



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
FACULTAD DE QUÍMICA

OBTENCIÓN DE COMPOSITOS POLIMÉRICOS CON GRAFENO
PARA BATERÍAS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ISMAEL ARROYO DÍAZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. ALBERTO ROSAS ABURTO
FACULTAD DE QUÍMICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. LAURA N. SERKOVIC LOLI
INSTITUTO DE FÍSICA
Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO. 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO. 2019 JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Secretario: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro

Primer Vocal: Dr. Alberto Rosas Aburto

Segundo Vocal: Dr. Ricardo Vera Graciano

Tercer Vocal: Dr. Mikhail Zolotukhin

Lugar donde se realizó la tesis:

Circuito de la investigación científica, Facultad de Química. Edificio E, Laboratorio 213, Ciudad Universitaria, Colonia Universidad Nacional Autónoma de México, Delegación Coyoacán, C.P. 04510.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Alberto Rosas Aburto

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Sin agradecimientos por el momento

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES A PROGRAMAS, FONDOS Y FINANCIAMIENTOS.

Investigación realizada gracias al financiamiento de los siguientes programas:

- a) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IG100718.
- b) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT TA100818.
- c) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IV100119.
- d) Facultad de Química-UNAM, Dr. Eduardo Vivaldo Lima PAIP 5000–9078.
- e) Facultad de Química-UNAM, Dr. Alberto Rosas Aburto PAIP 5000–9167.
- f) Beca de Posgrado para el Programa de Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales

ÍNDICE	Páginas
ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABLAS.	V
1. RESUMEN	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Justificación	3
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Baterías. Componentes de Baterías y Celdas.	4
2.1.1. Clasificación de Baterías y Celdas.....	5
2.1.2. Operación de una Celda.	6
2.1.3. Voltaje teórico de la Celda, Capacidad y Energía.....	8
2.1.4. Energía Específica, Densidad de Energía de Baterías.	11
2.2. Principios y Reacciones Electroquímicas.....	14
2.2.1. Termodinámica de Procesos.	17
2.2.2. Procesos de los Electroodos.....	19
2.2.3. Efecto de Doble Capa Eléctrica y Transporte de Masa.....	29
2.2.4. Técnicas Electroanalíticas.	33
2.3. Baterías Primarias y Secundarias.....	38
2.3.1. Baterías Primarias.....	39
2.3.2. Baterías Primarias de Litio.	41
2.3.3. Baterías de Electrólito Sólido.....	52
2.3.4. Baterías Secundarias.....	53
2.4. Electrólitos Sólidos Poliméricos.	62
2.4.1. Conducción de Iones en Sólidos y Polímeros.	62
2.4.2. Grado de Cristalinidad.....	66
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	68
3.1 Obtención de Óxido de Grafeno (GO).....	68
3.1.1. Exfoliación por Agitación y Reducción por Ácido Ascórbico.....	68
3.1.2. Exfoliación y Reducción por Microondas.....	71
3.2 Fabricación Placas Poliméricas.	71
3.3 Caracterización del Óxido de Grafeno.	76
3.3.1 Espectrometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	76

3.3.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	76
3.4	Caracterización de las Placas Poliméricas.	76
3.4.1	Voltamperometría Cíclica.	77
3.4.2	Cronoamperometría.	77
3.4.3	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	78
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	79
4.1.	Análisis de Resultados del Óxido de Grafeno.....	79
4.2.	Análisis de Resultados de las Placas Poliméricas.	82
5.	CONCLUSIONES.	95
6.	BIBLIOGRAFÍA.	96
7.	ANEXO.	101
7.1.	Análisis UV-Vis	101
7.2.	Análisis XRD	102
7.3.	Análisis TGA	103
7.4.	Caracterización Electroquímica.	106

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Proceso de descarga en una celda.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2. Proceso de carga en una celda.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 3. Energía específica teórica y real para algunas baterías y celdas. Ref. [9].</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4. Comparación de la capacidad de almacenamiento de energía de varios sistemas de baterías y celdas. (a) Baterías primarias; (b) Baterías secundarias. Ref. [9].</i>	<i>13</i>
<i>Figura 5. Polarización de la celda como función de la corriente de operación. Ref. [9].</i>	<i>16</i>
<i>Figura 6. Representación esquemática de ecuación de Tafel, se muestra la curvatura a sobre voltajes bajos, se indica además el significado de los parámetros a y b. Ref. [14].</i>	<i>21</i>
<i>Figura 7. a) Diagrama de energía potencial para un proceso de óxido reducción en un electrodo b) Diagrama de energía potencial para la reducción de un ion hidrógeno hidratado en un electrodo. Ref. [17].</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8. Representación esquemática de la relación entre el sobre voltaje y la corriente Ref. [17].</i>	<i>28</i>
<i>Figura 9. a) Orientación de las moléculas del electrolito en una doble capa eléctrica con un electrodo cargado negativamente, b) Catión situado en una doble capa eléctrica, c) Contacto o absorción de un ion positivo en la superficie del electrodo, d) Contacto o absorción de un anión en la superficie del electrodo. Ref.[17].</i>	<i>31</i>
<i>Figura 10. a) Proceso reversible de difusión controlada, b) Óxido-Reducción de una película insoluble, c) Proceso cuasi-reversible, d) Proceso irreversible, e) Reducción de especies por reacciones químicas posteriores. Ref. [29].</i>	<i>37</i>
<i>Figura 11. Clasificación de celdas primarias de litio Ref. [17,30].</i>	<i>44</i>

<i>Figura 12. Esquema del proceso de descarga de un electrolito orgánico líquido. Li/MxBx, ○ = B, ● = M, Ref.[41].</i>	58
<i>Figura 13. Variación de la conductividad con la temperatura de diferentes clases de electrolitos poliméricos. PEO = óxido de polietileno, CPE = poliviniliter, MEEP= poly(bis(metoxi etoxi)), PAN= poliacrilonitrilo. Ref [46,47].</i>	61
<i>Figura 14. Ilustración esquemática de la conducción iónica del litio a través de a) zona cristalina, b) zonas con nano-cargas y c) zonas con cadenas poliméricas modificadas con nano-cargas. Ref. [56].</i>	66
<i>Figura 15. a) Óxido de grafeno exfoliado; b) Separación de las fases de óxido de grafeno reducido y L-ácido ascórbico.</i>	70
<i>Figura 16. a) Pasta de óxido de grafeno después del proceso de secado, b) óxido de grafeno reducida y exfoliada por el proceso de radiación por microondas.....</i>	71
<i>Figura 17. Reacción de polimerización</i>	73
<i>Figura 18. a) Celda de vidrio, b) mezcla de la SPE, d) baño de ultrasonido de la mezcla, d) inyección de la mezcla en la celda de vidrio.</i>	74
<i>Figura 19. a) Fotografía de una placa SPE con 1% de peso en grafeno. b) Fotografía de la flexibilidad observada en la placa SPE con 1% de peso en grafeno.....</i>	75
<i>Figura 20. Adhesión de cinta de cobre a las placas de SPE sintetizadas.</i>	77
<i>Figura 21. Equipo para el análisis termogravimétrico, TA TGA 5550.....</i>	78
<i>Figura 22. Espectro de absorción para análisis UV-Vis para GO, ARGO y MRGO.</i>	79
<i>Figura 23. Patrones de difracción de rayos x para GO, ARGO y MRGO.....</i>	81
<i>Figura 24. Resultados de la voltamperometría cíclica para la placa de SPE con 1% de peso de grafeno con una velocidad de barrido de 100 μV/s.</i>	82
<i>Figura 25. Voltamperometría cíclica para placas con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% y 1.00% de peso de MRGO con una velocidad de barrido de 100 μV/s.</i>	83

<i>Figura 26. Voltamperometría cíclica para placas con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% y 1.00% de peso de MRGO con una velocidad de barrido de 500 μV/s.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 27. Voltamperometría cíclica para placas con 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00% de peso de MRGO con una velocidad de barrido de 100 μV/s.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 28. Esquema de la estructura polimérica del SPE; a) sin envejecimiento, b) con envejecimiento y c) estructura con alta densidad electrónica (microcapacitiva).</i>	<i>86</i>
<i>Figura 29. Resultados obtenidos para la prueba de cronoamperometría, para las placas con 0.00%, 0.50%, 1.00% y SE1.00%. Para el análisis de Cronoamperometría con voltajes constantes de 5, 8, 10 y 15 Volts. (SE= sin envejecimiento).</i>	<i>90</i>
<i>Figura 30. Resultados obtenidos para la prueba de cronoamperometría, para las placas con 0.25%, 0.75%, SE0.50% y H21.00%. Para el análisis de Cronoamperometría con voltajes constantes de 5, 8, 10 y 15 Volts. (SE= sin envejecimiento, H2= peróxido de hidrogeno como iniciador).</i>	<i>91</i>
<i>Figura 31. Resistencias obtenidas para las placas con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75%, 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00%.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 32. Análisis Termogravimétrico para SPE con un envejecimiento de 1 y 5 meses, con deshidratación a temperatura ambiente.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 33. Análisis Termogravimétrico de la placa SPE sin envejecimiento.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 34. Ajuste de los datos obtenidos de UV-Vis para el GO, ARGO y MRGO.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 35. Ajuste de los datos obtenidos para XDR del GO, ARGO y MRGO.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 36. Análisis de TGA con primera derivada pico 29.9°C.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 37. Análisis de TGA con primera derivada pico 217 °C y 247 °C.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 38. Análisis de TGA con primera derivada pico 344 °C.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 39. Análisis de TGA con primera derivada pico 685 °C.</i>	<i>105</i>

<i>Figura 40. Ajuste de líneas a los resultados de voltamperometría cíclica para la velocidad de escaneo de 100 μV/s.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 41. Ajuste de líneas a los resultados de voltamperometría cíclica para la velocidad de escaneo de 500 μV/s.</i>	<i>107</i>
<i>Figura 42. Ajuste de líneas para las corrientes obtenidas en la cronoamperometría para 5, 8, 10 y 15 Volts.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 43. Ajuste de líneas para las corrientes constantes obtenidas en la cronoamperometría para 5, 8, 10 y 15 Volts.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 44. Ajuste de líneas para las corrientes constantes obtenidas en la cronoamperometría para 5, 8, 10 y 15 Volts.</i>	<i>110</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Características de Sistemas de Baterías Primarias, Ref. [9,17,30].</i>	40
<i>Tabla 2. Materiales comúnmente utilizados en el ánodo de celdas, Ref. [17].</i>	45
<i>Tabla 3. Propiedades físicas del litio.</i>	45
<i>Tabla 4. Propiedades de algunos Electrolitos-Solventes orgánicos. Ref. [13].</i>	49
<i>Tabla 5. Cronología de Baterías con electrólito solido. Ref [17].</i>	52
<i>Tabla 6. Propiedades Físicas del Oxido de Grafeno, Oxido de Grafeno Reducido y Grafeno puro.</i>	69
<i>Tabla 7. Fracción de masa y porcentaje en peso de la SPE.</i>	72
<i>Tabla 8. Valores de resistencias para placas de SPE con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75%, 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00%. Para el análisis de voltamperometría cíclica en el cuarto ciclo. (SE= sin envejecimiento, H2O2= peróxido de hidrogeno como iniciador).</i>	87
<i>Tabla 9. Valores de resistencias para placas de SPE con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75%, 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00%. Para el análisis de Cronoamperometría con voltajes constantes de 5, 8, 10 y 15 Volts. (SE= sin envejecimiento, H2= peróxido de hidrogeno como iniciador).</i>	89

1. RESUMEN

Las baterías de estado sólido son una nueva generación de dispositivos de almacenaje de energía que usan electrolitos sólidos. En particular, los electrolitos sólidos pueden ser fabricados a partir de compuestos orgánicos, inorgánicos o cerámicos.

Con el propósito de contribuir al desarrollo e investigación de nuevos sistemas de almacenaje de energía, los cuales puedan satisfacer las demandas energéticas actuales, en la presente tesis se realizó el desarrollo de un electrolito sólido polimérico capaz de retener iones de litio en una solución acuosa con un nanorelleno (partículas, sistemas o moléculas con tamaños menores a 10 nm) de óxido de grafeno exfoliado y reducido, mediante el proceso de cell-cast. El electrolito sólido polimérico (SPE, solid polymer electrolyte) fue sintetizado a partir de la copolimerización de tres monómeros: metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 4-vinilbencenosulfonato de sodio (PSS) y dimetilacrilato de etilenglicol (EDGMA), como iniciador se utilizó persulfato de amonio (APS). Así mismo, se estudió sus propiedades eléctricas de la red polimérica al variar la cantidad de grafeno introducido en la red polimérica.

Palabras Claves:

Electrolito sólido polimérico, Baterías, Litio, Óxido de Grafeno, Conducción Iónica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Revisar y discutir las principales características de los sistemas de almacenaje energía tales como las baterías de litio.

1.1.2 Realizar un marco teórico el cual justifique el diseño y análisis del electrolito sólido polimérico con iones de litio.

1.1.3 Hacer la reducción y exfoliación del óxido de grafeno para ser utilizado como nano-relleno, así como analizar los procesos de reducción y exfoliación.

1.1.4 Sintetizar el electrolito solido polimérico y analizar su conductividad.

1.2 Justificación

Las baterías químicas han jugado un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías, así como en el almacenamiento y conversión de energía. Entre las tecnologías de baterías disponibles actualmente, las baterías basadas en litio como las baterías de ion-litio se consideran las más prometedoras debido a su alta densidad de energía y alta capacidad. Actualmente, las baterías de litio usan electrolitos líquidos orgánicos, los cuales cuentan con una resistencia iónica relativamente baja, lo cual puede llevar a tener algunos inconvenientes, tales como problemas de seguridad, escasa vida útil y baja densidad de potencia. Sin embargo, el nuevo desarrollo de baterías de estado sólido, con electrolitos sólidos pueden evitar algunos de estos problemas, siendo éstas más seguras, livianas, con una vida útil más grande e inclusive flexibles. Además de tener una mayor densidad de energía y menos requisitos en el empaque. Sin embargo, una de las mayores dificultades, es la disminución en el rendimiento de los ciclos, provocado por el desarrollo de una capa (resistencia) interfacial entre los materiales del cátodo y el electrolito. Es por esto que hay una gran variedad de investigaciones de materiales orgánicos o inorgánicos que puedan ser conductores de iones de litio, los cuales que puedan ser utilizados como electrolitos sólidos y que eviten estos fenómenos interfaciales. Sobrepassando éstas dificultades, se espera que las baterías de estado sólido se comercialicen en algunos años, siendo utilizadas ampliamente en grandes sistemas de almacenamiento de energía tales como vehículos eléctricos, centrales almacenamiento de energía eléctrica o baterías domiciliarias, etc.

En particular, el sistema polimérico seleccionado, parte de estudios previos realizados sobre conducción iónica en hidrogeles poliméricos conductores sintetizados a partir de un monómero acrílico, un monómero iónico y un agente entrecruzante [1].

2. ANTECEDENTES

2.1 Baterías. Componentes de Baterías y Celdas

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales en energía eléctrica mediante una reacción de óxido reducción [2], es decir la transferencia de electrones de un material a otro, dentro de un circuito eléctrico.

Aunque el término batería es usado de forma coloquial, en este trabajo la base electroquímica será referida a una celda. Una batería consiste en una o más celdas conectadas en serie o en paralelo o ambas dependiendo del voltaje de salida deseado y su capacidad.

La celda consiste en tres componentes:

1. El ánodo o electrodo negativo - (agente reductor) - el cual dona electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica.
2. El cátodo o electrodo positivo – (agente oxidante) el cual acepta los electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica.
3. Electrolito o conductor de iones, provee el medio de transferencia de carga (iones) dentro de la celda, es decir, entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido, tal como el agua u otros solventes en los cuales se disuelven sales, ácidos, sustancias alcalinas que proveen la conductividad iónica. Por otro lado, algunas baterías usan electrolitos sólidos los cuales son fabricados a base de polímeros o sales derretidas.

2.1.1. Clasificación de Baterías y Celdas.

Baterías y celdas electroquímicas son clasificadas como primarias para aquellas que no pueden ser recargadas y secundarias para aquellas que es posible recargarse. Otras clasificaciones son a menudo usadas para identificar diseños y estructuras particulares.

Baterías y Celdas Primarias. Estas baterías y celdas no son capaces de ser recargadas después de descargarse. A pesar de ser un producto de un solo uso estas baterías y celdas tienen ventajas como pueden ser: buena vida media, alta densidad de energía, baja velocidad de descarga, nulo mantenimiento y alta seguridad.

Baterías y Celdas Secundarias. Estas baterías pueden ser recargadas eléctricamente, después de su descarga y vuelven a su carga inicial al pasar una corriente en dirección opuesta a la de descarga. Estos dispositivos también son conocidos como “baterías de almacenamiento” o “acumuladores” [3].

Baterías y celdas son caracterizadas por su alta densidad de potencia, altas velocidades de descarga, curvas de descarga planas, y temperaturas de trabajo bajas. Su retención de carga es generalmente pobre comparada con algunas baterías y celdas primarias, aunque la capacidad de las baterías y celdas secundarias a menudo disminuye con los ciclos de carga y descarga.

Existen otras clasificaciones de celdas y baterías como son: baterías de reserva, en las cuales un componente es separado del resto para evitar su activación. Celdas de Combustible, como las baterías, son celdas galvánicas que convierten la energía química directamente en energía eléctrica sin estar sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot como las maquinas térmicas. Las celdas de

combustible difieren de las baterías en que son capaces de producir energía tanto como material activo (combustible) sea suministrado a los electrodos [4].

2.1.2. Operación de una Celda.

Descarga. Cuando la celda es conectada a una carga externa los electrones fluyen desde el ánodo, el cual se oxida, pasan a través de la carga externa hasta llegar al cátodo, donde los electrones son aceptados produciendo la reducción del material [5]. El circuito eléctrico es completado en el electrolito por el flujo de aniones (iones negativos) y cationes (iones positivos) del ánodo al cátodo, respectivamente. La *Figura 1* muestra el proceso de descarga.

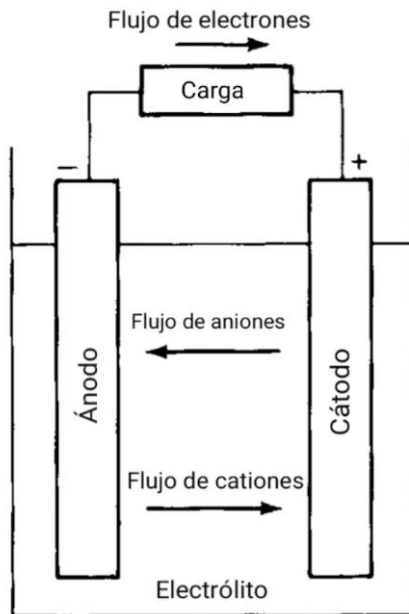
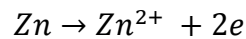


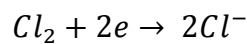
Figura 1. Proceso de descarga en una celda.

Un ejemplo de la reacción de descarga se muestra a continuación, asumiendo que ánodo es un metal y en el cátodo se lleva a cabo una reducción con cloro.

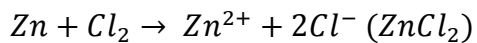
Ánodo (Oxidación, pérdida de electrones)



Cátodo (Reducción, ganancia de electrones)



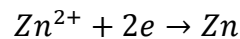
Reacción Total (Descarga)



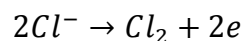
Carga. Durante el proceso de carga o bien recarga, la corriente fluye en sentido opuesto y la oxidación toma lugar en el electrodo positivo y la reducción en el electrodo negativo, como se muestra en la *Figura 2*. Como el ánodo, por definición, es donde ocurre la oxidación y el cátodo es donde se produce la reducción, entonces ahora el electrodo positivo es el ánodo y el electrodo negativo es el cátodo.

Tomando nuevamente el ejemplo anterior, la reacción de carga o recarga es:

Electrodo Negativo, (reacción de reducción, ganancia de electrones)



Electrodo positivo, (reacción de oxidación, pérdida de electrones)



Reacción total (Carga)

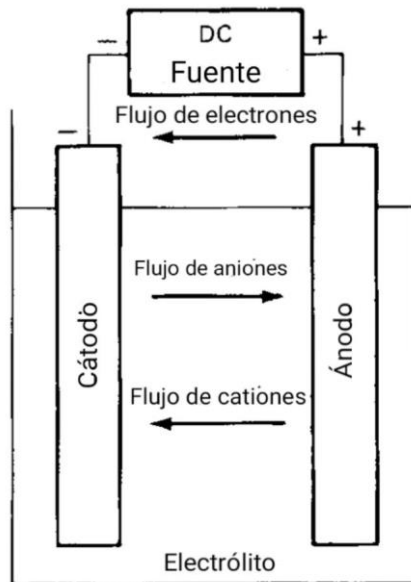
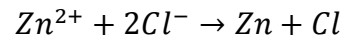


Figura 2. Proceso de carga en una celda.

2.1.3. Voltaje teórico de la Celda, Capacidad y Energía.

El voltaje teórico y la capacidad de una celda son función de los materiales del ánodo y el cátodo. Antes de hablar de ellos se revisará la definición de energía libre de Gibbs.

Energía Libre de Gibbs. Cada vez que ocurre una reacción, hay una disminución en la energía libre del sistema [6,7], que puede ser expresada como

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1)$$

Donde:

$F = \text{Constante de Faraday } (\cong 96,500 \text{ C o } 26.8 \text{ Ah})$

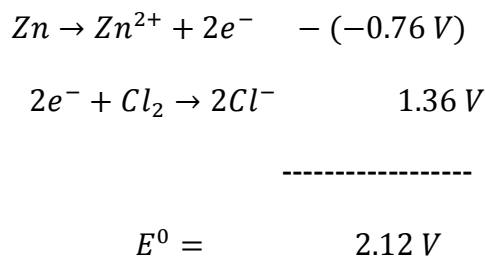
$n = \text{Número de electrones en la reacción estequiométrica}$

$E^\circ = \text{Potencial estandar en V}$

Voltaje Teórico. El voltaje estándar (potencial estándar) de una celda es determinado por el tipo de materiales activos contenidos en la celda. Este puede ser calculado mediante la energía libre o bien obteniéndolo experimentalmente. El potencial estándar de una celda puede ser calculado de los potenciales estándar de los electrodos de la siguiente manera (recordando que el potencial de oxidación es negativo) [7]:

$$\begin{aligned} & \text{Ánodo (potencial de oxidación)} + \text{Cátodo (potencial de reducción)} \\ & = \text{Potencial Estándar } (E^\circ) \end{aligned}$$

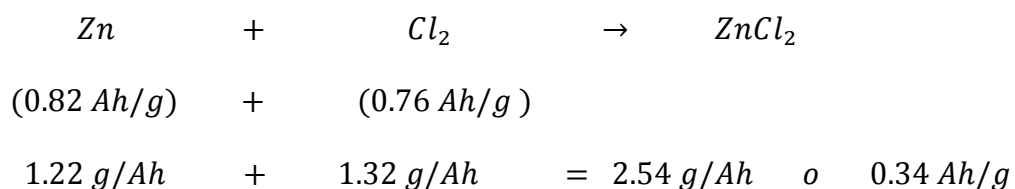
Tomando nuevamente el ejemplo de la reacción $Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$, el potencial estándar es:



El voltaje de la celda es también dependiente de otros factores, incluyendo la concentración y la temperatura cómo lo expresa la ecuación de Nernst [7,9].

Capacidad Teórica (Coulombiana). La capacidad teórica de una celda es determinada por la cantidad de materiales activos dentro de la celda y es expresada como la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción electroquímica y es definida en términos de Coulombs (C) o Ampere-Hora (Ah). La capacidad Ah de una batería está directamente asociada con la cantidad de electricidad obtenida de los materiales activos y por lo tanto un gramo equivalente en peso de un material podría llegar a entregar 96,487 C o 26.8 Ah. (Un gramo equivalente en peso es el peso atómico o molecular de un material activo en gramos dividido por el número de electrones involucrados en la reacción).

La capacidad teórica de una celda electroquímica basada sólo en los materiales activos participantes en la reacción es calculada del peso equivalente de los reactivos, retomando nuestro ejemplo la capacidad teórica de la celda Zn/Cl_2 es de 0.394 Ah/g que es,



Similarmente la capacidad es posible calcularla en unidades de volumen haciendo las conversiones necesarias.

Energía Teórica. La capacidad de una celda puede también considerarse en base a la energía (Watt-Hora) teniendo en cuenta tanto el voltaje como la cantidad de electricidad. Este valor de la energía teórica es el valor máximo que puede entregar el sistema electroquímico:

$$\text{Watt-Hora (Wh)} = \text{Voltaje (V)} \times \text{Ampere-Hora (Ah)}$$

Para el ejemplo de la celda de Zn / Cl_2 , si tomamos su potencial estándar de 2.12 V la capacidad teórica en Wh por gramo del material activo [8] (energía específica gravimétrica teórica o densidad de energía gravimétrica teórica) será:

$$\text{Energía específica (Wh/g)} = 2.12 \text{ V} \times 0.394 \text{ Ah/g} = 0.835 \text{ Wh/g}$$

2.1.4. Energía Específica, Densidad de Energía de Baterías.

La máxima energía que puede ser liberada por un sistema electroquímico está determinada por los tipos de materiales activos que son utilizados (esto determina el voltaje) y la cantidad de materiales activos que son usados (esto determina la capacidad Ah). En la realidad, sólo una fracción de la energía teórica de la batería es obtenida, esto debido a las necesidades específicas de los componentes electrolíticos y los componentes no reactivos (contenedores, separadores, electrodos), peso y volumen de la batería o celda. Otro factor por considerar es que la batería o celda no descarga al voltaje teórico (bajando así el voltaje medio), ni se descarga completamente a 0 V (reduciendo la entrega de Ah). Además, los materiales activos en la práctica no se balancean estequiométricamente. Esto reduce la energía específica, porque existe un exceso en la cantidad de los materiales activos [7-9]. La *Figura 3* muestra los valores para algunas baterías y sus energías específicas. Con lo cual se observa que la energía que está disponible para una batería en la práctica en condiciones óptimas es alrededor del 25 al 35 por ciento de la energía teórica.

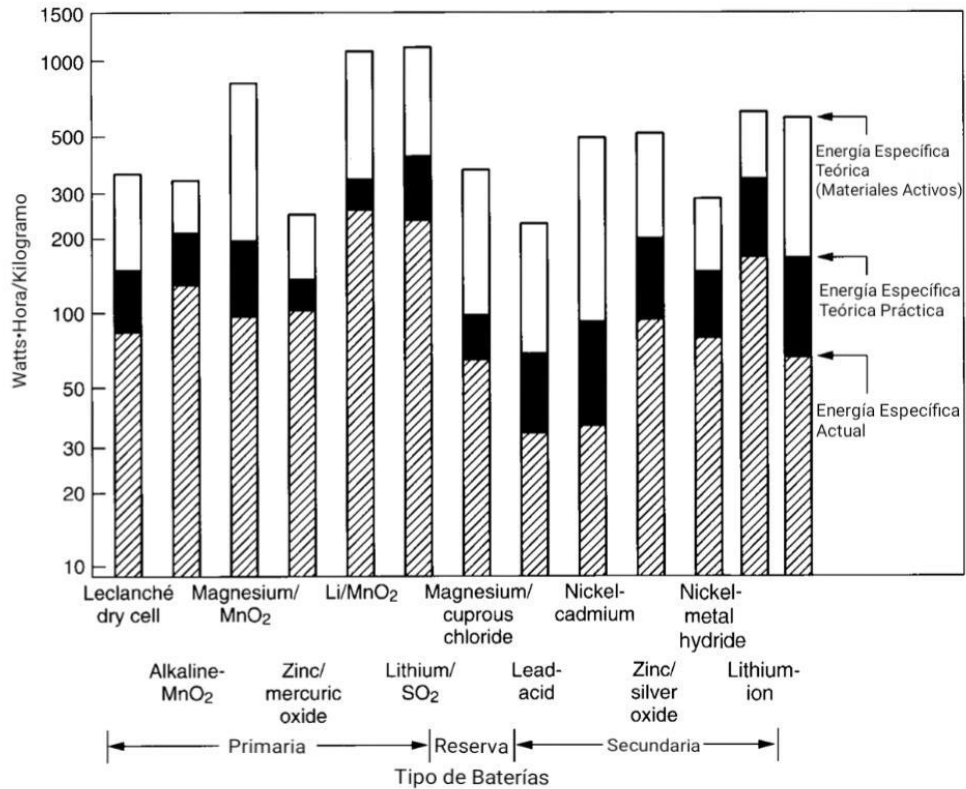
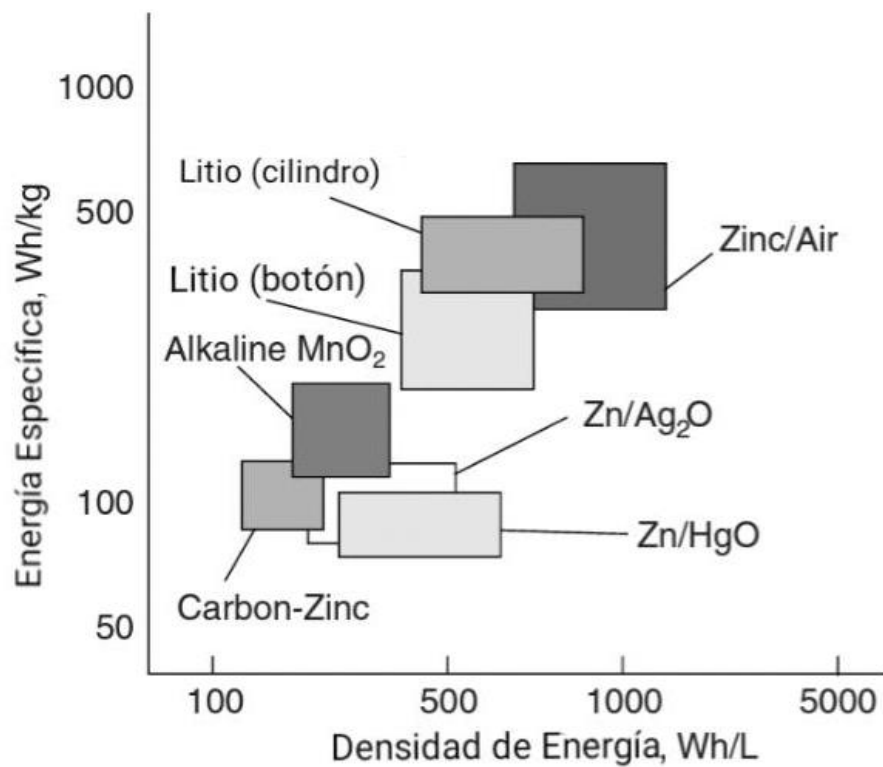
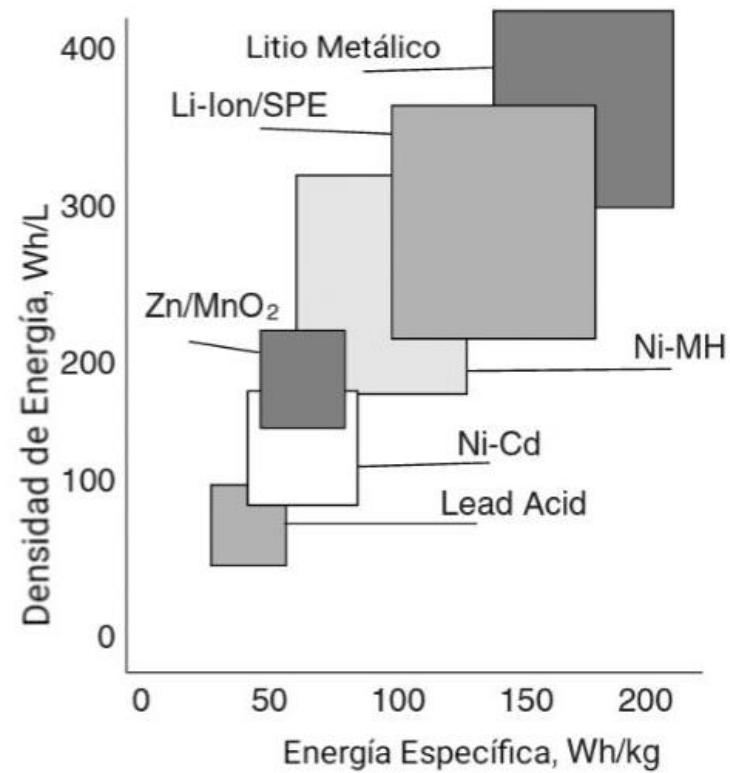


Figura 3. Energía específica teórica y real para algunas baterías y celdas. Ref. [9].

