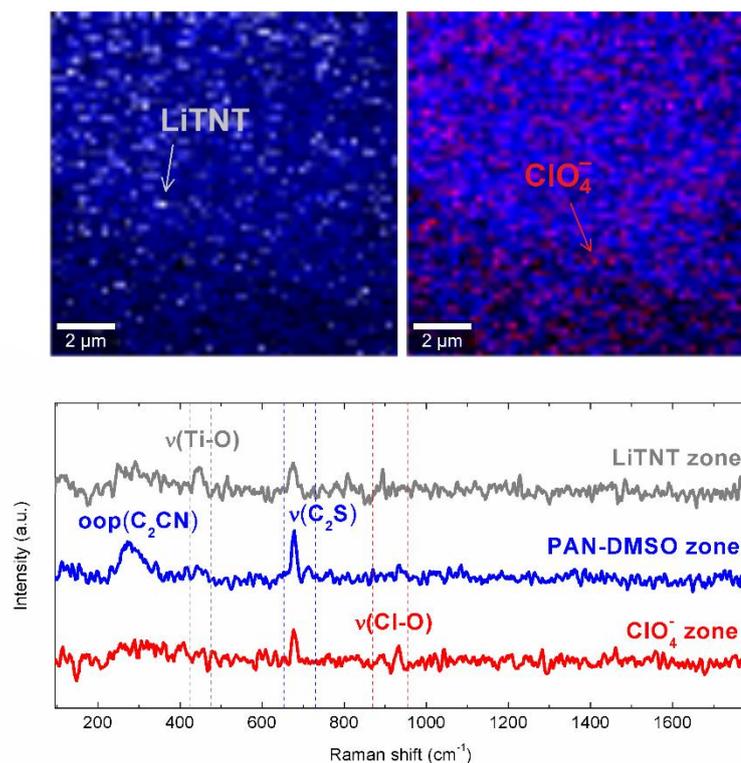


Figura 5.4: Imágenes de microscopía Raman confocal (**panel superior**) y espectros Raman correspondientes (**panel inferior**) para zonas seleccionadas ricas en LiTNT, perclorato y PAN-DMSO. La intensidad relativa de los modos de estiramiento Ti-O, Cl-O y C_2S se utilizó para definir zonas ricas en LiTNT, perclorato y PAN-DMSO, respectivamente. La región seleccionada de los espectros Raman para definir cada zona está marcada con líneas de puntos.

La adición de ‘fillers’ de LiTNT en estos nanocompuestos no mostró modificaciones considerables con respecto a los espectros Raman de la muestra Li-PT-X con $X=0$, pero obviamente se espera una mayor notoriedad de los modos más intensos asociados al LiTNT con cargas crecientes. Sin embargo, el pico a 930 cm^{-1} asociado al modo de estiramiento del anión perclorato mostró una división en otro pico a 890 cm^{-1} , lo cual no es evidente hasta que se alcanza una carga de LiTNT del 10%, como se observa de manera similar para las cargas de HTNT en el capítulo 4 y en un artículo publicado [20]. Para tener más información sobre este efecto, se muestran las imágenes Raman confocales para una muestra

seleccionada de Li-PT-10%, como se muestra en la **Fig. 5.4**. Las imágenes confocales Raman se construyeron definiendo zonas ricas en PAN-DMSO, LiTNT y perclorato en la muestra basándose en la mejora de la intensidad relativa de los picos seleccionados en los espectros Raman. La región de $650\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ se seleccionó en los espectros Raman para obtener la zona rica en PAN-DMSO, atribuido a los modos de estiramiento de C_2S ; para obtener la zona rica en LiTNT fue la de $\sim 420\text{--}480\text{ cm}^{-1}$, se atribuyó al modo de estiramiento Ti-O-Ti; y para obtener la zona rica en perclorato fue la de $\sim 870\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, atribuido a modos de estiramiento de Cl-O. Tanto la zona rica en LiTNT (coloreada en blanco) como la zona rica en perclorato (coloreada en rojo) mostraron una distribución homogénea en la matriz PAN-DMSO (coloreada en azul), como se puede evidenciar en las imágenes confocales Raman y en los espectros mostrados en la **Fig. 5.4**.

Los espectros Raman de la zona rica en PAN-DMSO mostraron sus picos más intensos; el asociado a los modos de estiramiento C_2S a $\sim 650\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ y el pico amplio asociado al grupo de nitrilo fuera del plano a $\sim 260\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, la característica más interesante para todas las zonas se observa en $\sim 870\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la región de los modos vibracionales de estiramiento simétrico del perclorato. La zona rica en perclorato mostró la presencia de dos picos bien definidos, uno a $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ y otro a 890 cm^{-1} . Ya se observó el corrimiento Raman a números de onda más bajos del estiramiento simétrico del perclorato, asociado con la mejora de la disociación del par iónico de la sal de perclorato de litio, en electrolitos sólidos poliméricos a base de PAN [31]. La presencia de picos en la región de $870\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ en relación con la interacción del perclorato con la superficie de 'fillers' de HTNT, se evidenció también en el capítulo 4 y en un artículo publicado [20]. En este caso, la zona rica en LiTNT mostró la presencia de un pico a $\sim 890\text{ cm}^{-1}$ y la zona rica en PAN-DMSO mostró la presencia de un pico a $\sim 930\text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere que el anión perclorato está interactuando fuertemente con la superficie de LiTNT.

5.3.5 Espectroscopía de impedancias (EI)

Los gráficos de impedancia imaginaria versus real ($-Z''$ vs Z'), comúnmente conocidos como diagramas de Nyquist y diagramas de fase versus frecuencia (φ vs f), comúnmente conocidos como diagramas de Bode, se muestran en la **Fig. 5.5**. El gráfico de Nyquist para la muestra Li-PT-X con $X=0$, representada en el recuadro de la **Fig. 5.5-a**, consta de un arco de semicírculo de gran impedancia seguido de una línea casi recta asociada con un proceso capacitivo debido al bloqueo de iones. Las adiciones de LiTNT conducen a una reducción drástica del arco, de hasta casi cuatro órdenes de magnitud para el caso con 15% en peso de LiTNT ($X=15$), como se muestra en la **Fig. 5.5-a**. La aparición de un segundo arco se evidencia para cargas más altas de LiTNT, especialmente para el 15% y el 20%, lo que revela una contribución adicional al transporte iónico. La evidencia de dos contribuciones al transporte iónico también se observa claramente con la aparición de un segundo máximo a

frecuencias más bajas en los gráficos de fase versus frecuencia, como se muestra en la **Fig. 5.5-b**.

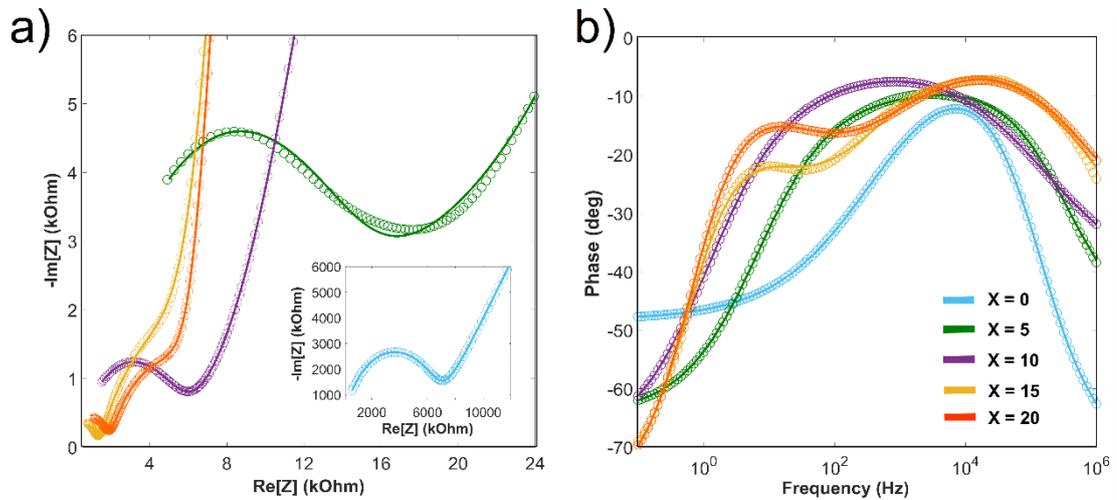


Figura 5.5: datos de espectroscopía de impedancia y ajustes del modelo de circuito correspondiente mostrados como gráficos de Nyquist (a) y fase versus frecuencia (b) para Li-PT-X con X = 0, 5, 10, 15 y 20.

Los datos de impedancia generalmente se ajustan a un modelo de circuito descrito por la combinación en paralelo de una resistencia (R) y un pseudocondensador representado por un elemento de fase constante (CPE), para describir el transporte de litio en electrolitos sólidos poliméricos [20]. Además, se puede usar otro CPE conectado en serie para describir los procesos de polarización de electrodos (CPE_D) y una resistencia adicional conectada en serie (R_s), generalmente usada para describir la resistencia de contribución del cable del circuito. En el caso de la muestra Li-PT-X con X=0, solo se utilizó un paralelo R-CPE asociado a la conducción de iones de litio en bulk (R_{Bulk}/CPE_{Bulk}). Sin embargo, para las muestras cargadas con LiTNT (X = 5, 10, 15, 20), se utilizaron dos R-CPE en paralelo (R_{Bulk}/CPE_{Bulk} y R_{Surf}/CPE_{Surf}) para describir cada contribución del transporte iónico, como se esquematiza en la **Fig. 5.6-b**. Como tendencia general, tanto la resistencia como la pseudocapacitancia bulk mostraron valores más bajos que la segunda contribución, la cual corresponde posiblemente a un proceso mediado por la superficie cerámica [32]. Con base en los resultados del ajuste de la espectroscopia de impedancias, una contribución al transporte de litio podría deberse probablemente al transporte a través de la matriz de poliacrilonitrilo como se observa en la muestra sin aditivos, y la otra podría estar asociada al transporte de litio mediado por la interacción con la superficie de LiTNT. La adición de LiTNT podría estar promoviendo esencialmente el incremento en la disociación de pares de la sal de perclorato de litio, como lo demuestra nuestro análisis de espectroscopia vibracional discutido en las secciones anteriores. En consecuencia, la conductividad total del ion-litio ($\sigma_{Li+,Bulk}$) mostró un incremento desde $\sigma_{Li+,Bulk} \sim 10^{-7}$ hasta $7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para cargas de LiTNT del 15% y una ligera disminución para 20%, como se muestra en la **Fig. 5.6-a**. Además, la presencia de LiTNT podría estar actuando como un ‘filler’ activo que favorece la conducción de iones

de litio en la superficie y mediando así una vía de conducción alternativa a través de la matriz de poliacrilonitrilo, como también se observó para nanohilos de LLZO [19] y se esquematiza en la **Fig. 5.6-c**.

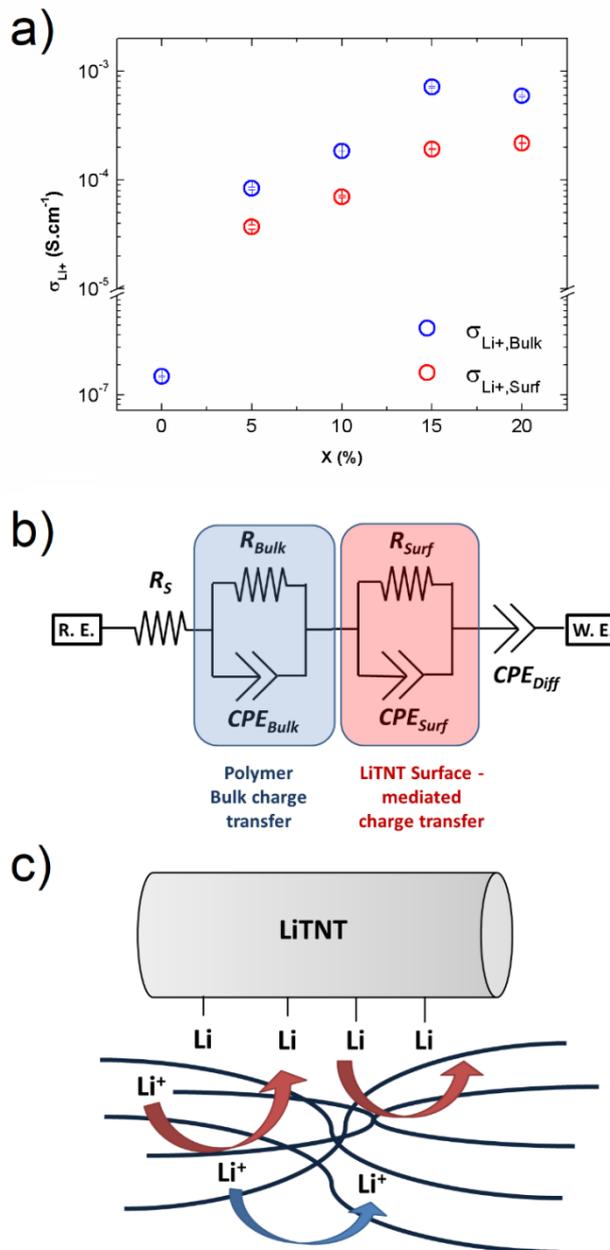


Figura 5.6: (a) Conductividades iónicas masivas ($\sigma_{Li^+, Bulk}$) y LiTNT mediadas por superficie ($\sigma_{Li^+, Surf}$) para Li-PT-X con X = 0, 5, 10, 15 y 20. (b) Esquema del modelo de circuito utilizado para ajustar los datos de impedancia para Li-PT-X con X = 5, 10, 15 y 20, mientras que se utilizó el análogo con solo la contribución masiva para la muestra de polímero sin carga (X = 0). (c) Representación esquemática del transporte iónico masivo del polímero (flecha azul) y mecanismo de transporte iónico mediado por superficie LiTNT (flechas rojas).

La conductividad de iones de litio mediada por la superficie de LiTNT ($\sigma_{Li^+,Surf}$) también mostró la misma tendencia, produciendo un valor máximo de $\sigma_{Li^+,Surf} \sim 1.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para Li-PT-X con X=15, pero en este caso, se observó un pequeño incremento en $\sigma_{Li^+,Surf} \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para X=20, como se muestra en la **Fig. 5.6-a**. Existe evidencia reciente basada en estudios de resonancia magnética nuclear de litio (Li-NMR) que indica

que la conducción del litio ocurre principalmente a través de la fase cerámica (LLZO, en ese caso), en lugar de en la interfase para SPEs basados en perclorato de litio y poli(óxido de etileno) [18]. Sin embargo, en tal caso, la fracción en peso de LLZO es lo suficientemente alta (50% en peso) para formar una red de percolación y así facilitar la conducción del litio a través de las nanoestructuras de LLZO interconectadas [18]. En este caso, se observó una mejora en la conductividad para una menor concentración de 'fillers' de LiTNT (15% en peso), con más similitud con los reportados recientemente por Yang *et al* utilizando nanohilos de LLZO [19]. También es importante señalar que el papel activo de los 'fillers' de LiTNT en la conductividad del litio está fuertemente respaldado por el hecho de que no se observó una segunda contribución al transporte para el caso de nanotubos de HTNT, como se mostró en el capítulo 4 y en un artículo publicado [20].

5.4 Conclusiones de este capítulo

En el presente informe, estudiamos el efecto de los nanotubos de titanato de litio (LiTNT) como rellenos activos para electrolitos de polímeros sólidos de iones de litio para baterías de litio. Mostramos una fuerte evidencia de la interacción de LiTNT con poliacrilonitrilo y una mejora en la disociación del par iónico del perclorato de litio promovida por las cargas de LiTNT. El papel activo de los rellenos de LiTNT se evidenció mediante análisis de espectroscopía de impedancia que reveló la presencia de dos contribuciones al transporte iónico, una debida al volumen y la otra posiblemente mediada por la superficie de LiTNT en los nanocompuestos. Se observó una mejora de magnitud de cuatro órdenes en la conductividad masiva de iones de litio para cargas de LiTNT del 15% con respecto a muestras descargadas, mostrando un incremento de hasta $\sim 7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Además, también evidenciamos una contribución mediada por la superficie de LiTNT al transporte de iones de litio que muestra conductividades de hasta $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para cargas de LiTNT del 15%.

5.5 Referencias

- [1] Chilaka, N., and S. Ghosh. "Dielectric Studies of Poly(ethylene glycol)-Polyurethane/Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Composite." *Electrochimica Acta*, vol. 134, 2014, pp. 232-241.
- [2] Kumar, Y., S. Hashmi, and G. Pandey. "Ionic Liquid Mediated Magnesium Ion Conduction in Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolyte." *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 11, 2011, pp. 3864-3873.
- [3] Ostrovskii, D., and P. Jacobsson. "Concentrational Changes in PAN-Based Polymer Gel Electrolyte Under Current Flow: In Situ Micro-Raman Investigation." *Journal of Power Sources*, vol. 97, 2001, pp. 667-670.
- [4] Sengwa, R., and S. Choudhary. "Dielectric Properties and Fluctuating Relaxation Processes of Poly(methyl methacrylate) Based Polymeric Nanocomposite Electrolytes." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 6, 2014, pp. 765-774.

- [5] Ulaganathan, M., C. M. Mathew, and S. Rajendran. "Highly Porous Lithium-Ion Conducting Solvent-Free Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/Poly(ethyl methacrylate) Based Polymer Blend Electrolytes for Li Battery Applications." *Electrochimica Acta*, vol. 93, 2013, pp. 230-235.
- [6] Shekibi, Y., T. Rütger, J. Huang, and A. F. Hollenkamp. "Realisation of an All-Solid-State Lithium Battery Using Solid High Temperature Plastic Crystal Electrolytes Exhibiting Liquid Like Conductivity." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 13, 2012, pp. 4597-4604.
- [7] Bandara, L., M. Dissanayake, and B.-E. Mellander. "Ionic Conductivity of Plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ Electrolytes." *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 10-11, 1998, pp. 1447-1451.
- [8] Romero, M., R. Faccio, and Á. W. Mombrú. "Novel Fluorine-Free 2, 2'-bis(4, 5-dimethylimidazole) Additive for Lithium-Ion Poly(methyl methacrylate) Solid Polymer Electrolytes." *RSC Advances*, vol. 6, no. 71, 2016, pp. 67150-67156.
- [9] Scheers, J., D.-H. Lim, J.-K. Kim, E. Paillard, W. A. Henderson, P. Johansson, J.-H. Ahn, and P. Jacobsson. "All Fluorine-Free Lithium Battery Electrolytes." *Journal of Power Sources*, vol. 251, 2014, pp. 451-458.
- [10] Wieczorek, W., A. Zalewska, D. Raducha, Z. Florjańczyk, and J. Stevens. "Composite Polyether Electrolytes with Lewis Acid Type Additives." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 2, 1998, pp. 352-360.
- [11] Shin, J., and S. Passerini. "PEO LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes V. Effect of Fillers on Ionic Transport Properties." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 2, 2004, pp. A238-A245.
- [12] Scrosati, B., F. Croce, and L. Persi. "Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 5, 2000, pp. 1718-1721.
- [13] Croce, F., R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, and R. Caminiti. "Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 48, 1999, pp. 10632-10638.
- [14] Panero, S., B. Scrosati, and S. Greenbaum. "Ionic Conductivity and ⁷Li NMR Study of Poly(ethylene glycol) Complexed with Lithium Salts." *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 9, 1992, pp. 1533-1539.
- [15] Kumar, B., and L. G. Scanlon. "Polymer-Ceramic Composite Electrolytes." *Journal of Power Sources*, vol. 52, no. 2, 1994, pp. 261-268.
- [16] Romero, M., R. Faccio, S. Vázquez, and Á. W. Mombrú. "Enhancement of Lithium Conductivity and Evidence of Lithium Dissociation for LLTO-PMMA Nanocomposite Electrolyte." *Materials Letters*, vol. 172, 2016, pp. 1-5.
- [17] Liu, W., N. Liu, J. Sun, P.-C. Hsu, Y. Li, H.-W. Lee, and Y. Cui. "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers." *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, 2015, pp. 2740-2745.
- [18] Zheng, J., M. Tang, and Y. Y. Hu. "Lithium-Ion Pathway within Li₇La₃Zr₂O₁₂-Polyethylene Oxide Composite Electrolytes." *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 40, 2016, pp. 12538-12542.
- [19] Yang, T., J. Zheng, Q. Cheng, Y.-Y. Hu, and C. K. Chan. "Composite Polymer Electrolytes with Li₇La₃Zr₂O₁₂ Garnet-Type Nanowires as Ceramic Fillers: Mechanism of Conductivity Enhancement and Role of Doping and Morphology." *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 26, 2017, pp. 21773-21780.
- [20] Pignanelli, F., M. Romero, R. Faccio, L. Fernández-Werner, and Á. W. Mombrú. "Enhancement of Lithium-Ion Transport in Poly(acrylonitrile) with Hydrogen Titanate Nanotube Fillers as Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Battery Applications." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 3, 2018, pp. 1492-1499.
- [21] Sun, X., and Y. Li. "Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes." *Chemistry—A European Journal*, vol. 9, no. 10, 2003, pp. 2229-2238.
- [22] Sauvet, A.-L., S. Baliteau, C. Lopez, and P. Fabry. "Synthesis and Characterization of Sodium Titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 12, 2004, pp. 4508-4515.

- [23] Fernández-Werner, L., F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, and Á. W. Mombrú. "Characterization of Titanate Nanotubes for Energy Applications." *Journal of Energy Storage*, vol. 12, 2017, pp. 66-77.
- [24] Sugita, M., M. Tsuji, and M. Abe. "Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials. LVIII. Hydrothermal Synthesis of a New Layered Lithium Titanate and Its Alkali Ion Exchange." *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 7, 1990, pp. 1978-1984.
- [25] Bashir, Z. "Co-Crystallization of Solvents with Polymers: The X-Ray Diffraction Behavior of Solvent-Containing and Solvent-Free Polyacrylonitrile." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 32, no. 6, 1994, pp. 1115-1128.
- [26] Xue, T. J., M. A. McKinney, and C. A. Wilkie. "The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile." *Polymer Degradation and Stability*, vol. 58, no. 1-2, 1997, pp. 193-202.
- [27] Wu, Q.-Y., X.-N. Chen, L.-S. Wan, and Z.-K. Xu. "Interactions Between Polyacrylonitrile and Solvents: Density Functional Theory Study and Two-Dimensional Infrared Correlation Analysis." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 28, 2012, pp. 8321-8330.
- [28] Wang, Z., B. Huang, H. Huang, L. Chen, R. Xue, and F. Wang. "Investigation of the Position of Li⁺ Ions in a Polyacrylonitrile-Based Electrolyte by Raman and Infrared Spectroscopy." *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 9, 1996, pp. 1443-1446.
- [29] Wang, Z., B. Huang, S. Wang, R. Xue, X. Huang, and L. Chen. "Vibrational Spectroscopic Study of the Interaction Between Lithium Perchlorate and Dimethylsulfoxide." *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 17, 1997, pp. 2611-2617.
- [30] Kasuga, T., M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara. "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing." *Advanced Materials*, vol. 11, no. 15, 1999, pp. 1307-1311.
- [31] Pignanelli, F., M. Romero, R. Faccio, and Á. W. Mombrú. "Experimental and Theoretical Study of Ionic Pair Dissociation in a Lithium Ion-Linear Polyethylenimine-Polyacrylonitrile Blend for Solid Polymer Electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 27, 2017, pp. 6759-6765, doi:10.1021/acs.jpcc.7b04634.
- [32] Sinclair, D. C. "Characterisation of Electro-Materials Using AC Impedance Spectroscopy." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 34, no. 2, 1995, p. 10.

Capítulo 6: Síntesis sinérgica de nanocompuestos de poli(citrato de etileno) / TiO₂ con potencial aplicación como electrolitos sólidos poliméricos

6.1 Introducción

Los electrolitos poliméricos sólidos están compuestos básicamente por un polímero aislante electrónico y una sal de litio con un alto grado de disociación de pares iónicos para asegurar una buena conductividad iónica [1-11]. Entre todos los polímeros probados, los más utilizados son el poli(óxido de etileno) (PEO) [1,2], el poli(acrilonitrilo) (PAN) [3,4] o el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) [5,6]; y las sales de litio más comunes son nitrato (LiNO₃), perclorato (LiClO₄), tetrafluoroborato (LiBF₄) o trifluorometanosulfonato (LiCF₃SO₃) [7-11]. Normalmente, la disociación del par iónico en las sales de litio aumenta por la afinidad del catión por los grupos éter (-CO-), nitrilo (-C≡N) o carbonilo (-COO-) de PEO, PAN o PMMA, respectivamente [1-11]. Además, ha habido intentos de estudiar el uso de matrices poliméricas más ecológicas como los poliésteres, en particular; poli(succinato de etileno) [12], poli(malonato de etileno) [13], poli(citrato de etileno) [14-16], poli(carbonato de éter glicidilo) [17] persiguiendo una mejora de la conductividad iónica.

La estrategia de utilizar estos poliésteres también se basa en el incremento de la disociación del par iónico del ion-litio debido a la interacción con los grupos éster (-COO-). Sin embargo, no se obtuvo ninguna mejora relevante por encima de $\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} S · cm⁻¹ en los casos mencionados anteriormente [12-18]. En el caso de los electrolitos basados en poli(citrato de etileno), también se informó que el efecto de las nanopartículas de sílice produce conductividades iónicas de hasta $\sim 10^{-4}$ S · cm⁻¹ a temperatura ambiente [19-21]. También hay investigaciones experimentales y teóricas recientes que se centran en la capacidad de los poliésteres como electrolitos sólidos poliméricos prometedores mediante la interacción de diferentes grupos de átomos de oxígeno disponibles, como el éster (-COO-), el carbonilo (-C=O), el hidroxilo (-OH) y éter (-CO-) coexistiendo en la misma estructura polimérica [19,20]. Además del alto grado de disociación del par iónico, el aumento de la conductividad iónica también está relacionado con una disminución de la cristalinidad del polímero y con el aumento de la disociación de la sal mediante la adición de aditivos cerámicos nanoestructurados.

En este sentido, varios estudios realizados mediante la adición de nanopartículas cerámicas como alúmina (Al₂O₃) [21,22], sílice (SiO₂) [23] y titanía (TiO₂) [24,25] arrojaron una mejora en la conductividad de iones de litio a temperatura ambiente de hasta $\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} S · cm⁻¹. Además, existen contribuciones significativas en la síntesis sol-gel *in situ* de

nanoestructuras híbridas de titania inmersas en matrices poliméricas, como polianilina [26], polipirrol [27] y poli(óxido de etileno) [28].

Inspirado en estos trabajos anteriores y también contribuyendo a resolver los numerosos problemas medioambientales y de seguridad de los materiales constitutivos, la presente estrategia implica un enfoque novedoso basado en una síntesis sinérgica *in situ* de un poli(citrato de etileno) cargado con nanopartículas de TiO₂. Fue utilizada una sal de carbonato de litio como fuente de ion-litio y alcóxido de titanio como precursor, cuya hidrólisis *in situ* para formar nanopartículas de TiO₂ ocurre sinérgicamente, mediante las moléculas de H₂O liberadas progresivamente durante la esterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol (solvente), como se representa en el esquema mostrado en la **Fig. 6.1**. Además, se proporciona una caracterización de los materiales y una discusión del mecanismo de síntesis, la estructura, la microestructura y la conductividad iónica.

