

MÁSTER UNIVERSITARIO EN TECNOLOGÍAS DE PROCESADO DE MATERIALES



Universidad
Rey Juan Carlos

Desarrollo y caracterización de electrolitos sólidos poliméricos
para supercondensadores multifuncionales

Antonio del Bosque García

Directoras: María Sánchez Martínez

Bianca Karelia Muñoz Moreno

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los
Materiales y Tecnología Electrónica

Curso académico 2019/2020

Julio, 2020

MATERPLAT – Plataforma Tecnológica Española de Materiales Avanzados y Nanomateriales

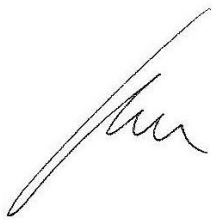
C/ Eric Kandel, 2, Tecnogetafe
28906, Getafe, Madrid (España)

22 de Febrero de 2021
Getafe, Madrid (España)

La Plataforma Tecnológica Española de Materiales Avanzados y Nanomateriales (MATERPLAT), certifica que **Antonio del Bosque García ha sido nombrado ganador de la III Edición de los Premios MATERPLAT – Jóvenes Innovadores en Materiales.**

Los Premios MATERPLAT tienen por objeto reconocer e incentivar la formación de nuevos profesionales innovadores en el área de ciencia y tecnología de materiales en España, y para ello se otorga un premio al mejor Trabajo de Fin de Máster con clara aplicación industrial y relacionado con el desarrollo de Materiales Avanzados y Nanomateriales, así como sus procesos de fabricación y transformación.

Firmado,



Miguel Ángel Rodiel Moros
Coordinador de MATERPLAT



MADRID



El Ayuntamiento de Madrid
otorga accésit

PREMIOS TALENTO Y TECNOLOGÍA 2022

Al mejor proyecto
“en materia de nueva movilidad”
a

Antonio del Bosque Garcia

por su trabajo fin de máster
*“Desarrollo y caracterización de electrolitos sólidos
poliméricos para supercondensadores estructurales”*

En Madrid, octubre de 2022

Firmado Electrónicamente

El Concejal Delegado de Innovación
y Emprendimiento
D. Ángel Niño Quesada

En Madrid, a 4 de noviembre de 2020

CERTIFICADO

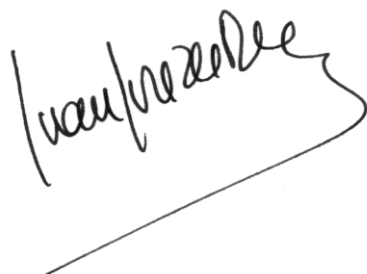
Por la presente, yo, profesor Juan José de Damborenea, presidente de la Sociedad Española de Materiales, SOCIEMAT, certifico que

D. Antonio del Bosque García

*Ha sido elegido finalista de la **IV Edición del Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales**, año 2020 por*

Desarrollo y caracterización de electrolitos sólidos poliméricos para condensadores multifuncionales

Y para que así conste expido el presente Certificado a cuatro de noviembre de 2020.



*Profesor Juan José de Damborenea
Presidente SOCIEMAT*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a mis dos directoras, María Sánchez y Bianca Muñoz, por su confianza, ayuda y enseñanzas científicas transmitidas durante todo este tiempo. Especialmente, quería destacar su total disposición para aclarar las dudas y resolver los contratiempos que me surgían de forma inmediata durante el desarrollo de la presente investigación.

A Alejandro Ureña por sus consejos desde que comencé las primeras tareas de investigación con los trabajos de fin de grado y, en lo que concierne a este trabajo, por su ayuda en la interpretación de las criofracturas. Es un orgullo y una honra estar al lado de una persona de su prestigio y talento.

A mis compañeros de despacho por su recibimiento y los buenos momentos que hemos pasado.

Al Comité Técnico de Árbitros de la Federación de Castilla y León de Fútbol que lleva formándome como persona durante 10 temporadas y que, durante esta última, me ha dado la oportunidad de recorrer España desde Gijón hasta la Línea de la Concepción y Barcelona. Indudablemente, el entrenamiento diario que exige este deporte ha sido imprescindible para desconectar momentáneamente del máster y, posteriormente, volver a estudiar con más frescura y ganas.

A mi familia por su confianza, comprensión y por alentarme en mis momentos de desánimo. Gracias por realizar todos los sobreesfuerzos para darme la posibilidad de acceder a los estudios universitarios, oportunidad que a vosotros nunca os dieron. Vuestro trabajo y sacrificio es y será el ejemplo que seguir.

Por último, no quiero pasar por alto que sin la colaboración de Alejandro y María no podría haber comenzado este máster. Muchas gracias por vuestro apoyo.

“Que lo que hagas, te ilusione, ¡Qué menos!”

RESUMEN

El transporte urbano es el principal responsable de la emisión de gases de efecto invernadero en las ciudades y, por ello, las administraciones públicas apuestan por el concepto de *smart mobility*, que es una forma revolucionaria de transporte más limpia, segura y eficiente. En este escenario, uno de los principales objetivos es la electrificación de los vehículos, donde se propone el empleo de supercondensadores multifuncionales basados en materiales compuestos que cumplirían las funciones estructurales (mecánicas y de reducción de peso) y de almacenamiento de energía. El desafío más complejo de estos dispositivos y objeto de la presente investigación es diseñar un electrolito sólido polimérico (SPE) que permita altas propiedades mecánicas, temperatura de transición vítrea y conductividad iónica.

Los SPE se desarrollan a partir de las resinas epoxi base *Araldite LY 556/XB 3473* (L) y poli(etilenglicol) diglicidil éter con el endurecedor 4,4'-diamino-difenilsulfona (P), el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida (ILE) y nanopartículas de TiO_2 o Al_2O_3 . En este trabajo se estudia el efecto de las nanopartículas en la conductividad iónica y propiedades termomecánicas en base al grado de su dispersión y su estabilidad en la mezcla, donde interviene de manera determinante la viscosidad y las cargas electroestáticas de la muestra.

Con la finalidad de peritar la multifuncionalidad de los SPE, se desarrolla una expresión matemática que muestra el índice de multifuncionalidad (M) considerando la función estructural (módulo elástico y temperatura de transición vítrea) y electroquímica (conductividad iónica). En base a este índice, las nanopartículas de Al_2O_3 garantizan mayor multifuncionalidad en los electrolitos basados en L80P20(ILE), L73P27(ILE), L65P35(ILE) y L58P42(ILE), mientras que las nanopartículas de TiO_2 suponen valores más altos de multifuncionalidad en electrolitos L50P50(ILE), siempre con un 2 o 4 % en peso ya que mayores concentraciones evidencian un descenso en las propiedades.

Los SPE más destacables son L80P20(ILE)Al₂, L73P27(ILE)Al₂ y L65P35(ILE)Al₂, que representan un buen ejemplo de cómo se puede ajustar y optimizar un SPE dependiendo de si se prioriza la conductividad o las propiedades mecánicas. Además, el SPE óptimo es el L65P35(ILE)Al₂ ya que tiene una temperatura de transición vítrea de $83,3 \pm 1,4$ °C, un módulo elástico de 1212 ± 164 MPa y una energía de activación de 14,7 kJ/mol, siguiendo un modelo de transporte iónico tipo *Arrhenius*. Este SPE mejora las propiedades y la multifuncionalidad descrita en el estado del arte, por lo que se considera óptimo para su aplicación en supercondensadores multifuncionales en vehículos que integran la *smart mobility*.

ABSTRACT

Urban transport is the main responsible for the emission of greenhouse gases in cities and, therefore, public administrations are committed to the concept of smart mobility, which is a revolutionary form of transport that is cleaner, safer and more efficient. In this scenario, one of the main objectives is the electrification of the vehicles, where the use of multifunctional supercapacitors based on composite materials that would fulfill the structural (mechanical and weight reduction) and energy storage functions is proposed. The most complex challenge of these devices and the object of the present investigation is to design a solid polymer electrolyte (SPE) that allows high mechanical properties, glass transition temperature and ionic conductivity.

SPE are developed from epoxy resins such *Araldite* LY 556 / XB 3473 (L) and poly (ethylene glycol) diglycidyl ether with the hardener 4,4'-diamino-diphenylsulfone (P), the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide (ILE) and TiO₂ or Al₂O₃ nanoparticles. This work studies the effect of nanoparticles on ionic conductivity and thermomechanical properties based on their dispersion and their stability in the mixture, where the viscosity and electrostatic charges of the sample play an important role.

In order to assess the multifunctionality of the SPE, a mathematical expression is developed and shows the multifunctionality index (M) considering the structural (elastic modulus and glass transition temperature) and electrochemical (ionic conductivity) functions. Based on this index, the Al₂O₃ nanoparticles guarantee greater multifunctionality in the electrolytes based on L80P20(ILE), L73P27(ILE), L65P35(ILE) and L58P42(ILE), while TiO₂ nanoparticles involve higher values of multifunctionality in L50P50(ILE) electrolytes, always with 2 or 4 % by weight since higher concentrations give rise a decrease in properties.

The most notable SPE are L80P20(ILE)Al₂O₃, L73P27(ILE)Al₂O₃ and L65P35(ILE)Al₂O₃, which represent a good example of how a SPE can be adjusted and optimized depending on whether conductivity or mechanical properties are prioritized. Furthermore, the optimal SPE is L65P35(ILE)Al₂O₃ since it has a glass transition temperature of 83.3 ± 1.4 °C, an elastic modulus of 1212 ± 164 MPa and an activation energy of 14.7 kJ/mol, following an *Arrhenius* type ion transport model. This SPE improves the properties and multifunctionality described in the state of the art, and that is why it is considered optimal for its application in multifunctional supercapacitors in vehicles that integrate smart mobility.

ÍNDICE

1. OBJETIVOS.....	6
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. LA PROBLEMÁTICA DEL CAMBIO CLIMÁTICO: <i>SMART MOBILITY</i>	7
2.2. EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA Y LOS SUPERCONDENSADORES.....	9
2.2.1. EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.....	9
2.2.2. LOS SUPERCONDENSADORES.....	9
2.2.3. LOS SUPERCONDENSADORES COMO MATERIAL COMPUESTO MULTIFUNCIONAL.....	11
2.3. LOS ELECTROLITOS DE ESTADO SÓLIDO DE LOS SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES.....	12
2.3.1. LOS MECANISMOS DE TRANSPORTE IÓNICO EN SPE	13
2.3.2. LA INFLUENCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LOS SPE.....	16
2.4. EL ESTADO DEL ARTE Y LA VIGILANCIA TECNOLÓGICA DE LOS SPE DE LOS SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES	18
3. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	25
3.1. MATERIALES BASE	25
3.1.1. RESINA LY 556 ENTRECruzADA CON XB 3473	26
3.1.2. RESINA PEGDGE ENTRECruzADA CON DDS	26
3.1.3. LÍQUIDO IÓNICO EMITSFI (ILE)	28
3.1.4. NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ y Al ₂ O ₃	28
3.2. METODOLOGÍA DE FABRICACIÓN DE LOS ELECTROLITOS.....	29
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO DE LOS ELECTROLITOS.....	35
3.3.1. ANÁLISIS TÉRMICO DINAMOMECÁNICO (DMTA)	35
3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)	37
3.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FEG- SEM).....	41
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1. EFECTO DEL MOLDE ROTARIO EN ELECTROLITOS CON NANOPARTÍCULAS.....	42

4.2.	ANÁLISIS TÉRMICO DINAMOMECÁNICO	44
4.2.1.	RESINAS BASE Y ELECTROLITOS BASE	46
4.2.2.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L80P20(ILE)	49
4.2.3.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L73P27(ILE)	50
4.2.4.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L65P35(ILE)	51
4.2.5.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L58P42(ILE)	54
4.2.6.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L50P50(ILE)	56
4.2.7.	COMPARATIVA DEL EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA T_g	58
4.3.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA ISOTÉRMICA	60
4.3.1.	RESINAS BASE Y ELECTROLITOS BASE	62
4.3.2.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L80P20(ILE)	63
4.3.3.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L73P27(ILE)	65
4.3.4.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L65P35(ILE)	66
4.3.5.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L58P42(ILE)	68
4.3.6.	EFEECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L50P50(ILE)	70
4.3.7.	COMPARATIVA DE LOS ELECTROLITOS	71
4.4.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA A DIFERENTES TEMPERATURAS....	73
4.5.	ESTUDIO DE LA MULTIFUNCIONALIDAD DE LOS ELECTROLITOS.....	76
4.6.	COMPARATIVA CON EL ESTADO DE EL ARTE	80
5.	CONCLUSIONES.....	82
6.	LÍNEAS DE TRABAJO FUTURO	83
7.	BIBLIOGRAFÍA	84
	APÉNDICE I. INFORMES DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	i
	APÉNDICE II. FRACTURAS CRIOGÉNICAS DE TRABAJOS PREVIOS.....	v

1. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este Trabajo Fin de Máster es el desarrollo y optimización de electrolitos sólidos poliméricos a partir de dos resinas base, un líquido iónico y nanopartículas cerámicas de TiO_2 y Al_2O_3 . Estos electrolitos se diseñan para su aplicación en supercondensadores multifuncionales, que a su vez están integrados en medios de transporte sostenibles que constituyen la *smart mobility*.

Para lograr este objetivo, se han planteado una serie de objetivos específicos desglosados a continuación:

1. Estudiar el efecto de la fabricación en los electrolitos sólidos poliméricos con nanopartículas mediante moldeo convencional y rotatorio.
2. Evaluar el efecto de las distintas composiciones de resinas base y nanopartículas en las propiedades termomecánicas y en la conductividad iónica de los electrolitos.
3. Analizar la influencia del incremento de la temperatura en la conductividad iónica de uno de los electrolitos óptimos y, con ello, deducir el modelo de transporte iónico que le caracteriza.
4. Diseñar una expresión matemática que ponga de manifiesto la multifuncionalidad de los electrolitos fabricados, con la finalidad de seleccionar los óptimos para esta aplicación.
5. Comparar la multifuncionalidad de los electrolitos desarrollados en el presente trabajo con el estado del arte.
6. Una vez presentados los resultados y su discusión, proponer áreas de trabajo futuro con el propósito de entender mejor el proceso de movilidad iónica y de seguir optimizando las propiedades mecánicas y la conductividad iónica.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. LA PROBLEMÁTICA DEL CAMBIO CLIMÁTICO: *SMART MOBILITY*

El cambio climático supone una gran amenaza para la humanidad, los ecosistemas y la economía. Así, este cambio se ve incentivado por las grandes cantidades de gases de efecto invernadero que emiten a la atmósfera muchas actividades humanas en todo el mundo, donde destacan las emisiones relativas al transporte, como se indica en la Figura 2-1.

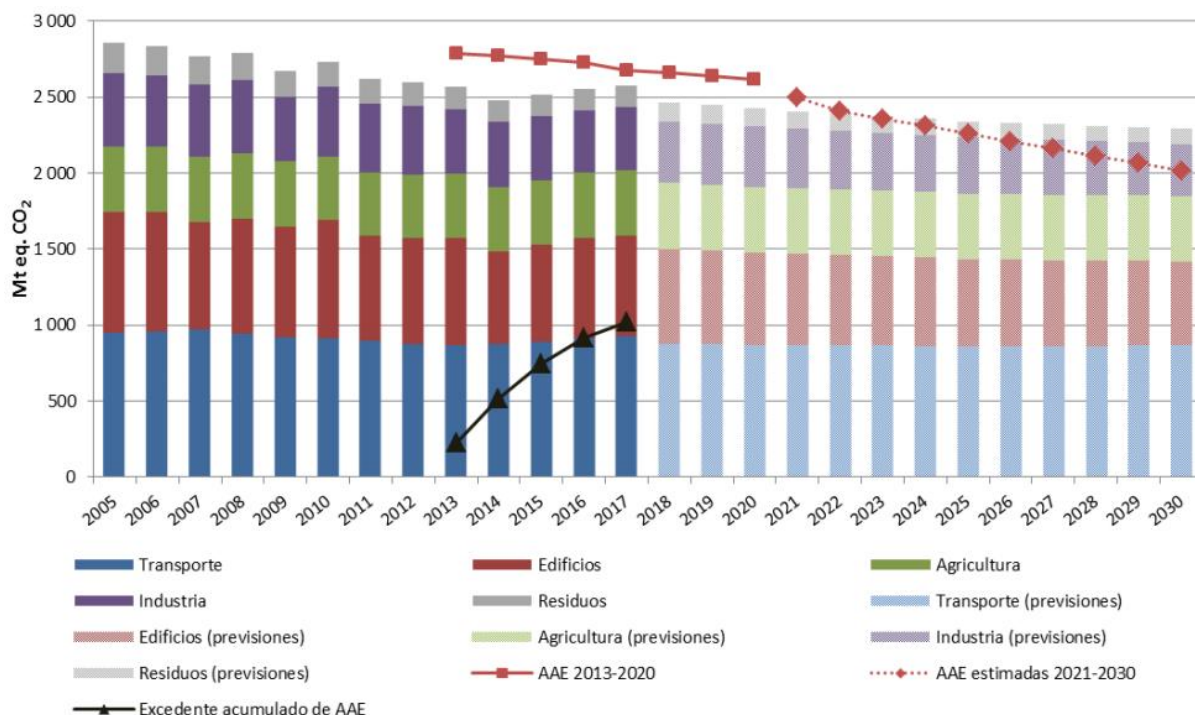


Figura 2-1: Emisiones de gases de efecto invernadero en la Unión Europea de los diferentes sectores hasta la actualidad y estimación de la evolución de las emisiones para cumplir los objetivos propuestos de la Agenda 2030 [1].

En vista de la problemática y con la finalidad de reducir estas emisiones, las administraciones públicas llevan legislando al respecto desde comienzos de siglo:

- En 2015, la *Organización de las Naciones Unidas* aprobó la *Agenda 2030* sobre el desarrollo sostenible. Entre los 17 objetivos que conforman dicha agenda, tres tratan de temas relacionados con la reducción de emisiones y el transporte sostenible, que son el objetivo 7 “Energía asequible y no contaminante”, el 11 “Ciudades y comunidades sostenibles” y el 13 “Acción por el clima” [2].
- La *Comisión Europea de Energía, Cambio climático y Medio ambiente* se ha comprometido en su *Hoja de ruta para 2050* a reducir sus emisiones en un 80 % por debajo de los niveles de 1990, estableciéndose hitos intermedios de reducciones de aproximadamente del 40 % en 2030 y 60 % en 2040 [3].

- En esta línea, el *Ministerio de Fomento del Gobierno de España* suscribe los objetivos marcados por las dos administraciones mencionadas y elabora un informe acerca de las actuaciones a llevar a cabo para cumplirlos [4].

De esta forma, los programas de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero apuestan por buscar fuentes de energía más limpias y una gestión de la energía más eficiente. En lo que concierne al transporte, estas emisiones derivan del consumo de combustibles fósiles y provocan, en mayor medida, la contaminación atmosférica en los entornos urbanos. Así, estos problemas se pueden solucionar propiciando el desarrollo de la movilidad eléctrica, tal y como viene ocurriendo en los últimos años. Concretamente, cada vez toma más fuerza el concepto de *smart mobility* o movilidad inteligente, que es una forma revolucionaria de transporte, más limpia, segura y eficiente con el propósito de reducir las emisiones y minimizar los accidentes.

El concepto de *smart mobility* incluye una amplia gama de medios de transporte como los patinetes, las bicicletas, los drones, los autobuses, los trenes ligeros, los metros, los tranvías, los taxis o los vehículos autónomos, entre otros. La *smart mobility* se sustenta en los principios de la tecnología limpia (vehículos impulsados por baterías y condensadores), la flexibilidad que permite a los viajeros qué medio de transporte utilizar, la eficiencia, la integración, la seguridad y el beneficio social para brindar una mejor calidad de vida [5].

Así, los retos de la movilidad en las ciudades deben afrontarse mediante programas a nivel de área metropolitana que sean capaces de proponer alternativas a la movilidad urbana con una visión global y comprensiva. La movilidad en la ciudad no se refiere únicamente a pasajeros, sino que el transporte de mercancías juega un papel fundamental en el que la introducción de las nuevas tecnologías supone una mejora sustancial atendiendo a eficiencia y sostenibilidad. Estos dos factores se convierten en el hilo conductor de las estrategias inteligentes de movilidad en la ciudad, articulando las iniciativas y favoreciendo un enfoque multidimensional que tenga en cuenta factores económicos, sociales y ambientales [5].

Actualmente, la implantación de la *smart mobility* se ve truncada por el desarrollo tecnológico de las baterías y de los supercondensadores que integran estos vehículos, los cuáles aún tienen algunas desventajas relacionadas con el incumplimiento de las expectativas de los clientes en relación con su calidad/coste. Por tanto, una gran parte de la ciudadanía sigue apostando por los vehículos impulsados por motores de combustión. Probablemente, este panorama se verá invertido en cuanto se desarrollen vehículos cuyos sistemas de almacenamiento de energía sean más accesibles económicamente y cumplan las expectativas de la sociedad.

2.2. EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA Y LOS SUPERCONDENSADORES

2.2.1. EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Los principales dispositivos de almacenamiento y generación de energía son los motores de combustión, las celdas de combustible, las baterías, los condensadores y los supercondensadores. Como se puede observar en el diagrama de Ragone de la Figura 2-2, algunos de los parámetros que diferencian a estos dispositivos son la potencia y la energía específica. Así, los supercondensadores tienen una energía y potencia específica intermedia entre las baterías y los condensadores [6].

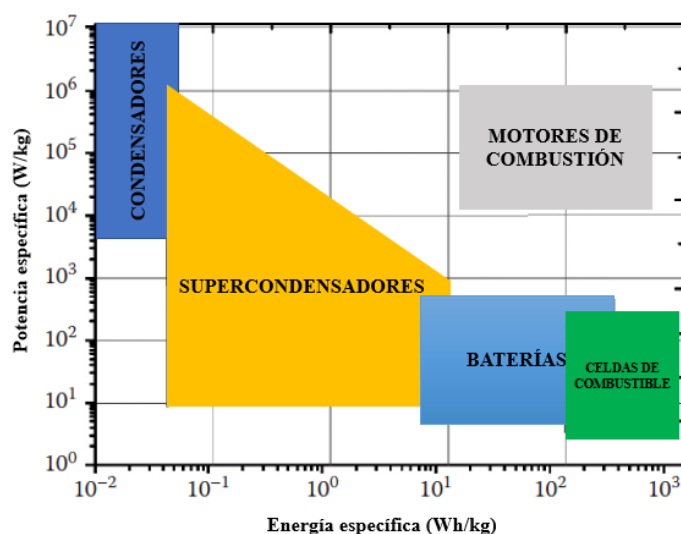


Figura 2-2: Diagrama de Ragone para dispositivos de almacenamiento y generación de energía.

Algunos de los beneficios de los supercondensadores en comparación con otros dispositivos de almacenamiento de energía son su larga vida útil (más de 1 millón de ciclos), alta potencia, alta velocidad de carga, su uso en un amplio rango de temperatura (-40 °C a 70 °C), bajo mantenimiento y bajo peso [7, 8].

2.2.2. LOS SUPERCONDENSADORES

Los distintos tipos de supercondensadores se pueden clasificar en supercondensadores electroquímicos de doble capa, pseudocondensadores y condensadores híbridos, indicados en la Figura 2-3. Cada tipo tiene su mecanismo único de almacenamiento de carga, que son no faradaico, faradaico y la combinación de los dos, respectivamente. Los procesos faradaicos (por ejemplo, el proceso redox) llevan asociados la transferencia de carga entre los electrodos y el electrolito. Los procesos no faradaicos no implican el mecanismo químico, sino un mecanismo físico por el que las cargas se distribuyen en la superficie sin crear o romper ningún enlace químico [9].