La energía específica (Wh/kg) y densidad de energía (Wh/L) entregada por algunas celdas y baterías se muestran en la *Figura 4(a)* para baterías y celdas primarias y *Figura 4(b)* para celdas y baterías secundarias. En estas figuras, la capacidad de almacenaje de energía se muestra como un campo en vez de un solo valor esto ilustra un amplio rango de condiciones de uso [9,10].



a)



b)

Figura 4. Comparación de la capacidad de almacenamiento de energía de varios sistemas de baterías y celdas. (a) Baterías primarias; (b) Baterías secundarias. Ref. [9].

2.2. Principios y Reacciones Electroquímicas

Como se vio en la anterior sección la máxima energía que puede ser entregada por los materiales activos en la celda o batería depende del cambio de la energía libre. Sin embargo, no toda la energía almacenada es convertida en energía eléctrica, debido a las pérdidas debidas a la polarización que ocurre cuando una corriente i pasa a través de los electrodos, acompañada de reacciones electroquímicas. Estas pérdidas incluyen:

Polarización de activación, que impulsa la reacción electroquímica en la superficie de los electrodos.

Polarización de concentración, Que surge de las diferencias de concentración de los reactivos y productos en la superficie del electrodo, así como de la transferencia de masa en el material.

Estos efectos consumen parte de la energía, que en su mayoría es convertida en energía térmica. En principio estos dos efectos pueden ser calculados de varias ecuaciones teóricas tomando en cuenta varias suposiciones como parámetros químicos y condiciones de transferencia de masa. Sin embargo, en la práctica es bastante difícil determinar estos valores debido a la estructura física (porosidad y espesor) de los electrodos. Otro importante factor que afecta fuertemente el rendimiento de una celda o batería es la impedancia interna. Esto causa una caída en el voltaje durante la operación y que por tanto consume una parte de la energía teórica produciendo también energía térmica. La caída de voltaje debido a la impedancia interna, que usualmente referido como “polarización óhmica” o caída IR es proporcional a la corriente que fluye en el sistema. La impedancia total interna de una celda es la suma de la resistencia iónica del electrolito (dentro del separador y los electrodos porosos), las resistencias de los materiales activos, la resistencia de los colectores, así como la resistencia de contacto entre los materiales activos y la corriente del colector. Estas resistencias son óhmicas por

naturaleza y siguen la ley del Ohm con una relación lineal entre la corriente y la caída del voltaje [11].

Cuando conectamos una carga externa R, el voltaje de la celda E es expresado cómo

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i = iR \quad (2)$$

donde

$E_0 =$ Fuerza electromotriz o voltaje del circuito abierto de la celda

$(\eta_{ct})_a, (\eta_{ct})_c =$ Polarización de activación o sobre voltaje de la
transferencia de carga en el ánodo o cátodo

$(\eta_c)_a, (\eta_c)_c =$ Polarización de Concentración en el ánodo y cátodo

$i =$ Corriente de operación

$R_i =$ Resistencia interna de la celda

Como se muestra en la ecuación (2) el voltaje entregado por la celda es reducido por la polarización y la caída IR interna. Es sólo a corrientes de operación bajas, donde la polarización y la caída IR son bajas, de manera que la celda puede operar cerca del voltaje de circuito abierto y entregar la mayor parte de la energía teórica disponible. La *Figura 5* muestra la relación entera polarización de la celda y la corriente de descarga.

Aunque la energía disponible de una batería o celda depende de las reacciones electroquímicas básicas de ambos electrodos hay muchos factores que afectan la magnitud de la reacción de transferencia de carga, velocidades de difusión,

conductividad del electrolito, tipo de separadores, etc. Existen varias reglas basadas en los principios electroquímicos que son importantes en el diseño de baterías o celdas para lograr una alta eficiencia de operación con mínimas pérdidas de energía.

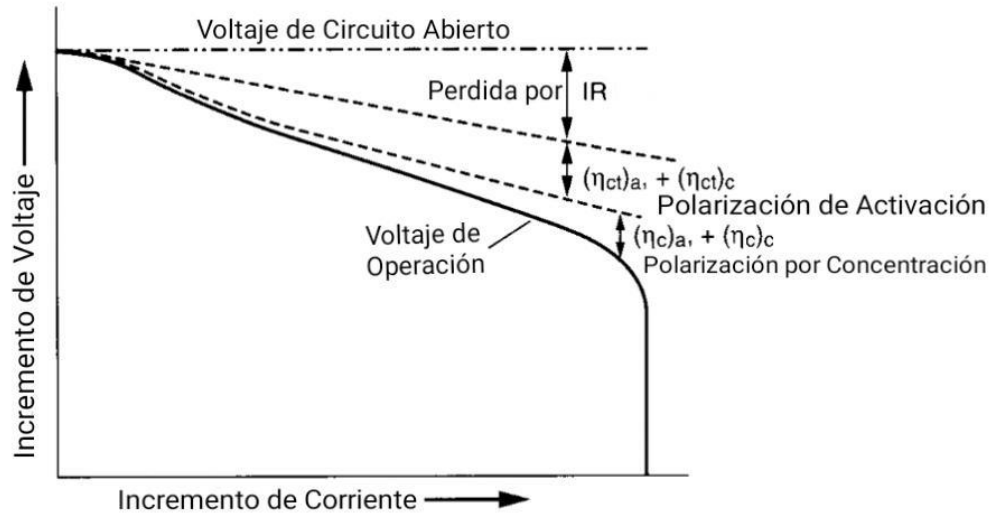


Figura 5. Polarización de la celda como función de la corriente de operación. Ref. [9].

La conductividad del electrolito debe ser lo suficientemente grande para que la polarización IR no sea excesivamente grande en la operación. Para un determinado electrolito, una celda puede ser diseñada para tener una mayor velocidad aumentando el área interfacial del electrodo y disminuyendo la del separador y así reducir la caída IR debido a la resistencia del electrolito.

El electrolito como los solventes deben tener estabilidad química y permitir la reacción directa del ánodo y el cátodo.

La velocidad de la reacción en los electrodos debe ser lo suficientemente rápidas para que la polarización por activación o transferencia de carga no sea lo demasiado grande y haga que la celda sea inoperable. Un método común para minimizar la polarización de activación es usar un electrodo poroso. El electrodo poroso proporciona una mayor superficie y reduce la densidad de corriente local para una determinada corriente de operación total.

En muchas baterías o celdas, parte o todos los reactantes son suministrados desde el electrodo y parte o todos los productos de las reacciones deben ser transportados lejos de la superficie del electrodo. La celda o batería debe tener un adecuado transporte del electrolito para facilitar el transporte de masa y evitar una excesiva polarización de concentración.

El material del colector o sustrato debe ser compatible con el material del electrodo de manera que estos no tengan problemas de corrosión. Además, el diseño del colector de corriente debe proveer de una distribución de corriente uniforme y una baja resistencia de contacto para minimizar la polarización del electrodo [11].

Para celdas y baterías recargables es preferible tener los productos de la reacción cerca de los electrodos para facilitar la reacción reversible durante la carga-descarga. Los productos de la reacción deben ser estables mecánicamente como también químicamente con el electrolito.

2.2.1. Termodinámica de Procesos.

En una celda o batería la reacción es esencialmente toman lugar en dos áreas o sitios estos sitios son las interfaces de los electrodos [9,12]. En términos

generales, la reacción en un electrodo (en dirección de la reacción de reducción) puede ser representada por



donde a moléculas de A toman n electrones de e para formar c moléculas de C . Mientras que en el otro electrodo (reacción de oxidación) puede ser representada por



Entonces la reacción total es la suma de las dos reacciones parciales



El cambio en la energía libre estándar ΔG^0 de esta reacción se expresa como

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (6)$$

donde

$F = \text{Constante de Faraday (96487 coulombs)}$

$E^0 = \text{Fuerza electromotriz estandar}$

Cuando las condiciones son otras diferentes al estado estándar, el voltaje E de la celda o batería está dado por la ecuación de Nernst,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (7)$$

donde

$a_i =$ actividad de la especie

$R =$ Constante de los gases

$T =$ Temperatura absoluta

El cambio en la energía libre estándar de una reacción en una celda es la fuerza impulsora que permite a una batería liberar energía eléctrica a un circuito externo [9-12]. Por otro lado, la medición de la fuerza electromotriz también ofrece datos sobre los cambios en la energía libre, entropía, entalpía, coeficientes de actividad, constantes de equilibrio y solubilidad de los productos. Hay que recordar que la medición de potencial en un solo electrodo es considerado prácticamente imposible. Para establecer una escala de potenciales de media celda se ve de Establecer un potencial de referencia “cero” contra el cual se pueden medir los demás potenciales de un solo electrodo. Por conveniencia el potencial estándar de la reacción H_2/H^+ (aq) es tomada como “cero” y todos los demás potenciales estándar están referidos a este potencial [13].

2.2.2. Procesos de los Electroodos.

Las reacciones en un electrodo son heterogéneas y se caracterizan por los cambios químicos y eléctricos, estas reacciones pueden ser tan simples como la reducción de un ion metálico y la difusión de un átomo dentro de la estructura del electrodo. A pesar de esta aparente simplicidad, el mecanismo del proceso generalmente es más complejo e implica varios pasos. Las especies electroactivas deben transportarse a la superficie del electrodo por migración o difusión antes de la etapa de la transferencia de electrones. La absorción del material electroactivo

puede estar involucrada tanto antes como después de la etapa de transferencia de electrones. Las reacciones químicas también pueden estar involucradas en la reacción general del electrodo. Como en cualquier proceso electroquímico la velocidad de la reacción está determinada por la velocidad de la hemi-reacción más lenta de la reacción.

El tratamiento termodinámico del proceso electroquímico presentado en la sección anterior describe las condiciones de equilibrio del sistema. Sin embargo, no toma en cuenta las condiciones de no equilibrio, como la corriente resultante de la polarización del electrodo (sobrevoltaje) necesaria para generar las reacciones electroquímicas. La determinación experimental de la corriente y voltaje características para muchos sistemas electroquímicos han demostrado que existe una relación exponencial entre la corriente y el voltaje aplicado [14]. La expresión generalizada que describe esta relación es llamada ecuación de Tafel.

$$\eta = a \pm b \log i \quad (8)$$

donde

$$\eta = \text{sobrevoltaje}$$

$$i = \text{corriente}$$

$$a, b = \text{constantes}$$

Normalmente b representa la pendiente de la ecuación de Tafel.

Esta ecuación es consistente con un gran número de sistemas electroquímicos y un amplio Rango de sobrevoltajes. Sin embargo, para valores bajos de sobrevoltaje la ecuación no cumple con el comportamiento curvo observado. La *Figura 6* representa la gráfica de la ecuación de Tafel mostrando la curvatura para valores bajos de sobrevoltaje.

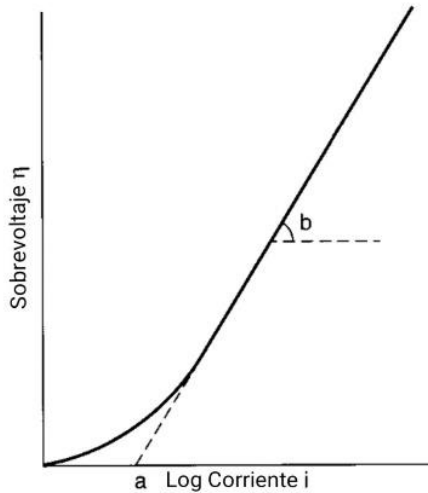


Figura 6. Representación esquemática de ecuación de Tafel, se muestra la curvatura a sobre voltajes bajos, se indica además el significado de los parámetros a y b. Ref. [14].

Es prudente mencionar que esta expresión no aplica a situaciones de equilibrio, pero representa la relación voltaje corriente para un proceso de reacción unidireccional. Entonces en un proceso de oxidación es posible despreciar las contribuciones del proceso de reducción. Reorganizando la ecuación (8) en su forma exponencial, se obtiene:

$$i = \exp\left(\pm \frac{a}{b}\right) \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \quad (9)$$

Para considerar una teoría general, se debe de considera la ida y el regreso de las semi-reacciones en el proceso de óxido-reducción. Recordando la ecuación (3), la reacción es representada como



donde

$O = \text{especies oxidadas}$

$R = \text{especies reducidas}$

$n = \text{número de electrones involucrados en la reacción}$

Las reacciones en un sentido u otro se pueden describir mediante constantes de velocidad heterogéneas k_i y k_v respectivamente [14,15]. Las velocidades de las reacciones de ida y vuelta están dadas por los productos de las constantes de velocidad y las concentraciones en la superficie del electrodo. Sin embargo, las concentraciones de las especies electroactivas en la superficie del electrodo a menudo son diferentes a la concentración en la solución electrolítica. La velocidad de la reacción hacia delante es $k_i C_O$ y la reacción de vuelta es $k_v C_R$. Por conveniencia, estas velocidades se expresan en términos de corrientes de ida i_i y vuelta i_v respectivamente.

$$i_i = nFAk_i C_O \quad (11)$$

$$i_v = nFAk_v C_R \quad (12)$$

donde A es el área del electrodo y F la constante de Faraday.

El desarrollo de estas expresiones es simplemente el resultado de aplicar la ley de equilibrio de masas a los procesos del electrodo de ida y vuelta. El papel de los electrones en el proceso se establece al suponer que las magnitudes de las constantes de velocidad dependen del potencial en el electrodo. La dependencia se describe generalmente al suponer que una fracción del potencial del electrodo αE del electrodo está involucrado en el proceso de reducción mientras que una

fracción $(1 - \alpha)E$ dificulta el proceso de reoxidación. Por lo tanto, se tienen que las expresiones de las constantes que dependen del potencial son expresadas como:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad (13)$$

$$k_v = k_v^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) \quad (14)$$

donde α es el coeficiente de transferencia y E es el potencial del electrodo relativo a un potencial de referencia [15].

De forma más explícita el coeficiente de transferencia α determina qué fracción de la energía eléctrica es obtenida del desplazamiento del potencial desde el valor de equilibrio y el cual afecta la velocidad de transformación electroquímica. Para comprender la función de este coeficiente de transferencia, es necesario describir un diagrama de energía para el proceso de óxido-reducción [17]. La *Figura 7a* muestra una curva energía potencial aproximada (curva de Morse) para una especie oxidada que se aproxima a la superficie de un electrodo junto con la curva de energía potencial que resulta de la reacción de reducción. Por conveniencia, se considera que la reducción del ion de hidrógeno se realiza en un electrodo sólido. Entonces, la especie oxidada O es el ion de hidrógeno hidratado, mientras que la especie reducida R es el átomo de hidrogeno unido a la superficie del electrodo.

El efecto de cambiar el potencial del electrodo por un valor de E surge de la energía potencial de la curva de Morse del ion de hidrogeno. La intersección de dos curvas de Morse forma una barrera de energía con una altura αE , *Figura 7b*. Si las pendientes de las dos curvas de Morse son relativamente constantes en el punto de intersección, entonces α es definida como la relación de las pendientes de las curvas de Morse en el punto de intersección.

$$\alpha = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (15)$$

Donde m_1 y m_2 son las pendientes de las curvas del ion hidrogeno hidratado y el átomo de hidrogeno, respectivamente. Una desventaja de este método es que α se asume como constante e independiente de E , además el concepto es usado para describir una variedad de procesos que involucran diferentes especies como; a) cambios redox en el electrodo inerte, b) productos y reactivos en diferentes fases y c) electrodeposición. A pesar de estas desventajas, el concepto y la aplicación de la teoría son apropiados en muchos casos y representan la mejor comprensión y descripción de los procesos en los electrodos [18].

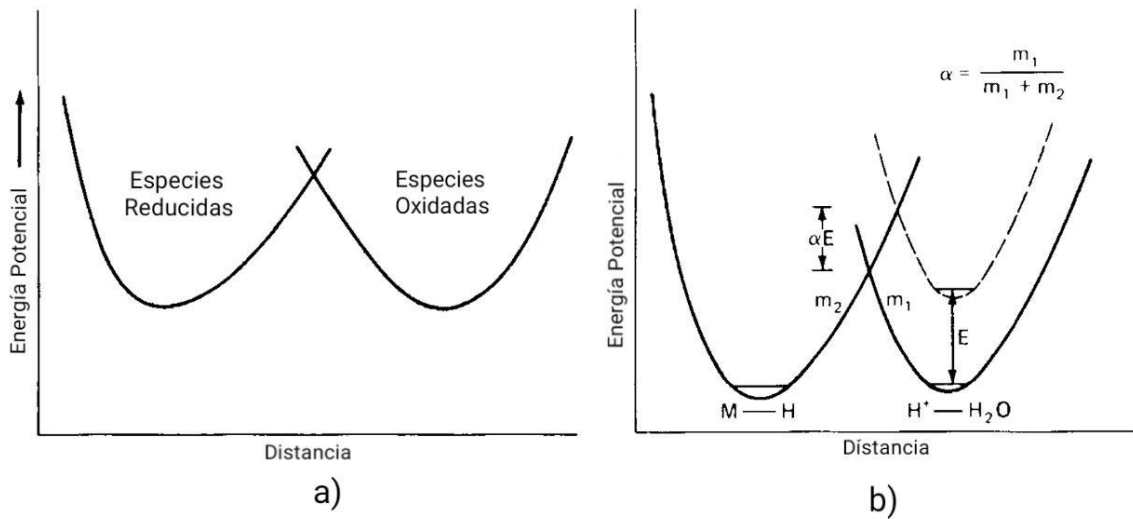


Figura 7. a) Diagrama de energía potencial para un proceso de óxido reducción en un electrodo b) Diagrama de energía potencial para la reducción de un ion hidrógeno hidratado en un electrodo. Ref. [17].

De las ecuaciones (13) y (14) se pueden obtener parámetros útiles para la evaluación y descripción de un sistema electroquímico. Entonces, estas dos

ecuaciones son compatibles con la ecuación de Nerst (7) y la relación de Tafel (8) en condiciones de equilibrio en un proceso unidireccional [18].

Entonces en condiciones de equilibrio, sin flujos de corriente netos

$$i_i = i_v = i_0 \quad (16)$$

Donde i_0 es la corriente de intercambio. De las ecuaciones (11) - (14) junto con la condición (16), se obtiene

$$C_0 k_i^0 \exp\left(\frac{-\alpha n F E_e}{RT}\right) = C_R k_v^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F E_e}{RT}\right) \quad (17)$$

Donde E_0 es el potencial de equilibrio.

Reorganizado la (17), se tiene

$$E_e = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_i^0}{k_v^0}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_0}{C_R}\right) \quad (18)$$

De esta ecuación Se puede establecer una definición formal del potencial estándar E_C^0 , donde este depende de las concentraciones en vez de las actividades,

$$E_C^0 = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_i^0}{k_v^0}\right) \quad (19)$$

Por conveniencia, el potencial estándar es tomado como el punto de referencia de las escalas de potencial en sistemas reversibles. Combinando las ecuaciones (18) y (19), se puede muestra la consistencia con la ecuación de Nernst,

$$E_e = E_C^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad (20)$$

Excepto que esta expresión esta en términos de concentraciones.

De las ecuaciones (11) y (13) en condiciones de equilibrio

$$i_0 = i_i = nFAC_0k_i^0 \exp \left(-\frac{\alpha nFE_e}{RT} \right) \quad (21)$$

Que es la corriente de intercambio definida en (16). Este parámetro puede ser expresado convenientemente en términos de k , entonces de las ecuaciones (9), (13), (18) y (21).

$$i_0 = nFAkC_0^{(1-\alpha)} C_R^a \quad (22)$$

La corriente de intercambio i_0 es una medida de la velocidad de intercambio de carga entre las especies oxidadas y reducidas en un potencial de equilibrio sin una carga total neta. La constante de velocidad k , sin embargo, ha sido definida para un potencial en particular, el potencial estándar formal del sistema. Este no es en sí lo suficiente para caracterizar el sistema a no ser que el coeficiente de transferencia se ha conocido. El valor del coeficiente de transferencia puede ser determinado Al medir el intercambio de la densidad de corriente como función de la concentración de las especies en la reducción y oxidación. La *Figura 8* muestra una representación esquemática de las corrientes de ida y vuelta en función del

sobrevoltaje $\eta = E - E_e$, donde la corriente neta es la suma de las dos componentes. Para situaciones donde la corriente neta es igual a cero, que es, donde el potencial es lo suficientemente diferente del potencial de equilibrio, la corriente neta se aproxima a la corriente neta de ida (o para voltajes en el ánodo, corriente de regreso). Entonces, se puede escribir

$$i = nFAkC_0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE_e}{RT}\right) \quad (23)$$

Ahora cuando $\eta = 0, i = i_0$, entonces

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE_e}{RT}\right) \quad (24)$$

Y

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \quad (25)$$

que es la ecuación de Tafel que introdujo anteriormente en una forma generalizada como en la ecuación 2.7. Ahora se puede ver que el tratamiento cinético es coherente una ecuación de Nernst (para condiciones de equilibrio) y la relación de Tafel (para procesos unidireccionales) [18]. Para presentar un tratamiento cinético en su forma más útil es necesario realizar una transformación en un flujo de corriente neto, entonces

$$i = i_i - i_v \quad (26)$$

Sustituyendo las ecuaciones (11), (14) y (19),

$$i = nFAk \left[C_0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE_C^0}{RT}\right) - C_R \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE_C^0}{RT}\right) \right] \quad (27)$$

Cuando esté ecuación es aplicada en la vida real, es muy importante recordar que C_0 y C_R son concentraciones en la superficie del electrodo o son concentraciones efectivas. Estas no son necesariamente las mismas que en el bulto. Las concentraciones en la interfaz son a menudo (casi siempre) modificadas por las diferencias de potencial eléctrico entre la superficie y la solución [9,17,18].

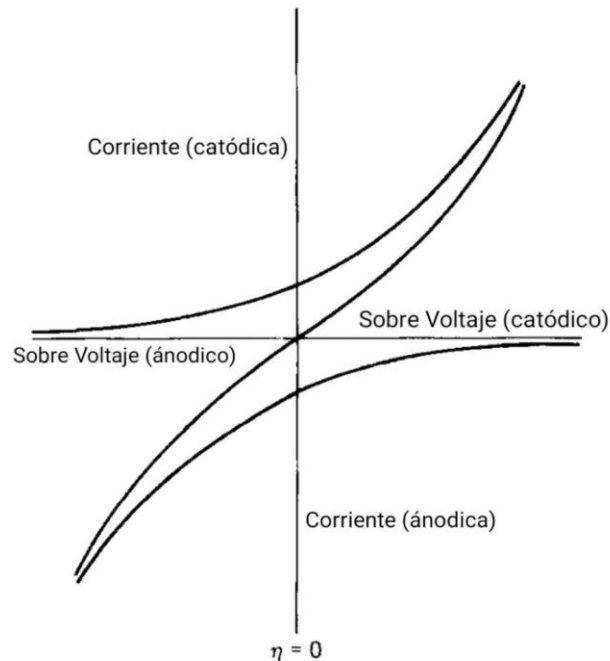


Figura 8. Representación esquemática de la relación entre el sobre voltaje y la corriente Ref. [17].

2.2.3. Efecto de Doble Capa Eléctrica y Transporte de Masa.

Cuando un electrodo (superficie metálica) es inmerso en un electrolito la carga electrónica en la superficie del electrodo atrae a iones de carga opuesta y orienta a los dipolos del solvente. Por lo tanto, existe una capa de carga en la superficie del electrodo y una capa de carga proveniente de los dipolos del electrolito. Esta separación de carga es comúnmente conocida como carga eléctrica de doble capa (experimentalmente el efecto de la carga eléctrica de doble capa es una manifestación de un fenómeno llamado electrocapilaridad). Este fenómeno ha sido estudiado por muchos años y existe relaciones termodinámicas que relacionan la tensión superficial e interfacial entre el electrodo y la solución electrolítica con estructura de doble capa [19].

Para hacer esto más claro y por simplicidad se describirá individualmente las diferentes características de la doble capa eléctrica, considerando un electrodo cargado negativamente inmerso en una solución electrolítica (agua) y asumiendo que a ese potencial no hay transferencia de cargas. Como se observa en la *Figura 9a*, los dipolos de la solución electrolítica están orientados de modo que la mayoría tienen sus extremos positivos (cabeza de la flecha) en dirección a la superficie del electrodo.

Esta representación es estadística ya que no todos los dipolos están orientados de la misma manera, los dipolos son influenciados en mayor medida por las interacciones dipolo-dipolo que por las interacciones dipolo-electrodo. Ahora, si consideramos que se aproxima un catión a la vecindad de la doble capa eléctrica, donde se sabe que la mayoría de los cationes son fuertemente solvatados por los dipolos y mantienen una capa de dipolos alrededor de ellos a pesar del efecto de la doble capa eléctrica. Con unas pocas excepciones la mayoría de estos cationes no se acercan a la doble capa y retienen sus capas de solvatación lo anterior se puede observar en la *Figura 9b*. Lo anterior se debe a que la energía libre de la

aproximación de un catión a la superficie de un electrodo es fuertemente influenciada por la hidratación del catión, entonces en la mayoría de los cationes el intercambio en la energía libre en el contacto o absorción es positiva y por lo tanto va en contra del mecanismo ya sea absorción o contacto, *Figura 9c*.

Es de esperarse que los aniones por tener carga negativa no puedan estar en contacto con electrodo, sin embargo, al hacer el análisis del balance de la energía libre se encuentra Que el contacto anión electrodo es favorecido ya que el balance es negativo Y entonces se encuentra Que el contacto o absorción de aniones es relativamente común. La *Figura 9d* muestra la absorción generalizada de un anión por un electrodo. Sin embargo, hay excepciones a este tipo de absorción un ejemplo es el ion-fluoruro, en este caso el cálculo de la energía libre es positivo y el contacto de absorción no ocurre [20].

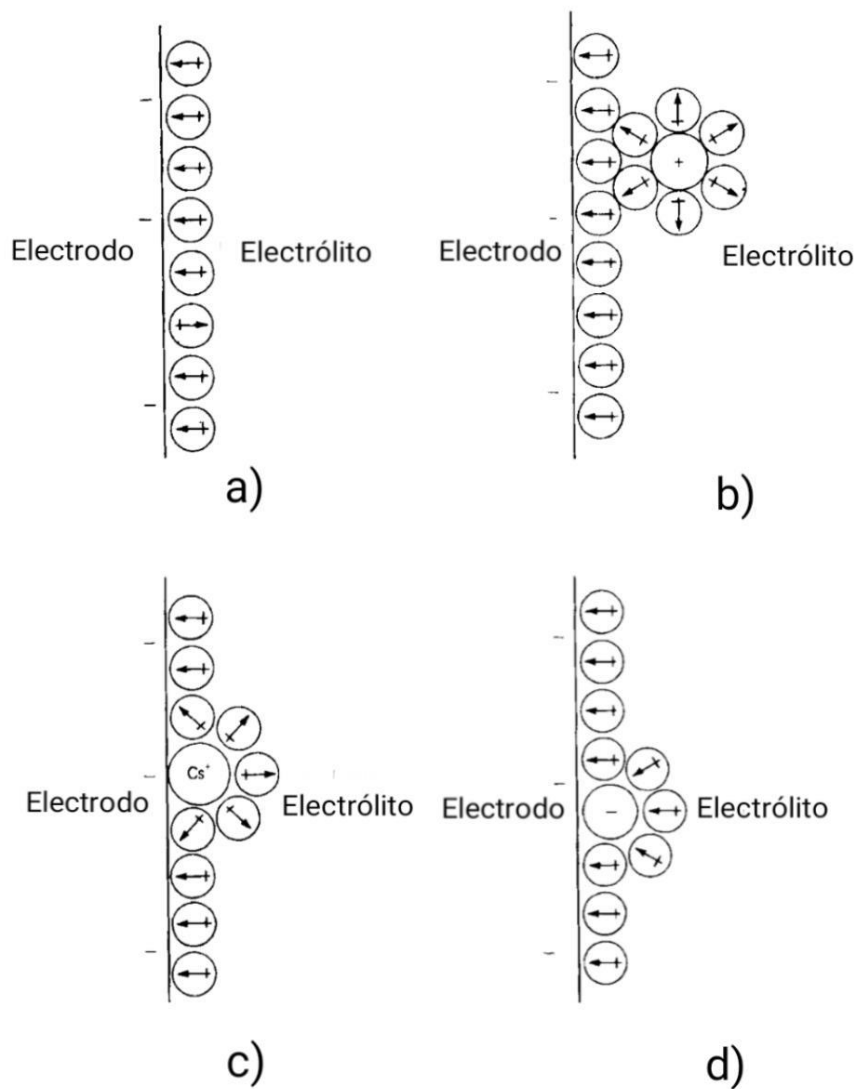


Figura 9. a) Orientación de las moléculas del electrolito en una doble capa eléctrica con un electrodo cargado negativamente, b) Catión situado en una doble capa eléctrica, c) Contacto o absorción de un ion positivo en la superficie del electrodo, d) Contacto o absorción de un anión en la superficie del electrodo. Ref.[17].