6.2 Materiales y métodos

6.2.1 Preparación de muestras (Li-PX)

Se disolvieron 1.7794 g de ácido cítrico monohidratado (Sigma-Aldrich ID: C1909) y 0.0632 g de carbonato de litio (Sigma-Aldrich ID: 255823) en una relación molar respectiva de ~ 10:1, en 40 mL de etilenglicol (anhidro, 99,8%) bajo agitación magnética a 80°C. Se disolvieron cantidades apropiadas de propóxido de titanio (IV) (Sigma-Aldrich ID: 253081) por separado en etilenglicol y se vertieron lentamente en la solución anterior; los volúmenes de propóxido de titanio se calcularon para obtener nanocompuestos de TiO₂ / poliéster de composiciones teóricas iguales a: 0%, 15%, 20% y 25% en masa (denominados Li-PX con X = 0, 15, 20, 25, respectivamente). Las mezclas se mantuvieron bajo agitación magnética a 80°C durante 12 horas y se observó un pH cercano a la neutralidad (pH ~7). Luego se fijó la temperatura en 150°C para evaporar lentamente el exceso de solvente y favorecer el proceso de poliesterificación, hasta obtener en cada caso un gel transparente de color amarillento claro. Finalmente, las muestras se secaron durante 6 horas en una estufa de vacío a 100°C para eliminar el exceso de solvente residual, evitando la oxidación de la materia orgánica.

6.2.2 Caracterización de las muestras Li-PX

La espectroscopia y la microscopía confocal Raman se realizaron utilizando un espectrómetro confocal Raman WITec Alpha 300-RA, la longitud de onda de excitación del láser utilizada en este experimento fue de 785 nm, para evitar la fluorescencia de la muestra y la potencia se ajustó por debajo de los 10 mW, para disminuir el riesgo de descomposición térmica por calentamiento local. Los espectros Raman se obtuvieron promediando un conjunto de 150 mediciones con 0.5 segundos como tiempo de integración. La simulación

de espectros Raman con métodos computacionales *ab initio*, se realizó mediante teoría del funcional de la densidad (DFT) [29,30], utilizando el potencial de correlación e intercambio híbrido B3LYP [31–34] con un conjunto de bases de 6–31G(d,p)+, como se encuentra implementado en Gaussian09 [35].

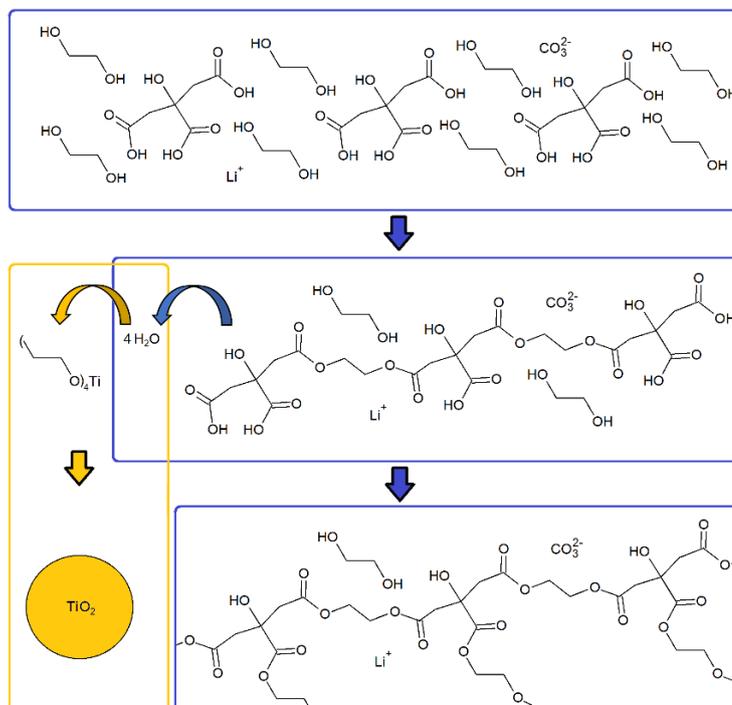


Figura 6.1: Esquema de nuestra preparación sinérgica in situ de poliéster de citrato de etileno de iones de litio con nanopartículas de TiO₂.

Las medidas de difracción de rayos X en polvo (DRX) se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV, que utiliza radiación CuK α , operando en el rango $2\theta = 5.00$ – 70.00° usando pasos de 0.02° con un tiempo de integración de 12 segundos por paso. Las mediciones de dispersión de rayos X de ángulo pequeño de incidencia rasante (GI-SAXS) se tomaron en una configuración de haz paralelo en el rango $q = 0.01$ – 1.80 \AA^{-1} y el ángulo de incidencia fijo a $+0.2^\circ$, por encima del ángulo crítico. La descomposición térmica de las muestras se analizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) utilizando Shimadzu TGA-50, con un flujo de aire de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y una velocidad de calentamiento de $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ en el rango de temperatura de 25 a 900°C . El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se obtuvo utilizando un equipo Shimadzu DSC-60 con una velocidad de rampa de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ en el rango de temperatura de 25 a 300°C utilizando cápsulas de aluminio selladas con una atmósfera de aire estático. Se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancias (EI) para pellets con 1.0 cm de relación superficie/espesor, sobre los que se depositó mediante sputtering capas de oro en sus caras planas, para que actúen como electrodos de bloqueo de iones en una configuración tipo capacitor. Los datos de EI se obtuvieron utilizando una amplitud de voltaje CA de 10 mV en el rango de frecuencia de 0.1

Hz – 1.0 MHz a 20 °C usando un analizador de impedancias Gamry Reference 3000 y los datos se procesaron utilizando el software Echem Analyst. Las corrientes de polarización en corriente continua fueron recolectadas usando el mismo equipamiento.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Microscopía confocal Raman

La **Fig. 6.2** se muestran imágenes de microscopía confocal Raman para las muestras Li-PX con $X = 0, 15, 20$ y 25 . Las imágenes Raman confocal se obtuvieron para un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ mediante la recopilación de 1600 espectros Raman dispuestos en una matriz de 40×40 , con una resolución de $\sim 270 \text{ nm/píxel}$ para un total de 1600 espectros Raman. El contraste entre las dos zonas complementarias que se muestran en las imágenes fue filtrado por la intensidad relativa de un pico agudo a $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ típicamente atribuido al modo de estiramiento Ti–O del polimorfo anatasa [36] y, por otro lado, un pico a $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ típicamente asociado al modo de flexión C-H de cadenas alifáticas de polímeros, ya observado para el poliéster de citrato de etileno [37], que define una zona rica en TiO_2 (amarillo) y otra rica en polímero (azul), respectivamente.

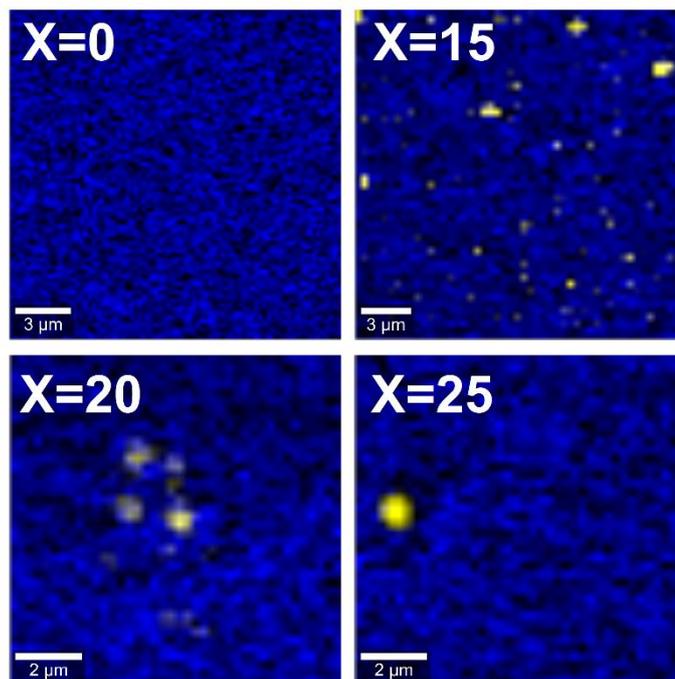


Figura 6.2: Imágenes de microscopía Raman de zonas ricas en poliéster (azul) y ricas en TiO_2 (amarilla) para Li-PX con $X=0, 15, 20$ y 25 muestras.

La presencia de nanopartículas de anatasa se evidencia por la presencia de puntos amarillos en las imágenes Raman confocal, que muestran una homogeneidad relativamente buena en su distribución en la matriz polimérica. También se observa que la creciente concentración de nanopartículas de TiO_2 (X) también conduce a un incremento en la aglomeración de nanopartículas de TiO_2 , evidenciado por la formación de clústeres de mayor tamaño.

Espectros Raman asociados a cada zona en las imágenes Raman confocal para las muestras Li-PX con X = 0, 15, 20 y 25, junto con los correspondientes a los reactivos: carbonato de litio (Li_2CO_3), ácido cítrico (CA) y etilenglicol (EG), se muestran en la **Fig. 6.3**.

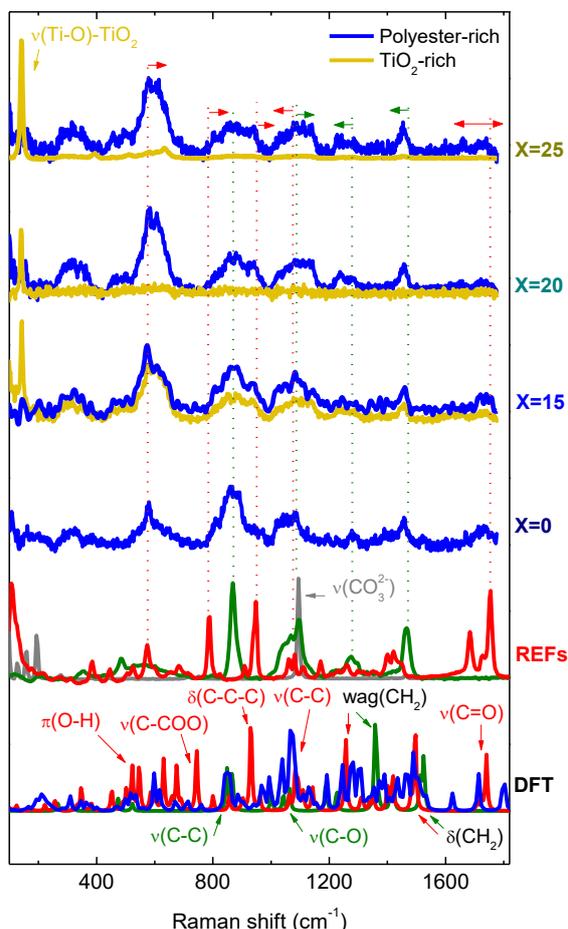


Figura 6.3: Espectros confocales Raman de zonas seleccionadas ricas en poliéster (azul) y ricas en TiO_2 (amarilla) para Li-PX con X=0, 15, 20 y 25. Los espectros Raman para los precursores de Li_2CO_3 (gris), CA (rojo) y EG (verde) se muestran como referencias (REFs). También el cálculo teórico de los espectros Raman para CA (rojo), EG (verde) y el modelo EG-(CA/Li)-EG (azul), obtenidos mediante Teoría del Funcional de Densidad (DFT). Todos se muestran con su correspondiente asignación de modos vibracionales. Las líneas de puntos indican la posición de los picos Raman seleccionados de las REFs, como guía para mostrar el desplazamiento Raman de los picos correspondientes a Li-PX con X = 0, 15, 20 y 25.

En la primera inspección, observamos el ensanchamiento y división de algunos picos Raman en nuestras muestras de Li-PX, con respecto a los reactivos aislados y no hay signos claros del pico agudo del anión carbonato que se extiende a $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ en las muestras de Li-PX. Esto podría estar sugiriendo la eliminación prácticamente total de los aniones carbonato al reaccionar con los protones residuales provenientes del ácido cítrico, posiblemente como dióxido de carbono (CO_2), como se propuso previamente en la literatura [14-16]. Para asignar los modos de vibración con mayor precisión, se realizaron simulaciones de espectros Raman mediante cálculos DFT. En la **Fig. 6.3**, se exponen los espectros Raman calculados para estructuras teóricas optimizadas de CA, EG y un oligómero pequeño basado en la esterificación de dos moléculas de EG con una molécula de CA y un ion-litio unido al grupo carboxilato libre de CA; denominado EG-(CA/Li)-EG, como muestra la **Fig. 6.4-a**.

La estructura optimizada por DFT de EG-(CA/Li)-EG mostró la interacción del ion-litio, a través de una coordinación tridentada con grupos carbonilo ($-C=O$) de los carboxilatos y de los grupos éster. Las características más relevantes de los espectros Raman teóricamente simulados de EG-(CA/Li)-EG son: la división del modo de estiramiento $C=O$ de CA de 1730 cm^{-1} a 1790 , 1710 y 1630 cm^{-1} para EG-(CA/Li)-EG, el ligero cambio de los modos de “tijera” CH_2 de EG a $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ y CA a 1480 cm^{-1} hacia $\sim 1466\text{ cm}^{-1}$ para EG-(CA/Li)-EG, la bifurcación del modo ‘wagging’ de los grupos CH_2 del EG a $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ y del CA a $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ hacia ~ 1330 , 1300 , 1280 cm^{-1} para EG-(CA/Li)-EG, la división del modo de estiramiento C-C de la cadena principal a 1080 cm^{-1} y el modo de estiramiento de C-O a 1000 cm^{-1} hacia varios picos con alta intensidad relativa en $\sim 1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ para EG-(CA/Li)-EG, el desplazamiento del modo tipo ‘bending’ de C-C-C en la cadena principal desde $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ a 970 cm^{-1} para EG-(CA/Li)-EG, el modo de estiramiento sin modificación de HOC-C de EG a 830 cm^{-1} , el modo de estiramiento central C-COO de CA se desplaza desde ~ 750 a 840 cm^{-1} para EG-(CA/Li)-EG y finalmente el cambio del modo OCO-H de CA desde ~ 550 hacia 610 cm^{-1} para EG-(CA/Li)-EG.

En general, las predicciones del modelo EG-(CA/Li)-EG simplificado concuerdan bastante bien con la tendencia observada experimentalmente para las muestras de Li-PX. Es interesante observar que las cantidades crecientes de nanopartículas de TiO_2 conducen a corrimientos y bifurcaciones más notorias de los picos Raman asociados al poliéster, de acuerdo con las tendencias previstas por nuestros cálculos teóricos para el modelo EG-(CA/Li)-EG. Esto podría estar sugiriendo que la presencia de cantidades crecientes de nanopartículas de TiO_2 conducen a un mayor grado de polimerización del poliéster y puede explicarse básicamente por el mayor consumo de moléculas de agua para la hidrólisis del alcóxido de titanio, desplazando el equilibrio hacia el proceso de esterificación.

6.3.2 Dispersión de rayos X de ángulos bajos y difracción de rayos X de polvo

En la **Fig. 6.5-a** se muestran los patrones de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) para las muestras Li-PX con $X = 0, 15, 20$ y 25 . Para $X=0$ se observó la presencia de dos picos bien definidos en $q_1 \sim 1.50\text{ nm}^{-1}$, $q_2 \sim 0.83\text{ nm}^{-1}$ y un pico más amplio en $q_3 \sim 0.54\text{ nm}^{-1}$. Estos picos bien definidos probablemente estén asociados a distancias de correlación (d) entre dominios poliméricos que pueden estimarse aproximadamente utilizando la ley de Bragg ($d = \frac{2\pi}{q_i}$), siendo q_i el módulo del vector de scattering para el máximo de un pico en el patrón SAXS, como se esquematiza en la **Fig. 6.4-b**.

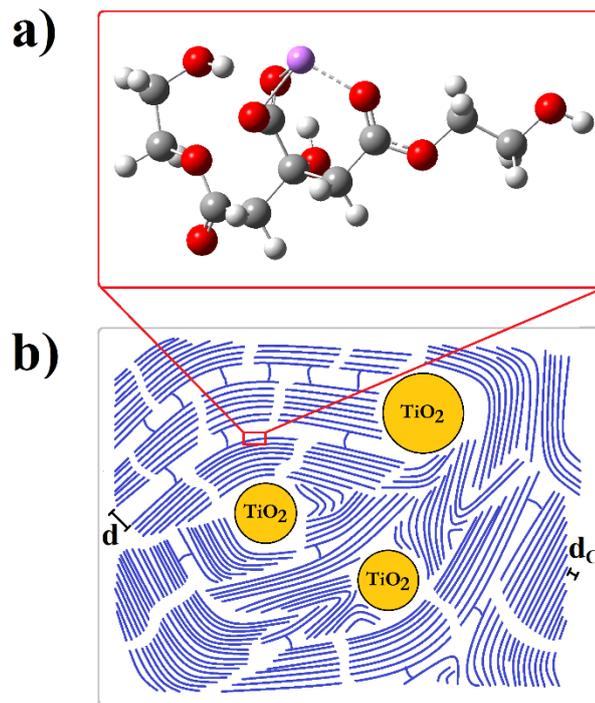


Figura 6.4: (a) Modelo de oligómero de citrato de etileno, denominado EG-(CA/Li)-EG, después de la optimización mediante cálculos DFT. (b) Esquema pictográfico para las muestras de Li-PX que representan las distancias entre cadenas (d_c) y entre dominios (d) para el poli(citrato de etileno).

La presencia de un pico amplio en $q_3 \sim 0.54 \text{ nm}^{-1}$ en el patrón SAXS, con un espaciado interdominio promedio asociado $d_3 \sim 11 \text{ nm}$ también se observó para otros poliésteres [38]. Además, los dos picos bien definidos en q_1 y q_2 sugieren la presencia de otras longitudes de correlación de rango más corto $d_1 \sim 4$ y $d_2 \sim 7 \text{ nm}$, respectivamente, que probablemente puedan estar asociadas a distancias entre dominios con algún grado de coherencia para el caso $X=0$, como también se observó para otros polímeros [39]. La creciente concentración de nanopartículas de TiO_2 mostró la aparición progresiva de una protuberancia en la región bajos valores de q , que puede asociarse con la formación de nanopartículas de TiO_2 .

La estimación del tamaño medio de las nanopartículas de TiO_2 utilizando la ecuación de Beaucage y asumiendo una morfología esférica fue $D \sim 50 \text{ nm}$ y no se observaron variaciones drásticas para ninguna composición. En la región de altos valores de q , la presencia de bajas cantidades de nanopartículas de TiO_2 ($X=15$) mostró la supresión de los picos asociados a las distancias de correlación del poliéster, lo que sugiere que las nanopartículas probablemente estén llenando el espacio libre disponible entre los dominios del poliéster. Sin embargo, las cantidades crecientes de nanopartículas de TiO_2 mostraron la aparición de picos amplios en $q \sim 0.6$ y 0.4 nm^{-1} , con distancias de correlación asociadas $d \sim 10$ y 13 nm , para $X = 20$ y 25 , respectivamente. Estas distancias de correlación probablemente estén asociadas a una modificación del espaciado promedio entre dominios del poliéster, pero también pueden estar relacionadas con el espaciado de las

propias nanopartículas de TiO_2 , cuando se aglomeran para formar grupos de gran tamaño embebidos en la matriz polimérica.

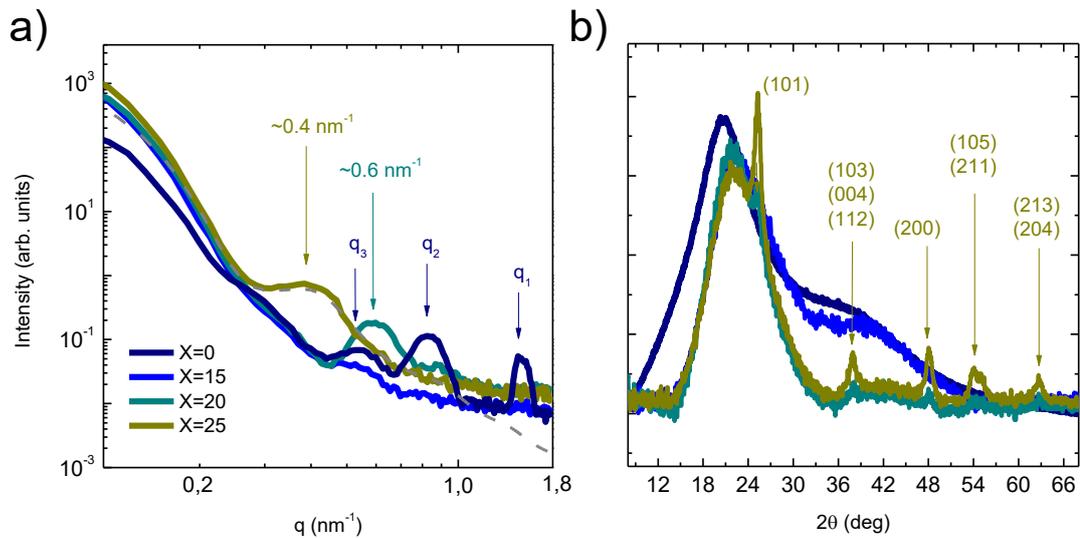


Figura 6.5: (a) Patrones de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS), se indican con flechas una estimación aproximada de las longitudes medias de correlación. (b) Patrones de difracción de rayos X (XRD), se indican con flechas las longitudes medias de coherencia para poliéster y Reflexiones de Bragg del polimorfo de TiO_2 anatasa para las muestras Li-PX.

En la **Fig. 6.5-b** se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD) para las muestras Li-PX con $X = 0, 15, 20$ y 25 . El correspondiente al poliéster sin aditivos ($X=0$) mostró la presencia de un halo amplio en $2\theta \sim 20.5^\circ$, que puede asociarse a una distancia de correlación media (d_c) entre las cadenas principales de poliéster que puede estimarse utilizando la ley de Bragg en $d_c \sim 0.43 \text{ nm}$. La presencia de cantidades crecientes de nanopartículas de TiO_2 conduce a la aparición de picos asociados al polimorfo anatasa, que son evidentes para $X = 25$. Además, el amplio halo atribuido a la distancia entre cadenas principales de poliéster mostró una ligera disminución en la intensidad y un cambio hacia valores más altos de 2θ con el aumento de las nanopartículas. La ligera disminución en la intensidad relativa mencionada podría estar sugiriendo una disminución del grado de orden de la estructura del poliéster. Además, el ligero cambio del pico amplio hacia $2\theta \sim 22.2^\circ$, con una distancia media entre cadenas $d_c \sim 0.40 \text{ nm}$ asociada, probablemente sugiere que las cantidades crecientes de nanopartículas de TiO_2 podrían estar dando lugar a una ligera compresión de la matriz polimérica, como se esquematiza en la **Fig. 6.4-b**.

6.3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Los perfiles de análisis termogravimétrico (TGA) para Li-PX con $X = 0, 15, 20$ y 25 muestras se muestran en la **Fig. 6.6-a**. La muestra sin carga de TiO_2 ($X=0$) mostró un perfil de descomposición térmica de dos pasos, con una primera pérdida de masa de $\sim 75\%$ a $T = 200\text{--}250^\circ\text{C}$ y una segunda del 25% a $T = 500\text{--}550^\circ\text{C}$. La primera posiblemente se atribuye a la descarboxilación del poliéster, mientras que la segunda se asocia típicamente a la descomposición de la estructura principal del poliéster dando lugar a su combustión

[37,40]. Sin embargo, además de la descomposición térmica en dos etapas observada para el poliéster sin carga ($X=0$), las muestras Li-PX con $X = 20$ y 25 también mostraron una pérdida de peso de $\sim 10\%$ a $T = 120\text{--}200$ °C, típicamente atribuida a la presencia de etilenglicol residual, que también puede jugar el rol de plastificante en el material. La primera etapa de descomposición térmica en el rango $T = 220\text{--}450$ °C mostró un ligero cambio aparente hacia temperaturas más altas al aumentar la concentración de nanopartículas, mientras que la segunda descomposición térmica en el rango $T = 450\text{--}550$ °C mostró un ligero cambio hacia temperaturas más bajas.

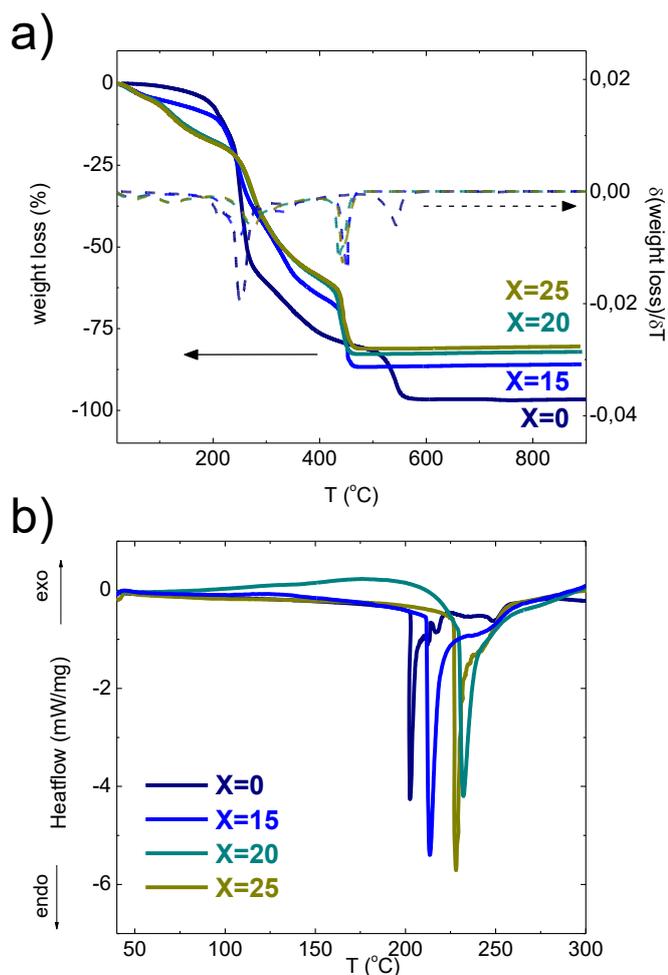


Figura 6.6: (a) Análisis termogravimétrico (TGA) expresado como pérdida de peso (líneas rectas) y la primera derivada temporal correspondiente (líneas de puntos) versus temperatura para muestras de Li-PX. (b) Análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para muestras de Li-PX.

También se realizaron estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para obtener una mejor comprensión, especialmente en la primera etapa de descomposición térmica de las muestras de Li-PX, como se muestra en la **Fig. 6.6-b**. Los perfiles de DSC para todas las muestras consisten en un pico endotérmico a $T = 200\text{--}250$ °C, casi en el mismo rango de temperatura donde se observó la pérdida de masa asociada a la descomposición térmica de la primera etapa en el análisis TGA. Lo anterior corrobora que la pérdida de masa observada en este rango de temperaturas puede estar asociada a un proceso endotérmico, como lo es

la descarboxilación del poliéster, que implica la pérdida de masa, probablemente en forma de gas dióxido de carbono [37,40]. Aunque el proceso endotérmico asociado a la etapa de descarboxilación no mostró modificaciones drásticas en todos los casos, la temperatura de descarboxilación mostró un cambio hacia temperaturas más altas de 200 a 230 °C con el aumento de la concentración de nanopartículas.

Esto podría sugerir que existe un aumento aparente en el grado de polimerización del poliéster al aumentar la concentración de nanopartículas, como también lo prevén los estudios de espectroscopía Raman. El mayor grado de polimerización en poliésteres conduce concomitantemente a la disminución de especies de carboxilato en las ubicaciones terminales, haciendo que el proceso de descarboxilación implique mucho más a los grupos carboxilato más estables de la estructura principal, con temperaturas de descarboxilación asociadas más altas [38]. La presencia de mayores cargas de nanopartículas (X=25%) no conduce a un aumento adicional sino a una ligera disminución de la temperatura de descarboxilación que podría estar relacionada con una ligera disminución del grado de orden o con reordenamientos de las fibras poliméricas debido a la presencia de grandes cantidades de nanopartículas de TiO₂, como también se observa mediante análisis XRD.