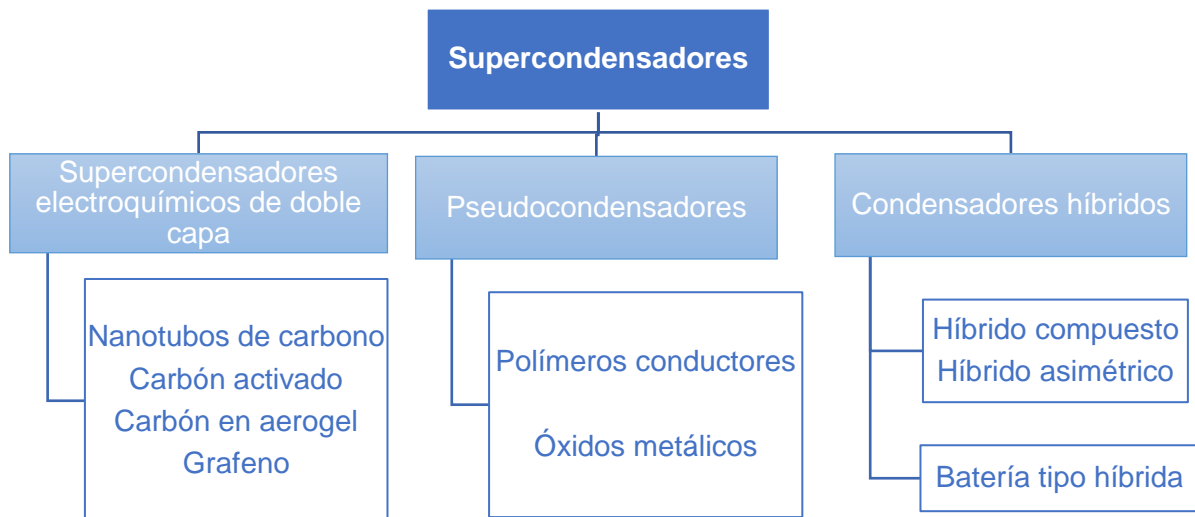


Figura 2-3: Esquema de los principales tipos de supercondensadores.

Los electrolitos desarrollados en el presente trabajo son válidos para los supercondensadores electroquímicos de doble capa (EDLC, del inglés *Electrochemical Double Layer Capacitors*), que son los más utilizados. Los EDLC son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica en forma de cargas electroestáticas, que están constituidos por dos placas paralelas a base de carbono que actúan como electrodos, un electrolito que permite la conductividad iónica y un separador cuya función es permitir la difusión de iones, pero no el flujo de electrones, tal y como se observa en la Figura 2-4 [9]. En la Figura 2-5 se observa cómo durante el proceso de carga, el electrodo negativo atrae los iones positivos (cationes), mientras que los iones negativos (aniones) se acumulan en la superficie del electrodo positivo.

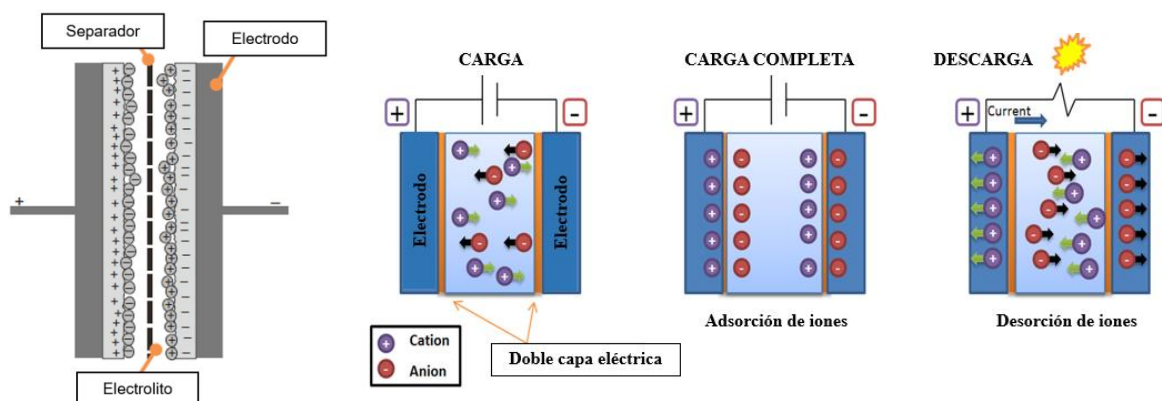


Figura 2-4: Esquema básico de un EDLC.

Figura 2-5: Esquema del funcionamiento de EDLC.

En los EDLC hay una adsorción de carga en las superficies de los electrodos en lugar de una reacción redox, lo que diferencia a los supercondensadores de las baterías y de los pseudocondensadores. La difusión de iones es relativamente rápida comparada con la velocidad de las reacciones redox y, por lo tanto, los supercondensadores se caracterizan por tener una alta potencia específica [6].

2.2.3. LOS SUPERCONDENSADORES COMO MATERIAL COMPUESTO MULTIFUNCIONAL

Los materiales multifuncionales se definen como aquellos que son capaces de presentar diversas propiedades específicas (electrónicas, magnéticas, ópticas, térmicas, etc.) para satisfacer requerimientos que previamente no serían alcanzables con un único material convencional. En cierta forma, algunos materiales compuestos pueden considerarse como tal, ya que pueden lograr la multifuncionalidad mediante una selección adecuada de sus componentes [10].

Los laminados de materiales compuestos estructurales tienen una arquitectura similar a los EDLC, mostrada anteriormente en la Figura 2-4. Por ello, se puede construir un laminado de material compuesto que cumpla las funciones estructurales (mecánicas y de reducción de peso) y de almacenamiento de energía, el cual está formado por dos láminas externas de fibra de carbono activadas que actúan como electrodos, una lámina de fibra de vidrio intercalada en las láminas de fibra de carbono que cumple la función de separador y una matriz sólida conductora iónica que embebe al refuerzo actuando como electrolito (Figura 2-6).

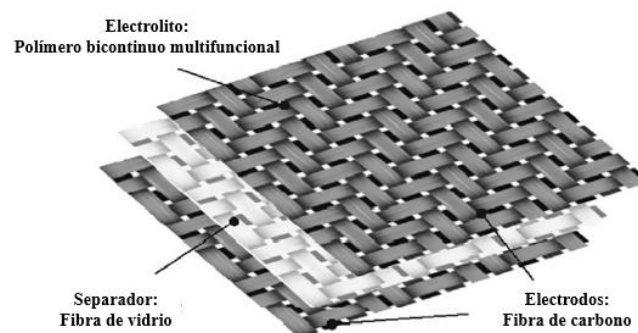


Figura 2-6: Arquitectura de un supercondensador estructural [11].

Existen diferentes retos a nivel de ciencia de materiales para hacer supercondensadores multifuncionales eficientes. Probablemente, el desafío más complejo es diseñar un electrolito sólido que permita una alta conductividad iónica, mantenga altas propiedades mecánicas y una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente. La dificultad radica en que estas propiedades son contradictorias porque la conductividad iónica entra en conflicto con las propiedades mecánicas [11].

El empleo de los supercondensadores multifuncionales se propone para los vehículos que integran la *smart mobility*. Así, se pueden reemplazar partes de la carrocería o estructura de los vehículos de acero o aluminio por los supercondensadores estructurales mencionados, lo que permitiría aumentar la autonomía del vehículo por la reducción del peso.

2.3. LOS ELECTROLITOS DE ESTADO SÓLIDO DE LOS SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES

Para referirnos a un supercondensador multifuncional, es condición necesaria que integre un electrolito de estado sólido en su estructura. De esta forma, los electrolitos líquidos tienen una fiabilidad menor, una temperatura de operación más reducida y problemas de percolación que no se aprecian cuando se emplean electrolitos en estado sólido. Hasta la fecha, los principales tipos de electrolitos en estado sólido desarrollados para estos supercondensadores se han basado en electrolitos poliméricos, y sólo un trabajo muy limitado se ha centrado en materiales sólidos inorgánicos [12]. Se pueden identificar tres grupos de electrolitos en estado sólido:

- Los **electrolitos sólidos poliméricos** (SPE, del inglés *Solid Polymer Electrolyte*) están compuestos por un polímero y una fase activa o electrolito, como puede ser una sal, de tal forma que este se encuentre en fase vítrea. El transporte de iones de la sal a través de la red polimérica proporciona la conductividad iónica de los SPE [13].
- Los **electrolitos de gel polimérico** (GPE, del inglés *Gel Polymer Electrolyte*) o el electrolito de estado casi sólido está compuesto por una matriz polimérica y un electrolito líquido (un electrolito acuoso, una sal disuelta en un disolvente orgánico o un líquido iónico), de tal forma que su T_g sea inferior a la temperatura de uso. Las matrices poliméricas más utilizadas son el alcohol polivinílico (PVA) [14], poli(óxido de etileno) (PEO) [15], poliacrilato (PAA), poliacrilonitrilo (PAN), poliacrilamida (PAM), poli (metacrilato de metilo) (PMMA) [16] y sus derivados. Además, los materiales poliméricos naturales como la celulosa [17], la quitina y el quitosano [18] han surgido como matrices para los SPE debido a su bajo coste y fácil accesibilidad. En general, el electrolito de gel polimérico se puede dividir en cuatro categorías según las propiedades de la sal electrolítica: GPE conductor de protones como el electrolito PVA/H₃PO₄/H₃BO₃ [19], GPE de gel alcalino como el PEO/KOH/H₂O [20], GPE de iones de litio como son el LiTFSI/PMMA [21] o el LiPAA/PAM [22] y otros GPE.
- Los **electrolitos inorgánicos** se basan en electrolitos cerámicos, menos estudiados hasta el momento. Habitualmente, estos electrolitos tienen valores de conductividad iónica inferiores a los GPE y SPE, pero poseen propiedades mecánicas superiores. Dentro de esta categoría, los electrolitos más prometedores son el Li_{0,5}La_{0,5}TiO₃ [23] y los basados en NASICON [24] y LISICON [25].

En términos generales, la conductividad iónica de los GPE es significativamente mayor a los SPE, pero se puede apreciar una tendencia inversa en la resistencia mecánica. Aquí se confirma la contraposición de estas propiedades.

Una vez identificados los diferentes tipos de electrolitos sólidos, es necesario entender los diferentes mecanismos de conducción iónica, ya acotados a los electrolitos poliméricos.

2.3.1. LOS MECANISMOS DE TRANSPORTE IÓNICO EN SPE

La principal característica que distingue los electrolitos poliméricos conductores iónicos de otros conductores iónicos es que los electrolitos poliméricos se forman al disolver sales de baja energía de red en una matriz polimérica polar. Por esta razón, los cationes son responsables de la conductividad iónica. De acuerdo con las teorías del transporte catiónico en electrolitos poliméricos de alta masa molar, el transporte catiónico de largo alcance solo se realiza por pasos disociativos, en los que los cationes pueden moverse entre los sitios de coordinación vecinos, ya se encuentren en la molécula huésped o en una molécula huésped cercana [26]. La Figura 2-7 muestra el movimiento iónico de un ion de litio en PEO.

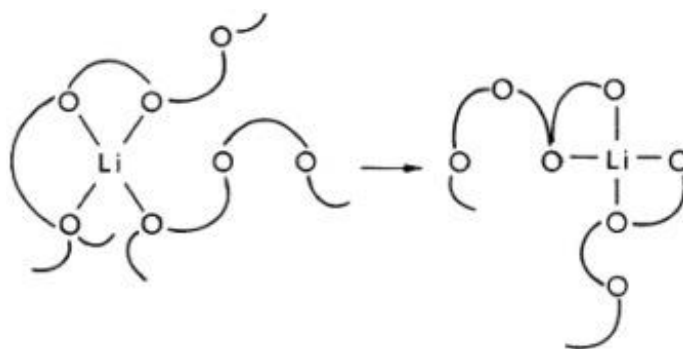


Figura 2-7: Esquema del movimiento de un ion en una matriz polimérica.

Habitualmente, los electrolitos poliméricos comprenden tanto fracciones amorfas como cristalinas a temperatura ambiente. Así, es bien sabido que el transporte iónico se produce principalmente en las regiones amorfas. A pesar de que los mecanismos de conducción iónica aún no se comprenden completamente, es aceptado que los cationes que se encuentran interconectados con grupos funcionales de las cadenas poliméricas pueden moverse a lo largo de la cadena principal del polímero mediante mecanismos de coordinación [27]. En base a investigaciones recientes, las cadenas poliméricas se pliegan para formar túneles cilíndricos, en los que los cationes se ubican y coordinan por los grupos funcionales [28]. Estos túneles cilíndricos crean canales, proporcionando una vía para el movimiento de cationes.

El estudio de la conductividad iónica se suele realizar a diferentes temperaturas con la finalidad de deducir el mecanismo de transporte iónico que sigue el electrolito polimérico, que está íntimamente relacionado con su naturaleza cristalina y amorfa. Básicamente, existen dos modelos de transporte iónico, VTF (*Vogele-Tammann-Fulcher*) y *Arrhenius*, que pueden dar lugar a distintos comportamientos: a) VTF a todas las temperaturas, b) *Arrhenius* a baja temperatura y VTF altas temperaturas, c) *Arrhenius* a todas las temperaturas con dos energías de activación, d) VTF temperaturas inferiores a la T_g , e) otros comportamientos que no siguen ni VTF ni *Arrhenius*.

2.3.1.1. El modelo de *Arrhenius*

La relación de *Arrhenius* especifica que el mecanismo de transporte de cationes puede asociarse con el que ocurre en los cristales iónicos, donde los iones saltan a los lugares vacantes más cercanos, lo que hace que la conductividad iónica aumente a un valor más alto. Matemáticamente, se ajusta a la ecuación 2-1, donde σ_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación y k_b es la constante de *Boltzmann* [29].

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (2-1)$$

Con la finalidad de entender mejor este modelo, en la Figura 2-8 se indica un ejemplo con el electrolito sólido basado en PEO y NaClO_2 . Así, es necesario tener presente que el PEO tiene una T_g de $-67\text{ }^\circ\text{C}$ y una T_m de $68\text{ }^\circ\text{C}$. La existencia de una fracción de alta cristalinidad de PEO por debajo de la T_m puede evitar el movimiento de segmentos de cadena pequeña (es decir, movimiento segmentario) en el polímero de PEO. Sin embargo, las regiones cristalinas están completamente ausentes por encima de T_m y, por lo tanto, se esperaría un grado relativamente alto de movimiento segmentario que daría como resultado una alta conductividad iónica.

A una temperatura inferior a T_m (región I), la conductividad aumenta muy sutilmente con la temperatura hasta $70\text{ }^\circ\text{C}$ y, por encima de la T_m (región II), se observa que la conductividad aumenta abruptamente con la temperatura en comparación con la de la región I. Esto se debe a que a alta temperatura la energía es lo suficientemente grande como para superar las posibles barreras que se crean en el sistema y, por lo tanto, conduce a aumentar el volumen libre en el sistema, lo que facilita el movimiento segmentario de los portadores de carga iónica [28]. A medida que existe mayor porcentaje de fase amorfa, las cadenas poliméricas obtienen modos internos más rápidos en los que la rotación de enlace crea un movimiento segmentario. Esto, sucesivamente, favorece el salto de iones inter e intracadena y, en consecuencia, aumenta la conductividad del electrolito polimérico.

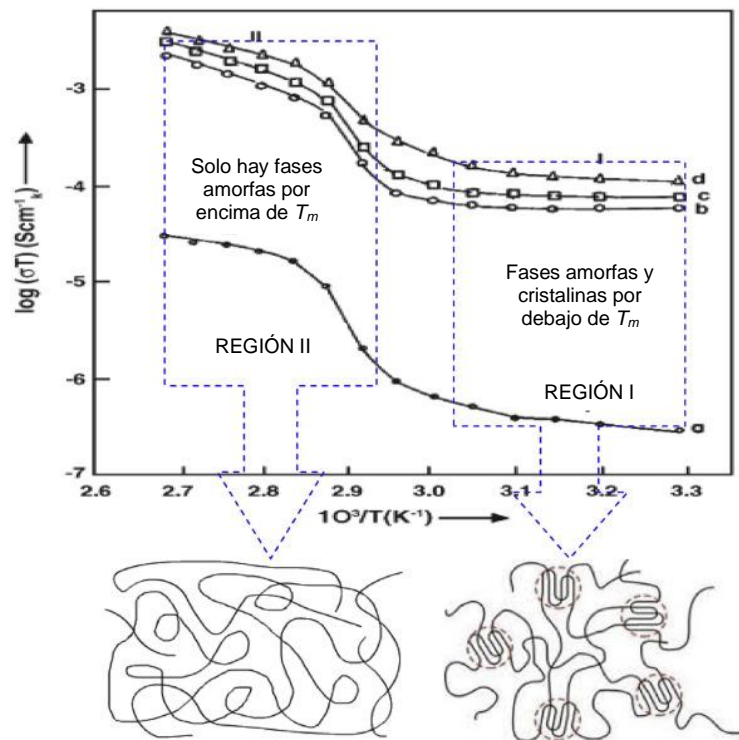


Figura 2-8: Dependencia de la conductividad con la temperatura (a) PEO, (b) (PEO + NaClO₃) (90:10), (c) (PEO + NaClO₃) (80:20) y (d) (PEO + NaClO₃) (70:30) [30].

2.3.1.2. El modelo VTF

La relación VTF (*Vogele-Tammann-Fulcher*) explica que existe una fuerte interrelación entre la conductividad y la relajación de las cadenas poliméricas. Esta relación sigue la ecuación 2-2, donde A es el factor pre-exponencial, k_b es la constante de *Boltzmann*, B es la energía de pseudoactivación asociada con la relajación del polímero y T_0 es la temperatura correspondiente a la entropía configuracional cero [29].

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp\left(-\frac{B}{k_b(T - T_0)}\right) \quad (2-2)$$

En este caso, se observa un comportamiento no lineal de la conductividad iónica debido a que el transporte de iones está favorecido por el movimiento segmentario del polímero. La mayoría de los investigadores están de acuerdo en que el modelo de volumen libre es coherente para justificar el aumento brusco de la conductividad iónica a altas temperaturas. Esto concuerda con la explicación de que el polímero se expandirá y producirá volumen libre a medida que aumenta la temperatura. Por lo tanto, a través del volumen libre producido, los segmentos de polímero, iones o moléculas solvatadas pueden moverse fácilmente. De esta manera, el comportamiento no lineal de la conductividad con el aumento de la temperatura se puede atribuir a los mecanismos de acoplamiento y desacoplamiento entre los movimientos segmentarios iónicos y poliméricos.

2.3.1.3. La función de la constante dieléctrica en la conducción iónica

La concentración de especies iónicas en el electrolito polimérico depende de la constante dieléctrica del polímero y de la energía de red de la sal. En otras palabras, cuanto mayor es la constante dieléctrica del polímero y/o menor es la energía de red de la sal añadida, mayor es la concentración de portadores de carga [31]. Matemáticamente, la conductividad iónica se ajusta a la ecuación 2-3, donde n_i es la concentración de portadores de carga, q_i es la carga de electrones, μ_i es la movilidad de los iones, y la i se refiere al tipo de iones

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (2-3)$$

En vista de la ecuación, es obvio entender que la conductividad iónica aumenta con la concentración de portadores de carga o con la movilidad de las especies iónicas en el sistema.

2.3.2. LA INFLUENCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LOS SPE

En estos últimos años, ha aumentado el interés por la introducción de nanopartículas cerámicas con características de ácidos de Lewis como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 a los SPE, ya que pueden mejorar su conductividad iónica y sus propiedades mecánicas, en algunas ocasiones y bajo determinadas circunstancias [32].

Durante las primeras investigaciones, Capuano *et al.* [33] mostraron que la adición de partículas cerámicas de tamaño micro ($\gamma\text{-LiAlO}_2$) mejoraron las propiedades mecánicas, la estabilidad interfacial y la conductividad iónica, pero no se llegó a explicar un mecanismo para justificar el comportamiento observado.

En algunas investigaciones posteriores, las partículas cerámicas de tamaño nano pueden dar como resultado un rendimiento aún mejor que las partículas de tamaño micro, por lo que se han estudiado estos mecanismos en mayor profundidad. Pryamitsyn *et al.* [34] sugirieron que la movilidad iónica está relacionada con los cambios inducidos por las nanopartículas en la dinámica segmentaria del polímero. Por otro lado, Chung *et al.* [35] explicaron que el número de transferencia de cationes en el SPE con TiO_2 (0,5 - 0,6) fue considerablemente mayor que el SPE sin nanopartículas (0,2 - 0,3) y la difusividad del catión medida por los métodos de RMN fue casi un orden de magnitud más alto en el SPE nanocompuesto. Quizás, las interacciones de ácido/base de Lewis entre los grupos superficiales de las nanopartículas cerámicas, las especies iónicas (sal de litio o líquidos iónicos) y los segmentos poliméricos facilitan la disociación de iones y posiblemente crean vías de conducción preferenciales en los límites de las nanopartículas cerámicas.

Actualmente, no existe una tendencia clara de la variación de la conductividad iónica con el tipo de grupo funcional superficial de las nanopartículas y parece que las interacciones específicas también dependen del tipo de aniones y de la matriz polimérica utilizada. Para comprobar estas afirmaciones, se explican tres ejemplos a modo ilustrativo:

- Croce *et al.* [36] incorporaron tres tipos de nanopartículas de Al_2O_3 con características superficiales ácidas, neutras y básicas en $\text{P}(\text{EO})_{20}\text{LiSO}_3\text{CF}_3$. Este estudio revela que los SPE con Al_2O_3 ácidos y neutros muestran mayor grado de mejora de conductividad sobre el SPE con Al_2O_3 básica, lo que lleva al autor a proponer que el mecanismo predominante en la conductividad sean las interacciones específicas de ácido de Lewis (Figura 2-9). Concretamente, el Al_2O_3 ácido y neutro forman enlaces de hidrógeno con los aniones y con los oxígenos en las cadenas de PEO, promoviendo la disociación de la sal y debilitando la coordinación catión-polímero, mientras que el Al_2O_3 básico solo interactúa con el ion litio.

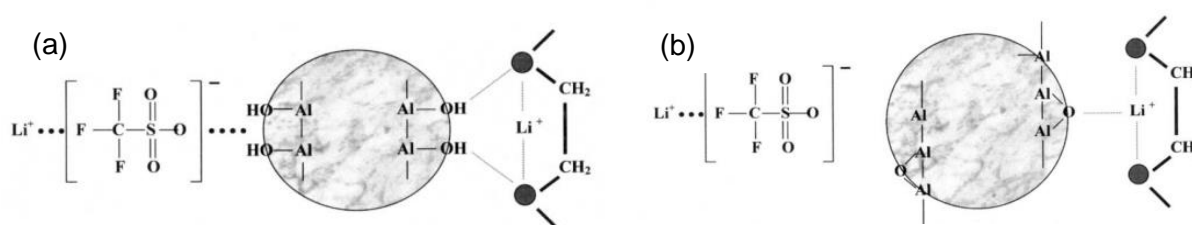


Figura 2-9: Modelo de las interacciones superficiales entre las nanopartículas de Al_2O_3 y el complejo electrolítico $\text{PEO-LiSO}_3\text{CF}_3$. (a) Al_2O_3 ácido; (b) Al_2O_3 básico

- Sin embargo, el estudio realizado por Jayathilaka *et al.* [37] en un electrolito de $\text{P}(\text{EO})_9\text{LiTFSI}$ con Al_2O_3 sugiere que no hay interacción directa entre las nanopartículas y las cadenas poliméricas. En este caso, el orden del grado de mejora de la conductividad iónica proporcionada por las nanopartículas sigue el orden de mayor a menor: ácido, básico, neutro, débilmente ácido y, con menos impacto en la conductividad, sin refuerzo.
- Marcinek *et al.* [38] estudiaron el electrolito de $\text{PEG} - \text{LiClO}_4$ con Al_2O_3 , donde el refuerzo neutro resultó en una conductividad más alta en comparación con los refuerzos con grupos funcionales ácidos y básicos.

Aunque el enfoque de SPE con nanorefuerzos parece ser prometedor, la introducción de nanopartículas no siempre mejora la conductividad iónica y se han encontrado resultados contradictorios con diferentes SPE. Por ejemplo, en algunos casos, Best *et al.* [39] apreciaron una disminución de la conductividad con la adición de nanopartículas de TiO_2 o Al_2O_3 y Johansson *et al.* [40] no observaron una influencia significativa de los refuerzos de SiO_2 en los SPE de PEO-LiTFSI .