El resultado final del establecimiento de este efecto es que influye directamente en la concentración real de las especies electroactivas en la superficie de un electrodo y por lo tanto modifica el gradiente de potencial en el sitio de transferencia de los electrones. En este sentido, es importante comprender la influencia de la doble capa eléctrica y permitirla o evitarla cuando sea apropiado.

Transporte de masa en la superficie de los electrodos. Otra muy importante área de estudio que ha tenido gran impacto en la investigación de baterías es la evaluación del proceso de transporte de masa des y hacia las superficies de los electrodos [17,20]. El transporte de masa desde un electrodo puede ocurrir por tres procesos:

- a) Convección y agitación
- b) Migración eléctrica en un gradiente de potencial eléctrico
- c) Difusión en un gradiente de concentración

De estos tres procesos, el proceso de difusión en un gradiente de concentración es el más importante ya que es el que domina en el transporte de masa en las baterías [8]. Por el otro lado, los efectos de la migración, debido a un gradiente de potencial eléctrico, en algunos casos son perjudicial para el rendimiento de la batería, en particular donde existen curvaturas producidas por el mejoramiento del rendimiento. En estos sitios se tiene un aumento en la migración lo que tiende a producir formaciones de dendritas que eventualmente pueden producir un cortocircuito y una falla en la batería. Por último, cabe señalar que la diferencia en la concentración que existe entre la superficie del electrodo y el bulto del electrólito resulta en una polarización de concentración. [21]

Con el fin de minimizar la pérdida de energía debido a la polarización de concentración y activación en la superficie del electrodo es preferible usar un electrodo con una gran superficie o bien con diseño poroso. [22]

2.2.4. Técnicas Electroanalíticas.

Voltamperometría Cíclica. De las técnicas electroanalíticas, la voltamperometría cíclica es probablemente la más versátil técnica disponible en la electroquímica. La derivación de las diversas formas de la voltamperometría se puede remontar de los estudios iniciales de Mathenson, Nicols y Randles [23,24]. Esencialmente la técnica aplica un voltaje linealmente cambiante a un electrodo. El escaneo de voltaje puede ser desde -5 V a 5 V, desde un potencial de reposo apropiado de modo que la mayoría de las reacciones y los electrodos sean incluidas. Para describir los principios detrás de la voltametría cíclica, por conveniencia y plantearemos la ecuación (28), la cual describe una reacción reversible de óxido reducción de una especie O.



En la voltametría cíclica, el potencial inicial de barrido es representado por

$$E = E_i - vt \quad (30)$$

donde $E_i = \text{potencial inicial}$

$t = \text{tiempo}$

$v = \text{velocidad del potencial cambiante o}$

$\text{velocidad de barrido (V/s)}$

El barrido en reversa está definido por

$$E = E_i - v' t \quad (31)$$

Donde v' a menudo tiene el mismo valor de v . Al combinar la ecuación 31 con la propiedad forma de la ecuación de Nerst y las leyes de difusión de Fick se puede encontrar una ecuación que describe el flujo de las especies hacia la superficie del electrodo. Esta expresión es una ecuación diferencial compleja y que puede ser resuelta por la suma de una integral con sucesivos incrementos [25-27].

Por otro lado, se debe tomar en cuenta el efecto de capacitancia proveniente de la doble capa eléctrica en la interfaz electrodo-electrolito. Entonces, el potencial del electrodo se modifica por el efecto de la capacitancia como también por la resistencia óhmica de la solución electrolítica y por lo tanto la ecuación (30) debe ser modificada de manera que exprese estas dos componentes.

$$E = E_i - vt + r(i_f + i_c) \quad (32)$$

donde

$r =$ resistencia de la celda

$i_f =$ resistencia Faradica

$i_c =$ corriente capacitiva

Para pequeños valores de voltaje de barrido, típicamente por debajo de 1 mV/s , los efectos de la capacitancia son pequeños y en mucho de los casos pueden ser ignorados. Para valores grandes de voltaje de barrido, es necesario hacer correcciones sobre la corriente máxima i_p , dicho análisis fue hecho por Nicholson y Shain [28]. Con relación a la caída de voltaje debida a la resistencia óhmica de

la solución electrolítica se puede hacer una adecuada corrección mediante un cuidadoso diseño de celda y un circuito de retroalimentación positiva generalmente provisto en la instrumentación electrónica.

Voltamperometría cíclica provee información cuantitativa y cualitativa de los procesos en el electrodo [29]. Una reacción reversible de difusión controlada como en la ecuación (29), exhibe un par de picos de corrientes simétricas *Figura 10a*. La separación entre picos ΔE es

$$\Delta E = \frac{2.3RT}{nF} \quad (33)$$

Donde el valor de ΔE es independiente del voltaje de barrido. En el caso de la electrodeposición de una película insoluble sometida a un proceso óxido-reducción reversible y que a su vez no se rige por la difusión hacia y desde la superficie del electrodo el valor de ΔE es considerablemente menor al de la ecuación (33), lo anterior se muestra en la *Figura 10b*. Para el caso ideal, el valor de ΔE para este sistema es cercano a cero. Para procesos cuasi-reversibles, los picos de la corriente están más separados Mientras que el pico es Generalmente más redondeado, como se muestra en la *Figura 10c*. En este caso el voltaje asociado al pico de corriente depende de la velocidad del voltaje de barrido y ΔE es mucho mayor que en la ecuación (33). Un proceso completamente Irreversible produce un solo pico (*Figura 10d*) y en cuyo caso el voltaje asociado al pico de corriente depende de la velocidad de barrido, así mismo, dado que el proceso de transferencia de carga de regreso es despreciable la constante de velocidad y el coeficiente de transferencia pueden ser determinados, la ecuación (34) muestra la expresión para el pico de corriente como función del pico de potencial en una reacción de regreso despreciable.

$$i_p = 0.22nFC_0k_{app} \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E_m - E^o) \right] \quad (34)$$

donde E_m corresponde al pico de potencial. Una gráfica de E_m versus $\ln i_p$, para diferentes concentraciones, proporciona una pendiente que tiende hacia el coeficiente de transferencia α , mientras que la intercepción tiende hacia la constante de velocidad k_{app} . Tanto k_{app} como α pueden ser obtenidas al analizar E_m como función de la velocidad del voltaje de barrido v por un cálculo reiterativo.

Para procesos más complejos en el electrodo la gráfica de la voltametría cíclica llegan a ser igualmente más complicados de analizar. Un ejemplo de este caso es la electro-reducción de una especie controlada por una reacción química precedente. La forma de este análisis se muestra en la *Figura 10e*. La especie se forma a una velocidad constante en la superficie del electrodo y dado que la difusión del componente inactivo es más rápida que su transformación a la forma activa, este no se puede agotar en la superficie del electrodo.

La voltamperometría cíclica de sistemas electroquímicos a menudo puede ser mucho más complicada de lo mostrado con anterioridad. Es de notar, que a menudo es difícil determinar si picos pertenece a una especie o bien a un proceso. Así mismo, esta técnica puede identificar parejas reversibles (deseable para baterías secundarias) y provee un método para medir la velocidad constante y el coeficiente de transferencia de un proceso llevado a cabo en un electrodo, así como también puede ayudar a caracterizar sistemas electroquímicos complejos

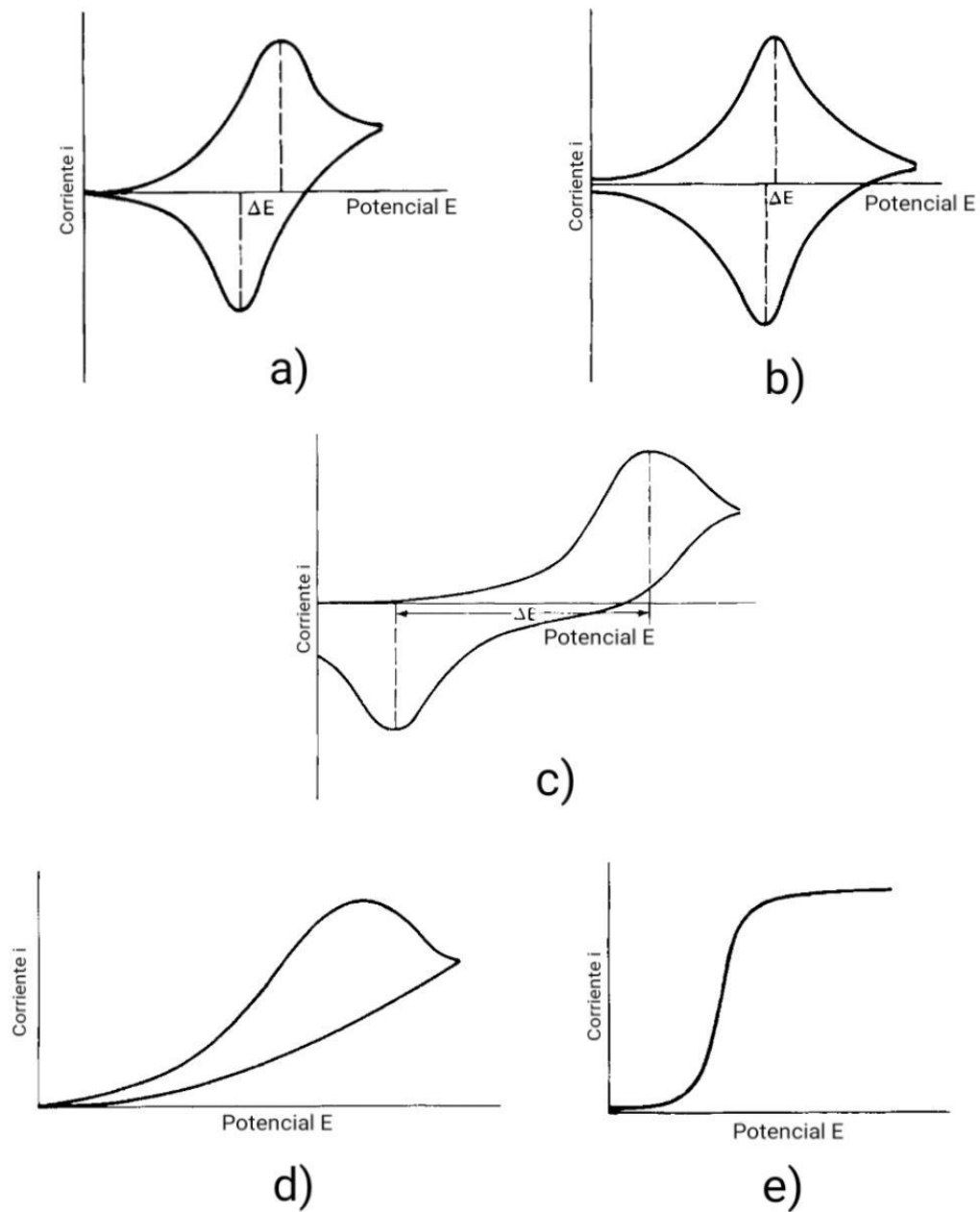


Figura 10. a) Proceso reversible de difusión controlada, b) Óxido-Reducción de una película insoluble, c) Proceso cuasi-reversible, d) Proceso irreversible, e) Reducción de especies por reacciones químicas posteriores. Ref. [29].

2.3. Baterías Primarias y Secundarias

Las baterías primarias han existido por más de 100 años, no fue hasta 1940 que las baterías de zinc-carbón fueron ampliamente utilizadas. Durante la Segunda Guerra Mundial y la Postguerra se hicieron avances significativos, pasando de los 50 Wh/kg de la batería zinc-carbón hasta los 400 Wh/kg obtenidos con las baterías de Litium. Por otro lado, la vida útil de las baterías durante la Segunda Guerra Mundial era limitada a un periodo de tiempo de un año cuando estas eran almacenadas a temperaturas adecuadas; mientras que en el presente, las baterías convencionales tienen una vida útil de 2 a 5 años aproximadamente. Muchos de los avances significativos en el área de las baterías fueron realizados durante el periodo de 1970-90 y fueron estimulados por el desarrollo de nuevas tecnologías, generalmente impulsadas por las industrias militar y aeroespacial, las cuales tenían la necesidad de dispositivos de almacenamiento portátil. Durante este periodo, la batería de dióxido de magnesio-zinc comenzó a reemplazar a las de zinc-carbón capturando gran parte del mercado estadounidense. A mediados de 1990 las preocupaciones ambientales llevaron a la eliminación del mercurio en la mayoría de las baterías tanto zinc/óxido de mercurio como cadmio/óxido de mercurio que usaban mercurio como cátodo, sin afectar el rendimiento de las mismas. Por fortuna, las baterías de zinc/aire y litio (litio utilizado como ánodo) fueron desarrolladas para reemplazar a las baterías que contenían mercurio. Recientes avances en baterías de litio lograron obtener altos tiempos de vida útil (más de 10 años), con una capacidad de ser almacenadas a temperaturas mayores de 70°C, con unas temperaturas de operación que pueden alcanzar los -40°C. Además de lo anterior, las baterías actuales han tenido mejoras en sus características, tales como: alta densidad de energía, alta densidad de potencia, disminución en peso y tamaño y seguridad [17.30].

2.3.1. Baterías Primarias.

Aunque se puede usar varias combinaciones de ánodo-cátodo en sistemas de baterías primarias, sólo unas pocas han logrado un éxito en la vida real. Por mucho, el zinc ha sido el material para ánodos más popular para las baterías primarias, debido a su buen comportamiento electroquímico, alta equivalencia electroquímica, compatibilidad con electrolitos acuosos, vida útil razonablemente buena, bajo costo y disponibilidad. El magnesio también tiene propiedades eléctricas atractivas, tales como su bajo costo y compatibilidad. Estas baterías primarias se han utilizado especialmente para aplicaciones militares debido a su alta densidad de energía y buena vida útil. Sin embargo, a partir de 1990 creció el desarrollo de baterías en base a litio como ánodo, tal elemento tiene una densidad de energía gravimétrica más alta, así como el potencial estándar más alto de todos los metales.

Los principales sistemas de baterías primarias se muestran en la *Tabla 1*. Aunque algunos de estos sistemas son utilizados de forma comercial, solo se abordará el caso en el que las baterías primarias utilicen litio, a manera de ejemplo.

Tabla 1. Características de Sistemas de Baterías Primarias, Ref. [9,17,30].

Sistema	Zinc-carbon (Leclanché)	Zinc-carbon	Mg/MnO ₂	Zn/Alk./MnO ₂	Zn/HgO	Cd/HgO
Ánodo	Zn	Zn	Mg	Zn	Zn	Cd
Cátodo	MnO ₂	MnO ₂	MnO ₂	MnO ₂	HgO	HgO
Electrólito	NH ₄ Cl and ZnCl ₂	ZnCl ₂	MgBr ₂ or Mg(ClO ₄)	KOH	KOH or NaOH	KOH
Voltaje de Celda V	1.5	1.5	1.6	1.5	1.35	0.9
Temperatura de Operación °C	-5 to 45	-10 to 50	-20 to 60	-20 to 55	0 to 55	-55 to 80
Densidad de Energía						
Wh/kg	65	85	100	145	105	
Wh/L	100	165	195	400	325	

Sistema	Zn/Ag ₂ O*	Zinc/air	Li/SO ₂ †	Li/SOCl ₂ †	Li/MnO ₂ †	Li/FeS ₂ †
Ánodo		Zn	Li	Li	Li	Li
Cátodo	Ag ₂ O or AgO	O ₂	SO ₂	SOC/2	MnO ₂	FeS ₂
Electrólito	KOH or NaOH	KOH		SOCl ₂ w/AlCl ₃		
Voltaje de Celda V	1.5	1.5	3.0	3.6	3.0	1.5
Temperatura de Operación °C	0 to 55	0 to 50	-55 to 70	-60 to 85	-20 to 55	-20 to 60
Densidad de Energía						
Wh/kg		Prismatic 300	260	380	230	260
Wh/L		Prismatic 800	415	715	535	500

Baterías de Litio. Las baterías primarias de litio se pueden clasificar en tres categorías: baterías de estado sólido y baja potencia, se caracterizan por su excelente vida útil y su pequeño tamaño, comúnmente son utilizadas en marcapasos, o bien como sistemas de respaldo en dispositivos electrónicos. La segunda categoría consta de baterías de cátodos sólido, las cuales están diseñadas en configuración de botón o bien cilindro, Se caracterizan por su alta densidad de energía vida útil perfecta para dispositivos electrónicos como calculadoras, equipos fotográficos, dispositivos de comunicación, computadoras, etcétera. Por último, las baterías de cátodos solubles constituyen la tercera categoría, estas baterías son construidas típicamente en configuración cilíndrica o bien en discos planos o en contenedores prismáticos que utilizan placas planas. Estas baterías pueden llegar a tener hasta 35 Ah y su principal aplicación es militar o industrial.

2.3.2. Baterías Primarias de Litio.

El metal de Litio es atractivo como ánodo en las baterías debido a su peso ligero, alta equivalencia electroquímica y buena conductividad. El desarrollo de baterías de alta densidad de energía se inició en la década de 1960 y se concentró en baterías primarias no acuosas que utilizaban litio como ánodo. Las baterías de litio se utilizaron por primera vez a principios de la década de 1970 principalmente en aplicaciones militares, sin embargo, su uso se limitó debido a la falta de seguridad en su diseño y química [30]. Desde entonces las baterías de litio han utilizado una variedad de químicos diferentes, así como tamaños y configuraciones. Los tamaños varían desde una pequeña batería de botón de 5 mAh hasta grandes baterías industriales o militares de 10.000 Ah. Hoy en día, las baterías primarias de litio han disminuido su crecimiento y han sido intercambiadas por baterías secundarias de litio o ion-litio, estas permiten ser utilizadas una mayor cantidad de veces proveyendo de energía a aparatos de alto consumo tales como: celulares,

tabletas, cámaras fotográficas, computadoras, sistemas de seguridad, memorias, etcétera.

Ventajas de las Baterías de Litio. Las celdas primarias que usan al litio como ánodo tienen varias ventajas sobre las baterías convencionales. A continuación, se muestran varias características sobresalientes en estas baterías.

- a) Alto Voltaje. Un alto voltaje en las baterías reduce el número de celdas o baterías que son necesarias hasta por factor de 2. Las baterías de litio tienen voltajes hasta de 4V, dependiendo del material del cátodo, comparado con el 1.5 V de otros sistemas de baterías primarias.
- b) Alta Energía Especifica y densidad de Energía. La salida de energía de una batería de litio es 2 o 4 veces más grande (200 Wh/kg y 400 Wh/L) que las convencionales baterías de ánodo de zinc.
- c) Amplio Rango de Temperatura de Operación. Muchas de las baterías de litio pueden operar en un rango de temperatura de 70 a -40 °C.
- d) Buena densidad de Potencia. Algunas baterías de litio son diseñadas con la capacidad de liberar su energía a altos niveles de corriente y potencia.
- e) Perfil Plano de Corriente. Las baterías de litio cuentan con una curva plana de descarga (Voltaje y Resistencia constantes en la mayoría del periodo de descarga).
- f) Vida Útil Grande. Las baterías de litio pueden ser almacenadas por grandes periodos de tiempo incluso por 10 años a temperatura ambiente.

Clasificación de Baterías de Litio Primarias. Las baterías de litio usan solventes no acuosos para los electrolitos por la reactividad del litio con el agua. A menudo se utilizan solventes orgánicos como el acetonitrilo, carbonato de propileno y dimetoxietano, o bien solventes inorgánicos como el cloruro de tionilo. Como ya se mencionó con anterioridad, las baterías de litio pueden ser clasificadas en varias categorías, basándose en el tipo de electrolito (solvente) y cátodo utilizados.

Celdas Con Cátodo Soluble. Estas celdas utilizan cátodo en estado líquido o gaseoso, tales como el dióxido de azufre o el cloruro de tionilo, que se disuelven en el electrolito o son el solvente del electrolito. Su operación depende de la formación de una capa pasiva en el ánodo de litio, formada de la reacción entre el litio y el cátodo. Esto evita una reacción química adicional (autodescarga) entre el ánodo y el cátodo.

Celda con Cátodo Sólido. Este segundo tipo de celda utiliza un cátodo sólido en vez de uno gaseoso o líquido, así la batería o celda tiene la ventaja de no estar presurizada o no necesitar un sello hermético, pero no cuentan con la capacidad de alta velocidad de descarga de las celdas de cátodo soluble. La descarga en las celdas de cátodo sólido no es tan plana como en las celdas de cátodo soluble, pero a velocidades de descarga baja y a temperatura ambiente su capacidad (densidad de energía) puede ser más alta que la de celda de litio/azufre puede ofrecer.

Celda de Electrolito Sólido. Estas celdas cuentan con una vida útil extremadamente larga, cerca de 20 años, pero tienen bajas velocidades de descarga en un rango de microamperes. Actualmente este tipo de celdas han sido estudiadas arduamente ya que ofrecen ventajas significativas comparadas con los otros tipos de celdas, como la prevención de fallas por el efecto de dendritas o el uso de electrolitos líquidos.

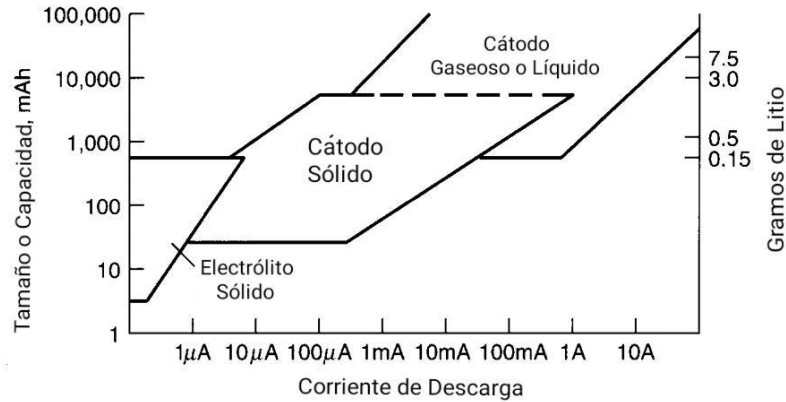


Figura 11. Clasificación de celdas primarias de litio Ref. [17,30].

En la Figura 11 se muestra el tamaño y la capacidad de los tres tipos de celdas de litio contra sus respectivos niveles de corriente a las cuales son descargadas típicamente.

Química de las Celdas de Litio. Los principales requerimientos para los materiales del electrodo usados para baterías de alto rendimiento son alta equivalencia electroquímica y un alto potencial en el electrodo, de la Tabla 2 se puede observar que el candidato ideal para el ánodo es el metal de litio. Su potencial estándar y su equivalencia electroquímica son las más altas de todos los metales: esto explica su alta densidad gravimétrica y su alto potencial en las celdas primarias y también secundarias.

Ánodo de Litio. El litio es uno de los metales alcalinos y es el más ligero de todos los elementos metálicos, con una densidad cercana a la mitad de la del agua. Cuando el litio no está en contacto con el aire este tiene un brillo parecido a la plata, sin embargo, un contacto con el oxígeno provoca una rápida oxidación y opaca la superficie del metal. Por otro lado, el litio es altamente maleable y puede ser extruido con facilidad, además de ser un buen conductor de electricidad [17,31,32]. La Tabla 3 muestra alguna de sus propiedades físicas del litio.

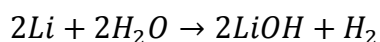
Tabla 2. Materiales comúnmente utilizados en el ánodo de celdas, Ref. [17]

Material	Peso Atómico, g	Potencial Estándar a 25°C, V	Densidad g/cm ³	Punto de Fusión °C	Valencia	Equivalencia Electroquímica		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³
Li	6.94	-3.05	0.534	180	1	3.86	0.259	2.08
Na	23.0	-2.7	0.97	97.8	1	1.16	0.858	1.12
Mg	24.3	-2.4	1.74	650	2	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	-1.7	2.7	659	3	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.87	1.54	851	2	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44	7.85	1528	2	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76	7.1	419	2	0.82	1.22	5.8
Cd	112	-0.40	8.65	321	2	0.48	2.10	4.1
Pb	207	-0.13	11.3	327	2	0.26	3.87	2.9

Tabla 3. Propiedades físicas del litio.

Punto de Fusión	180.5°C
Punto de Ebullición	1347°C
Densidad	0.534 g/cm ³ (25°C)
Calor Específico	0.852 cal/g (25°C)
Resistencia Específica	9.35 × 10 ⁶ Ω·cm (20°C)
Dureza	0.6 (Escala de Mohs)

El litio actúa vigorosamente con el agua, liberando hidrógeno y formando hidróxido de litio.



Esta reacción no es tan vigorosa con la del agua y el sodio, debido a la baja solubilidad y a la baja adherencia del *LiOH* a la superficie del metal, sin embargo, el calor generado por esta reacción puede encender el hidrógeno.

Materiales para Cátodos. Tanto materiales orgánicos como orgánicos ha sido utilizados como cátodos en baterías primarias de litio. Los requisitos para estos materiales es que tengan un alto voltaje, alta densidad de energía y compatibilidad con el electrólito (no reactivo o insoluble con el electrólito). Se prefiere que el material del cátodo sea conductor, aunque hay pocos materiales de este tipo y generalmente los materiales de los cátodos son mezclados con otros materiales conductores como el carbón [33]. La tabla 4 muestra algunos materiales comúnmente utilizados para cátodos en baterías de litio.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..

Material del Cátodo	Peso Molecular	Valencia	Densidad g/cm ³	Capacidad Faradica Teórica (catódo)			Mecanismo de Reacción (ánodo de litio)	Celda Teórica	
				Ah/g	Ah/cm ³	g/Ah		Voltaje V	Energía Específica Wh/kg
SO ₂	64	1	1.37	0.419	—	2.39	2Li + 2SO ₂ → 2Li ₂ S ₂ O ₄	3.1	1170
SOCl ₂	119	2	1.63	0.450	—	2.22	4Li + 2SOCl ₂ → 4LiCl + S + SO ₂	3.65	1470
SO ₂ Cl ₂	135	2	1.66	0.397	—	2.52	2Li + SO ₂ Cl ₂ → 2LiCl + SO ₂	3.91	1405
Bi ₂ O ₃	466	6	8.5	0.35	2.97	2.86	6Li + Bi ₂ O ₃ → 3Li ₂ O + 2Bi	2.0	640
Bi ₂ Pb ₂ O ₅	912	10	9.0	0.29	2.64	2.41	10Li + Bi ₂ Pb ₂ O ₅ → 5Li ₂ O + 2Bi + 2Pb	2.0	544
(CF) _n	31	1	2.7	0.86	2.32	1.16	nLi + (CF) _n → nLiF + nC	3.1	2180
CuCl ₂	134.5	2	3.1	0.40	1.22	2.50	2Li + CuCl ₂ → 2LiCl + Cu	3.1	1125
CuF ₂	101.6	2	2.9	0.53	1.52	1.87	2Li + CuF ₂ → 2LiF + Cu	3.54	1650
CuO	79.6	2	6.4	0.67	4.26	1.49	2Li + CuO → Li ₂ O + Cu	2.24	1280
Cu ₄ O(PO ₄) ₂	458.3	8	—	0.468	—	2.1	8Li + Cu ₄ O(PO ₄) ₂ → Li ₂ O + 2Li ₃ PO ₄ + Cu	2.7	—
CuS	95.6	2	4.6	0.56	2.57	1.79	2Li + CuS → Li ₂ S + Cu	2.15	1050
FeS	87.9	2	4.8	0.61	2.95	1.64	2Li + FeS → Li ₂ S + Fe	1.75	920
FeS ₂	119.9	4	4.9	0.89	4.35	1.12	4Li + FeS ₂ → 2Li ₂ S + Fe	1.8	1304
MnO ₂	86.9	1	5.0	0.31	1.54	3.22	Li + Mn ^{IV} O ₂ → Mn ^{III} O ₂ (Li ⁺)	3.5	1005
MoO ₃	143	1	4.5	0.19	0.84	5.26	2Li + MoO ₃ → Li ₂ O + Mo ₂ O ₅	2.9	525
Ni ₃ S ₂	240	4	—	0.47	—	2.12	4Li + Ni ₃ S ₂ → 2Li ₂ S + 3Ni	1.8	755
AgCl	143.3	1	5.6	0.19	1.04	5.26	Li + AgCl → LiCl + Ag	2.85	515
Ag ₂ CrO ₄	331.8	2	5.6	0.16	0.90	6.25	2Li + Ag ₂ CrO ₄ → Li ₂ CrO ₄ + 2Ag	3.35	515
AgV ₂ O _{5.5} *	297.7	3.5	—	0.282	—	—	3.5Li + AgV ₂ O _{5.5} → Li _{3.5} AgV ₂ O _{5.5}	3.24	655
V ₂ O ₅	181.9	1	3.6	0.15	0.53	6.66	Li + V ₂ O ₅ → LiV ₂ O ₅	3.4	490

Electrólitos. La reactividad del litio en soluciones acuosas requiere el uso de electrolitos no acuosos para el ánodo de baterías de litio. Líquidos polares orgánicos son los electrolitos-solventes más comunes para celdas primarias, excepto por el cloruro de tionilo ($SOCl_2$) y el cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2). Donde estos compuestos inorgánicos sirven tanto como el disolvente como el material activo del cátodo.