6.3.4 Espectroscopía de impedancias (EI)

En la **Fig. 6.7-a** se muestra el análisis de espectroscopía de impedancias, análogo a como se ha hecho en capítulos anteriores, como gráficos de Nyquist (-Z'' frente a Z') recopilados para las muestras Li-PX con X = 0, 15, 20 y 25. En todos los casos, los gráficos de Nyquist mostraron un único arco en forma de semicírculo en el régimen de frecuencia intermedia ($f > 10^3$ Hz), asociado al transporte iónico seguido de una línea recta en el régimen de baja frecuencia ($f < 10^3$ Hz) que es típicamente asociado a un proceso de difusión de muestra-electrodo [41]. El modelo de circuito utilizado para ajustar los datos de impedancia consiste en la combinación en paralelo de una resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE), conectados en serie con una resistencia adicional (R_s) para describir la contribución de las conexiones de los cables, y un CPE adicional para describir los procesos capacitivos de baja frecuencia (CPE_d) en la interfase del electrodo de bloqueo de oro, como se muestra en la **Fig. 6.7-a**. Repasando lo visto en capítulos anteriores, la impedancia de un elemento CPE se define mediante la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A_0(\omega i)^n}$$

Donde A₀ y n son parámetros independientes de la frecuencia, y en el caso n=1 se asemeja a un condensador ideal [41]. Los parámetros de ajuste más relevantes utilizados en el modelo de circuito descrito anteriormente se muestran en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1: Parámetros de ajuste de espectroscopía de impedancia más relevantes para Li-PX con X = 0, 15, 20 y 25.

	X=0	X=15	X=20	X=25
R (10³ Ω)	169 ± 1	32.0 ± 0.2	5.76 ± 0.08	6.66 ± 0.07
A₀ (10⁻¹¹ S.sⁿ)	2.00 ± 0.02	34.2 ± 0.2	45.0 ± 0.7	52.0 ± 0.7
n	0.909 ± 0.008	0.904 ± 0.005	0.89 ± 0.01	0.88 ± 0.01
σ (10⁻⁴ S.cm⁻¹)	0.0592 ± 0.0004	0.313 ± 0.002	1.74 ± 0.02	1.50 ± 0.02

La relación espesor-área del electrodo (t/A) para nuestros electrolitos se normalizó a t/A ~ 1 cm⁻¹. El modelo de circuito utilizado para el ajuste se muestra en el recuadro de la Fig. 6.7-a y, para todos los casos, R_s mostró valores inferiores a 7 Ω.

Como se observa, las cantidades crecientes de nanopartículas conducen a una disminución drástica en la resistencia de transporte iónico (R) ajustada desde R ~ 169 kΩ hasta un valor mínimo de R ~ 5,8 kΩ observado para X = 20. La disminución de la resistencia está directamente relacionada con la notoria disminución del arco semicircular observado en los gráficos de Nyquist, como se muestra en la Fig. 6.7-a y en el recuadro superior derecho.

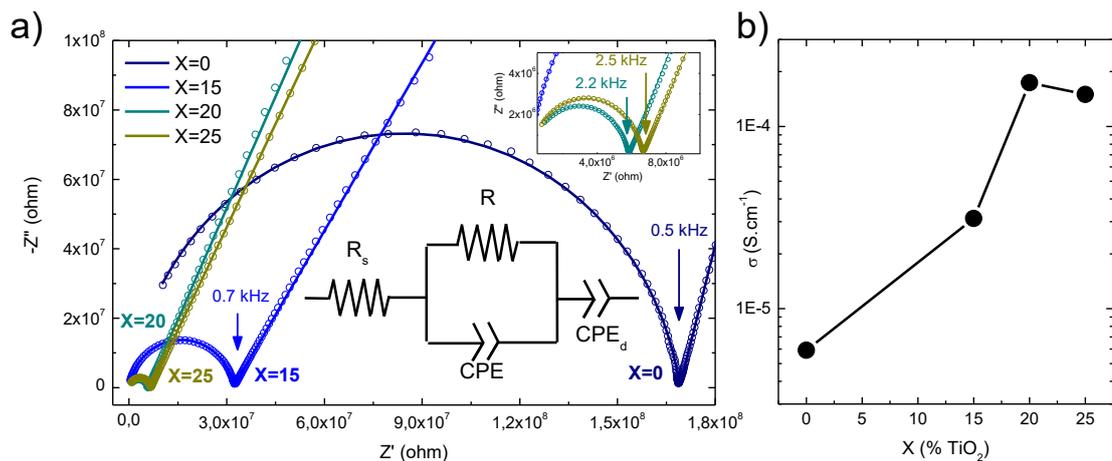


Figura 6.7: (a) Datos de espectroscopía de impedancia recopilados a temperatura ambiente (300 K) para muestras de Li-PX mostradas como gráficos de Nyquist ($-Z''$ frente a Z') y los ajustes correspondientes utilizando el modelo de circuito representado. El recuadro muestra un zoom en la región de baja impedancia. (b) Conductividad de iones de litio a temperatura ambiente versus fracciones de peso de nanopartículas de TiO₂ para muestras de Li-PX.

La conductividad iónica (σ) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{t}{R \cdot A}$$

donde t es el espesor y A es el área del electrodo. Como se esperaba de los valores de resistencia ajustados, cantidades crecientes de nanopartículas produjeron un incremento de casi dos órdenes de magnitud desde $\sigma \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ hasta un valor máximo de $\sigma = 1.74 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para X=20. La drástica mejora de la conductividad iónica (o disminución de la resistencia) al aumentar el contenido de nanopartículas hasta un 20% podría deberse al incremento del desorden de la estructura del poliéster promovido por la

presencia de TiO_2 , como ya se ha observado en sistemas similares [21- 25]. Dado que el análisis XRD evidenció sólo una ligera disminución en el grado de orden, otra posible explicación podría basarse en una mejora de la disociación del par iónico debido a las interacciones con la superficie del material cerámico. Sin embargo, también es importante señalar que cargas de nanopartículas más elevadas, por encima de $X=20$, produjeron una ligera disminución en la conductividad, lo que sugiere un umbral de percolación iónica cercano a $X=20$, como se observa típicamente para electrolitos sólidos poliméricos en capítulos anteriores y en bibliografía [42 ,43]. En la **Fig. 6.8** se muestran los gráficos de Arrhenius de conductividad iónica, mostrados como $\ln(\sigma)$ vs. $1000/T$, para las muestras Li-PX con $X = 0, 15, 20$ y 25 . En todos los casos, se observó un buen comportamiento lineal, lo que no sugiere desviaciones drásticas del comportamiento típico de Arrhenius, como lo expresa la siguiente ecuación:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k_B T}$$

donde σ_0 es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación y k_B la constante de Boltzmann.

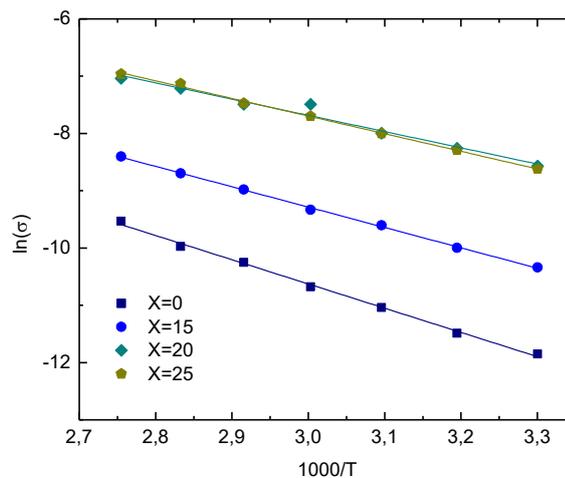


Figura 6.8: Gráficos de Arrhenius de conductividad de iones de litio para las muestras Li-PX.

Las energías de activación obtenidas de la pendiente de los gráficos de Arrhenius fueron $E_a = 0.36, 0.31, 0.24$ y 0.27 eV para $X = 0, 15, 20$ y 25 , respectivamente. Esto sugiere que hay una disminución en la energía de activación al aumentar la concentración de nanopartículas, con un mínimo para $X=20$; la misma concentración para la cual se observó la mayor conductividad de iones de litio.

Para estimar la conductividad electrónica residual, estimamos los números de transferencia correspondientes al transporte iónico (t_i) mediante la técnica de polarización de Wagner [44]. Aquí, la corriente CC se monitorea en función del tiempo al aplicar un voltaje fijo a través de la muestra con electrodos de bloqueo. Los resultados de las mediciones aplicando

un voltaje de polarización de CC de 2.0 V a 300 K se muestran en la **Fig. 6.9**. Los números de transferencia se calcularon a partir de la gráfica de corriente de polarización versus tiempo usando la ecuación:

$$t_{ion} = \frac{I_0 - I_f}{I_0}$$

donde I_0 es la corriente inicial y I_f es la corriente residual final. Este parámetro resultó ser $t \sim 0.98$ en todos los casos, como también se observa para otros electrolitos sólidos poliméricos [45,46]. Esto sugiere que la conductividad residual electrónica es insignificante en comparación con el transporte iónico de todas las muestras Li-PX.

Finalmente, buscando estimar la conductividad iónica residual asociada a otras especies iónicas; posiblemente protones residuales, también se preparó y midió una muestra sin carga de iones de litio como referencia. Para ello, utilizamos otra sal de carbonato con el objetivo de preservar el pH cercano a la neutralidad y evitar una acidez extra del medio, si no se agregara carbonato.

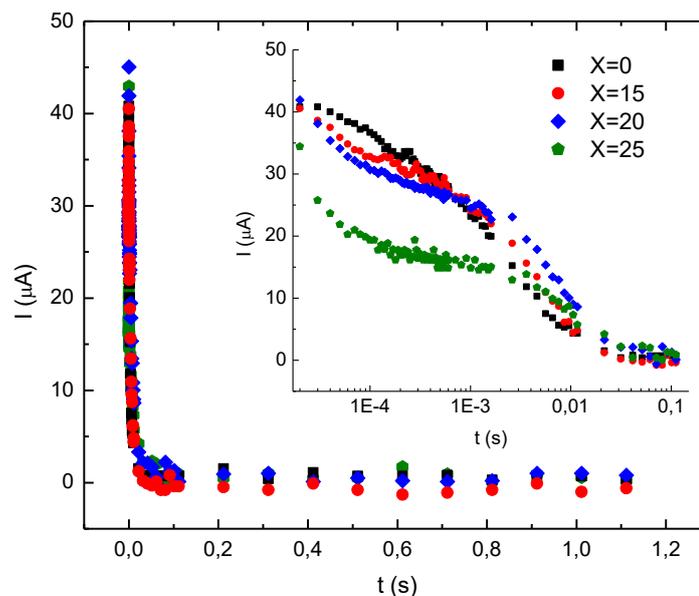


Figura 6.9: Corriente de polarización CC versus tiempo para muestras de Li-PX.

Así, para tener una mejor comparación con nuestras muestras, la referencia se preparó utilizando BaCO_3 en lugar de Li_2CO_3 , pero en la misma concentración para reproducir lo más cerca posible las condiciones de síntesis. El uso de carbonato de bario se fundamenta en las bajas conductividades, de $\sim 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, observadas para el catión Ba^{2+} en una matriz similar de poli(óxido de etileno) [47]. Además, es importante señalar que no se observaron diferencias detectables en la cristalinidad entre esta muestra de referencia y las Li-PX que podrían inducir variaciones indirectas en la conductividad [48,49]. Así, con el uso de BaCO_3 en la muestra de referencia, además de reproducir lo más fielmente posible las condiciones de síntesis originales, se puede considerar que la mayor contribución al transporte iónico

será la atribuida a los iones con mayor movilidad, como protones residuales [50,51]. La conductividad iónica de esta referencia mostró una conductividad $\sigma \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, que es dos órdenes de magnitud menor que la más baja observada para las muestras Li-PX ($\sigma \sim 10^{-6} - 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Finalmente, haciendo una extrapolación aproximada con todas las suposiciones descritas anteriormente, esto sugiere que la contribución de protones residuales en las muestras Li-PX es considerablemente menor que la de iones de litio.

6.4 Conclusiones de este capítulo

Se logró probar un novedoso método sinérgico de síntesis de un electrolito sólido polimérico basado en poli(citrato de etileno) cargado con nanopartículas de TiO_2 , con potencial aplicación en baterías de ion-litio. El análisis de espectroscopía confocal Raman reveló la formación del poliéster con nanopartículas embebidas en la matriz polimérica. Nuestro modelado teórico DFT del polímero evidenció la interacción del ion-litio a través de una coordinación tridentada con grupos carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) pertenecientes a los carboxilatos y grupos éster. El grado de polimerización aumenta ligeramente y la estabilidad térmica también mejora al aumentar la concentración de nanopartículas. En consecuencia, se observó un aumento de dos órdenes de magnitud en la conductividad iónica, alcanzando $1.74 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para una fracción de 20% en peso de nanopartículas de TiO_2 .

6.5 Referencias

- [1] Kumar, Y., S. Hashmi, and G. Pandey. "Ionic Liquid Mediated Magnesium Ion Conduction in Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolyte." *Electrochimica Acta*, vol. 56, 2011, pp. 3864-3873.
- [2] Choudhary, S., and R. J. Sengwa. "Effect of Different Anions of Lithium Salt and MMT Nanofiller on Ion Conduction in Melt-Compounded PEO-LiX-MMT Electrolytes." *Ionics*, vol. 18, 2012, pp. 379-384.
- [3] Sengwa, R. J., and S. Choudhary. "Dielectric Properties and Fluctuating Relaxation Processes of Poly (methyl methacrylate) Based Polymeric Nanocomposite Electrolytes." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, 2014, pp. 765-774.
- [4] Liu, W., N. Liu, J. Sun, P.-C. Hsu, Y. Li, H.-W. Lee, and Y. Cui. "Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers." *Nano Letters*, vol. 15, 2015, pp. 2740-2745.
- [5] Ostrovskii, D., and P. Jacobsson. "Concentrational Changes in PAN-Based Polymer Gel Electrolyte under Current Flow: In Situ Micro-Raman Investigation." *Journal of Power Sources*, vol. 97, 2001, pp. 667-670.
- [6] Ulaganathan, M., C. M. Mathew, and S. Rajendran. "Highly Porous Lithium-Ion Conducting Solvent-Free Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/Poly (ethyl methacrylate) Based Polymer Blend Electrolytes for Li Battery Applications." *Electrochimica Acta*, vol. 93, 2013, pp. 230-235.
- [7] Shukla, N., and A. K. Thakur. "Ion Transport Model in Exfoliated and Intercalated Polymer-Clay Nanocomposites." *Solid State Ionics*, vol. 181, 2010, pp. 921-932.
- [8] Deka, M., and A. Kumar. "Enhanced Electrical and Electrochemical Properties of PMMA-Clay Nanocomposite Gel Polymer Electrolytes." *Electrochimica Acta*, vol. 55, 2010, pp. 1836-1842.

- [9] Ramesh, S., and K. C. Wong. "Conductivity, Dielectric Behaviour and Thermal Stability Studies of Lithium Ion Dissociation in Poly(Methyl Methacrylate)-Based Gel Polymer Electrolytes." *Ionics*, vol. 15, 2009, pp. 249-254.
- [10] Ahmad, S., T. K. Saxena, S. Ahmad, and S. A. Agnihotry. "The Effect of Nanosized TiO₂ Addition on Poly(methylmethacrylate) Based Polymer Electrolytes." *Journal of Power Sources*, vol. 159, 2006, pp. 205-209.
- [11] Ali, A. M. M., M. Z. A. Yahya, H. Bahron, R. H. Y. Subban, M. K. Harun, and I. Atan. "Impedance Studies on Plasticized PMMA-LiX [X: CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻] Polymer Electrolytes." *Materials Letters*, vol. 61, 2007, pp. 2026-2029.
- [12] Ramesh, S., and L. Wen. "Investigation on the Effects of Addition of SiO₂ Nanoparticles on Ionic Conductivity, FTIR, and Thermal Properties of Nanocomposite PMMA-LiCF₃SO₃-SiO₂." *Ionics*, vol. 16, 2010, pp. 255-262.
- [13] Watanabe, M., M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki. "Ionic Conductivity of Polymer Complexes Formed by Poly(ethylene Succinate) and Lithium Perchlorate." *Macromolecules*, vol. 17, 1984, pp. 2902-2908.
- [14] Lee, Y. C., M. A. Ratner, and D. F. Shriver. "Ionic Conductivity in the Poly(ethylene Malonate)/Lithium Triflate System." *Solid State Ionics*, vol. 138, 2001, pp. 273-276.
- [15] Souza, F. L., P. R. Bueno, E. Longo, and E. R. Leite. "Sol-Gel Nonhydrolytic Synthesis of a Hybrid Organic-Inorganic Electrolyte for Application in Lithium-Ion Devices." *Solid State Ionics*, vol. 166, 2004, pp. 83-88.
- [16] Leite, E. R., F. L. Souza, P. R. Bueno, S. de Lazaro, and E. Longo. "Hybrid Organic-Inorganic Polymer: A New Approach for the Development of Decoupled Polymer Electrolytes." *Chemistry of Materials*, vol. 17, 2005, pp. 4561-4563.
- [17] Tambelli, C. E., J. P. Donoso, C. J. Magon, E. C. Pereira, and A. V. Rosario. "NMR, Conductivity and DSC Study of Li⁺ Transport in Ethylene Glycol/Citric Acid Polymer Gel." *Electrochimica Acta*, vol. 53, 2007, pp. 1535-1540.
- [18] Tominaga, Y., T. Shimomura, and M. Nakamura. "Alternating Copolymers of Carbon Dioxide with Glycidyl Ethers for Novel Ion-Conductive Polymer Electrolytes." *Polymer*, vol. 51, 2010, pp. 4295-4298.
- [19] Masoud, E. M. "Citrate Porous Gel Copolymer Electrolyte Composite for Lithium Ion Batteries Application: An Investigation of Ionic Conduction in an Optimized Crystalline and Porous Structure." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 651, 2015, pp. 157-163.
- [20] Webb, M. A., Y. Jung, D. M. Pesko, B. M. Savoie, U. Yamamoto, G. W. Coates, N. P. Balsara, Z. G. Wang, and T. F. Miller. "Systematic Computational and Experimental Investigation of Lithium-Ion Transport Mechanisms in Polyester-Based Polymer Electrolytes." *ACS Central Science*, vol. 1, 2015, pp. 198-205.
- [21] Yildirim, E., D. Dakshinamoorthy, M. J. Peretic, M. A. Pasquinelli, and R. T. Mathers. "Synthetic Design of Polyester Electrolytes Guided by Hydrophobicity Calculations." *Macromolecules*, vol. 49, 2016, pp. 7868-7876.
- [22] Dhatarwal, P., S. Choudhary, and R. J. Sengwa. "Electrochemical Performance of Li⁺-Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes Based on PEO-PMMA Blend Matrix Incorporated with Various Inorganic Nanoparticles for the Lithium Ion Batteries." *Composites Communications*, vol. 10, 2018, pp. 11-17.
- [23] Masoud, E. M., A.-A. El-Bellihi, W. A. Bayoumy, and M. A. Mousa. "Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Based on PEO-LiClO₄ and Nano-Al₂O₃ Filler for Lithium Polymer Batteries: Dielectric and Transport Properties." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 575, 2013, pp. 223-228.
- [24] Shin, J., and S. Passerini. "PEO LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes V. Effect of Fillers on Ionic Transport Properties." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, 2004, pp. A238-A245.
- [25] Scrosati, B., F. Croce, and L. Persi. "Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, 2000, pp. 1718-1721.
- [26] Mombrú, D., M. Romero, R. Faccio, and A. W. Mombrú. "Microstructure Evolution, Thermal Stability and Fractal Behavior of Water Vapor Flow Assisted In Situ Growth Poly(vinylcarbazole)-

- Titania Quantum Dots Nanocomposites." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 111, 2017, pp. 199-206.
- [27] Soler-Illia, G. J. A. A., E. Socolan, A. Louis, P. A. Albouy, and C. Sanchez. "Design of Meso-Structured Titanium Oxo Based Hybrid Organic-Inorganic Networks." *New Journal of Chemistry*, vol. 25, 2001, pp. 156-165.
- [28] Roux, S., G. J. A. A. Soler-Illia, S. Demoustier-Champagne, P. Audebert, and C. Sanchez. "Titania/Polypyrrole Hybrid Nanocomposites Built from In-Situ Generated Organically Functionalized Nanoanatase Building Blocks." *Advanced Materials*, vol. 15, 2003, pp. 2117-221.
- [29] Kohn, W., and L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." *Physical Review*, vol. 140, 1965, pp. A1133-A1138.
- [30] Hohenberg, P., and W. Kohn. "Density Functional Theory." *Physical Review B*, vol. 136, 1964, pp. 864-871.
- [31] Parr, R. G., and W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. *Oxford University Press*, New York, 1989.
- [32] Becke, A. D. "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange." *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, 1993, pp. 5648-5652.
- [33] Perdew, J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. "Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation." *Physical Review B*, vol. 46, 1992, pp. 6671-6687.
- [34] Hay, P. J., and W. R. Wadt. "Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg." *Journal of Chemical Physics*, vol. 82, 1985, pp. 270-283.
- [35] Frisch, M. J., et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [36] Tian, F., Y. Zhang, J. Zhang, and C. Pan. "Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets." *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, 2012, pp. 7515-7519.
- [37] Romero, M., R. Faccio, J. Martínez, H. Pardo, B. Montenegro, C. C. Plá Cid, A. A. Pasa, and A. W. Mombrú. "Effect of Lanthanide on the Microstructure and Structure of LnMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ Nanoparticles with Ln=La, Pr, Nd, Sm and Gd Prepared by the Polymer Precursor Method." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 221, 2015, pp. 325-333.
- [38] Chang, S. L., T. L. Yu, C. C. Huang, W. C. Chen, K. Linliu, and T. L. Lin. "Effect of Polyester Side-Chains on the Phase Segregation of Polyurethanes Using Small-Angle X-ray Scattering." *Polymer*, vol. 39, 1998, pp. 3479-3489.
- [39] Wang, X., M. Goswami, R. Kumar, B. G. Sumpter, and J. Mays. "Morphologies of Block Copolymers Composed of Charged and Neutral Blocks." *Soft Matter*, vol. 8, 2012, pp. 3036-3052.
- [40] Romero, M., H. Pardo, R. Faccio, L. Suescun, S. Vázquez, I. Laborda, L. Fernández-Werner, A. Acosta, J. Castiglioni, and A. W. Mombrú. "A Study on the Polymer Precursor Formation and Microstructure Evolution of Square-Shaped (La_{0.5}Ba_{0.5})(Mn_{0.5}Fe_{0.5})O₃ Ceramic Nanoparticles." *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 6, 2015, pp. 221-230.
- [41] Irvine, J. T. S., D. C. Sinclair, and A. R. West. "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy." *Advanced Materials*, vol. 2, 1990, pp. 132-138.
- [42] Romero, M., R. Faccio, S. Vázquez, and A. W. Mombrú. "Enhancement of Lithium Conductivity and Evidence of Lithium Dissociation for LLTO-PMMA Nanocomposite Electrolyte." *Materials Letters*, vol. 172, 2016, pp. 1-5.
- [43] Pignanelli, F., M. Romero, R. Faccio, L. Fernández-Werner, and A. W. Mombrú. "Enhancement of Lithium-Ion Transport in Poly (acrylonitrile) with Hydrogen Titanate Nanotube Fillers as Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Battery Applications." *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, 2018, pp. 1492-1499.
- [44] Wagner, J. B., and C. Wagner. "Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides." *Journal of Chemical Physics*, vol. 26, 1957, pp. 1597-1601.
- [45] Kumar, D., and S. A. Hashmi. "Ionic Liquid Based Sodium Ion Conducting Gel Polymer Electrolytes." *Solid State Ionics*, vol. 181, 2010, pp. 416-423.

- [46] Osman, Z., M. I. Mohd Ghazali, L. Othman, and K. B. Md Isa. "AC Ionic Conductivity and DC Polarization Method of Lithium Ion Transport in PMMA–LiBF₄ Gel Polymer Electrolytes." *Results in Physics*, vol. 2, 2012, pp. 1-4.
- [47] Fontanella, J. J., M. C. Wintersgill, J. P. Calame, and C. G. Andeen. "Electrical and Differential Scanning Calorimetry Studies of Poly(ethylene oxide) Complexed with Alkaline-Earth Thiocyanates." *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, vol. 23, 1985, pp. 113-120.
- [48] Bhattacharya, B., J. Y. Lee, J. Geng, H. T. Jung, and J. K. Park. "Effect of Cation Size on Solid Polymer Electrolyte Based Dye-Sensitized Solar Cells." *Langmuir*, vol. 25, 2009, pp. 3276-3281.
- [49] Bandara, T. M. W. J., W. J. M. J. S. R. Jayasundara, M. A. K. L. Dissanayake, M. Furlani, I. Albinsson, and B. E. Mellander. "Effect of Cation Size on the Performance of Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells Based on Quasi-Solid State PAN Electrolytes Containing Quaternary Ammonium Iodides." *Electrochimica Acta*, vol. 109, 2013, pp. 609–616.
- [50] Shannon, R. D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, 1976, pp. 751-767.
- [51] Adamson, A. W. *Textbook of Physical Chemistry*. Academic Press Inc., London, 1973.

Capítulo 7: Estudio del dopaje con cobalto en nanopartículas de LiFePO_4 recubiertas de carbono preparadas por la ruta de combustión del ácido cítrico

7.1 Introducción

Desde el primer informe de fosfato de hierro y litio (LiFePO_4) con estructura de olivina como materiales catódicos prometedores para baterías de iones de litio debido a su seguridad, bajo costo y baja toxicidad [25], varios informes se han centrado en la optimización de su rendimiento [26-34]. Su relativa baja conductividad eléctrica intrínseca y su bajo voltaje de trabajo se superaron inicialmente reduciendo el tamaño de las nanopartículas utilizando una síntesis de coprecipitación [26] y obteniendo un recubrimiento de carbono amorfo conductor utilizando condiciones de síntesis hidrotermal [27]. Además, el dopaje de LiFePO_4 con una variedad de metales de transición como cobalto (Co^{2+}), manganeso (Mn^{2+}), níquel (Ni^{2+}), vanadio (V^{2+}) o magnesio (Mg^{2+}) en el sitio de hierro (Fe^{2+}) también se ha estudiado para mejorar su conductividad eléctrica y voltaje de trabajo [28-35]. Una de las primeras evaluaciones del rendimiento de LiFePO_4 dopado con cobalto como cátodos para baterías de iones de litio fue informada por Chen et al [28], en la que se preparó un dopaje múltiple de manganeso y cobalto de LiFePO_4 por vía de estado sólido y arrojó un voltaje de 3.72 V y capacidad de 140 mAhg^{-1} a una tasa de 0.05 C. Luego, Zhao et al informaron de la preparación de $\text{LiFe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{PO}_4$ por el método hidrotermal bajo atmósfera reductora produciendo un voltaje de descarga de 3.5 V y una capacidad de descarga de 170 mAhg^{-1} a una tasa de 0.1 C [29].

