

# MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA DE MATERIALES AVANZADOS

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Efecto del peso molecular en la fabricación de  
cátodos compuestos para baterías de estado  
sólido**

**Estudiante** *Martín Ortiz, Jon*  
**Director UPV/EHU:** *Requies Martínez, Jesus María*  
**Departamento** *Ingeniería Química y del Medio Ambiente*  
**Curso académico** *2020-21*

**Directora CIC energiGUNE** *Morant-Miñana, María Carmen*

*Bilbao, 24/06/2021*

## Resumen – Summary - Laburpena

El impacto del procesado en el rendimiento del electrodo en el área de las baterías de estado sólido (SSB) es uno de los menos desarrollados, a pesar de ser un aspecto clave de cara a un escalado para producción industrial. Para demostrar que el conocimiento de los parámetros de producción es esencial para superar las limitaciones de las SSB (como, por ejemplo, los tiempos de carga y descarga), se ha fabricado una serie de baterías SSB con ánodo de litio y un electrolito de polímero PEO, con dos pesos moleculares diferentes ( $700 \text{ kg mol}^{-1}$  y  $400 \text{ kg mol}^{-1}$ ) para la fabricación del cátodo. El descenso en el peso molecular permite la adición de una mayor cantidad de contenido sólido (ca. 50 wt%), que resulta en cátodos compuestos con superficies más regulares, bajas porosidades y buena adhesión al colector cuando se laminan sobre aluminio con sustrato de carbono. En cuanto al rendimiento electroquímico de los cátodos, se ha analizado en celdas de petaca completas, obteniendo resultados de carga y descarga cercanos a los valores teóricos ( $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ), incluso a C/5. Tras varios ciclados, los compuestos de PEO  $700 \text{ kg mol}^{-1}$ , son capaces de alcanzar más de 100 ciclos a C/10 y C/5. Desgraciadamente, el rendimiento de las celdas con PEO  $400 \text{ kg mol}^{-1}$  C/5 se pierde tras 5 ciclos, pudiendo relacionarse con el menor peso molecular del propio PEO, que aporta peores propiedades mecánicas.

The significant impact of the processing on the electrode performance is one of the least developed aspects in the field of solid-state batteries (SSB) despite being a key issue for the transference of lab scale developments to production scale. To demonstrate that the knowledge of production parameters is essential and can help to overcome current SSBs limitations such as the improvement of the charge and discharge times, a set of SSBs with a lithium metal anode and a polymer electrolyte have been fabricated employing PEO, with two different molecular weights ( $700 \text{ kg mol}^{-1}$  and  $400 \text{ kg mol}^{-1}$ ) for the catholyte preparation. The decrease in the molecular weight of the polymer allows for slurries with higher solid contents (ca. 50 wt%) that result in composite cathodes with very smooth surfaces, low porosities and decent adhesion to the current collector when laminated onto carbon coated aluminium foils. The electrochemical performance of each cathode is studied in full cell configuration obtaining discharge and charge capacities close to the theoretical ones ( $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ) even at C/5. After several cycles, composite cathodes mixed with PEO  $700 \text{ kg mol}^{-1}$  are able to reach more than 100 cycles at C/10 and C/5. Unfortunately, the performance of cells with PEO  $400 \text{ kg mol}^{-1}$  is lost after 5 cycles at C/5 which could be related with the worst mechanical properties related with the use of PEO with lower molecular weight.

Egoera solidoko baterien (SSB) eremuan, prozesatzeak elektrodoaren errendimenduan duen eragina gutxien garatuenetako bat da, industria-produkzioarako eskalatzeko bati begira funtsezko propietatea den arren. Produkzio-parametroen ezagutza SSBn mugak gainditzeko funtsezkoa dela frogatzeko (adibidez, karga/deskarga denboretan), bateria batzuk fabrikatu dira litio-anodoarekin eta PEO polimero elektrolito batekin, katodoa fabrikatzeko bi pisu molekular desberdinekin ( $700 \text{ kg mol}^{-1}$  eta  $400 \text{ kg mol}^{-1}$ ). Pisu molekularren jaitsierak eduki solido gehiago gehitzea ahalbidetzen du (ca. 50 wt%), azalera erregularagoarekin, porotasun baxuagoarekin eta kolektorearekiko atxikimendu ona dituzten katodo konposatuatan ateratzen dena aluminioaren gainean karbono-substratuarekin ijezten direnean. Katodoen errendimendu elektrokimikoari dagokionez, petaka-gelaxka osoetan aztertu da, eta balio teorikoetatik ( $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ) hurbil dauden karga- eta deskarga-emaitzak lortu dira, baita C/5 ekoak ere. Hainbat ziklo ondoren, PEO  $700 \text{ kg mol}^{-1}$  konposatuak a C/10 eta C/5 100 ziklotik gora lortzeko gai dira. Zoritxarrez, PEO  $400 \text{ kg mol}^{-1}$  C/5 duten gelaxken errendimendua 5 zikloren ondoren galtzen da, eta PEO beraren pisu molekular txikiagoarekin lotu daiteke, propietate mekaniko okerragoak ematen baititu.

### Palabras clave:

Polímero, cátodo compuesto, batería de estado sólido, procesado de cátodos compuestos, ánodo de litio

## Indice

1	Introducción y estado del arte .....	6
2	Objetivos .....	9
3	Metodología seguida en el desarrollo del trabajo .....	10
3.1	Materiales utilizados .....	10
3.2	Proceso Experimental .....	10
3.3	Técnicas instrumentales .....	13
4	Resultados y discusión .....	17
4.1	Efecto del Peso Molecular en las propiedades del catolito .....	17
4.2	Selección de polímero y ratio PEO:ACN para la suspensión catódica .....	23
4.3	Caracterización morfológica de los laminados .....	28
5	Electroquímica de la celda .....	32
6	Conclusiones .....	36
7	Bibliografía .....	37

## Lista de figuras

FIGURA 1: CAMBIOS EN LAS DENSIDADES DE ENERGÍA VOLUMÉTRICAS (WVOL) Y GRAVIMÉTRICAS (WVOL) DE LA CELDA, AL CAMBIAR DE LIB A LI-SSB (LITHIUM-ION SOLID STATE BATTERY) O LIM-SSB (LITHIUM-METAL SOLID STATE BATTERY).	7
FIGURA 2: CONDUCTIVIDAD IÓNICA A TRAVÉS DE UN ELECTROLITO POLIMÉRICO DE PEO+LITFSI	7
FIGURA 3: DIAGRAMA DE CÁTODO EN SSB CON SUS COMPONENTES. MATERIAL ACTIVO LFP (ROJO), ADITIVO CONDUCTOR C65 (NEGRO), ELECTROLITO SÓLIDO (AMARILLO)	8
FIGURA 4: TRANSFORMACIÓN DE MEMBRANAS POR PASOS: MOLDES PARA PREPARACIÓN DE MEMBRANAS, MEMBRANA PRE-TRATADA, Y MEMBRANA POST-TRATADA	10
FIGURA 5: DIAGRAMAS DE ENSAMBLAJE DE CELDAS. A) CELDA COMPLETA CERRADA. B) "DC SPUTTER" C) CELDA PARA ANÁLISIS DE CONDUCTIVIDAD DE ELECTROLITOS, BLOQUEANTE DE ELECTRONES. D) CELDA PARA ANÁLISIS DE CONDUCTIVIDAD IÓNICA DEL CÁTODO, BLOQUEANTE DE ELECTRONES. E) CELDA PARA CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA DEL CÁTODO, BLOQUEANTE DE IONES. (CAT = CÁTODO; MB = MEMBRANA; CC = COLECTOR DE CORRIENTE; CAT-R = CÁTODO RECUBIERTO DE ORO)	12
FIGURA 6: A) PROCESO DE ENSAMBLAJE DE CELDA COMPLETA PASO A PASO	13
FIGURA 7: A) REÓMETRO HAAKE RHEOSTRESS 1, B) EFECTO VISCOZO DEL POLÍMERO TRAS ENSAYO	13
FIGURA 8: A) DSC Q2500 DISCOVERY, B) TG 209 LIBRA	14
FIGURA 9: INSTRON 6800	14
FIGURA 10: A) SEM QUANTA 200FEG, B) ION MILLING IM4000	15
FIGURA 11: ACCUPYCI 1340 (MICROMERITICS)	15
FIGURA 12: CIRCUITOS EQUIVALENTES PARA REALIZAR AJUSTES A LOS ANÁLISIS EIS	16
FIGURA 13: DISOLUCIONES DE PEO-ACN, DE PESO MOLECULAR DECRECIENTE DE IZQUIERDA A DERECHA. SE PUEDE APRECIAR EL EFECTO DEL MW EN LA VISCOSIDAD A SIMPLE VISTA, SOBRE TODO EN LOS ALTOS PESOS MOLECULARES.	17
FIGURA 14: DIAGRAMAS DE VISCOSIDAD DE A) PEO Y B) PEO + SAL	18
FIGURA 15: RANGOS DE VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DEL PESO MOLECULAR PARA A) PEO Y B) PEO + SAL. (I) REGIMEN DE PARTICULAS SEMI-DILUIDAS; (II) RED SEMI-DILUIDA; (III) RED CONCENTRADA	19
FIGURA 16: CAMBIO EN LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS (G' CUADRADO LLENO, G'' VACÍO) EN FUNCIÓN DEL PM. A) PEO, B) PEO+SAL	20
FIGURA 17: DIAGRAMAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE A) PEO Y B) PEO+SAL	21
FIGURA 18: CRISTALINIDAD OBTENIDA POR LA ENTALPIA CON EL DSC	22
FIGURA 19: GRÁFICOS TGA INDICANDO LA DEGRADACIÓN DE A) PEO, B) PEO + SAL, C) LITFSI	22
FIGURA 20: CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE LAS MEMBRANAS A 20 °C (AZUL) Y 70 °C (ROJO)	23
FIGURA 21: EFECTO DEL AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN RESPECTO AL ACN, PARA A) 700 KG MOL <sup>-1</sup> , Y B) 400 KG MOL <sup>-1</sup>	24
FIGURA 22: ETAPAS DE LA ELABORACIÓN DE LA SUSPENSIÓN CATÓDICA. A) CATOLITO, B) SUSPENSIÓN DESPUÉS DE 60 MIN, C) SUSPENSIÓN FINAL	26
FIGURA 23: VISCOSIDAD DEL CATOLITO DE PEO 400 KG MOL <sup>-1</sup> Y DE LAS SUSPENSIONES CATÓDICAS FINALIZADAS	26
FIGURA 24: RESULTADOS GRINDÓMETRO. A) PEO 700 KG MOL <sup>-1</sup> , B) PEO 400 KG MOL <sup>-1</sup>	27
FIGURA 25: LAMINADOS OBTENIDOS	28
FIGURA 26: PROPIEDADES DEL LAMINADO SECO RESPECTO AL GROSOR DE LA DEPOSICIÓN. A) GROSOR SECO, B) CANTIDAD DE MATERIAL ACTIVO	28
FIGURA 27: ANÁLISIS ETD (IZQUIERDA) Y BSED (DERECHA) DE CÁTODOS LAMINADOS A 200 μM SOBRE ALUMINIO. A) PEO 700K KG MOL <sup>-1</sup> Y B) PEO 400K KG MOL <sup>-1</sup>	29
FIGURA 28: SECCIÓN TRANSVERSAL DEL CÁTODO, ETD (IZQUIERDA) Y BSED (DERECHA). A) 700 KG MOL <sup>-1</sup> Y B) 400 KG MOL <sup>-1</sup>	30
FIGURA 29: ENSAYO DE PELADO. A) DIAGRAMA DE FUERZAS Y B) PELADO DE SUSTRATOS DE ALUMINIO Y B) PELADO DE SUSTRATOS DE CARBONO	30

FIGURA 30: CAMBIOS EN LA CONDUCTIVIDAD A 20°C Y 70°C.....	31
FIGURA 31: PERFILES DE CARGA Y DESCARGA DE LAS CELDAS A CICLADAS DIFERENTES, CON LA VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA CELDA CON EL NÚMERO DE CICLOS Y SU ESTABILIDAD. A), C), E) 700 KG MOL <sup>-1</sup> A C/5 Y B), D), F) 700 KG MOL <sup>-1</sup> A C/10.....	33
FIGURA 32: CICLADO DE CELDA A 400 KG MOL <sup>-1</sup> . A) PERFILES DE CARGA Y DESCARGA DE LAS CELDAS A CICLADAS A DIFERENTES VELOCIDADES DE CORRIENTE, B) VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA CELDA CON EL NÚMERO DE CICLOS Y SU ESTABILIDAD A C/5.....	34
FIGURA 33: CAMBIOS EN LAS IMPEDANCIAS DE LAS CELDAS, EN DIAGRAMAS DE NYQUIST A) 700 KG MOL <sup>-1</sup> A C/5, B) 700 KG MOL <sup>-1</sup> A C/10, C) 400 KG MOL <sup>-1</sup> A C/5.....	35

### Lista de tablas

TABLA 1: FORMULACIONES DE LAS DISOLUCIONES UTILIZADAS PARA LOS DISTINTOS PESOS MOLECULARES.....	17
TABLA 2: PARÁMETROS DE AJUSTE DE CROSS PARA PEO.....	19
TABLA 3: FORMULACIÓN DE LAS DISOLUCIONES CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE 400 Y 700 KG MOL <sup>-1</sup> .....	24
TABLA 4: PARÁMETROS DE AJUSTE DE CROSS PARA TODOS LOS RATIOS PEO:ACN EN AMBOS PESOS MOLECULARES.....	25
TABLA 5: COMPOSICIÓN DE LAS SUSPENSIONES CATÓDICAS.....	25
TABLA 6: PARÁMETROS DE AJUSTE DE CROSS PARA SUSPENSIÓN CATÓDICA Y CATOLITO.....	27

# 1 Introducción y estado del arte

Actualmente, las baterías cumplen un importante rol en la vida cotidiana. Se pueden encontrar a diario suministrando energía limpia en pequeños aparatos electrónicos como teléfonos móviles, vehículos eléctricos, o incluso instalaciones de apoyo a la red principal, como la *tesla powerwall*.<sup>1</sup> Por esta misma razón, junto al desarrollo tecnológico en el que nos vemos inmersos, que demandará más y más energía, y teniendo en cuenta las predicciones realizadas por la IEA (International Energy Agency),<sup>2</sup> dejan clara la necesidad de un aumento substancial en las densidades energéticas de las baterías para la transición energética que viviremos en un futuro no muy lejano. Esta proyección por parte de la IEA, se debe a que el uso generalizado de energías renovables tiene el inconveniente de no ser constante a lo largo del día,<sup>3</sup> siendo necesario un medio de almacenamiento para la óptima utilización de las mismas. De esta manera, con una estación de apoyo contigua, se almacenaría el excedente de producción en las horas punta (mediodía para la solar, horas con mayores rachas de viento para la eólica), dosificando la energía y adecuándose a la demanda.

Dentro del campo de las baterías, se pueden diferenciar dos tipos: (i) las baterías primarias o de un solo uso y las (ii) secundarias o recargables.<sup>4</sup> Ambos tipos constan de un electrodo positivo o cátodo, un electrodo negativo o ánodo y un electrolito y la generación de energía se basa en la producción de una serie de reacciones de oxidación-reducción (redox) en los distintos elementos:

1. ánodo que se oxida en la descarga liberando electrones
2. cátodo que se reduce en la descarga captando los electrones liberados por el ánodo
3. electrolito, que es un conductor iónico responsable del transporte de iones entre los electrodos.