2.4. EL ESTADO DEL ARTE Y LA VIGILANCIA TECNOLÓGICA DE LOS SPE DE LOS SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES

En adelante, se expone un breve resumen de los artículos científicos referentes al estado del arte de los electrolitos sólidos empleados en supercondensadores, cuyas propiedades mecánicas, temperatura de transición vítrea (T_g), conductividad iónica y energía de activación se recogen en la Tabla 2-1, siempre que estos fueran indicados en los artículos.

En 2013, Quian *et al.* [41] fabricaron varios electrolitos y vieron cómo variaban las propiedades mencionadas: diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con el entrecruzante 4,4'-diamino dicitclohexil metano (PACM), poli(etilenglicol) diglicidil éter (PEGDGE) con el entrecruzante trietilentetramina (TETA) y PEGDGE con el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida (EMITFSI) y TETA. Con los dos primeros observó que la capacitancia era prácticamente nula una vez montado el supercondensador, por tanto, añadió un 10 % de líquido iónico al PEGDGE, lo que bastó para que el condensador tuviera valores de capacidad bajos. Así, estos investigadores demuestran que con el uso de electrolitos poliméricos modificados con líquido iónico se puede almacenar energía eléctrica de forma efectiva. Sin embargo, la conductividad iónica obtenida utilizando la matriz de electrolito polimérico ($2,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm) fue bastante inferior a las obtenidas con el electrolito líquido EMITFSI ($9 \cdot 10^{-3}$ S/cm) utilizados en los condensadores tradicionales.

En 2013, Shirshova *et al.* [11] estudiaron la conductividad iónica, las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica y la morfología de electrolitos basados en tres resinas epoxi comerciales (*MRV444*, *MTM57* y *VTM266*) con el líquido iónico EMITFSI y la sal de litio LiTFSI. Concluyeron que existe un vínculo claro entre la morfología, la conductividad iónica y el rendimiento mecánico de los electrolitos estructurales que pueden ser controlados por el tipo y composición de resina epoxi y líquido iónico en la formulación. Además, han demostrado la multifuncionalidad de los compuestos epoxi con una formulación optimizada (*MTM57* en un 30 % en peso y EMITFSI - LiTFSI 1M en un 70 % en peso) que tiene una conductividad iónica que alcanza $8 \cdot 10^{-4}$ S/cm y un módulo de elasticidad de 180 MPa. Este hecho se atribuye a la formación de una estructura bicontinua de la matriz epoxi con la fase acuosa.

En 2014, el mismo grupo investigador anterior [42] observó que la morfología de los electrolitos estructurales (basados en la resina epoxi *MTM57*, el líquido iónico EMITFSI y la sal LiTFSI) depende de la miscibilidad de los componentes antes y durante el curado, que a su vez depende de la composición y las temperaturas de curado. Además, la introducción de mayor cantidad de sal de litio LiTFSI produce un aumento de las propiedades mecánicas y un descenso de la conductividad debido a que produce mayor densidad de reticulación y alteraciones en la morfología. Por último, la introducción del policarbonato (PC) como

disolvente orgánico conduce a un incremento de la solubilidad de *MTM57* en el electrolito EMITSFI - LiTFSI antes del curado y, después del curado, se consigue una mejora de 4 veces en el módulo de elasticidad y una reducción de 3 veces en la conductividad iónica.

En 2016, Yu *et al.* [43] desarrollaron un método innovador para optimizar la morfología y la multifuncionalidad de un electrolito estructural basado en DGEBA (*E51* y *AG-80*) con el endurecedor polietilentetramina *D-400*, el líquido iónico EMITSFI, la sal LiTFSI y el disolvente PC, mediante la adición de distintos contenidos de arcilla orgánica OLS (silicatos en capas modificados orgánicamente). El contenido de OLS tuvo importantes consecuencias en la morfología del SPE debido a que cambió la microestructura a una red epoxi más compacta y una fase conductora más interconectada. Sin embargo, una cantidad excesiva de OLS causó su aglomeración e hizo que la morfología fuera paralela a los canales interconectados. Así, concluyen que esta variación en la morfología explica el aumento en la multifuncionalidad de los electrolitos estructurales, cuyas propiedades óptimas son un módulo elástico de 211 MPa y una conductividad iónica de $9 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

En 2017, Oliveira *et al.* [44] fabricaron un GPE basado en una resina epoxi con poliol amina como agente de curado y el líquido iónico 1-decil-3-metilimidazolio bromuro (DMIMBr). La incorporación de hasta el 50 % en peso de DMIMBr en la matriz epoxi resultó en un electrolito con una buena estabilidad térmica por debajo de 180 °C y con una conductividad iónica de alrededor de 10^{-6} S/cm a temperatura ambiente y 10^{-3} S/cm a alta temperatura. En este caso, el transporte iónico se ajusta al modelo de *Arrhenius* y tiene una energía de activación de 10,3 kJ/mol.

En 2017, Maksym *et al.* [45] desarrollaron dos sistemas basados en DGEBA mezclada con dos aminas conductoras 1-(3-Aminopropil)-3-butilimidazolis bis(trifluorometilsulfonil) imida [apbim][NTf₂] y leucina de tetrabutylamonio [N₄₄₄₄][Leu]. Estas aminas tienen una triple función: actuar como entrecruzante, como catalizador y aportar conductividad al sistema por su estructura iónica. Además, el electrolito DGEBA-[apbim][NTf₂] tiene una *Tg* de 52 °C, una conductividad de $5 \cdot 10^{-8}$ S/cm y una energía de activación de 19 kJ/mol mientras que DGEBA-[N₄₄₄₄][Leu] alcanza una *Tg* de 57 °C, una conductividad de $3 \cdot 10^{-8}$ S/cm y una energía de activación de 39 kJ/mol, siguiendo en ambos casos un modelo de transporte iónico de *Arrhenius*. En este caso, la novedad radica en las aminas conductoras, sin embargo, los autores están de acuerdo en que la conductividad es demasiado baja para que el SPE sea adecuado para esta aplicación.

En 2017, Feng *et al.* [46] estudiaron electrolitos estructurales basados en resinas de polietilenglicol (PEG-600 y PEG-2000) y DGEBA (marca comercial *E51*), junto con LiTFSI disuelto en etilenglicol (EO), nanosílice de 30 nm y con un endurecedor. Los endurecedores

utilizados fueron polietilentetramina D-400 o m-xililendiamina (MXDA). La conductividad iónica aumenta con el aumento del contenido de PEG-600 y PEG-2000 en el sistema epoxi, pero disminuyen las propiedades mecánicas. El contenido de nanosílice en los SPE tiene una gran influencia en las propiedades: con el aumento de nanopartículas aumenta la conductividad iónica, pero descienden las propiedades mecánicas. Los electrolitos alcanzan mejor multifuncionalidad cuando la proporción de [Li]/[EO] es de 0,125 y el contenido de nanosílice es del 10 % en peso, a pesar de tener T_g relativamente bajas.

En 2018, Li *et al.* [47] fabricaron electrolitos estructurales a base de PEGDGE, el endurecedor TETA, la sal hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) disuelta en PC, como electrolito y nanopartículas mesoporosas de TiO₂, variando la composición de estas hasta un 10 % en peso. En este estudio se llegó a la conclusión de que los grupos hidroxilo unidos al TiO₂ mesoporoso promueven la reacción de reticulación de la resina epoxi, lo que afecta positivamente a la configuración y al rendimiento del electrolito polimérico. En este caso, los resultados sugieren que la presencia este refuerzo en los electrolitos tiene el potencial de proporcionar mayor conductividad iónica y mejores propiedades mecánicas.

En 2018, Kwon *et al.* [48] desarrollan un electrolito mediante la combinación de una matriz epoxi de DGEBA con el líquido iónico butil-3-metilimidazoliumbis (trifluorometilsulfonil) imida (BMIMTFSI) y una sal de litio LiTFSI. Los SPE con más cantidad de epoxi muestran un módulo de Young y una T_g más alta, pero una conductividad iónica más baja con una energía de activación más alta, en comparación con los SPE con mayor proporción de fase activa. La incorporación de nanohilos de Al₂O₃ proporciona excelentes propiedades mecánicas (1 GPa a 25 °C) y buena conductividad iónica ($2,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm a 25 °C). Esto sugiere que el electrolito tiene una separación microfásica bicontinua, donde las fases conductoras continuas de líquido iónico están entrelazadas con un marco de epoxi amorfo reticulado, ya que se observan dos T_g y una morfología acanalada.

En 2019, Lim *et al.* [49] sintetizaron electrolitos sólidos a partir de las resinas epoxi PEGDGE y DGEBA, el líquido iónico EMITSFI y el oligómero de polietilenimina (PEI) como agente de reticulación que abre y combina los grupos epoxídicos. Esta composición dota a los electrolitos con una alta resistencia a la tracción, alta conductividad iónica ($2,41 \cdot 10^{-3}$ S/cm a 25 °C) y buena estabilidad térmica. Además, en su microestructura se encuentra una fase amorfa en la que las especies iónicas se distribuyen uniformemente en la matriz. En la Figura 2-10 se muestra un esquema de los compuestos utilizados y la estructura final del polímero.

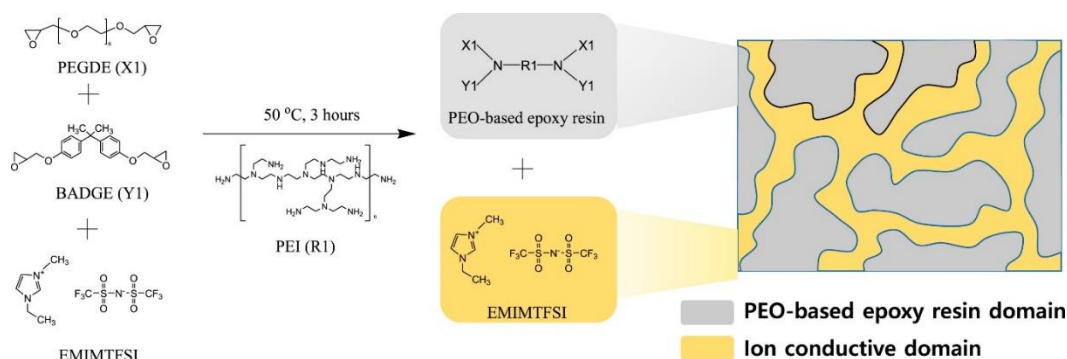


Figura 2-10: Síntesis e ilustración esquemática del electrolito polímero con estructura bicontinua [49].

En 2019, en un trabajo anterior de A. del Bosque [50], se fabricaron electrolitos a partir de diferentes resinas epoxi o poliéster con líquido iónico EMITSFI y/o sal de litio. El electrolito optimizado a partir de este estudio es el formado por la resina epoxi comercial LY y la resina PEGDGE en la misma proporción en peso, líquido iónico EMITSFI en un 30% en peso y nanopartículas de TiO_2 en un 2 % en peso. Los valores de T_g , módulo de almacenamiento y de conductividad iónica son de 41 °C, 175 MPa y $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm, respectivamente. Además, con este electrolito se logró fabricar un prototipo de supercondensador estructural que es capaz de encender un diodo LED durante 1 hora (Figura 2-11) [49].

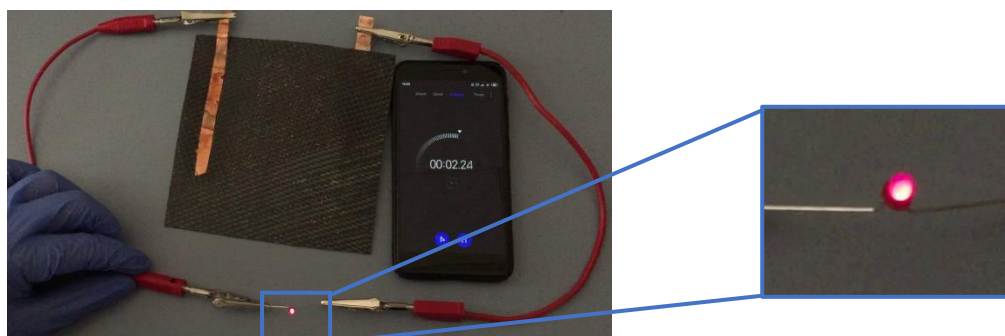


Figura 2-11: Prueba de funcionamiento del supercondensador fabricado con el electrolito desarrollado por A. del Bosque en un trabajo anterior [50,51].

En 2020, Song *et al.* [52] fabricaron varios electrolitos a partir de la resina epoxi DGEBA con el entrecruzante anhídrido metil tetrahidroftálico (MTA) y el catalizador N,N-dimetilbencilamina (DMBA) mezclado con la sal de litio LiTf_2N en el líquido iónico BMIM- Tf_2N . La conductividad iónica, las propiedades mecánicas y dieléctricas se ajustan variando la concentración de sal de litio, lo que conduce termodinámicamente a un cambio de las interacciones relativas de las dos fases conductoras y aislantes, creando así morfologías variantes. Estos electrolitos siguen un modelo de transporte iónico VTF, con un gran rango de energías de activación según la concentración de sal de litio. El electrolito optimizado tiene un contenido de sal de litio de 0,5 M, exhibiendo una conductividad de 10^{-3} S/cm pero unas propiedades mecánicas muy bajas.

En la Tabla 2-1 se reflejan las propiedades mecánicas, la temperatura de transición vítrea, la conductividad iónica y la energía de activación de los electrolitos indicados en este apartado.

Tabla 2-1: Propiedades mecánicas, temperatura de transición vítrea, conductividad iónica y energía de activación de los electrolitos sólidos susceptibles de utilizarse en supercondensadores estudiados hasta el momento.

Investigadores	Electrolito	Prop. mecánicas [MPa]	T _g [°C]	Conductividad iónica [S/cm]	E _a (kJ/mol)	Ref.
H. Qian <i>et al.</i> (2013)	DGEBA PACM (3:1 molar)	E = 3000	-	0	-	[41]
	PEGDGE TETA (2,3:1 molar)	E = 6	-	≈ 0	-	
	PEGDGE (82,6 % peso) TETA (7,4 % peso) EMITFSI (10 % peso)	-	-	2,8 · 10 ⁻⁵	-	
N. Shirshova <i>et al.</i> (2013)	MVR444 (55 % peso) EMITSFI / LiTFSI 1M (45 % peso)	E = 190 ± 30	-	4 · 10 ⁻⁵ (T = 30 °C)	-	[11]
	MVR444 (45 % peso) EMITSFI / LiTFSI 1M (55 % peso)	E = 190 ± 50	-	2,3 · 10 ⁻⁴ (T = 30 °C)	-	
	MTM57 (50 % peso) EMITSFI - LiTFSI (50 % peso)	E = 810 ± 30	-	7 · 10 ⁻⁶ (T = 30 °C)	-	
	MTM57 (30 % peso) EMITSFI - LiTFSI (70 % peso)	E = 180 ± 30	-	8 · 10 ⁻⁴ (T = 30 °C)	-	
	VTM266 (50 % peso) EMITSFI - LiTFSI (50 % peso)	E = 660 ± 30	-	1,5 · 10 ⁻⁵ (T = 30 °C)	-	
N. Shirshova <i>et al.</i> (2014)	MTM57 (49 % peso) EMITSFI - LiTFSI 2,3 M (49 % peso) PC (2 % peso)	E = 900 ± 30	65	1,5 · 10 ⁻⁴ (T = 30 °C)	-	[42]
Y. Yu <i>et al.</i> (2016)	DEGBA E51 (19 % peso) AG-80 (8 % peso) D-400 (19,5 % peso) EMITSFI - LiTFSI 2,3M (44 % peso) PC (1 % peso) OLS (7,5 % peso)	E = 211 ± 30	10	9 · 10 ⁻⁵ (T = 23 °C)	-	[43]
L. C. Oliveira <i>et al.</i> (2017)	DGEBA (39 % peso) Mezcla poliol amina (11 % peso) DMIMBr (50 % peso)	-	-30	10 ⁻⁶ (T = 25 °C) 10 ⁻³ (T = 170 °C)	10,3 (Arrhenius)	[44]
P. Maksym <i>et al.</i> (2017)	DGEBA [apbim][NTf ₂]	-	52	9 · 10 ⁻⁸ (T = 30 °C)	19 (Arrhenius)	[45]
	DGEBA [N ₄₄₄₄][Leu]	-	57	3 · 10 ⁻⁸ (T = 30 °C)	39 (Arrhenius)	

Investigadores	Electrolito	Prop. mecánicas [MPa]	T _g [°C]	Conductividad iónica [S/cm]	E _a (kJ/mol)	Ref.
Q. Feng <i>et al.</i> (2017)	DGEBA E51 D-400 (1:1 molar con E51) PEG-2000 (25 % peso) PEG-600 (25 % peso) LiTFSI / EO = 0,125 molar Nanosilice (30 nm) (10 % peso)	E = 135 (T = 23°C)	43	8,6 · 10 ⁻⁵ (T = 23°C)	-	[46]
	DGEBA E51 MXDA (1:1 molar con E51) PEG-2000 (25 % peso) PEG-600 (25 % peso) LiTFSI / EO = 0,125 molar Nanosilice (30 nm) (10 % peso)	E = 157 (T = 23 °C)	46	5,5 · 10 ⁻⁵ (T = 23 °C)	-	
S. Li <i>et al.</i> (2018)	PEGDGE (55 % peso) TETA (4 % peso) PC / TBAPF ₆ 1M (35 % peso) Nanotitania (7,2 nm) (6 % peso)	σ _{Comp} = 5,06	-	1,1 · 10 ⁻⁴ (T = 23 °C)	-	[47]
S. J. Kwon <i>et al.</i> (2018)	DGEBA (23,5 % peso) MeTHPA (21 % peso) BDMA (0,5 % peso) LiTFSI - BMIMTFSI 1 M (50 % peso) Nanohilos Al ₂ O ₃ (5 % peso)	E = 1000	57 -53	2,9 · 10 ⁻⁴ (T = 25 °C)	8,6 (VTE)	[48]
J. Y. Lim <i>et al.</i> (2019)	DGEBA (10 % peso) PEGDGE (18 % peso) PEI (2 % peso) EMITSFI (70 % peso)	σ = 0,6	-58	2,41 · 10 ⁻³ (T = 23 °C)	-	[49]
A. del Bosque <i>et al.</i> (2019)	LY/XB (37,5 % peso) PEGDGE/DDS (37,5 % peso) EMITSFI (30 % peso) Nanopartículas TiO ₂ (2 % peso)	E = 175	41	3 · 10 ⁻⁴ (T = 23 °C)	-	[50]
Y. H. Song <i>et al.</i> (2020)	DGEBA (15 % peso) MTA (16,5 % peso) DMBA (0,5 % peso) LiTf ₂ N - BMIMTf ₂ N 0,5M (70 % peso)	E = 7	-72	10 ⁻³ (T = 30 °C)	15,6 (VTE)	[52]

T_g: Temperatura de transición vítrea / E: Módulo de elasticidad / E_a: Energía de activación /
σ: Resistencia a la tracción / σ_{Comp}: Resistencia a la compresión

En azul, los endurecedores o entrecruzantes utilizados para cada sistema.

En la bibliografía es habitual encontrar comparativas entre los electrolitos desarrollados en las diferentes investigaciones mediante la representación del módulo elástico y conductividad iónica en una escala doble logarítmica [43, 46, 48], como la apreciada en la Figura 2-12. En este diagrama comparativo se recogen los electrolitos del estado del arte que muestran tales propiedades (Tabla 2-1), donde una estrella indica el electrolito ideal multifuncional, que tendría el módulo elástico de la resina epoxi estructural LY y la conductividad del líquido iónico. Así, los electrolitos con puntos más cercanos al ideal indican mayor multifuncionalidad.

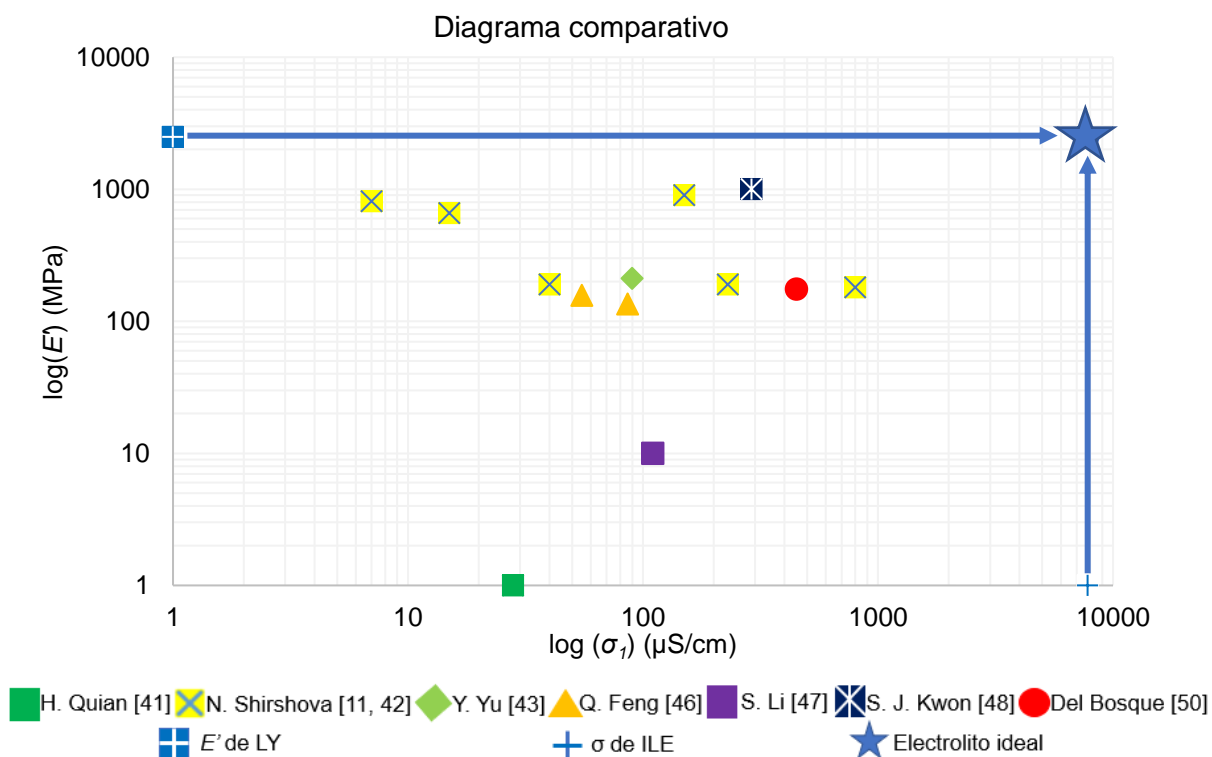


Figura 2-12: Diagrama comparativo del estado del arte.

Como se puede deducir de los valores presentados en la Tabla 2-1 y en la Figura 2-12, aún no se ha encontrado un electrolito que mantenga una alta conductividad iónica, altas propiedades mecánicas y una alta T_g , en vista de que o bien los valores de conductividad iónica son insuficientes para garantizar el correcto funcionamiento del supercondensador o bien las propiedades mecánicas y la T_g son lo suficientemente bajas (encontrándonos en el caso de un electrolito flexible) como para no garantizar la función estructural del supercondensador. De hecho, todos los investigadores que se han referenciado coinciden en que hay un gran margen de mejora para alcanzar un SPE con mejores propiedades.

A modo de resumen del estado del arte, se puede concluir que cualquier cambio en la composición de cualquier elemento que integre un SPE puede afectar al mecanismo de reticulación y modificar completamente su comportamiento electroquímico, térmico y mecánico. De esta manera, se diseña un plan de trabajo con la finalidad de desarrollar y optimizar un SPE válido para su uso en supercondensadores multifuncionales.

3. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. MATERIALES BASE

Los materiales que van a constituir en mayor medida los electrolitos son dos resinas epoxi. Por ello, es necesario recordar que estas resinas son una clase de polímeros reactivos que son el resultado de la reacción que se produce al mezclar una base epoxi (que contiene grupos oxirano o epoxi como el de la Figura 3-1) con un endurecedor, habitualmente basados en aminas polifuncionales, ácidos, fenoles, alcoholes y tioles. Estas resinas destacan por sus buenas propiedades mecánicas, una buena adhesión con el refuerzo, una baja contracción, buena resistencia a agentes químicos y una temperatura de servicio elevada que puede llegar a alcanzar los 180 °C [53].