Sin embargo, se preparó un dopaje de Co más moderado, como $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$ para evitar la desestabilización de la estructura del huésped, mediante un método sol-gel asistido con ácido oxálico, lo que produjo una mejora alcanzando los 115 mAhg^{-1} de capacidad de descarga a una alta tasa de 10 C [30]. Además, la preparación de $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$ por el método solvo-termal ha producido una mayor capacidad de descarga inicial de 154 mAhg^{-1} a una tasa de 0.5 C [31]. Recientemente, se informó que estudios adicionales de LiFePO_4 multidopaje con cobalto, níquel y zinc arrojaron capacidades de descarga similares, como 110-170 mAhg^{-1} a una tasa de 0.1 C [32-34]. Sin embargo, hasta ahora, todavía hay poca comprensión sobre los efectos secundarios del dopaje en la preparación de recubrimiento de carbono de nanopartículas de LiFePO_4 como materiales de cátodo para baterías de iones de litio [36, 37]. En este informe, nuestro objetivo es mostrar nuevos conocimientos sobre el dopaje con cobalto, no solo en la estructura y microestructura de la olivina, sino también en su papel en la formación del recubrimiento de carbono obtenido por un método de combustión de citrato. Para lograr este objetivo y dilucidar las correlaciones con su desempeño electroquímico, utilizamos varias técnicas de instrumentación como análisis

termogravimétrico, difracción de rayos X de polvo, dispersión de rayos X de ángulos bajos, microscopía electrónica de transmisión y microscopía confocal Raman.

7.2 Materiales y métodos

Cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y CoC_2O_4 (todos adquiridos a Sigma Aldrich) se mezclaron con ácido cítrico (con una relación molar de 1:1 con respecto al total de iones metálicos) en agua y se agitaron hasta la formación de una mezcla homogénea. La misma se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas hasta la formación de un gel precursor, que luego se calcinó a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en vacío.

La descomposición térmica de las muestras se analizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando un Shimadzu TGA-50, con un flujo de aire de $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ entre 20 y $600\text{ }^\circ\text{C}$. El análisis estructural se realizó por difracción de rayos X en polvo (XRD) usando un Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el rango $2\theta = 10\text{-}100\text{ }^\circ$, con un paso de 0.02 ° y 15 s de tiempo de acumulación. El refinamiento de Rietveld se realizó utilizando el paquete de software GSAS-EXPGUI [38, 39]. Se realizaron mediciones de dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) en la línea de luz SAXS1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (CNPEM, Campinas - Brasil) trabajando con radiación de 8 keV en el rango $q = 0.10\text{-}5.00\text{ nm}^{-1}$. Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico de barrido JEOL 1100 y se realizó el análisis de espectroscopia dispersiva de electrones (EDS) en el modo de recogida de electrones retrodispersados y se promedió para 8 zonas seleccionadas diferentes de cada muestra. Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución Tecnai F20 G2 y las muestras se dispersaron previamente en alcohol isopropílico, se sonicaron durante 10 min y se depositaron sobre una película de carbón perforado. Las mediciones de espectroscopía confocal Raman se realizaron utilizando un espectrómetro confocal Raman WITec Alpha 300-RA, con una longitud de onda de excitación láser de 532 nm con una potencia establecida en $\sim 5\text{ mW}$ para evitar la descomposición térmica por calentamiento local. Los espectros Raman se obtuvieron promediando un conjunto de 200 espectros con un tiempo de integración de 1.0 s cada uno y se obtuvieron imágenes Raman para una zona de $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}^2$ de la muestra, que consta de ~ 5500 espectros Raman. Cada espectro Raman que define un píxel de la imagen Raman tiene un tiempo de integración de 0.5 s .

Los cátodos se prepararon mezclando 75% en peso de materiales activos, 12.5% en peso de C-negro y 12.5% en peso de fluoruro de polivinilideno (PVDF) en disolvente *n*-metilpirrolidona (NMP) para formar una suspensión homogénea. Luego, la suspensión se depositó sobre una hoja de aluminio y se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 hs . Finalmente, las celdas T Swagelok se ensamblaron en una caja de guantes llena de argón para probar el

rendimiento electroquímico, y se utilizaron láminas de metal de litio como ánodo y separadores de membrana. Como electrolito se utilizó LiPF₆ comercial 1.0 M disuelto en carbonato de etileno / carbonato de dietilo (EC : DMC = 1 : 1) (MERCK KGaA, Alemania). Se perforaron electrodos circulares con un área de 0.7854 cm² y un nivel de carga en el rango de 2.0 – 2.5 mg · cm⁻². Las celdas se cargaron y descargaron galvanostáticamente en un rango de potencial fijo de 2.5 V a 4.2 V a 25 ° C. La capacidad se calculó en base a la masa activa de los electrodos. La voltamperometría cíclica (CV) se realizó a diferentes velocidades de 0.05, 0.5, 0.1 y 1.0 mV · s⁻¹ de 2.5 V a 4.2 V. La capacidad de descarga de alta velocidad (HRD) se realizó para una descarga de velocidad de C/20 a 10 C. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se midió al 50% del estado de carga (SOC) aplicando un voltaje alterno de 5 mV en el rango de frecuencia de 10⁻² a 10⁵ Hz.

7.3 Caracterización estructural y microestructural

Los perfiles de análisis termogravimétrico (TGA) para LiFePO₄/C y LiFe_{0.99}Co_{0.01}PO₄/C se muestran en la **Fig. 7.1**. Se observó una fuerte pérdida de peso a T = 400-480 °C de ~ 7.6 y 5.7% para muestras de LiFePO₄/C y LiFe_{0.99}Co_{0.01}PO₄/C, respectivamente, de acuerdo con la descomposición térmica del recubrimiento carbonoso de las nanopartículas. Aunque la descomposición se obtiene a la misma temperatura, en el caso de muestras dopadas con cobalto, la cantidad de carbono fue menor que en el caso sin dopar, lo que sugiere que la capa de recubrimiento de carbono para LiFe_{0.99}Co_{0.01}PO₄/C es más delgada que en el caso sin dopar. Una posible explicación de la menor cantidad de carbono en el caso dopado con cobalto podría estar asociada al mayor efecto catalítico del cobalto en la calcinación del precursor de ácido cítrico.

Ya se ha estudiado que la presencia de metales de transición conduce a una mayor descomposición del precursor del ácido cítrico y menos residuos de carbono después de la calcinación [40, 41]. En el presente caso, las bajas cantidades de cobalto, además de la presencia de hierro, podrían tener un efecto catalítico adicional en la descomposición térmica del precursor cítrico, conduciendo así a menos residuos de carbono después de la calcinación. A T = 500-600 °C, se observó una pequeña ganancia de ~ 1.0-1.5% en peso para muestras de LiFePO₄/C y LiFe_{0.99}Co_{0.01}PO₄/C. Esto probablemente podría estar relacionado con la oxidación de LiFe(II)PO₄ en presencia de aire para formar Li₃Fe(III)₂(PO₄)₃ y Fe(III)₂O₃, como ya se observó en informes anteriores [42, 43] y también verificado por nuestro análisis de difracción de rayos X y espectroscopía Raman de los productos de calcinación correspondientes, como se explica en el anexo.

Sin embargo, es importante señalar que tanto el recubrimiento de carbono como los procesos oxidativos de la propia olivina pueden superponerse parcialmente en el rango T =

400-600 °C y la cantidad de carbono de ambas muestras determinada por las curvas TGA posiblemente no sea perfectamente precisa.

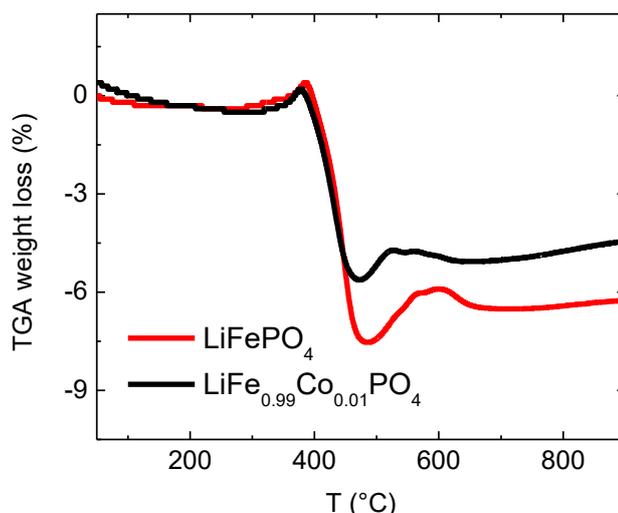


Figura 7.1: Curvas correspondientes al análisis termogravimétrico para las muestras LiFePO_4 y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$.

Los patrones de difracción de rayos X y los correspondientes refinamientos de Rietveld para LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ se muestran en la **Fig. 7.2**. Se evidenció la presencia de LiFePO_4 y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$ con estructura de olivina y cantidades de impurezas no detectables se observaron en ambos casos. Los refinamientos de Rietveld realizados para una estructura ortorrómbica de olivina típica con un grupo espacial *Pnma* [42, 43] arrojaron un buen ajuste. Los refinamientos de Rietveld solo detectaron una ligera compresión de la celda unitaria cuando se dopaba con bajas cantidades de cobalto (relación molar Co/Fe de ~ 0.01), como se muestra en la **Tabla 7.1**. Basado en los radios iónicos ligeramente más pequeños de Co^{2+} (0.75 \AA) con respecto al Fe^{2+} (0.78 \AA), la ligera compresión de la celda unitaria podría estar sugiriendo la incorporación de cobalto en la estructura de la olivina, como ya se ha observado [29].

Tabla 7.1: Parámetros estructurales obtenidos mediante refinamiento de Rietveld para LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$. Los errores se muestran entre paréntesis.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D _c (nm)
LiFePO_4/C	6.0061(2)	10.3263(4)	4.6920(2)	291.00(2)	75(2)
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$	6.0042(2)	10.3221(3)	4.6895(1)	290.64(2)	79(2)

Además, el dominio de tamaño medio de cristalita (D_c), estimado utilizando la ecuación de Scherrer y el refinamiento de Rietveld, arrojó un D_c similar ($\sim 75\text{-}79 \text{ nm}$ para ambos casos). Con base en nuestros resultados, podemos confirmar que el dopaje con cobalto solo conduce a la formación de menos residuos de carbono, pero no se evidenciaron cambios drásticos en la estructura intrínseca de las nanopartículas de olivina en comparación con

las muestras no dopadas. La **Tabla 7.2** contiene los parámetros estadísticos de los refinamientos de Rietveld.

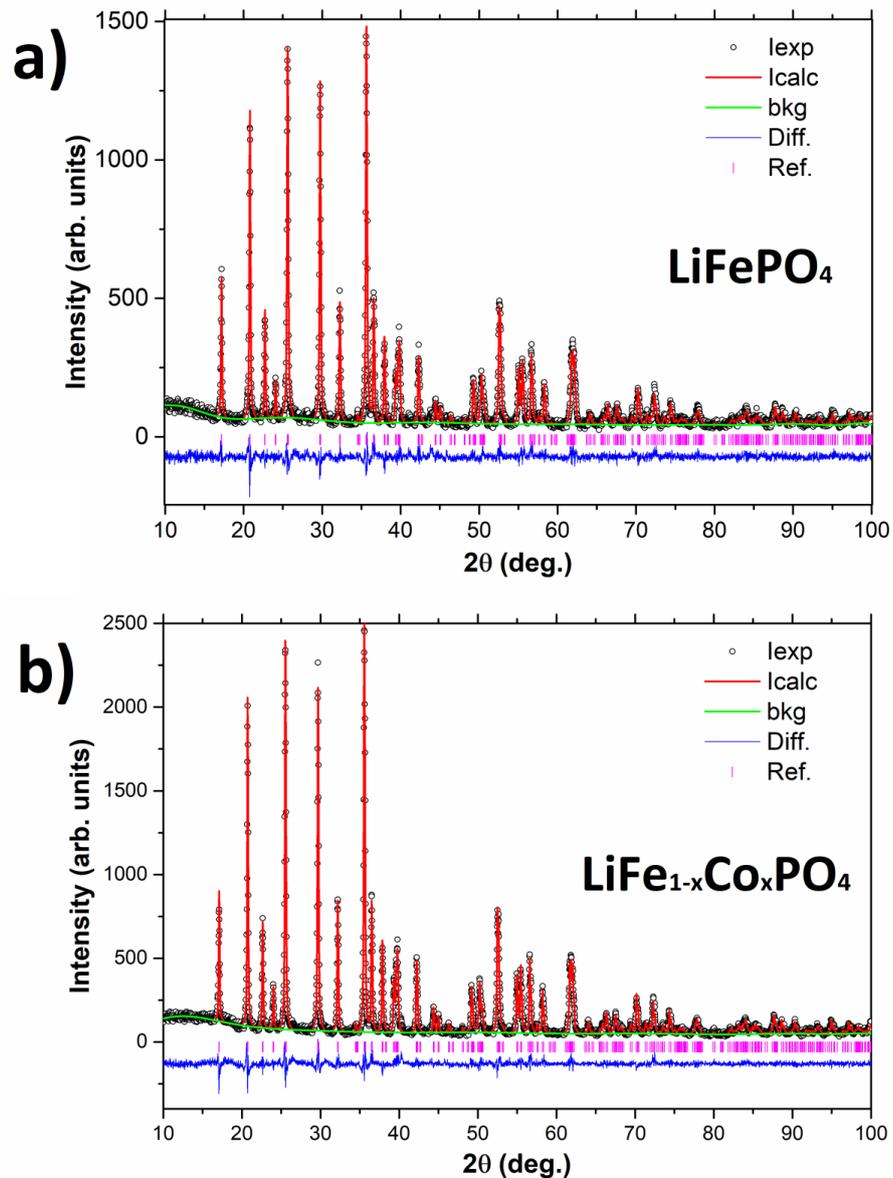


Figura 7.2: Refinamientos de Rietveld para los patrones de difracción de Rayos X de polvo para las muestras de (a) LiFePO_4 y (b) $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$.

Tabla 7.2: Parámetros estadísticos correspondientes al refinamiento de Rietveld para LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$.

Muestra	wR _P	R _P	χ^2	N _{obs}	R(F ²)
LiFePO_4/C	0.1199	0.0917	1.344	346	0.0923
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$	0.1144	0.0851	1.653	346	0.0625

Los patrones de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) recopilados en la geometría de transmisión y los ajustes utilizando el modelo de Beaucage para LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ se muestran en la **Fig. 7.3**. El modelo de Beaucage es una ecuación

unificada que consiste en una parte de Guinier en la región baja de valores de vector de dispersión (q) que básicamente describe el tamaño medio de nanopartículas y una parte de Porod en la región alta de q que describe la dimensionalidad de las muestras, como se describe en la ecuación general:

$$I(q) = Ge^{-\frac{(qR_G)^2}{3}} + B \left[\operatorname{erf} \left(\frac{qR_G}{\sqrt{6}} \right) \right]^{3P} q^{-P}$$

donde G es el pre-factor exponencial de Guinier, R_G es el radio de giro del dispersor, B es el pre-factor de dispersión de la ley de potencia y P es el exponente de Porod [44]. La parte Guinier de las curvas SAXS en la región de q bajo ($q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$) solo se observó parcialmente debido al tamaño medio de partícula (D_P) relativamente grande, cuya estimación fue $D_P \sim 70\text{-}75 \text{ nm}$ para la olivina dopada y no dopada [45].

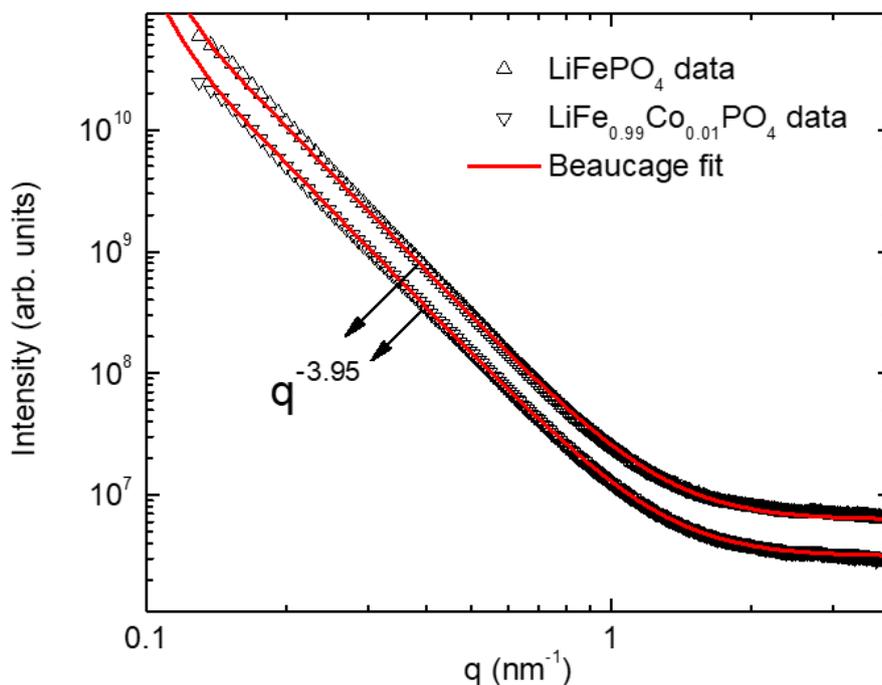


Figura 7.3: Patrones de dispersión de rayos X de ángulo pequeño y ajustes Beaucage para muestras de LiFePO_4 y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$. La ley de potencia $I(q) \sim q^{-3.95}$ observada en ambos casos no evidenció un apartamiento drástico de la ley de Porod. En la escala logarítmica que se muestra en el gráfico, la región de la ley de potencia aparece como una tendencia lineal cuya pendiente corresponde al exponente de Porod (P), en este caso $P = -3.95$.

Por otro lado, la ley de potencia observada en la región de q alto ($0.2 < q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$) no mostró desviaciones drásticas de la típica ley de Porod $I(q) \sim q^{-4}$. Es bien sabido que el patrón de dispersión SAXS de un sistema ideal de dos fases con un límite definido y una densidad de electrones constante pero diferente en cada fase sigue la ley de Porod [46]. Esto sugiere que, en ambos casos, las nanopartículas de olivina y la capa de revestimiento de carbono presentan bordes de densidad electrónica bien definidos y una rugosidad general suave de la interfaz local [46].

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) recogidas en el modo de formación de imágenes de electrones secundarios para LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ se muestran en la **Fig. 7.4-a** y **7.4-b**, respectivamente.

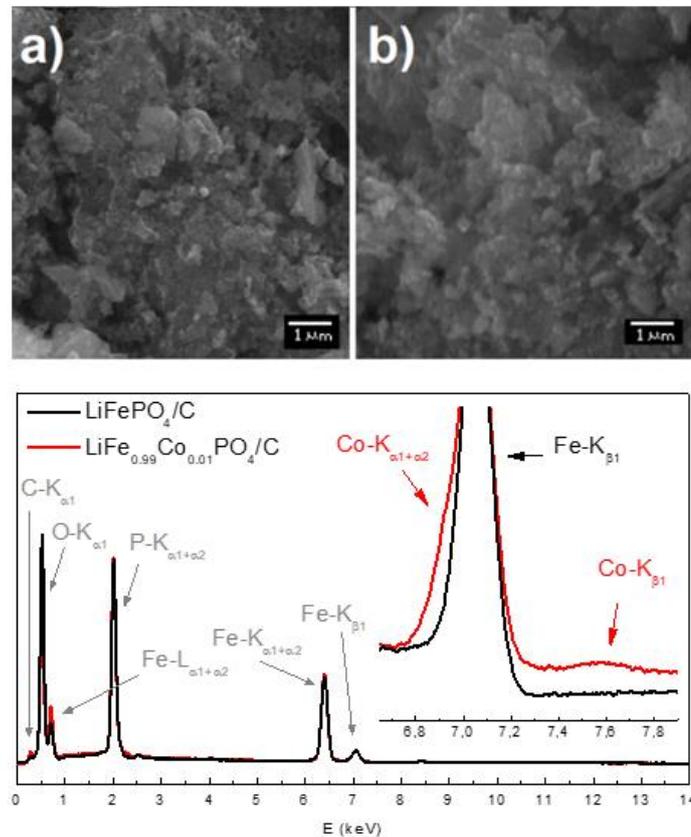


Figura 7.4: Imágenes SEM recogidas en el modo de formación de imágenes de electrones secundarios para las muestras (a) LiFePO_4/C y (b) $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$, junto con (c) su correspondiente análisis EDS recogido en el modo de electrones retrodispersados. El recuadro en el gráfico muestra la presencia de líneas de emisión de cobalto en los espectros EDS.

Las imágenes SEM recogidas con una magnificación de x30.000 en el modo de formación de imágenes de electrones secundarios se muestran en las **Figs. 7.4-a** y **7.4-b**, donde se puede observar que la microestructura local de las muestras de olivina dopadas con cobalto y sin dopar parecen ser muy similares. El análisis de espectroscopía de electrones dispersivos (EDS) obtenido de la colección de electrones retrodispersados mostró la presencia de líneas de emisión típicas de los elementos constitutivos de las muestras. En orden de aumento de energía, los picos de ~ 0.28 , 0.52 y 2.01 KeV se atribuyen a las líneas de emisión K-alfa de carbono, oxígeno y fósforo, respectivamente. Luego, los picos de ~ 0.70 , 6.40 y 7.06 KeV se atribuyen a las líneas de emisión de hierro L-alfa, K-alfa y K-beta, respectivamente. El recuadro en el gráfico muestra los picos ubicados en ~ 6.92 y 7.65 KeV, atribuidos a las líneas de emisión de cobalto K-alfa y K-beta, respectivamente, que son de baja intensidad debido a la dilución de cobalto, pero aún detectables para sondear su presencia en las muestras $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$.

Las imágenes de TEM recolectadas para LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ se muestran en las **Figs. 7.5-a** y **7.5-b**, respectivamente. El tamaño medio de las nanopartículas en ambos casos no varió drásticamente de una forma cuasi esférica con $D_p \sim 50\text{-}80\text{ nm}$, pero también se evidenció la presencia de una fracción de nanopartículas de menor tamaño. En base a nuestra estimación de tamaño de cristalita y partícula mediante el uso de técnicas XRD y SAXS, respectivamente, y corroborado con imágenes TEM, podemos suponer que, en promedio, nuestras nanopartículas son monocristalinas con $D_c \sim D_p \sim 70\text{-}80\text{ nm}$.

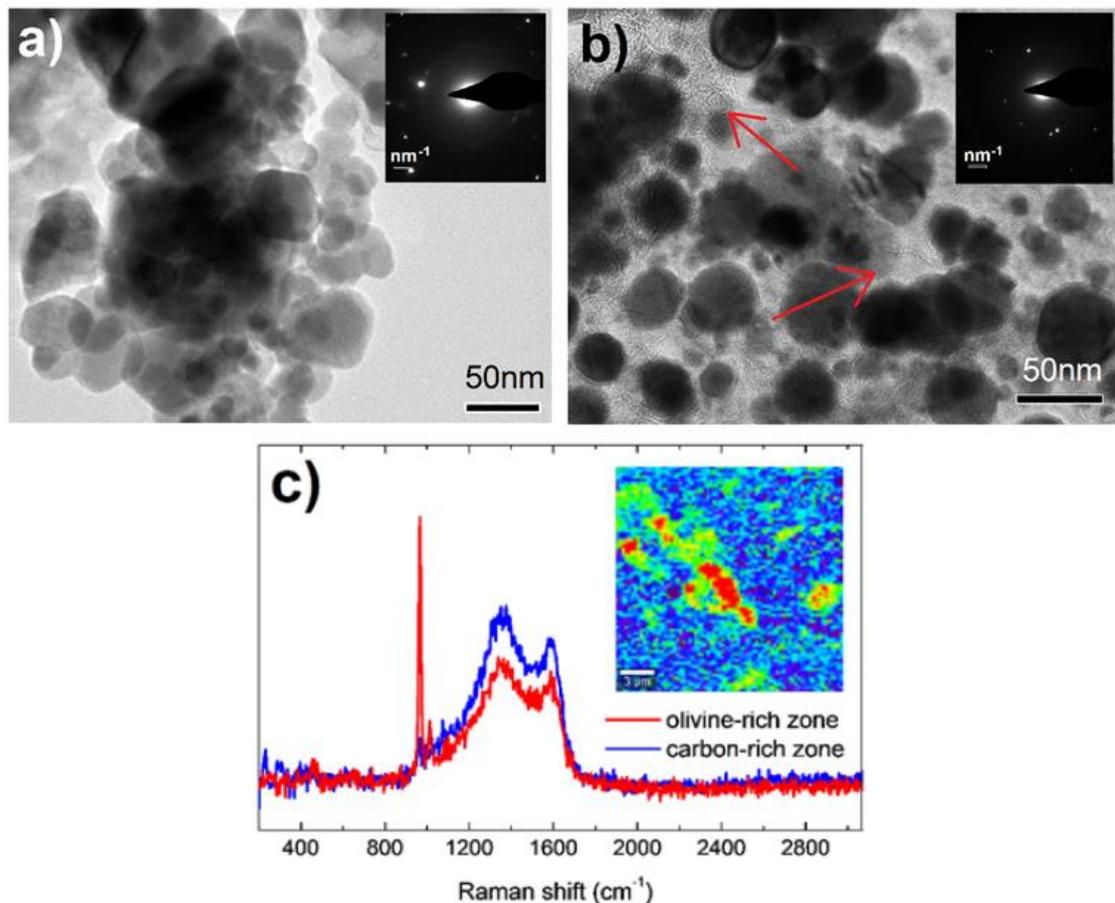


Figura 7.5: Imágenes TEM para muestras de (a) LiFePO_4/C y (b) $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$. El recuadro muestra un patrón de difracción de electrones de área seleccionada para cada caso. (c) Espectros e imagen Raman (recuadro) correspondientes a las zonas ricas en olivina y ricas en carbono en las muestras.

La presencia del recubrimiento de carbono se evidenció para muestras de olivina sin dopar y dopadas con cobalto, pero en el último caso, el recubrimiento de carbono mostró la presencia de cierta porosidad, como se muestra en la **Fig. 7.5-b**. La presencia de esta porosidad en el revestimiento de carbono de muestras de $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ podría estar relacionada con el menor contenido de carbono observado por nuestro análisis TGA. La formación de estos canales porosos en el recubrimiento de carbono podría originarse por la producción de especies gaseosas en la etapa de combustión y la presencia de ciertas cantidades de cobalto podría estar favoreciendo de alguna manera su formación, como se observó de manera similar para las nanopartículas de olivina dopadas con magnesio recubiertas de carbono [35]. La presencia de estos canales porosos podría ser prometedora

para mejorar la intercalación y desintercalación de iones de litio cuando se utilizan como material de cátodo para aplicaciones de baterías de iones de litio.

Los espectros Raman y la imagen para zonas ricas en olivina y ricas en carbono en muestras de $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ se muestran en la **Fig. 7.5-c**. El espectro Raman de la zona rica en carbono se compuso principalmente de dos picos anchos típicos a ~ 1360 y 1600 cm^{-1} , asociados a las bandas D y G del carbono amorfo, respectivamente [47]. La relación de la intensidad Raman de las bandas D y G (I_D/I_G) es ligeramente superior a la unidad, lo que sugiere la presencia de defectos en la estructura carbonosa, también de acuerdo con el caso similar de las nanopartículas de LiFePO_4/C dopadas con magnesio [35]. Los espectros Raman de la zona rica en olivina mostraron la presencia de señales de carbono amorfo con la adición de un pico agudo a $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ y un pico más pequeño a $\sim 1005\text{ cm}^{-1}$, asociado a los modos de estiramiento de fosfato de LiFePO_4 con estructura de olivina [48]. El pico agudo a $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ se atribuye al modo de estiramiento simétrico (ν_1) y el pico de intensidad más bajo a $\sim 1005\text{ cm}^{-1}$ pertenece a uno de los modos de estiramiento asimétrico (ν_3) del anión fosfato [48].