Las baterías más usadas actualmente son las denominadas LIBs (baterías de Li-ion). Estas han supuesto un gran avance, pero pronto alcanzarán sus límites que vienen derivados del hecho de usar un electrolito de tipo líquido. Esto hace que pierdan fácilmente sus propiedades por reacciones secundarias, que sean peligrosas por su bajo punto de ignición, y que exista la posibilidad de que se generen cortocircuitos internos por formación de dendritas. A su vez, el uso de un grafito hace que las densidades energéticas, tanto volumétricas como gravimétricas, que son las capacidades de almacenamiento energético por unidad de volumen y peso respectivamente, sean mejorables.<sup>5</sup>

Con la intención de superar los anteriores inconvenientes, una alternativa que se encuentra en el estado del arte son las SSBs (baterías de estado sólido). Esta denominación es debida al uso de un electrolito sólido que ofrece una mayor resistencia mecánica, tanto frente a dendritas como a esfuerzos externos, y una mayor estabilidad química al no emplear disolventes orgánicos. A diferencia de las LIBs, requieren una mayor investigación en el correcto procesado de los materiales utilizados con el fin de aportar mayores densidades energéticas en volúmenes más reducidos.

En el caso del ánodo, al sustituirse el electrolito líquido por uno sólido, es lógico pensar que este tiene que ser insertado en el ánodo de grafito para lograr un contacto superficial y conductividad iónica. Sin embargo, se ha contrastado que la mejora es nula, obteniendo un peso de celda mayor y disminuyendo la densidad gravimétrica ( $W_{vol}$ ) como describe la figura 1.<sup>5</sup> Por eso, para la mejora de celdas se busca el reemplazo del grafito con materiales que tengan mayores prestaciones electroquímicas, como por ejemplo el silicio o el LiM (Litio Metálico).

El uso de LiM, que se aplicaría en láminas de unas pocas  $\mu\text{m}$ , igualaría el rendimiento de un ánodo de grafito que ocuparía mucho más volumen. Este, además de un reducido tamaño, aumentaría el voltaje a 5V, y la densidad energética teórica  $3.700 \text{ mA g}^{-1}$ , facilitando a las celdas un aumento de las densidades de energía Volumétricas ( $W_{\text{vol}}$ ) y Gravimétricas ( $W_{\text{vol}}$ ) en un 70 % y un 40 %, respectivamente.

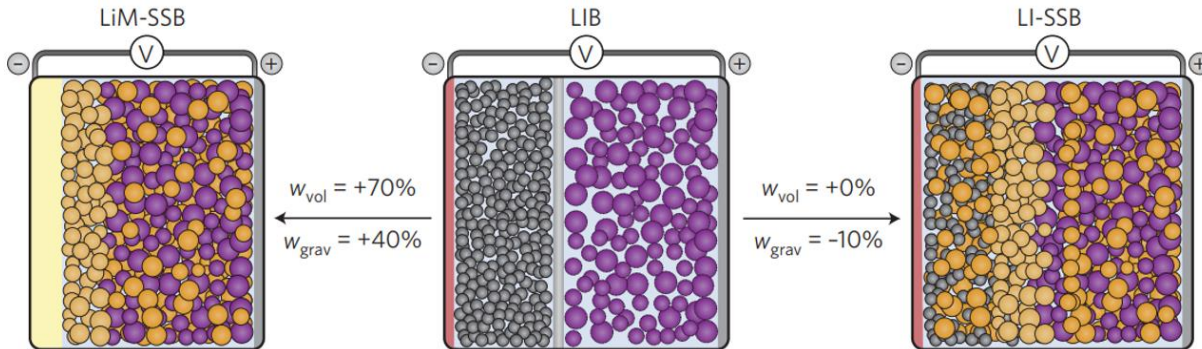


Figura 1: Cambios en las densidades de energía Volumétricas ( $W_{\text{vol}}$ ) y Gravimétricas ( $W_{\text{vol}}$ ) de la celda, al cambiar de LIB a LI-SSB (Lithium-ion Solid State Battery) o LiM-SSB (Lithium-Metal Solid State Battery).

El electrolito sólido (SE), por otra parte, tiene que ser tanto una buena barrera física como un buen conductor iónico, proporcionando buena estabilidad química al conjunto. En la actualidad se investigan tres tipos de electrolitos sólidos. Por una parte, se encuentran los electrolitos basados en polímeros. Entre ellos, cabe destacar la diferencia entre los formados por polímeros sólidos (SPEs), y los formados por geles poliméricos (GPEs). Los primeros constan de una matriz de cadenas poliméricas del material seleccionado, dopado con una sal de manera que favorezcan una mayor movilidad de iones (figura 2). En el caso de los GPEs, se busca el encapsular electrolito líquido en el interior de la matriz mencionada. Esto conlleva que la procesabilidad sea mucho más difícil, llegando a existir riesgo de fugas en la celda finalizada, pero, a cambio, obteniendo una conductividad mucho mayor que los SPE.<sup>6</sup> En el presente trabajo, los SPEs han sido seleccionados para el estudio, ya que, por su naturaleza, los polímeros son relativamente económicos, maleables, y fáciles de procesar.

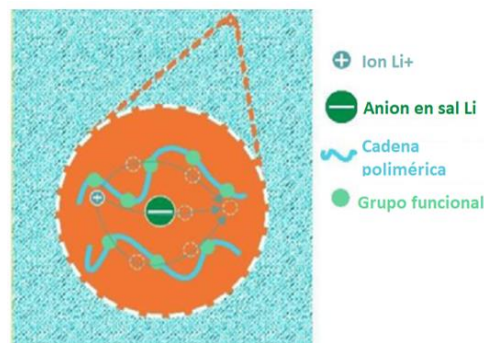


Figura 2: Conductividad iónica a través de un electrolito polimérico de PEO+LiTFSI

Dentro de los SPEs, el polímero más usado se trata del PEO (óxido de polietileno)<sup>6</sup> que es dopado con una sal de litio, como por ejemplo LiTFSI (Litio bis(trifluorometanosulfonil)imida), que es la responsable de aportar iones de litio. Esta mejora se debe a que, dentro del polímero, los iones de  $\text{Li}^+$  son capaces de moverse entre las cadenas de la parte amorfa de la matriz polimérica, gracias a la disposición de sus



grupos éter. Este movimiento de iones se ve altamente afectado por la cristalinidad del polímero, por lo que para obtener valores de conductividad comparables a los electrolitos líquidos (alrededor de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) es necesario que se mantengan a temperaturas de unos  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es por esto por lo que actualmente se buscan diferentes polímeros para una mejor aplicación a temperatura ambiente.

Además de los SPEs, otro caso de estudio son los electrolitos inorgánicos que emplean una matriz cerámica y que consiguen altos niveles de conductividad a temperatura ambiente.<sup>6</sup> Aun así, la dificultad de procesado por las altas temperaturas necesarias para su sinterizado, junto con la muy elevada impedancia que poseen al ser una red cristalina, que además puede ser agrietada al por las dendritas provenientes del LiM, hacen que su aplicación sea difícil. Por último, tenemos los electrolitos compuestos inorgánicos que tratan de juntar la excelente conductividad de los sólidos inorgánicos y la maleabilidad y versatilidad del polímero. Para ello se logra un composite comparable en prestaciones al electrolito líquido.<sup>6</sup> En el desarrollo de esta Tesis de Master, se han empleado los electrolitos de tipo polimérico (SPE)

En cuanto a los cátodos, su fabricación emplea diversos elementos heredados de las baterías de ion litio. Generalmente, el cátodo en las baterías de Li-ion suele estar fabricado con un material activo, que consta de fosfato de hierro litio ( $\text{LiFePO}_4$  o LFP) o compuestos ternarios como el óxido de Níquel Manganeso y Cobalto (NMC),<sup>6</sup> junto a un elemento conductor electrónico, unidos por un aglutinante. El material activo NMC presenta mejores prestaciones electroquímicas frente al LFP, ofreciendo mayor voltaje de funcionamiento, pero el LFP resulta ser el más adecuado en los casos que se usa PEO como electrolito sólido, porque el límite de potencial en el que el polímero se empieza a degradar y el voltaje de funcionamiento máximo para el LFP (3,7 V) son compatibles. Además resulta ser mucho más estable, higroscópico, económico, y con un impacto ecológico muchísimo menor por su posible regeneración tras ser usado,<sup>7</sup> por lo que es el elegido en este trabajo. Junto a este material activo, es necesario que un aditivo conductor haga posible el movimiento de electrones desde el cátodo a los colectores de corriente de la batería. Es por ello por lo que elementos como el negro de humo (C65) son integrados en el procesado de cátodos.

A diferencia de las baterías Li-ion, en las SSBs el electrolito no impregna la superficie del cátodo, siendo la porosidad perjudicial para el desempeño final. Con este fin, en el procesado del cátodo de las SSB se busca integrar el electrolito sólido con una doble finalidad (i) sustituir al mencionado aglutinante ya que es capaz de aglomerar el material activo y el conductor manteniendo el contacto necesario; (ii) dotar al cátodo de conductividad iónica. Cabe destacar que esta porción de electrolito sólido ocupara teóricamente la parte proporcional de la porosidad de un cátodo de Li-ion, como se puede ver en la figura 3.

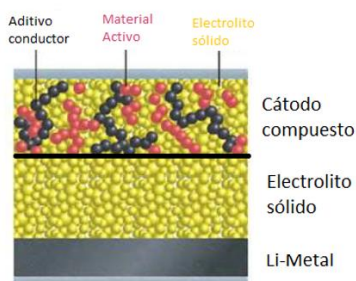


Figura 3: Diagrama de cátodo en SSB con sus componentes. Material activo LFP (Rojo), Aditivo conductor C65 (Negro), Electrolito sólido (Amarillo)



A pesar de las ventajas presentadas en esta introducción de la tecnología de estado sólido que emplean ánodos de litio metálico, y de las grandes posibilidades que se espera puedan aportar al desarrollo tecnológico del campo del almacenamiento de energía, precisan aún de una serie de mejoras para que su uso a nivel de mercado sea viable. Entre las mejoras de las SSBs que emplean LiM como ánodo y PEO como separador se encuentran:

1. Desarrollo de nuevos electrolitos con conductividades iónicas comparables a los electrolitos líquidos de las baterías Li-ion actuales y que bloqueen de manera efectiva el crecimiento de dendritas.
2. Búsqueda de alternativas al LiM que mantengan la densidad energética de la celda pero que no produzcan reacciones secundarias indeseadas como el crecimiento de dendritas.
3. Desarrollo de nuevos métodos de procesado en seco y de nuevos materiales a emplear para que tengan un menor impacto ecológico y costes derivados del empleo de disolventes y su posterior evaporación.
4. Aumento de la ciclabilidad y durabilidad de las SSBs
5. Disminución en los tiempos y velocidades de carga y descarga de estas baterías.

## 2 Objetivos

Esta Tesis de Máster tiene como objetivo principal la fabricación de nuevos cátodos compuestos con el fin de mejorar la velocidad de carga y descarga de las baterías de estado sólido. Para ello, se pretende seguir una estrategia que estudie las propiedades óptimas del polímero del cátodo y que, a su vez, mejore su integración con el resto de los componentes que forman parte del cátodo compuesto. Para ello se han realizado los siguientes objetivos parciales:

- 1) En la primera parte de esta Tesis de master se analizarán distintos PEO de diferentes pesos moleculares junto con el efecto que tiene la sal en estos para buscar alternativas adecuadas al polímero de  $5.000 \text{ Kg mol}^{-1}$  usado actualmente que presenta limitaciones de procesado debido a su alta viscosidad que además obliga al uso de altas cantidades de disolvente.
- 2) Una vez seleccionada una alternativa, en la segunda parte de esta tesis de master se procesarán las suspensiones catódicas con mayor contenido sólido y tras su caracterización serán depositadas para fabricar cátodos que serán caracterizados mediante el empleo de un gran número de técnicas.
- 3) Por último, los cátodos serán montados en una celda completa de tipo petaca y su rendimiento electroquímico será analizado para valorar si el empleo de polímeros de menor peso molecular supone mejoras respecto a los electrodos actuales.

### 3 Metodología seguida en el desarrollo del trabajo

En este apartado se explicarán detalladamente los materiales seleccionados, la parte experimental del proyecto, y las técnicas instrumentales seguidas para llevar a cabo este trabajo.

#### 3.1 Materiales utilizados

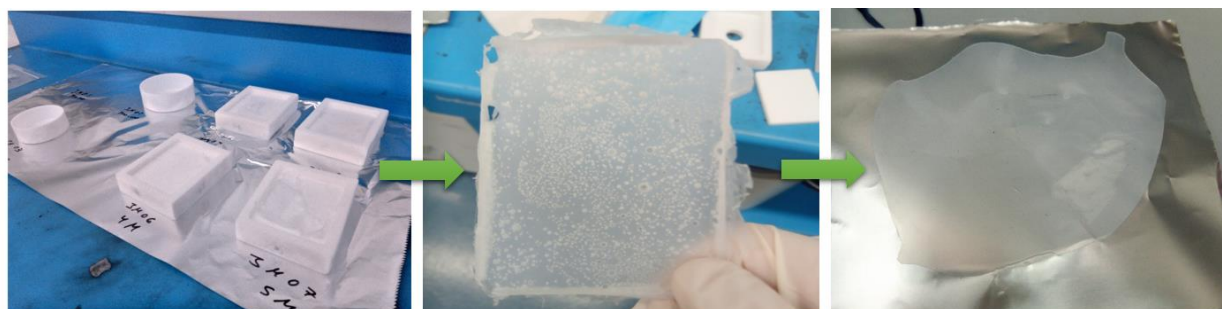
Para el desarrollo de este proyecto se ha utilizado Litio metálico de Energy Lithium Co. Ltd (China) de 500  $\mu\text{m}$  de grosor, óxido de polietileno (PEO) en un rango de pesos moleculares 300, 400, 550, 700, 1.000, 4.000 y 5.000  $\text{Kg mol}^{-1}$ , siendo todos producidos por Alroko-MISEI, menos el de 4.000  $\text{Kg mol}^{-1}$ , que es de Sigma-Aldrich. Se ha utilizado LiTFSI (Litio bis(trifluorometanosulfonil)imida) extra seca (máx. 20 ppm de agua) de Solvionic, Acetonitrilo para síntesis de DNA (máx. 0,003% de agua) seco de Scharlab, LFP ( $\text{LiFePO}_4$ ) cedido por Aleees, junto con el aditivo conductor electrónico C65 (Carbon black) adquirido de Imerys.

#### 3.2 Proceso Experimental

##### **Disoluciones poliméricas y fabricación de membranas**

Inicialmente, con cada uno de los pesos moleculares mencionados en el apartado anterior, se prepararon disoluciones de PEO y PEO con LiTFSI. Estas disoluciones se fabricaron en un ambiente controlado de muy baja humedad (Dry room), a temperatura constante de 21 °C con un punto de rocío de -60 °C. Aun así, por la naturaleza higroscópica de los distintos polímeros y la sal, se secaron en una estufa de vacío, a 50 °C (PEO) y a 100 °C (LiTFSI), para reducir al mínimo posible la interacción del agua con la muestra.

En viales de 25 mL, se introducen 20 mL de ACN y posteriormente se añadieron 0,52 g de PEO, siguiendo una relación de PEO:ACN de 1:30. En el caso de las disoluciones que contienen sal, siguiendo la relación de PEO:LiTFSI de 1:20, se añadieron 0,17 g de sal a la disolución antes que el polímero, para garantizar su completa disolución en el ACN. Tras 24 h de agitación magnética, estaban completamente diluidas. Una vez obtenidas las disoluciones deseadas, fueron vertidas en moldes hasta la completa evaporación del disolvente. Posteriormente, se trataron con una prensa calefactada para eliminar cualquier imperfección, mejorar su compactación y obtener el grosor deseado, creando así una membrana adecuada para su análisis y aplicación en celdas. En cuanto al procesado térmico en la prensa, se realizó a una temperatura de 100 °C, con una presión de 3 Toneladas durante un promedio de 60 s. La transformación es visible en la figura 4.