Las propiedades más importantes de electrolitos:

1. Debe ser aprótico, es decir, que no tenga átomos de hidrogeno o protones reactivos, aunque los átomos de hidrogeno si pueden estar contenidos en la molécula del solvente.
2. Debe tener una baja o nula reactividad con el litio y el cátodo (o formar una capa protectora en la superficie del litio para prevenir futuras reacciones).
3. Capacidad de formar un electrolito con buena conductividad iónica.
4. Debe ser liquido sobre un amplio rango de temperaturas.

Una lista de solventes orgánicos usualmente utilizados para baterías de litio se observa en la *Tabla 4*.

Generalmente, se mezclan solutos que contengan litio en los electrolitos para aumentar la conductividad de iones, así como para evitar la disminución de átomos disponibles durante las reacciones de óxido-reducción. Sales de litio como $LiClO_4$, $LiBr$, $LiCF_3SO_3$ y $LiAlCl_4$ son mezcladas con electrolitos-solventes orgánicos, en los cuales las sales se disocian para formar iones adiciones. La máxima conductividad con solventes orgánicos es obtenida con una concentración de 1M, pero la conductividad de estos electrolitos es cerca de una décima parte de los electrolitos en solución acuosa.

Tabla 4. Propiedades de algunos Electrolitos-Solventes orgánicos. Ref. [13]

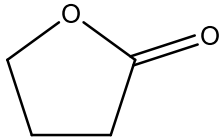
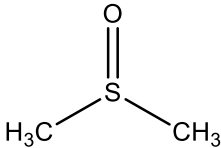
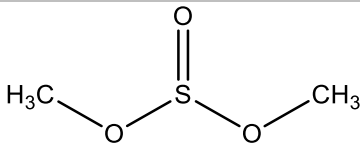
Solvente	Estructura	Punto de Ebullición (10 ⁵ Pa) °C	Punto de Fusión °C	Punto de Inflamación °C	Densidad a 24 °C g/cm ³	Conductividad Específica a 1 M de LiClO ₄ S/cm
Acetonitrilo	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	81	-45	5	0.78	3.6×10^{-2}
g-Butirolactona (BT)		204	-44	99	1.1	1.1×10^{-2}
Dimetilsulfóxido (DMSO)		189	18.5	95	1.1	1.4×10^{-2}
Dimetilsulfito (DMSI)		126	-141		1.2	

Tabla 5. Continuación

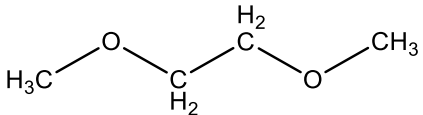
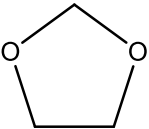
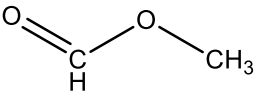
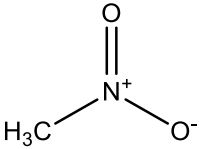
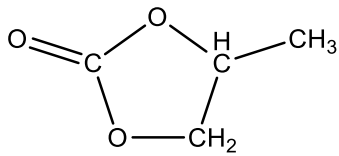
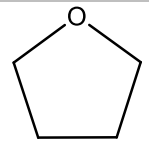
Solvente	Estructura	Punto de Ebullición (10 ⁵ Pa) °C	Punto de Fusión °C	Punto de Inflamación °C	Densidad a 24 °C g/cm ³	Conductividad Específica a 1 M de LiClO ₄ S/cm
1,2-Dimetoxietano (DME)		83	-60	1	0.87	
Dioxolano (1,3-D)		75	-26	2	1.07	
Formato de Metilo (MF)		32	-100	-19	0.98	3.2x10 ⁻²
Nitrometano (NM)		101	-29	35	1.13	1 x10 ⁻²

Tabla 5. Continuación

Propilencarbonat o (PC)		242	-49	135	1.2	7.3×10^{-3}
Tetrahidrofurano (THF)		65	-109	-15	0.89	

2.3.3 Baterías de Electrólito Sólido.

La mayoría de las baterías de uso frecuente son de electrolito líquido. Sin embargo, el aumento en la demanda de dispositivos electrónicos, así como la necesidad aumentar la densidad energética y la capacidad de las baterías, así como la seguridad de estas ha estimulado el desarrollo de baterías electrolito sólido. Aunque alguno de Estos tipos de baterías que están disponibles comercialmente su capacidad es limitada en comparación con las baterías de electrolito líquido [35].

Tabla 5. Cronología de Baterías con electrolito solido. Ref [17]

Fecha	Electrólito	Log Conductividad, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Sistema Típico de celda
1950–1960	AgI	-5	Ag/V ₂ O ₅
1960–1965	Ag ₃ SI	-2	Ag/I ₂
1965–1972	RbAg ₄ I ₅	-0.5	Ag/Me ₄ NI ₅
1965–1975	Beta-alumina	-1.5	Na-Hg/I ₂ ,PC
1970–1975	LiI(Al ₂ O ₃)	-5	Li/PbI ₂
1970–1980	LiI	-7	Li/I ₂ (P2VP)
1978–1985	LiX-PEO	-7	Li/V ₂ O ₅
1980–1986	Li _{0.36} I _{0.14} O _{0.007} P _{0.11} S _{0.36}	-3.3	Li/TiS ₂
1983–1987	MEEP	-4	Li/TiS ₂
1985–1992	Plasticized SPE	-3	Li/V ₆ O ₁₃
1985–1992	Li _{0.35} I _{0.12} O _{0.31} P _{0.12} S _{0.098}	-4.7	Li/TiS ₂
1990–2000	LiPON	-5.6	Li/a-V ₂ O ₅
1992–2000	LiPON	-5.6	LiC ₆ /Li _x CoO ₂ and LiC ₆ /Li _x NiO ₂

PEO- Polietileno Óxido; MEEP-Poli(bis(metoxi etoxi etóxido)); SPE- Electrólito solido polimérico.

En la *Tabla 5* se muestra la cronología de varios tipos de celdas de electrolito sólido desarrolladas desde 1950. Dos tendencias se pueden observar en esta tabla, la primera es que los sistemas estaban basados en plata de baja energía, para después ser reemplazados por baterías con litio de alta energía en los

ánodos [36]. En segundo lugar, las baterías han pasado de ser dispositivos basados en pellets con capas de electrolito relativamente gruesas (del orden de un milímetro) a ser dispositivos de película delgada con espesores de electrolitos del orden de micrómetros. Esta reducción en el grosor del electrolito ha sido necesario para superar las pérdidas óhmicas debidas a los conductores de iones de litio con una resistencia más alta.

Las baterías completamente sólidas ofrecen varias ventajas sobre las que tienen componentes líquidos. Generalmente exhiben una alta estabilidad térmica, bajas tasas de autodescarga, además de una vida útil de 5 a 10 años. Del mismo modo, tienen la capacidad de operar en un amplio rango de condiciones ambientales (temperatura presión y aceleración) y altas densidades de energía (300 a 700 Wh/L). Por otro lado, las limitaciones asociadas con una batería de estado sólido incluyen la potencia relativamente baja (microvolts), posibles tensiones mecánicas debidas a los cambios de volumen asociados con las reacciones de carga y descarga y reducción de la eficiencia de los electrodos a altas tasas de descarga. Sin embargo, las baterías de electrolito sólido pueden solucionar algunas de estas deficiencias. En particular, con electrolitos sólidos polímeros es posible obtener baterías altamente flexibles, con altas capacidades al mismo tiempo de mitigar el riesgo de cortocircuitos por el crecimiento de dendritas en los electrodos.

2.3.4. Baterías Secundarias.

Las baterías secundarias o recargables se usan ampliamente en muchas aplicaciones como son las de iluminación, encendido energía de emergencia y reserva. Hoy en día las baterías secundarias de tamaño pequeño están utilizando en un número cada vez mayor de aplicaciones como puede ser la alimentación de dispositivos portátiles como herramientas juguetes iluminación equipo fotográfico radio y lo más importante dispositivos electrónicos de consumo,

computadoras videocámaras y teléfonos celulares. Y más recientemente, las baterías secundarias han recibido un renovado interés como fuente de energía para vehículos híbridos y eléctricos.

Las baterías secundarias existen desde hace más de 100 años. La batería de plomo-ácido fue desarrollada en 1859 por Planté. Y hoy en día sigue siendo la batería más utilizada, aunque con algunos cambios en la industria automotriz. Tiempo después, en 1908 la batería alcalina de níquel-hierro fue presentada por el Edison como fuente de energía para el automóvil eléctrico antiguo. Sus ventajas fueron la durabilidad y su vida útil, pero gradualmente perdió su participación en el mercado debido a su alto costo, altos requisitos de mantenimiento y energía específica baja [37].

La batería de bolsillo níquel-cadmio ha sido fabricada desde 1909 y fue usada principalmente en aplicaciones industriales pesadas. El diseño de placas sintetizadas la llevaron a obtener una mayor capacidad potencia y energía abriendo el mercado en los sectores aeronáuticos y marítimos, así como de Comunicaciones en los años 50. Posteriormente, el desarrollo de la batería sellada de níquel-cadmio llevó a su uso generalizado en aplicaciones portátiles. La llegada de la batería de hidruro de níquel y posterior la reciente batería de litio-ion desplazaron a esta batería del mercado.

Al igual que con los sistemas de baterías primarias, se han hecho mejoras significativas en el rendimiento de los sistemas de baterías secundarias más antiguos, así como de una serie de sistemas más nuevos como los de plata-zinc, níquel-zinc, níquel-hidrógeno y litio-ion.

Baterías Recargables de Litio. Las baterías de litio recargables a temperatura ambiente ofrecen varias ventajas comparadas con las baterías convencionales acuosas, incluyendo:

- a) Alta densidad de energía (hasta 150 Wh/kg, 400 Wh/L)
- b) Alto voltaje de celda (cerca de los 4V)
- c) Vida útil amplia (entre 5 y 10 años)

Estas características resultan en parte por el alto potencial estándar y el bajo peso electroquímica equivalente del metal de litio. Las baterías recargables de litio, por otro lado, no tienen la capacidad de alta velocidad, debido a una conductividad menor de los iones en los electrolitos orgánicos o inorgánicos apróticos que se deben usar debido a la reactividad de litio con el medio acuoso [38].

Muchas de las características y criterios para la selección de materiales para las celdas primarias de litio fueron cubiertos en la pasada sección sin embargo es más compleja lista selección para baterías recargables donde las reacciones que ocurren la recarga afectan todas las características y el rendimiento en subsecuentes ciclos de trabajo.

Los diferentes tipos de baterías recargables de litio pueden ser clasificados en cinco categorías:

1. Celdas de Cátodo Sólido que utilizan compuestos de intercalación para electrodo positivo, un líquido electrolito orgánico y metal de litio para el ánodo.
2. Celdas de Cátodo Sólido que usan la intercalación de componentes para el electrodo positivo, un electrolito polimérico y litio metálico para el ánodo.

3. Celdas que usan la intercalación de componentes para ambos electrodos y un electrolito líquido o polimérico (Litio-ion).
4. Celdas con electrolito inorgánico, los cuales usan un solvente electrolito una pareja sólida reductora para el cátodo y litio metálico para el ánodo.
5. Celdas con ánodos de aleación de litio, electrolitos poliméricos o de líquido orgánico, y una variedad de materiales para cátodos incluyendo polímeros.

Algunas de las dificultades asociadas con el uso de litio metálico provienen de su reactividad con el electrolito y los cambios que se producen después de repetidos ciclos de carga y descarga.

Una de las dificultades sucede cuando el litio se electrodeposita durante los ciclos de carga y descarga formando pequeñas fibras parecidas al musgo que en varios casos pueden formar dendritas sobre una gran área del electrodo.

Si bien la estabilidad térmica de una lámina metálica de litio inmersa en electrolitos orgánicos es buena, con una reacción exotérmica mínima hasta temperaturas cercanas al punto de fusión del litio (181 °C), después de siglos de trabajo, el área de la superficie y litio aumenta significativamente con un aumento correspondiente en la reactividad. Esto reduce la estabilidad térmica del sistema, con el resultado de que las celdas se vuelven cada vez más sensibles el uso [39].

Otro efecto que contribuye a la incapacidad alcanzará el 100% de la eficiencia en los ciclos, sucede debido a que el litio no es termodinámicamente estable al estar inmerso en electrolitos orgánicos, la superficie se cubre con una película delgada de los productos de la reacción entre litio y electrolitos. Cada vez que el litio es desprendido y depositado durante los procesos de carga y descarga, se apila una nueva capa de litio que después se pasiva, consumiendo el litio. Debido a estos depósitos de litio se requiere un exceso de litio aproximadamente de 3 a 5 veces del litio requerido para la batería. Dado este problema, una solución es utilizar un electrólito polimérico que sea menos reactivo.

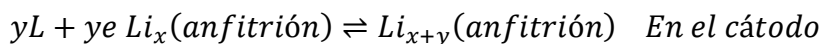
Electrodos Positivos. Aunque hay una amplia variedad de materiales que se pueden seleccionar para los electrodos positivos en las baterías primarias de litio, muchos de estos no pueden ser utilizados debido a que las reacciones no se pueden revertir. Los materiales para los cátodos en baterías secundarias deben tener un enlace débil y poca modificación estructural durante las reacciones de carga y descarga.

Una gran variedad de materiales para los cátodos funciona por medio de la inserción o intercalación. En estos compuestos una especie huésped como el litio puede ser insertada intersticialmente en la red cristalina del anfitrión (durante la descarga) y subsecuentemente extraída durante la recarga, con pocos o ningún cambio en la estructura del anfitrión.

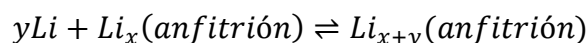
El proceso de intercalación implica tres pasos:

1. Difusión o migración de los iones solvatados de Li^+
2. Desolvatación e inyección de Li^+ dentro de la red cristalina
3. Difusión de los Li^+ dentro de la estructura del anfitrión

Las reacciones de los electrodos que ocurren en una celda de $Li/Li_x(\text{anfitrión})$, donde el anfitrión es un cátodo con intercalación son:



donde la reacción total es



Para la elección del compuesto de intercalación se debe tomar en cuenta la reversibilidad de la reacción de intercalación, el voltaje de celda, la variación de voltaje con el estado de carga, así como la disponibilidad y el costo del compuesto.

Óxidos de metales de transición ($MnO_2, LiCoO_2, LiNiO_2, VO_x$), sulfuros (MoS_2, TiS_2) y selenidos ($NbSe_3$) han sido utilizados como materiales atractivos en los cátodos para baterías recargables de litio [40].

En la *Figura 12* muestra de forma general el proceso de descarga con el proceso de intercalación. Los iones de litio formados en el electrodo negativo durante la descarga migran a través del electrolito y se insertan en la estructura cristalina del cátodo. Los electrones viajan en un circuito externo para después entrar en la estructura de la banda electrónica del huésped, este proceso se invierte durante la carga.

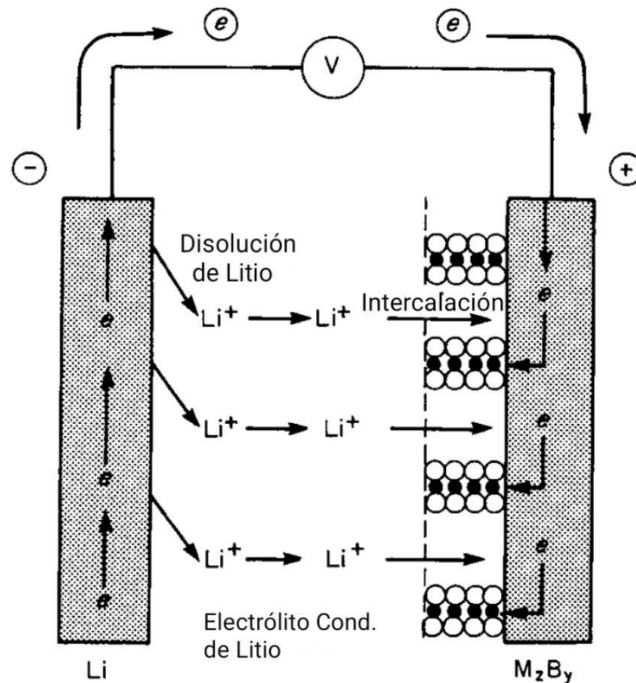


Figura 12. Esquema del proceso de descarga de un electrolito orgánico líquido. Li/M_xB_x , $\circ = B$, $\bullet = M$, Ref.[41].

Polímeros conductores pueden también ser utilizados como material del cátodo en baterías de litio recargables. Los polímeros más populares son poliacetileno, polipirrol, polianilina y politiofeno, que se hace en conductores al ser dopados con determinados aniones. Su baja energía específica, alto costo y su inestabilidad, hacen de estos polímeros menos atractivos.

Por último, otros materiales que pueden ser elegidos para el cátodo son los electrolitos inorgánicos líquidos, tales como, SO_2 , $LiAlCl_4$ o el $LiGaCl_4$. Los anteriores materiales dependen de una superficie de carbón y donde la reacción total de la celda depende del tipo de carbón y los electrodos usados.

Electrolitos

La elección de un electrolito para baterías de litio recargable es tan bien un factor importante. El electrolito debe tener las siguientes características:

- a) Buena conducción iónica ($> 10^{-3} S/cm$, -40 a 90 °C) para minimizar la resistencia interna.
- b) El número de transferencia iónica del litio debe aproximarse a la unidad (para limitar la polarización por concentración).
- c) Amplia rango de voltaje electroquímico (0 a 5 V).
- d) Compatibilidad con los demás componentes de la celda.

Una alternativa a los electrolitos líquidos, son los electrolitos poliméricos sólidos (SPE, solid polymer electrolyte), los cuales incorporan sales de litio en su matriz polimérica. Este tipo de electrolitos pueden también ser utilizados como separador. Aunque sus mayores desventajas radican en sus bajas conductividades iónicas, así como bajos números de transporte de iones en comparación con los electrolitos líquidos. Sin embargo, al tener una menor reactividad con el litio es posible aumentar la seguridad de las baterías. Una ventaja adicional se surge del hecho de la posibilidad de diseñar baterías con diferentes formas, incluso tener

una cierta flexibilidad, gracias a la carencia de tener un sistema de confinamiento específico para las baterías con electrolito líquido [41]. Inicialmente, se utilizaron polímeros de alto peso molecular, como el óxido de polietileno (PEO) en combinación con sales de litio como $LiClO_4$ y LiN . Estos electrolitos dopados con sales presentan buenas propiedades mecánicas, pero baja conductividad iónica (del orden 10^{-8} a 20 °C), Dicha conductividad ha sido mejorada al modificar la estructura del PEO, formando estructuras tipo peine al incorporar sales de litio en la cadena principal del polímero. Este cambio mejoró la conductividad iónica, sin embargo, disminuyó sus propiedades mecánicas [42]. Se obtuvo una mejora adicional en la conductividad con la adición de plastificantes como el polipropileno carbonato [43,44]. La cantidad de plastificante pudo llegar al 70%, dando como resultado una cierta, aunque baja, estabilidad química y mecánica. En adición a los anteriores electrolitos, se han desarrollado otro tipo de SPE llamados “geles o gelificados”. Estos SPE incorporan sales de litio atrapadas en solventes orgánicos apróticos (por ejemplo: $LiClO_4$ disuelto en un solvente de carbonato de propileno / carbonato de etileno PC/EC) [45,46]. Los electrolitos tipo gel se fabrican insertando soluciones líquidas de electrolito en una celda con un sistema inmovilizador tal como el entrecruzamiento, gelificación o casting. En la *Figura 13* se muestran la conductividad para varias clases de electrolitos poliméricos y su variación con la temperatura.

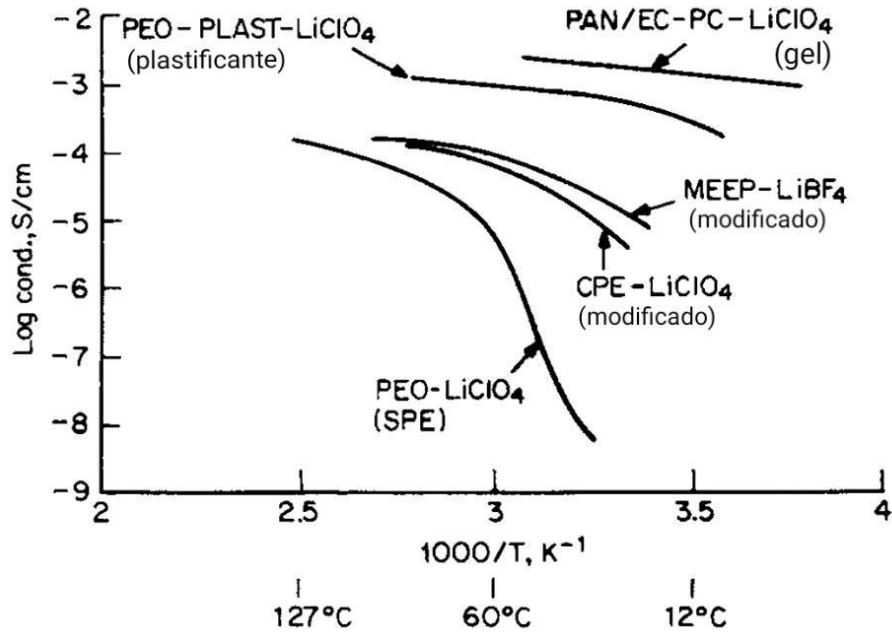


Figura 13. Variación de la conductividad con la temperatura de diferentes clases de electrolitos poliméricos. PEO = óxido de polietileno, CPE = poliviniliter, MEEP= poly(bis(metoxi etoxi)), PAN= poliacrilonitrilo. Ref [46,47].

Uno de los mayores problemas de los sistemas de electrolito polimérico de litio es alta resistencia interfacial en la interfase litio/polímero [47]. Esta resistencia con el tiempo podría ser tan alta como $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$. Esta resistencia se debe a las reacciones del litio con el agua, aniones de la sal y otras impurezas inmersas en el polímero. Al igual que en sistemas acuosos, la interfase litio/electrolito polimérico consiste de los productos inorgánicos de la reducción del SPE y las impurezas. A medida que se tiene más ciclos, una mayor cantidad de capas se depositan en ánodo, así como una mayor degradación del polímero. El rendimiento del electrolito polimérico se puede mejorar reduciendo los fenómenos de pasivación del litio y mejorando la morfología y la homogeneidad del cátodo.

Otra ventaja potencial de la batería de electrólito polimérico sólido es que se pueden fabricar mediante procesos automáticos con una gran variedad de formas y espesores.

2.4. Electrólitos Sólidos Poliméricos

2.4.1. Conducción de Iones en Sólidos y Polímeros.

Los defectos se extienden ampliamente en cristales reales y juegan un importante rol en las propiedades de los sólidos. Defectos puntuales son defectos atómicos que sólo están limitados a sus alrededores, tales como vacancias atómicas en la red cristalina regular o átomos (iones) en sitios intersticiales [48]. La conducción iónica en sólidos puede ser inducido por cationes o aniones, pero también puede ser derivada del movimiento de vacancias o defectos intersticiales. Estos defectos puntuales pueden ser intrínsecos o estequiométricos, tales como los defectos de Frenkel (defectos de vacancias acompañados por un ion intersticial) o los defectos Schottky (defectos de vacancias de aniones acompañadas por una vacancia de catión). En un sólido la electroneutralidad puede ser mantenida por la oxidación o reducción de un catión, mientras y que la formación de defectos intrínsecos es depende la energía térmica. El número de defectos en la red cristalina obedecen la ecuación de Arrhenius:

$$N_D = N \exp \left[-\frac{E_F}{2kT} \right] \quad (35)$$

donde N_D es el número de defectos, N es el número de pares de iones, E_F es la energía de formación, k esta constante de es la temperatura Boltzmann y T es la temperatura. Los defectos puntuales también pueden ser extrínsecos introduciendo impurezas o dopantes a manera de sustitución en la red cristalina.

La conductividad de un material con múltiples especies está dada por

$$\sigma_j = \sum n_j q_j \mu_j \quad (36)$$

donde σ_j es la conductividad total, n_j es la densidad, q_j es la carga y μ_j es la movilidad de las especies conductoras.

La conductividad total de una mezcla de materiales conductivos es la suma de las conductividades iónicas y eléctricas:

$$\sigma = \sigma_j + \sigma_e \quad (37)$$

Recordando que los números de transferencia son parámetros definidos para caracterizar las contribuciones eléctricas y iónicas de la conductividad total:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad , \quad t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma} \quad (38)$$

donde t_i y t_e son los numero de transferencia iónica y eléctrica respectivamente. Y donde la suma de estos da la unidad [49].

Por otro lado, la conducción iónica también obedece la dependencia de la temperatura de Arrhenius y entonces

$$\sigma_i = \frac{A}{T} \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (39)$$

Definiendo que la movilidad de los portadores de carga es:

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (40)$$

donde D es el coeficiente de difusión.

Sustituyendo la ecuación (40) dentro la ecuación (36) se obtiene la ecuación de Nerst-Einstein [50].

$$\sigma_i = \frac{N_c q^2 D}{kT} \quad (41)$$

donde N_c es el número de iones móviles. Se puede ver que la conductividad iónica es proporcional a N_c y D .

Por el contraste, una descripción física de transporte de iones en electrolitos poliméricos actualmente no es tan sencilla porque los sistemas son complejos y falta la correlación entre la estructura y sus propiedades. En este aspecto la conductividad iónica de estos sistemas es usualmente modelada por las ecuaciones de Arrhenius o Vongel-Tammann-Fulcher (VTF). Generalmente el comportamiento conductivo es modelado en términos de Arrhenius para la fase cristalina y VTF para la fase amorfa [51,52]. Tomando en cuenta que en un electrolito polimérico la fase amorfa es mayor que la fase cristalina, generalmente se utiliza el modelo (VTF), en el cual la conductividad está dada por

$$\sigma_i = \sigma_0 T^{-1/2} \exp \left[-\frac{B}{T-T_0} \right] \quad (42)$$

donde B es la pseudo energía de activación de la conductividad (expresada en unidades de E_a/k), y T_0 la temperatura de referencia la cual normalmente se

encuentra entre 10 – 50 K por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g . El prefactor exponencial está relacionado con el número de portadores de carga en n_i .

Los parámetros (VTF) pueden ser obtenidos al ajustar los datos de la conductividad en una ecuación lineal como:

$$\log_{10}(\sigma T^{1/2}) = \log_{10} \sigma_0 - 0.43 \frac{E_a}{k(T-T_0)} \quad (43)$$

Temperatura de Transición Vítrea

La temperatura de transición vítrea T_g es la temperatura a la cual los segmentos de la cadena polimérica empiezan a moverse mientras que toda la cadena permanece sin moverse. Por debajo de T_g , solo hay vibraciones de grupos moleculares o átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Por arriba de esta temperatura se generan cambios en las propiedades físicas de los polímeros, incluyendo la densidad, calor específico, módulo elástico, energía mecánica de absorción, constante dieléctrica, así como la difusión de líquido y gas a través del polímero. Al igual que las propiedades anteriores la estructura cristalina, peso molecular y presión son modificadas con la T_g [53].

Una baja T_g puede mejorar la movilidad de los segmentos de las cadenas poliméricas, entonces a temperaturas superiores a T_g , los iones pueden moverse en el espacio provisto por el volumen libre del polímero de un sitio de coordinación a un nuevo sitio a lo largo de la cadena. Alternativamente, los iones pueden saltar de una cadena a otra bajo el efecto de un campo eléctrico.

2.4.2. Grado de Cristalinidad.

La cristalización de polímeros es el proceso asociado con el alineamiento parcial de cadenas poliméricas. El grado de cristalización afecta directamente las propiedades de polímeros, no obstante, la orientación y el tamaño de las cadenas también afectan en las propiedades del polímero.

El proceso de cristalización empieza con la nucleación (pequeñas zonas donde las cadenas se alinean), después de este proceso, las zonas cristalizadas (de unos cuantos nm) empiezan a crecer (depende de la temperatura) hasta alcanzar un tamaño de micras [54]. A parte del mecanismo térmico, la nucleación se ve fuertemente influenciada por las impurezas, plastificantes, rellenos y aditivos. Una alta cristalinidad reduce el transporte de iones, debido a la reducción del volumen libre del cristal (mejor empaquetamiento de las cadenas alineadas).

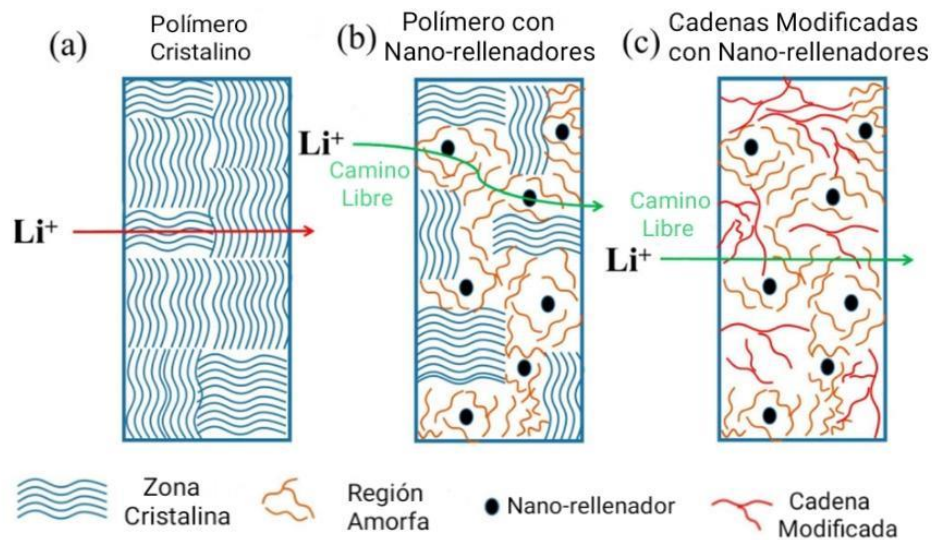


Figura 14. Ilustración esquemática de la conducción iónica del litio a través de a) zona cristalina, b) zonas con nano-cargas y c) zonas con cadenas poliméricas modificadas con nano-cargas. Ref. [56].