La imagen de Raman confocal mostrada en el recuadro de la **Fig. 7.5-c** se obtuvo filtrando por la intensidad del modo G (1600 cm^{-1}) para la zona rica en carbono (coloreada en azul) y el estiramiento simétrico de fosfato (950 cm^{-1}) para la zona rica en olivina (coloreada en rojo). Las otras zonas coloreadas son regiones intermedias donde ambos componentes se distribuyen más o menos homogéneamente en la muestra.

7.4 Estudio electroquímico de prototipos de celdas

Los perfiles de carga-descarga del material compuesto LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ medidos a tasas de carga y descarga C/10 se muestran en la **Fig. 7.6**. Todas las muestras tienen una meseta plana a 3.4 V en un rango de capacidad largo y la muestra dopada con cobalto representa un valor de descarga más alto que la pura. Los voltamperogramas cíclicos LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ medidos a una tasa de barrido de 0.05, 0.5 y $1.0\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ se muestran en la **Fig. 7.7**. Se muestra el quinto ciclo en todas las muestras y no hay cambios significativos en las curvas CV durante el ciclo indicando una buena ciclabilidad de todos los materiales. En todas las muestras, los picos catódicos y anódicos individuales están presentes e ilustran una reacción de intercambio de electrones, como se observa típicamente para los cátodos de LiFePO_4/C [49]. Todas las corrientes se calcularon por peso de material LiFePO_4 activo.

La **Fig. 7.8** muestra la pseudocapacidad frente a las curvas potenciales para estudiar el efecto del dopaje con Co en las curvas CV, pero es independiente de la tasa de exploración potencial. Se observa una gran reversibilidad con la incorporación de cobalto ya que la

diferencia entre los picos de potencial anódico y catódico disminuye desde 0.25 V hasta 0.15 V. Además, la nitidez del par de picos con muestras de dopaje con Co es más que evidente.

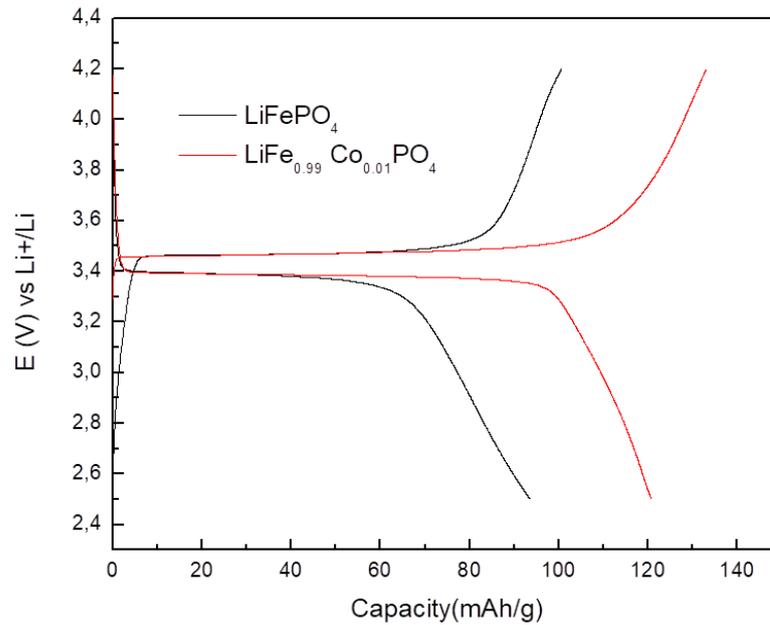


Figura 7.6: Perfiles de carga-descarga para muestra pura y dopada a C/10.

Para una reacción reversible en condiciones de difusión lineal, la ecuación de Randles-Sevcik se puede utilizar para describir la relación entre la corriente máxima y la raíz cuadrada de la velocidad de exploración, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

donde i_p es la corriente máxima, n es el número de electrones intercambiados, C es la concentración inicial ($0.0228 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), v es la tasa de escaneo en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, A es el área del electrodo en cm^2 , y D es la constante de difusión en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [50]. También se observó un comportamiento similar ($i_p \sim v^{1/2}$) que revela que el comportamiento de almacenamiento de energía está controlado por un paso de difusión semi-infinito para cátodos similares de LiFePO_4/C [49].

Tabla 7.3: Capacidad (C), Eficiencia Coulómbica (C.E.) y $D^{1/2}A$ (anódica y catódica). Parámetros relativos a la ecuación de Randles-Sevcik.

Sample	C (mAhg ⁻¹)	C.E. (%)	$D_{\text{and}}^{1/2}A$ (cm ³ s ^{-1/2})	$D_{\text{cat}}^{1/2}A$ (cm ³ s ^{-1/2})
LiFePO ₄	90	93	2.9×10^{-6}	2.6×10^{-6}
LiFe _{0.99} Co _{0.01} PO ₄	120	91	1.2×10^{-5}	9.6×10^{-6}

La **Tabla 7.3** resume los valores característicos de las muestras estudiadas. Los parámetros $AD^{1/2}$ anódico y catódico son mayores para las muestras dopadas con cobalto y, por tanto, para un área real similar se obtiene un valor más alto de D .

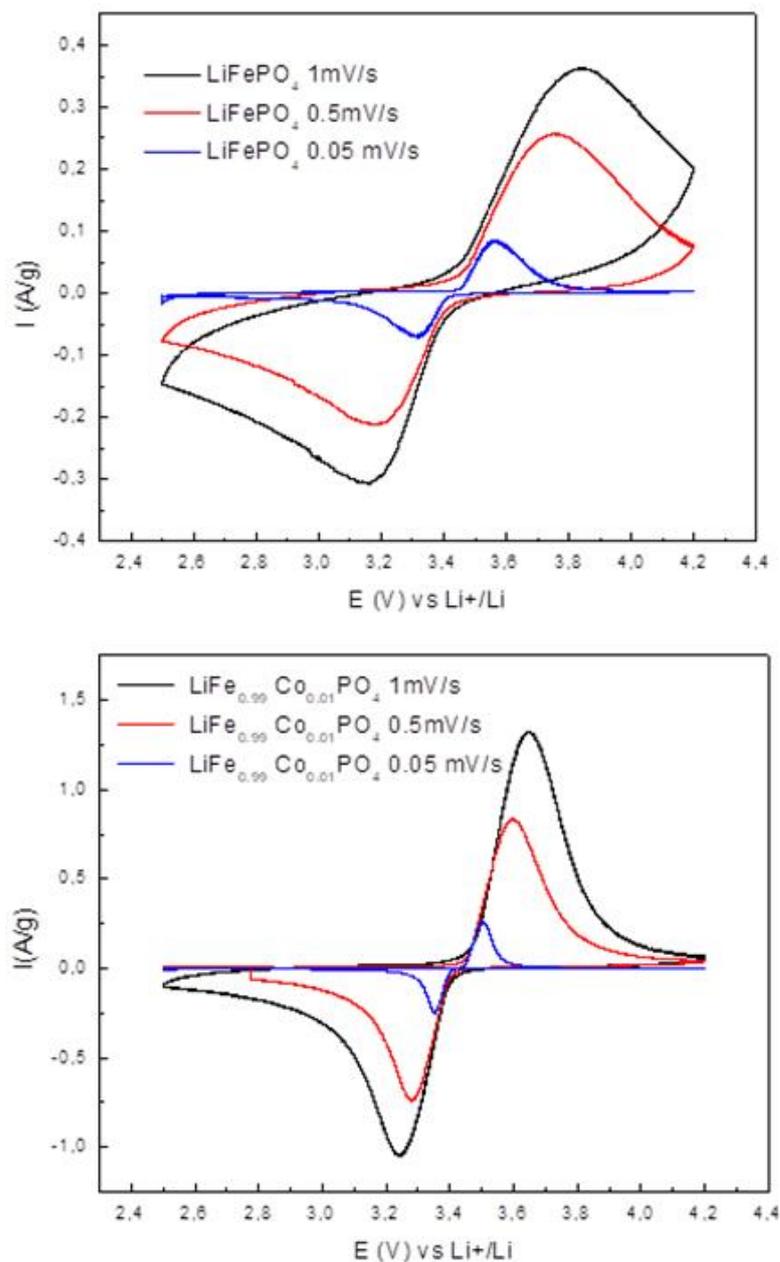


Figura 7.7: Perfiles de voltametría cíclica para muestras puras (**panel superior**) y dopadas (**panel inferior**) a 1.0, 0.5 y 0.05 mV/s.

La capacidad de descarga de los materiales compuestos LiFePO_4/C y $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ se muestra en la **Fig. 7.9-(sup.)**. La medición se realizó con una tasa de carga fija de C/10 y diferentes tasas de descarga desde C/20 a 10C. La muestra pura de LiFePO_4/C exhibe una caída significativa en la capacidad de descarga desde $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a C/10 hasta $2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a 10C. Mientras que LiFePO_4/C dopado con cobalto demuestra excelentes capacidades de descarga y con menor desvanecimiento de la capacidad que la muestra pura.

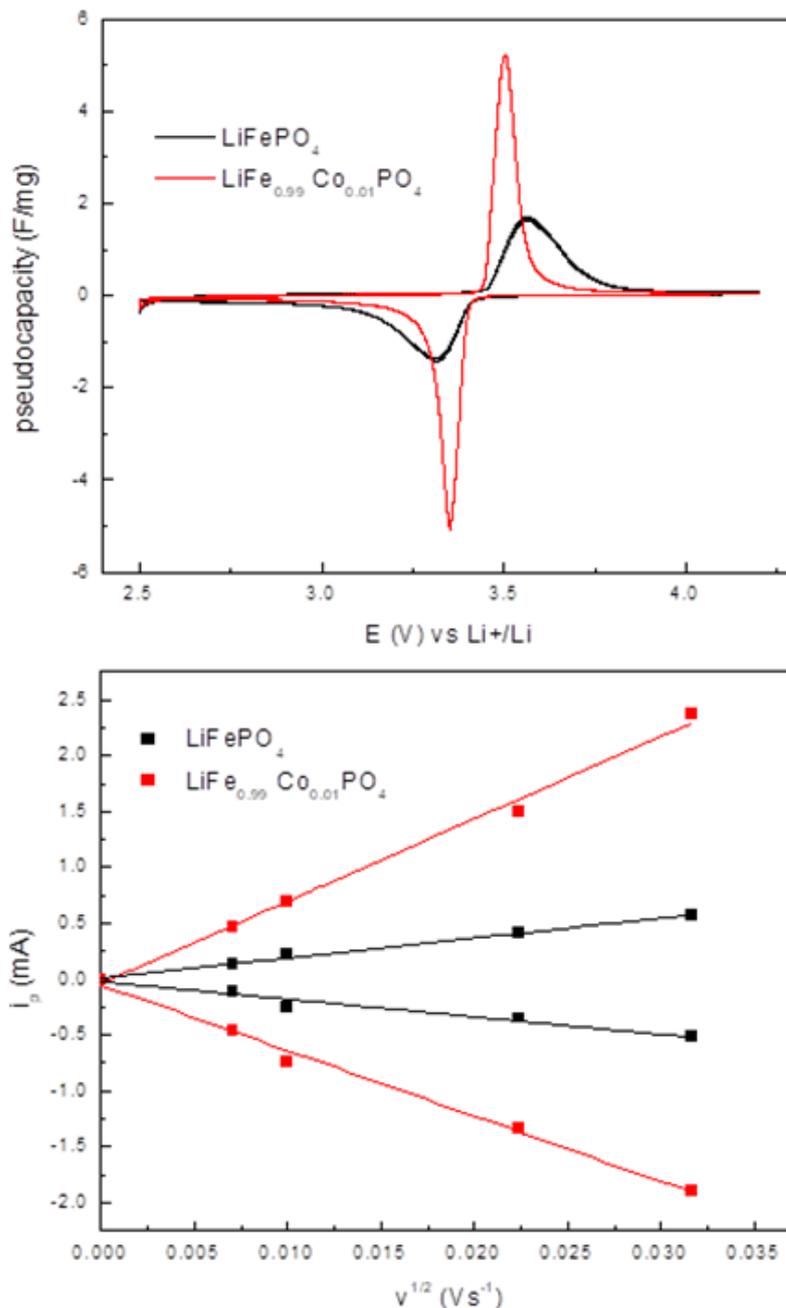


Figura 7.8: Curvas de pseudocapacidad frente a potencial (**panel superior**) y curvas de raíz cuadrada de corriente anódica y catódica frente a velocidad de barrido (**panel inferior**) para muestras puras y dopadas.

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica representadas como gráficos de Nyquist se presentan en la **Fig. 7.9-(inf.)**. Se obtuvieron las características típicas de las semi-celdas de iones de litio. Un semicírculo deprimido en la región de alta frecuencia proporciona información sobre la resistencia del electrolito, la capa aislante de una sola partícula y la resistencia a la transferencia de carga [49-51]. La línea recta en la región de baja frecuencia describe la difusión en estado sólido de iones de Li en el electrodo particulado. Según los resultados de impedancia, las muestras dopadas con cobalto mostraron la menor resistencia, lo que sugiere que hubo una mejora en la conductividad de la batería. La pequeña impedancia de la muestra dopada con cobalto se puede atribuir a la

conductividad electrónica más alta resultante de la incorporación de cobalto. La impedancia de difusión también es menor para la muestra de LiFePO_4/C dopada con cobalto, de acuerdo con los parámetros anteriores de $AD^{1/2}$ informados en la **Tabla 7.3**.

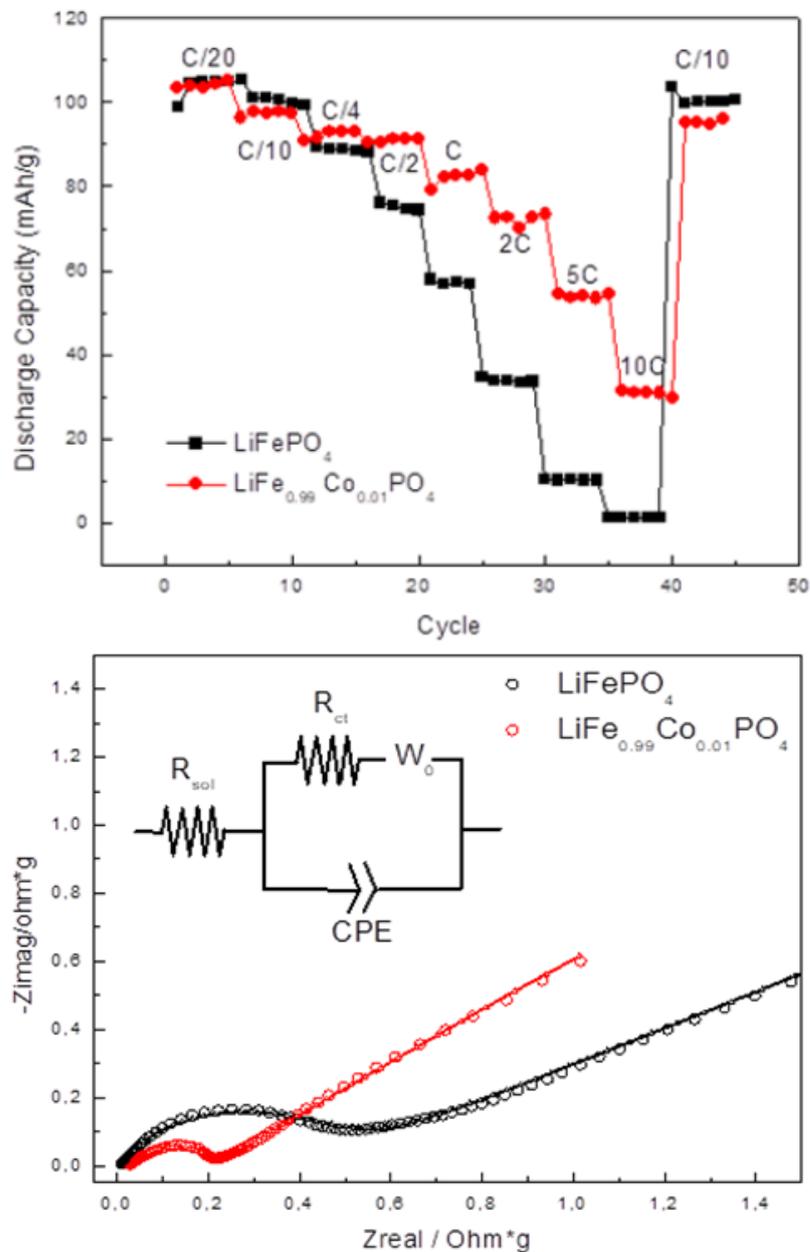


Figura 7.9: Curvas HRD (**panel superior**) y gráfico de Nyquist (**panel inferior**) para muestras puras y dopadas al 50% SOC. El modelo de circuito utilizado para ajustar los datos de espectroscopia de impedancia se muestra en el recuadro.

Basándonos en toda la discusión anterior sobre la estructura, microestructura y propiedades electroquímicas de las muestras estudiadas, podemos concluir que las bajas cantidades de dopaje de cobalto en nanopartículas de LiFePO_4 recubiertas de carbono, cuando se preparan mediante la ruta de combustión de ácido cítrico, modifica las características intrínsecas y extrínsecas de estos materiales, llevando a una mejora de su rendimiento como cátodos para baterías de ion-litio.

7.5 Conclusiones de este capítulo

Se logró exitosamente la preparación de nanopartículas de olivina LiFePO_4 recubiertas de carbono amorfo y dopadas con Co, mediante un método de combustión de gel precursor de citrato; cabe destacar que la presencia de productos secundarios (impurezas) fue minimizada respecto a otros métodos similares reportados. El dopaje con Cobalto no mostró una influencia drástica en la estructura y microestructura de la olivina, pero sí un papel significativo en las características del recubrimiento, como un menor contenido de carbono y la formación aparente de canales conductores de litio. En consecuencia, las muestras dopadas con cobalto mostraron mayor capacidad y constantes de difusión, probablemente asociadas a la mejora en la incorporación de iones de litio en los materiales del cátodo $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$.

Tal como se establece en el plan de trabajo, este informe sintetiza los resultados de las tareas propuestas con respecto a cátodos para baterías de ión-litio. Así como en la primera etapa se abordó principalmente lo referente a electrolitos, en el último tramo de la tesis se continuarán estudiando materiales con potencial utilización como ánodos.

7.6 Referencias

- [1] U. S. Energy Information Administration, "U.S.E.I. International Energy Outlook 2018." Disponible en: <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO2018.pdf>.
- [2] MarketResearch.com, R., MD. Lithium Ion Batteries Outlook And Alternative Energy Vehicles (Hevs, Phevs, Evs)- Technologies, Markets, Competitors And Opportunities: 2010-2020 Analysis And Forecasts. Disponible en: <http://www.marketresearch.com/David-Company-v3832/Lithium-Ion-Batteries-Outlook-Alternative-6842261/>
- [3] Ministerio de Energía y Minería (Uruguay), "Política Energética 2005-2030." Disponible en: <http://www.miem.gub.uy>.
- [4] Ostrovskii, D., and P. Jacobsson. "Concentrational changes in PAN-based polymer gel electrolyte under current flow: in situ micro-Raman investigation." *Journal of Power Sources*, vol. 97, 2001, pp. 667-670.
- [5] The Economist. "A battle for supremacy in the lithium triangle." *The Economist*, 15 June 2017. Disponible en: <http://www.economist.com/the-americas/2017/06/15/a-battle-for-supremacy-in-the-lithium-triangle>.
- [6] Whittingham, M.S., and F.R. Gamble Jr. "The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides." *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 5, 1975, pp. 363-371.
- [7] Whittingham, M.S. "The role of ternary phases in cathode reactions." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 123, no. 3, 1976, pp. 315-320.
- [8] Mizushima, K., et al. " Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density." *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, 1980, pp. 783-789.
- [9] Fong, R., U. Von Sacken, and J.R. Dahn. "Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 7, 1990, pp. 2009-2013.
- [10] Nagaura, T. "Lithium ion rechargeable battery." *Progress in Batteries & Solar Cells*, vol. 9, 1990, p. 209.
- [11] Tarascon, J.-M., and M. Armand. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries." *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group, World Scientific*, 2011, pp. 171-179.

- [12] Scrosati, B., and J. Garche. "Lithium batteries: Status, prospects and future." *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9, 2010, pp. 2419-2430.
- [13] Kumar, Y., S. Hashmi, and G. Pandey. "Ionic liquid mediated magnesium ion conduction in poly (ethylene oxide) based polymer electrolyte." *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 11, 2011, pp. 3864-3873.
- [14] Wang, J., et al. "Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery." *Nature Communications*, vol. 7, 2016, p. 12032.
- [15] Chilaka, N., and S. Ghosh. "Dielectric studies of poly (ethylene glycol)-polyurethane/poly (methylmethacrylate)/montmorillonite composite." *Electrochimica Acta*, vol. 134, 2014, pp. 232-241.
- [16] Sengwa, R., and S. Choudhary. "Dielectric properties and fluctuating relaxation processes of poly (methyl methacrylate) based polymeric nanocomposite electrolytes." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 6, 2014, pp. 765-774.
- [17] Ulaganathan, M., C.M. Mathew, and S. Rajendran. "Highly porous lithium-ion conducting solvent-free poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/poly (ethyl methacrylate) based polymer blend electrolytes for Li battery applications." *Electrochimica Acta*, vol. 93, 2013, pp. 230-235.
- [18] TianKhoon, L., et al. "One-pot synthesis nano-hybrid ZrO₂-TiO₂ fillers in 49% poly (methyl methacrylate) grafted natural rubber (MG49) based nano-composite polymer electrolyte for lithium ion battery application." *Solid State Ionics*, vol. 276, 2015, pp. 72-79.
- [19] Liang, B., et al. "Preparation and characterization of PEO-PMMA polymer composite electrolytes doped with nano-Al₂O₃." *Electrochimica Acta*, vol. 169, 2015, pp. 334-341.
- [20] Sengwa, R., P. Dhatarwal, and S. Choudhary. "Role of preparation methods on the structural and dielectric properties of plasticized polymer blend electrolytes: correlation between ionic conductivity and dielectric parameters." *Electrochimica Acta*, vol. 142, 2014, pp. 359-370.
- [21] Liu, W., et al. "Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers." *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, 2015, pp. 2740-2745.
- [22] Pignanelli, F., et al. "Experimental and Theoretical Study of Ionic Pair Dissociation in a Lithium Ion-Linear Polyethylenimine-Polyacrylonitrile Blend for Solid Polymer Electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 27, 2017, pp. 6759-6765.
- [23] Pignanelli, F., et al. "Enhancement of lithium-ion transport in poly (acrylonitrile) with hydrogen titanate nanotube fillers as solid polymer electrolytes for lithium-ion battery applications." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 3, 2018, pp. 1492-1499.
- [24] Pignanelli, F., et al. "Insights of cobalt doping on carbon-coated LiFePO₄ olivine nanoparticles prepared by citric acid combustion route as cathodes for lithium batteries." *Ionics*, vol. 25, no. 8, 2019, pp. 3593-3601.
- [25] Padhi, A.K., K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough. "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries." *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 4, 1997, pp. 1188-1194.
- [26] Yang, R., et al. "Characteristics of Li_{0.98}Cu_{0.01}FePO₄ prepared from improved co-precipitation." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 468, no. 1-2, 2009, pp. 365-369.
- [27] Ni, J., et al. "Hydrothermal preparation of LiFePO₄ nanocrystals mediated by organic acid." *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9, 2010, pp. 2877-2882.
- [28] Chen, Y.-C., et al. "Electrochemical and structural studies of LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}PO₄ as a cathode material for lithium ion batteries." *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 19, 2010, pp. 6867-6872.
- [29] Zhao, R.-r., et al. "Synthesis and properties of Co-doped LiFePO₄ as cathode material via a hydrothermal route for lithium-ion batteries." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 513, 2012, pp. 282-288.
- [30] Gao, H., et al. "High rate capability of Co-doped LiFePO₄/C." *Electrochimica Acta*, vol. 97, 2013, pp. 143-149.
- [31] Song, J., et al. "The effect of doping Co on the electrochemical properties of LiFePO₄/C nanoplates synthesized by solvothermal route." *Solid State Ionics*, vol. 253, 2013, pp. 39-46.

- [32] Novikova, S., et al. "LiFe_{1-x}MII_xPO₄/C (MII= Co, Ni, Mg) as cathode materials for lithium-ion batteries." *Electrochimica Acta*, vol. 122, 2014, pp. 180-186.
- [33] Kiani, G., et al. "A novel co-doped LiFePO₄/C cathode material, modified for enhanced high power density battery applications." *Microelectronic Engineering*, vol. 136, 2015, pp. 77-80.
- [34] Gao, L., et al. "Enhanced electrochemical properties of LiFePO₄ cathode materials by Co and Zr multi-doping." *Solid State Ionics*, vol. 305, 2017, pp. 52-56.
- [35] Wang, B., et al. "Mesoporous carbon-coated LiFePO₄ nanocrystals co-modified with graphene and Mg²⁺ doping as superior cathode materials for lithium ion batteries." *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, 2014, pp. 986-995.
- [36] Xue, L., et al. "Improved rate performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode for lithium ion battery by carbon coating." *Ionics*, vol. 21, no. 5, 2015, pp. 1269-1275.
- [37] Noerochim, L., A.O. Yurwendra, and D. Susanti. "Effect of carbon coating on the electrochemical performance of LiFePO₄/C as cathode materials for aqueous electrolyte lithium-ion battery." *Ionics*, vol. 22, no. 3, 2016, pp. 341-346.
- [38] Larson, A., and R. Von Dreele. "Gsas: General structure analysis system report LAUR 86-748." Los Alamos National Laboratory, 1986.
- [39] Toby, B.H. "CMPR—a powder diffraction toolkit." *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, no. 6, 2005, pp. 1040-1041.
- [40] Krupicka, E., A. Reller, and A. Weidenkaff. "Morphology of nanoscaled LaMO₃-particles (M= Mn, Fe, Co, Ni) derived by citrate precursors in aqueous and alcoholic solvents." *Crystal Engineering*, vol. 5, no. 3-4, 2002, pp. 195-202.
- [41] Romero, M., et al. "Effect of lanthanide on the microstructure and structure of LnMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ nanoparticles with Ln= La, Pr, Nd, Sm and Gd prepared by the polymer precursor method." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 221, 2015, pp. 325-333.
- [42] Ni, J., and Y. Wang. "Temperature-driven structural evolution of carbon modified LiFePO₄ in air." *RSC Advances*, vol. 5, no. 39, 2015, pp. 30537-30541.
- [43] Cabán-Huertas, Z., et al. "Aqueous synthesis of LiFePO₄ with Fractal Granularity." *Scientific Reports*, vol. 6, 2016, p. 27024.
- [44] Beaucage, G. "Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering." *Journal of Applied Crystallography*, vol. 28, no. 6, 1995, pp. 717-728.
- [45] Fournet, G., and A. Guinier. "Small angle scattering of X-rays." *Translated by CB Walker and KL Yudowitch*, John Wiley & Sons, 1955, pp. 7-78.
- [46] Kim, M.-H. "Modified Porod's law estimate of the transition-layer thickness between two phases: test of triangular smoothing function." *Journal of Applied Crystallography*, vol. 37, no. 4, 2004, pp. 643-651.
- [47] Ferrari, A.C. "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects." *Solid State Communications*, vol. 143, no. 1-2, 2007, pp. 47-57.
- [48] Markevich, E., et al. "Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO₄ and LiFePO₄ olivines." *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 15, 2011, pp. 6433-6439.
- [49] Wang, B., et al. "LiFePO₄ quantum-dots composite synthesized by a general microreactor strategy for ultra-high-rate lithium ion batteries." *Nano Energy*, vol. 42, 2017, pp. 363-372.
- [50] Denis, Y., et al. "Study of LiFePO₄ by cyclic voltammetry." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 4, 2007, pp. A253-A257.
- [51] Fu, K., et al. "All-Component Transient Lithium-Ion Batteries." *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 10, 2016, p. 1502496.