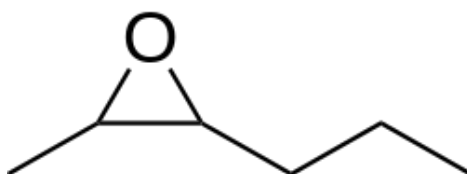


Figura 3-1: Grupo oxirano o epoxi.

Además, las resinas epoxi también admiten otros productos como plastificantes, disolventes (reactivos o no) y cargas minerales, bien incorporados a la base epoxi o al endurecedor, o bien cuando se produce la mezcla de estos dos. En la Tabla 3-1 se muestran los materiales base empleados en el procedimiento experimental para la fabricación de los electrolitos sólidos.

Tabla 3-1: Materiales base utilizados para la fabricación de los electrolitos sólidos.

Resinas base	Endurecedores	Líquido iónico	Nanopartículas
Araldite® LY 556 (LY)	Araldite® XB 3473 (XB)	1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida (ILE)	Óxido de titanio (IV) (TiO ₂)
Poli(etilenglicol) diglicidil éter (PEGDGE)	4,4'-diamino- difenilsulfona (DDS)		Óxido de aluminio (III) (Al ₂ O ₃)

En los siguientes apartados se describen las características más relevantes y significativas de los materiales base mostrados en la Tabla 3-1.

3.1.1. RESINA LY 556 ENTRECruzADA CON XB 3473

La resina epoxi comercial *Araldite*® LY 556 (LY) se ha utilizado con el agente entrecruzante XB 3473 (XB) en una proporción en masa de 100:23, aconsejada por el fabricante *Huntsman*. Las aplicaciones más importantes de esta resina se encuentran en la industria aeronáutica como materiales compuestos estructurales e industriales. La resina epoxi LY está basada en el bisfenol A (4,4'-(propano-2,2-diil)difenol) (Figura 3-2), mientras que el entrecruzante XB se basa las aminas 1,2-diaminociclohexano (Figura 3-3a) y la dietiltoluendiamina (Figura 3-3b).

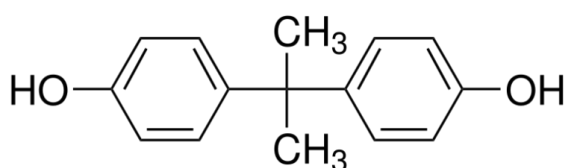


Figura 3-2: Estructura molecular del bisfenol A (LY).

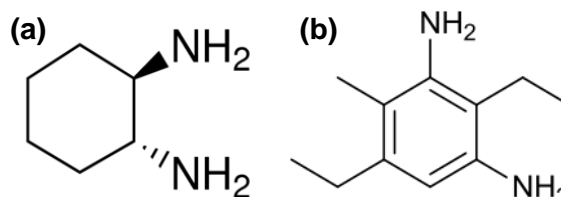


Figura 3-3: Estructura del (a) 1,2-diaminociclohexano y (b) dietiltoluendiamina. (XB).

En la Tabla 3-2 se indican las propiedades más importantes de la resina LY y el endurecedor XB.

Tabla 3-2: Propiedades más relevantes de la resina LY y el endurecedor XB.

Propiedades	Unidades	<i>Araldite</i> ® LY 556	<i>Araldite</i> ® XB 3473
Aspecto Visual		Líquido viscoso incoloro	Líquido amarillo/marrón
Viscosidad (25 °C)	[mPa·s]	10000 - 12000	80 - 125
Densidad (25 °C)	[g/cm ³]	1,15 -1,2	0,99 – 1,02
Punto de inflamación	[°C]	>200	195
Índice de epóxido/amina	[Eq/kg]	5,30 – 5,45	11,20 – 12,10

3.1.2. RESINA PEGDGE ENTRECruzADA CON DDS

La resina epoxi poli(etilenglicol) diglicidil éter (PEGDGE) se ha utilizado con el entrecruzante 4,4'-diamino-difenilsulfona (DDS) en una proporción en masa de 100:35 (relación no estequiométrica). Ambos han sido suministrados *Sigma-Aldrich*®. Cabe destacar que el PEGDGE muestra una gran afinidad con el agua, de tal forma que reacciona mediante hidrólisis seguida por una reacción de escisión del anillo en solución acuosa, produciendo un grupo hidroxilo. La estructura molecular del PEGDGE se representa en la Figura 3-4, donde n (grupos de EO) es 8-9 porque la masa molecular de este PEGDGE es de 500 g/mol; mientras que la estructura molecular del entrecruzante DDS se especifica en la Figura 3-5.

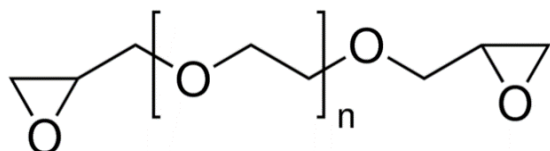


Figura 3-4: Estructura molecular del PEGDGE.

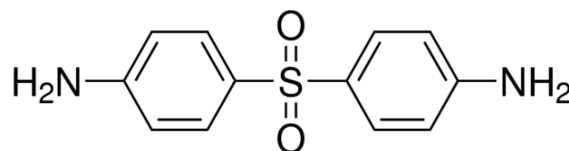


Figura 3-5: Estructura molecular del DDS.

La relación estequiométrica de PEGDGE/DDS se ha calculado teniendo en cuenta que cada grupo epoxi del PEGDGE es susceptible de reaccionar con un grupo amina del DDS, donde la resina PEGDGE tiene 2 grupos epoxi terminales por mol (Figura 3-4) y el DDS tiene 4 grupos amina por mol (Figura 3-5). Usando las ecuaciones 3-1 y 3-2 se obtiene la relación estequiométrica de este monómero/entrecruzante, que resulta 100:25.

$$\frac{1 \text{ mol PEGDGE}}{2 \text{ mol epoxi}} \times \frac{1 \text{ mol epoxi}}{1 \text{ mol NH}} \times \frac{4 \text{ mol NH}}{1 \text{ mol DDS}} = \frac{2 \text{ mol PEGDGE}}{1 \text{ mol DDS}} \quad (3-1)$$

$$100 \text{ g de PEGDGE} \times \frac{1 \text{ mol PEGDGE}}{500 \text{ g PEGDGE}} \times \frac{1 \text{ mol DDS}}{2 \text{ mol PEGDGE}} \times \frac{240,30 \text{ g DDS}}{1 \text{ mol DDS}} \cong 25 \text{ g DDS} \quad (3-2)$$

Sin embargo, se ha utilizado una relación no estequiométrica de PEGDGE/DDS de 100:35 puesto que con la relación estequiométrica calculada se han observado problemas de curado incompleto [50] y, además, otros autores han utilizado esta relación no estequiométrica utilizando sistemas similares con el PEGDGE y líquido iónico [54].

En la Tabla 3-3 se muestran las propiedades más relevantes de la resina PEGDGE y el entrecruzante DDS. Cabe destacar que el envase que contiene el PEGDGE se ha almacenado en una nevera a 7 °C, cumpliendo así con las especificaciones de almacenamiento que sugiere el fabricante (2 - 8 °C).

Tabla 3-3: Propiedades más destacables de la resina PEGDGE y el entrecruzante DDS.

Propiedades	Unidades	PEGDGE	DDS
Aspecto Visual		Líquido viscoso incoloro	Sólido amarillo claro
Densidad (25°C)	[g/cm ³]	1,10 -1,20	0,25 – 0,35
Punto de fusión	[°C]	197	175 - 177
Masa molecular	[g/mol]	500	298,30

3.1.3. LÍQUIDO IÓNICO EMITSFI (ILE)

El 1-etil-3-metilimidazolis bis (trifluorometilsulfonil) imida (EMITFSI) es un líquido iónico suministrado por *Sigma-Aldrich*®. El EMITSFI tiene que manipularse bajo atmósfera inerte de nitrógeno con la finalidad de protegerlo frente a la humedad debido a su naturaleza higroscópica. La estructura molecular del líquido iónico EMITSFI se muestra en la Figura 3-6, donde es recalable la presencia del ion nitrógeno y de flúor en estas moléculas.

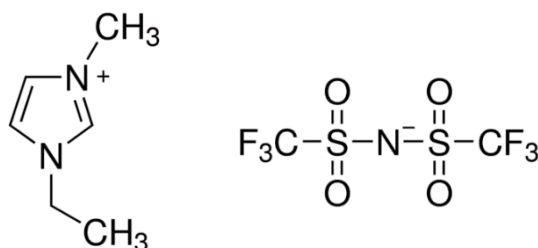


Figura 3-6: Estructura del líquido iónico EMITSFI.

En la Tabla 3-4 se recogen las propiedades más importantes del líquido iónico EMITSFI.

Tabla 3-4: Propiedades características del líquido iónico EMITSFI (ILE).

Propiedades	Unidades	Líquido iónico EMITSFI
Aspecto Visual		Líquido amarillo claro
Pureza		≥ 98 %
Densidad relativa (20 °C y 1,013 hPa)	[g/cm ³]	1,523
Punto de fusión	[°C]	- 9
Masa molecular	[g/mol]	391,31

3.1.4. NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ y Al₂O₃

Las nanopartículas de óxido de titanio (IV) o titania y las de óxido de aluminio (III) o alúmina han sido suministradas por *Sigma-Aldrich*®, y son las de menor tamaño disponible comercialmente. En la Tabla 3-5 se especifican sus propiedades más importantes.

Tabla 3-5: Propiedades relevantes de la Titania y alúmina.

Propiedades	Unidades	Nanopartículas TiO ₂	Nanopartículas Al ₂ O ₃
Aspecto Visual		Polvo blanco	Polvo blanco
Pureza		≥ 99,7%	≥ 99,8%
Tamaño de partícula	nm	< 25	< 13
Área superficial	m ² /g	45 - 55	85 - 115
Densidad relativa (25°C)	[g/cm ³]	3,9	4

3.2. METODOLOGÍA DE FABRICACIÓN DE LOS ELECTROLITOS

Los electrolitos se han fabricado a partir de las resinas base, así como de la adición progresiva del líquido iónico EMITSFI y de las nanopartículas de TiO_2 o Al_2O_3 , tal y como se refleja en la Figura 3-7. De esta manera, se ha observado la influencia de estas sustancias y de su concentración en las propiedades mecánicas y la conductividad iónica, hasta conseguir varios electrolitos óptimos.

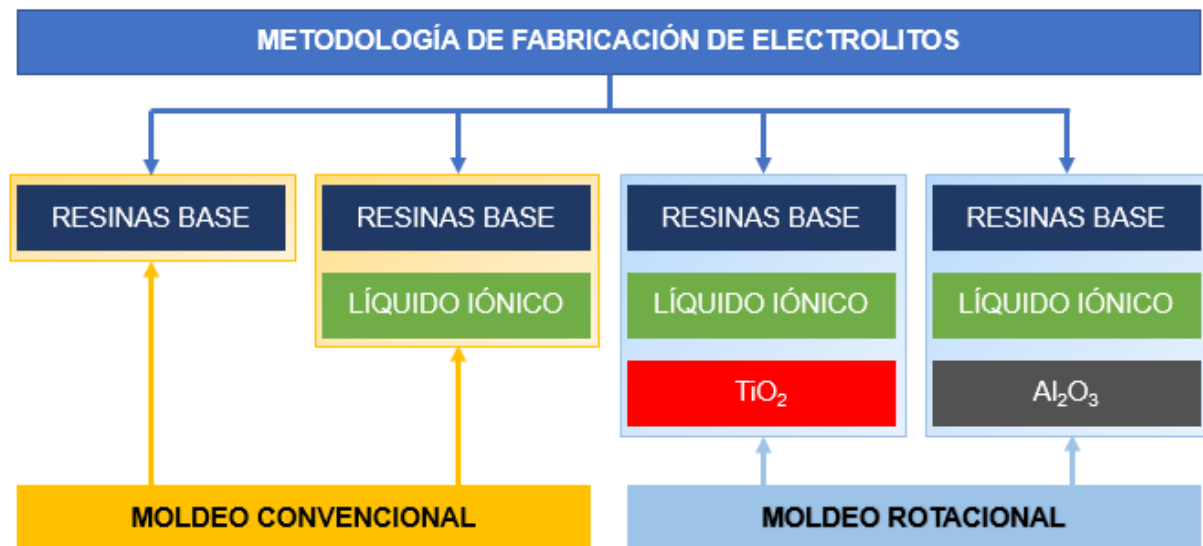


Figura 3-7: Metodología de fabricación de los electrolitos.

Los electrolitos se han fabricado en el *Laboratorio Integrado de Caracterización de Materiales (LICAM)* ubicado en el *Centro de Apoyo Tecnológico* de la *Universidad Rey Juan Carlos* del campus de Móstoles.

Se prepara un total de 30 gramos para la fabricación de cada electrolito, que es la cantidad suficiente para que ocupe el molde y no sobre en exceso. El procedimiento de fabricación es el siguiente:

- I. Los materiales utilizados se pesan en una balanza, siempre bajo la campana de seguridad debido a la toxicidad asociada a la mayoría de los materiales utilizados. Los materiales se manipulan de la siguiente forma:
 - i. Las resinas base se pesa en una balanza de precisión que está contenida en un tarro de cristal. Este tarro de cristal se va a utilizar desde este momento hasta que se vierta la resina con los componentes correspondientes en el molde.

- ii. La manipulación del líquido iónico EMITSFI se realiza bajo una corriente de nitrógeno (atmósfera inerte), debido a que es sensible a la humedad, es decir, por poseer una alta higroscopicidad. Si se trata de fabricar el sistema formado por las resinas base, este paso no se realiza.
 - iii. Las nanopartículas se pesan en una báscula de precisión con la ayuda de un vidrio de reloj, haciendo uso de mascarilla. Si no se fabrican electrolitos con nanopartículas, este paso se obvia.
- II. Se añade el líquido iónico EMITSFI al tarro de cristal donde se encuentra la resina base y se agita manualmente durante un minuto, aproximadamente. A partir de este momento no se toman más precauciones con respecto a la atmósfera inerte de nitrógeno para proteger el líquido iónico EMITSFI. Si se trata de fabricar el sistema formado por las resinas base, este paso no se realiza.
- III. La mezcla se desgasifica y se homogeneiza durante 30 minutos a una temperatura de 80 °C mediante el uso de una bomba de vacío, la base calefactable *Heldolph MR Hei-Standard* y un agitador magnético, tal y como se aprecia en la Figura 3-8. De este modo, al aumentar la temperatura se favorece la disminución de la viscosidad, y con ello, la liberación de los gases ocluidos. Estas condiciones se han optimizado en el trabajo realizado anteriormente [50]. En este montaje experimental, es necesario que el termopar esté en contacto con la silicona que calienta el tarro de cristal donde se encuentra la mezcla con la finalidad de tener bien controlada la temperatura.

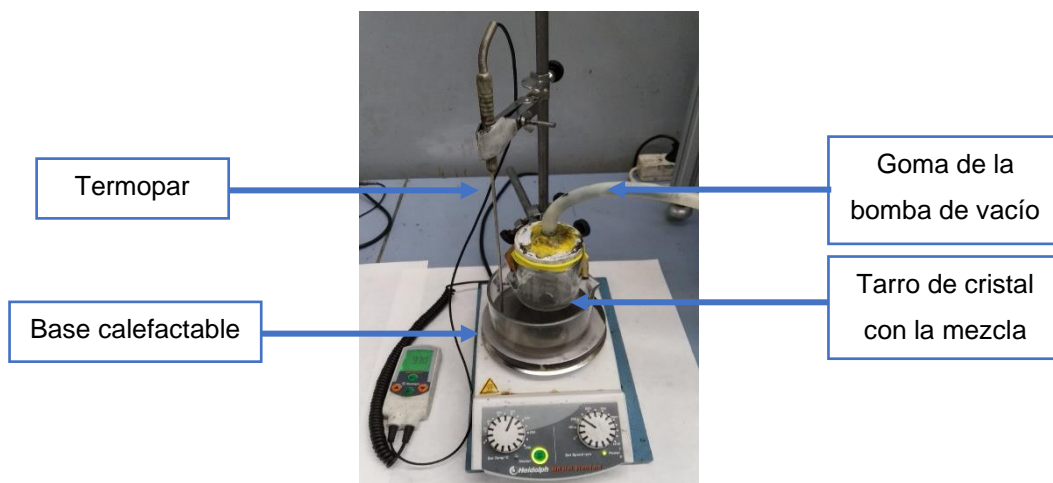


Figura 3-8: Montaje de la base calefactable Heldolph MR Hei-Standard y goma de la bomba de vacío.

- IV. Se añaden las nanopartículas y se dispersan con el sonicador *Hielscher Ultrasonic Processor UP400St* durante 45 minutos, en condiciones de 0,5 ciclos y 50 % de amplitud. Además, como se observa en la Figura 3-9, se utiliza agua para refrigerar el sistema debido a la alta temperatura producida por la acción de los ultrasonidos. En este punto, es destacable que la elevada energía de los pulsos ultrasónicos que se producen es la razón por la que este método resulta tan efectivo a la hora de romper los aglomerados. La dispersión homogénea en materiales reforzados con nanopartículas es muy importante ya que la alta energía superficial de las mismas hace que tiendan a formar aglomerados con mucha facilidad, llevando normalmente a la caída de propiedades del material. Si no se añaden nanopartículas, este paso no se realiza.

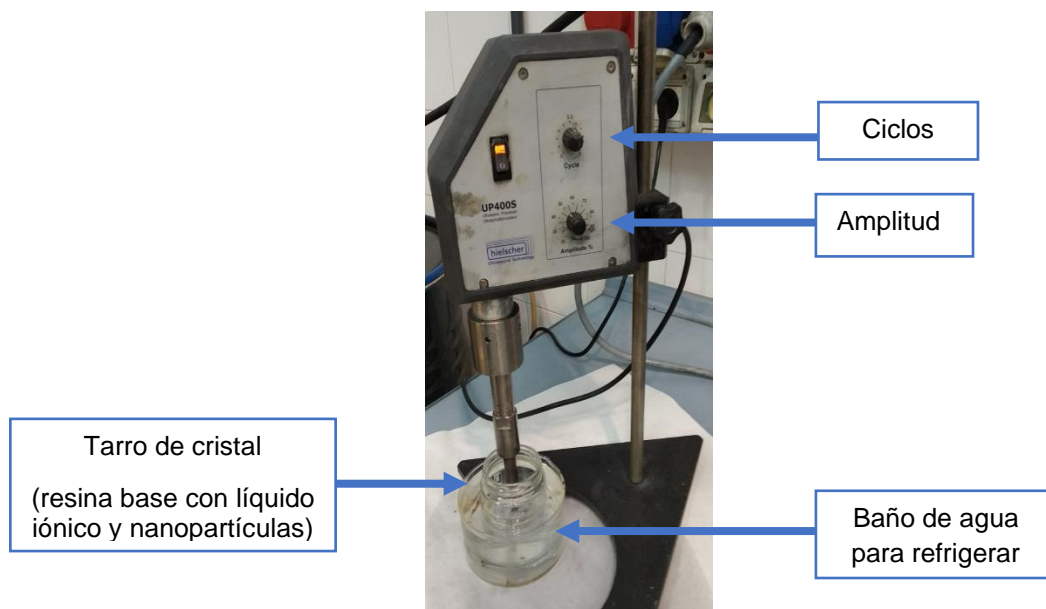


Figura 3-9: Sonicator Hielscher Ultrasonic Processor UP400St para la dispersión de nanopartículas.

- A partir de este momento, es importante que la manipulación del sistema en el que se encuentran dispersas las nanopartículas se realice con espátulas de vidrio o madera y nunca de plástico, ya que su uso puede favorecer la aglomeración de nanopartículas por el efecto electrostático asociado estos materiales.
- V. Debido a la naturaleza del proceso de sonicación se introducen gases a la mezcla y, por tanto, es necesario realizar una segunda desgasificación durante 10 min, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el punto III, pero en este caso sin el agitador magnético puesto que puede originar aglomeración de nanopartículas. Asimismo, este tiempo no se puede prolongar más, ya que podría producirse la sedimentación del refuerzo.

VI. Finalmente, se añaden los entrecruzantes XB y DDS al tarro de cristal, la mezcla se agita durante unos segundos, se vierte en el molde y se realiza su curado a 140 °C durante 8 horas. Se han utilizado dos tipos de moldeo, dependiendo de si el electrolito contiene nanopartículas o no:

i. **Molde convencional:** El molde está formado por dos placas de acero (Figura 3-10a) y se utiliza si no se añaden nanopartículas. Se siguen los pasos que se detallan a continuación:

- Inicialmente, se desbastan las placas de acero con un papel de SiC de tamaño de grano de 120 para quitar los restos de líquido desmoldeante o de resina que hayan quedado incrustados anteriormente. Además, se realiza la limpieza del molde con acetona.
- Después, se añaden dos capas de líquido desmoldeante *LOCTITE® Frekote 700NC* con una brocha, dejando secar 5 minutos aproximadamente en la estufa después de poner cada capa de líquido desmoldeante.
- Por último, se asegura el molde con pinzas como se observa en la Figura 3-10bc y se introduce en la estufa.

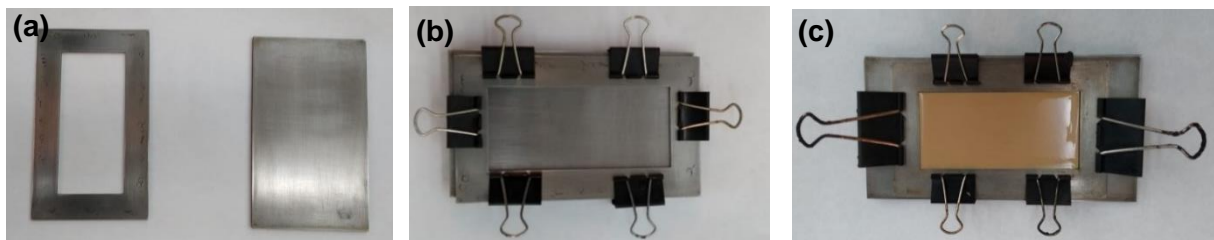


Figura 3-10: Montaje del molde utilizado para la fabricación de los electrolitos sin nanopartículas.
(a) Placas de acero desbastadas y limpiadas (b) molde sin electrolito (c) molde con electrolito.

ii. **Molde rotatorio:** El molde está formado por un recipiente y una tapa de aluminio (Figura 3-11) y se utiliza en el caso de que se introduzcan nanopartículas para evitar su sedimentación. Para la preparación del molde se procede de la siguiente manera:

- En primer lugar, el molde se prepara y se limpia como se especifica en el apartado anterior. A continuación, la mezcla se vierte en el molde asegurando el llenado completo (de lo contrario quedaría aire ocluido) y se pone la tapa atornillada.

- Finalmente, el molde se introduce en la estufa, se fija en el eje con la ayuda de tornillos y se acciona el motor para que el eje y el molde comiencen a girar (Figura 3-12).



Figura 3-11: Molde rotatorio sin una de las tapas.



Figura 3-12: Estufa con el molde rotatorio en funcionamiento.

En el molde rotatorio es interesante identificar unos parámetros que se han mantenido fijos durante todas las fabricaciones y que caracterizan el movimiento rotatorio, como son:

- Distancia desde el centro del eje al centro del interior del molde = 10 cm
- Velocidad de giro = 11 rpm = 1,15 rad/s
- Velocidad lineal = 0,115 m/s

En la Tabla 3-6 se encuentra la relación de los electrolitos fabricados con la proporción de resinas base, líquido iónico y nanopartículas para cada uno de ellos. Para simplificar la nomenclatura de las muestras, los componentes se denominan de la siguiente manera:

- La resina y el entrecruzante *Araldite*® LY 556/XB 3473 se denominará **L**, mientras que la resina y el entrecruzante PEGDGE/DDS se denominará **P**.
- El líquido iónico EMITSFI se denominará **ILE** (del inglés *Ionic Liquid EMITSFI*).
- Las nanopartículas de TiO_2 se denominarán **Ti**.
- Las nanopartículas de Al_2O_3 se denominarán **Al**.