*Figura 4: Transformación de membranas por pasos: Moldes para preparación de membranas, membrana pre-tratada, y membrana post-tratada*

### **Preparación de la suspensión catódica**

Se secaron los componentes en estufas de vacío, calentando el PEO a 50 °C y la Sal de LiTFSI, el C65, y el LFP a 100 °C. El tiempo de secado fue de 24 horas aproximadamente. El proceso se realizó vertiendo en primer lugar el ACN con la sal en agitación, a 700 rpm. Debido a su rápida solubilidad, se dejó en agitación durante 3 minutos, cerrando el vaso para evitar la evaporación del ACN, y así asegurar una completa integración de los dos elementos. Pasado este tiempo, se añadió el PEO a la misma velocidad, la cual, al terminar de añadirse, se aumentó gradualmente a 2.000 rpm y se dejó agitar durante 90 minutos hasta obtener una mezcla homogénea denominada catolito.

El material activo (LFP) y el carbono(C65), se integraron en un mezclador centrífugo planetario Thinky a 1.500 rpm durante 3 minutos, y posteriormente se añadió al recipiente del catolito. Al añadirse se dejó en agitación el conjunto a 2000 rpm durante 120 min. Después del tiempo de mezclado se determinó el tamaño de partícula obtenido con un grindómetro que consta de una ranura calibrada con una profundidad que varía gradualmente en unas pocas micras. Posteriormente se cuantificó el contenido sólido mediante una balanza de humedad (Sartorius MA160).

### **Laminación de cátodos**

La laminación se llevó a cabo con un equipo Dr. Blade de la marca *CY Scientific instruments*. En este, se colocó una lámina de aluminio, la cual es fijada gracias a una bomba de vacío conectada a la superficie perforada del instrumento. En dicha lámina, se depositó automáticamente la solución catódica, dejando secar a laminados posteriormente a temperatura ambiente, hasta que ocurre la evaporación completa del disolvente. Finalmente, se introdujeron en una estufa de vacío a 50°C durante 24h para asegurar su secado.

### **Montaje de celdas de botón**

La conductividad iónica, se midió preparando celdas de botón tipo CR2032 (figura 5a). Estas capsulas se han creado con una estructura interna simétrica, bloqueando en cada caso el paso de electrones o iones en función del análisis que se pretenda realizar. En el caso del bloqueo de iones se usó el dispositivo DC sputter (figura 5b), para recubrir de oro los cátodos utilizados. Estos diagramas que se explicaran en la sección que se muestra desde la figura 5c a la 5e.

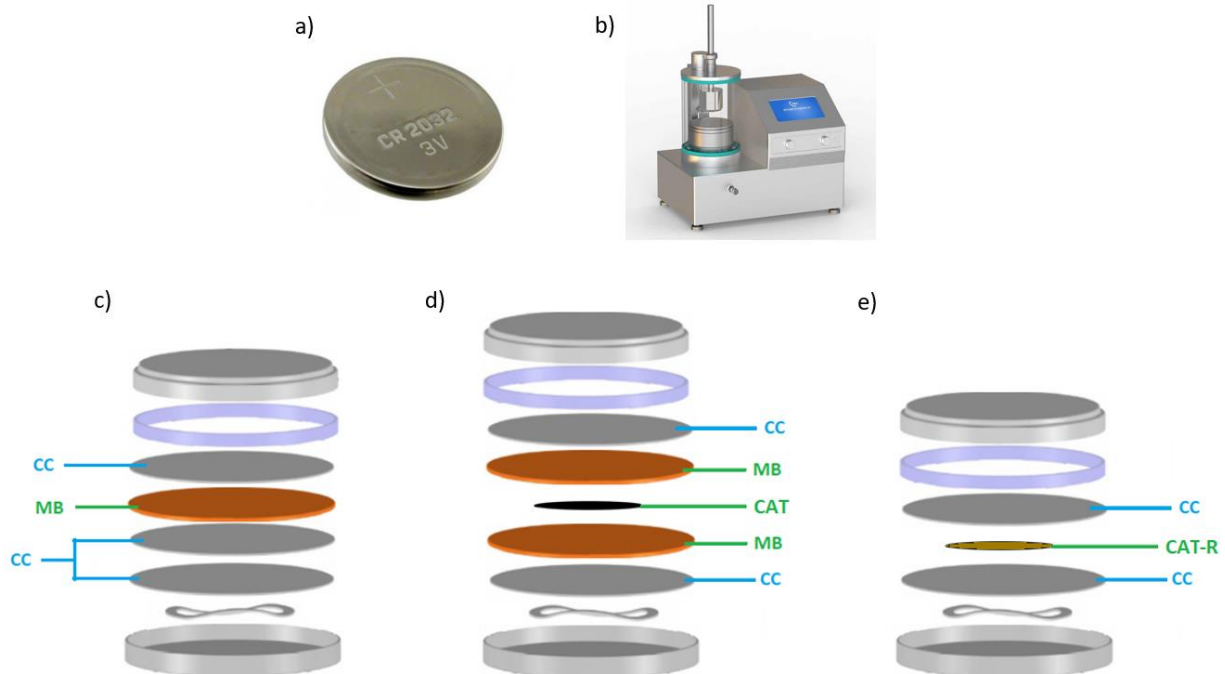


Figura 5: Diagramas de ensamblaje de celdas. a) Celda completa cerrada. b) "DC Sputter" c) Celda para análisis de conductividad de electrolitos, bloqueante de electrones. d) Celda para análisis de conductividad iónica del cátodo, bloqueante de electrones. e) Celda para conductividad electrónica del cátodo, bloqueante de iones. (CAT = Cátodo; MB = Membrana; CC = Colector de corriente; CAT-R = Cátodo recubierto de oro)

Para montar las celdas primero se dio forma a la membrana (MB), obteniendo un disco de 16 mm de diámetro al cortarla con un punzón de dichas dimensiones. En cuanto a la celda que contiene cátodo (CAT, figura 5d), los discos se cortaron de los laminados con un punzón de 12 mm, recubriendo de oro (CAT-R, figura 5e) en un DC sputter (figura 5b), aquella que está destinada a las medidas de conductividad electrónica. Las celdas se ensamblaron en una atmosfera de argón (< 0,5 ppms de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) usando una caja de guantes. En cuanto a los componentes usados en el ensamblaje, como colectores de corriente se utilizaron discos de acero inoxidable, junto con las carcassas superior e inferior, una junta de plástico que evitara contactos indeseados y un muelle que asegurara el contacto superficial al aplicar presión. Una vez ensamblada, se cerró la celda con una prensa automática.

### **Fabricación de celda de petaca completa**

Estas celdas constan de un ánodo de litio metálico, de 500 µm de grosor, un cátodo laminado sobre un colector de corriente de aluminio, y una membrana de electrolito de PEO 5.000 Kg mol<sup>-1</sup> con LiTFSI. Esta fue previamente tratada en la prensa caliente y secada en el horno de vacío a 50 °C durante 24 h antes del ensamblaje, junto con el cátodo y la bolsa termosellable que es la encargada de encapsular y aislar la celda de las condiciones higroscópicas exteriores.

Para el ensamblaje, se utilizó la bolsa de aluminio termosellable para garantizar una estanqueidad con muy poca humedad en el conjunto. Para los contactos se han usado unas pestañas de metal (aluminio para el electrodo y níquel para el ánodo) con un plástico termofusible envolvente en la zona de sellado. En la figura 6 se puede apreciar el diagrama del montaje mencionado.

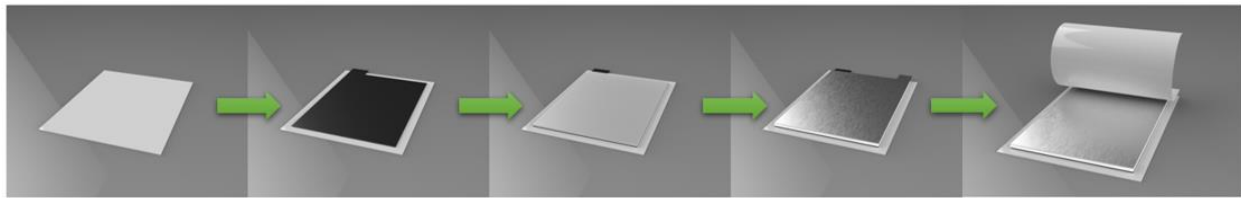


Figura 6: a) Proceso de ensamblaje de celda completa paso a paso

### 3.3 Técnicas instrumentales

En este apartado se definen las técnicas seguidas para la caracterización de los materiales, compuestos y celdas logradas, junto con las condiciones y procedimiento de cada experimento.

#### Reología

Los estudios reológicos de las distintas disoluciones se han llevado a cabo en un reómetro HAAKE RheoStress 1 (figura 7), siguiendo la técnica placa-cono. El cono usado es de titanio, con 6 cm de diámetro y con un ángulo de inclinación de 1°. Todas las medidas se han realizado a 20 °C con la ayuda de un enfriador externo para regular la temperatura del reómetro y garantizar la homogeneidad de las medidas. El método utilizado para calcular la viscosidad ha sido un aumento gradual de la velocidad de rotación del cono, aumentando así la velocidad de cizalla aplicada a la muestra desde 0,1 s<sup>-1</sup> hasta 1000 s<sup>-1</sup>.

Además de lo mencionado, se han llevado a cabo ensayos en un régimen oscilante para caracterizar la viscoelasticidad de las soluciones. Para ello se han sometido en el mismo aparato con las mismas condiciones, a un ensayo con movimientos oscilatorios variando las frecuencias desde 0.1 Hz a 100Hz.

Junto con los datos experimentales recopilados de los tres ensayos por muestra, se ha desarrollado un código de Matlab para organizar y agrupar los datos en valores fijos de velocidad de cizalla (s<sup>-1</sup>) mediante interpolación. De esta manera se consiguen hacer comparables todos los resultados entre sí conociendo el error que existe en dichas interpolaciones. Una vez filtrados todos los datos, se reestructuró el mismo programa para hallar los valores de viscosidad en función de la cizalla y el peso molecular, y así poder elegir correctamente el sustituto adecuado para el PEO 5.000 tal y como se describe en los objetivos.

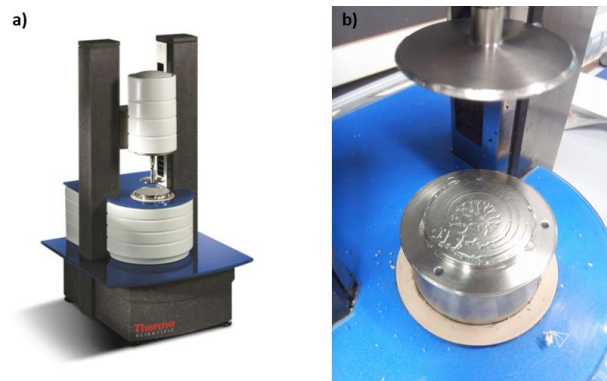
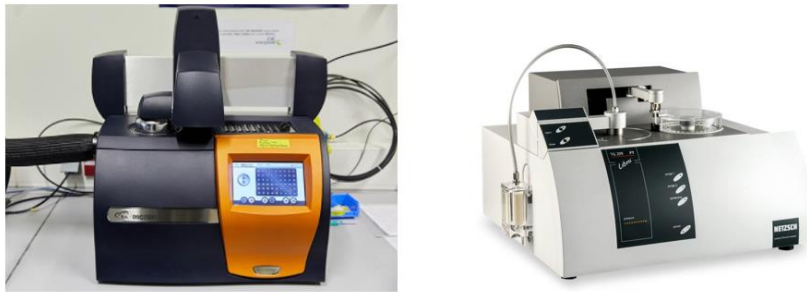


Figura 7: a) Reómetro HAAKE RheoStress 1, b) Efecto viscoso del polímero tras ensayo

### **Análisis térmicos**

Se han llevado a cabo tanto análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, figura 8a), como termogravimétricos (TGA, figura 8b). El primero se ha puesto en práctica en un DSC Q2500 Discovery TA instruments. Para ello, las muestras se sellaron completamente en un crisol de aluminio en una atmósfera de Argón. Tras obtener los distintos crisoles con un peso dentro del rango delimitado por el equipo, se han ciclado dos veces entre  $-90\text{ °C}$  y  $150\text{ °C}$ , con una rampa de  $5\text{ °C}$  por minuto.

En cuanto al TGA, se ha desempeñado en un TG 209 Libra de la marca Netzsch. Las muestras se insertaron en crisoles cerámicos de alúmina abiertos, añadiendo porciones de material hasta que se consigue el peso definido por el equipo. El ensayo se lleva a cabo desde  $30\text{ °C}$  a  $900\text{ °C}$ , con una rampa de  $10\text{ °C}$  por minuto, registrando la masa perdida en el proceso.



*Figura 8: a) DSC Q2500 Discovery, b) TG 209 Libra*

### **Análisis mecánicos**

Para el ensayo de pelado se ha utilizado un dinamómetro de la marca Instron, capaz de realizar ensayos de tracción y cizalla. El dispositivo usado en este caso ha sido el de la serie 6800 (figura 9), con un accesorio lateral, que permite realizar los ensayos mientras la cama se mueve en horizontal. Para la realización del ensayo, se coloca la muestra en la denominada cama con un adhesivo adherido en superficie a la que se va a realizar el pelado, a la vez que se sujeta con una mordaza. El ensayo se realiza desde el reposo hasta que la cinta se despega por completo, recopilando la fuerza y el desplazamiento ejercidos.



*Figura 9: Instron 6800*



## Estudios Microscopía

Para analizar la estructura interna y poder estimar la porosidad, se han realizado estudios microscópicos con un SEM (*Scanning Electron Microscopy* – Microscopía electrónica de barrido). El aparato usado ha sido un Quanta 200 FEG de la marca Thermofischer, equipado con un cañón de emisión de campo (FEG) (figura 10a). Los análisis se han realizado tanto superficialmente como seccionalmente. Para los análisis superficiales se han troquelado discos de 12 mm de diámetro, adhiriéndose con una cinta de carbono conductora a una seta metálica que posteriormente se introduce en la cámara de vacío del SEM. Se han tomado imágenes en modo EDS (detector de electrones secundarios) y BSED (detector de electrones retrodispersados) en distintos aumentos, obteniendo de esta manera información tanto morfológica como elemental, respectivamente.

En cuanto a los análisis seccionales, los discos se han cortado y pulido mediante el bombardeo de iones de argón acelerados. El pulido se realiza en dos programas distintos ya preestablecidos en el IM4000 Plus de la casa Hitachi (figura 10b).

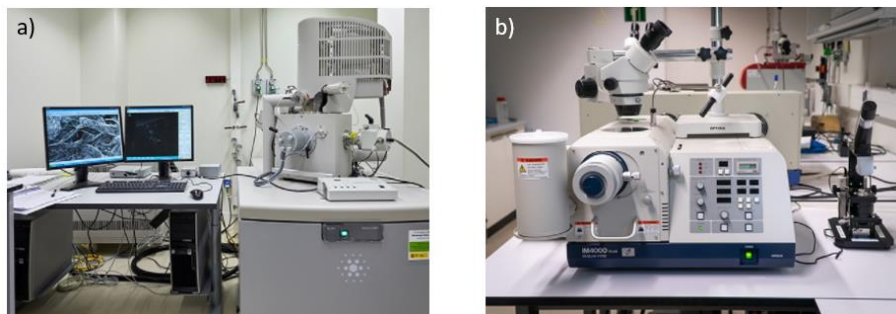


Figura 10: a) SEM Quanta 200FEG, b) Ion milling IM4000

La porosidad superficial se ha calculado con un picnómetro de helio de la marca Micromeritics, denominado AccuPyc II 1340 (figura 11). Este hace uso de una cámara, la cual llena de helio un volumen calibrado vacío, y mide la diferencia de presión al llenarse la misma con la muestra a analizar insertada, logrando así la porosidad. La porosidad también se ha estimado a partir de imágenes de las secciones laterales mediante el tratamiento de imágenes empleando el software ImageJ, con un filtrado de las imágenes originales a 8-bits, para así analizarlas con un filtro contador de partículas.