Al adicionar partículas orgánicas o inorgánicas de tamaño nanométrico dentro de la matriz polimérica, se puede evitar la interacción entre cadenas, promoviendo la formación de regiones amorfas [55].

La Figura 14 muestra un esquema de las zonas amorfas creadas al ser añadido un nano-relleno en la matriz polimérica, evitando la formación de zonas cristalinas.

La modificación de cadenas con nano-relleno (óxido de grafeno, sales, etc) es también una forma de evitar la formación de regiones cristalinas. Este tipo de nano-rellenos son introducidos en el proceso de polimerización y su eficacia depende del tamaño de la molécula adicionada. Actualmente se ha introducido óxido de grafeno (GO) a bases poliméricas de óxido de polietileno para aplicaciones de baterías de litio, mejorando hasta en dos órdenes de magnitud su conductividad iónica y un 260% su resistencia a la tracción con un 1% en peso de (GO) [57].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Obtención de Óxido de Grafeno (GO)

Desarrollado hace más de 150 años, el óxido de grafito se ha impuesto como uno de los materiales más investigados en los últimos años, debido a su papel como precursor para la producción accesible de nuevas tecnologías a gran escala [58]. Entre los materiales que derivan de este material, se encuentran las hojas exfoliadas, funcionalizadas o reducidas de óxido de grafeno (GO) [59]. Sin embargo, debido a los grupos funcionales de oxígeno el GO es un aislante eléctrico y para restablecer su conductividad eléctrica se ha desarrollado varios métodos para su reducción [60], tales como; la reducción química con hidracina, dimetilhidracina, hidroquinona o $NaBH_4$, o bien tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (~ 1050 °C) [61-63].

No obstante, se han desarrollado otros métodos para reducir el GO sin utilizar agentes reductores potencialmente peligrosos o altas temperaturas, tales como la reducción por L-ácido ascórbico o la reducción y exfoliación por microondas. [64,65]. En las siguientes secciones se abordará la reducción y exfoliación del óxido de grafeno siguiendo los procesos mencionados con anterioridad. La tabla 6 muestra la comparación de las propiedades físicas para el GO, RGO y grafeno puro.

3.1.1. Exfoliación por Agitación y Reducción por Ácido Ascórbico.

El óxido de grafeno fue obtenido en forma de pasta (no exfoliada) suministrada por Sigma Aldrich. Para exfoliar el GO, se añadió un 1g de pasta a 25 ml de agua y se mantuvo en agitación por un periodo de tiempo de 16 horas, posterior se introdujo

a un baño de ultrasonido por 30 minutos. La mezcla se centrifugo a 3000 rpm por 15 min, eliminando así cualquier partícula no exfoliada, *Figura 15a*.

Tabla 6. Propiedades Físicas del Oxido de Grafeno, Oxido de Grafeno Reducido y Grafeno puro.

Propiedades Físicas	Oxido de Grafeno (GO)	Oxido de Grafeno Reducido (RGO)	Grafeno Puro
Resistencia a la tracción (GPa)	0.13 ¹	desconocido	130 ¹
Módulo de Young (GPa)	23-42 ¹	250 \mp 150 ^{2,3}	1000
Relación C:O	2-4	8-246	Sin Oxigeno
Conductividad Eléctrica (S/m)	Aislante	~667 ^{2,3}	1000
Dispersión en Agua	Altamente	Moderado	No dispersable

¹S. Chuah, Z. Pan, J.G. Sanjayan, C.M. Wang, W.H. Duan, Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 113–124.

²W. Lv, Z. Li, Y. Deng, Q.-H. Yang, F. Kang, Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges, *Energy Storage Mater.* 2 (2016) 107–138.

³Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924.

La reducción de GO se realizó por medio de L-ácido ascórbico (L-AA), este ácido tiene una capacidad reductora natural, además de ser no tóxico [66,67]. Antes de agregar GO exfoliado a la solución, se preparó una solución acuosa en la cual se disolvieron 70 mg de L-ácido ascórbico (L-AA) en 70 ml de agua (concentración 0.005 M). Posteriormente, la mezcla de GO y L-AA se mantuvo en agitación constante por 48 hrs. Pasado este tiempo, se observó una tenue separación de fases, una fase correspondiente al óxido de grafeno exfoliado y reducido (RGO) y la otra correspondiente al (GO) suspendido en la solución de L-AA *Figura 15b*. Para hacer una separación total del RGO, se neutralizó el ácido L-AA por medio de una solución de hidróxido de sodio en agua (concentración 0.005 M) y se dejó en agitación por 12 horas. Pasado este periodo de tiempo, se observó la separación total del RGO del medio acuoso. Por último, el RGO fue filtrado y lavado con etanol, para su posterior secado.

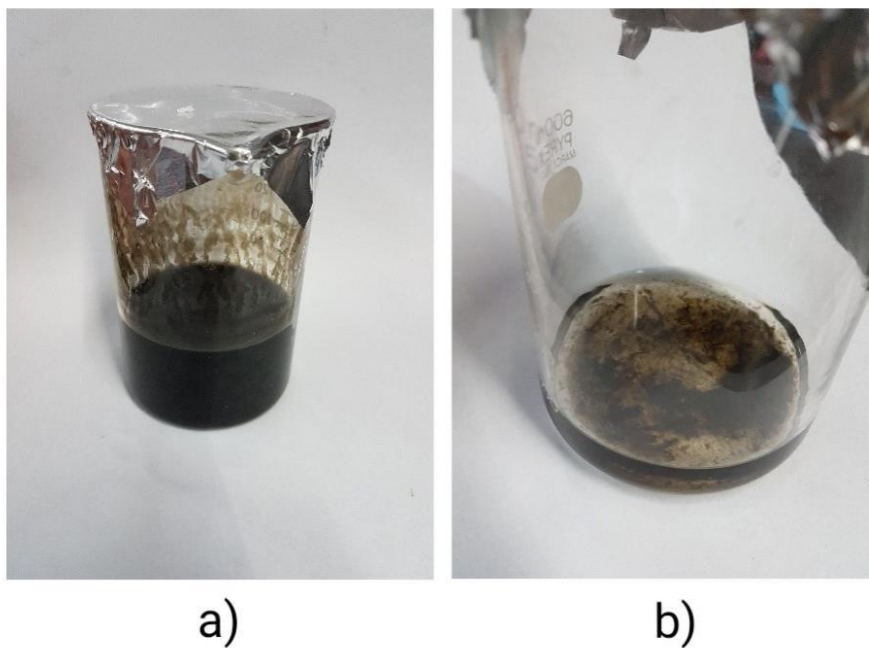


Figura 15. a) Óxido de grafeno exfoliado; b) Separación de las fases de óxido de grafeno reducido y L-ácido ascórbico.

3.1.2. Exfoliación y Reducción por Microondas.

Antes de ser exfoliado y reducido, 1g de óxido de grafeno en pasta (suministrado por Sigma Aldrich) fue secado en un horno (marca Precision) a una temperatura de 60 °C con una presión de 165 mmHg por un lapso de 24 horas. Posterior a este proceso, la pasta de óxido de grafeno (*Figura 16a*) fue tratada en un horno de microondas (Microwave Digestion System, Start D) en condiciones ambientales con una potencia de 700 W por 50 segundos. Tras la irradiación con microondas, se observó una violenta expansión de su volumen. Como se puede observar en la *Figura 16b*, el tubo de ensayo de cuarzo fue cubierto por el polvo de óxido de grafeno reducido y exfoliado (REGO).

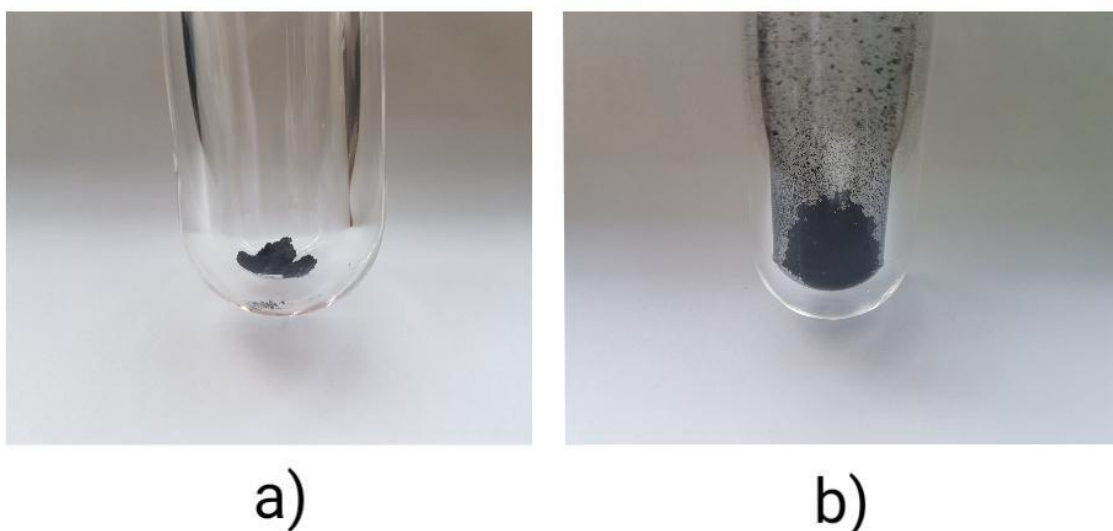


Figura 16. a) Pasta de óxido de grafeno después del proceso de secado, b) óxido de grafeno reducida y exfoliada por el proceso de radiación por microondas.

3.2 Fabricación Placas Poliméricas

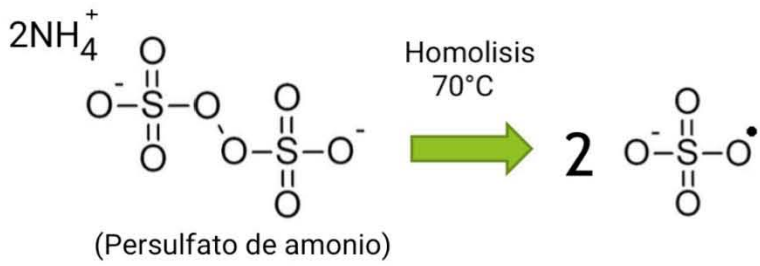
El electrolito sólido polimérico (SPE) fue sintetizado a partir de la copolimerización de tres monómeros: 2-hidroxietilo metacrilato (HEMA, pureza del 97%), 4-

vinilbencenosulfonato de sodio (PSS, pureza del 90%) y dimetilacrilato de etilenglicol (EDGMA, pureza del 98%) mediante el método de “cell-Cast”. Como iniciador se utilizó persulfato de amonio (APS, pureza del 98%) y peróxido de hidrogeno H_2O_2 (iniciador sustituto). Para obtener una mayor conducción de iones, se dopo al polímero con perclorato de litio ($LiClO_4$, pureza del 95%). Todos reactivos anteriores fueron suministrados por Sigma-Aldrich, mientras que para tener la disociación de los iones de Li se utilizó agua desionizada. Como nano-relleno se dispersó 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1% en peso de óxido de grafeno reducido y exfoliado (REGO). La Figura 17 muestra la reacción de polimerización del SPE en la que participan los tres tipos de monómeros. Estos monómeros fueron elegidos de estudios previos sobre la resistencia electrónica y conducción iónica en placas de hidrogeles poliméricos conductores [1], en los cuales se varió la cantidad de entrecruzante (EDGMA) en relación al monómero principal (HEMA), así como la variación del monómero principal y el monómero iónico (PSS). En dichos estudios se demostró una resistencia mínima en las placas de hidrogel cuando se tenía una relación 10:1 entre HEMA/EDGA y un 15% en peso de PSS.

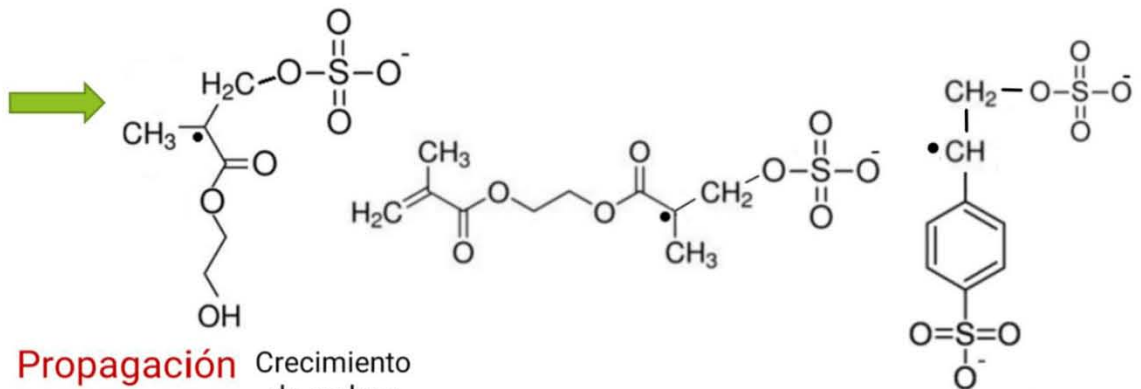
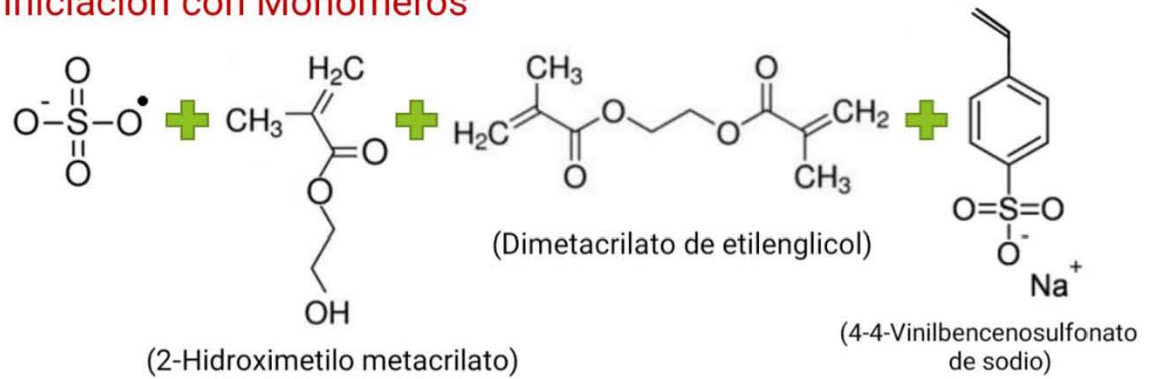
Tabla 7. Fracción de masa y porcentaje en peso de la SPE.

Monómero	Fracción de Masa Monomérica (%)	Porcentaje en Peso (%)
HEMA	77	50
PSS	15	
EDGMA	8	
$LiClO_4$	n/a	10
H_2O	n/a	40
REGO	n/a	5

Descomposición del Iniciador



Iniciación con Monómeros



Propagación

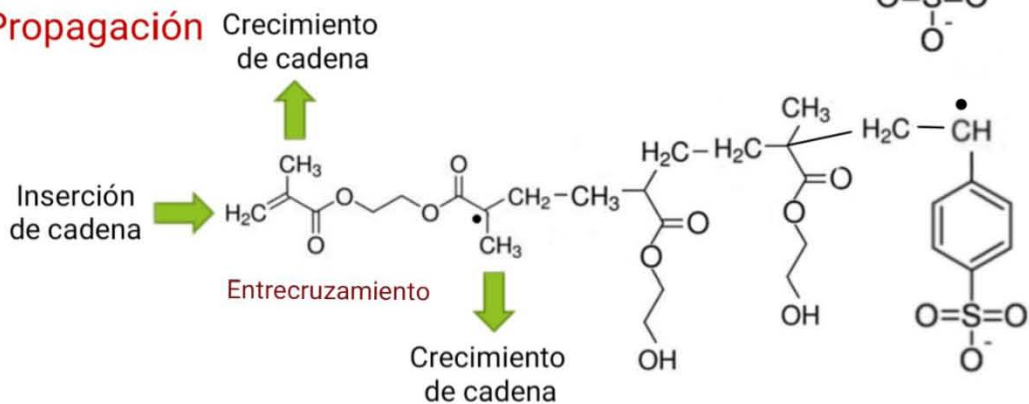


Figura 17. Reacción de polimerización

El SPE está conformado por HEMA como la unidad monomérica principal, PSS como la unidad monomérica encargada de la conducción iónica y el EDGMA como la unidad monomérica entrecruzante. La proporción de cada uno de los monómeros se muestra en la *Tabla 7*.

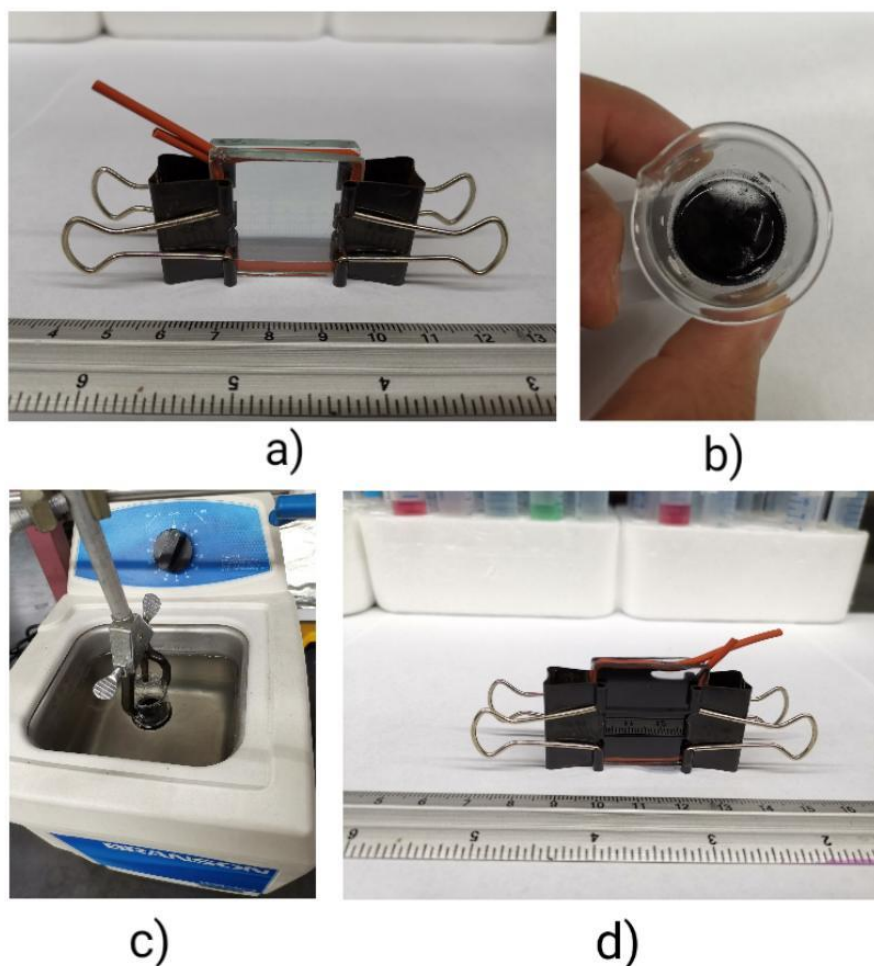


Figura 18. a) Celda de vidrio, b) mezcla de la SPE, c) baño de ultrasonido de la mezcla, d) inyección de la mezcla en la celda de vidrio.

La polimerización se llevó a cabo en una celda de aproximadamente 3 ml de capacidad, construida a partir de dos placas de vidrio con un sello de hule siliconado, *Figura 18a*.

En la *Figura 18b* se observa la incorporación los monómeros de HEMA, PSS, EDGMA, en las cantidades ya descritas en la *Tabla 7*, junto con $LiClO_4$ y REGO. Posterior, la mezcla fue sometida a ultrasonido (Branson 1800) por 20 min, *Figura 18c*. Enseguida de este proceso, se agregó el iniciador y se inyectó la mezcla en la celda, *Figura 18d*, Posteriormente, la celda fue introducida a un horno (Precision) a una temperatura de 60 °C por tiempo de 15 min a presión atmosférica.

La placa polimérica obtenida se puede observar en la *Figura 19a*, donde se aprecia la porosidad de la superficie de la placa, así como las imperfecciones en los límites de la placa. La *Figura 19b*, muestra una cierta flexibilidad de la SPE.

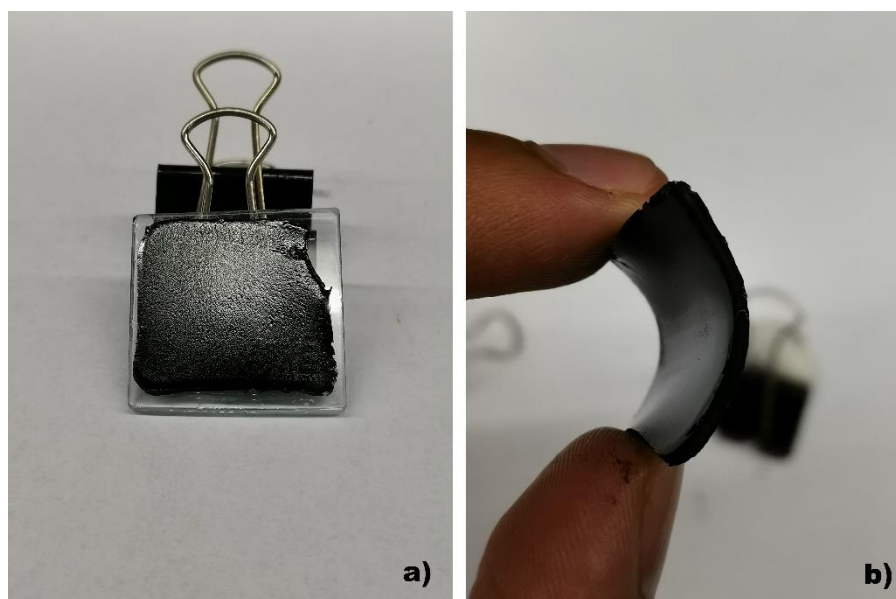


Figura 19. a) Fotografía de una placa SPE con 1% de peso en grafeno. b) Fotografía de la flexibilidad observada en la placa SPE con 1% de peso en grafeno.

3.3 Caracterización del Óxido de Grafeno

3.3.1 Espectrometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

Para probar que el óxido de grafeno había sido reducido y exfoliado por los procesos antes descritos (L-AA y microondas), se realizó el análisis de espectrofotometría UV-Vis. Estos análisis se realizaron con un Thermo Scientific 200 UV Vis, con un rango de medición entre los 200 y 800 nm.

3.3.2 Difracción de Rayos X (XRD).

Se hizo el análisis de difracción de rayos X de tres muestras, óxido de grafeno sin ningún tratamiento (GO), óxido de grafeno exfoliado y reducido por L-AA (ARGO) y óxido de grafeno exfoliado y reducido por microondas (MRGO). Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente en un equipo Bruker D8 Advance con un emisor $CuK \alpha 1, \lambda = 0.15405 \text{ nm}$. Los datos fueron recolectados desde $2\theta = 5$ hasta 110° , con un generador 30 kV y 40 mA.

3.4 Caracterización de las Placas Poliméricas

Para realizar la caracterización electroquímica de las placas sintetizadas, estas fueron cortadas en secciones de 12 mm por 20 mm y se les pegó cinta de cobre autoadherible de 12 mm de ancho, *Figura 20*.

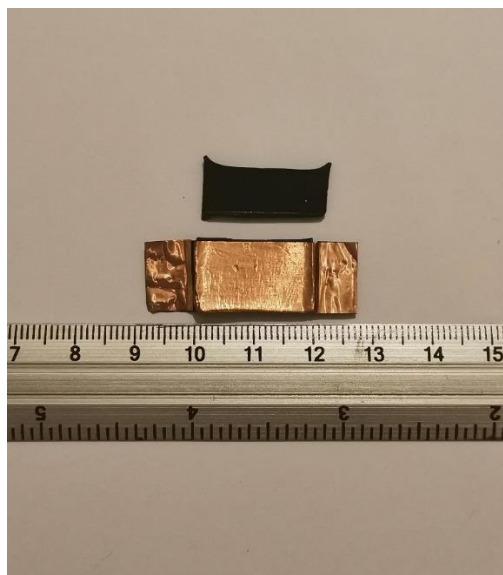


Figura 20. Adhesión de cinta de cobre a las placas de SPE sintetizadas.

3.4.1 Voltamperometría Cíclica.

Las pruebas de voltamperometría cíclica de las placas de SPE fueron realizadas con un equipo VoltaLab PST050, con una configuración de 5 ciclos por prueba, comenzando de 0 mV hasta 5000 mV y luego de mV a -5000 mV, con velocidad de barrido de 100 $\mu\text{V/s}$ y 500 $\mu\text{V/s}$.

3.4.2 Cronoamperometría

Las pruebas de cronoamperometría se llevaron a cabo con el equipo VoltaLab PST050, con una señal en forma de escalón. Primera parte de la señal (potencial 1) a 0 V por 10 segundos, segunda parte de la señal (potencial 2) con 5V, 8V, y 15V constantes durante 60 segundos.

3.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para comprobar la estabilidad térmica de las placas de SPE, se realizó el análisis termogravimétrico. El equipo utilizado fue un TA TGA 550, *Figura 21*. El análisis se realizó a dos placas con un nano-relleno de 0.5% wt de MRGO con una diferencia de tiempo de envejecimiento de 3 meses.



Figura 21. Equipo para el análisis termogravimétrico, TA TGA 550.

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Análisis de Resultados del Óxido de Grafeno

Como se puede observar en el análisis UV-Vis, *Figura 22*. El pico en el espectro de absorción para el GO está alrededor de los 227 nm, para el ARGO se aprecia un corrimiento cercano a los 264 nm, mientras que para el MRGO se aprecia un corrimiento similar con un máximo en 260 nm. Estos dos corrimientos muestran la desoxigenación del GO. Lo anterior prueba que los dos métodos son equivalentes para reducir el GO y la diferencia entre los corrimientos puede ser asociada a una estimación del rendimiento del agente reductor [68,69].

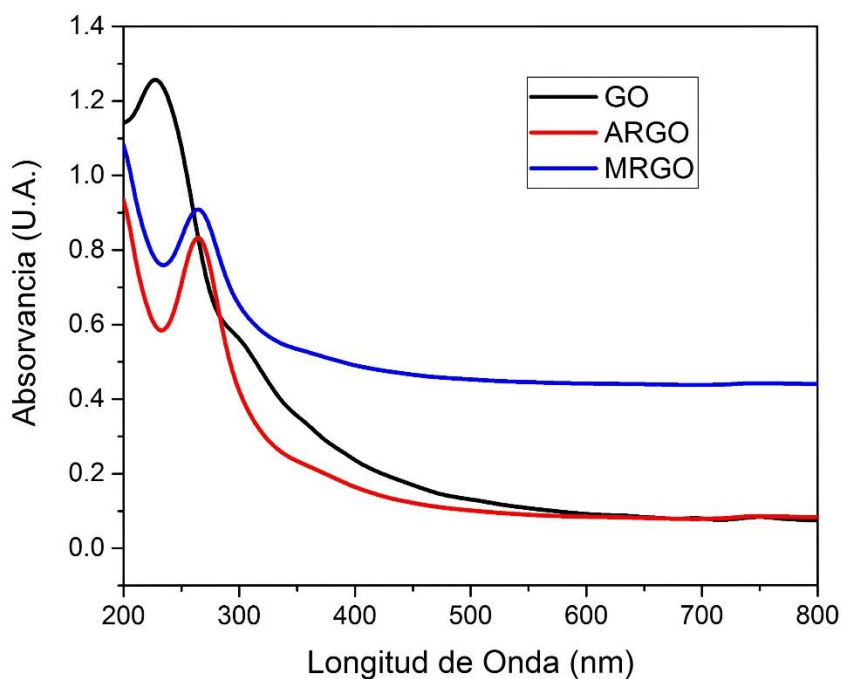


Figura 22. Espectro de absorción para análisis UV-Vis para GO, ARGO y MRGO.

En la *Figura 23* se observa el pico de difracción característico de GO $d = 8.41 \text{ \AA}$ a $2\theta = 10.5^\circ$, correspondiente al plano d_{001} , el cual confirma la oxidación de la estructura de grafeno y representa la presencia de los grupos funcionales como el carbonilo, carboxilo, epóxido e hidroxilo en el grafeno. Después de la reducción por L-ácido ascórbico apareció un nuevo pico $d = 3.71 \text{ \AA}$ a $2\theta = 23.9^\circ$ correspondiente al plano d_{002} . Adicionalmente se observa otro pico en $2\theta = 43.2^\circ$, correspondiente al plano d_{100} .

Igualmente, para la reducción por microondas se obtuvo $d = 3.70 \text{ \AA}$ a $2\theta = 24^\circ$, para el plano d_{002} y $2\theta = 44^\circ$. Estos resultados confirman la exfoliación y reducción del GO por medio de L-AA y Microondas, siendo estos resultados comparados con los obtenidos en publicaciones [70,71].