Como se puede apreciar, se ha partido de 5 relaciones distintas de L/P indicadas con los números que siguen a L y P, cuya relación se ha limitado superiormente por la detección de conductividad iónica mediante la aparición de las curvas en los ensayos de EIS (serie de fabricación de L80P20) e inferiormente por las propiedades mecánicas mínimamente exigibles (serie de fabricación de L50P50). Además, la resina base (L y P) y el ILE mantienen una relación constante de 70:30 en todos los electrolitos, respectivamente, quedando esta variable fijada en la serie de fabricación. En el final de la nomenclatura se muestra el tipo de nanopartícula utilizada (Ti o Al) seguido del % en peso que suponen.

Tabla 3-6: Composición en % en peso de los electrolitos fabricados.

ID MUESTRA	RESINAS BASE		LIQUIDO IÓNICO	NANOPARTÍCULAS	
	L	P	ILE	Ti	Al
L80P20	80	20	-	-	-
L80P20(ILE)	56	14	30	-	-
L80P20(ILE)Ti2	54,88	13,72	29,4	2	-
L80P20(ILE)Ti4	53,76	13,44	28,8	4	-
L80P20(ILE)Al2	54,88	13,72	29,4	-	2
L80P20(ILE)Al4	53,76	13,44	28,8	-	4
L73P27	73	27	-	-	-
L73P27(ILE)	51,1	18,9	30	-	-
L73P27(ILE)Ti2	50,08	18,52	29,4	2	-
L73P27(ILE)Ti4	49,06	18,14	28,8	4	-
L73P27(ILE)Al2	50,08	18,52	29,4	-	2
L73P27(ILE)Al4	49,06	18,14	28,8	-	4
L65P35	65	35	-	-	-
L65P35(ILE)	45,5	24,5	30	-	-
L65P35(ILE)Ti2	44,59	24,01	29,4	2	-
L65P35(ILE)Ti4	43,68	23,52	28,8	4	-
L65P35(ILE)Ti6	42,77	23,03	28,2	6	-
L65P35(ILE)Ti8	41,86	22,54	27,6	8	-
L65P35(ILE)Al2	44,59	24,01	29,4	-	2
L65P35(ILE)Al4	43,68	23,52	28,8	-	4
L65P35(ILE)Al6	42,77	23,03	28,2	-	6
L58P42	58	42	-	-	-
L58P42(ILE)	40,6	29,4	30	-	-
L58P42(ILE)Ti2	39,79	28,81	29,4	2	-
L58P42(ILE)Ti4	38,98	28,22	28,8	4	-
L58P42(ILE)Ti6	38,16	27,64	28,2	6	-
L58P42(ILE)Ti8	37,35	27,05	27,6	8	-
L58P42(ILE)Al2	39,79	28,81	29,4	-	2
L58P42(ILE)Al4	38,98	28,22	28,8	-	4
L58P42(ILE)Al6	38,16	27,64	28,2	-	6
L50P50	50	50	-	-	-
L50P50(ILE)	35	35	30	-	-
L50P50(ILE)Ti2	34,3	34,3	29,4	2	-
L50P50(ILE)Ti4	33,6	33,6	28,8	4	-
L50P50(ILE)Al2	34,3	34,3	29,4	-	2
L50P50(ILE)Al4	33,6	33,6	28,8	-	4

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO DE LOS ELECTROLITOS

3.3.1. ANÁLISIS TÉRMICO DINAMOMECÁNICO (DMTA)

3.3.1.1. Fundamentos

El análisis térmico dinamomecánico (DMTA, del inglés *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*), es una técnica empleada en la evaluación de las propiedades viscoelásticas de un material, que se basa en aplicar energía mecánica mediante perturbaciones sinusoidales en la zona elástica y lineal de los ensayos tensión-deformación con el fin de determinar sus propiedades mecánicas [55].

Los electrolitos estudiados están basados en materiales poliméricos con características viscoelásticas. Por tanto, al inducir una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra variando la temperatura, en el caso de que la frecuencia de la tensión que produce la deformación es lo suficientemente alta o la temperatura es lo suficientemente baja, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente de relajarse y, por consiguiente, se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material y la deformación producida. Así, la técnica DMTA permite medir esta diferencia de fase y, además, identificar los cambios que se producen en los estados de movimiento a nivel molecular, que no son posibles de estudiar mediante otras técnicas de análisis térmico [56].

La técnica DMTA proporciona información cuantitativa acerca de los cambios en el módulo elástico durante las transiciones termodinámicas de primer orden (fusión y cristalización) y de segundo orden, como la relajación vítrea, T_g [55]. Las propiedades dinámico-mecánicas de un material viscoelástico se describen en términos del módulo complejo (E^*), tal y como se refleja en las ecuaciones 3-3 y 3-4:

$$E^* = E' \cdot \cos \delta + i \cdot E'' \cdot \sin \delta \quad (3-3)$$

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (3-4)$$

Donde:

- E' es el módulo elástico o de almacenamiento, que indica la capacidad del material para restablecer la energía suministrada mecánicamente al sistema. Es la parte real del módulo complejo, es decir, el desfase entre la fuerza y el desplazamiento es 0° .
- E'' es el módulo de pérdidas o viscoso, que indica la capacidad del material para la disipación de la energía suministrada mecánicamente al sistema. Es la parte imaginaria del módulo complejo, es decir, el desfase entre la fuerza y el desplazamiento es 90° .

- $Tan \delta$ es el factor de pérdidas o tangente del desfase, que indica la capacidad de amortiguamiento del material y su balance viscoelástico y se calcula con el cociente entre las dos propiedades anteriores, tal y como se muestra en la ecuación 3-1:

$$tg \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{(\Delta/\pi)}{\left[1 + \left(\frac{\Delta^2}{4\pi^2}\right)\right]} \cong \frac{\Delta}{\pi} \quad (3-1)$$

3.3.1.2. Preparación de las muestras

Una vez fabricados los diferentes electrolitos, se cortan tres probetas por cada muestra con dimensiones de 17,5 mm x 12 mm x 1,25 mm, para realizar los ensayos de DMTA, según la norma ASTM D5418. El corte de las probetas se ha llevado a cabo con la fresadora *IseI ICP-4030* utilizando los programas informáticos *Cut2D* y *RemoteCNC* y, posteriormente, se han desbastado con la pulidora *Struers LaboPol-5* hasta el espesor deseado, haciendo uso de una preforma y de un papel de grano de SiC de 400, puesto que el acabado superficial no es de gran relevancia para este ensayo.

3.3.1.3. Ensayos de DMTA

Los ensayos de DMTA se han realizado en el laboratorio del Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos, bajo la norma *ASTM D5418* “*Standard test method for plastics: Dynamic mechanical properties: In flexure*”. Para ello, se ha utilizado el equipo *DMA Q800 (TA)* con la mordaza de voladizo sencillo (*Single Cantilever*) que permite que el movimiento sinusoidal se aplique en uno de los extremos de la probeta, estando el otro extremo fijo.

Como se ha comentado anteriormente, se han realizado tres ensayos para cada uno de los sistemas estudiados. Es importante destacar que las ligeras desviaciones producidas por los cortes y desbastes con respecto a las dimensiones normalizadas se han hecho constar en el programa *QSeries – [Q800-1893 DMA800@Mfg-dma]*, con la finalidad de que se tuvieran en consideración para el cálculo de los parámetros anteriormente mencionados. Los ensayos se han realizado desde temperatura ambiente o desde $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en el caso de muestras con T_g cercana a temperatura ambiente) hasta $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una frecuencia de carga de 1 Hz.

El programa *TA Universal Analysis* se ha utilizado para la realización de las gráficas y el análisis de los datos extraídos con el equipo *DMA Q800 (TA)* y el programa *QSeries – [Q800-1893 DMA800@Mfg-dma]*. Por ejemplo, en vista de la gráfica obtenida para una determinada muestra en la Figura 3-13, los valores característicos se han obtenido de la siguiente manera:

- Módulo elástico (E'): Se ha medido el valor del módulo elástico a 30 °C expresada en MPa. En este caso, el E' es de 3098 MPa (curva verde).
- Temperatura de transición vítrea (T_g): Existen varias formas de hallar la T_g , pero por convenio se ha medido el valor máximo de la curva de la tangente del desfase ($\tan \delta$). En este caso, la T_g es de 157,80 °C (curva roja/negra).
- Módulo de pérdidas (E''): Se ha medido el valor máximo de la curva del módulo de pérdida expresada en MPa. En este caso, el E'' asciende a 244,1 MPa (curva azul).

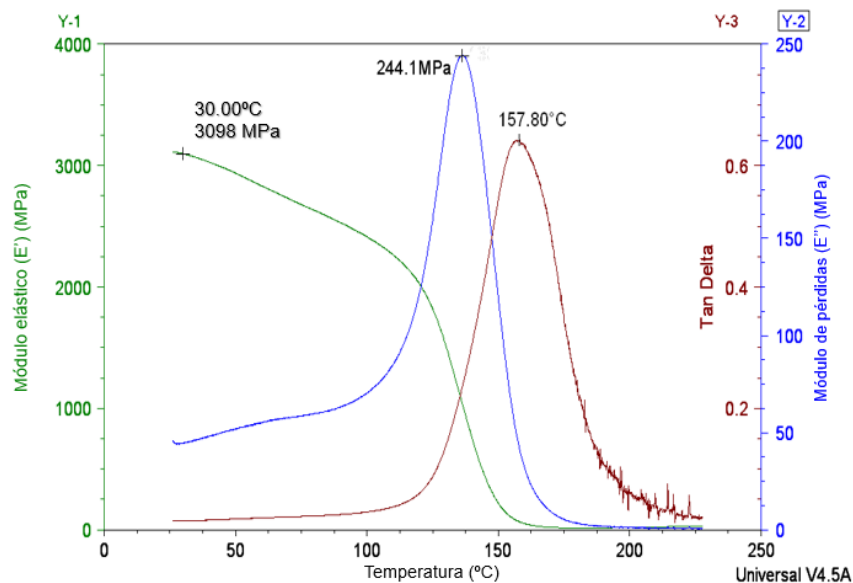


Figura 3-13: Valores de T_g , E' y E'' obtenidos por ensayo de DMTA para una probeta de Araldite LY556/XB3473.

3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)

3.3.2.1. Fundamentos

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, del inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica adecuada para la caracterización de una amplia gama de propiedades electroquímicas asociadas con materiales en los que la conducción iónica es una consideración primordial. La EIS se emplea ampliamente en el estudio de dispositivos de almacenamiento de energía.

En los ensayos de EIS se aplica un potencial de corriente alterna a una celda electroquímica y después se mide la corriente a través de dicha celda. El potencial de corriente alterna penetra en el material a ensayar de la celda electroquímica y muestra la cantidad de iones solvatados a una frecuencia específica que llega por la otra superficie [29, 54, 56]. La impedancia electroquímica se define en la ecuación 3-2 como:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot e^{i\Phi} = Z_0(\cos \Phi + i \operatorname{sen} \Phi) \quad (3-2)$$

Donde Z_0 es el módulo de Z ($Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$) y Φ es el ángulo de fase de la corriente I frente a la diferencia de potencial E . A su vez, Z' es la componente real y Z'' es la componente imaginaria de la impedancia electroquímica total. Generalmente, la parte real de la impedancia (Z') se representa contra la parte imaginaria de la impedancia (Z'') para conseguir un diagrama complejo denominado gráfica de Nyquist.

Los valores experimentales obtenidos por EIS se pueden ajustar a un circuito eléctrico equivalente, que es una combinación de elementos pasivos (resistencias, condensadores, inductores y otras formas de impedancias distribuidas). El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda electroquímica es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física [29, 54].

Habitualmente, en estos circuitos los elementos más utilizados son resistencias (R), condensadores (C) y elementos de fase constante (CPE). Un CPE es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos, dada por la ecuación 3-3.

$$Z_{CPE} = Z_0(i\omega)^{-n} \quad (3-3)$$

Donde ω es la frecuencia y n es un factor que indica el comportamiento del CPE:

- Si $n = 0$, el CPE es una resistencia con $R = Z_0$.
- Si $n = 0,5$, el CPE es una impedancia de *Warburg*
- Si $n = 1$, el CPE es un condensador con $C = Z_0^{-1}$.

No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro n tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si en valor de n es mayor a 0,8, entonces el CPE puede ser considerado como un condensador.

3.3.2.2. Preparación de las muestras

Después de la fabricación de los electrolitos, se corta una probeta por cada muestra con las mismas dimensiones de los electrodos (29 mm x 19 mm) haciendo uso de la fresadora *IseI ICP-4030* y de los programas informáticos *Cut2D* y *RemoteCNC*. Posteriormente, la probeta se desbasta por la parte superior e inferior hasta un espesor uniforme (salvaguardando la

planoparalelidad de sus caras) de 2,0 mm aproximadamente, utilizando la pulidora *Struers LaboPol-5* con un papel de SiC de grano 400 y sin utilizar lubricante para ello (tratando de evitar posibles interacciones con la humedad). Finalmente, antes de proceder a su caracterización, la muestra se introduce en una estufa a 80 °C durante 4 horas con la finalidad de realizar su secado.

3.3.2.3. Ensayos de EIS

La conductividad iónica se ha medido por EIS realizada mediante el potenciostato *AUTOLAB PGSTAT302N* utilizando el software *Nova 2.1*. El software *Nova 2.1* se ha utilizado para obtener los valores de impedancia imaginaria y real, además de la fase, la frecuencia y el módulo de la impedancia. Los espectros de impedancia se han registrado desde 1 MHz (alta frecuencia) a 0,1 Hz (baja frecuencia), con una amplitud de corriente alterna sinusoidal de 30 mV y con 10 valores de frecuencia por década.

La celda electroquímica se configura en forma de sándwich: electrodo / material / electrodo. Los electrodos que se utilizan pueden ser de cobre o acero inoxidable y tienen las mismas dimensiones de la probeta a ensayar (29 mm x 19 mm). Con la finalidad de garantizar el contacto total de la probeta con los electrodos, se han fabricado dos celdas de PLA y resina resistente a alta temperatura mediante fabricación aditiva, que contienen los electrodos y la probeta. Estos sistemas contienen uniones mecánicas atornilladas que son capaces de ejercer presión sobre los electrodos y el material para favorecer el contacto electrodo/electrolito, como se muestra en la Figura 3-14.

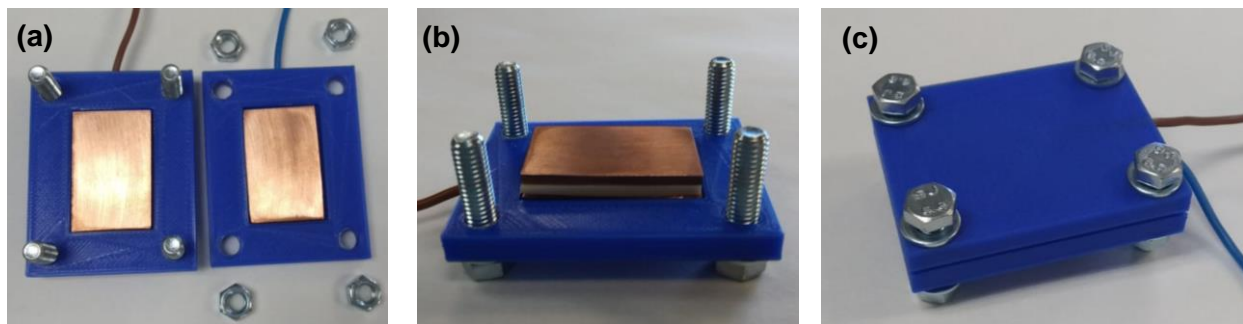


Figura 3-14: Montaje experimental de la celda electroquímica de PLA para la realización de EIS.
(a) electrodos de la celda, (b) electrodos de con la probeta a ensayar, (c) montaje final.

En la Figura 3-15 se muestra la forma de las gráficas de Nyquist de las probetas susceptibles de poseer conductividad iónica y, también, se indica el circuito equivalente que se ajusta a los valores experimentales de EIS ($R_1 (CPE_2 R_2) (CPE_3 R_3)$), donde cada parte del circuito simula determinadas zonas del diagrama de Nyquist, señalado en la figura con distintos colores.

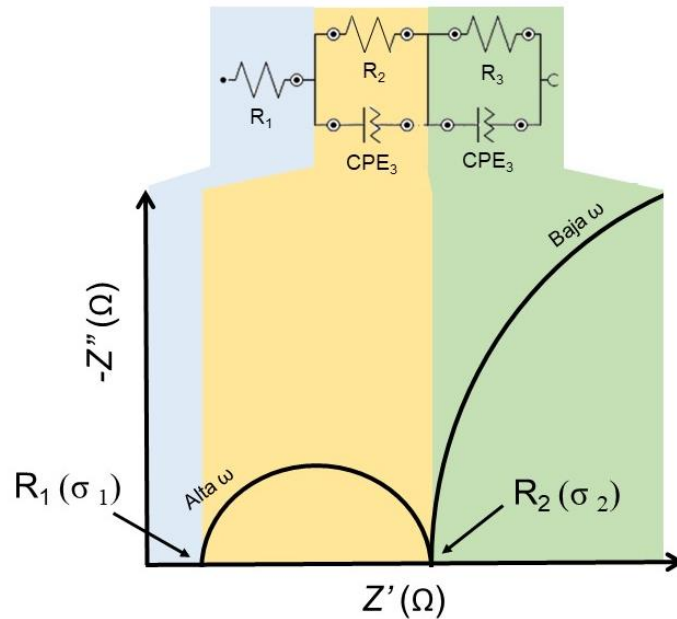


Figura 3-15: Diagrama de Nyquist característico de un electrolito sólido y su circuito equivalente.

Así, en estos electrolitos es característico que a altas frecuencias (valores próximos al origen) se observe un arco o una semicircunferencia asociada con el proceso de conducción iónica y que a baja frecuencia se aprecie el inicio de otra semicircunferencia o recta asociada con procesos resistivos/capacitivos [57].

La conductividad iónica (σ) de un electrolito polimérico se calcula utilizando la ecuación 3-4:

$$\sigma = \frac{t}{R \cdot A} \quad (3-4)$$

Donde σ es la conductividad iónica (S/cm), R es la resistencia óhmica (Ω) tomada en la intersección de la curva con el eje real (parte real de la impedancia), t es el espesor de la probeta (cm) y A es la sección transversal de la probeta (cm^2) [58, 59]

La sección transversal de todas las muestras es de 1,9 cm x 2,9 cm ($A = 5,51 \text{ cm}^2$) y el espesor es de $t = 0,20$ cm, aproximadamente. Sin embargo, el valor de R depende de los diferentes modelos de transporte iónico y del ajuste adecuado al circuito equivalente para poder obtener R_1 (alta frecuencia) y R_2 (baja frecuencia) con un margen de error mínimo, con el que se calcula σ_1 y σ_2 (Figura 3-15). En nuestro caso particular, siempre se puede calcular σ_2 , pero sólo en algún electrolito se puede obtener σ_1 , porque con este último criterio existe un límite de detección de la conductividad iónica en torno a 10^{-6} S/cm [42].

Con la finalidad de calcular los valores de R , se ha utilizado el simulador de circuitos eléctricos equivalentes incorporado en el software *Nova 2.1*, donde es necesario introducir ciertos valores semilla para que puedan proseguir las iteraciones de manera que el ajuste y los valores de EIS converjan.

Los diagramas de Nyquist se especifican en los apartados de “*caracterización electroquímica*”, mientras que los valores de cada uno de los elementos pasivos y del coeficiente de contingencia de los circuitos equivalentes de los electrolitos se indican en el *Apéndice I*.

3.3.2.4. Ensayos EIS a diferentes temperaturas

Estos ensayos se han realizado con el electrolito que garantiza los valores más altos de conductividad iónica (L65P35(ILE)Al₂). Así, se procede de forma similar a la mencionada, con la única peculiaridad de efectuar las medidas de EIS a 20, 30, 40, 50 y 60 °C con la ayuda de tubos de agua que rodean la celda electroquímica a estas temperaturas y de un termopar que tiene contacto directo con el electrolito. Una vez que el termopar marca la temperatura de ensayo, se deja estabilizar durante 30 minutos antes de realizar la medición por EIS.

3.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FEG-SEM)

3.3.3.1. Fundamentos y equipos

La caracterización de los electrolitos mediante la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM, del inglés *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*) permite obtener información superficial de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas y texturas de sus constituyentes. El equipo utilizado para el FEG-SEM es el *Nova NanoSEM 230* disponible en la Unidad de Microscopía Electrónica del Centro de Apoyo Tecnológico, y se ha trabajado a un potencial de 5 kV y a una distancia de trabajo de 5 mm.

3.3.3.2. Preparación de las muestras

Las muestras se han preparado mediante su fractura criogénica. Para ello, en primer lugar, se corta una parte de la muestra con dimensiones de 1 cm x 2 cm haciendo uso de una sierra manual; después, se realiza una pregrieta con una fresa en forma de cono con ángulo de 45° con la finalidad de que, al forzar la fractura, la grieta se propague por este lugar; a continuación, la muestra se introduce en nitrógeno líquido durante 5 minutos y enseguida se fuerza la fractura criogénica; posteriormente, se limpia la superficie de rotura con aire a presión y la muestra se recubre de oro (5 nm) haciendo uso del recubridor de bajo vacío *Leica EM ACE200* que ajusta automáticamente las condiciones de *sputtering* hasta alcanzar el espesor deseado; por último, se pinta con pintura de grafito o pintura de plata desde el portamuestras hasta la superficie de fractura criogénica de la muestra.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. EFECTO DEL MOLDE ROTARIO EN ELECTROLITOS CON NANOPARTÍCULAS

En el caso de utilizar el molde convencional para el curado de los electrolitos con nanopartículas, se produce una separación de las resinas base y una sedimentación de las nanopartículas en la parte inferior del molde, independientemente de que éstas sean Al_2O_3 o TiO_2 y cantidad de la que se ha utilizado en este trabajo. Este hecho se debe a que se produce un desplazamiento de las nanopartículas hacia la parte inferior del molde por acción de la gravedad, debido a la baja viscosidad de la mezcla o a la poca estabilidad de las nanopartículas en el sistema antes de que se alcance la gelificación.

Para disminuir la sedimentación de las nanopartículas se utiliza el molde rotatorio. En la Figura 4-1 y en la Figura 4-2 se muestra a modo de ejemplo la sección transversal del electrolito L50P50(ILE)Ti2 curado en sendos moldes.

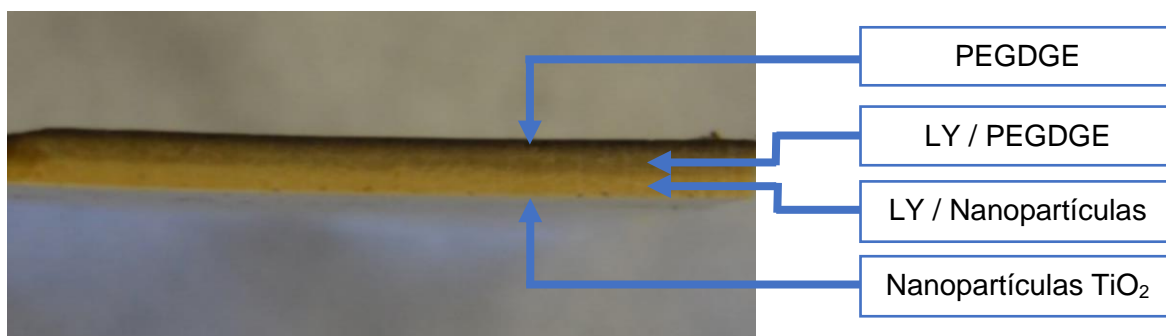


Figura 4-1: Sección transversal del electrolito L50P50(ILE)Ti2 curado en el molde convencional (con sedimentación).