Figura 11: AccuPycII 1340 (micromeritics)



### Estudios electroquímicos

Para observar el comportamiento eléctrico de todas las celdas de botón ensambladas, se han llevado a cabo estudios de espectroscopia de impedancias con el dispositivo Solartron 1260 (figura 12). Este dispositivo se ha conectado a las celdas de botón tanto a temperatura ambiente como a 70 °C, realizando 6 barridos de 50 mV en un rango de frecuencias desde 10<sup>8</sup> Hz a 10 Hz, con la única diferencia siendo el número de puntos cogidos en cada medida. Una vez realizadas las medidas los diagramas de Nyquist se ajustaron a su circuito equivalente (figura 12) correspondiente mediante el uso del software Zview.

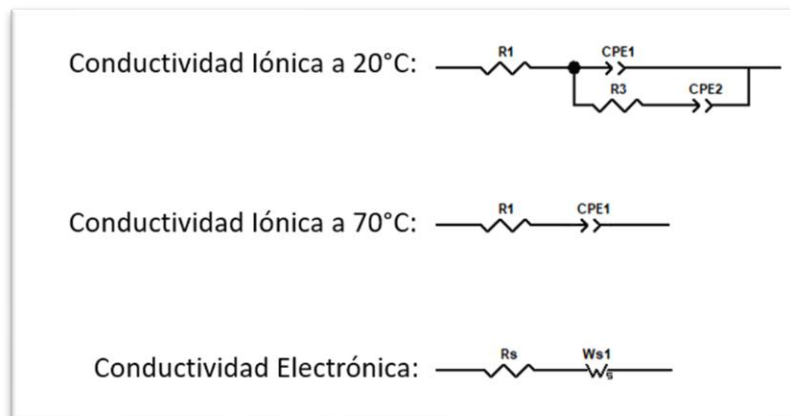


Figura 12: Circuitos equivalentes para realizar ajustes a los análisis EIS

El desempeño electroquímico de las celdas completas se ha testado con un tester de baterías de la marca BioLogic (BT-Lab BCS-810). Estas celdas fueron cicladas a 70 °C en una cámara con ambiente seco de la marca BINDER. De aquí, el comportamiento en ciclado de las celdas se analizó a distintas velocidades de carga y descarga aplicando una corriente constante (CC). Estas corrientes de carga-descarga fueron C/20, C/10, C/5, C/2 y 1C. La constante de carga/descarga C es una medida de la tasa a la que una batería es cargada y descargada y se define como la corriente de carga/descarga dividida entre la capacidad de la batería para almacenar una carga completa. Una vez realizados los estudios de ciclado, se procede a analizar el desempeño en el tiempo y la vida útil de las celdas aplicando C/10 y C/5 a las muestras, observando su estabilidad con el número de ciclos.

## 4 Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados obtenidos con los procedimientos previamente mencionados, junto con la discusión de los resultados obtenidos.

### 4.1 Efecto del Peso Molecular en las propiedades del catolito

Se han preparado siete disoluciones empleando para ello siete PEOs con PM comprendido entre 300 kg mol<sup>-1</sup> y 5.000 kg mol<sup>-1</sup> para cada una de las dos formulaciones descritas en la Tabla 1, siguiendo el procedimiento explicado en la sección 3.2 de parte experimental para analizar el efecto del peso molecular del polímero y la adición de la sal a estos polímeros.

Tabla 1: Formulaciones de las disoluciones utilizadas para los distintos pesos moleculares

Disolución	Vol% ACN	Vol% PEO	Vol% LiTFSI
PEO	97,73	2,27	0
PEO-LiTFSI	97,51	2,26	0,23

Como se puede apreciar en las disoluciones realizadas empleado las condiciones descritas en entrada 1 de la figura 13, se pueden distinguir a simple vista las diferencias de viscosidad por la poca dificultad que tiene la disolución para fluir dentro del propio vial cuando se emplea pesos moleculares bajos, siendo esta cada vez mayor a medida que nos vamos acercando a los pesos moleculares más altos.

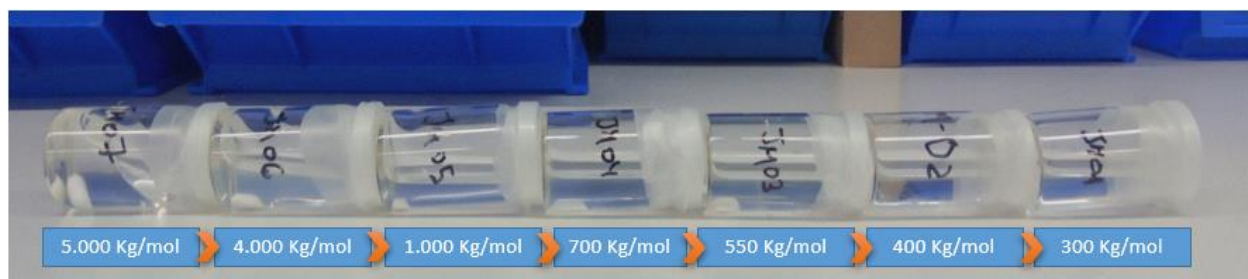


Figura 13: Disoluciones de PEO-ACN, de peso molecular decreciente de izquierda a derecha. Se puede apreciar el efecto del MW en la viscosidad a simple vista, sobre todo en los altos pesos moleculares.

En la figura 14a, se caracteriza el comportamiento reológico de las disoluciones que únicamente llevan PEO en su composición, definido por las líneas de puntos. De la misma manera se muestran en la figura 14b los resultados para las disoluciones con sal realizados con las condiciones de la entrada 2 de la tabla 1.

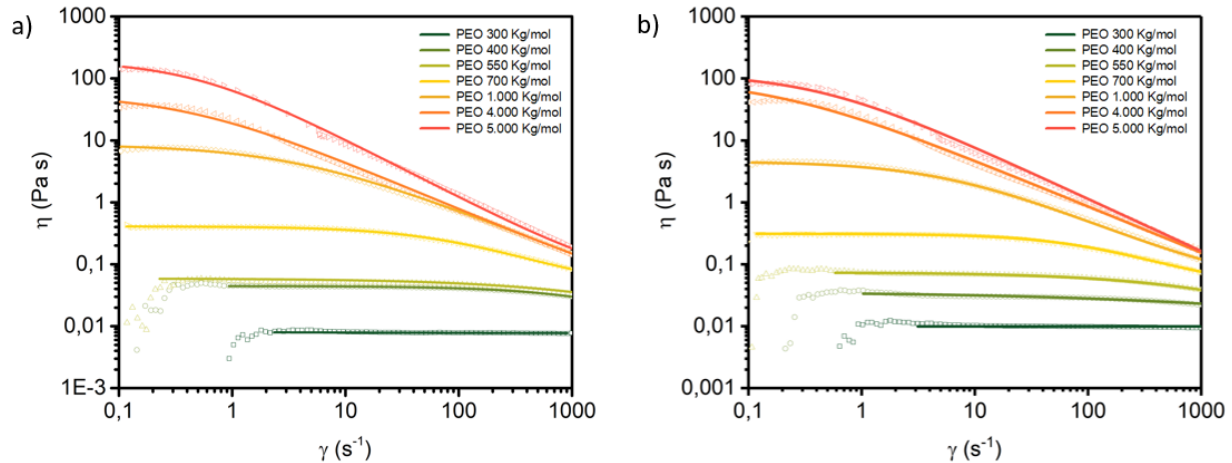


Figura 14: Diagramas de viscosidad de a) PEO y b) PEO + Sal

El comportamiento es, como se apreciaba en los recipientes, exponencialmente más viscoso a medida que se aumenta el peso molecular para todas las velocidades de cizalla, siendo más notable a velocidades de cizalla bajas (menor que  $1 \text{ s}^{-1}$ ) en ambos grupos de disoluciones. Además, a medida que se aumenta esta velocidad de cizalla, se puede observar que la resistencia que ofrecen todas las disoluciones decae en mayor o menor medida, dependiendo del peso molecular. Este efecto es un comportamiento pseudoplástico, y afecta sobre todo a las disoluciones con pesos moleculares por encima de  $700 \text{ kg mol}^{-1}$ .

Este comportamiento no newtoniano, coincide con lo descrito en la literatura,<sup>8</sup> donde se atribuye este fenómeno al desenredo de las cadenas poliméricas que se encuentran ovilladas en la solución a medida que aumenta la velocidad de cizalla, y a la orientación progresiva de estos ovillos en la dirección del flujo creado. Para entender este efecto, las curvas ajustaron con el modelo de Cross para cuantificar y contrastar los diferentes parámetros que definen el comportamiento de las disoluciones. Dicho modelo relaciona los parámetros principales mediante la Función de Cross (Ecuación 1):

$$\eta = \eta_{\infty} \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda\gamma)^m} \quad (1)$$

donde  $\eta_0$  y  $\eta_{\infty}$  hacen referencia a las viscosidades a una velocidad de cizalla nula e infinita, respectivamente;  $\gamma$  la velocidad de cizalla. Finalmente,  $m$  y  $\lambda$  son las constantes de velocidad y tiempo de Cross. La primera varía de 0 a 1, siendo 0 newtoniano y 1 completamente pseudoplástico, y la segunda define la velocidad crítica ( $1/\lambda$ ), que es la velocidad de cizalla a la que empieza dicho comportamiento. Ajustando dicha ecuación, obtenemos las curvas definidas por las líneas sólidas en las figuras 14a y 14b, obteniendo los valores teóricos listados en la tabla 2 confirmando la tendencia de la curva hacia un comportamiento pseudoplástico.

En cuanto al efecto de la sal (figura 14b), se observa una reducción de la viscosidad en todo el rango de cizalla. La explicación a este comportamiento es debida al efecto amortizante que tiene la sal en la matriz polimérica, misma causa que produce la mejora la conductividad iónica. Los valores de ambos ajustes se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros de ajuste de Cross para PEO

Polímero (Kg mol <sup>-1</sup> )	Sin LiTFSI				Con LiTFSI			
	$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	$\eta_0$ (Pa·s)	$m$	$\lambda$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	$\eta_0$ (Pa·s)	$m$	$\lambda$ (s <sup>-1</sup> )
300	0,005	0,010	0,020	0,001	0,003	0,010	0,118	0,001
400	0,001	0,047	0,605	0,001	0,004	0,034	0,499	0,001
550	0,002	0,059	0,594	0,001	0,001	0,071	0,507	0,001
700	0,024	0,439	0,756	0,011	0,039	0,311	0,897	0,008
1.000	0,015	10,153	0,716	0,391	0,028	5,380	0,740	0,247
4.000	0,022	70,196	0,787	3,795	0,031	130,871	0,793	7,781
5.000	0,045	185,675	0,941	2,048	0,047	125,092	0,937	2,036

En os valores listados en la tabla se pueden apreciar aparte de una reducción de los valores de  $\eta_0$  con la sal, como el valor de  $m$  se acerca a 1 cuando se aumenta el peso molecular del polímero pasando de un comportamiento newtoniano a uno no newtoniano. Finalmente, también se ve como  $\lambda$  presenta tres cambios de tendencia respecto a los órdenes de magnitud. Esto es más visible en la figura 15a para las disoluciones con PEO y la figura 15b para disoluciones con PEO y sal, al representar los valores de viscosidad  $\eta_0$  obtenida en las velocidades de cizalla 1, 10, 100 y 900 s<sup>-1</sup>. Estos datos se han obtenido con el segundo tratamiento mencionado anteriormente en Matlab.

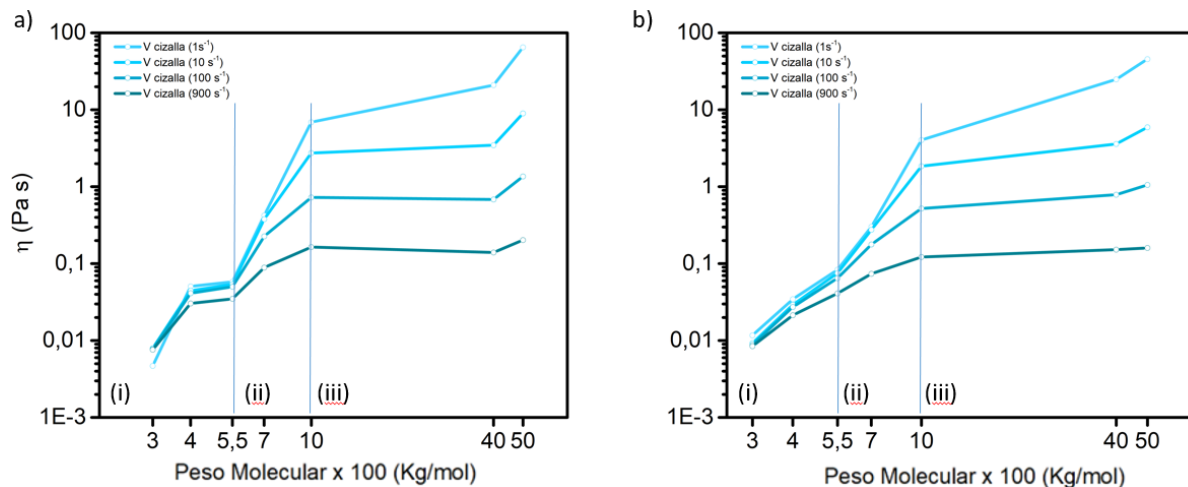


Figura 15: Rangos de viscosidad en función del peso molecular para a) PEO y b) PEO + Sal. (i) Regimen de partículas semi-diluidas; (ii) Red semi-diluida; (iii) Red concentrada

En ambas figuras, se aprecian por grupos los distintos comportamientos en función de la concentración de cadenas poliméricas, efecto que está de acuerdo con el observado en otros estudios.<sup>8</sup> La adición de la sal a las disoluciones aminora la diferencia entre pesos moleculares adyacentes, pero a pesar de ello los rangos siguen siendo distinguibles. La presencia de estos tres regímenes observados en las figuras 15 a y 15b se explica porque de menor a mayor peso molecular, las disoluciones pueden organizarse en tres regímenes: El primero corresponde a la solución de partículas semi-diluidas y llegaría hasta  $550 \text{ Kg mol}^{-1}$  aproximadamente (i); el segundo la solución a la red semi-diluida, hasta  $1.000 \text{ Kg mol}^{-1}$  (ii) y, por último, a la solución de red concentrada (iii). A partir de este resultado se propone el uso de los pesos moleculares de  $400 \text{ kg mol}^{-1}$  y  $700 \text{ kg mol}^{-1}$  por encontrarse en cada uno de dichos grupos, teniendo en cuenta que el usado hasta ahora en estudios anteriores del grupo ya formaba parte del último de ellos, siendo este el PEO de  $5.000 \text{ Kg mol}^{-1}$ .

Una vez definidos los rangos, se estudiaron otras propiedades de los polímeros para ver si además de la viscosidad había algún efecto de estas en función del peso molecular. El análisis oscilatorio se realizó para caracterizar el comportamiento viscoelástico de las disoluciones. Las medidas para los diferentes pesos moleculares se realizaron a distintas frecuencias para los distintos pesos moleculares y se pueden ver en las gráficas de la figura 16a para disoluciones con PEO y figura 16b para disoluciones con PEO y sal.