Capítulo 8: Estudio sistemático mediante DFT de la estabilidad y estructura electrónica de sistemas 2D de ZnO, como potenciales ánodos para baterías de ion-litio

8.1 Introducción

El metal de litio (Li) se ha considerado como un ánodo ideal para sistemas de almacenamiento de energía debido a su capacidad específica teórica extremadamente alta ($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), su bajo potencial de reducción ($-3,04 \text{ V}$ frente al electrodo de hidrógeno estándar) y su pequeña densidad gravimétrica ($0.534 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) [1]. Sin embargo, tanto el crecimiento incontrolado de las dendritas de Li como la expansión infinita del volumen son dos cuestiones sin resolver, que obstaculizan la utilización práctica de los ánodos metálicos de Li [2-4]. Aunque se han desarrollado varios métodos para inhibir el crecimiento de dendritas de Li mediante el uso de electrolitos sólidos y capas de interfase de electrolito sólido (SEI), la expansión-contracción del litio "sin huésped" durante los procesos de decapado y revestimiento provoca una reconstrucción continua del SEI, lo que resulta en una eficiencia coulombica reducida [5-8, 9-11].

Otra estrategia que involucra colectores de corriente, como electrodos metálicos o carbonosos recubiertos con nanoestructuras de óxido metálico como ZnO, se ha estudiado ampliamente como materiales anódicos para disipar eficazmente la densidad de corriente local y lograr una deposición uniforme de Li durante el ciclo [12-19]. En este escenario, se han preparado y estudiado varias nanoestructuras de ZnO, como nanoláminas [12-15], nanotubos [16, 17] y puntos cuánticos [18, 19] con estructura de wurtzita, como materiales de ánodos para baterías de ion-litio. La reducción del tamaño y el incremento de la interfaz han sido factores clave para enfrentar la mala conductividad inherente del ZnO y la pulverización durante los ciclos de carga/descarga [12-19].

Recientemente, se ha informado sobre la preparación de estructuras ultrafinas de ZnO, como el ZnO 'graphene-like', soportadas sobre diferentes superficies metálicas y carbonosas. Hasta ahora, la ruta sintética más común hacia el ZnO 'graphene-like' se basa en la deposición química de vapor [20-31], pero también se han ensayado metodologías sol-gel [32] que se llevan a cabo directamente sobre superficies metálicas o grafeno, lo que garantiza una excelente adhesión entre ambos materiales. Sin embargo, para abordar la viabilidad de esta familia de materiales funcionando como ánodo en baterías de ion-litio, es posible recurrir a diversos enfoques teóricos y computacionales que simulan los efectos de litiación/deslitiación en estructuras y nanoestructuras de ZnO reportados en la literatura.

La gran mayoría de los informes que abordan el transporte de litio en estas estructuras de óxido metálico tratan de simulaciones computacionales usando la teoría del funcional de la

densidad (DFT), donde usualmente se utiliza el método 'nudged elastic band' (NEB) [33-35], pero otros estudios utilizan dinámicas moleculares *ab initio* (AIMD) [36]. Uno de los primeros informes sobre el transporte de litio a través de ZnO en bulk con estructura de wurtzita, utilizando el método NEB, fue realizado por Carvalho *et al.*, evidenciándose que el principal vehículo de difusión es la migración del litio a través de sitios intersticiales con una energía de activación en el rango 0.66-0.82 eV, tanto en el plano axial como en el plano basal [33]. Posteriormente, simulaciones computacionales DFT en superficies de ZnO con estructura de wurtzita [37, 38] y el estudio de la litiación en estas superficies, han arrojado algo de luz sobre los mecanismos de transferencia de carga en estos materiales [14,15,39]. Sin embargo, aunque existen varios estudios de simulaciones computacionales DFT sobre la estructura y propiedades electrónicas de sistemas ultrafinos que exhiben una estructura de ZnO 'graphene-like' [20, 21, 25-27, 29-32], solo unos pocos informes han estudiado los efectos de sustitución y adsorción de litio [40,41].

Según informes posteriores, está bien establecido que se pueden encontrar estructuras de ZnO similares al grafeno para los sistemas monocapa y bicapa, mientras que los sistemas tricapa y de orden superior son termodinámicamente más estables evolucionando a una estructura tipo wurtzita [20-32]. Además, la posición más estable para la adsorción de litio se obtiene mediante la coordinación de tres átomos de oxígeno centrados sobre el anillo (ZnO)₃ de una superficie de ZnO 'graphene-like' [41], mientras que en la superficie de Wurtzita la misma se da mediante la coordinación de dos átomos de oxígeno, residiendo estos en canales superficiales de la capa superior [14,15,39]. Sin embargo, hasta donde sabemos, no existen reportes en la literatura que tratan directamente con el transporte y la transferencia de iones de litio en superficies de ZnO ultrafinas similares al grafeno y tipo wurtzita, con un enfoque particular en sus propiedades como materiales anódicos para baterías de ion-litio.

En este capítulo, se presenta un estudio mediante DFT sobre la litiación de nanoestructuras bidimensionales ultrafinas de ZnO, particularmente estructuras 'graphene-like' (monocapa y bicapa) y tipo wurtzita (tricapa). Se hará hincapié en la estabilidad termodinámica, en las propiedades de transporte iónico a través de las diferentes superficies, así como la transferencia de carga y la estructura electrónica para todos los sistemas.

8.2 Metodología

Se definieron tres superceldas ortorrómbicas con un tamaño aproximado de 10x13x11 Å como se muestra en la **Fig. 8.1**. Para los sistemas 'graphene-like' monocapa (ML) y bicapa (BL), la superficie se definió en el plano (100), mientras que la configuración del tipo wurtzita (Wz) se basó en un modelo bulk tomado de la base de datos 'The Materials Project'

[42, 43] y aplicando transformaciones cristalográficas ortogonales, se probaron las dos superficies que suelen ser las más estables según la literatura [44-47].

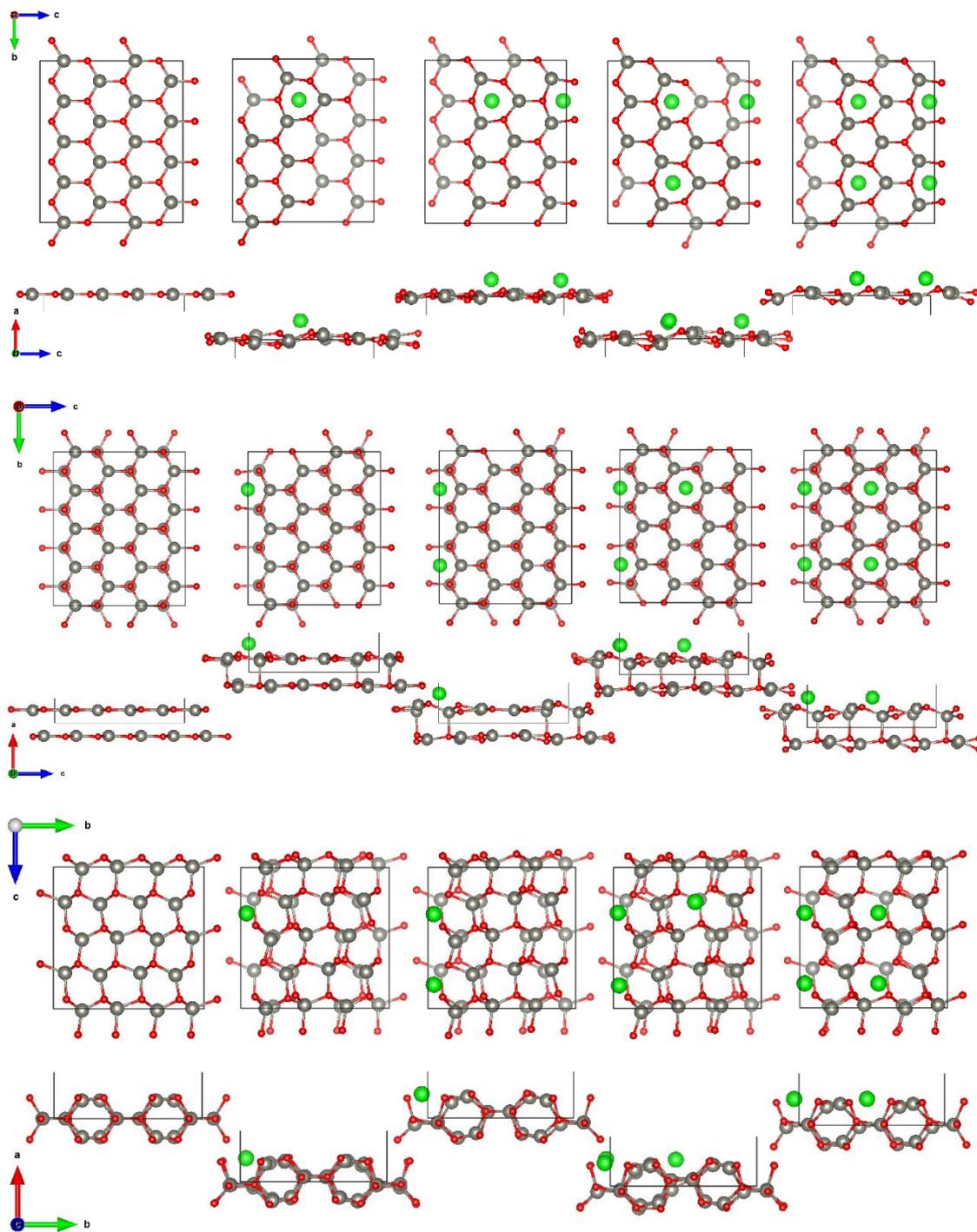


Figura 8.1: Estructuras optimizadas para ML, BL y Wz ($11\bar{2}0$), para distintos niveles de litación.

La superficie elegida para Wz fue $(11\bar{2}0)$, debido a que tiene una energía ligeramente menor que $(10\bar{1}0)$ cuando se calcula aplicando el funcional híbrido HSE06 a la estructura optimizada final, el primer resultado fue $-2.35 \frac{eV}{\text{\AA}^2}$ mientras que el segundo $-2.13 \frac{eV}{\text{\AA}^2}$. La celda unitaria a partir de la cual se generaron los modelos de superficie de wurtzita descritos, así como las direcciones cristalográficas perpendiculares a ellos, se representan

en la **Fig. 8.2**. Se agregaron progresivamente a cada sistema hasta cuatro átomos de litio adsorbidos en la superficie para modelar el proceso de litiación superficial para un ánodo reducido.

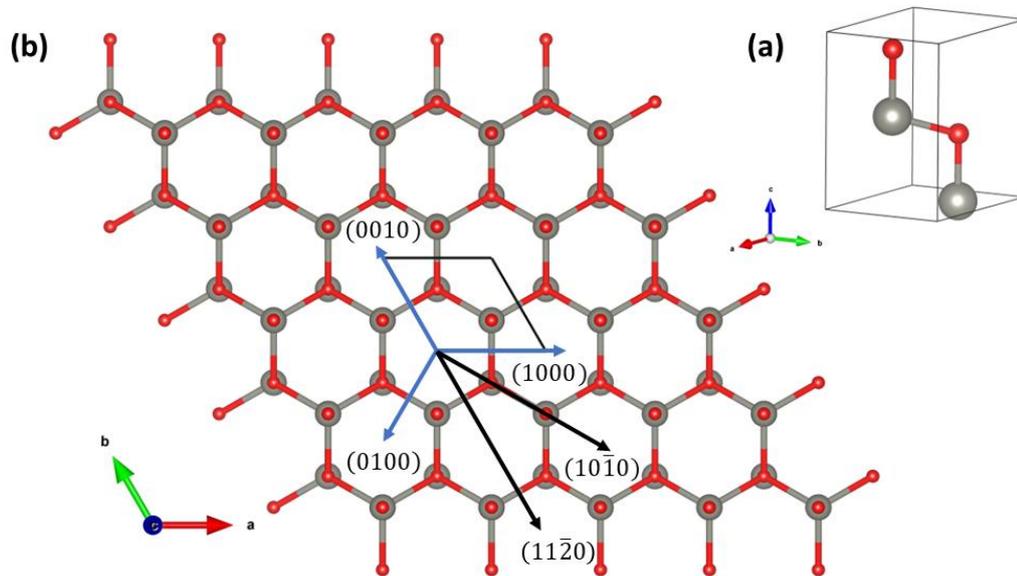


Figura 8.2: (a) Esquema de la celda unitaria de ZnO en fase wurtzita a partir de la cual se generaron los modelos de superficie. (b) Representación ampliada del plano hexagonal con los ejes correspondientes (azul), se indican las direcciones perpendiculares a las dos superficies definidas en primera instancia (negro).

Se utilizó teoría del funcional de densidad (DFT) [48,49] como está implementada en el código VASP [50-53]. Los pseudopotenciales se aplicaron con una base de onda plana establecida con un método 'projector augmented wave' (PAW) [54], utilizando una aproximación de gradiente generalizada (GGA) como la función de correlación de intercambio (PBE) de Perdew-Burke -Ernzerhof [55]. Los pseudopotenciales utilizados corresponden a las siguientes configuraciones electrónicas de valencia: $3d^{10} 4s^2$ para el zinc, $2s^2 2p^4$ para el oxígeno y $1s^2 2s^1$ para los átomos de Li. La malla de puntos k se tomó como equivalente a $1 \times 2 \times 2$ para toda la zona de Brillouin (espacio vacío a lo largo del eje a), y se utilizó una energía de corte de 400 eV para expandir los orbitales de Kohn-Sham en conjuntos de bases de ondas planas.

Las estructuras se optimizaron hasta que las fuerzas sobre todos los átomos fueron inferiores a un valor de tolerancia de $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$, manteniendo rígida la celda unitaria durante cada ejecución y optimizando, mediante una rutina implementada en un script bash, los parámetros de la celda en el plano de cada superficie (como se define, a y b). Se aplicaron correcciones dipolares a lo largo de la dirección normal a la superficie durante la optimización de la geometría. Para obtener una descripción precisa de la estructura electrónica, los diagramas de Densidad de Estados (DOS) y la estimación de la función de trabajo se obtuvieron mediante un cálculo 'single point' (sin optimización geométrica), realizado sobre la geometría final optimizada, utilizando el funcional híbrido HSE06 [56]. El

análisis de la población atómica se realizó siguiendo el método DDEC6 [57-59], tal como se implementa en el código Chargemol. Para estudiar la movilidad de los iones de litio en superficie, los tres sistemas se optimizaron en celdas de la mitad del tamaño original con un átomo de litio ubicado en entornos de alta coordinación con el oxígeno, para obtener las imágenes iniciales y finales de cada trayectoria. El método utilizado para calcular las barreras de activación fue 'Climbing Image - Nudged Elastic Band' (CI-NEB), implementado con una mejor definición de tangente por Henkelman *et al.* [60, 61], el mismo requiere una compilación particular del código VASP con el paquete de herramientas VTST.

8.3 Resultados y discusión

8.3.1 Análisis de población atómica

Para evaluar el estado de oxidación de cada átomo se aplicó el enfoque 'Density Derived Electrostatic and Chemical' (DDEC), cuya representación gráfica se encuentra en la **Fig. 8.3** y las cargas netas (Q) por cada átomo se muestran en la **Tabla 8.1**. En el caso del sistema ML, la adsorción de litio (Li) se establece a través de la coordinación de tres átomos de oxígeno centrados sobre el anillo $(\text{ZnO})_3$ de una superficie de ZnO 'graphene-like', como ya se observó [41]. El número de oxidación promedio de los átomos de zinc (Zn) disminuyó a medida que aumentó el grado de litiación. Para el régimen de baja litiación ($N_{\text{Li}} \leq 2$), la mayor reducción de Zn se localiza en los tres átomos de Zn que componen el anillo $(\text{ZnO})_3$ coordinado al Li, sin embargo, para el régimen de alta litiación ($N_{\text{Li}} \geq 3$), la reducción es mayor para aquellos dos átomos de Zn que están ligeramente distorsionados hacia el interior de la superficie, como se muestra en el panel superior de la **Fig. 8.3**.

Para estudiar los dos sistemas restantes es necesario discriminar por capas ya que es interesante entender qué tan profunda se observa la reducción de los iones Zn, permitiendo una transferencia de carga más eficiente hacia un sustrato en el ánodo de una batería de ion-litio. En el caso del sistema BL, para el régimen de baja litiación ($N_{\text{Li}} \leq 2$) los átomos de Zn están ligeramente más reducidos en la capa superior (capa 1) en comparación con la capa inferior (capa 2) mientras que para el régimen de alta litiación ($N_{\text{Li}} \geq 3$) los átomos de Zn están más reducidos en la capa 2 en comparación con la capa 1. También es interesante observar que el número de oxidación del oxígeno (O) se vuelve menos negativo en la capa 2 a medida que aumenta el grado de litiación, como se muestra en la **Fig. 8.3** y la **Tabla 8.1**.

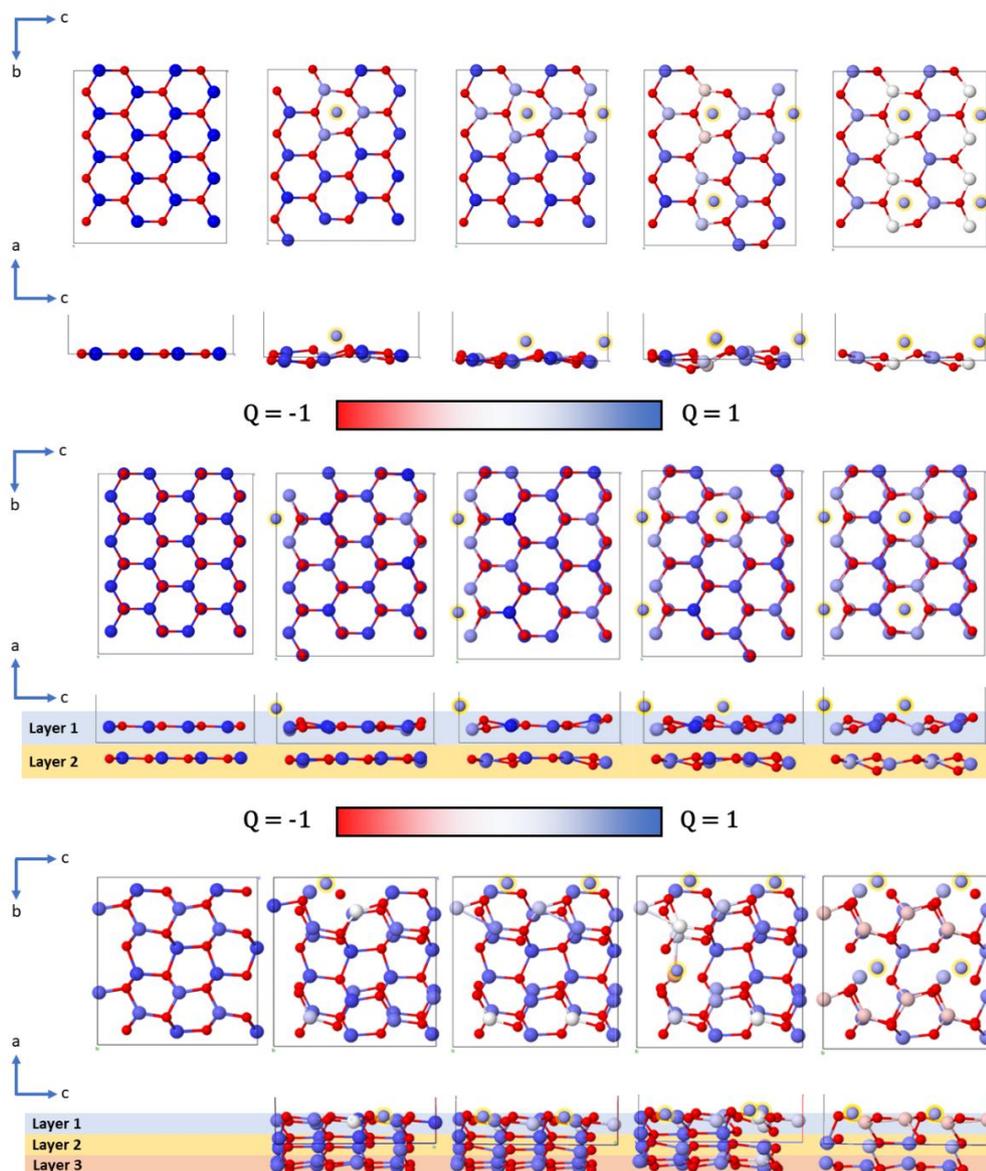


Figura 8.3: Proceso de transferencia de carga para ML, BL y Wz estructuras $(11\bar{2}0)$ superficiales en diferentes etapas de litación.

Ambos efectos descritos pueden deberse a una menor superposición orbital dentro de los átomos interlaminares de Zn y O, principalmente debido a distorsiones geométricas inducidas por los iones de litio adsorbidos en la superficie. Esto se puede confirmar mediante la inspección de la función de distribución radial $g(r)$ para pares de átomos de Zn-O (en la Fig. 8.4), donde el pico correspondiente a la distancia interlaminar en $\sim 2.4 \text{ \AA}$ pierde intensidad y se vuelve más difuso a medida que aumenta el grado de litación. Además, surgen nuevos pequeños picos en la región $3.0\text{-}3.6 \text{ \AA}$ correspondientes a las distancias interlaminares Zn-O producto de las distorsiones durante la adsorción superficial del litio.

Tabla 8.1 – Cargas netas promedio de DDEC (Q) por átomo en estructuras con diferentes niveles de litación ($N_{Li} = 1,2,3,4$) para ML, BL y Wz (11-20).

		ML ($N_{Li} = 0$)	ML ($N_{Li} = 1$)	ML ($N_{Li} = 2$)	ML ($N_{Li} = 3$)	ML ($N_{Li} = 4$)
Capa 1	Zn	+0.968	+0.918	+0.879	+0.832	+0.792
	O	-0.968	-0.971	-0.982	-0.987	-0.996
	Li	-	+0.838	+0.824	+0.822	+0.815
		BL ($N_{Li} = 0$)	BL ($N_{Li} = 1$)	BL ($N_{Li} = 2$)	BL ($N_{Li} = 3$)	BL ($N_{Li} = 4$)
Capa 1	Zn	+0.940	+0.913	+0.888	+0.871	+0.860
	O	-0.940	-0.952	-0.967	-0.986	-1.004
Capa 2	Zn	+0.940	+0.920	+0.901	+0.876	+0.843
	O	-0.940	-0.933	-0.926	-0.917	-0.906
	Li	-	+0.844	+0.833	+0.832	+0.829
		Wz ($N_{Li} = 0$)	Wz ($N_{Li} = 1$)	Wz ($N_{Li} = 2$)	Wz ($N_{Li} = 3$)	Wz ($N_{Li} = 4$)
Capa 1	Zn	+0.887	+0.852	+0.814	+0.796	+0.715
	O	-0.894	-0.923	-0.957	-0.971	-0.978
Capa 2	Zn	+0.914	+0.893	+0.879	+0.849	+0.824
	O	-0.900	-0.906	-0.909	-0.923	-0.933
Capa 3	Zn	+0.887	+0.877	+0.867	+0.856	+0.853
	O	-0.894	-0.897	-0.902	-0.903	-0.905
	Li	-	+0.837	+0.827	+0.819	+0.810

En el caso del sistema de superficie de wurtzita (11 $\bar{2}$ 0), se puede observar que la reducción de Zn es mucho más localizada que en sistemas similares al grafeno (tanto ML como BL). En las tres capas de la superficie de wurtzita se puede observar una reducción progresiva de los átomos de Zn a medida que aumenta el nivel de litación. Sin embargo, los átomos de Zn exhibieron un número de oxidación promedio más alto a medida que descendíamos de la capa expuesta a los iones de litio. De hecho, la capa superior (capa 1) mostró una alta reducción de átomos de Zn, pero la capa inferior (capa 3) mostró solo una reducción marginal, lo que demuestra que la transferencia de carga no es tan eficiente a medida que descendemos de la capa expuesta a iones de litio. Se puede corroborar una tendencia similar en el caso de los átomos de oxígeno. En todos los casos, se pudo observar un número de oxidación alto para los iones de litio (promedio superior a 0.8), pero este número disminuye ligeramente al aumentar la litación.

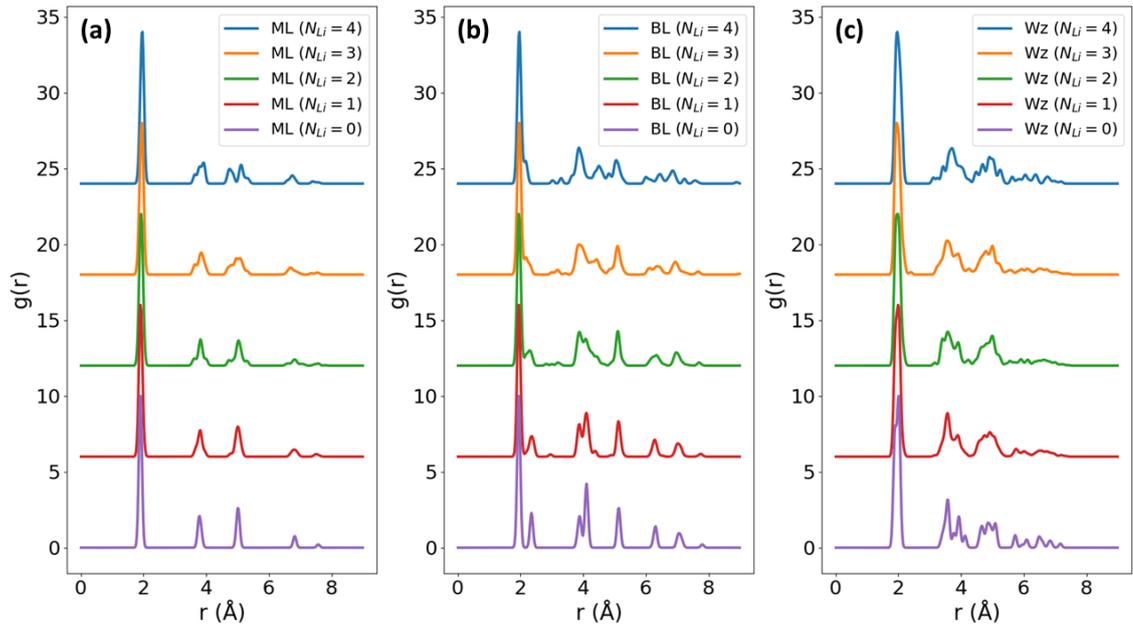


Figura 8.4: Función de distribución radial $g(r)$ para pares de átomos de Zn-O, para (a) ML, (b) BL y (c) Wz ($11\bar{2}0$) con diferentes niveles de litiación.