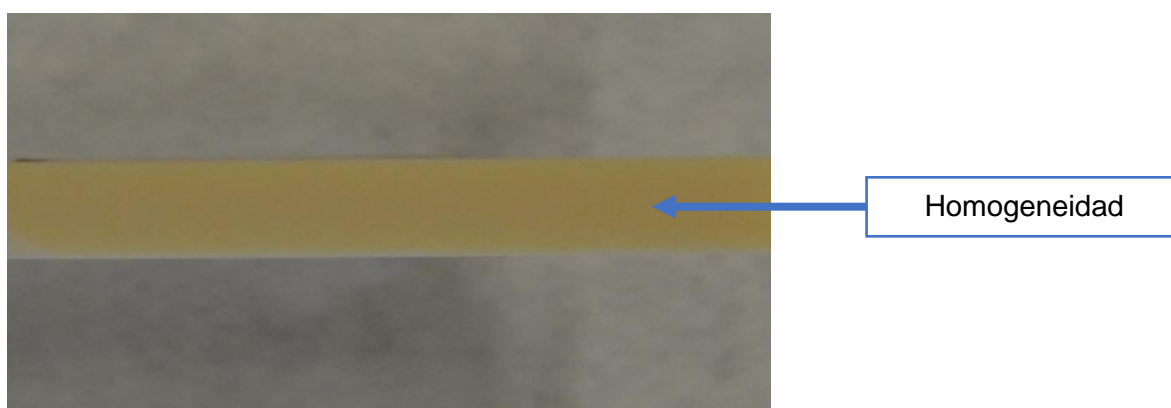


Figura 4-2: Sección transversal del electrolito L50P50(ILE)Ti2 curado en el molde rotatorio (sin sedimentación).

En la Figura 4-1 se observa el gradiente de composición del electrolito donde claramente se pueden apreciar las nanopartículas de TiO_2 sedimentadas en la parte inferior del electrolito. Esta disposición se podría apreciar en todos y cada uno de los electrolitos que llevan nanopartículas si se utiliza el molde convencional.

Esta sedimentación se puede explicar teniendo en cuenta que la mezcla tiene una viscosidad y densidad muy baja debido a la misma naturaleza de algunos de sus componentes, como son el ILE y la resina PEGDGE. Así, a pesar de tener el refuerzo homogéneamente distribuido después del proceso de sonicación, el efecto sinérgico de la baja viscosidad y el tiempo de gel prolongado, provocan que la mezcla se desestabilice por el efecto de la gravedad, originando la sedimentación de las nanopartículas y la separación de las fases observadas en la Figura 4-1. Este suceso tiene una influencia muy negativa en las propiedades del electrolito, ya que se encuentra en estado totalmente elastomérico y con una conductividad iónica nula.

Sin embargo, el empleo del molde rotatorio, cuya velocidad de rotación asciende a 11 rpm, garantiza que para ciertas concentraciones de nanopartículas no se produzca esta sedimentación, como se puede apreciar en la Figura 4-2. De esta forma, la rotación concéntrica contrarresta el efecto de la sedimentación de las partículas por gravedad, al menos hasta la gelificación del electrolito.

Para minimizar la sedimentación de las nanopartículas y asegurar homogeneidad en la composición de los electrolitos es posible modificar los parámetros experimentales de los materiales, como una reducción del tamaño de partícula, un aumento de la viscosidad de la mezcla o una disminución del tiempo de gelificación. Pero, para estos electrolitos donde se utilizan mezclas poco viscosas y tamaños de partículas lo más reducidos disponibles comercialmente, el único modo de evitar la sedimentación es modificar el proceso de moldeo, por las fuerzas de rotación.

No obstante, el molde con una velocidad de rotación de 11 rpm no soluciona totalmente la problemática de la sedimentación para todas las concentraciones de nanopartículas. En el caso de utilizar TiO_2 (< 25 nm) se observa sedimentación macroscópicamente a partir del 10 % en peso. Con la Al_2O_3 (< 13 nm) no se ha podido observar límite a partir del cual se produce la sedimentación con este molde, ya que a partir del 8 % en peso se forma una mezcla excesivamente viscosa que hace muy compleja su manipulación.

4.2. ANÁLISIS TÉRMICO DINAMOMECÁNICO

En la Tabla 4-1 se presentan los valores medios con sus respectivas desviaciones estándar obtenidos por DMTA (T_g , E' y E'') de las diferentes muestras, que se discutirán detalladamente en los apartados posteriores. Así, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, se pretende comparar las resinas base (LP), los electrolitos base (LP(ILE)) y los electrolitos con las diferentes nanopartículas (LP(ILE)Ti y LP(ILE)Al). Especialmente, se realiza un análisis exhaustivo del efecto de las nanopartículas en los electrolitos.

Tabla 4-1: Valores de T_g , E' , E'' para las muestras fabricadas correctamente.

ID MUESTRA	T_g (°C)	E' (MPa) (T = 30 °C)	E'' (MPa)
L80P20	130,6 ± 1,9	2867,3 ± 31,7	249,4 ± 10,1
L80P20(ILE)	120,1 ± 0,9	1761,7 ± 28,6	107,1 ± 2,7
L80P20(ILE)Ti2	111,3 ± 0,3	1983,5 ± 8,5	131,8 ± 1,3
L80P20(ILE)Ti4	110,5 ± 0,4	1988,5 ± 0,5	135,3 ± 5,5
L80P20(ILE)Al2	90,8 ± 0,1	1695,0 ± 55,0	127,1 ± 9,9
L80P20(ILE)Al4	87,7 ± 0,1	1634,5 ± 13,5	134,1 ± 1,4
L73P27	116,4 ± 1,0	2733,3 ± 92,2	239,4 ± 20,7
L73P27(ILE)	87,9 ± 0,6	1359,3 ± 141,5	99,6 ± 8,8
L73P27(ILE)Ti2	77,0 ± 0,4	1157,5 ± 47,5	111,5 ± 4,7
L73P27(ILE)Ti4	64,8 ± 1,1	786,2 ± 27,9	-
L73P27(ILE)Al2	92,5 ± 0,8	1263,0 ± 52,3	101,0 ± 3,1
L73P27(ILE)Al4	91,8 ± 0,8	1667,0 ± 75,8	132,5 ± 5,2
L65P35	102,2 ± 1,1	2536,0 ± 176,0	276,3 ± 17,5
L65P35(ILE)	65,4 ± 0,2	841,0 ± 20,8	-
L65P35(ILE)Ti2	70,0 ± 1,8	1154,0 ± 96,7	-
L65P35(ILE)Ti4	66,5 ± 1,1	797,5 ± 181,5	-
L65P35(ILE)Ti6	61,5 ± 1,0	944,0 ± 76,9	-
L65P35(ILE)Ti8	60,4 ± 1,2	597,5 ± 38,3	-
L65P35(ILE)Al2	83,3 ± 1,4	1212,7 ± 164,1	93,2 ± 1,0
L65P35(ILE)Al4	70,6 ± 1,0	902,3 ± 32,4	-
L65P35(ILE)Al6	70,1 ± 0,1	857,3 ± 45,7	-

ID MUESTRA	T_g (°C)	E' (MPa) (T = 30 °C)	E'' (MPa)
L58P42	86,9 ± 0,3	2216,5 ± 48,5	206,2 ± 6,3
L58P42(ILE)	50,2 ± 0,1	380,9 ± 6,4	-
L58P42(ILE)Ti2	40,5 ± 1,3	165,7 ± 12,0	-
L58P42(ILE)Ti4	52,0 ± 1,4	405,6 ± 20,8	-
L58P42(ILE)Ti6	49,6 ± 2,5	330,1 ± 29,3	-
L58P42(ILE)Ti8	51,3 ± 0,1	288,4 ± 7,8	-
L58P42(ILE)AI2	53,9 ± 1,1	476,4 ± 21,4	-
L58P42(ILE)AI4	56,0 ± 1,1	599,7 ± 8,4	-
L58P42(ILE)AI6	53,5 ± 2,9	354,9 ± 0,5	-
L50P50	72,7 ± 0,3	2156,5 ± 110,5	251,0 ± 20,0
L50P50(ILE)	23,0 ± 0,0	96,8 ± 18,7	-
L50P50(ILE)Ti2	40,9 ± 0,2	175,1 ± 14,7	-
L50P50(ILE)Ti2*	47,0 ± 3,0	450 ± 4,0	169 ± 7,0
L50P50(ILE)Ti4	30,9 ± 4,1	94,7 ± 11,7	-
L50P50(ILE)AI2**	40,0 ± 0	329,2 ± 0	-
L50P50(ILE)AI4**	41,2 ± 0	142,2 ± 0	-

* Valores obtenidos por DMTA desde una temperatura inicial ambiente y desde -50 °C (en el resto de las muestras obtenidos desde temperatura ambiente)

** Únicamente se ha podido realizar un ensayo de DMTA, por lo que no se presentan desviaciones estándar.

En los apartados sucesivos se realizará la comparativa de la T_g y el E' de los sistemas mencionados, ya que la E'' no se ha podido obtener en muchos de los casos debido a que el valor máximo de la curva de este módulo se encuentra a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente.

Es destacable que estos electrolitos pueden contener hasta dos resinas base, un líquido iónico y nanopartículas, por lo que estos compuestos y su composición tienen efectos combinados sobre las propiedades termomecánicas, en ocasiones, difíciles de evaluar. Concretamente, los pequeños cambios en la composición intervienen de manera determinante en la viscosidad y en las cargas electrostáticas de la muestra, que a su vez determinan el grado de dispersión de las nanopartículas y su estabilidad en la mezcla.

4.2.1. RESINAS BASE Y ELECTROLITOS BASE

Antes de comenzar a apreciar el efecto de las nanopartículas en los electrolitos, es importante analizar el impacto de la composición de las resinas base en sus propiedades térmicas y dinamomecánicas. En la Figura 4-3 se observa la variación de la T_g y el E' según se utilizan distintas composiciones de las resinas base L y P.

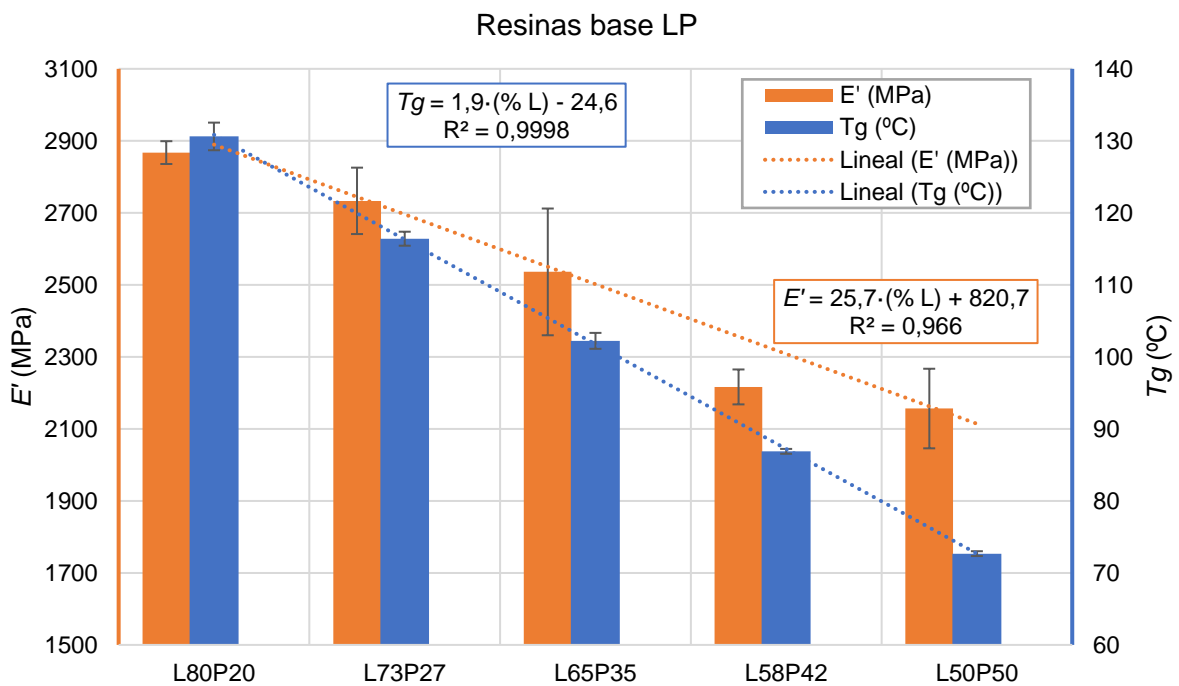


Figura 4-3: Comparativa entre las resinas base.

Como cabría esperar, cuando la resina base contiene mayor composición de L, mayor es el E' y la T_g . Así, a medida que disminuye la cantidad de la resina L y aumenta el porcentaje de la resina P se observa una disminución gradual de estas propiedades desde la L80P20 con un E' de 2850 MPa y una T_g de 130 °C hasta la L50P50 con un E' de 2150 MPa y una T_g de 73 °C, aproximadamente. Este descenso en las propiedades mecánicas se puede explicar dado que la resina P se encuentra en estado elastomérico ($T_g = -25$ °C) a temperatura ambiente por la presencia de unidades de etilenglicol (EO) en su estructura (Figura 3-4).

Sin embargo, como se comentará más detalladamente en la discusión de las propiedades electroquímicas, la presencia de P se justifica porque favorece la conductividad iónica. Así, se observa un comportamiento contrapuesto de las resinas P y L frente a la conductividad iónica al observado en las propiedades dinamomecánicas, por lo que será necesario optimizar esta relación.

Adicionalmente, los valores experimentales de la T_g y el E' se pueden ajustar a una regresión lineal en función del contenido de L (o de P) tal y como se puede apreciar en las ecuaciones 4-1 y 4-2.

$$T_g = 1,9 \cdot (\% L) - 24,6 \quad (R^2 = 0,9998) \quad (4-1)$$

$$E' = 25,7 \cdot (\% L) + 820,7 \quad (R^2 = 0,966) \quad (4-2)$$

De este modo, en la T_g se muestra una correlación de los datos prácticamente perfecta, donde además se podrían extrapolar valores de T_g para otras composiciones, ya que los valores experimentales de las resinas puras de L y P coinciden con el calculado con esta correlación. Por el contrario, si bien es cierto que el E' indica una correlación de los datos bastante buena, sus valores medios tienen una gran desviación estándar que pueden desvirtuar la exactitud de los valores extrapolados.

Una vez discutidas las propiedades de las diferentes resinas base, se procede a introducir el líquido iónico EMITSFI (ILE). En este caso, estos sistemas ya son susceptibles de funcionar como SPE y, en adelante, se denominarán “electrolitos base”. En la Figura 4-4 se observa la variación de la T_g y el E' de los electrolitos base, según se utilizan distintas composiciones de las resinas base L y P manteniendo constante la relación con el ILE en un 70:30.

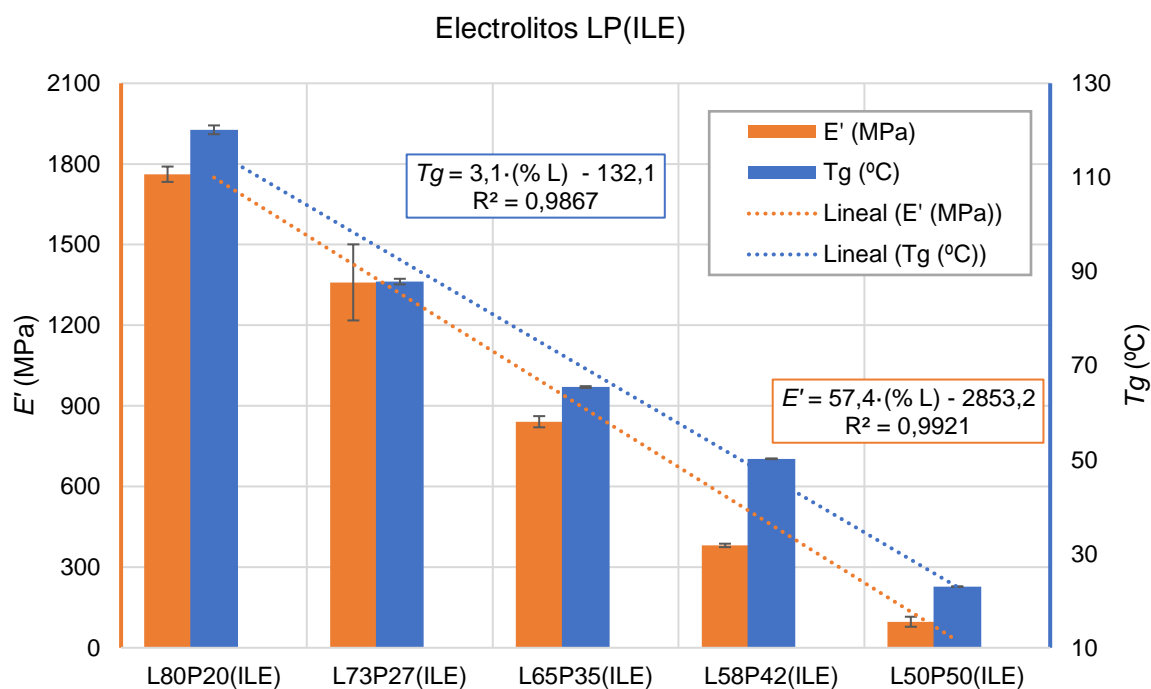


Figura 4-4: Comparativa entre electrolitos base.

La adición del ILE desciende significativamente la T_g y el E' con respecto a la resina base, por lo que éste se comporta como un plastificante [60-62]. Además, el descenso de las propiedades mencionadas es más acusado cuanto mayor es el contenido de P en la muestra. Por ejemplo, al introducir ILE a L80P20 se produce un descenso de 10 °C de la T_g y de 1100 MPa en el E' , aproximadamente; y, al añadir ILE a L58P42 la T_g desciende 35 °C y el E' se reduce en 1850 MPa, aproximadamente. Este descenso más drástico se debe al efecto sinérgico del ILE y de la resina P, ya que estos dos compuestos tienden a interactuar entre ellos en mayor medida que el ILE y la resina L: en el primer caso se observa una miscibilidad total de los componentes, mientras que en el segundo caso se observa una clara separación de ambas fases, tal y como se observó en el trabajo anterior [62].

Asimismo, los valores experimentales de la T_g y el E' se pueden ajustar a una regresión lineal en función del contenido de L (o de P) como se puede comprobar en las ecuaciones 4-3 y 4-4, si bien es cierto que estos valores tienen una mayor desviación estándar de los valores medios que el indicado en el caso de las resinas base en la Figura 4-3.

$$T_g = 3,1 \cdot (\% L) - 132,1 \quad (R^2 = 0,987) \quad (4-3)$$

$$E' = 57,4 \cdot (\% L) - 2853,2 \quad (R^2 = 0,992) \quad (4-4)$$

De esta forma, en la T_g se muestra una correlación de los datos lo suficientemente adecuada para indicar una tendencia homogénea, donde además se podrían extrapolar valores de T_g para otras composiciones que podrían realizarse en investigaciones posteriores. Como ocurría en el caso anterior de las resinas base, el E' indica una correlación de los datos bastante buena que indica una tendencia estable, pero los valores medios de E' tienen una desviación estándar considerable que puede desvirtuar la exactitud de los valores interpolados o extrapolados.

En esta línea, es importante destacar que existe una gran cantidad estudios sobre la influencia de los diferentes líquidos iónicos en diferentes resinas epoxi donde realizan un análisis exhaustivo de la influencia del tamaño, reactividad y electronegatividad de los iones del líquido iónico en el curado y en las propiedades termoquímicas [60-62]. Así, cabe mencionar que en estos artículos se observan comportamientos plastificantes del líquido iónico en resinas epoxi, similares al discutido en este apartado.

En los apartados sucesivos se discutirá la influencia de las nanopartículas en los diferentes electrolitos en función de la composición del electrolito base empleado, desde L80P20(ILE) hasta L50P50(ILE).

4.2.2. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L80P20(ILE)

En la Figura 4-5 se observa la variación de la T_g y el E' al añadir un 2 y 4 % de nanopartículas de TiO_2 (Ti) y Al_2O_3 (Al) al electrolito base L80P20(ILE).

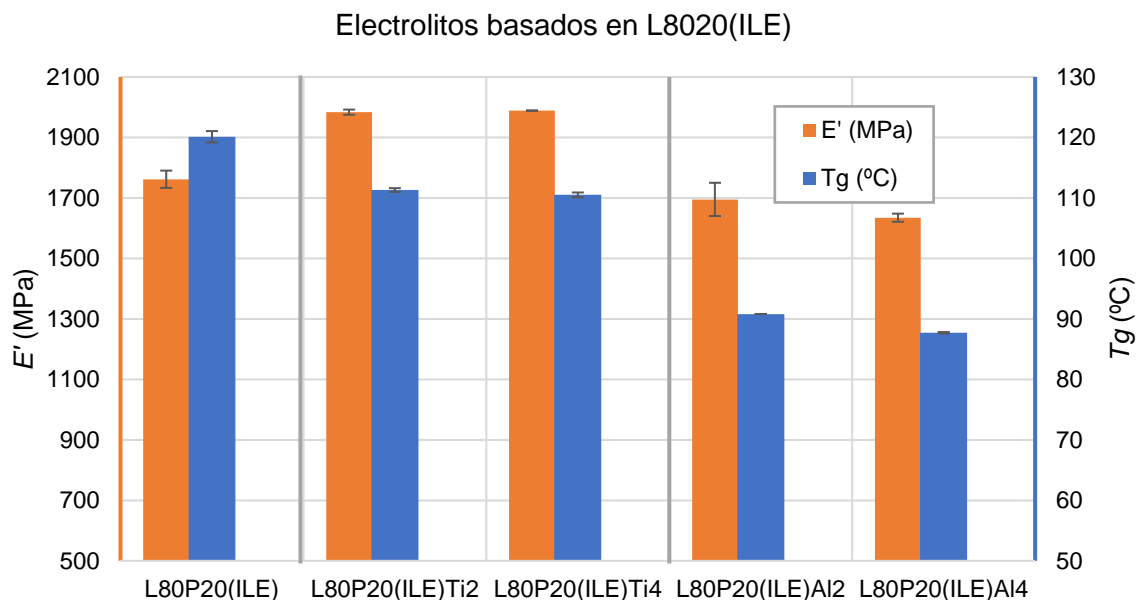


Figura 4-5: Efecto de las nanopartículas de TiO_2 y Al_2O_3 en los electrolitos basados en L80P20(ILE).

En este caso se observa que la introducción de cualquier tipo de nanopartículas reduce la T_g : si se incorpora un 2 % y un 4 % de TiO_2 , la T_g se reduce en 10 °C aproximadamente, mientras que en el caso de introducir un 2 % o un 4 % de Al_2O_3 se observa un mayor impacto, obteniendo una reducción de 30 °C en la T_g , aproximadamente. En contraposición, con respecto al E' encontramos dos efectos antagónicos con el empleo de estas nanopartículas: la introducción de TiO_2 provoca un ligero aumento de E' de 210 MPa, en cambio, la adición de Al_2O_3 no muestra cambios significativos.

La disminución de la T_g refleja una disminución en el entrecruzamiento de las resinas con la adición de nanopartículas cerámicas. Esto se puede deber a que la viscosidad de la muestra sea lo suficientemente alta para que no sea posible obtener una dispersión homogénea de las nanopartículas en las condiciones de sonicación descritas, formando zonas con aglomeración preferente y dando lugar a una peor interacción de las nanopartículas con las cadenas poliméricas.

Este efecto es más marcado en presencia de las nanopartículas de Al_2O_3 (< 13 nm) que con nanopartículas de TiO_2 (< 25 nm), ya que debido al menor tamaño de partícula en Al_2O_3 y a su mayor energía superficial, tienen mayor tendencia a formar aglomerados.

En definitiva, la introducción de las nanopartículas en L80P20(ILE) disminuye la T_g y el E' (salvo el E' con TiO_2) y, también, como se especificará en el apartado correspondiente, no se aprecian valores significativos de conductividad iónica (incluso llegando a deteriorarla). En vista de esta evidencia, se marca el 80 % de L como límite superior (o el 20 % de P como el límite inferior) en la resina base para la optimización de este tipo de electrolitos.

4.2.3. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L73P27(ILE)

En la Figura 4-6 se aprecia la tendencia de la T_g y el E' al incorporar un 2 y 4 % de TiO_2 y Al_2O_3 en el electrolito L73P27(ILE).