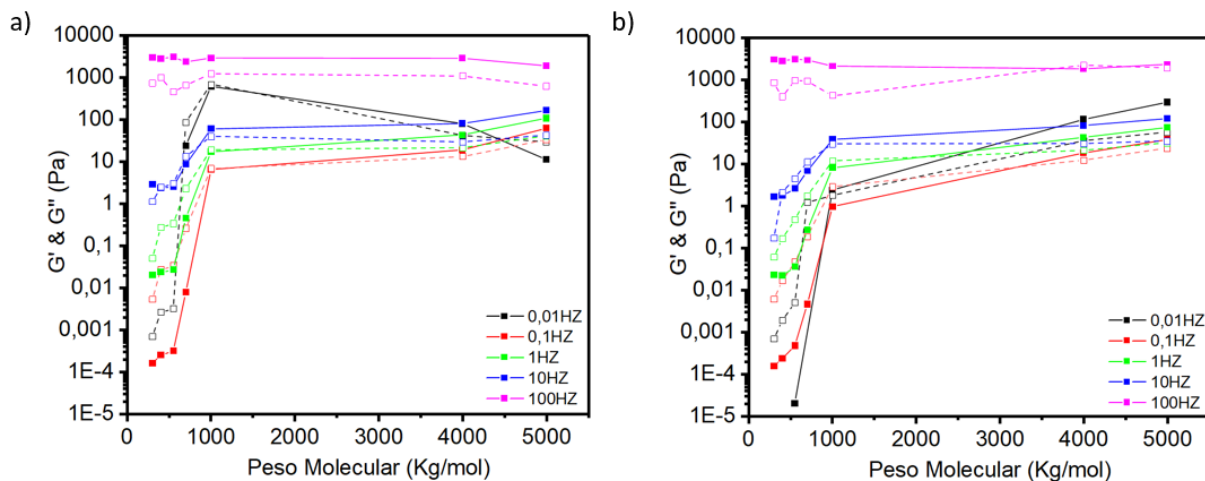


Figura 16: Cambio en las propiedades viscoelásticas ( $G'$  cuadrado lleno,  $G''$  vacío) en función del PM. a) PEO, b) PEO+Sal

El comportamiento viscoelástico, se define por los módulos  $G''$  (componente viscosa) y  $G'$  (componente elástica) respectivamente. A bajas frecuencias de movimiento (esfuerzos lentos), el comportamiento general de las disoluciones es plástico, momento en el que las deformaciones se absorben y dispersan a través de la matriz polimérica, disipando el esfuerzo externo con un comportamiento mayormente viscoso. A mayores frecuencias, en cambio, las muestras adquieren un comportamiento cada vez más elástico, en el que las deformaciones producidas ya no son tan asimiladas, y aumenta la tendencia contrarrestar la deformación. Esto se define en la figura 14 por la predominancia de un valor respecto al otro.

Dichos comportamientos concuerdan con lo que se describe en la literatura, donde se atribuye este fenómeno a un inicial desplazamiento entre los puntos de enrede de las cadenas poliméricas, a unos con mayor estabilidad energética cuando se aplica la deformación. Al aumentar la frecuencia, y por

consiguiente, reducir el tiempo de relajación, dichos puntos de enrede actúan como unión fija formando una red, aumentando la capacidad elástica del conjunto.<sup>8</sup>

Una vez finalizada la caracterización reológica, se han llevado a cabo los estudios térmicos que se han realizado empleando membranas auto soportadas obtenidas a partir de las disoluciones de polímero y polímero sal empleadas para describir el efecto que produce la sal en las redes poliméricas. En la figura 17a y figura 17b se han los resultados de la calorimetría diferencial de barrido.

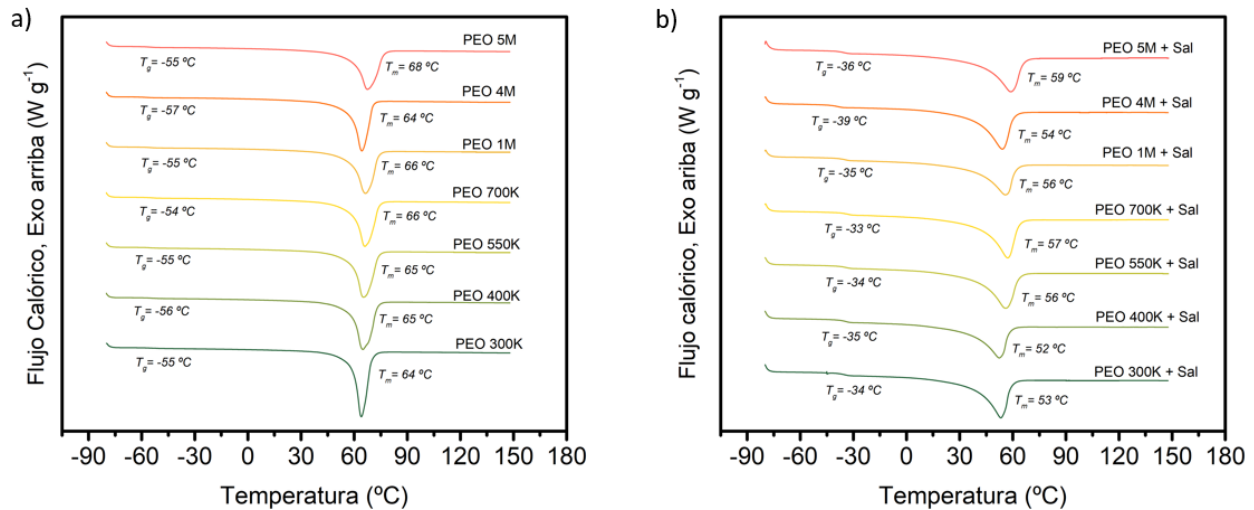


Figura 17: Diagramas de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de a) PEO y b) PEO+Sal

Se observa claramente que el hecho de añadir esta sal ha producido que las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) aumenten y las de fusión ( $T_m$ ) disminuyan. Este efecto es beneficioso ya que para el funcionamiento de la membrana en la batería final se necesita que el polímero se encuentre en estado fundido y con la sal disminuimos su temperatura de operación.

Una vez obtenidas las temperaturas, se han analizado las entalpías registradas para calcular el porcentaje de cristalinidad de la matriz con la Ecuación 2, donde  $\Delta H_{fusión}$  es la entalpía de fusión de la muestra en cuestión,  $\Delta H_{PEO}$  es la entalpía de fusión para cristales perfectos de PEO, y  $f_{PEO}$  la fracción en peso de la muestra

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\Delta H_{fusión}}{\Delta H_{PEO} \times f_{PEO}} \times 100 \quad (2)$$

Aplicando los valores de  $\Delta H_{PEO} = 196,4 \text{ J g}^{-1}$  y  $f_{PEO} = 1$  para las membranas de PEO y 0,75 para las membranas de PEO con sal, se obtienen los resultados de la figura 18. Se confirma de esta manera que la sal reduce el porcentaje de cristalinidad un 50 %, efecto que mejorará la conductividad iónica de la membrana, ya que el mecanismo de transmisión de iones se favorece de las extensiones de partes amorfas en la matriz polimérica.

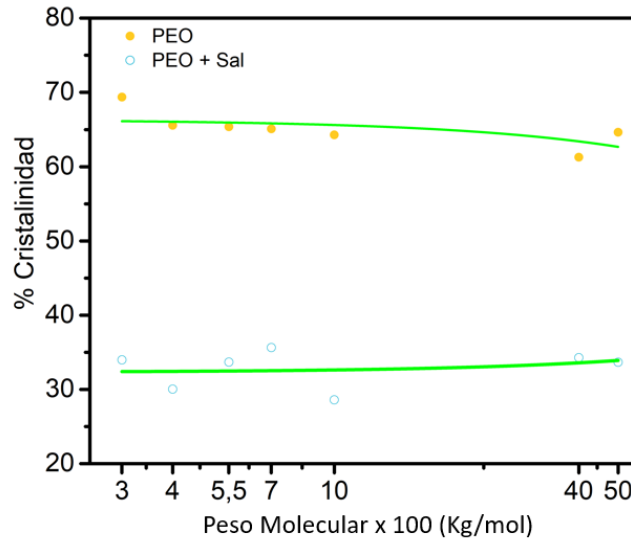


Figura 18: Cristalinidad obtenida por la entalpia con el DSC

En cuanto a los análisis termo-gravimétricos (TGA) se muestran en la figura 19a para membranas de PEO, figura 19b para membranas de PEO con sal y figura 19c para solo sal LiTFSI y como se puede observar no hay riesgo de degradación por temperatura de operación ya que la degradación del PEO, ocurre a 300 °C observándose apenas variación con peso molecular. Se define temperatura de degradación como la temperatura en la que el material ha perdido un 5% de su peso inicial. Además, la presencia de la sal en la mezcla (figura 19b) tiene un efecto protector aumentando la temperatura de degradación de la mezcla ya que la sal LiTFSI sola (figura 17c), comienza a degradar en torno a los 400 °C.

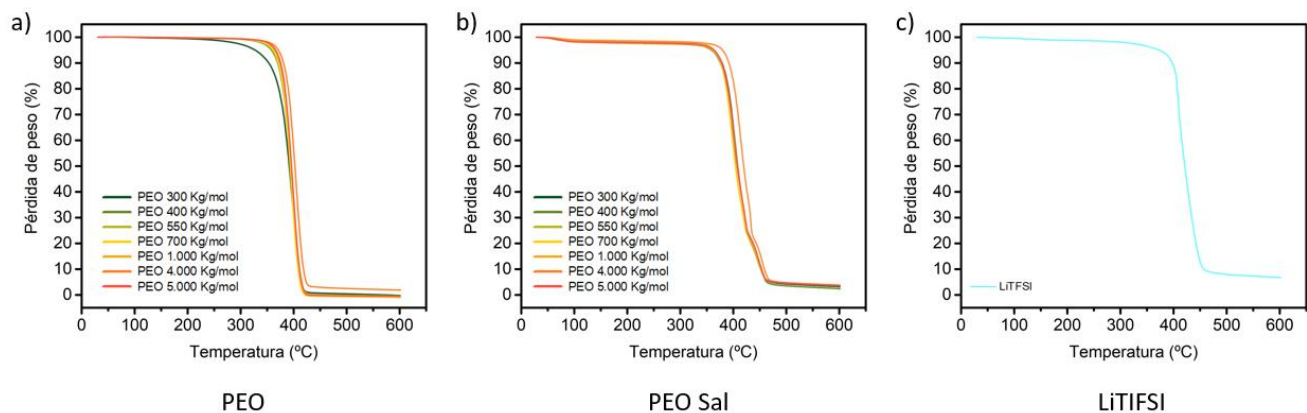


Figura 19: Gráficos TGA indicando la degradación de a) PEO, b) PEO + Sal, c) LiTFSI

Por otra parte, en la figura 20 se presentan los resultados de conductividad de la membrana medidos a 20 y a 70 °C mediante la técnica de espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS) tanto para membranas de PEO solo como de PEO con sal. Para el cálculo se empleó la ecuación (3) donde  $t$  es el espesor de la membrana (ca. 100  $\mu$ m),  $A$  es el área de la membrana empleada ( $A= 12 \text{ cm}^2$ ) y  $R_{ct}$  el valor de transferencia de carga obtenido a partir de los espectros de EIS.



$$\sigma = \frac{t}{A \times R_{ct}} \quad (3)$$

Como muestran los estudios de EIS, queda demostrado por la figura 20 que la sal de LiTFSI mejora la conductividad tanto a temperatura ambiente como a 70 °C hasta aproximarse a los valores reflejados en la literatura.<sup>6</sup> Con estos resultados, no solo se demuestra que la parte amorfa de la matriz polimérica, encargada de la conductividad iónica, aumenta al añadir la sal LiTFSI a la disolución, sino que también aumenta substancialmente según se funde el polímero a 70 °C. Sin embargo, el peso molecular no tiene ningún efecto en los valores de conductividad y las variaciones observadas se encuentran dentro del error experimental. Esto está de acuerdo con lo observado en la literatura<sup>9</sup> donde un aumento de la conductividad con el peso molecular solo se observa para pesos moleculares menores a 1 kg mol<sup>-1</sup>

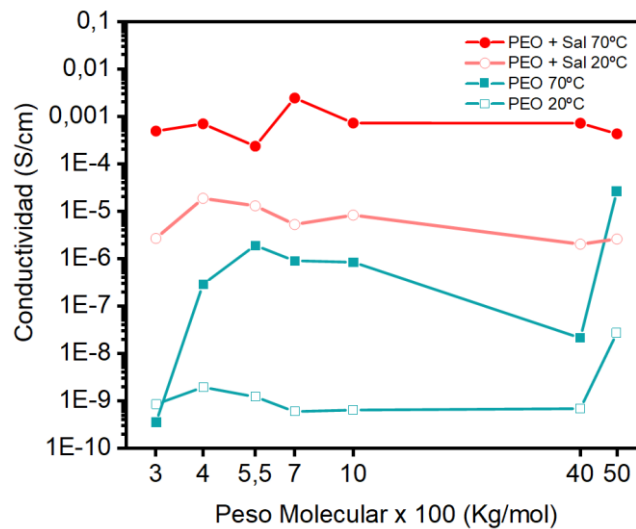


Figura 20: Conductividad Iónica de las membranas a 20 °C (azul) y 70 °C (rojo)

Concluyendo este apartado, los resultados de reología demuestran que el uso de PEO de 400 Kg mol<sup>-1</sup> y 700 Kg mol<sup>-1</sup> puede ser interesante debido a su menor viscosidad que el de 5.000 Kg mol<sup>-1</sup>. Además, no se han observado variaciones importantes en cuanto a sus propiedades térmicas y de conductividad por lo que se espera que puedan tener un correcto funcionamiento cuando se integren en el cátodo compuesto en SSB.

#### 4.2 Selección de polímero y ratio PEO:ACN para la suspensión catódica

Una vez caracterizado el efecto del peso molecular y seleccionados los polímeros de pesos moleculares de 400 y 700 kg mol<sup>-1</sup> para el procesado de las suspensiones catódicas, es necesario estipular una concentración adecuada para asemejar el procesado de dichos pesos moleculares al actualmente usado, el PEO de 5.000 Kg mol<sup>-1</sup> y de esta manera asegurarnos que no hay una disminución en las propiedades mecánicas del cátodo compuesto. Para ello se han procesado nuevamente una serie de disoluciones con los pesos moleculares escogidos, variando la relación de PEO:ACN entre 1:30 y 5:30 como muestra la Tabla 3. La mezcla del material se ha realizado siguiendo los mismos procesos que los anteriores.

Tabla 3: Formulación de las disoluciones con distintas concentraciones de 400 y 700 Kg mol<sup>-1</sup>

Ratio PEO:ACN	ACN vol %	PEO vol %	LiTFSI vol %
1:30	97,51	2,26	0,23
2:30	95,14	4,41	0,45
3:30	92,88	6,46	0,66
4:30	90,73	8,41	0,85
5:30	88,68	10,28	1,04

Con dichas disoluciones se han hecho nuevamente las medidas de reología en función de la velocidad de cizalla. Estos análisis se muestran en la figura 21a para 700 Kg mol<sup>-1</sup> y figura 21b para 400 Kg mol<sup>-1</sup>, en contraste con la línea azul que define el comportamiento de la disolución utilizada con anterioridad en el grupo (PEO:ACN = 1:30) del PEO 5.000 Kg mol<sup>-1</sup>.