8.3.2 Voltajes de equilibrio de litiación

Es particularmente interesante comparar el rendimiento teórico entre los tres sistemas propuestos, que podrían funcionar como posibles estructuras locales en un ánodo de baterías de ion-litio. Por lo tanto, para cada estructura, el voltaje de equilibrio de litiación (V_{eq}) por contenido de litio en la celda (N_{Li}) se puede calcular a partir de la energía libre, de forma análoga a como lo hicieron Juan *et al.* [34, 35]:

$$V_{eq} = \frac{\Delta G}{F N_{Li}}$$

Donde F es la constante de Faraday, ΔG es la variación de la energía libre de Gibbs entre el estado cargado (deslitiado) y el estado descargado (litiado) para una batería teórica con un ánodo de Li/Li^+ y el sistema actual como cátodo. Este cálculo se puede realizar por aproximación considerando despreciable la contribución entrópica a temperatura ambiente, obteniendo así:

$$V_{eq} = \frac{E_{S,N} - E_{S,0} - N_{Li} E_{Li}}{F N_{Li}}$$

Donde $E_{S,N}$ es la energía total para algunos de los sistemas estudiados (ML, BL o Wz, con $N_{Li} = 1, 2, 3, 4$), $E_{S,0}$ es la energía total de los mismos sistemas pero sin litiación ($N_{Li} = 0$) y E_{Li} es la energía total por átomo calculada para el litio elemental en masa.

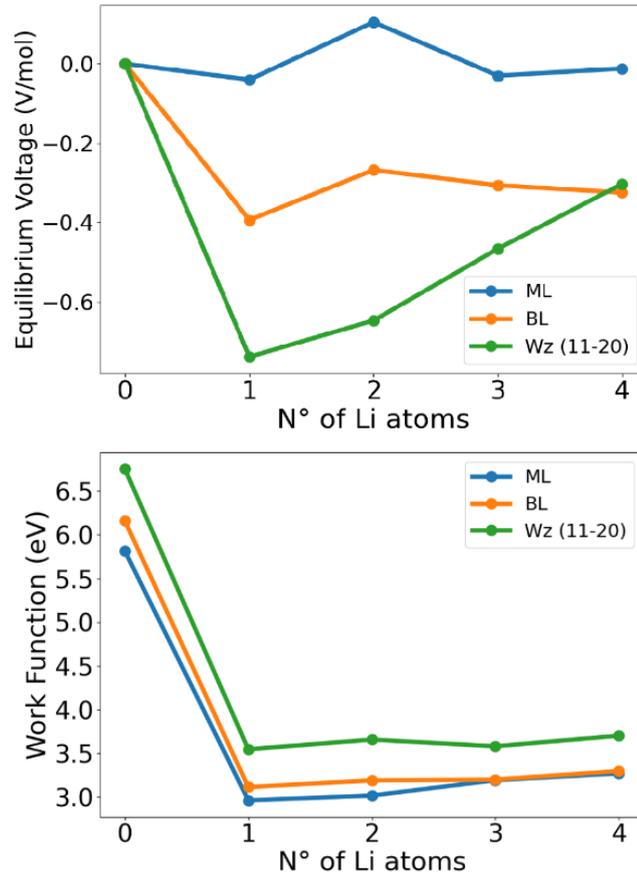


Figura 8.5: Tensión de equilibrio (**panel superior**) y función de trabajo (**panel inferior**) para ML, BL y Wz (11 $\bar{2}0$) con diferentes niveles de litación.

Los cálculos de V_{eq} para ML, BL y Wz (11 $\bar{2}0$) con $N_{Li} = 0, 1, 2, 3, 4$ muestran en el panel superior de la **Fig. 8.5**. El proceso de litación en la superficie (11 $\bar{2}0$) de la wurtzita es termodinámicamente mucho más favorable en el caso $N_{Li} = 1$ (régimen diluido) con respecto a BL, que a su vez es más estable que ML. Esto se puede explicar entendiendo que el proceso de litación implica una distorsión estructural de la superficie que actúa como ánodo, con un coste energético asociado, por otro lado, la formación de nuevos enlaces Li-O en la superficie, lo que suele significar una reducción de energía. De esta forma, para evaluar la primera contribución, se propone el siguiente parámetro:

$$\langle |\Delta \vec{r}| \rangle_{i,j} = \frac{1}{N_a} \sum_{k=1}^{N_a} |\vec{r}_{k,i} - \vec{r}_{k,j}|$$

Donde $\langle |\Delta \vec{r}| \rangle_{i,j}$ es el parámetro de desplazamiento medio entre las estructuras i y j , las cuales deben tener el mismo número de átomos (N_a), mientras que $\vec{r}_{k,i}$ y $\vec{r}_{k,j}$ son las k coordenadas de los átomos en la estructura i y j , respectivamente. De esta forma, valores más altos de $\langle |\Delta \vec{r}| \rangle_{i,j}$ corresponden a una mayor deformación de la estructura i con respecto a la j .

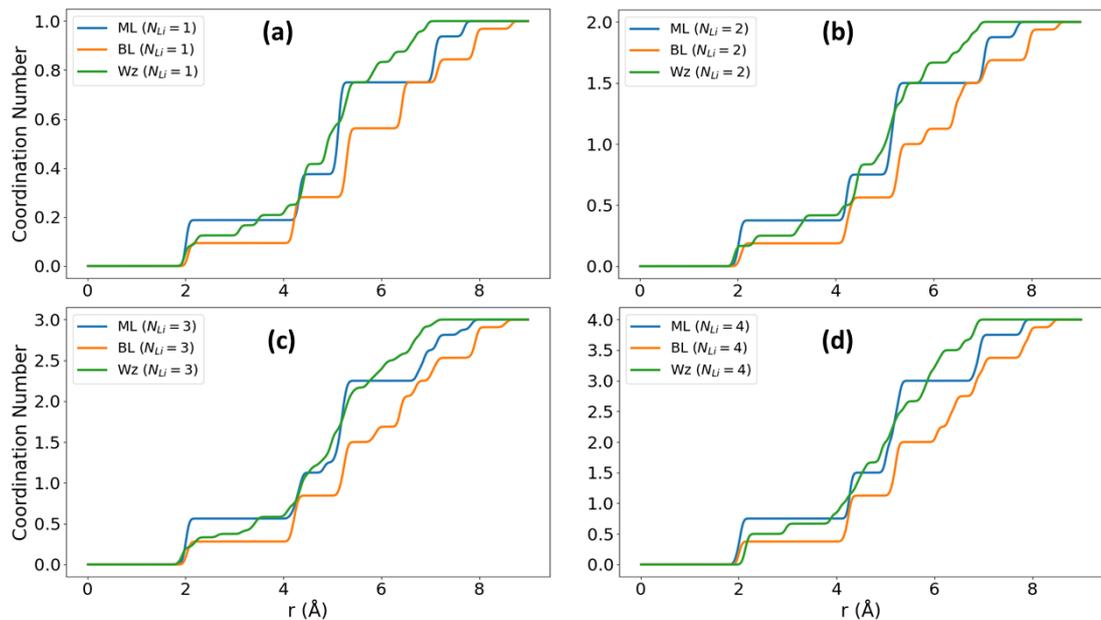


Figura 8.6: Número de coordinación para los pares Li-O en los tres sistemas estudiados (ML, BL y Wz), en (a) $N_{Li} = 1$, (b) $N_{Li} = 2$, (c) $N_{Li} = 3$ y (d) $N_{Li} = 4$. Los valores se normalizaron para alcanzar el número total de átomos de Li en el límite $r \approx \sqrt{A_S}$, siendo A_S el área de la superficie de la celda.

Para estimar la otra contribución, en **la Fig. 8.6** se trazan los valores del número de coordinación para el par de átomos Li-O (n_{Li-O}) en función de la distancia radial, que generalmente se puede definir a partir de la siguiente relación de proporcionalidad:

$$n_{A-B}(r) \propto \int_0^r r'^2 g_{A-B}(r') dr'$$

donde $n_{A-B}(r)$ es el número de coordinación para el par de átomos A y B en función de la distancia radial r entre ellos, $g_{A-B}(r')$ es la función de distribución radial definida para el mismo par de átomos. Los valores de $\langle |\Delta r^2| \rangle_{i,j}$ para las deformaciones relativas entre la estructura inicial ($N_{Li} = 0$) y cada una de las litiadas ($N_{Li} = 1, 2, 3$ y 4) se muestran en **la Tabla 8.2**. Se evidencia claramente que las que presentan un mayor nivel de distorsión son las estructuras ML, lo que se corresponde bien con lo observado en los esquemas geométricos (**Fig. 8.1**) y la función de distribución radial para el par de átomos Zn-O (**Fig. 8.4**).

Esto podría explicar la razón por la cual los voltajes de equilibrio de las estructuras ML son significativamente más altos que los de BL y Wz, como se muestra en el panel superior de **la Fig. 8.5**. Además, la n_{Li-O} para el sistema ML crece más rápido en función de r que la observada en el sistema BL, lo que correspondería a una formación de distancias de coordinación Li-O más cortas, que proporcionan mayor estabilidad. Sin embargo, el primer fenómeno descrito parece tener mayor influencia que el segundo y determinar la tendencia en este caso.

Tabla 8.2 – Parámetro de desplazamiento medio entre la estructura original ($N_{Li} = 0$) y cada una de las estructuras con diferentes niveles de litación ($N_{Li} = 1, 2, 3, 4$), para ML, BL y Wz ($11\bar{2}0$). En el caso de las dos últimas, el parámetro se calculó para cada una de sus capas (capa 1, capa 2 y capa 3, según corresponda).

	ML	BL (capa 1)	BL (capa 2)	Wz (capa 1)	Wz (capa 2)	Wz (capa 3)
$\langle \Delta\vec{r} \rangle_{0,1}$	0,139	0.011	0.007	0.033	0.034	0.035
$\langle \Delta\vec{r} \rangle_{0,2}$	0,148	0.020	0,015	0.038	0.039	0.041
$\langle \Delta\vec{r} \rangle_{0,3}$	0,149	0,028	0.020	0.040	0,042	0.043
$\langle \Delta\vec{r} \rangle_{0,4}$	0.150	0.037	0,028	0.043	0.044	0.044

Cuando analizamos los valores de los parámetros $\langle |\Delta\vec{r}| \rangle_{i,j}$ para sistemas BL, observamos una mayor deformación en la capa directamente expuesta al litio (capa 1) en comparación con la inferior (capa 2), así como un crecimiento relativo considerable en la magnitud del parámetro como El número de iones de litio adsorbidos aumenta. Esto puede explicar el hecho de que el valor más bajo de V_{eq} para BL se obtiene en el régimen diluido ($N_{Li} = 1$). A diferencia de esto, en el caso de Wz la diferencia de deformación entre capas no es demasiado marcada probablemente debido al mayor nivel de penetración de Li en la estructura. El costo de energía debido a la deformación estructural parece ser menos compensado por la formación de entornos de coordinación Li-O en el sistema Wz en comparación con el BL, por esta razón, V_{eq} tiende a cero más rápidamente a medida que aumenta el N_{Li} . Sin embargo, en la **Fig. 8.6** podemos ver que las distancias Li-O son más cortas en el caso de Wz respecto a BL, por lo que este factor podría explicar que, al menos en el régimen diluido, el V_{eq} sea más negativo para el primero y por tanto más estable.

Cabe señalar que cuando el material asume el papel de ánodo en una batería de iones de litio, se espera que su estado litiado sea lo menos estable posible para maximizar el voltaje entregado durante el funcionamiento (oxidación contra el cátodo). Separando el proceso de descarga en la liberación de un catión Li y la pérdida de un electrón al circuito externo, sería deseable que la función de trabajo (definida como la diferencia de energía entre el nivel de Fermi del material y el nivel de vacío) mantuviera una cierta relación con la estabilidad termodinámica estudiada, esto parece mantenerse bastante bien al menos en el régimen más diluido. Así, teniendo esto en cuenta, podemos concluir que el sistema que perdería sus electrones con mayor facilidad es ML, seguido de BL y finalmente la superficie Wz ($11\bar{2}0$), como se puede observar en el panel inferior de la **Fig. 8.5**.

8.3.3 Estructura electrónica

Las densidades electrónicas totales de estados (TDOS) con el eje de energía normalizado con respecto al nivel de Fermi para todos los sistemas ML, BL y la superficie Wz ($11\bar{2}0$) se representan en la **Fig. 8.7**. Los niveles de Fermi de todos los sistemas litiados se desplazaron hacia el piso de la banda de conducción de acuerdo con un comportamiento de tipo n.

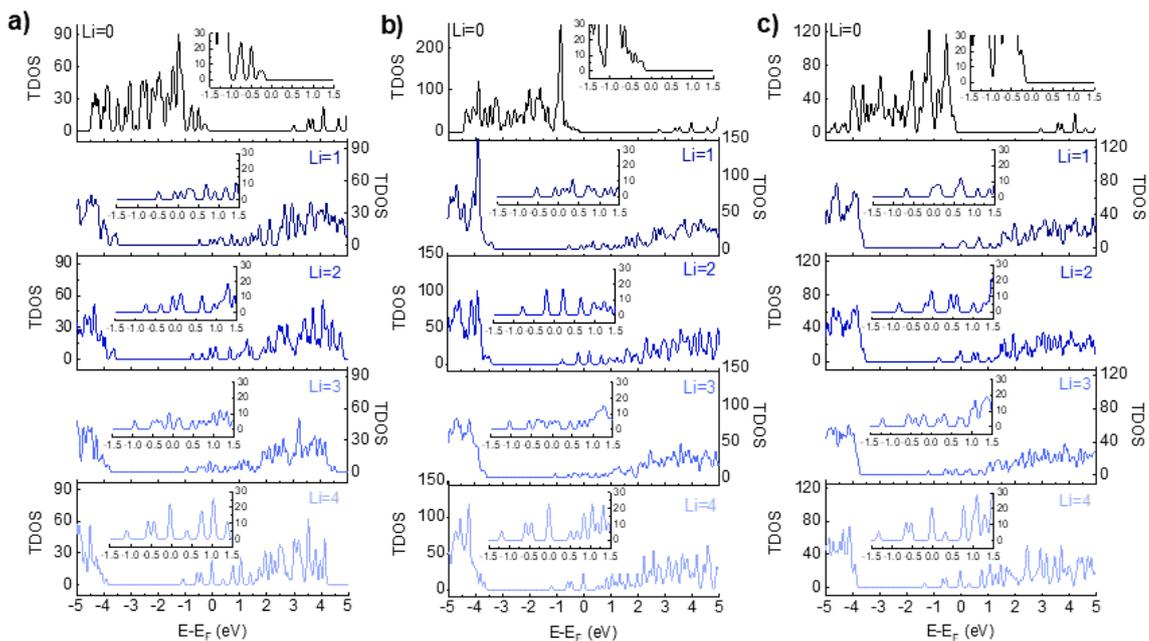


Figura 8.7: Densidad total de estados (TDOS) para (a) ML, (b) BL y (c) Wz ($11\bar{2}0$) con diferentes niveles de litiación. En el recuadro de cada uno, se hace zoom sobre la región $(E_{Fermi} \pm 1.5) eV$.

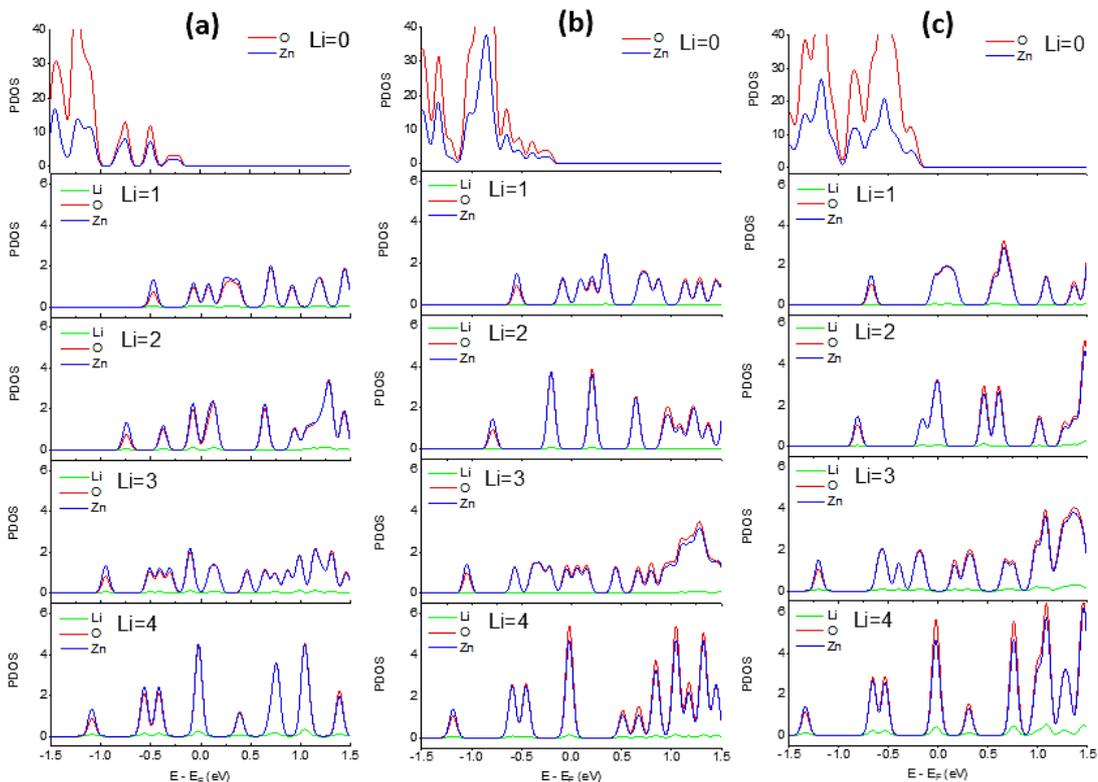


Figura 8.8: Densidad de estados proyectada (PDOS) para (a) ML, (b) BL y (c) Wz ($11\bar{2}0$) con diferentes niveles de litiación. Están graficadas en el rango $(E_{Fermi} \pm 1.5) eV$.

Es interesante observar que la contribución predominante a la banda de valencia se debe a los estados asociados a los orbitales 2p del oxígeno, mientras que la banda de conducción se debe principalmente a los estados asociados a los orbitales 2p del zinc pero también a los

orbitales 2p del oxígeno, como se puede observar en la densidad de estados proyectada (PDOS) representada en la **Fig. 8.8**. Las variaciones en la estructura electrónica observadas durante la simulación de litación (proceso de carga de la batería cuando el material actúa como ánodo) se esquematizan en la **Fig. 8.9**. Se trata básicamente de un semiconductor con dopaje de tipo n, debido al desplazamiento del nivel de Fermi (E_F) de una región cercana al nivel superior de la banda de valencia (E_V) a una ligeramente por encima del nivel inferior de la banda de conducción (E_C). Por tanto, la banda de conducción comienza a tener niveles de energía ocupados en la región espectral delimitada entre E_C y E_F , a medida que aumenta la concentración de Li.

Tabla 8.3 – Funciones de Trabajo (WF), Afinidades Electrónicas (χ_0) y brecha entre el nivel superior de la banda de Valencia (E_V) y el nivel inferior de la banda de Conducción (E_C). Todo expresado en eV.

	ML	BL	Wz (11 $\bar{2}$ 0)
WF₀	5.82	6.16	6.75
WF₁	2.88	3.09	3.67
WF₂	2.94	3.12	3.69
WF₃	3.05	3.19	3.71
WF₄	3.11	3.23	3.74
χ_0	2,96	3.18	3.72
(E_C-E_V)₀	3.24	3.02	3.22
(E_C-E_V)₁	3.09	2,86	2,88
(E_C-E_V)₂	2.95	2.70	2,79
(E_C-E_V)₃	2.89	2.64	2.60
(E_C-E_V)₄	2.83	2.49	2.57

Como consecuencia de esto, se produce una reducción drástica de la función de trabajo inicial (WF_0) para todas las etapas de litación (WF_n con $n = 1, 2, 3$ y 4), como se observa en **la Tabla 8.3**. Este fenómeno también fue observado empíricamente y simulado computacionalmente en superficies (10 $\bar{1}$ 0) de ZnO tipo wurtzita mediante adsorción de piridina (que actúa como donador de electrones a través de una fuerte interacción de enlace Zn-N) por Hofmann *et al.* [62]. Volviendo al diagrama de la **Fig. 8.9**, y tomando como referencia el nivel de vacío (E_{vac}), se observa que el E_F en un sistema litiado está muy próximo a la posición relativa del E_C en el correspondiente sistema delitido. Es importante recordar que la energía liberada al agregar un electrón del vacío al nivel vacante de energía más bajo (como se define la afinidad electrónica) es una propiedad intrínseca de un semiconductor, que tiende a no variar mucho cuando el material está dopado. Esto parece cumplirse si consideramos que el electrón transferido en el sistema litiado debería ubicarse en el nivel justo por encima del E_F , a diferencia del delitido donde iría en el nivel E_C . Por

tanto, la función de trabajo del sistema dopado (WF_D) tiende a parecerse mucho a la afinidad electrónica del sistema no dopado (χ_0), que suele definirse como:

$$\chi_0 = E_{vac} - E_C$$

Por tanto, esta expresión se aplica bien al concepto de afinidad electrónica definido anteriormente en el sistema puro, pero en el caso del litiado, al estar ocupados los niveles inferiores de la banda de conducción por debajo de la E_F , lo más adecuado sería definir la afinidad electrónica como la diferencia entre E_{vac} y E_F (que equivale a la WF_D). En la **Tabla 8.3** se puede observar cómo los valores de WF_n (con $n = 1, 2, 3$ y 4) son bastante similares entre sí y, a su vez, son muy similares a χ_0 , para cada sistema en particular.

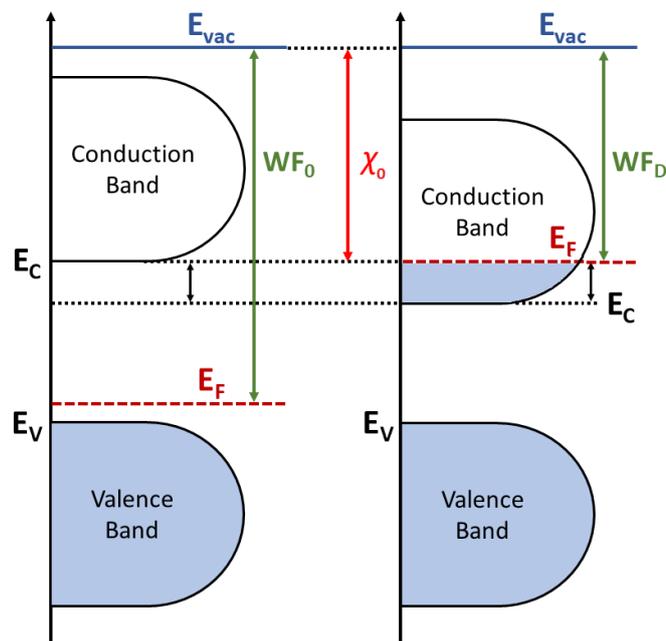


Figura 8.9: Esquema de niveles de energía para el dopaje tipo n observado durante el proceso de litiación para los sistemas delitiados (**panel izquierdo**) y litiados (**panel derecho**).

Además, se puede evidenciar la reducción progresiva de la brecha entre E_V y E_C a medida que aumenta la concentración de litio, debido a que la banda de conducción se aleja de E_{vac} y se acerca a E_V . Este efecto se ha asociado con cambios en la distribución de carga que inducen momentos dipolares en sistemas de óxidos de metales de transición, como grupos de polioxotitanio codopados [63] y grupos de etoxotitanato dopados con metales alcalinos (Li y Na) [64]. El momento dipolar varía considerablemente para los diferentes sistemas, debido principalmente a las variaciones de densidad electrónica por los distintos niveles de litiación. La diferencia en las densidades de electrónicas (ρ_{diff}) entre el sistema original (superficie no dopada y átomo de litio independiente) y el correspondiente al dopaje con un átomo de litio, se define según la siguiente ecuación:

$$\rho_{diff} = \rho_{ZnO:Li} - (\rho_{ZnO} + \rho_{Li})$$

donde $\rho_{ZnO:Li}$ es la densidad electrónica del sistema litiado, ρ_{ZnO} corresponde al mismo sistema sin litiación y ρ_{Li} corresponde al átomo de litio aislado. En la **Fig. 8.10** se muestra el mapeo de ρ_{diff} de ML, BL y Wz ($11\bar{2}0$) con un nivel de litiación diluido ($N_{Li} = 1$). En los tres casos, el átomo de litio exhibe un comportamiento de donador electrónico, que incluye la formación de enlaces Li-O como anclaje del litio en la superficie. La polarización observada induce un momento dipolar neto en cada superficie, que podría estar relacionado con el desplazamiento de la banda de conducción y la reducción del GAP ($E_C - E_V$) discutida anteriormente [63-64].

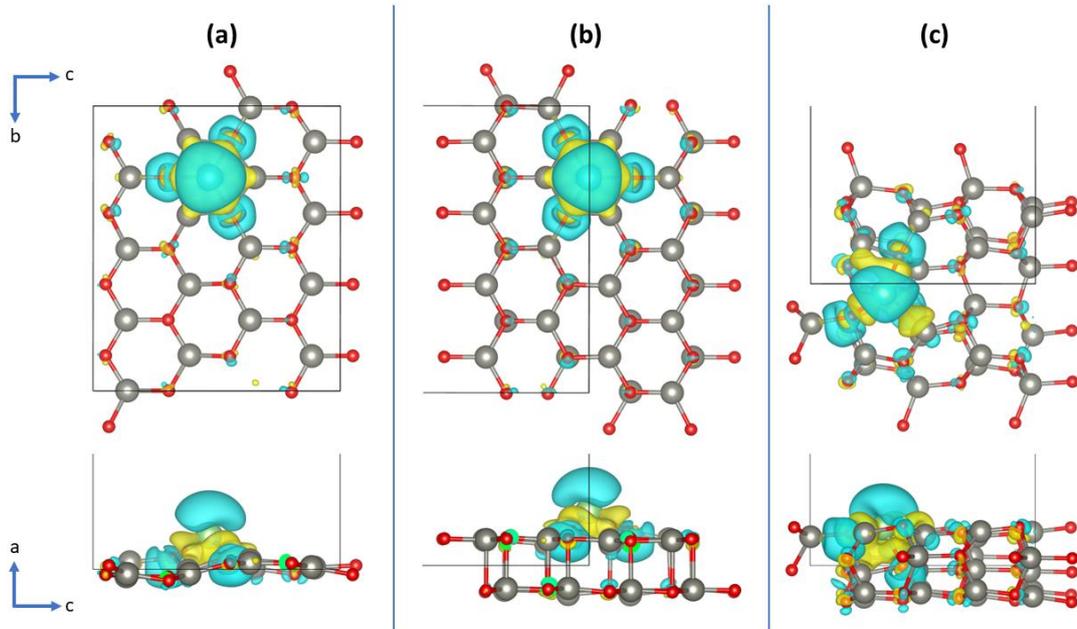


Figura 8.10: Mapeo de diferencia de densidades electrónicas (ρ_{diff}) entre el sistema puro y dopado con un átomo de litio, para (a) ML, (b) BL y (c) Wz ($11\bar{2}0$). La pérdida y ganancia de densidad electrónica se representan en azul y amarillo, respectivamente.