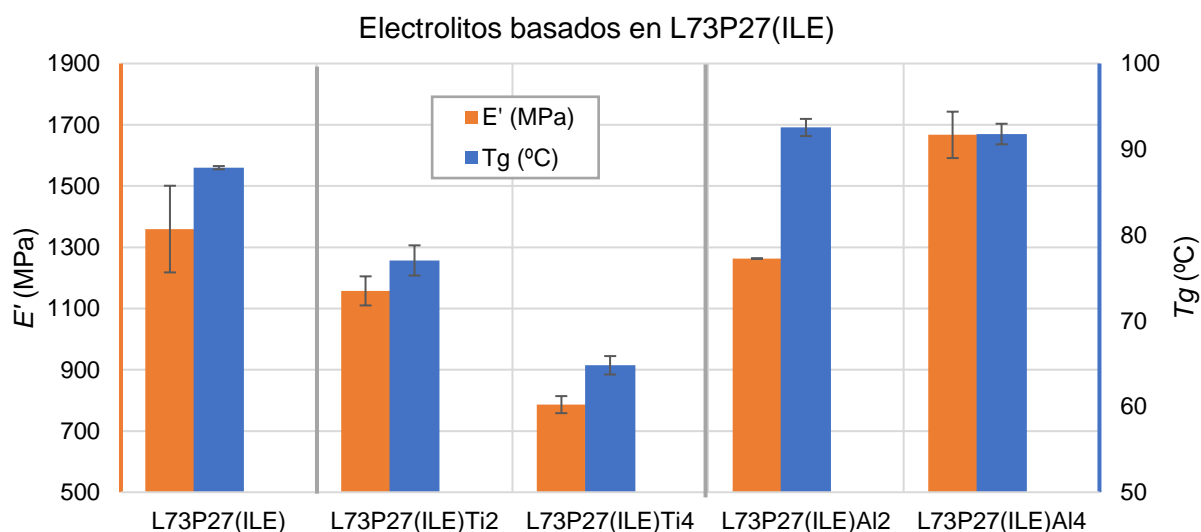


Figura 4-6: Efecto de las nanopartículas de TiO_2 y Al_2O_3 en los electrolitos basados en L73P27(ILE).

La incorporación de nanopartículas al electrolito L73P27(ILE) tiene una influencia muy distinta en las propiedades dinamomecánicas. El empleo de TiO_2 reduce los valores de E' y T_g : con un 2 % en peso de TiO_2 disminuye $10^\circ C$ la T_g y 200 MPa el E' , mientras que con un 4 % de TiO_2 la T_g desciende $22^\circ C$ y el E' disminuye 600 MPa. Por el contrario, la introducción de Al_2O_3 da lugar a un ligero aumento de la T_g a las dos concentraciones (2 y 4 %), mientras que el E' aumenta en 300 MPa para un contenido del 4 % en peso.

Esta tendencia es contradictoria con respecto a la indicada en el apartado anterior con los electrolitos basados en L80P20(ILE). Este cambio de tendencia puede ser debido principalmente a la menor viscosidad de la mezcla al contener mayor cantidad de P, que es uno de los parámetros que más afectan a la dispersión de las nanopartículas.

Con el 4 % en peso de TiO_2 se sospecha una peor distribución de las nanopartículas que puede conllevar a su aglomeración, y con ello, un descenso en la T_g y en el E' . Por ello, no se considera interesante seguir fabricando electrolitos basados en L73P27(ILE) con mayor contenido en nanopartículas.

4.2.4. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L65P35(ILE)

A diferencia de los apartados anteriores, se discutirá el efecto de Al_2O_3 y TiO_2 por separado puesto que se han fabricado electrolitos con más composiciones de nanopartículas. En la Figura 4-7 se puede comprobar el efecto en las propiedades termomecánicas en el caso de incorporar un 2, 4, 6 y 8 % de TiO_2 al electrolito L65P35(ILE).

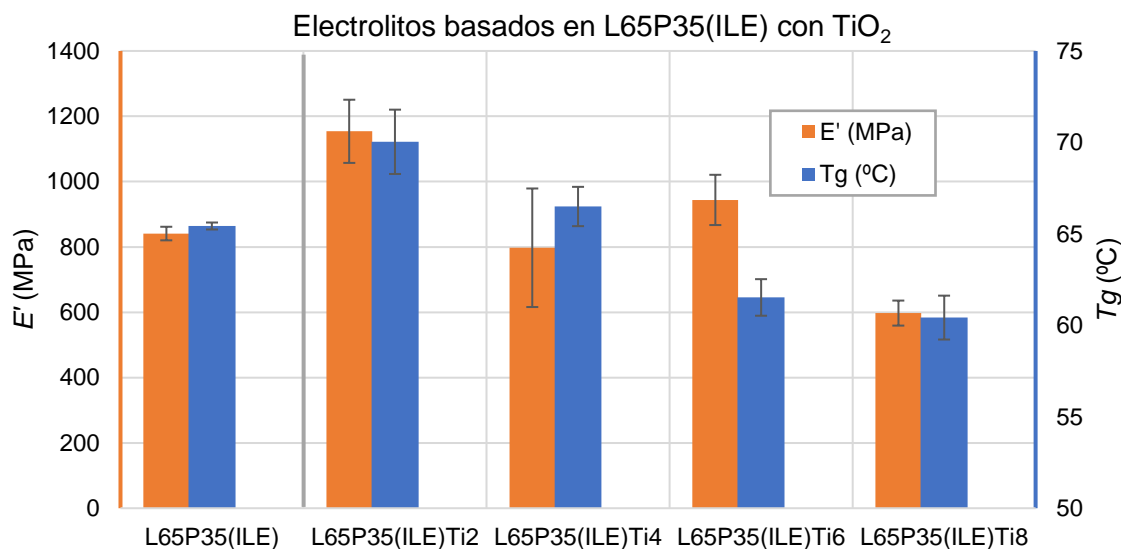


Figura 4-7: Efecto de las nanopartículas de TiO_2 en los electrolitos basados en L65P35(ILE).

La introducción de TiO_2 conlleva distintos efectos en la T_g y en el E' en comparación con el electrolito base: si se introduce un 2 % en peso de TiO_2 se observa un aumento de 5 °C de la T_g y de 310 MPa en el E' , aproximadamente; con un 4 % se observan propiedades similares al electrolito base; mientras que a partir del 6 % se observa una tendencia ligeramente negativa en estas propiedades.

Así, el electrolito L65P35(ILE)Ti2 tiene una $T_g = 65,4 \pm 0,2$ °C y un $E' = 1140,0 \pm 96,7$ MPa, propiedades que consiguen un aumento del 7 % y 35 % en la T_g y en el E' , respectivamente, en comparación con el electrolito sin nanopartículas. En este caso, el aumento de estas propiedades es probable que se deba a que las nanopartículas de TiO_2 limiten el movimiento de las cadenas poliméricas mediante su pinzamiento o mediante el efecto de la mayor reticulación [63, 64, 65].

El efecto observado con un 6 y 8 % de TiO_2 se puede explicar con la mayor tendencia a la aglomeración de las nanopartículas cuanto mayor concentración exista, obteniendo cada vez aglomerados más grandes que tienden a crear heterogeneidades en el material disminuyendo su comportamiento termomecánico. Además, al fabricar un electrolito con un 10 % de TiO_2 se ha podido comprobar visualmente como existía sedimentación a pesar de utilizar el moldeo rotatorio, por lo que no se ha llegado a caracterizar este electrolito.

Una vez discutida la influencia del TiO_2 en el electrolito L65P35(ILE), se procede a observar cuál es el efecto en la T_g y en el E' cuando se adiciona un 2, 4 y 6 % de Al_2O_3 en este electrolito (Figura 4-8).

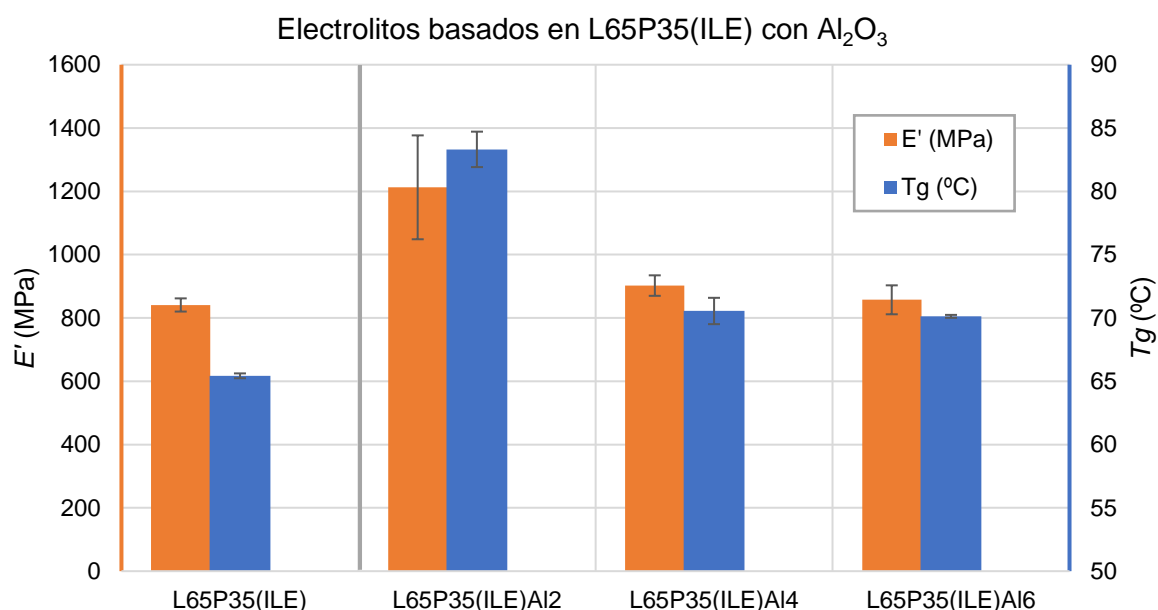


Figura 4-8: Efecto de las nanopartículas de Al_2O_3 en los electrolitos basados en L65P35(ILE).

La incorporación de Al_2O_3 en el electrolito L65P35(ILE) tiene una tendencia similar a la indicada en el caso de emplear TiO_2 : el empleo de un 2 % de Al_2O_3 incrementa en 18 °C la T_g y 370 MPa el E' , mientras que con un 4 y 6 % la T_g aumenta ligeramente y el E' se mantiene similar en sendos casos, teniendo en cuenta que estos últimos valores poseen una desviación estándar alta.

El electrolito L65P35(ILE)Al2 tiene una $T_g = 83,3 \pm 1,4$ °C y un $E' = 1212,7 \pm 164,1$ MPa, propiedades que consiguen un aumento del 28 % de la T_g y del 45 % en el E' con respecto al electrolito sin nanopartículas, por lo que es uno de los resultados más relevantes de este trabajo. Este aumento de las propiedades puede explicarse con el mismo razonamiento que en el electrolito L65P35(ILE)Ti2.

Así, realizando la comparativa entre los electrolitos basados en TiO_2 y Al_2O_3 , los valores de las propiedades de los electrolitos con Al_2O_3 son significativamente superiores a los alcanzados con los que contienen TiO_2 . De hecho, en los electrolitos con Al_2O_3 no se aprecia una degradación de las propiedades con respecto al electrolito base, que sí ocurre con los que contienen TiO_2 . Con la finalidad de explicar estas diferencias en base a la dispersión de las nanopartículas, se acude al análisis de la fractura criogénica de las probetas L65P35(ILE)Ti2 y L65P35(ILE)Al2, tal y como se muestra en la Figura 4-9.

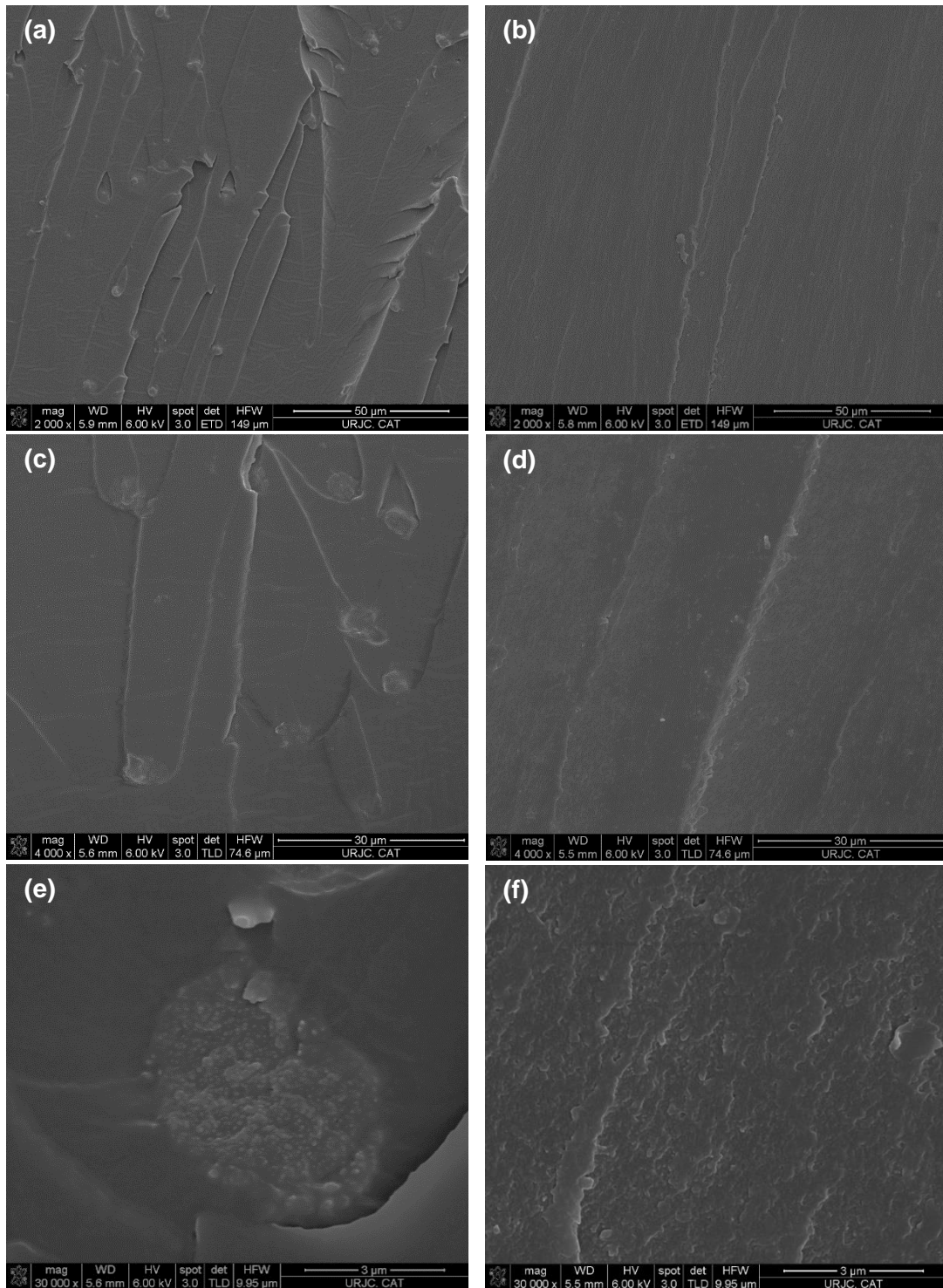


Figura 4-9: Imágenes de FEG-SEM de las fracturas criogénicas de (a, c, e) L65P35(ILE)Ti2 y (b, d, f) L65P35(ILE)Al2.

En la muestra de L65P35(ILE)Ti2 (Figura 4-9, imágenes a, c y e) se observa la formación de aglomerados de nanopartículas de TiO_2 de 3 μm , aproximadamente, distribuidos homogéneamente a lo largo de la muestra. Estos clústeres actúan como puntos de concentración de tensiones ya que aparecen grietas a través de las nanopartículas, lo que pone de manifiesto una pérdida de tenacidad.

Por el contrario, en la fractura de L65P35(ILE)Al₂O₃ (Figura 4-9, imágenes b, d y f) se aprecia una distribución mucho más homogénea de las nanopartículas. A bajos aumentos, se percibe una superficie de fractura más lisa que evidencia que las nanopartículas no están acumuladas y, además, se observa una fibrilación menos marcada que refuerza el argumento de la mejor distribución del refuerzo en comparación con L65P35(ILE)Ti₂. Por otro lado, a mayores aumentos se puede apreciar una estructura más rugosa que indica que la grieta interacciona de manera individual con las nanopartículas de Al₂O₃.

Por tanto, las diferencias en las propiedades de los electrolitos con TiO₂ y Al₂O₃ pueden explicarse en base a la mejor dispersión de las nanopartículas de Al₂O₃ y, además, a que la existencia de más número de nanopartículas de Al₂O₃ que de TiO₂ para un mismo porcentaje en peso, puede originar mayor número de núcleos de polimerización y mayor reticulación.

4.2.5. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L58P42(ILE)

En este apartado, al igual que en el anterior, se discutirán los efectos de la adición de nanopartículas de Al₂O₃ y TiO₂ por separado puesto que se han fabricado electrolitos con las mismas composiciones. En la Figura 4-10 se puede comprobar el efecto en las propiedades termomecánicas en el caso de incorporar un 2, 4, 6 y 8 % de TiO₂ al electrolito L58P42(ILE).

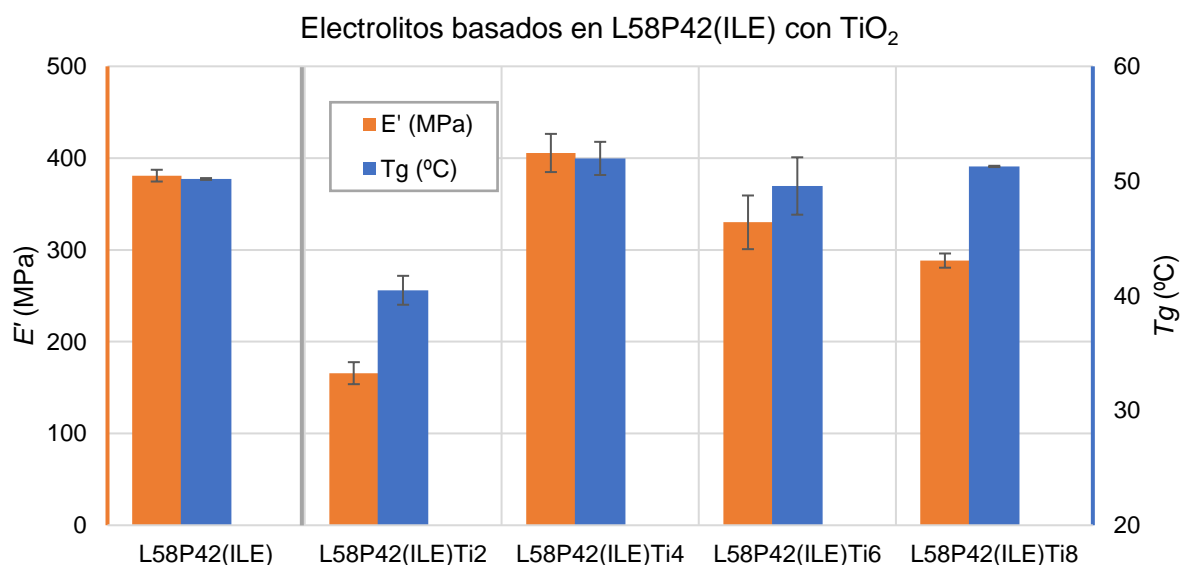


Figura 4-10: Efecto de las nanopartículas de TiO₂ en los electrolitos basados en L58P42(ILE).

El empleo de TiO₂ lleva asociado distintos efectos en la T_g y en el E' en comparación con el electrolito base L58P42(ILE): si se incorpora un 2 % en peso de TiO₂ se aprecia una decadencia de 10 °C de la T_g y de 210 MPa en el E' , aproximadamente, que supone una degradación importante de las propiedades; con un 4 % se perciben propiedades ligeramente superiores al electrolito base; en cambio, con un 6 y 8 % se aprecia una T_g similar pero un

descenso del E' de 50 MPa y 100 MPa, respectivamente. Concretamente, el electrolito L58P42(ILE)Ti4 presenta mejores propiedades que el resto del grupo, aunque ligeramente superiores que el electrolito base, con una T_g de 52 °C y un E' de 400 MPa, aproximadamente.

Así, es destacable que mientras en el resto de los grupos de electrolitos se obtiene el máximo de propiedades con un 2 % en peso de nanopartículas, en este caso se obtiene con un 4 %. Estos valores de T_g y E' anormalmente bajos de L58P42(ILE)Ti2 con respecto al electrolito base se pueden atribuir a una mala dispersión de las nanopartículas durante la fabricación.

De esta manera, con un 4 % de TiO_2 es posible que exista una dispersión aceptable de las nanopartículas que pueden ocasionar los efectos de anclaje de las cadenas poliméricas, mientras que el efecto observado con un 6 y 8 % de TiO_2 se puede explicar con la mayor tendencia a la aglomeración de las nanopartículas, al igual que en los casos descritos anteriormente [63-65]. Al apreciar esta tendencia y en vista de los problemas de sedimentación observados con L65P35(ILE)Ti10, no se ha continuado fabricando electrolitos con más contenido de TiO_2 .

Después de analizar el efecto del TiO_2 en las propiedades termoquímicas del electrolito L58P42(ILE), se procede a apreciar qué consecuencias tiene la incorporación de 2, 4 y 6 % de Al_2O_3 , como se muestra en la Figura 4-11.

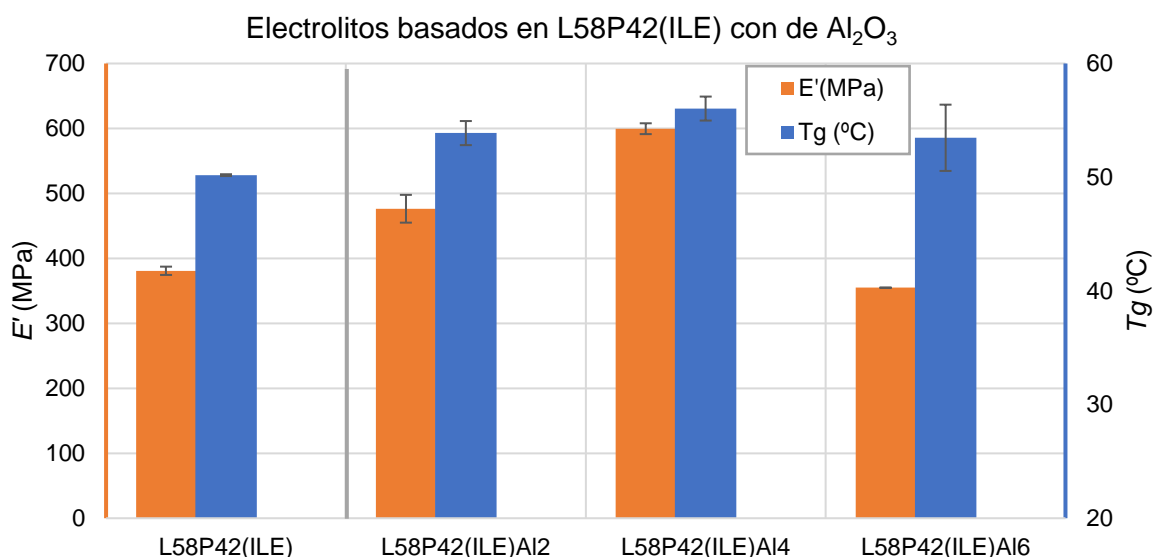


Figura 4-11: Efecto de las nanopartículas de Al_2O_3 en los electrolitos basados en L58P42(ILE).

La incorporación de Al_2O_3 en el electrolito L58P42(ILE) tiene una tendencia similar a la indicada en L65P35(ILE): la T_g aumenta ligeramente en dos los casos y el E' aumenta para las muestras con hasta un 4 % de Al_2O_3 y disminuye ligeramente a partir de 6 % con respecto al electrolito base. De nuevo, al igual que los electrolitos L73P27(ILE) y L65P35(ILE) basados en Al_2O_3 , no se observa efectos marcados que actúen en detrimento de la T_g y el E' .

Para esta composición de electrolito base, las propiedades óptimas las alcanza el electrolito L58P42(ILE)Al4 con una $T_g = 56 \pm 1,1$ °C y un $E' = 599,7 \pm 8,4$ MPa, y consigue un aumento con respecto al electrolito base del 12 % y 58 % de la T_g y el E' , respectivamente.