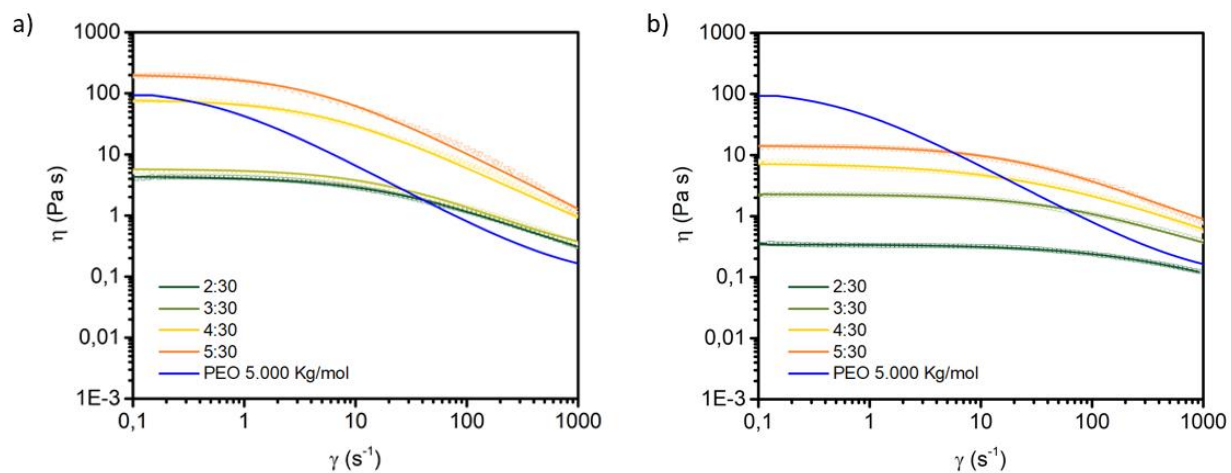


Figura 21: Efecto del aumento de la concentración respecto al ACN, para a) 700 Kg mol<sup>-1</sup>, y b) 400 Kg mol<sup>-1</sup>

Este ensayo demuestra que, con el aumento de la concentración, se produce un aumento de la viscosidad de forma aparentemente irregular, con distinta proporcionalidad en ambos polímeros. Esto se atribuye a que a medida que vamos aumentando la concentración vamos variando el régimen en el que se encuentra la disolución obtenida hasta llevarla al régimen de red concentrada. Comparando los valores de viscosidad de la disolución de PEO 5.000 kg mol<sup>-1</sup> con los medidos para las diferentes relaciones de PEO:ACN, las concentraciones elegidas fueron las de 4:30 en el caso del PEO 700 kg mol<sup>-1</sup> y 5:30 en el de PEO 400 Kg mol<sup>-1</sup>. Para cuantificar los resultados de estas gráficas, los datos experimentales se han ajustado usando el modelo de Cross descrito anteriormente y los valores obtenidos para los parámetros se muestran en la Tabla 4

Tabla 4: Parámetros de ajuste de Cross para todos los ratios PEO:ACN en ambos pesos moleculares

Ratio PEO:ACN	PEO 700 Kg mol <sup>-1</sup>				PEO 400 Kg mol <sup>-1</sup>			
	$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	$\eta_0$ (Pa·s)	$m$	$\lambda$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	$\eta_0$ (Pa·s)	$m$	$\lambda$ (s <sup>-1</sup> )
1:30	0,039	0,311	0,897	0,008	0,004	0,034	0,499	0,001
2:30	0,009	0,343	0,662	0,003	0,081	4,331	0,780	0,043
3:30	0,233	2,307	0,862	0,015	0,117	5,787	0,808	0,048
4:30	0,200	6,696	0,800	0,029	0,367	68,314	0,891	0,161
5:30	0,208	13,977	0,769	0,041	0,604	169,358	0,984	0,212

Una vez determinada la concentración ACN:PEO deseada, se procede a la síntesis de la suspensión catódica, tal y como se expresa en la parte experimental de este trabajo. Para mantener constantes los porcentajes de los materiales presentes en la formulación, el aumento del ratio PEO:ACN de la formulación (tabla 5), permite el aumento de la cantidad de material activo en la mezcla. Como resultado se produce un aumento del contenido sólido total de la suspensión catódica lo que es beneficioso ya que permitirá obtener electrodos compuestos más delgados, pero con una mayor cantidad de material activo por área.

Tabla 5: Composición de las suspensiones catódicas

Polímero (Kg mol <sup>-1</sup> )	Ratio PEO:ACN	LFP vol %	C65 vol	PEO vol	LiTFSI vol %
700	4:30	53,50	6,50	31,32	8,68
400	5:30	53,50	6,50	31,32	8,68

El primer paso, consiste en el mezclado del PEO y la sal para obtener el catolito (PEO y sal) se observa en la figura 22a. Una vez añadido el material activo, se dejó la dispersión del material activo agitando durante 1h y debido a la gran cantidad de contenido sólido y a la alta evaporación del ACN, se obtuvo una pasta como la que se muestra en la figura 22b. Para obtener la dispersión final, se tuvo que añadir disolvente y dejar agitando durante 60 minutos más para asegurar la homogeneidad de la dispersión (figura 22c) y así posibilitar su extracción.

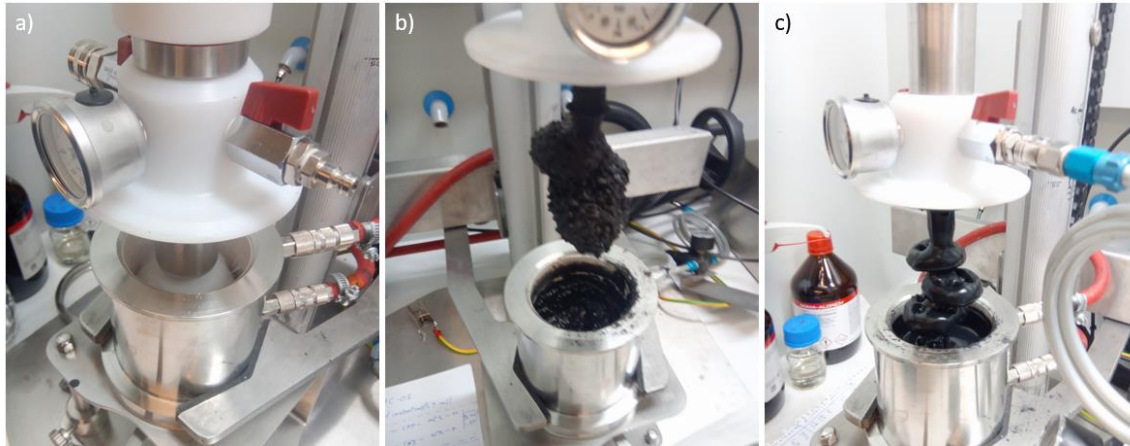


Figura 22: Etapas de la elaboración de la suspensión catódica. A) Catolito, b) Suspensión después de 60 min, c) Suspensión final.

Una vez obtenidas las suspensiones se realizaron medidas de reología, y se compararon con los valores del catolito (PEO + Sal inicial) de la que contiene PEO 400 como control de que el proceso no haya alterado las medidas, obteniendo exactamente el mismo valor que en la solución obtenida por agitación magnética (figura 23). En cuanto a las suspensiones finales, los análisis de reología arrojan la semejanza en comportamiento de las dos dispersiones (figura 23), obteniendo valores muy cercanos y curvas paralelas. Para cuantificar los resultados, se han ajustado estas figuras con el modelo de Cross los datos obtenidos, obteniendo un buen ajuste como en todos los anteriores, reflejados en la Tabla 6 junto con los valores de PEO 5.000 kg mol<sup>-1</sup> para su comparación.

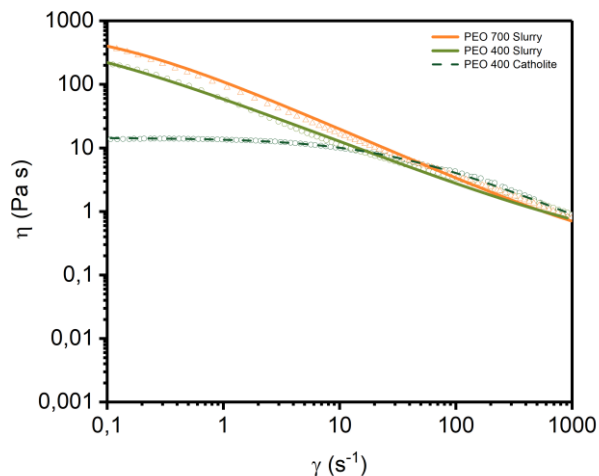


Figura 23: Viscosidad del catolito de PEO 400 kg mol<sup>-1</sup> y de las suspensiones catódicas finalizadas

Los resultados arrojan que los valores de  $\eta_{\infty}$  obtenidos para el catolito son más altos lo que implica que durante el proceso de mezclado no se produce la ruptura de las cadenas del polímero. Este efecto de rotura de las cadenas sí que se observa cuando la mezcla se mantiene durante el mismo tiempo con PEO 5.000 Kg mol<sup>-1</sup> y como se puede ver en la tabla los valores de viscosidad finales son de un orden de magnitud menor. Algo similar ocurre con las suspensiones de PEO 400 Kg mol<sup>-1</sup> y PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup> que presentan valores mucho más altos que aquellas realizadas con el PEO de 5.000 Kg mol<sup>-1</sup>. Esto se debe a

la cantidad de material activo extra que han sido capaces de acoger las suspensiones de 400 y 700 Kg mol<sup>-1</sup>. Es importante destacar que, a pesar de tener mayor cantidad de contenido sólido, la suspensión no precipita, contando con una gran estabilidad.

Tabla 6: Parámetros de ajuste de Cross para Suspensión catódica y Catolito

Polímero (kg mol <sup>-1</sup> )	Dispersion	$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	$\eta_0$ (Pa·s)	$m$	$\lambda$ (s)
400	Catolito	0,008	13,076	0,792	0,031
5.000	Catolito	0,040	4,480	0,930	0,090
400	Suspensión	0,383	1036,400	0,767	24,771
700	Suspensión	0,267	738,060	0,800	7,136
5.000	Suspensión	0,170	4,190	0,920	0,080

El contenido sólido de las suspensiones catódicas se midió experimentalmente obteniéndose un valor de 46,10 wt% para el peso en seco del PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup> y de 54,00 wt% para el PEO 400 Kg mol<sup>-1</sup>. Esto significa que cuantitativamente encontraremos más material activo en los laminados, y entre ellos en el de 400 Kg mol<sup>-1</sup> por su mayor ratio de PEO:ACN, lo que está relacionado con su mayor viscosidad. Además, se han medido los tamaños de partícula de la suspensión catódica final mediante grindometría y como se muestra con los resultados visibles en la figura 24 los valores obtenidos tanto para la suspensión de PM 700 kg mol<sup>-1</sup>, como la de PM 400 kg mol<sup>-1</sup> no superan las 15  $\mu$ m de tamaño lo que implica que se han obtenido dispersiones altamente uniformes y homogéneas tras reducir el peso molecular del polímero.

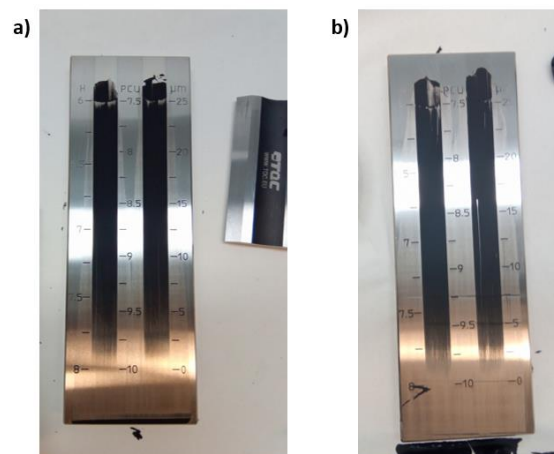


Figura 24: Resultados grindómetro. A) PEO 700 kg mol<sup>-1</sup>, b) PEO 400 kg mol<sup>-1</sup>

### 4.3 Caracterización morfológica de los laminados

Una vez sintetizada la suspensión catódica, se obtuvo el electrodo laminado sobre colector de corriente de aluminio tal y como se explica en la parte experimental. Estos, se han obtenido moviendo la hoja con una velocidad de cizalla de  $1 \text{ s}^{-1}$  variando la altura a  $100 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m}$  y  $300 \mu\text{m}$ , obteniendo laminados homogéneos en todos los casos, como se aprecia en la figura 25.



Figura 25: Laminados obtenidos

Tras evaporarse el disolvente, los cátodos reducen su grosor por la evaporación del disolvente por lo que para determinar la carga del electrodo se cortaron 10 discos de  $12 \text{ mm}$  de diámetro para cada espesor, y se midieron los grosores resultantes con un micrómetro. Estos datos se han registrado en la figura 26a para ambas dispersiones. Además, se pesaron para determinar la cantidad de material activo teórico en cada deposición (figura 26b).

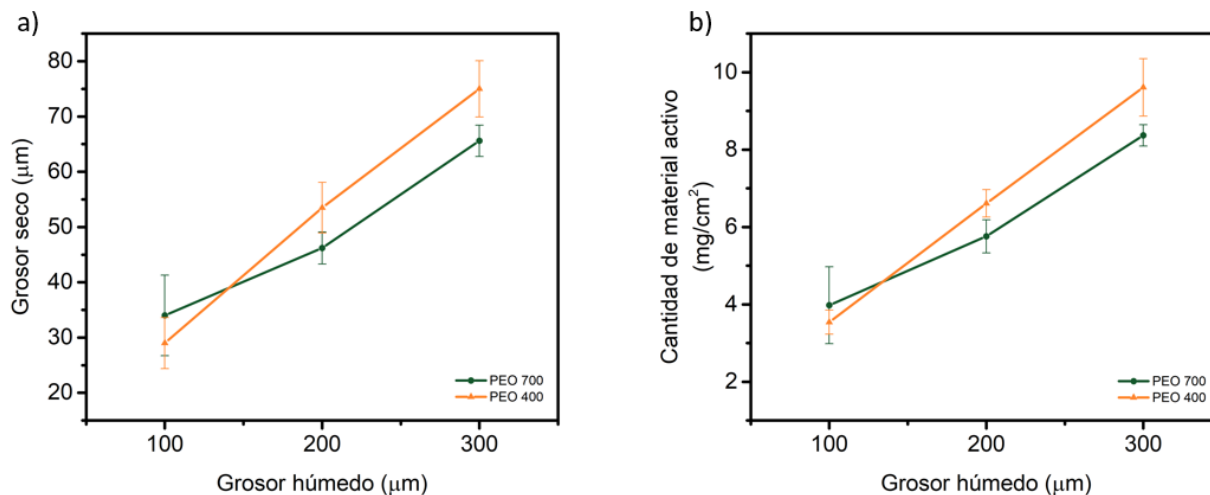


Figura 26: Propiedades del laminado seco respecto al grosor de la deposición. a) Grosor seco, b) Cantidad de material activo

De estas medidas obtenemos que la reducción del tamaño es de alrededor del 70 % del grosor inicial para todos los casos, y que esta sigue una tendencia lineal a medida que aumentamos la altura de la cuchilla a la hora de la deposición. Por consiguiente, también se aumenta de manera lineal la cantidad de material activo presente en el cátodo en función de su grosor.

Para caracterizar la homogeneidad de la dispersión, así como su porosidad y la correcta dispersión de los laminados se ha procedido a caracterizar estos por microscopía SEM. Para ello se han cortado discos de



12mm de diámetro de los cátodos laminados a 200  $\mu\text{m}$ , y se han analizado superficialmente a distintas magnificaciones. Se han realizado análisis tanto superficiales (ETD) como elementales (BSED), que se disponen en las figuras 27a para el cátodo de PEO 700  $\text{Kg mol}^{-1}$  y figura 27b para el de PEO 400  $\text{Kg mol}^{-1}$ .