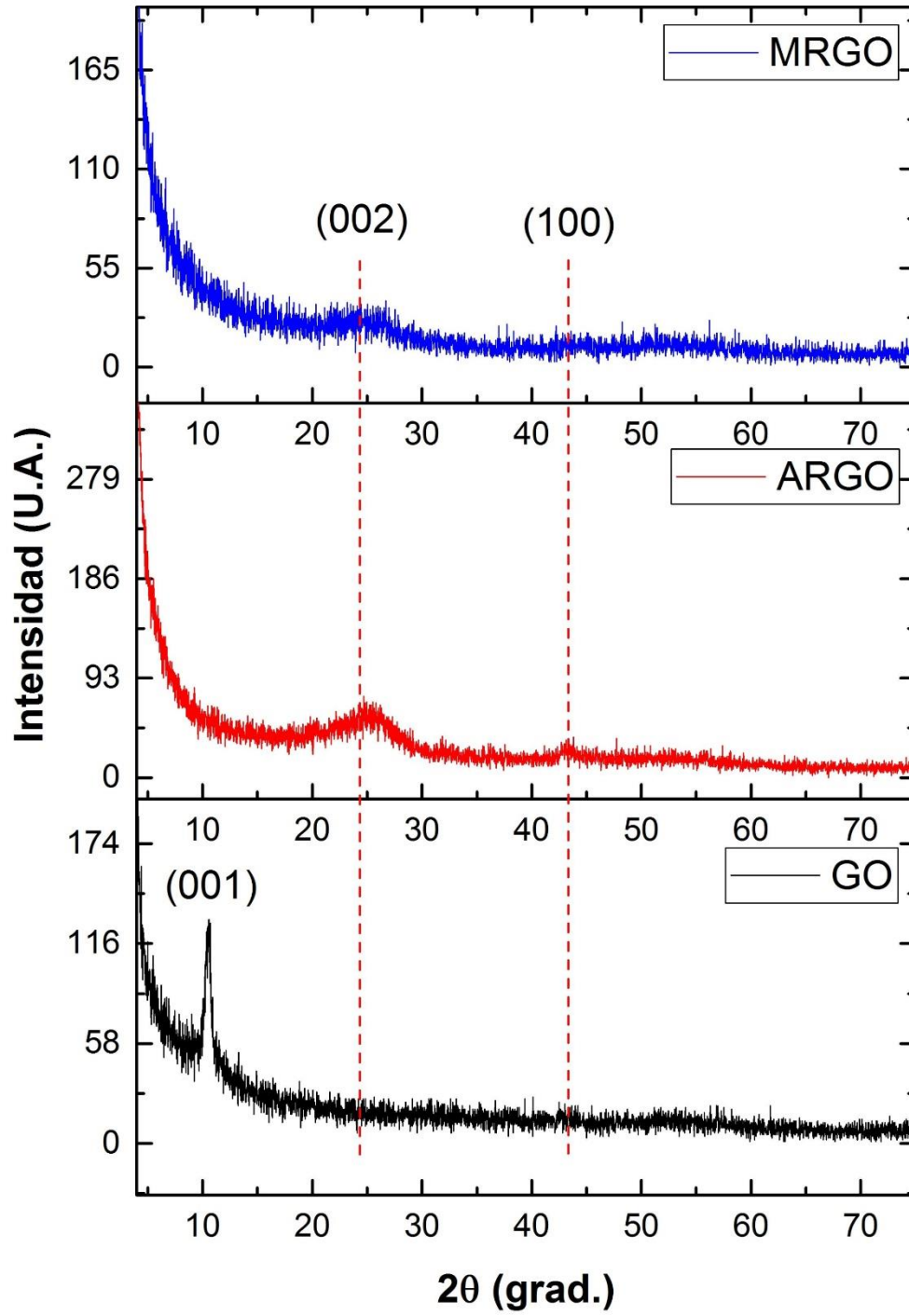


Figura 23. Patrones de difracción de rayos x para GO, ARGO y MRGO.

4.2. Análisis de Resultados de las Placas Poliméricas

Voltamperometría Cíclica

Los resultados de la voltamperometría cíclica para la placa polimérica con 1% de peso de MRGO se observa en la *Figura 24*. Se puede observar que a partir del segundo ciclo la respuesta de la placa a la diferencia de potencial aplicado no cambia significativamente, lo cual representa una cierta estabilidad de la placa a la diferencia de potencial. Debido a lo anterior es posible realizar un análisis de todas las placas utilizando un solo ciclo (cuarto ciclo).

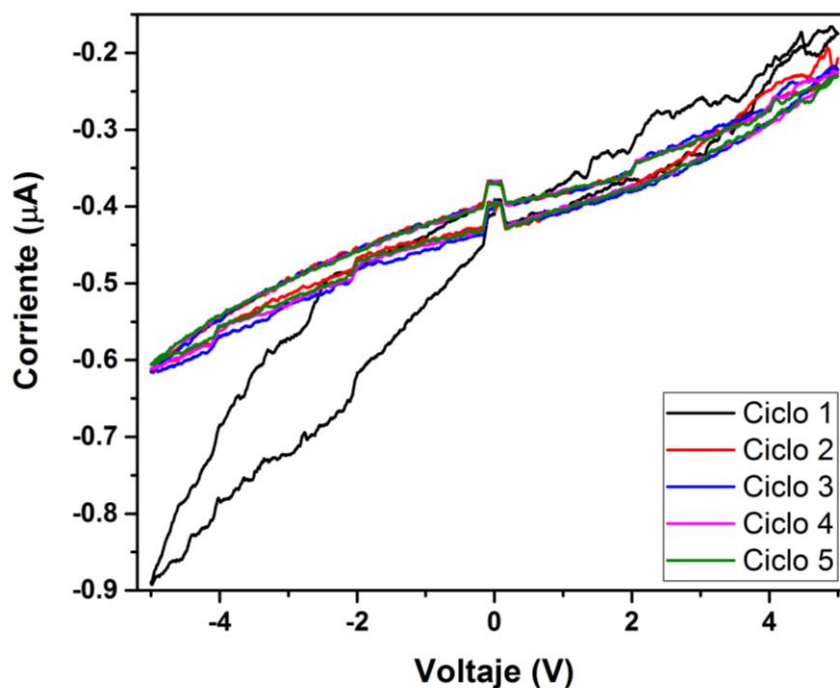


Figura 24. Resultados de la voltamperometría cíclica para la placa de SPE con 1% de peso de grafeno con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{V/s}$.

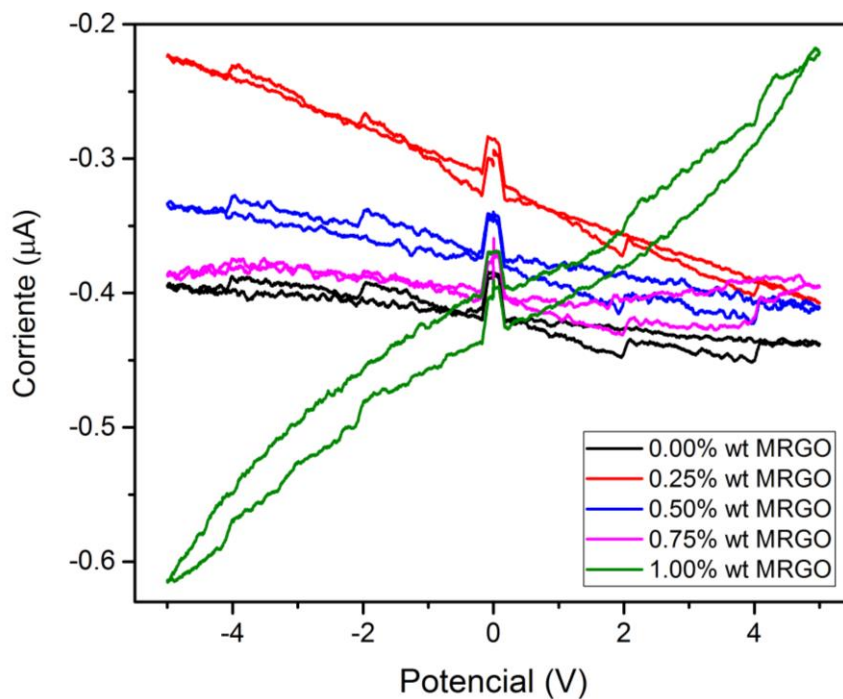


Figura 25. Voltamperometría cíclica para placas con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% y 1.00% de peso de MRGO con una velocidad de barrido de $100 \mu\text{V/s}$.

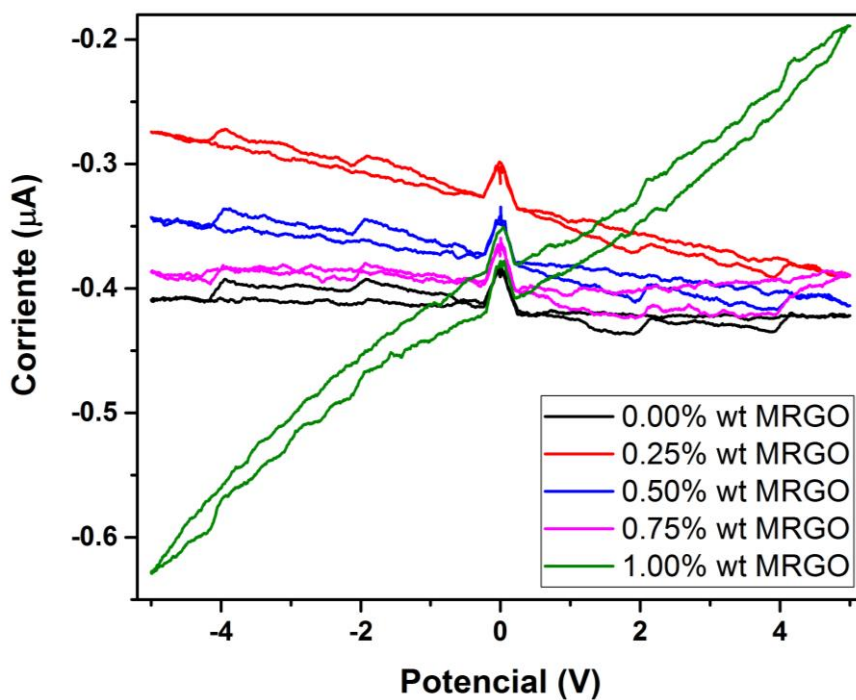


Figura 26. Voltamperometría cíclica para placas con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% y 1.00% de peso de MRGO con una velocidad de barrido de $500 \mu\text{V/s}$.

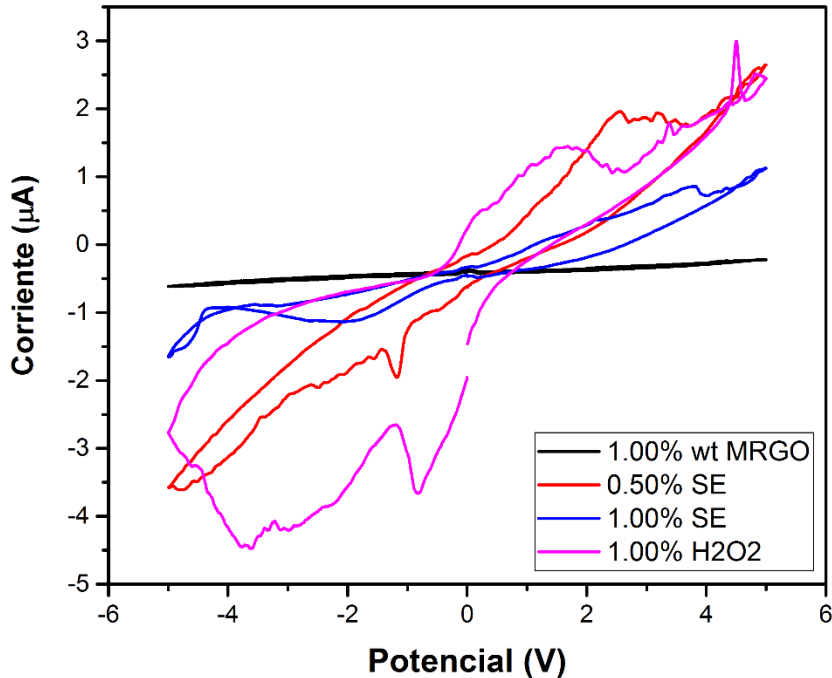


Figura 27. Voltamperometría cíclica para placas con 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00% de peso de MRGO con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{V/s}$.

La Figura 25 y la Figura 26 muestran el cuarto ciclo de la voltamperometría cíclica para las placas con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% y 1.00% de peso de MRGO con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{V/s}$ y 500 $\mu\text{V/s}$, respectivamente. La respuesta de las placas a las dos velocidades de barrido no muestra variaciones significativas. Sin embargo, se puede apreciar un comportamiento totalmente diferente entre las placas con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% y la placa con 1.00% de peso de MRGO. Este comportamiento es asociado con la disminución de agua y la cantidad de MRGO inmerso en la matriz polimérica. La disminución de agua fue provocada por el envejecimiento natural a temperatura ambiente de las placas de 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% y 1.00% por un periodo de 5 meses. La Figura 27, muestra el análisis de voltamperometría cíclica realizado para placas con 0.50% y 1.00% sin envejecimiento, con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{V/s}$. Con el objetivo de ver la interacción del iniciador con la matriz polimérica, además se realizó el análisis a una placa con 1.00% de peso de MRGO con peróxido de

hidrogeno como iniciador. Se observa por lo tanto un comportamiento diferente cuando se utiliza H_2O_2 como iniciador, asociado directamente a la interacción del iniciador con el GO y la red polimérica.

El comportamiento de la placa con 1.00% de peso de MRGO puede ser explicado por la cantidad de grafeno inmerso en la matriz polimérica. El grafeno actúa como una barrera natural, dificultando el movimiento de las moléculas de agua atrapadas en la red polimérica, y por lo tanto evitando la deshidratación de esta. Así mismo, se puede observar una inversión de los picos de potencial en el análisis de la voltamperometría cíclica para las placas de 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75% producido por la falta de agua. Esta falta de agua contrae la red polimérica, inhibe la disociación de iones de perclorato de litio y evita el tránsito de iones a través de la red (solo hay movimiento de electrones en la red polimérica).

La inversión de los picos de potencial es debido a la presencia de procesos electrostáticos. En los cuales los electrones están siendo repelidos por el electrodo y por ciertas zonas de la red polimérica. Otro factor que lleva a la inversión de picos es la velocidad de barrido [72], en la que velocidades altas de barrido inducen fuerzas electroestáticas entre el material del electrodo y la red polimérica, evitando que el material llegue al equilibrio electroestático. Por otro lado, debido al nano-relleno de MRGO, los iones de perclorato de litio y los electrones no pueden moverse en línea recta a través de la red, siguiendo entonces caminos erráticos dentro de la red (camino libre medio muy bajo), generando zonas de altas densidades electrónicas (zonas microcapacitivas, *Figura 28*) las cuales podrán ser vistas como un sistema de capacitores.

La resistencia de cada placa fue calculada suponiendo que el material sigue un comportamiento óhmico, lo que permitió obtener la resistencia de cada una de las placas ajustando una línea recta a lo largo de un ciclo en la voltamperometría cíclica (anexo, *Figura 40* y *Figura 41*). Y entonces la pendiente de la línea representa el inverso de la resistencia. La

Se puede apreciar un aumento en la resistencia al aumentar el porcentaje de MRGO, hasta un máximo de 430 M Ω para una placa con 0.75% de peso de MRGO para una velocidad de barrido de 500 μ V/s. Sin embargo, el valor de la resistencia cae estrepitosamente hasta 25.3 M Ω para la placa con 1% de peso de MRGO con un envejecimiento de 5 meses. Con lo cual se tiene un orden de magnitud menor, en comparación con la placa que no cuenta con MRGO (0.00% de pase de MRGO).

Tabla 8, presenta los resultados de las resistencias obtenidas para las velocidades de barrido de 100 μ V/s, 500 μ V/s. Ambas velocidades de barrido presentan valores de resistencias muy parecidos con el mismo orden de magnitud.

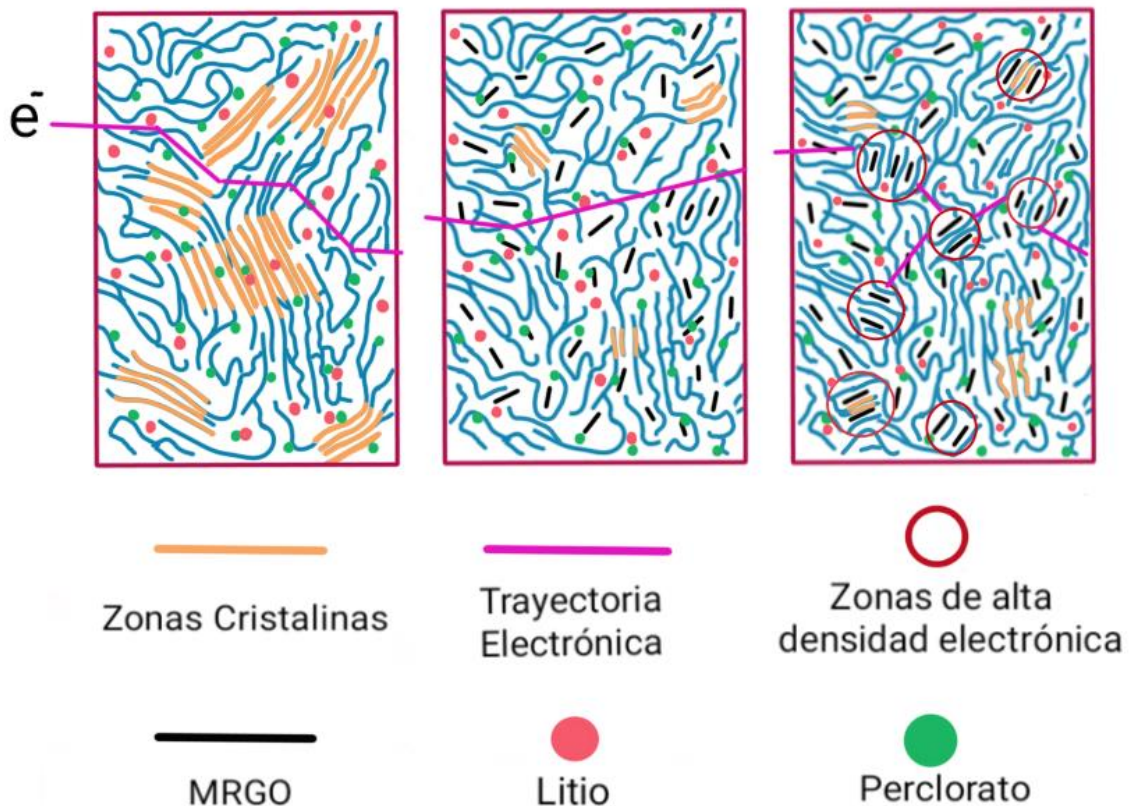


Figura 28. Esquema de la estructura polimérica del SPE; a) sin envejecimiento, b) con envejecimiento y c) estructura con alta densidad electrónica (microcapacitiva).

Se puede apreciar un aumento en la resistencia al aumentar el porcentaje de MRGO, hasta un máximo de 430 MΩ para una placa con 0.75% de peso de MRGO para una velocidad de barrido de 500 μV/s. Sin embargo, el valor de la resistencia cae estrepitosamente hasta 25.3 MΩ para la placa con 1% de peso de MRGO con un envejecimiento de 5 meses. Con lo cual se tiene un orden de magnitud menor, en comparación con la placa que no cuenta con MRGO (0.00% de pase de MRGO).

Tabla 8. Valores de resistencias para placas de SPE con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75%, 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00%. Para el análisis de voltamperometría cíclica en el cuarto ciclo. (SE= sin envejecimiento, H2O2= peróxido de hidrogeno como iniciador).

Cantidad de Grafeno (% de peso)	Voltamperometría Cíclica	
	100 μV/s	500 μV/s
	Resistencia (MΩ)	
0.00	178	358
0.25	51.2	78.2
0.50	112	129
0.75	312	430
1.00	28.9	25.3
SE 0.5	1.70	1.20
SE 1.00	4.41	5.23
H2 1.00	1.68	1.44

Se observa también que las placas sin envejecimiento cuentan con dos órdenes de magnitud menor a la placa que no tiene nano-cargas, además de observarse una resistencia mínima de 1.2 MΩ para la placa con 0.5% de peso de MRGO. Para la placa polimérica en la cual se utilizó peróxido de hidrogeno como iniciador con 1% de peso de MRGO se obtuvo una resistencia mínima de 1.44 MΩ para

una velocidad de barrido de 500 $\mu\text{V/s}$. Esta resistencia es muy similar a la placa con 0.5% de peso de MRGO sin envejecimiento, lo cual podrían exhibir la mejora del comportamiento resistivo al añadir un cierto porcentaje de nano-cargas en la matriz polimérica.

Por último, se debe aclarar que el pico alrededor de 0V para las Figuras 24, 25 y 26 es debido al equipo y no tiene ninguna relación con el fenómeno estudiado.

Cronoamperometría

Los resultados del análisis de cronoamperometría se muestran en la *Figura 29* y *Figura 30*. Es posible observar que para las placas con 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H21.00% de peso de MRGO se mantiene un comportamiento de la corriente casi constante para valores de potencial mayores a 8 V. Mientras que para las placas poliméricas con 0.25%, 0.50% y 0.75% de peso de MRGO, se aprecia un comportamiento anómalo derivado del efecto de la estructura microcapacitiva. Lo cual produjo una corriente aun cuando se mantuvo un voltaje constante a 0 V. Esta corriente proviene de la acumulación de cargas entre capas de grafeno y zonas amorfas a modo de micro sándwiches (*Figura 28*).

El cálculo de la resistencia para cada una de las placas se realizó por medio de una regresión lineal para los valores de la corriente (suponiendo que la corriente es constante, Figuras 43, 44) y encontrando la intersección de la línea ajustada con el eje de las ordenadas (anexo, *Figura 38*). Los valores obtenidos de la corriente para cada línea ajustada de cada curva de potencial (5, 8, 10 y 15 Volts) fueron graficados y se realizó una nueva regresión lineal en la cual la pendiente represento la resistencia para cada placa (anexo, *Figura 37*). Los valores de la resistencia para cada una de las placas se muestran en la *Tabla 9*.

En la prueba de voltamperometría cíclica, la placa con 0.50% de peso de MRGO sin envejecimiento tiene la resistencia más baja 52.8 k Ω , lo cual representa una

disminución de la resistencia de aproximadamente tres órdenes de magnitud comparado con la placa que no tiene nano-relleno.

Es posible observar que la resistencia obtenida para cada una de las placas disminuye al aumentar la cantidad de % de peso de MRGO en la red polimérica como nano-relleno. Este comportamiento puede ser adjudicado a la cantidad de agua en la red y a un espaciado mayor entre cadenas generado por a las placas de grafeno, lo cual genera un mayor camino libre medio para los iones. Por lo tanto a mayor espacio y agua se tiene resistencia menor.

Tabla 9. Valores de resistencias para placas de SPE con 0.00%, 0.25%, 0.50% 0.75%, 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00%. Para el análisis de Cronoamperometría con voltajes constantes de 5, 8, 10 y 15 Volts. (SE= sin envejecimiento, H2= peróxido de hidrogeno como iniciador).

Cantidad de Grafeno (% de peso)	Cronoamperometría
	Resistencia (MΩ)
0.00	24.12
0.25	101.35
0.50	164.70
0.75	87.62
1.00	11.69
SE 0.5	0.005288
SE 1.00	1.69
H2 1.00	10.49

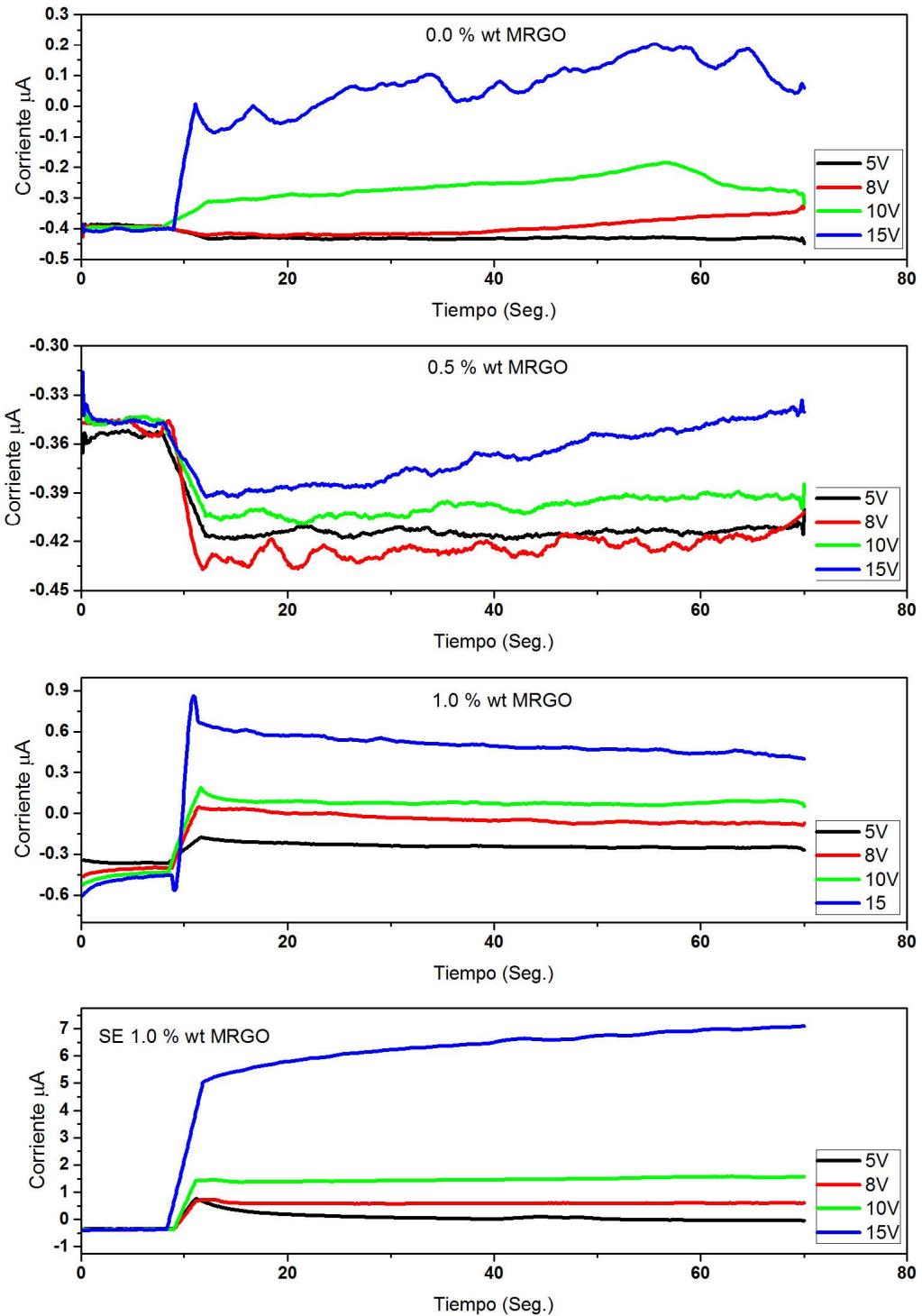


Figura 29. Resultados obtenidos para la prueba de cronoamperometría, para las placas con 0.00%, 0.50%, 1.00% y SE1.00%. Para el análisis de Cronoamperometría con voltajes constantes de 5, 8, 10 y 15 Volts. (SE= sin envejecimiento).

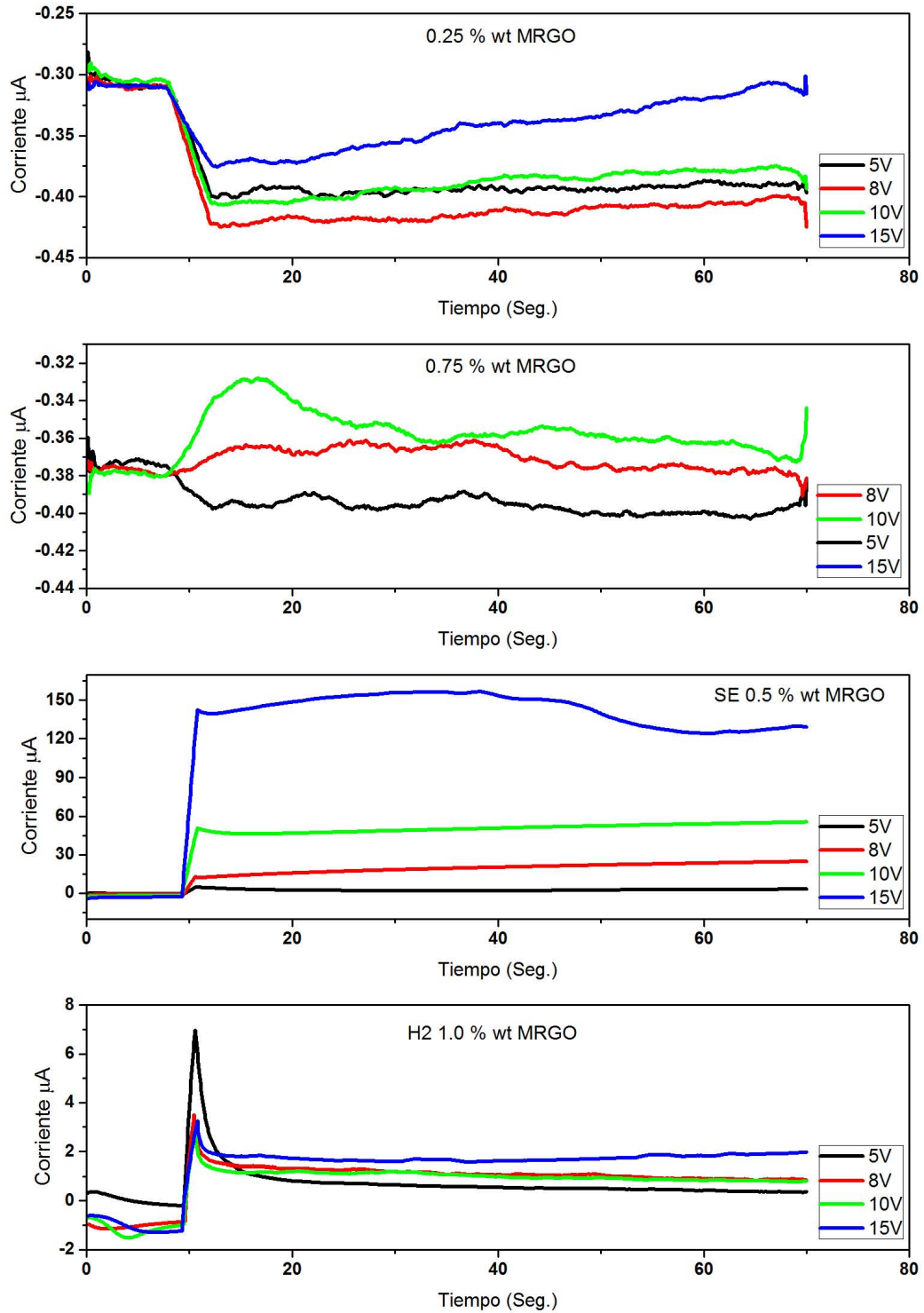


Figura 30. Resultados obtenidos para la prueba de cronoamperometría, para las placas con 0.25%, 0.75%, SE0.50% y H21.00%. Para el análisis de Cronoamperometría con voltajes constantes de 5, 8, 10 y 15 Volts. (SE= sin envejecimiento, H2= peróxido de hidrogeno como iniciador).