8.3.4 Movilidad del litio sobre la superficie

La **Fig. 8.11** se representan las trayectorias calculadas en el espacio real para los caminos de energía mínima entre dos configuraciones que representan mínimos locales en la superficie de energía potencial (con Li ubicado en los sitios de anclaje en la superficie). Todos los sistemas fueron simulados a un tamaño equivalente a la mitad de los inicialmente propuestos permitiendo calcular las barreras de activación en sistemas con una concentración de Li en la media del rango estudiado. Esto favorece la convergencia del cálculo sin consumir demasiados recursos computacionales adicionales, considerando que NEB es un método multi-réplica y por ende muy exigente. En el caso de ML y BL, existen seis caminos equivalentes posibles debido a su alta simetría en el plano (0001); sin embargo, la barrera de activación asociada a ellos resulta ser muy diferente para cada uno: ~ 0.84 eV para ML y ~ 0.32 eV para BL. Esta notable diferencia podría explicarse por la mayor distorsión estructural que sufre la superficie ML durante el proceso de movilidad, como lo corroboran los valores del parámetro $\langle|\Delta\vec{r}|\rangle$ (definidos de forma análoga al utilizado en el

apartado 8.3.2, para comparar la imagen de mayor energía con la inicial y final, respectivamente) que se muestran en la **Tabla 8.4**. En el caso de BL, los enlaces Zn-O entre la capa 1 y la capa 2 sufren deformaciones estructurales, que “amortiguan” y por tanto minimizan el coste energético del proceso (produciéndose un “efecto colchón”). En el caso de la superficie (11 $\bar{2}$ 0) de Wz, las posibilidades de movimiento son más limitadas como se puede observar en la **Fig. 8.11-e**, ya que existe una dirección preferencial en el eje c de la celda definida. Se probaron dos caminos sucesivos, con imágenes inicial y final de nivel de energía similar, teniendo ambas una barrera de activación casi idéntica de ~ 0.29 eV.

Tabla 8.4 – Parámetro de desplazamiento medio entre la imagen NEB de mayor energía y las dos más bajas (primera y última, para cada camino).

	ML	BL	Wz (1)	Wz (2)
$\langle \Delta \vec{r} \rangle_{i,h}$	0.044	0.019	0.022	0.022
$\langle \Delta \vec{r} \rangle_{f,h}$	0.041	0.020	0.021	0.021

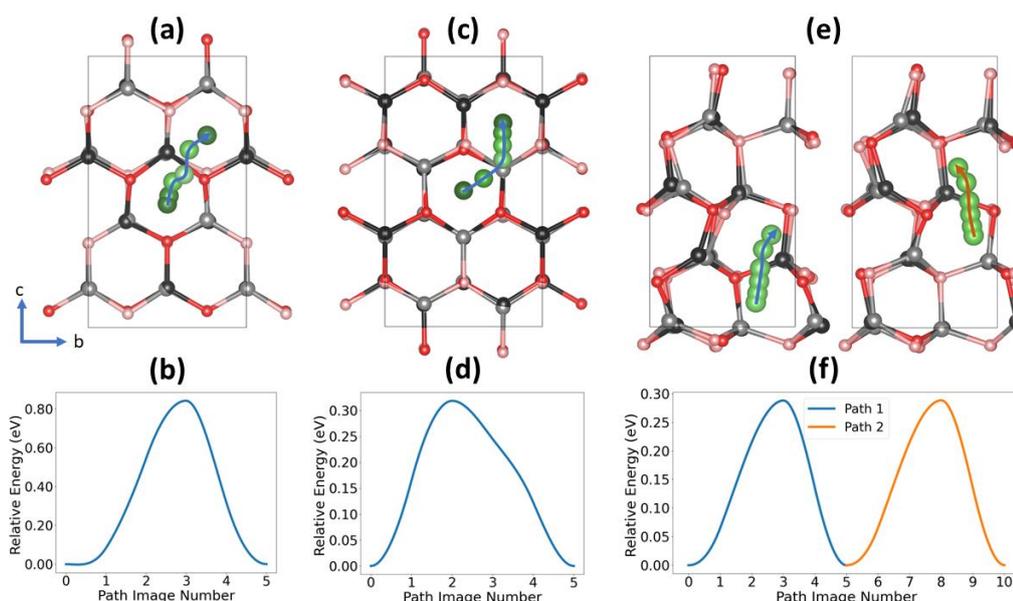


Figura 8.11: Superposición de las estructuras inicial (colores oscuros) y final (colores claros), así como de todas las posiciones intermedias de Li en el camino seguido para una traslación en la superficie entre dos posiciones de equilibrio cercanas, para (a) ML, (c) BL y (e) Wz (11 $\bar{2}$ 0). También se muestran las barreras de activación que surgen del perfil energético de las trayectorias mencionadas, para (b) ML, (d) BL y (f) Wz (11 $\bar{2}$ 0).

Como se puede ver en la **Fig. 8.12**, se probaron dos caminos más en la dirección del eje b de la celda definida, pero en ambos casos, no fue posible hacer converger la rutina de optimización estructural; posiblemente porque la vía está estéricamente desfavorecida. Este hecho reduce significativamente el número de caminos equivalentes que debe recorrer el átomo de litio en la superficie, a pesar de requerir menos energía para generar una promoción entre dos configuraciones estables (mínimos locales en la superficie de energía potencial).

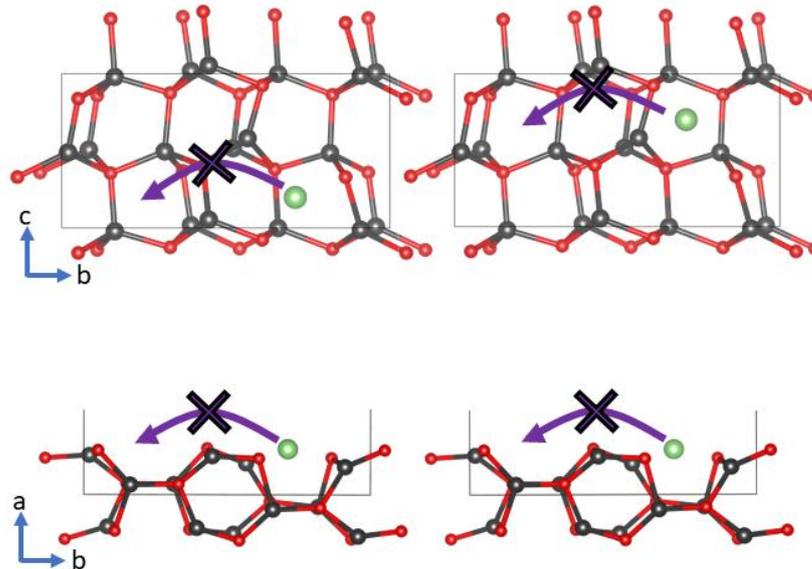


Figura 8.12: Representación gráfica de dos caminos de movilidad del ion-litio en la superficie $(11\bar{2}0)$ de Wz, que fueron descartados por no convergencia de las simulaciones.

8.3.5 Conclusiones de este capítulo

En este capítulo, fue realizado un examen exhaustivo utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para investigar el proceso de litación en nanoestructuras 2D ultrafinas de ZnO. Estas estructuras abarcan configuraciones similares al grafeno monocapa (ML) y bicapa (BL), así como estructuras tricapa como la superficie $(11\bar{2}0)$ de wurtzita. El énfasis principal se centró en la evaluación de diversos aspectos de las propiedades del transporte iónico-electrónico. Esto implica investigar los mecanismos de transferencia de carga, explorar cambios en los voltajes de equilibrio, examinar las variaciones en la función trabajo inducidas por el proceso de litación y analizar el transporte iónico a través de las superficies de los sistemas estudiados.

Las diferencias más notorias surgen al comparar los voltajes de equilibrio de litación, siendo Wz $(11\bar{2}0)$ la configuración más estable y por tanto la menos propensa a liberar iones de litio durante un ciclo de descarga, al actuar como ánodo en una batería, siendo estas diferencias más notorias en el régimen de menor concentración (pasos finales de un ciclo de descarga). Todos los sistemas presentan una fuerte reducción de su función trabajo durante la litación, pero la resultante es relativamente mayor en el caso de Wz $(11\bar{2}0)$, lo que supondría un mayor coste energético para que el material ceda sus electrones y por lo tanto compromete las propiedades del transporte electrónico. En cuanto a la movilidad iónica, las barreras de activación de las posibles vías en Wz $(11\bar{2}0)$ son más bajas que los exhibidos por ML y BL, pero están más condicionados direccionalmente. Comparando la barrera de activación para el único camino posible en los sistemas restantes (los demás son

simétricamente equivalentes), se observa un coste energético mucho menor en el caso del BL, debido a menores distorsiones estructurales durante el proceso de movilidad iónica.

8.4 Referencias

- [1] Wang, D., W. Zhang, W. Zheng, X. Cui, T. Rojo, and Q. Zhang. "Towards High-Safe Lithium Metal Anodes: Suppressing Lithium Dendrites via Tuning Surface Energy." *Advanced Science*, vol. 4, 2017, article 1600168.
- [2] Xu, W., J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang. "Lithium metal anodes for rechargeable batteries." *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, 2014, pp. 513–537.
- [3] Wang, R., W. Cui, F. Chu, and F. Wu. "Lithium metal anodes: Present and future." *Journal of Energy Chemistry*, vol. 48, 2020, pp. 145–159.
- [4] Zhang, X., Y. Yang, and Z. Zhou. "Towards practical lithium-metal anodes." *Chemical Society Reviews*, vol. 49, 2020, pp. 3040–3071.
- [5] Liu, X., J. Liu, T. Qian, H. Chen, and C. Yan. "Novel Organophosphate-Derived Dual-Layered Interface Enabling Air-Stable and Dendrite-Free Lithium Metal Anode." *Advanced Materials*, vol. 32, 2020, article 1902724.
- [6] Zhao, Y., M. Amirmaleki, Q. Sun, C. Zhao, A. Codirenzi, L.V. Goncharova, C. Wang, K. Adair, X. Li, X. Yang, F. Zhao, R. Li, T. Filleter, M. Cai, and X. Sun. "Natural SEI-Inspired Dual-Protective Layers via Atomic/Molecular Layer Deposition for Long-Life Metallic Lithium Anode." *Matter*, vol. 1, 2019, pp. 1215–1231.
- [7] Chen, H., A. Pei, D. Lin, J. Xie, A. Yang, J. Xu, K. Lin, J. Wang, H. Wang, F. Shi, D. Boyle, and Y. Cui. "Uniform High Ionic Conducting Lithium Sulfide Protection Layer for Stable Lithium Metal Anode." *Advanced Energy Materials*, vol. 9, 2019, article 1900858.
- [8] Li, S., L. Fan, and Y. Lu. "Rational design of robust-flexible protective layer for safe lithium metal battery." *Energy Storage Materials*, vol. 18, 2019, pp. 205–212.
- [9] Krauskopf, T., B. Mogwitz, H. Hartmann, D.K. Singh, W.G. Zeier, and J. Janek. "The Fast Charge Transfer Kinetics of the Lithium Metal Anode on the Garnet-Type Solid Electrolyte Li₆La_{0.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂." *Advanced Energy Materials*, vol. n/a, 2020, article 2000945.
- [10] Zhang, B., Y. Liu, X. Pan, J. Liu, K. Doyle-Davis, L. Sun, J. Liu, X. Jiao, J. Jie, H. Xie, and X. Sun. "Dendrite-free lithium metal solid battery with a novel polyester based triblock copolymer solid-state electrolyte." *Nano Energy*, vol. 72, 2020, article 104690.
- [11] Martínez-Ibañez, M., E. Sánchez-Diez, L. Qiao, Y. Zhang, X. Judez, A. Santiago, I. Aldalur, J. Carrasco, H. Zhu, M. Forsyth, M. Armand, and H. Zhang. "Unprecedented Improvement of Single Li-Ion Conductive Solid Polymer Electrolyte Through Salt Additive." *Advanced Functional Materials*, vol. 30, 2020, article 2000455.
- [12] Huang, X.H., X.H. Xi, Y.F. Yuan, and F. Zhou. "Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium-ion batteries." *Electrochimica Acta*, vol. 56, 2011, pp. 4960–4965.
- [13] Xia, Tianlai, Yingqian Wang, Chengkang Mai, Guangxing Pan, Ling Zhang, Weiwei Zhao, and Jiaheng Zhang. "Facile in situ growth of ZnO nanosheets standing on Ni foam as binder-free anodes for lithium ion batteries." *RSC Advances*, vol. 9, 2019, pp. 19253–19260.
- [14] Zhang, Runhao, Yong Li, Li Qiao, Dongwei Li, Jianlin Deng, Junjie Zhou, Lei Xie, Yue Hou, Tao Wang, Wei Tian, Jinchao Cao, Fengli Cheng, Bo Yang, Kang Liang, and Pu Chen. "Atomic layer deposition assisted superassembly of ultrathin ZnO layer decorated hierarchical Cu foam for stable lithium metal anode." *Energy Storage Materials*, vol. 37, 2021, pp. 123–134.
- [15] Zhang, Baohong, Binbin Jia, Chen Yan, Yanhong Li, Siqi Wei, Kai Wang, Yangang Zhang, Yuexian Song, Gongming Wang, Lidong Li, Guoxing Li, and Junfei Liang. "Breaking the structural anisotropy of ZnO enables dendrite-free lithium-metal anode with ultra-long cycling lifespan." *Cell Reports Physical Science*, vol. 3, 2022, article 101164.
- [16] Park, Keon Tae, Fan Xia, Sung Woong Kim, Seong Been Kim, Taeseup Song, Ungyu Paik, and Won Il Park. "Facile Synthesis of Ultrathin ZnO Nanotubes with Well-Organized Hexagonal Nanowalls and

- Sealed Layouts: Applications for Lithium Ion Battery Anodes." *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, 2013, pp. 1037–1043.
- [17] Kim, Han-Seul, Hyungeun Seo, Kyungbae Kim, Jaegab Lee, and Jae-Hun Kim. "Facile synthesis and electrochemical properties of carbon-coated ZnO nanotubes for high-rate lithium storage." *Ceramics International*, vol. 44, 2018, pp. 18222–18226.
- [18] Tan, Qingke, Xiangli Kong, Xianggang Guan, Chao Wang, and Binghui Xu. "Crystallization of zinc oxide quantum dots on graphene sheets as an anode material for lithium ion batteries." *CrystEngComm*, vol. 22, 2020, pp. 320–329.
- [19] Fernando, Joseph F. S., Chao Zhang, Konstantin L. Firestein, Jawahar Y. Nerkar, and Dmitri V. Golberg. "ZnO quantum dots anchored in multilayered and flexible amorphous carbon sheets for high performance and stable lithium ion batteries." *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, 2019, pp. 8460–8471.
- [20] Schott, V., H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, and C. Woll. "Chemical Activity of Thin Oxide Layers: strong Interactions with the Support Yield a New Thin-Film Phase of ZnO." *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 52, 2013, pp. 11925–11929.
- [21] Weirum, G., G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Weber, R. Schennach, S. Surnev, and F. P. Netzer. "Growth and Surface Structure of Zinc Oxide Layers on a Pd(111) Surface." *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 2010, pp. 15432–15439.
- [22] Liu, B. H., A. J. Boscoboinik, Y. Cui, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund. "Stabilization of Ultrathin Zinc Oxide Films on Metals: reconstruction versus Hydroxylation." *J. Phys. Chem. C*, vol.
- [23] Shiotari, A., B. H. Liu, S. Jaekel, L. Grill, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, M. Wolf, and T. Kumagai. "Local Characterization of Ultrathin ZnO Layers on Ag(111) by Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy." *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, 2014, pp. 27428–27435.
- [24] Pan, Q., B. H. Liu, M. E. McBriarty, Y. Martynova, I. M. N. Groot, S. Wang, M. J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund. "Reactivity of Ultra-Thin ZnO Films Supported by Ag(111) and Cu(111): a Comparison to ZnO/Pt(111)." *Catal. Lett.*, vol. 144, 2014, pp. 648–655.
- [25] Liu, B. H., M. E. McBriarty, M. J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund. "Growth of Single- and Bilayer ZnO on Au(111) and Interaction with Copper." *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, 2014, pp. 28725–28729.
- [26] Deng, X., K. Yao, K. Sun, W. X. Li, J. Lee, and C. Matranga. "Growth of Single- and Bilayer ZnO on Au(111) and Interaction with Copper." *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, 2013, pp. 11211–11218.
- [27] Tumino, F., C. S. Casari, M. Passoni, C. E. Bottani, and A. L. Bassi. "Pulsed laser deposition of two-dimensional ZnO nanocrystals on Au(111): growth, surface structure and electronic properties." *Nanotechnology*, vol. 27, 2016, article 475703.
- [28] Wu, H., Q. Fu, Y. Li, Y. Cui, R. Wang, N. Su, L. Lin, A. Dong, Y. Ning, F. Yang, X. Bao. "Controlled growth of uniform two-dimensional ZnO overlayers on Au(111) and surface hydroxylation." *Nano Research*, vol. 12, 2019, pp. 2348–2354.
- [29] Quang, H. T., A. Bachmatiuk, A. Dianat, F. Ortmann, J. Zhao, J. H. Warner, J. Eckert, G. Cuniberti, M. H. Rummeli. "In Situ Observations of Free-Standing Graphene-like Mono- and Bilayer ZnO Membranes." *ACS Nano*, vol. 9, 2015, pp. 11408–11413.
- [30] Hong, H. K., J. Jo, D. Hwang, J. Lee, N. Y. Kim, S. Son, J. H. Kim, M. J. Jin, Y. C. Jun, R. Erni, S. K. Kwak, J. W. Yoo, Z. Lee. "Atomic Scale Study on Growth and Heteroepitaxy of ZnO Monolayer on Graphene." *Nano Letters*, vol. 17, 2017, pp. 120–127.
- [31] Son, S., Y. Cho, H.-K. Hong, J. Lee, J. H. Kim, K. Kim, Y. Lee, A. Yoon, H.-J. Shin, Z. Lee. "Spontaneous Formation of a ZnO Monolayer by the Redox Reaction of Zn on Graphene Oxide." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, 2020, pp. 54222–54229.
- [32] Romero, M., F. Pignanelli, D. Mombrú, R. Faccio, and Á. W. Mombrú. "Evidence of Graphene-like ZnO Nanostructures via Zinc Dimethoxide Hydrolysis–Condensation Under Ambient Conditions on a Au(111) Surface Using SERS: Simulation and Experiment." *J. Phys. Chem. C*, vol. 127, no. 1, 2023, pp. 429–436.
- [33] Carvalho, A., A. Alkauskas, A. Pasquarello, A. K. Tagantsev, and N. Setter. "A hybrid density functional study of lithium in ZnO: Stability, ionization levels, and diffusion." *Physical Review B*, vol. 80, 2009, article 195205.

- [34] Juan, J., L. Fernández-Werner, P. V. Jasen, P. Bechthold, R. Faccio, and E. A. González. "Theoretical study of Li intercalation in TiO₂(B) surfaces." *Applied Surface Science*, vol. 526, 2020, article 146460.
- [35] Juan, J., L. Fernández-Werner, P. Bechthold, M. J. Jiménez, P. V. Jasen, R. Faccio, and E. A. Gonzalez. "Thermodynamic functions and vibrational properties of Li intercalation in TiO₂(B)." *Applied Surface Science*, vol. 566, 2021, article 150679.
- [36] Hu, R., T. Liu, B. Chen, R. Cai, J. Zhou. "Atomic mechanical properties of structure and diffusion in the MoO₃ anode materials during lithiation." *Computational Materials Science*, vol. 145, 2018, pp. 8–13.
- [37] Cornil, D., T. Van Regemorter, D. Beljonne, and J. Cornil. "Work function shifts of a zinc oxide surface upon deposition of self-assembled monolayers: a theoretical insight." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, 2014, pp. 20887-20899.
- [38] Ghosh, A., P. Guha, R. Thapa, S. Selvaraj, M. Kumar, B. Rakshit, T. Dash, R. Bar, S. K. Ray, P. V. Satyam. "Tuning the work function of randomly oriented ZnO nanostructures by capping with faceted Au nanostructure and oxygen defects: enhanced field emission experiments and DFT studies." *Nanotechnology*, vol. 27, 2016, article 125701.
- [39] Soultati, A., et al. "Lithium doping of ZnO for high efficiency and stability fullerene and non-fullerene organic solar cells." *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 3, 2019, pp. 1663-1675.
- [40] Wakhare, S. Y., M. D. Deshpande. "The electronic and optical properties of monovalent atom-doped ZnO monolayers: the density functional theory." *Bull. Mater. Sci.*, vol. 42, 2019, p. 206.
- [41] Shen, Y., Z. Yuan, Z. Cui, D. Ma, K. Yang, Y. Dong, F. Wang, A. Du, E. Li. "Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Metal Adsorbed g-ZnO Systems." *Front. Chem.*, vol. 10, 2022, article 943902.
- [42] Jain, A., S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. ... Persson, K. A. "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation." *APL materials*, vol. 1, no. 1, 2013, article 011002.
- [43] The Materials Project. Materials Data on ZnO by Materials Project. United States. Disponible en: <https://doi.org/10.17188/1196748>.
- [44] Wander, A., N. M. Harrison. "An ab-initio study of ZnO (1120)." *Surface science*, vol. 468, no. 1-3, 2000, pp. L851-L855.
- [45] Wander, A., N. M. Harrison. "An ab initio study of ZnO (1010)." *Surface Science*, vol. 457, no. 1-2, 2000, pp. L342-L346.
- [46] Cooke, David J., Arnaud Marmier, and Stephen C. Parker. "Surface structure of (1010) and (1120) surfaces of ZnO with density functional theory and atomistic simulation." *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 15, 2006, pp. 7985-7991.
- [47] Dulub, Olga, Lynn A. Boatner, and Ulrike Diebold. "STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0001)-Zn,(0001)-O,(1010), and (1120) surfaces." *Surface Science*, vol. 519, no. 3, 2002, pp. 201-217.
- [48] Hohenberg, P., and W. Kohn. "Density Functional Theory." *Phys Rev*, vol. 136, 1964, pp. B864–B871.
- [49] Kohn, W., and L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." *Phys Rev*, vol. 140, 1965, pp. A1133–A1138.
- [50] Kresse, G., and J. Furthmüller. "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set." *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, 1996, pp. 15–50.
- [51] Kresse, G., and J. Hafner. "Ab initio molecular dynamics for liquid metals." *Phys. Rev. B*, vol. 47, 1993, pp. 558–561.
- [52] Kresse, G., and J. Hafner. "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium." *Phys. Rev. B*, vol. 49, 1994, pp. 14251–14269.
- [53] Kresse, G., and D. Joubert. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method." *Phys. Rev. B*, vol. 59, 1999, pp. 1758–1775.
- [54] Blöchl, P. E. "Projector augmented-wave method." *Phys. Rev. B*, vol. 50, 1994, pp. 17953–17979.
- [55] Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, 1996, pp. 3865–3868.

- [56] Krukau, A. V., O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria. "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, 2006, article 224106.
- [57] Manz, T. A., and N. Gabaldon Limas. "Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology." *RSC Advances*, vol. 6, 2016, pp. 47771-47801.
- [58] Gabaldon Limas, N., and T. A. Manz. "Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials." *RSC Advances*, vol. 6, 2016, pp. 45727-45747.
- [59] Manz, T. A. "Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 3. Comprehensive method to compute bond orders." *RSC Advances*, vol. 7, 2017, pp. 45552-45581.
- [60] Henkelman, G., and H. Jónsson. "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths." *J. Chem. Phys.*, vol. 113, 2000, pp. 9901-9904.
- [61] Henkelman, G., and H. Jónsson. "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points." *J. Chem. Phys.*, vol. 113, 2000, pp. 9978-9985.
- [62] Hofmann, Oliver T., et al. "Large work function reduction by adsorption of a molecule with a negative electron affinity: Pyridine on ZnO (10-10)." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 17, 2013.
- [63] Lv, Yaokang, et al. "Dipole-Induced Band-Gap Reduction in an Inorganic Cage." *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 7, 2014, pp. 1934-1938.
- [64] Chen, Yang, et al. "Nanosized alkali-metal-doped ethoxotitanate clusters." *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 9, 2013, pp. 4750-4752.

Capítulo 9: Reflexiones finales

9.1 Conclusiones generales

La presente tesis de doctorado fue llevada adelante desde un grupo de investigación dedicado a la ciencia de materiales, y particularmente, orientado a la nanotecnología. Por lo tanto, los objetivos generales fueron planteados desde dicha perspectiva y buscando aprovechar la experiencia, disponibilidad de técnicas y recursos con los que cuenta el Área Física de la Facultad de Química – Udelar.

Se han logrado sintetizar y estudiar una serie de materiales con potencial aplicación en baterías de ion-litio, que es actualmente la aplicación tecnológica más usada en dispositivos electrónicos y otros que requieran una fuente portable y recargable de energía. Cabe destacar, que materiales análogos pueden pensarse también para otras tecnologías promisorias, como las baterías de ion-sodio.

El estudio sistemático de los mismos buscó comprender la estructura y microestructura de los materiales, así como esta explica las propiedades que exhiben. Para esto, se utilizaron eventualmente las siguientes técnicas experimentales: difracción de rayos X de polvo (Bragg-Brentano), dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), espectroscopía FT-IR y Raman, microscopía Raman confocal, microscopías TEM y SEM, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y técnicas varias de caracterización electroquímica (espectroscopía de impedancias, cronoamperometría, curvas de pseudocapacidad, HRD, voltametría cíclica).

Para completar el abordaje, aprovechando la amplia experiencia del grupo en esta materia, se recurrió a métodos computacionales de simulación, tanto del tipo clásico (mecánica molecular clásica) como de primeros principios (DFT). En el primer caso, dado que algunos sistemas consistieron en matrices poliméricas con bajo grado de cristalinidad, el método permitió manejarse a escalas del orden de los miles de átomos y obtener resultados con razonable coherencia experimental, en tiempos de cómputo acotados. En cambio, los métodos *ab initio* resultaron imprescindibles para modelar interfaces (como las del capítulo 4 y 8), explicar modos vibracionales (con sus corrimientos) y obtener información precisa de la estructura electrónica; sacrificando escala espacial y temporal para arribar a tiempos de cómputo razonables.

Como puede notarse, fue necesario combinar una amplia gama de técnicas para llevar adelante esta tesis, por lo que su autor valora especialmente el aprendizaje que pudo obtener en cada instancia, siendo el mismo muy necesario para el desarrollo de un investigador en ciencia de materiales.

9.2 Perspectivas

Si bien los resultados obtenidos, detallados en las conclusiones específicas de cada capítulo, se entienden como satisfactorios, es importante delinear algunas perspectivas de continuación en etapas posteriores. Principalmente en el ensayo de prototipos de celdas, tal y como se logró hacer con éxito en el capítulo 7. Para esto, es imprescindible contar con equipamiento que hoy el grupo no posee, y que permitiría avanzar a un ritmo más ágil. El autor de esta tesis ha participado, y continuará haciéndolo, de llamados a proyectos de investigación, con el fin de obtener los fondos necesarios para adquirir dichos equipos (tales como una caja de guantes hermética, con atmósfera controlada).

En lo que respecta a electrolitos sólidos poliméricos, recientemente ha aumentado el interés por considerar otros cationes que sustituyan al litio, principalmente el sodio y el potasio, debido a su abundancia y menor costo de producción. Sin embargo, lograr conductividades similares a las del Li^+ en matrices poliméricas continúa siendo un desafío. Teniendo en cuenta que el mejor resultado al respecto, en esta tesis, fue con un polímero cargado con un 'filler' activo, y que en nuestro grupo se ha trabajado ampliamente con nanoestructuras de titanatos de sodio; es posible pensar en un abordaje análogo al del capítulo 5 y arribar a resultados promisorios.

Finalmente, teniendo en cuenta que el capítulo 8 se trató de un abordaje totalmente computacional, sería muy interesante estudiar experimentalmente el proceso de litación en nanoestructuras de ZnO del tipo 'graphene-like'. Teniendo en cuenta que recientemente el autor de esta tesis ha colaborado en un par de artículos, en los que el grupo ha logrado avances interesantes en la síntesis de estos sobre sustratos de oro. De la misma manera, realizar las simulaciones incorporando una superficie (111) de oro como sustrato para acercarse más al sistema real, resultaría muy interesante, aunque requeriría un mayor costo computacional, que afortunadamente es cada vez más abordable debido al avance tecnológico en materia de hardware, sumado al surgimiento de nuevas metodologías como el machine-learning.