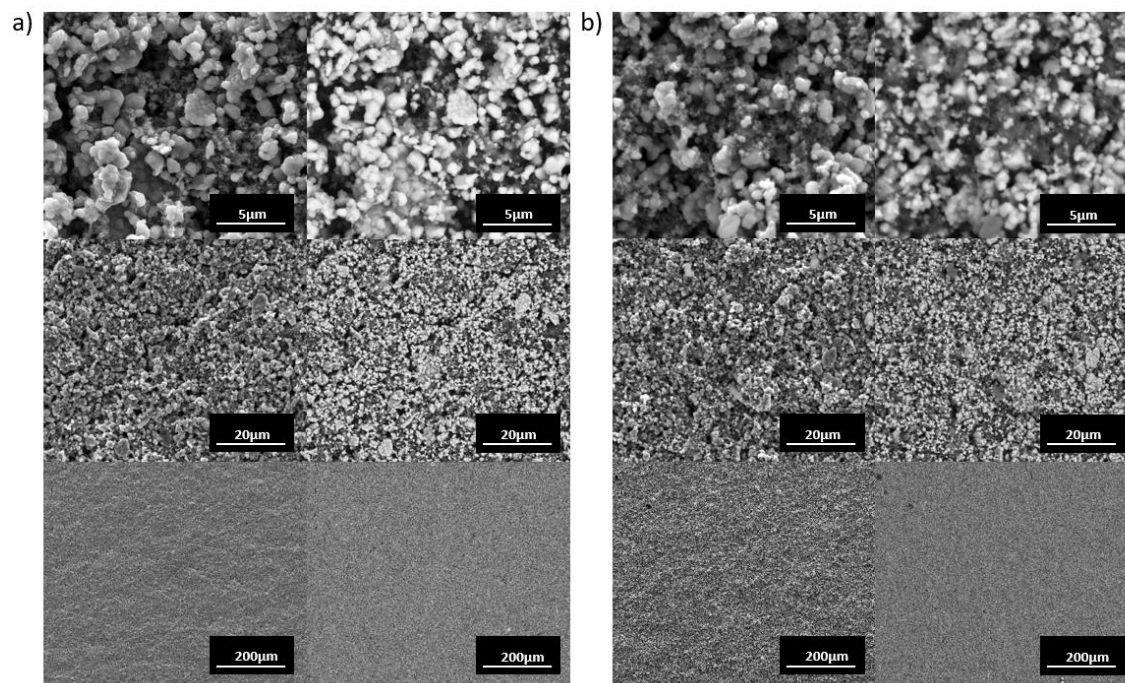


Figura 27: Análisis ETD (izquierda) y BSED (derecha) de cátodos laminados a 200  $\mu\text{m}$  sobre Aluminio. a) PEO 700K  $\text{kg mol}^{-1}$  y b) PEO 400K  $\text{kg mol}^{-1}$ .

En cuanto a los análisis SEM, no se ha observado, huecos superficiales con las imágenes ETD. Esto se complementa con una correcta dispersión de las partículas de los materiales utilizados, ya que no se detectan aglomeraciones ni zonas en las que se haya decantado ninguno de los componentes. Con esto se concluye en que se ha obtenido una buena deposición superficial para los distintos laminados. En cuanto a la porosidad interna y las propiedades de la deposición en el grosor del cátodo, estas se han podido estimar gracias a la microscopía en las secciones del laminado, obtenidas al cortar y someter transversalmente a un pulido por iones los mismos discos antes mencionados para el cátodo de PEO 700  $\text{Kg mol}^{-1}$  (figura 28a) y para el de PEO 400  $\text{Kg mol}^{-1}$  (figura 28b).

En esta figura 28, los análisis ETD demuestran para ambos casos la existencia de poros internos cerrados, pero su tamaño es reducido lo que es deseable para la obtención de electrodos de estado sólido ya que para un correcto funcionamiento necesitan porosidades por debajo del 4%. En cuanto a la dispersión, los análisis elementales BSED confirman una buena dispersión de los elementos a lo largo del grosor del cátodo, sin, ningún tipo de aglomeración o segregación de los componentes lo que permite obtener caminos de conducción adecuados.



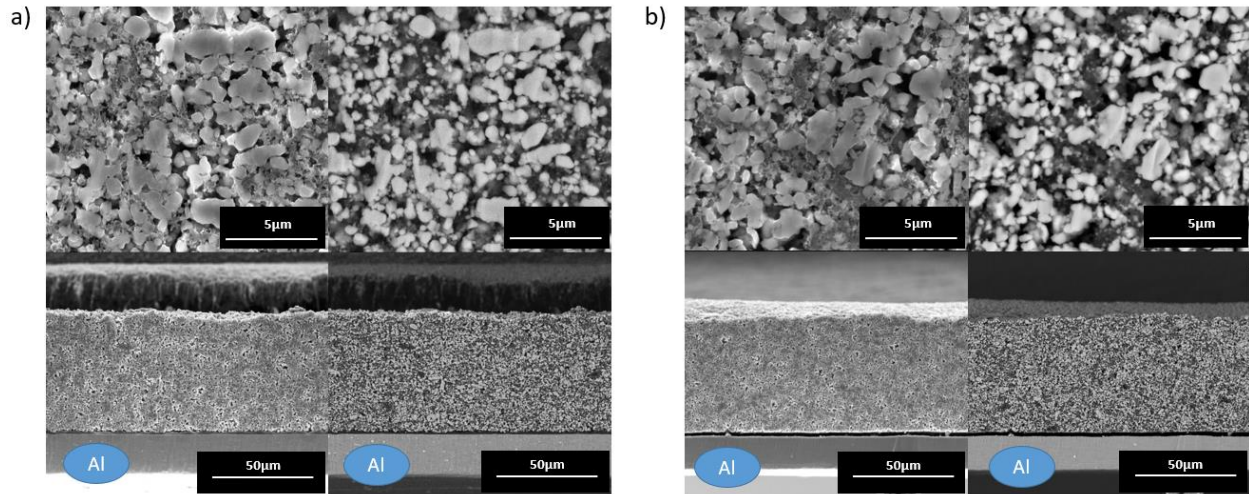


Figura 28: Sección transversal del cátodo, ETD (izquierda) y BSED (derecha). a) 700 kg mol<sup>-1</sup> y b) 400 kg mol<sup>-1</sup>

Para cuantificar la porosidad, se han llevado a cabo tanto la picnometría de helio como el análisis de las imágenes obtenidas con ImageJ. En el primer caso se han insertado tiras de tamaño conocido obteniéndose los valores de porosidad superficial. En el segundo caso, se han filtrado las oquedades que se atribuyen como poros y se ha calculado su porcentaje mediante el tratamiento de las imágenes de sección. Cuantitativamente, la picnometría nos ha arrojado unos datos de porosidad concordantes con las imágenes del SEM, en torno al 1,5 % en ambos cátodos, y del 4 % con el tratamiento de imágenes. Las diferencias son nulas y el valor no afectará al desempeño de la celda. Comparando estos resultados con los cátodos de PEO 5.000 Kg mol<sup>-1</sup>, donde la picnometría arroja valores de 1,8 %, y el análisis de imágenes un 14 %, se determina que existe una mejora notable.

Por último, se ensayó la adherencia de los cátodos mediante los ensayos de pelado. Se muestran muestras de cátodos que contenían PEO 400 Kg mol<sup>-1</sup>, 700 Kg mol<sup>-1</sup> y 5.000 Kg mol<sup>-1</sup> laminados directamente sobre aluminio y sobre aluminio recubierto con una película de carbono. Las medidas se hicieron por triplicado y los resultados obtenidos se presentan en la figura 29a.

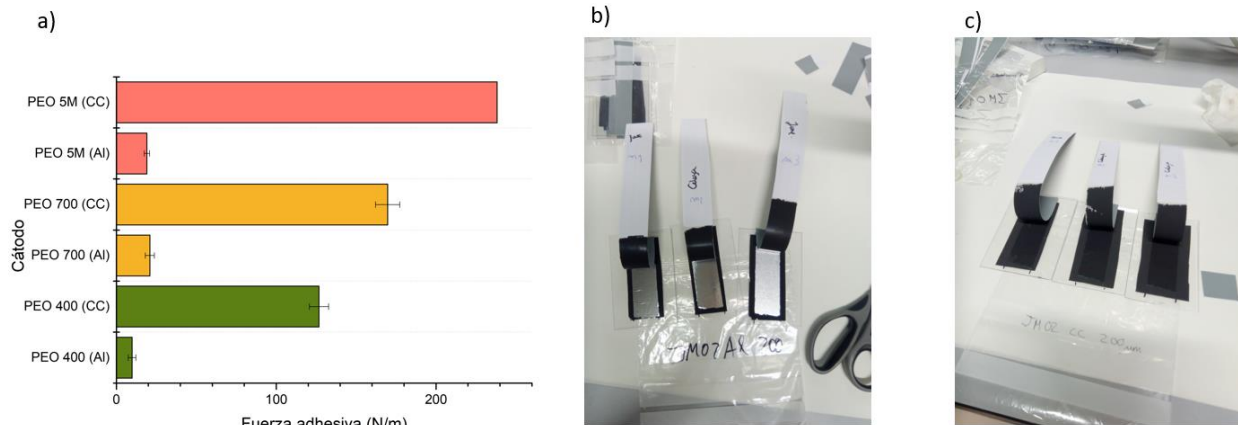


Figura 29: Ensayo de pelado. a) Diagrama de fuerzas y b) Pelado de sustratos de Aluminio y c) Pelado de sustratos de Carbono

En los resultados de pelado, obtenemos que, en función del sustrato utilizado para el laminado, la adherencia varía hasta en un orden de magnitud. Esta baja adhesión se puede observar también en las imágenes de las secciones de SEM de las figuras 28a y 28b. La explicación podría ser debida a que la presencia de una capa intermedia de carbono mejora la mojabilidad del sustrato permitiendo una mejor interacción de las cadenas de polímero con el recubrimiento de carbono. En cuanto a las diferencias dentro del mismo sustrato, se obtiene que la adherencia del cátodo aumenta con el peso molecular. Este efecto se puede atribuir a la red polimérica, ya que las cadenas del compuesto polimérico comparten un mayor espacio a medida que el peso molecular disminuye, reduciendo de manera notable las interacciones entre ellas, y por ende, la resistencia que ofrecen.<sup>8</sup> Como resultado tras los ensayos de tracción se consigue retirar completamente el cátodo de cada sustrato, lo que implica una mala adhesión como se puede ver en la figura 29b y figura 29c.

### **Conductividad iónica y electrónica**

Para medir la conductividad de los cátodos, se ensamblaron las celdas CR2032 descritas en la parte experimental, con dos configuraciones: 1) Acero | Cátodo (Au) | Acero para medir la conductividad electrónica y 2) Acero | Electrolito polimérico | Cátodo | Electrolito polimérico | Acero para la conductividad iónica.<sup>9</sup> Después se realizaron las medidas de EIS por triplicado a los cátodos fabricados con PEO 400, PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup> de este trabajo, y al de 5.000 Kg mol<sup>-1</sup> para comparar los resultados. Los valores de conductividad se ajustaron a los circuitos equivalentes correspondientes y los resultados obtenidos se ven en la figura 30.

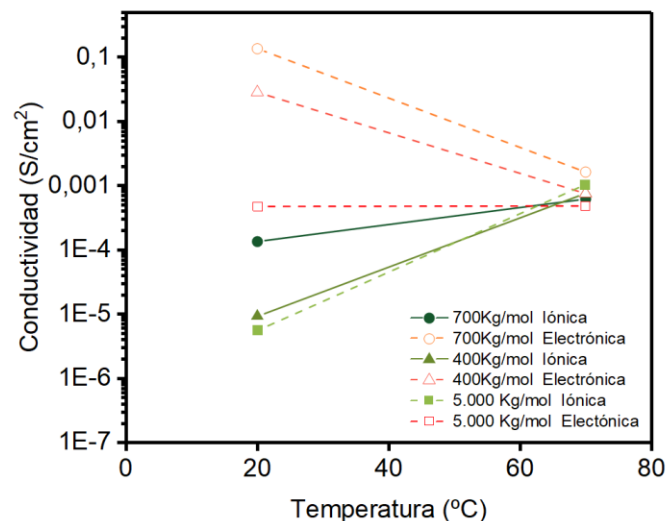


Figura 30: Cambios en la conductividad a 20°C y 70°C

El ensayo demuestra que, a temperatura ambiente los valores de conductividad iónica y electrónica son mayores para el PEO 700 y menores para el PEO 5.000 y con el aumento de la temperatura, se produce un aumento de la conductividad iónica, y una disminución de la conductividad electrónica, siendo las diferencias de 2-3 órdenes de magnitud para todos los casos. Observando los resultados a 70 °C, se obtiene una conductividad pareja en ambos aspectos, y, aunque se vea disminuida la conductividad electrónica, la temperatura es necesaria para que exista un transporte de iones a través de la membrana.

A 70 °C ocurre la fusión de la matriz polimérica, la cual permite un mayor movimiento de iones de litio a través de las cadenas dopadas con la sal, lo que asegura una mayor velocidad tanto de carga como de descarga por dicha movilidad.

Concluyendo este apartado, los resultados obtenidos de la suspensión sintetizada son favorables, obteniendo una buena deposición y un correcto laminado con las técnicas actuales, obteniendo una mejoría en los resultados preliminares en comparación con los cátodos que usan PEO 5.000 Kg mol<sup>-1</sup>. Además de ello, se obtiene que, por la mayor cantidad de material activo, los cátodos podrán tener más carga. Por ello, se establece que los cátodos que obtienen una capacidad de carga aproximada de 6 mg/cm<sup>2</sup> serán los usados en el montaje de celdas, siendo estos los laminados a un grosor de 200 µm en ambos casos, para PEO 400 Kg mol<sup>-1</sup> y PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup>.

## 5 Electroquímica de la celda

En este apartado se presentan los resultados sobre el rendimiento de los diferentes cátodos compuestos fabricados en los apartados anteriores tras su integración en la celda completa y el estudio de sus propiedades electroquímicas. Para ello se ensamblaron varias celdas de tipo petaca según lo descrito en el apartado experimental y se introdujeron durante 24 h en un horno a 70 °C para asegurar el correcto fundido del polímero y que la temperatura fuera homogénea en toda la celda.

En primer lugar, se realizaron experimentos donde se varió la velocidad de carga y descarga de las celdas entre un rango de voltaje comprendido entre 2.6 y 3.7 V. Para ello se ensamblaron dos celdas de PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup>, a las que se les sometió a 5 ciclos completos de carga y descarga a aplicando una corriente constante. Posteriormente el estudio de su estabilidad final se realizó a C/10 (figura 31a) y C/5 (figura 31b). En el caso de la capacidad neta a C/20, C/10 y C/5, es similar a la calculada teóricamente en ambos laminados (ca. 0.8 mAh cm<sup>-2</sup>). Sin embargo, es apreciable que, a altas velocidades de descarga y carga, donde el material activo es delitiado (LiFePO<sub>4</sub> se convierte en FePO<sub>4</sub>) y litiado (FePO<sub>4</sub> se convierte en LiFePO<sub>4</sub>),<sup>10</sup> la carga obtenida no llega a 0,3 mAh cm<sup>-2</sup>, ya que existe una limitación en el transporte de iones Li<sup>+</sup> que resulta en una pérdida de capacidad de los cátodos probados sobre todo a altas velocidades. En la figura 31c y 31d se observan los valores medidos por ciclo y para las dos celdas y se puede ver que para ambos casos se obtuvo el valor cercano al teórico (170 mAh g<sup>-1</sup>) para todas las velocidades hasta C/5, y como las velocidades de ciclado más altas ya no son capaces de llegar a los valores teóricos. Sin embargo, cabe destacar que los valores de capacidad que se obtuvieron para C/2 son similares (ca. 100 mAh g<sup>-1</sup>) y los de 1C son superiores para nuestro caso (60 mAh g<sup>-1</sup>) que para los obtenidos para PEO 5.000 kg mol<sup>-1</sup>. Posteriormente, se ha procedido al ciclado en el tiempo a una velocidad de carga y descarga constante, donde se caracteriza el comportamiento a lo largo del tiempo y su vida útil. Esto se presenta también en la figura 31e para las celdas de PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup> cicladas a C/5 y la figura 31f para PEO 700 kg mol<sup>-1</sup> a C/10. Las celdas han demostrado tener una gran obteniendo una eficiencia coulombica (ratio entre la capacidad de carga y la de descarga) cercana al 100% en los dos casos durante más de 100 ciclos. En cuanto al funcionamiento prolongado, las celdas de PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup> cicladas a C/5 han demostrado tener una estabilidad similar a las cicladas a C/10, a pesar de ser cicladas a velocidades mayores.