La *Figura 31* compara las resistencias obtenidas por la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Se observó un comportamiento común en todas las resistencias en la prueba de voltamperometría cíclica para las velocidades de barrido de 100 y 500 $\mu\text{V/s}$, mientras que para la cronoamperometría el comportamiento solo es comparable para las palcas con 0.25%, 0.50%, 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2 1.00%.

En comparación con otros sistemas electrolitos solidos poliméricos, el SPE desarrollado tiene una conductividad iónica de $1.16 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ para la placa con una resistencia de 52.8 k Ω y 0.5% de MRGO, que es de una magnitud comparable con resultados reportados con sistemas electrolíticos poliméricos a base de PEO (poli oxido de etileno) [73,74].

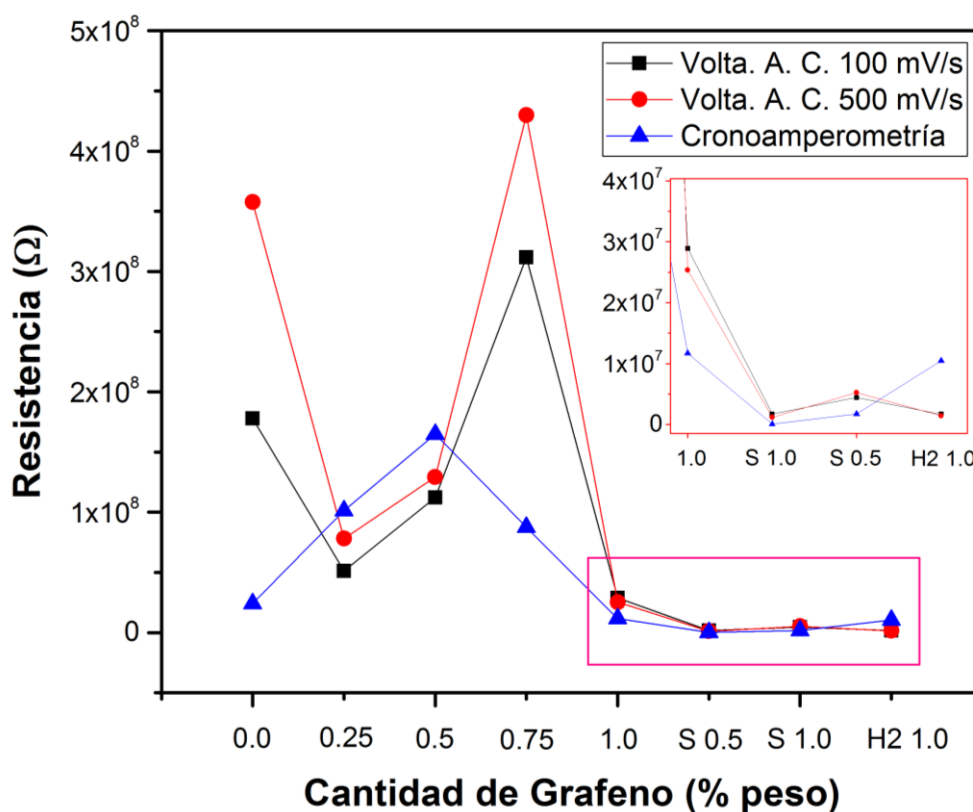


Figura 31. Resistencias obtenidas para las placas con 0.00%, 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.00%, SE 0.50%, SE1.00% y H2O2 1.00%.

Análisis Termogravimétrico

En la *Figura 32*, se muestra el efecto del envejecimiento en las placas de SPE. El envejecimiento consistió en la deshidratación de las placas de SPE a temperatura ambiente por un lapso de 1 y 5 meses (sin aplicar ningún tratamiento térmico). Como se muestra en el análisis TGA, la placa con 5 meses de envejecimiento (línea negra) y la placa sin envejecimiento (línea azul), muestra que no hay un efecto directo del envejecimiento sobre la estabilidad térmica de las placas de SPE. Por lo tanto, la pérdida de agua fue el único efecto del envejecimiento sobre las placas poliméricas, dando una pérdida de 11% de agua para 1 mes de envejecimiento (línea roja) y una pérdida de 17% de agua para 5 meses de envejecimiento.

Un análisis más completo de la degradación de una placa (sin envejecer) de SPE puede observarse en la *Figura 33*. Inicialmente, se obtuvo que hay una pérdida de ~6% de peso cerca de los 30 °C, que puede ser asignada a la rápida evaporación de agua depositada sobre la superficie la placa. Después de esta disminución en el porcentaje de masa, se obtuvo un gran escalón (~20% de pérdida de peso) asociando en gran parte a las partículas de agua atrapadas (humedad) en la red polimérica, así como la eliminación térmica de grupos hidroxilo y epoxy.

Un siguiente escalón (~3% de pérdida de masa) es asignado al rompimiento de enlaces simples y la degradación de grupos, tales como el metilo. Una segunda caída más pronunciada en el rango de 230 °C y 280 °C fue observada con una disminución de porcentaje de masa de 18%.

Una gradual pérdida de peso de 36%, es debida a la degradación de las cadenas poliméricas (en particular la degradación de HEMA, [75]), la cual se observa en un intervalo de temperaturas de 260 °C a 680 °C, con un máximo de porcentaje de degradación de masa en 344.5 °C. Mientras que el residuo total después del proceso de reducción por oxidación realizada a 685 °C fue del 4.68%, asociado a las sales de litio, cenizas e impurezas.

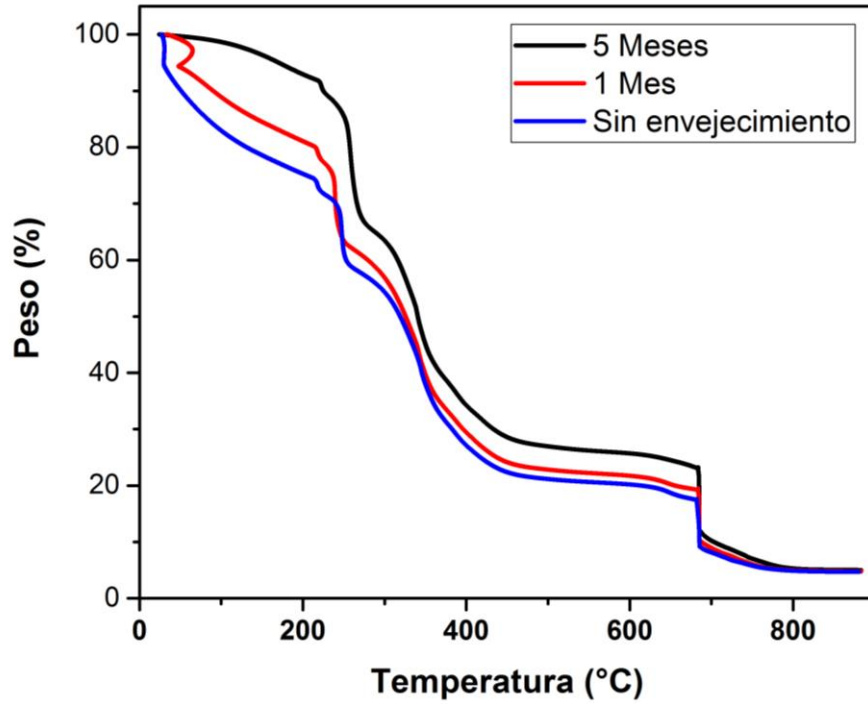


Figura 32. Análisis Termogravimétrico para SPE con un envejecimiento de 1 y 5 meses, con deshidratación a temperatura ambiente.

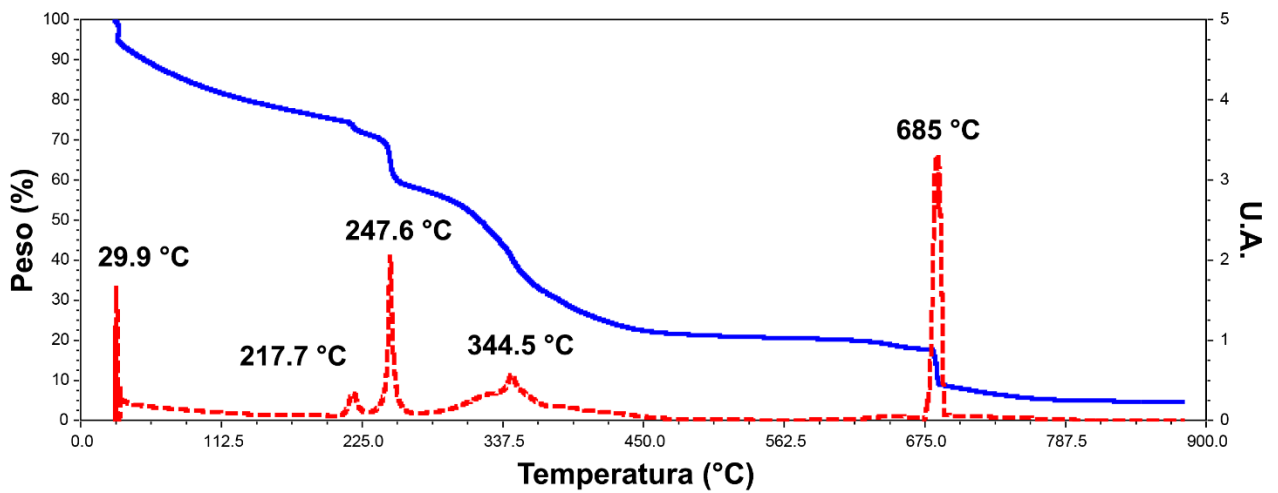


Figura 33. Análisis Termogravimétrico de la placa SPE sin envejecimiento.

5. CONCLUSIONES

En esta tesis se desarrolló un electrolito sólido polimérico mediante el método “cell-cast” el cual fue sintetizado a partir de la copolimerización de tres monómeros: metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 4-vinilbencenosulfonato de sodio (PSS) y etilenglicol dimetilacrilato (EDGMA) con persulfato de amonio (APS) como iniciador y perclorato de litio ($LiClO_4$) como dopante.

En relación al óxido de grafeno, los análisis de XRD y UV-Vis demostraron la exitosa reducción y exfoliación del óxido de grafeno mediante la utilización de L-ácido ascórbico o bien mediante la irradiación con microondas. Para XRD, se obtuvieron valores muy cercanos a $d = 3.71 \text{ \AA}$ a $2\theta = 23.9^\circ$, mientras que para la prueba de UV-Vis se obtuvo un corrimiento del pico principal del GO en 227 nm hacia 264 nm y 260 nm para ARG0 y MRGO, lo cual coincide con la mayoría de los resultados publicados.

Al introducir 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1% de peso de óxido de grafeno reducido y exfoliado (MRGO) en la red polimérica, se observó la disminución de su resistencia electrónica, lo cual fue verificado mediante las pruebas de voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, en particular, este efecto se aprecia más ampliamente cuando se agrega 0.50% de peso de MRGO al copolímero, obteniendo una resistencia máxima aproximada de 52.8 k Ω ($1.16 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) para la prueba de cronoamperometría. Este resultado es comparable (misma magnitud) con otros sistemas SPE con base a PEO y sales de litio añadidas.

Por último, la prueba de Análisis Termogravimétrico (TGA) demostró la estabilidad térmica a temperaturas menores a 217 °C, así como una pérdida de 17% de agua en un periodo de 5 meses. Se observó también que el proceso de envejecimiento no afecta la estructura interna del polímero ni sus propiedades, además de una mayor cantidad de grafeno en la red evita la deshidratación del polímero y mantiene sus propiedades electrónicas por más tiempo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carlos Hipólito Antonio Hernández, “Redes Poliméricas con Propiedades Eléctricas”, UNAM, México, 2019.
- [2] S. Martínez, J. A. Gualda, “Electrónica de Potencia: Componentes Topologías y Equipos”, Thomson, España, 2006.
- [3] M. J. Pomares, M. R. Gómez, M. Molero, J. Sardá, “Química Aplicada a la Ingeniería”, UNED, España, 2015.
- [4] William S. Seese, Esther Fernández Alvarado, Química, Pearson Educación, 1996.
- [5] S. Krauthamer, “Electrochemical Energy Storage Systems for Solar Thermal Applications”, U.S. Department of Energy, Solar Energy, 1980.
- [6] M. Grau, E. Muñoz, “Ingeniería Química”, Editorial UNED, 2013.
- [7] Gholam-Abbas Nazri, G. Pistoia, “Lithium Batteries: Science and Technology”, Springer Science & Business Media, 2009.
- [8] Robert A. Huggins, “Energy Storage”, Springer Science & Business Media, 2010.
- [9] David Linden, Thomas B. Reddy, “Handbook of Batteries”, 3rd edition, Universidad de Michigan, McGraw-Hill, 2002.
- [10] Ralph J. Broad, “Recent Developments in Batteries for Portable Consumer Electronics Applications,” Interface 8:3, Fall 1999, Electrochemical Society, Pennington, NJ.
- [11] Emory Sayre De Castro, “Design of Electrode Structures, Tema 21”, The Electrochemical Society, 2008.
- [12] H.A. Kiehne, “Battery Technology Handbook”, CRC Press, 2003.
- [13] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, vol. 2, Plenum, New York, 1970, p. 644.
- [14] EG&G Technical Services, Inc, Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, “Fuel Cell Handbook”, 6th edition, DIANE Publishing, 2000.
- [15] Cynthia G. Zoski, “Handbook of Electrochemistry”, Elsevier, 2006.
- [16] H. H. Bauer, J. Electroanal. Chem. 16:419 (1968).

- [17] D. Linden, "Handbook of batteries and fuel cells", Michigan University, McGraw-Hill, 1984.
- [18] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, op. cit., p. 918
- [19] P. Delahay, Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, NY, 1965.
- [20] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, op. cit., p. 742.
- [21] H. H. Bauer, Electrode Kinetics, Wiley, New York, 1972, p. 54, table 3.2.
- [22] P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience, New York, 1954.
- [23] J. S. Newman, Electrochemical Systems, 2d ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1991.
- [24] L. A. Matheson and N. Nichols, J. Electrochem. Soc. 73:193 (1938).
- [25] J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 44:327 (1948).
- [26] A. Sevcik, Coll. Czech, Chem. Comm. 13:349 (1948).
- [27] T. Berzins and P. Delahay, J. Am. Chem. Soc. 75:555 (1953)
- [28] P. Delahay, J. Am. Chem. Soc. 75:1190 (1953)
- [29] Hubert H. Girault, "Analytical and Physical Electrochemistry", CRC Press, 2004.
- [30] R. S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36:706 (1964)
- [31] J. P. Gabano, Lithium Batteries, Academic, London, 1983
- [32] Technical data, Foote Mineral Co., Exton, Pa; Lithium Corp. of America, Gastonia, N.C.
- [33] H. R. Grady, "Lithium Metal for the Battery Industry," J. Power Sources 5:127 (1980), Elsevier Sequoia, Lausanne, Switzerland.
- [34] J. T. Nelson and C. F. Green, "Organic Electrolyte Battery Systems," U.S. Army Material Command Rep. HDL-TR-1588, Washington, D.C., Mar. 1972.
- [35] E. S. Takeuchi and W. C. Thiebolt, The Reduction of Silver Vanadium Oxide in Lithium/Silver Vanadium Oxide Cells, J. Electrochem. Soc. 135, No. 11, Nov. 1988.
- [36] B. B. Owens and P. M. Skarstad, "Ambient Temperature Solid State Batteries," Solid State Ionics 43:665 (1992).

- [37] B. B. Owens, "Solid Electrolyte Batteries," in C. W. Tobias (ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 8, Wiley, New York, 1971, chap. 1, pp. 1–62.
- [38] A. J. Salkind, D. T. Ferrell, and A. J. Hedges, "Secondary Batteries 1952–1977," *J. Electrochem. Soc.* 125(8), Aug. 1978.
- [39] International Civil Aviation Organization (Montreal), "Technical Instructions for Safe Transport of Dangerous Goods by Air," U.S. Dept. of Transportation Code of Federal Regulations, CFR49.
- [40] B. Scrosati and S. Megahed, *Electrochemical Society Short Course*, New Orleans, Oct. 10, 1993.
- [41] A. Lecerf, M. Broussely, and J. P. Gabano, U.S. Patent 4,980,080 (1989).
- [42] M. B. Armand, J. M. Chubagno, and M. Duclot, in P. Vashista, J. M. Mundy, G. K. Sherroy (eds.), *Fast Ion Transport in Solid*, North-Holland, Amsterdam, 1979; M. B. Armand, *Solid State Ionics* 9810:745 (1979).
- [43] M. B. Armand, in J. R. MacCallum and C. A. Vincent (eds.), *Polymer Electrolyte Reviews—1*, Elsevier Applied Science, New York, 1987.
- [44] K. M. Abraham and M. Alamgir, J., *Electrochem. Soc.* 136:1657 (1990).
- [45] R. Koksang, M. Gauthier, A. Belanger, in K. M. Abraham and M. Salomon (eds.), *Proc. Symp. Primary and Secondary Lithium Batteries*, The Electrochemical Society, Pennington, N.J., 1991.
- [46] K. M. Abraham, in B. Scrosati (ed.), *Applications of Electroactive Polymers*, Chapman and Hall, London, 1993.
- [47] D. H. Shen, G. Nagasubramanian, C. K. Huang, S. Surampudi, and G. Halpert, in *Proc. 36th Power Sources Conf.*, Cherry Hill, N.J., 1994.
- [48] F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes Fundamental and Technological Applications*, VCH, Cambridge, 1991.
- [49] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester (Eds.), *CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, New York, 1997.
- [50] C.B. Choudary, H.S. Maiti, E.C. Subbaro, E.C. Subbarao (Ed.) *Solid Electrolytes and Their Applications*, Plenum Press, New York, 1980.

- [51] R.S. Tichy, Mechanisms and Stability of Oxide-ion Transport in Homogenous and Heterogeneous Ceramic Membranes, The University of Texas at Austin, Austin, 2001.
- [52] E. Quartarone, P. Mustarelli, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 2525–2540.
- [53] M.A. Ratner, P. Johansson, D.F. Shriver, MRS Bull. 25 (2000) 31–37.
- [54] Ehrenstein, G. W.; Theriault, R. P. Polymeric materials: Structure, Properties, Applications; Hanser Carl GmbH Co: Erlangen, 2001; pp 67–78.
- [55] Armand, M. The history of polymer electrolytes. Solid State Ionics 1994, 69, 309–319
- [56] Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. Nature 1998, 394, 456–458.
- [57] Zhang, Q., Liu, K., Ding, F. et al. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium
- [58] batteries, Nano Res. (2017), December 2017, Volume 10, Issue 12, pp 4139–4174.
- [59] Yuan, M. Y.; Erdman, J.; Tang, C. Y.; Ardebili, H. High performance solid polymer electrolyte with graphene oxide nanosheets. RSC Adv. 2014, 4, 59637–59642.
- [60] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. Nat Nanotechnol 2009;4(4):217–24.
- [61] Stankovich S, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. Carbon 2006;44(15):3342–7.
- [62] Park S, An JH, Jung IW, Piner RD, An SJ, Li XS, et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. Nano Lett 2009;9(4):1593–7.
- [63] Wang GX, Yang J, Park J, Gou XL, Wang B, Liu H, et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. J Phys Chem C 2008;112(22):8192–5.
- [64] Si Y, Samulski ET. Synthesis of water soluble graphene. Nano Lett 2008;8(6):1679–82.

- [65] Shin H-J, Kim KK, Benayad A, Yoon S-M, Park HK, Jung I-S, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv Funct Mater* 2009;19(12):1987–92.
- [66] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang and S. Guo, Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 1112.
- [67] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors, (2010) *Carbon*, 48 (7) , pp. 2118-2122.
- [68] M. Ambrosi, E. Fratini, V. Alfredsson, B. W. Ninham, R. Giorgi, P. L. Nostro and P. Baglioni, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 7209–7214.
- [69] Fernández-Merino MJ. Guardia L. Paredes JL. et al. Vitamin C as an Innocuous and safe reductant for the preparation of graphene suspensions from graphite oxide. *J Phys Chem C*. 2010;114:6426-6432.
- [70] S. Uran , A. Alhani , and C. Silva, Study of ultraviolet-visible light absorbance of exfoliated graphite forms, *AIP Advances* 7, 035323 (2017).
- [71] L.Stobinski, B.Lesiak, A.Malolepszy, M.Mazurkiewicz, B.Mierzwa, J.Zemek, P.Jiricek, I.Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195 (2014) 145–154.
- [72] Yan B. Vogel, Long Zhang, Nadim Darwish, Vinicius R. Gonçalves, Anton Le “Reproducible flaws unveil electrostatic aspects of semiconductor electrochemistry”, *Nature Communications* 8, Article number: 2066 (2017).
- [73] Li, G., Li, Z., Zhang, B., & Lin, Z. “Developments of Electrolyte Systems for Lithium Sulfur Batteries: A Review”. *Frontiers in Energy Research*, 3, 2015.
- [74] Shin, J. H., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Ahn, J. H. (2002b). Electrochemical properties and interfacial stability of (PEO)(10)LiCF₃SO₃-TiO₂n-1 composite polymer electrolytes for lithium/sulfur battery. *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.* 95, 148–156.
- [75] K. Demirelli, M. Coskun, E. Kaya, “A detailed study of thermal degradation of poly(2-hidroxyethyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability* 70 (2001) 75-80.

7. ANEXO

7.1. Análisis UV-Vis

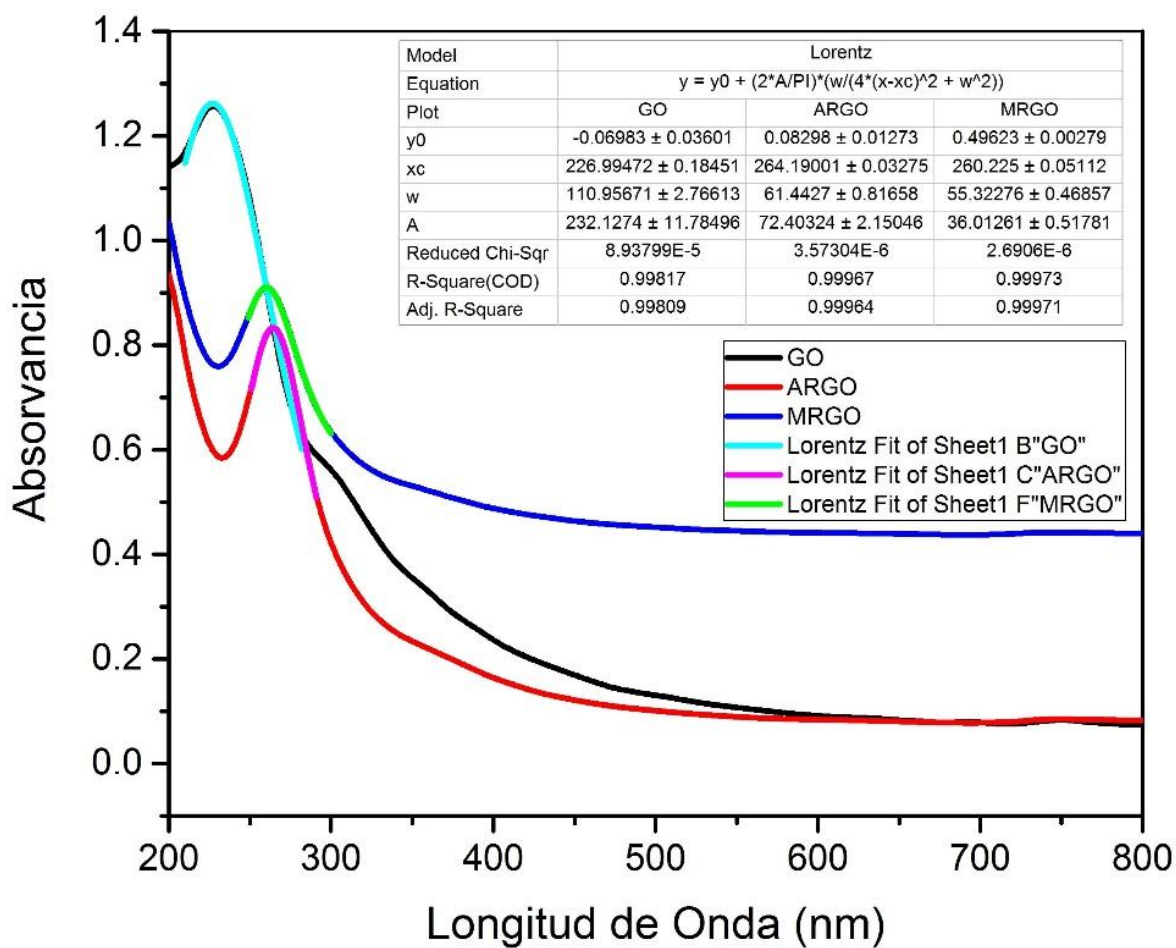
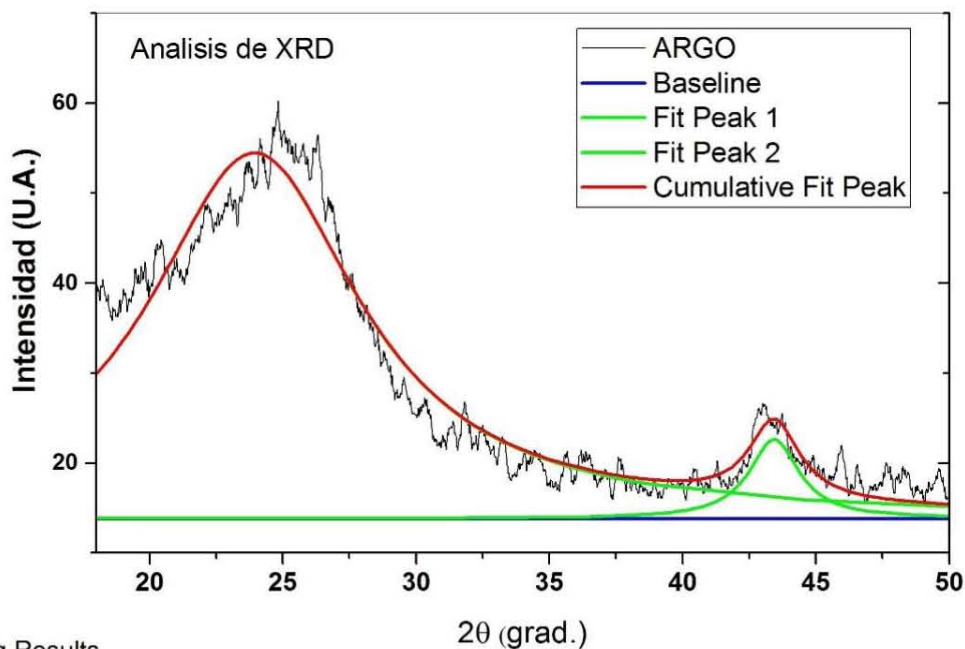


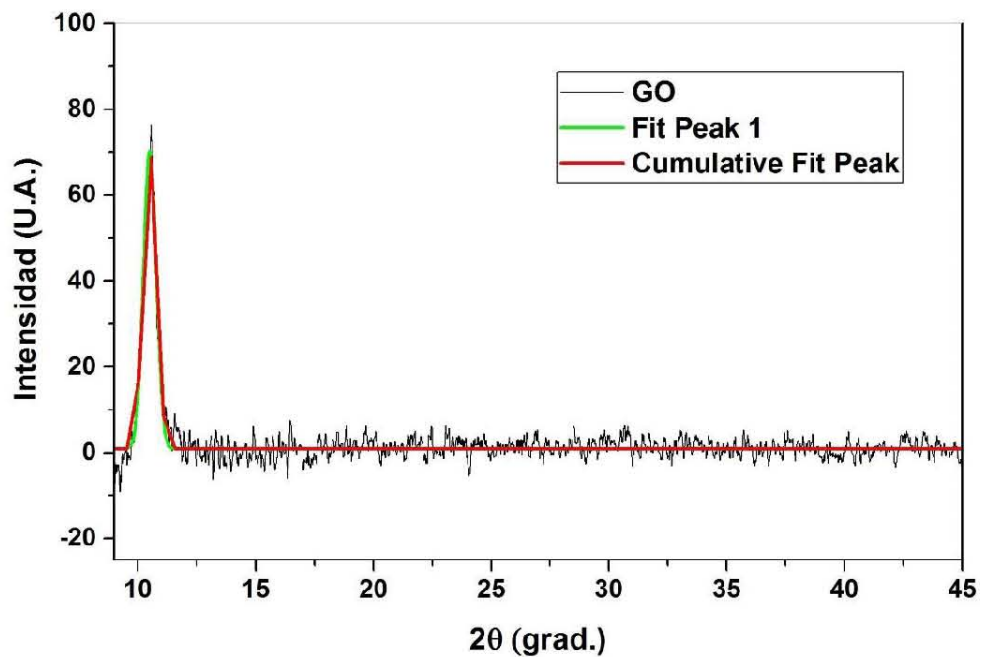
Figura 34. Ajuste de los datos obtenidos de UV-Vis para el GO, ARGO y MRGO.

7.2. Análisis XRD



Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	444.8015	9.61264	40.62699	23.9386	93.80835
2	Lorentz	29.35833	2.28431	8.78986	43.42914	6.19165



Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Gaussian	47.37964	0.63684	69.42799	10.50159	100

Figura 35. Ajuste de los datos obtenidos para XDR del GO, ARGO y MRGO.