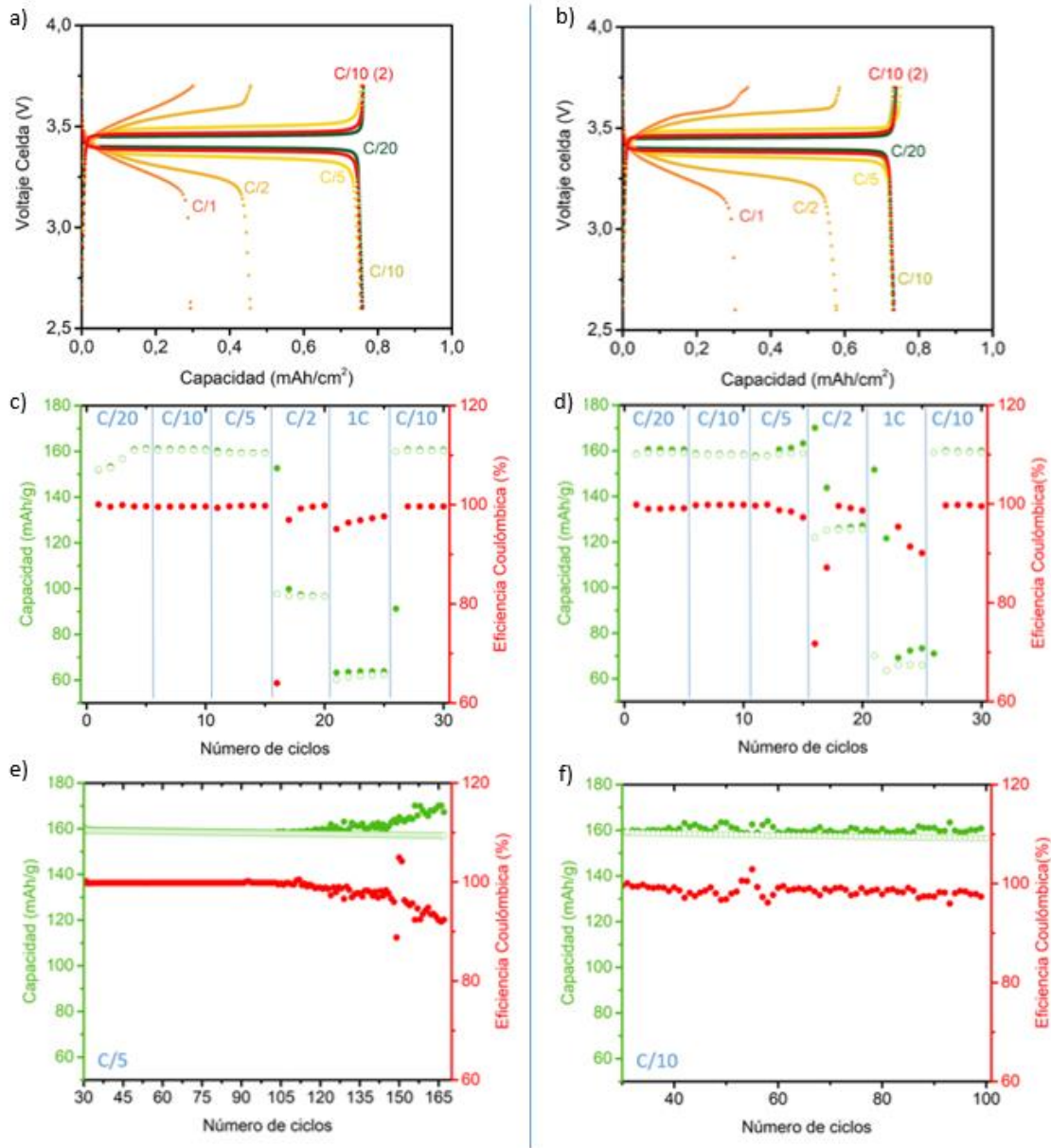


Figura 31: Perfiles de carga y descarga de las celdas a cicladas diferentes, con la variación de la capacidad de la celda con el número de ciclos y su estabilidad. a), c), e) 700 Kg mol<sup>-1</sup> a C/5 y b), d), f) 700 Kg mol<sup>-1</sup> a C/10

Los perfiles de carga/descarga obtenidos con la celda que contiene el cátodo compuesto procesado con el polímero de 400 Kg mol<sup>-1</sup> se muestran en la figura 32a, y la variación de los ciclos con la velocidad de carga en la figura 32b. Los resultados obtenidos son similares a los de las celdas anteriores de PEO 700 obteniéndose pérdidas de capacidad en la celda cuando se aumenta la velocidad de carga y descarga a C/2. En cuanto a la variación de la capacidad con el tiempo (figura 32c), esta celda solo se ensayó a C/5 y a pesar que los primeros ciclos se obtiene la capacidad teórica de la celda, a partir de las 75 horas (ciclo 35) se merma en un 20%, no siendo capaz de descargarse entera lo que resulta en una pérdida de la eficiencia coulombica de la celda que disminuye hasta un 80%. Esto se puede atribuir a que el polímero al ser de menor peso molecular tiene peores propiedades mecánicas por lo que no es estable con los ciclados rápidos.

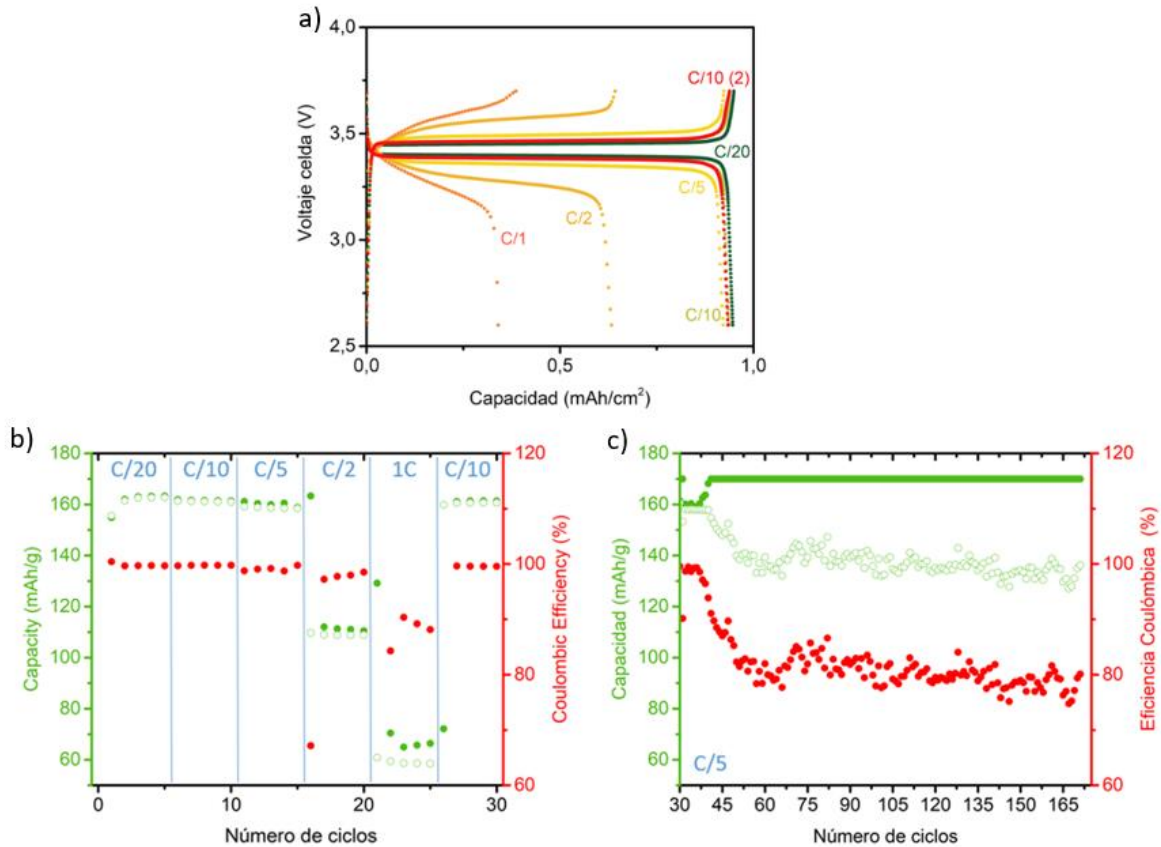


Figura 32: Ciclado de celda a  $400 \text{ Kg mol}^{-1}$ . a) Perfiles de carga y descarga de las celdas a cicladas a diferentes velocidades de corriente, b) Variación de la capacidad de la celda con el número de ciclos y su estabilidad a C/5

Para determinar si esta degradación es debida a un aumento de la resistencia interna de la celda, se midieron los espectros de impedancia de las celdas antes de ciclar, después de ser estabilizadas con la temperatura y tras el ciclado y se muestran la figura 33. Para el PEO 700 se aprecia el aumento de la resistividad cuando las celdas se ciclaros a C/10 (figura 33b) debido al ciclado. Este aumento de la resistencia interna hace que se encuentren más dificultades para el movimiento de iones que en la celda a C/5 a medida que la celda se cicla en el tiempo. Sin embargo, esto no se observa en la celda a  $400 \text{ Kg mol}^{-1}$  ciclada a C/5. En este caso se observa un cambio de pendiente a los procesos de difusión a bajas frecuencias por lo que podrían deberse a una limitación de la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  en la celda.



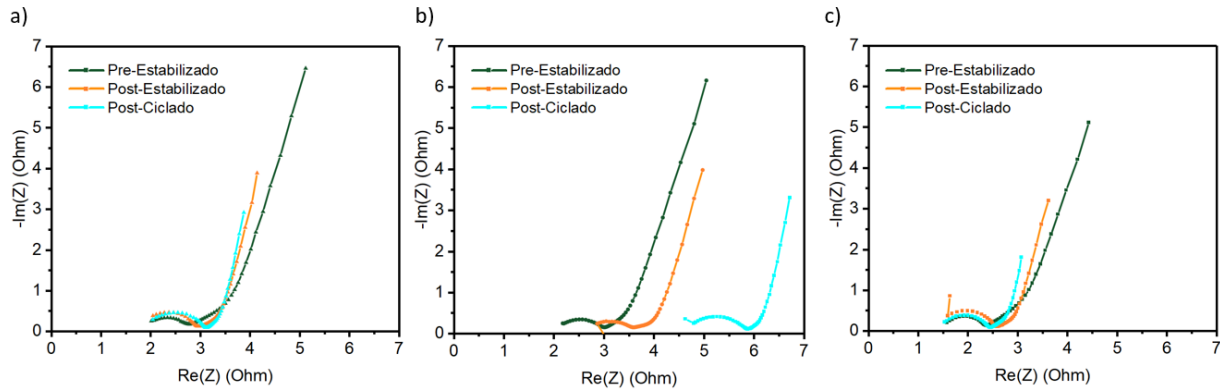


Figura 33: Cambios en las impedancias de las celdas, en diagramas de Nyquist a)  $700 \text{ Kg mol}^{-1}$  a C/5, b)  $700 \text{ Kg mol}^{-1}$  a C/10, c)  $400 \text{ Kg mol}^{-1}$  a C/5

Sin embargo, estas alteraciones se podrían ser causadas por muchos factores, entre los que están las condiciones del procesado de los componentes, el alineamiento de los electrodos durante el proceso de montaje de la celda, las imperfecciones existentes en las membranas, por lo que se necesitará el montaje y el estudio de un mayor número de celdas para tratar de determinar la causa principal de los resultados observados en este proyecto.

En resumen, el ciclado de ambos cátodos compuestos cuando se varia la velocidad de corriente es similar para ambos cátodos preparados en este estudio obteniéndose en ambos casos la capacidad teórica del material cuando se ciclan a velocidades de hasta C/5 (5 horas de carga y 5 de descarga para una corriente constante). Sin embargo, las diferencias se observan en que el cátodo que integra el polímero PEO 700 en su formulación que resulta en una mejor estabilidad de las celdas tanto a C/10 como a C/5. Esta estabilidad es peor a C/5 cuando el PEO 400 se integra en el cátodo compuesto y se produce una pérdida de capacidad después de unos pocos ciclos.

## 6 Conclusiones

En este estudio se han llevado a cabo ensayos para caracterizar y entender el efecto que el peso molecular del polímero denominado Óxido de Polietileno (PEO) tiene en sus propiedades mecánicas, térmicas y de conductividad iónica. Viendo que el efecto del peso molecular es importante a para la reología de la disolución, pero apenas varia en cuanto al resto de sus propiedades. Por sus características se seleccionaron los PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup> y PEO 400 Kg mol<sup>-1</sup> como sustitutos del empleado en la actualidad por el grupo de investigación (PEO 5.000 Kg mol<sup>-1</sup>).

En la segunda parte de esta master tesis, se ha determinado que los ratios de PEO:ACN adecuados son 4:30 para el PEO 700 Kg mol<sup>-1</sup> y 5:30 para el PEO 400Kg mol<sup>-1</sup> para obtener una viscosidad de partida semejante al PEO 5.000 Kg mol<sup>-1</sup>. Partiendo de esta base, ha sido posible el aumento de la cantidad de contenido sólido al disponer de más polímero, aumentando las capacidades de los posteriores laminados ya que las dispersiones catódicas obtenidas han resultado tener una buena dispersión y homogeneidad, junto con una muy baja porosidad. Esto ha permitido aumentar la cantidad de material activo por mg de área y por consiguiente la carga del electrodo.

De los cátodos laminados, se han ensamblado celdas completas, que, tras ser analizadas en condiciones de funcionamiento, han resultado ser capaces de afrontar el ciclado propuesto para ambos casos. Sin embargo, las diferencias se observan en que el cátodo que integra el polímero PEO 700 en su formulación que resulta en una mejor estabilidad de las celdas tanto a C/10 como a C/5. Esta estabilidad es peor a C/5 cuando el PEO 400 se integra en el cátodo compuesto y se produce una pérdida de capacidad después de unos pocos ciclos.

Finalmente, esta Tesis de Master, ha demostrado que los cátodos depositados con los pesos moleculares seleccionados, mejorara la velocidad de carga y descarga de las baterías de estado sólido lo que contribuye en una nueva estrategia para la introducción de la tecnología de estado sólido que emplean ánodos de litio metálico, y de las grandes posibilidades que se espera puedan aportar al desarrollo tecnológico del campo del almacenamiento de energía.



## 7 Bibliografía

1. Powerwall | Tesla España. [https://www.tesla.com/es\\_ES/powerwall](https://www.tesla.com/es_ES/powerwall).
2. Installed power generation capacity by source in the Stated Policies Scenario, 2000-2040 – Charts – Data & Statistics - IEA. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/installed-power-generation-capacity-by-source-in-the-stated-policies-scenario-2000-2040>.
3. Energy self-sufficiency. <https://www.unison.co.nz/tell-me-about/electricity/solar-energy/energy-self-sufficiency>.
4. Patrício, J., Kalmykova, Y., Berg, P. E. O., Rosado, L. & Åberg, H. Primary and secondary battery consumption trends in Sweden 1996-2013: Method development and detailed accounting by battery type. *Waste Manag.* **39**, 236–245 (2015).
5. Janek, J. & Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nat. Energy* **1**, 1–4 (2016).
6. Chen, J., Wu, J., Wang, X., Zhou, A. & Yang, Z. Research progress and application prospect of solid-state electrolytes in commercial lithium-ion power batteries. *Energy Storage Mater.* **35**, 70–87 (2021).
7. Jing, Q. *et al.* Direct Regeneration of Spent LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material by a Green and Efficient One-Step Hydrothermal Method. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 17622–17628 (2020).
8. Ebagninin, K. W., Benchabane, A. & Bekkour, K. Rheological characterization of poly(ethylene oxide) solutions of different molecular weights. *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 360–367 (2009).
9. Teran, A. A., Tang, M. H., Mullin, S. A. & Balsara, N. P. Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **203**, 18–21 (2011).
10. Yu, F. *et al.* Mechanism Studies of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material: Lithiation/Delithiation Process, Electrochemical Modification and Synthetic Reaction. *RSC Adv.* **4**, 54576–54602 (2014).