7.3. Análisis TGA

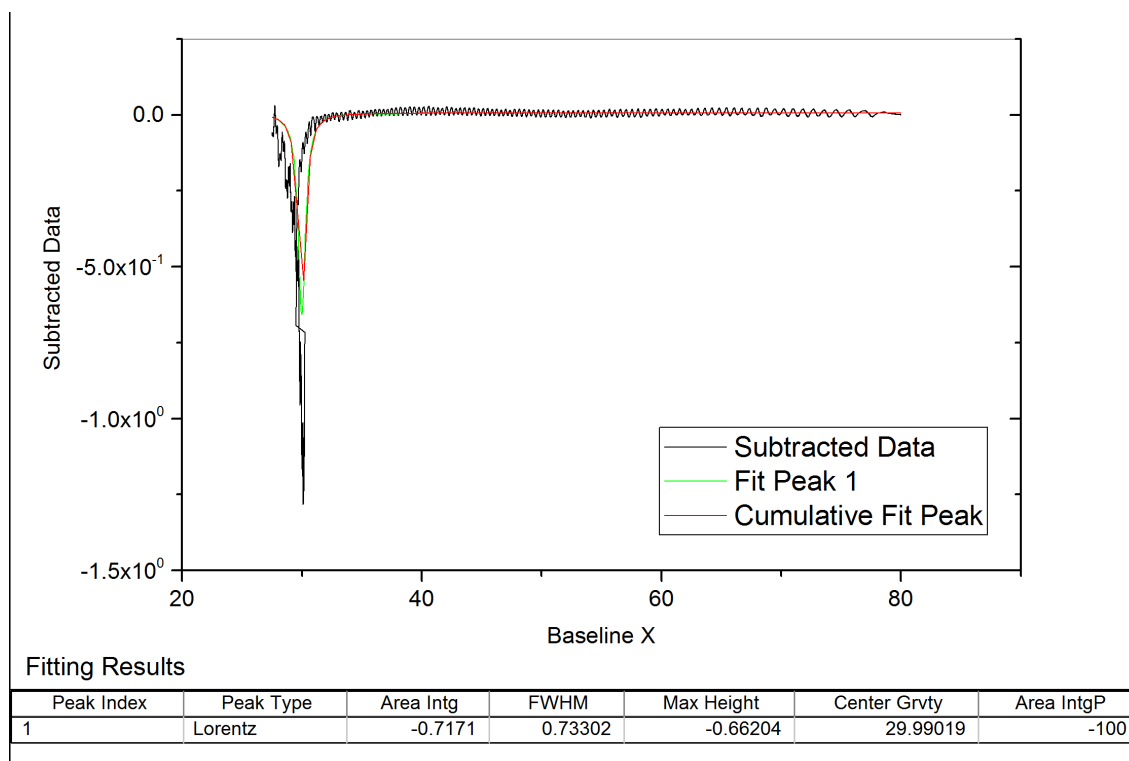


Figura 36. Análisis de TGA con primera derivada pico 29.9°C.

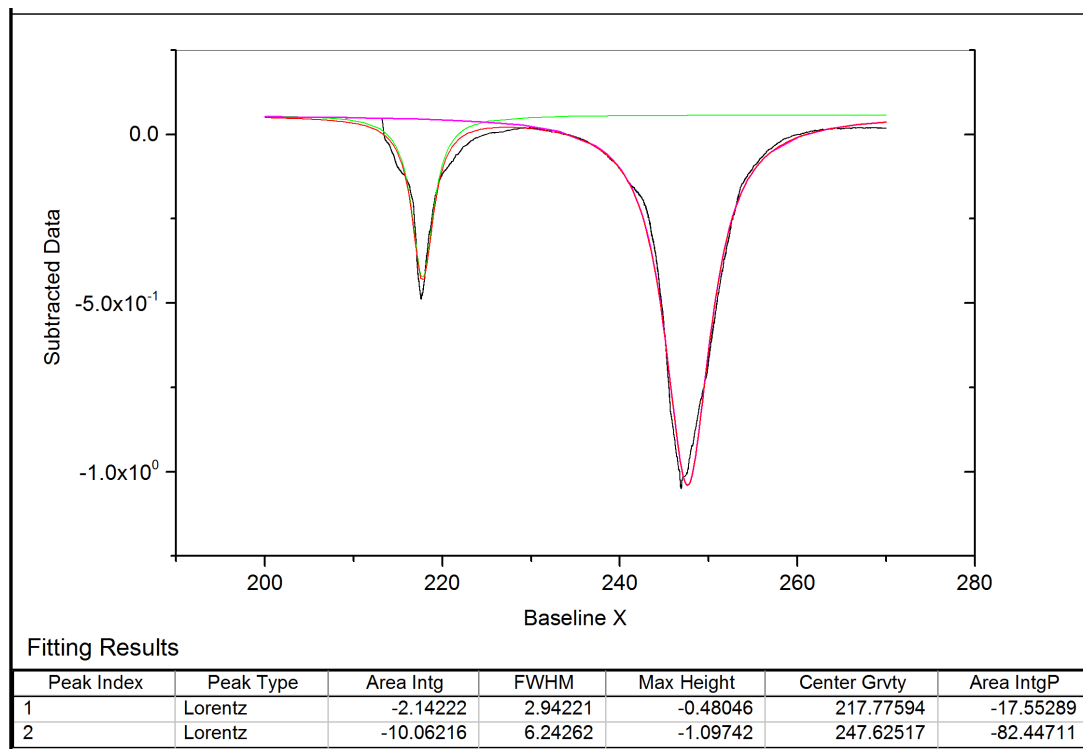


Figura 37. Análisis de TGA con primera derivada pico 217 °C y 247 °C.

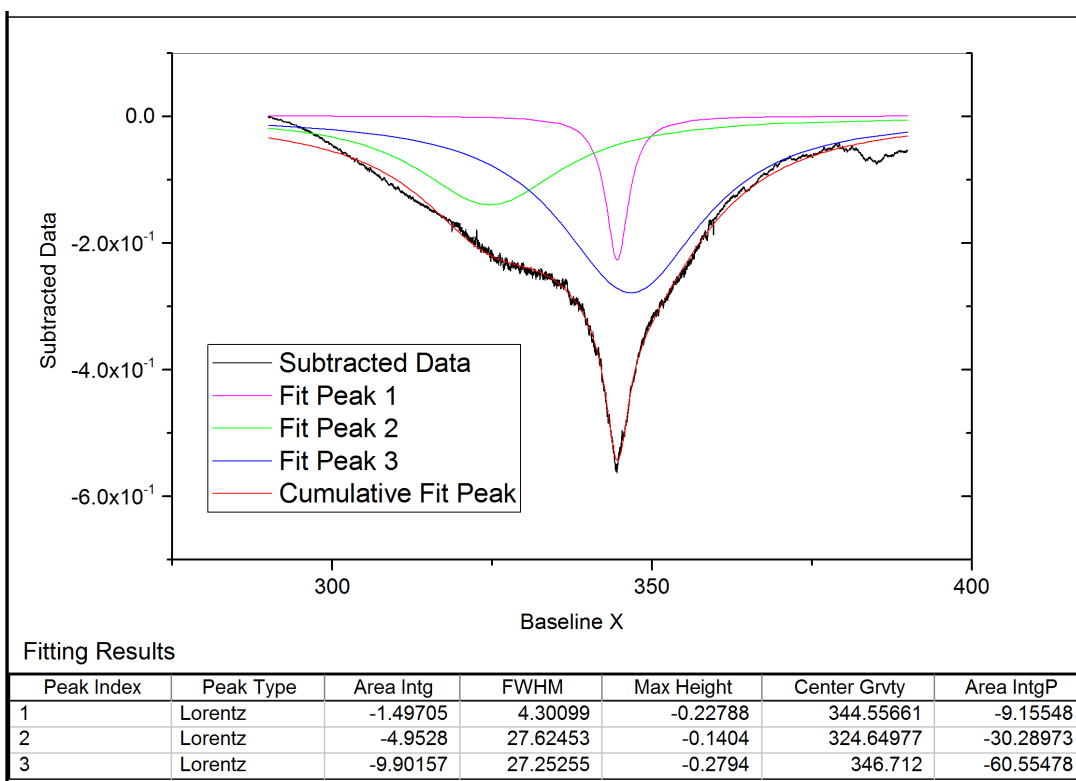


Figura 38. Análisis de TGA con primera derivada pico 344 °C.

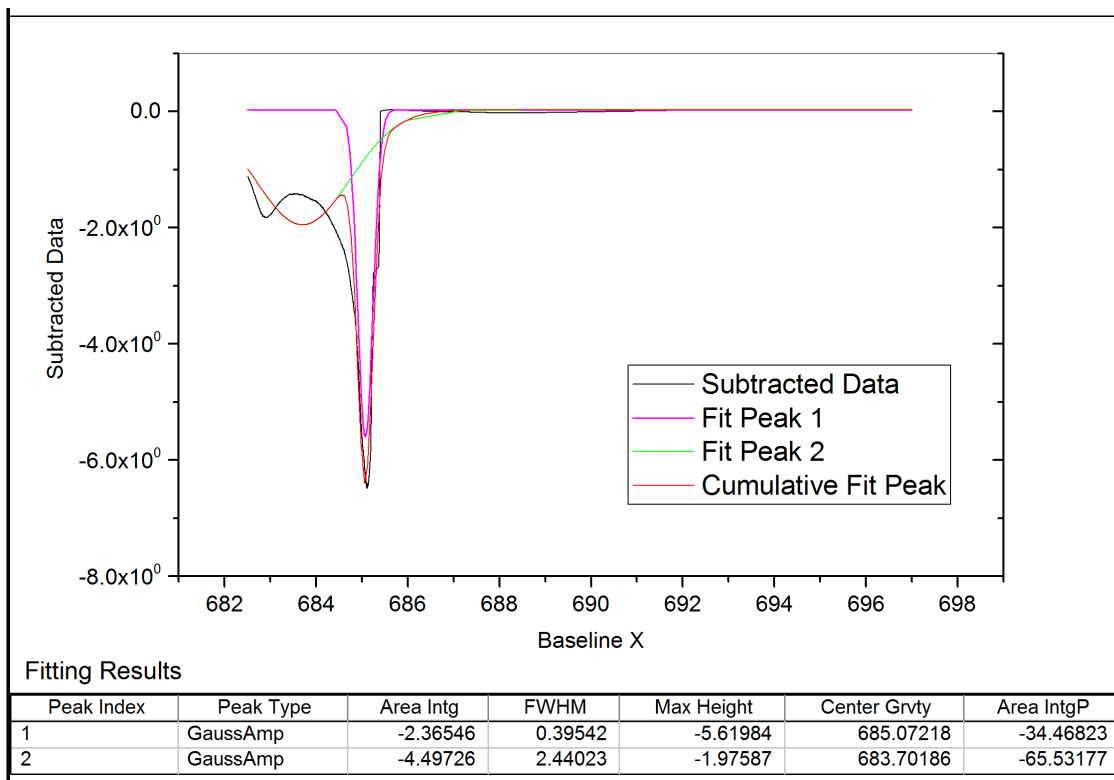


Figura 39. Análisis de TGA con primera derivada pico 685 °C.

7.4. Caracterización Electroquímica

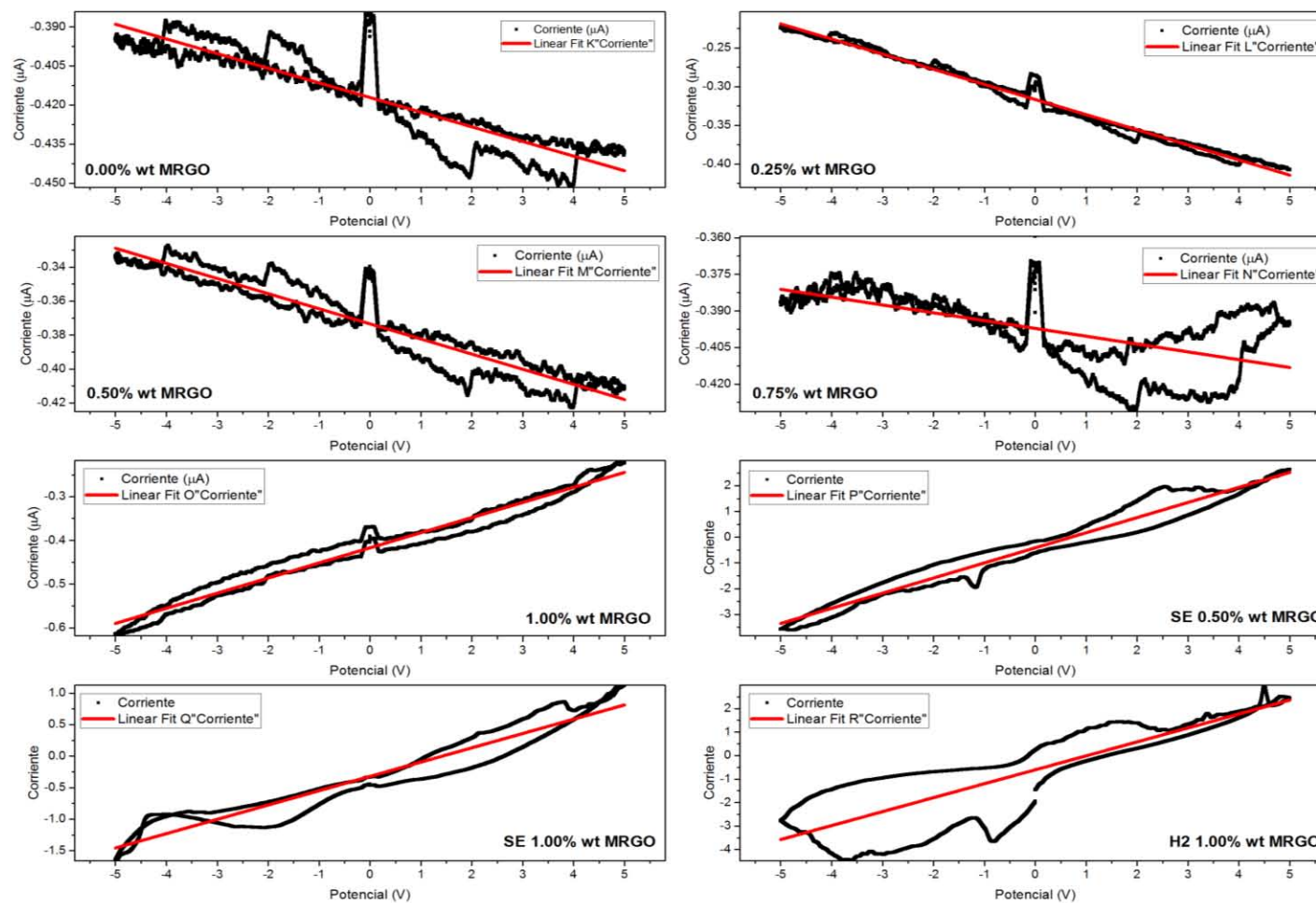


Figura 40. Ajuste de líneas a los resultados de voltamperometría cíclica para la velocidad de escaneo de $100 \mu\text{V/s}$.

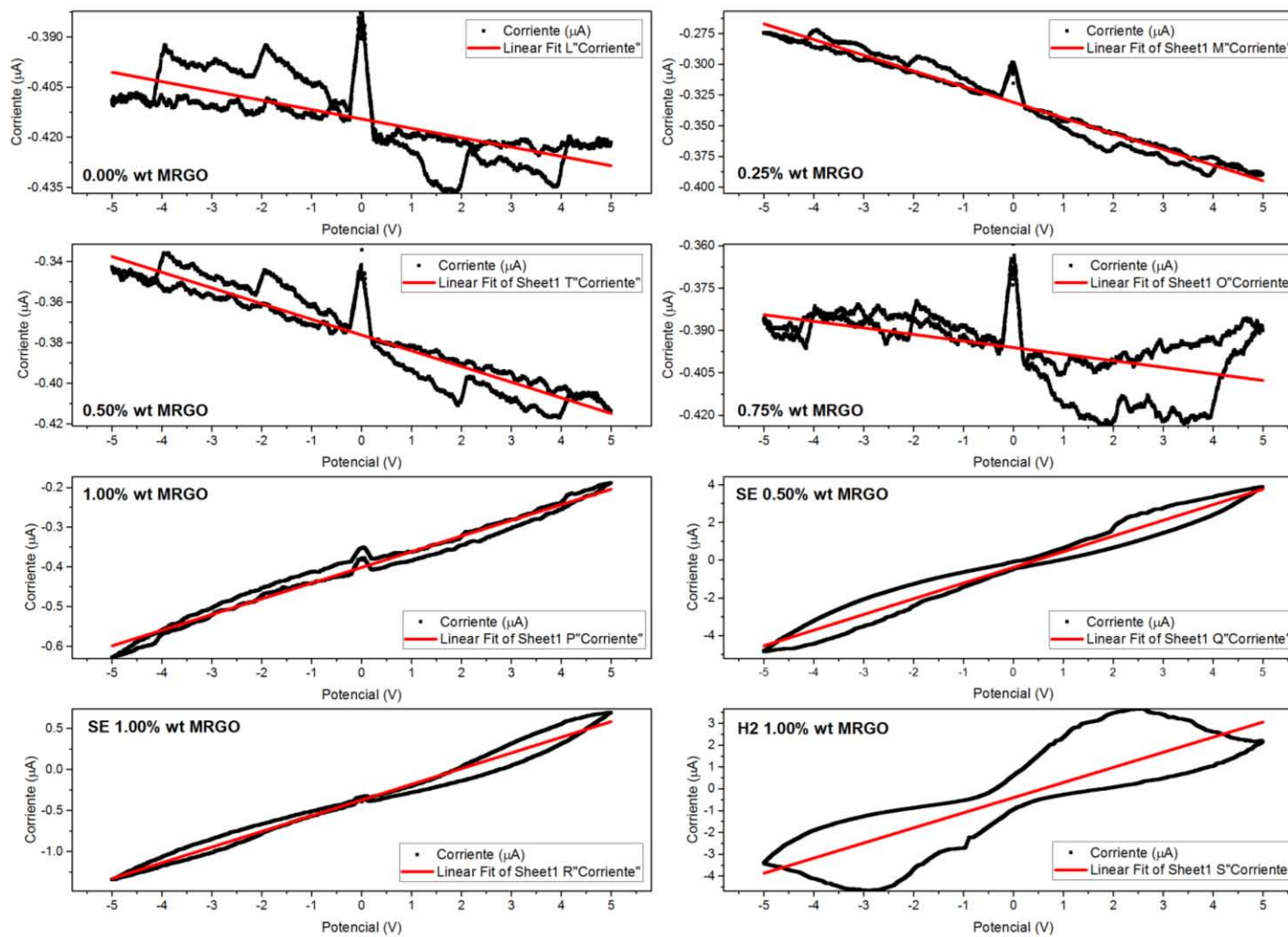


Figura 41. Ajuste de líneas a los resultados de voltamperometría cíclica para la velocidad de escaneo de 500 $\mu\text{V/s}$.

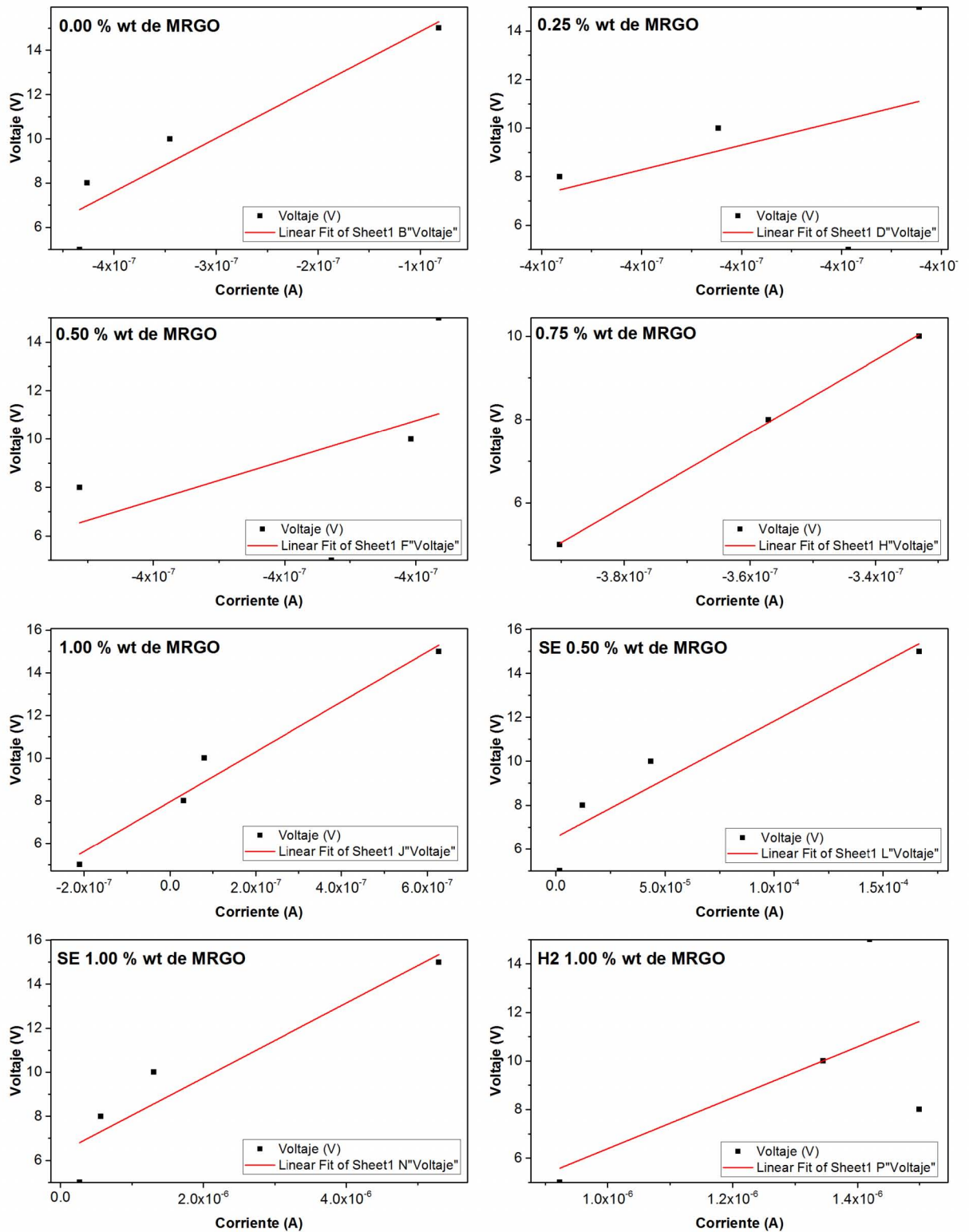


Figura 42. Ajuste de líneas para las corrientes obtenidas en la cronoamperometría para 5, 8, 10 y 15 Volts.

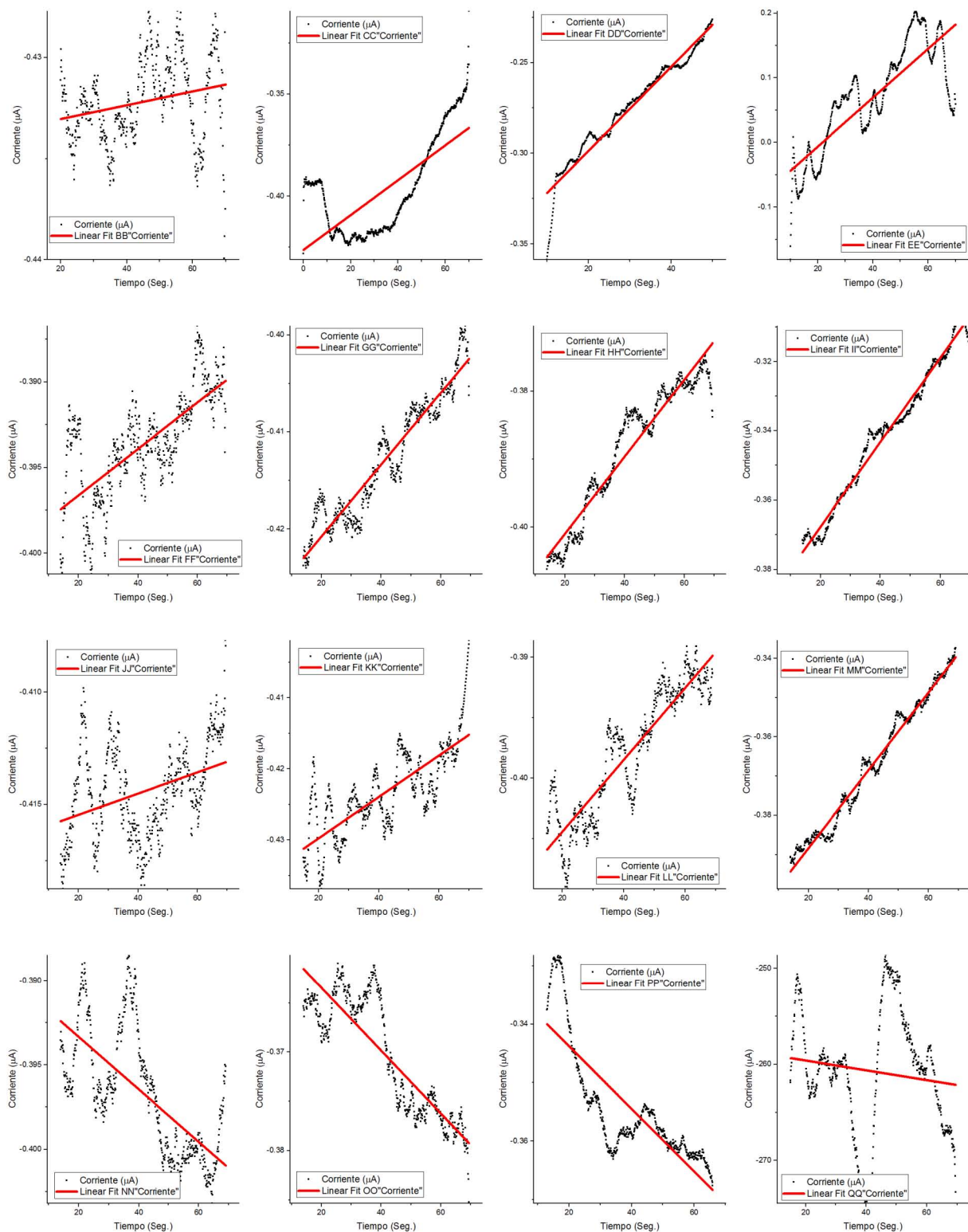


Figura 43. Ajuste de líneas para las corrientes constantes obtenidas en la cronoamperometría para 5, 8, 10 y 15 Volts.

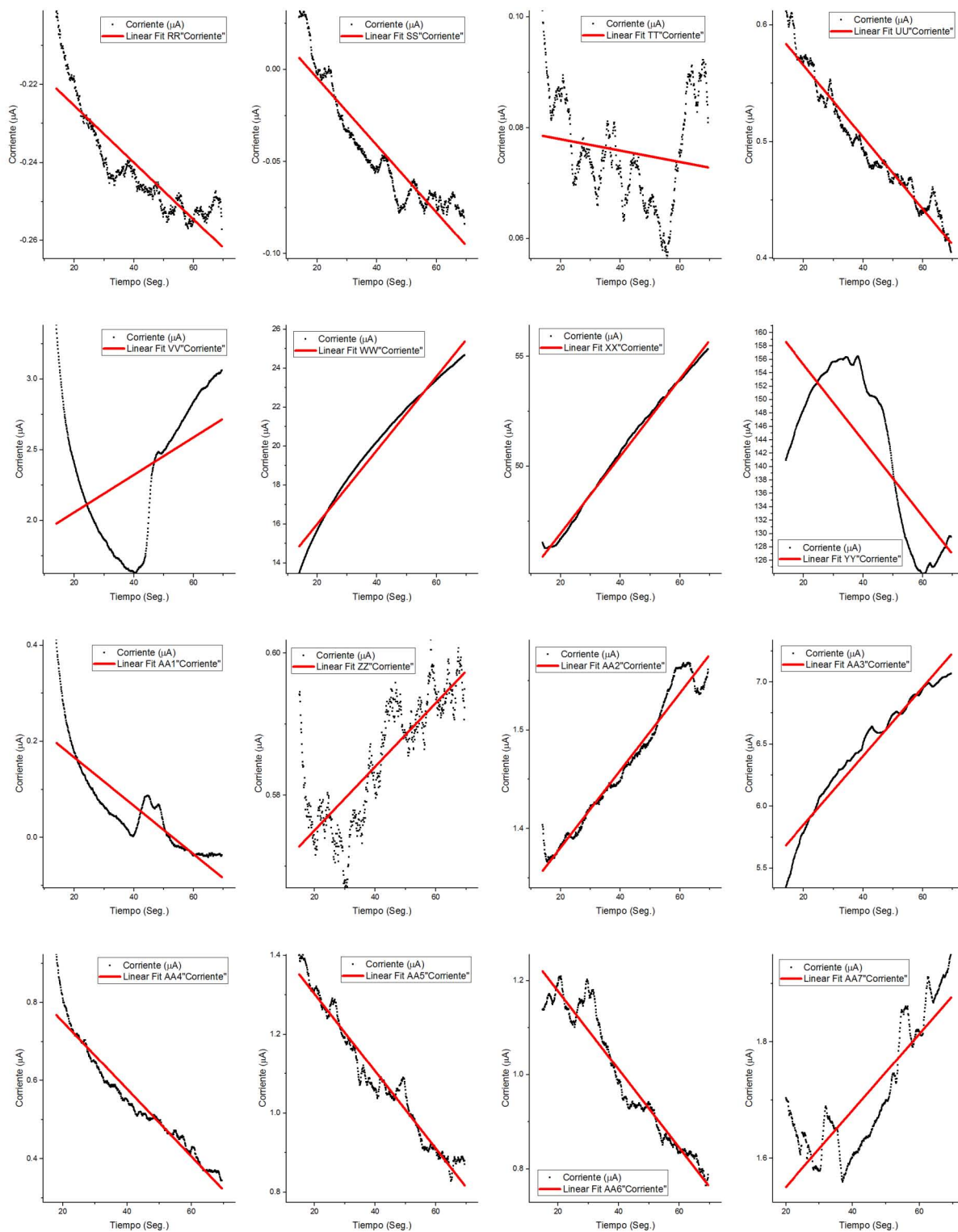


Figura 44. Ajuste de líneas para las corrientes constantes obtenidas en la cronoamperometría para 5, 8, 10 y 15 Volts.