De igual manera que en los electrolitos basados en L73P27(ILE) y L65P35(ILE), los valores de las propiedades termomecánicas de los electrolitos con Al_2O_3 son significativamente superiores a los alcanzadas con TiO_2 .

4.2.6. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L50P50(ILE)

Por último, queda por discutir el impacto de la incorporación de un 2 y 4 % de TiO_2 y Al_2O_3 en el electrolito L50P50(ILE), que constituye el electrolito base con menor cantidad de L (o mayor de P). En la Figura 4-12 se puede apreciar la variación de la T_g y del E' al introducir estas nanopartículas en el electrolito base mencionado.

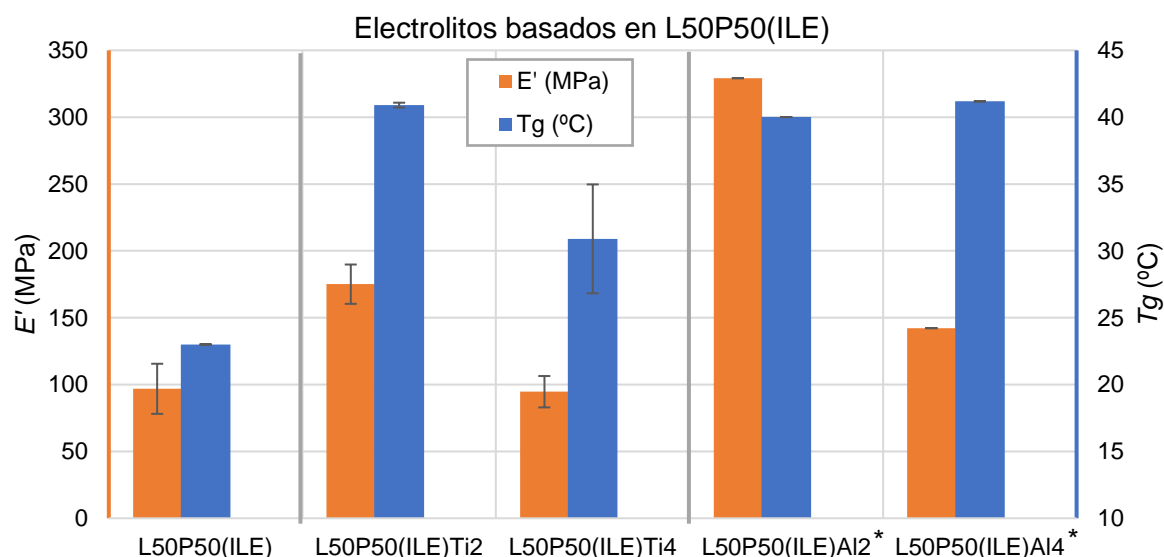


Figura 4-12: Efecto de las nanopartículas de TiO_2 y Al_2O_3 en los electrolitos basados en L50P50(ILE).
* Únicamente se ha podido realizar un ensayo de DMTA, por lo que no se presentan desviaciones estándar.

La adición de nanopartículas de TiO_2 y Al_2O_3 al electrolito L50P50(ILE) tiene una influencia similar en las propiedades termomecánicas. Si se selecciona el TiO_2 , un 2 % en peso garantiza el aumento de alrededor de 17 °C de la T_g y de 80 MPa en el E' , mientras que un 4 % aumenta en 7 °C la T_g y mantiene el E' , aproximadamente, con respecto a este electrolito base. En esta línea, el Al_2O_3 incrementa estas propiedades, singularmente, con un 2% en peso aumenta la T_g en 17 °C y el E' en 230 MPa, mientras que con un 4 % asciende la T_g en 18 °C y el E' se acentúa en 55 MPa. Además, cabe destacar que los valores de T_g están cercanos a la temperatura ambiente y, por tanto, el polímero se encuentra cerca del estado elastomérico, pudiendo desvirtuar los valores del E' . Asimismo, se consideran óptimas las propiedades de los electrolitos con un 2 % de nanopartículas

Las curvas obtenidas por DMTA de las probetas del electrolito L50P50(ILE)Ti2 han mostrado irregularidades cuando se han realizado desde temperatura ambiente, por ello, se ha repetido el ensayo desde una temperatura inicial de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas irregularidades vienen provocadas porque cuando se realizó, la T_g de la muestra era similar a la temperatura ambiente, por lo que se pierde exactitud de los valores. Así, con los ensayos con temperaturas iniciales bajas, esta probeta alcanza valores de $T_g = 47 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E' = 450 \pm 4\text{ MPa}$ y $E'' = 169 \pm 7\text{ MPa}$.

Estos electrolitos tienen la mayor composición de P, por lo que son los sistemas con la viscosidad más baja de los estudiados. Esta viscosidad tan baja influye de manera determinante en la dispersión y estabilización de las nanopartículas. Particularmente, el proceso de dispersión mediante ultrasonidos es más rápido y efectivo, pero también es más rápida la desestabilización de la dispersión puesto que las nanopartículas se pueden mover más libremente. De esta manera, la dispersión de las nanopartículas se aprecia en el análisis de la fractura criogénica de la probeta L50P50(ILE)Ti2 (Figura 4-13).

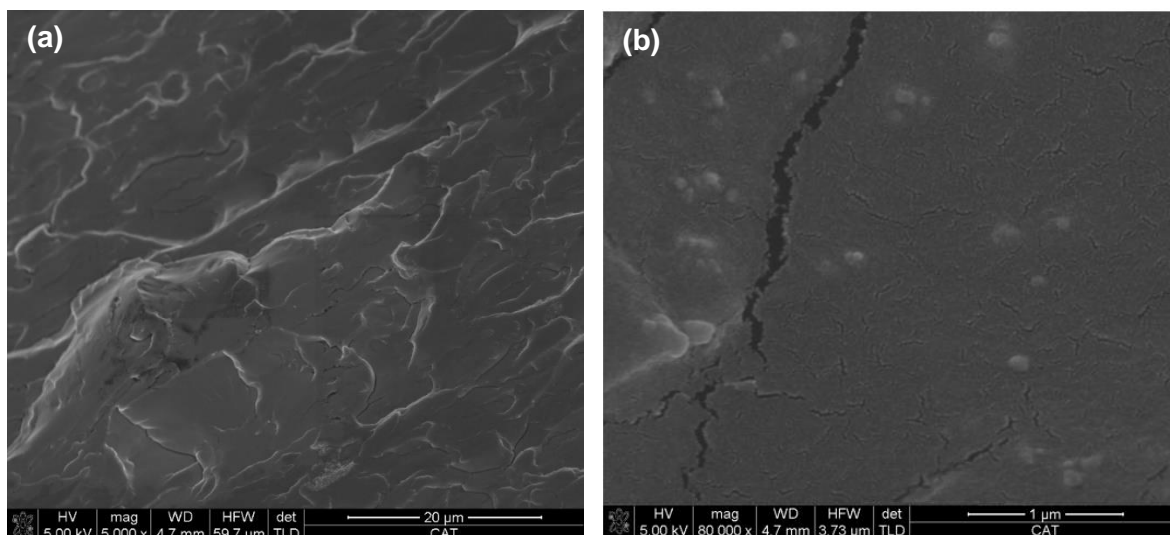


Figura 4-13: Imágenes de FEG-SEM de las fracturas criogénicas de L50P50(ILE)Ti2.

En esta probeta existe una distribución de partículas homogénea, donde existen pequeños aglomerados que pueden rondar los $0,25\text{ }\mu\text{m}$. En este caso, se observa una distribución de refuerzo intermedia entre L65P35(ILE)Ti2 y L65P35(ILE)Al2 (Figura 4-9). El menor E' de este electrolito se justifica porque existe una intercara débil entre el nanorefuerzo y la matriz que se manifiesta en las grietas que rodean a las nanopartículas. Además, en el *Apéndice II* se muestran fracturas criogénicas indicadas en el trabajo anterior [50], de manera que se pueda realizar una comparativa con estas criofracturas.

Con este razonamiento, es trivial entender que con un 2 % en peso de refuerzo se produce una correcta dispersión y un aumento de las propiedades termomecánicas con respecto al electrolito base, mientras que con un 4 % en peso se puede favorecer su aglomeración, en mayor medida en el electrolito con TiO_2 ya que tiene mayor tamaño que el Al_2O_3 .

Los electrolitos basados en la formulación de L50P50(ILE) suponen propiedades termomecánicas mínimamente exigibles, puesto que estos poseen unos E' relativamente bajos para cumplir con los requisitos estructurales y unas T_g ligeramente superiores al ambiente, lo que podría favorecer que el electrolito cambiara desde el estado vítreo al estado elastomérico en situaciones de temperaturas más desfavorables. No obstante, con esta composición se obtienen valores de conductividad iónica adecuados, tal y como se comentará en el siguiente apartado. En vista de estas propiedades, se marca el 50 % en L como límite inferior (o del 50 % de P como límite superior) en la resina base para la optimización de este tipo de electrolitos para su empleo en supercondensadores multifuncionales.

4.2.7. COMPARATIVA DEL EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN LA T_g

A pesar de que ya se ha discutido detalladamente el efecto del TiO_2 y el Al_2O_3 en cada uno de los electrolitos base, en este apartado se pretende otorgar una visión resumida del efecto de la incorporación del 2 y 4 % de Al_2O_3 y TiO_2 en peso a los electrolitos base. Se han elegido los valores de T_g en vez de E' , porque en este primer parámetro se observan tendencias más marcadas que en el segundo parámetro. En la Figura 4-14 se presenta la variación de la T_g cuando se incorpora un 2 y un 4 % de TiO_2 (colores rojizos) y de Al_2O_3 (colores azulados) en cada electrolito base.

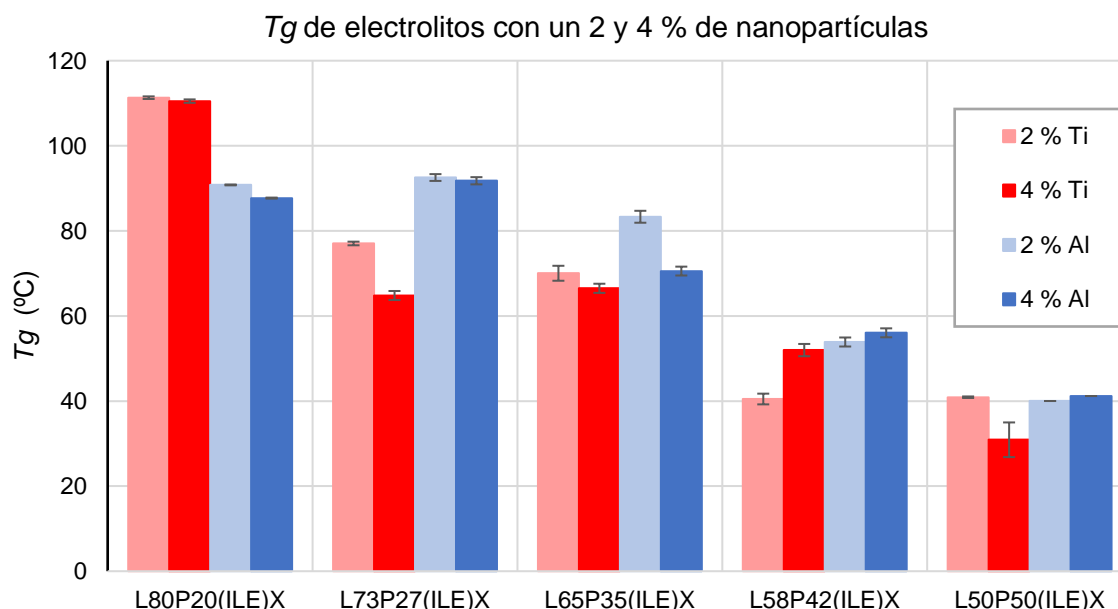


Figura 4-14: Efecto de la adición de un 2 y 4 % de nanopartículas de TiO_2 (colores rojizos) y Al_2O_3 (colores azulados). Los colores más claros hacen referencia a un 2 % y los colores oscuros a un 4 % en peso de nanopartículas.

En líneas generales para los electrolitos que contienen tanto 2 como 4% de nanopartículas, se observa que la T_g disminuye a medida que aumenta el porcentaje de la resina P, siguiendo el mismo comportamiento que las resinas compuestas únicamente por L y P (Figura 4-3) y las resinas compuestas por L, P e ILE (Figura 4-4).

En resumen, se puede indicar que:

- La introducción de TiO_2 garantiza mejores propiedades que el empleo de Al_2O_3 en el electrolito L80P20(ILE), a pesar de reducir la T_g del electrolito base.
- La incorporación de Al_2O_3 en los electrolitos L73P27(ILE), L65P35(ILE) y L58P45(ILE) garantiza propiedades significativamente superiores que si se utiliza TiO_2 .
- La adición de TiO_2 o Al_2O_3 en el electrolito L50P50(ILE) no tiene una diferencia muy significativa en la variación de estas propiedades con respecto al electrolito base. Si bien es cierto que los valores de la T_g están muy cercanos a la temperatura inicial de ensayo de DMTA (temperatura ambiente), lo que puede desvirtuar ligeramente los valores de E' y T_g de este tipo de electrolitos. De cara a investigaciones futuras, se propone realizar ensayos DMTA con temperaturas iniciales inferiores de -50°C para obtener valores más precisos y exactos que permitan una mejor interpretación de los resultados.
- El valor máximo de las propiedades termomecánicas se encuentra para un 2 % en peso de nanopartículas, independientemente de tratarse de TiO_2 o Al_2O_3 , salvo en el caso de utilizarse el electrolito base L58P42(ILE), en cuyo caso, el máximo de propiedades se obtiene con un 4 % en peso de TiO_2 o Al_2O_3 .

Como se ha comentado previamente, estos electrolitos se basan en mezclas muy complejas que están formadas por dos resinas base (L y P) de diferente naturaleza, un líquido iónico (ILE) y nanopartículas (TiO_2 o Al_2O_3), por lo que la variación de la composición de estos constituyentes tiene efectos combinados sobre las propiedades termomecánicas, en ocasiones, difíciles de evaluar. Particularmente, se han encontrado explicaciones coherentes a la variación de estas propiedades en base al grado de dispersión de las nanopartículas y su estabilidad en la mezcla, donde intervienen de manera determinante la viscosidad y las cargas electroestáticas de la muestra. Muchos de estos razonamientos se podrán seguir validando con el estudio de la conductividad iónica, donde la dispersión de las nanopartículas juega un papel transcendental ya que tiene impacto decisivo en los valores de conductividad iónica de los diferentes electrolitos.

4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA ISOTÉRMICA

En la Tabla 4-2 se muestran los valores de conductividad iónica (σ_1 y/o σ_2) de los electrolitos cuyos diagramas de Nyquist tienen la forma característica descrita en el apartado de “*procedimiento experimental*” o, en caso contrario, aquellos que no poseen conductividad iónica ya que su diagrama de Nyquist se basa en puntos aleatorios sin sentido físico. Adicionalmente, se muestra el valor de las resistencias (R_1 y/o R_2) correspondientes al circuito equivalente que simula el comportamiento electroquímico de cada electrolito cuyo diagrama de Nyquist tenga la forma descrita, con la finalidad de obtener este valor de conductividad.

Tabla 4-2: Valores de las resistencias del circuito equivalente y conductividad iónica de las muestras fabricadas.

ID MUESTRA	Circuito equivalente		Conductividad iónica	
	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	σ_1 (S/cm)	σ_2 (S/cm)
L80P20	-			
L80P20(ILE)	-	$1,80 \cdot 10^6$	-	$2,02 \cdot 10^{-8}$
L80P20(ILE)Ti2	-			
L80P20(ILE)Ti4	-			
L80P20(ILE)AI2	-	$2,00 \cdot 10^5$	-	$1,81 \cdot 10^{-7}$
L80P20(ILE)AI4	-	$2,80 \cdot 10^6$	-	$1,30 \cdot 10^{-8}$
L73P27	-			
L73P27(ILE)	-	$8,50 \cdot 10^6$	-	$4,27 \cdot 10^{-8}$
L73P27(ILE)Ti2	-	$1,80 \cdot 10^5$	-	$2,02 \cdot 10^{-7}$
L73P27(ILE)Ti4	-	$1,70 \cdot 10^6$	-	$2,14 \cdot 10^{-8}$
L73P27(ILE)AI2	90	$6,00 \cdot 10^4$	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$6,06 \cdot 10^{-7}$
L73P27(ILE)AI4	-	$2,50 \cdot 10^5$	-	$1,45 \cdot 10^{-7}$
L65P35	-			
L65P35(ILE)	-	$2,87 \cdot 10^5$	-	$1,27 \cdot 10^{-7}$
L65P35(ILE)Ti2	-	$1,73 \cdot 10^5$	-	$2,09 \cdot 10^{-7}$
L65P35(ILE)Ti4	115	$1,13 \cdot 10^5$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$3,21 \cdot 10^{-7}$
L65P35(ILE)Ti6	-	$3,20 \cdot 10^5$	-	$1,13 \cdot 10^{-7}$
L65P35(ILE)Ti8	-	$7,92 \cdot 10^5$	-	$4,58 \cdot 10^{-8}$
L65P35(ILE)AI2	58	$5,22 \cdot 10^4$	$7,04 \cdot 10^{-4}$	$6,96 \cdot 10^{-7}$
L65P35(ILE)AI4	-	$2,20 \cdot 10^5$	-	$1,65 \cdot 10^{-7}$
L65P35(ILE)AI6	-	$5,05 \cdot 10^5$	-	$7,19 \cdot 10^{-8}$

ID MUESTRA	Circuito equivalente		Conductividad iónica	
	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	σ_1 (S/cm)	σ_2 (S/cm)
L58P42	-			
L58P42(ILE)	-	$2,01 \cdot 10^5$	-	$1,81 \cdot 10^{-7}$
L58P42(ILE)Ti2*	1124	$3,24 \cdot 10^4$	$3,23 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$
L58P42(ILE)Ti4	-	$3,40 \cdot 10^5$	-	$1,07 \cdot 10^{-7}$
L58P42(ILE)Ti6	-	$5,10 \cdot 10^5$	-	$7,11 \cdot 10^{-7}$
L58P42(ILE)Ti8	-	$9,60 \cdot 10^5$	-	$3,78 \cdot 10^{-8}$
L58P42(ILE)AI2	-	$1,88 \cdot 10^5$	-	$1,93 \cdot 10^{-7}$
L58P42(ILE)AI4	160	$1,59 \cdot 10^5$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-7}$
L58P42(ILE)AI6	-	$4,38 \cdot 10^5$	-	$8,29 \cdot 10^{-8}$
L50P50	-			
L50P50(ILE)	-	$1,90 \cdot 10^6$	-	$1,91 \cdot 10^{-8}$
L50P50(ILE)Ti2	113,5	$1,13 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
L50P50(ILE)Ti4	-	$3,80 \cdot 10^5$	-	$9,55 \cdot 10^{-8}$
L50P50(ILE)AI2	-	$3,81 \cdot 10^5$	-	$9,52 \cdot 10^{-8}$
L50P50(ILE)AI4	-	$6,06 \cdot 10^5$	-	$5,60 \cdot 10^{-8}$

**Valor no representativo*

La discusión de los resultados de conductividad iónica se basa en la interpretación de los diagramas de Nyquist obtenidos mediante EIS. En estos diagramas, a altas frecuencias (valores próximos al origen) se observa un arco o una semicircunferencia asociada con el proceso de conducción iónica, y a baja frecuencia se observa el inicio de otra semicircunferencia o recta asociada con procesos resistivos/capacitivos causados por la migración de iones en superficies porosas [61]. De este modo:

- Cuanto menor sea la semicircunferencia o arco a altas frecuencias, existirá menor resistencia a la movilidad de los iones y, por tanto, mayor conductividad iónica.
- Cuanto más vertical sea el comienzo de la semicircunferencia o recta a bajas frecuencias, mejor será la difusión de iones entre la intercara electrolito/electrodo o mejor será el contacto.

En adelante, se realizará un análisis cuantitativo y cualitativo de la conductividad iónica de los electrolitos, siguiendo un orden de discusión similar al del apartado anterior. Los valores de cada uno de los elementos pasivos y del coeficiente de contingencia de los circuitos equivalentes de los electrolitos se indican en el *Apéndice I*.

4.3.1. RESINAS BASE Y ELECTROLITOS BASE

Como era de suponer, las resinas base (LP) no son susceptibles de tener valores de conductividad iónica debido a que no poseen ninguna especie iónica que pueda contribuir (como el ILE, que es el compuesto activo utilizado en esta investigación). En cambio, los electrolitos base (LP(ILE)) son susceptibles de poseer conducción iónica.

Los diagramas de Nyquist de los electrolitos base se muestran en la Figura 4-15, donde los puntos representan los valores obtenidos mediante EIS y las líneas continuas indican el ajuste al circuito equivalente.

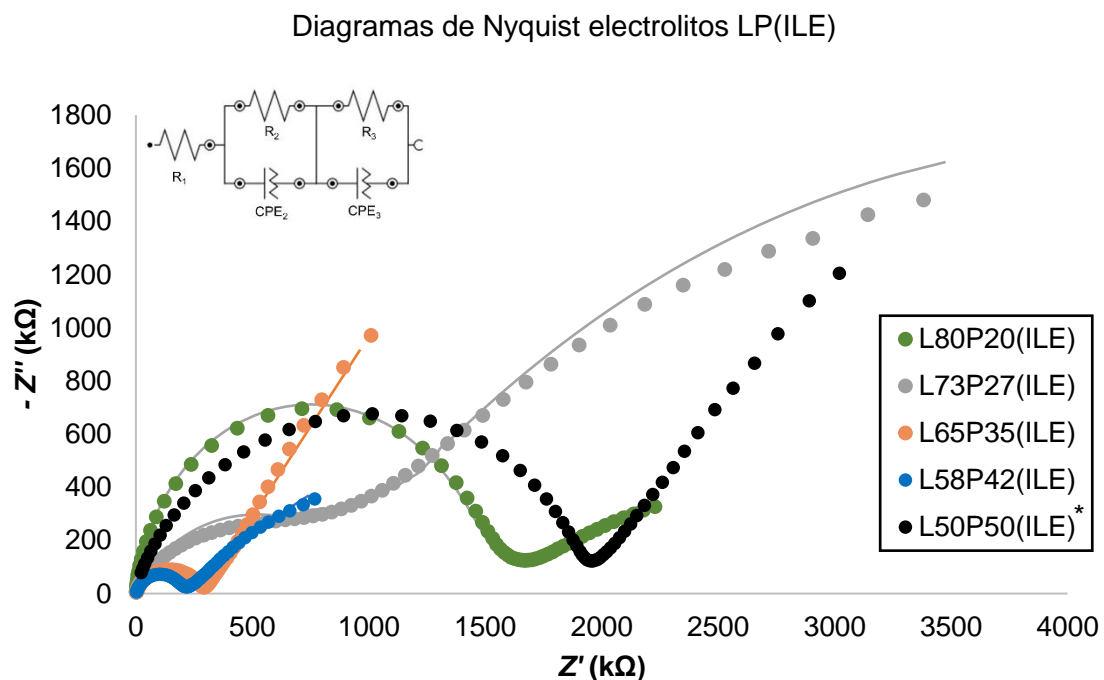


Figura 4-15: Diagramas de Nyquist de los electrolitos base: (•) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente.
* Sin ajuste al circuito equivalente.

Atendiendo a los diagramas de Nyquist, se puede apreciar que la mayor conductividad iónica la posee el electrolito L58P42(ILE) (azul), puesto que es el que posee el arco de menor tamaño situado a altas frecuencias. A continuación, en orden descendente de conductividad iónica, se encuentra el electrolito L65P35(ILE) (naranja), seguido de L73P27(ILE) (gris), L80P20(ILE) (verde) y L50P50(ILE) (negro). Además, se puede apreciar que el electrolito L65P35(ILE) posee la mejor difusión de iones entre la intercara electrolito/electrodo, ya que es el que tiene el comienzo más vertical de la semicircunferencia a bajas frecuencias. Este último parámetro carece de importancia, puesto que no supone un cambio significativo de las propiedades electroquímicas, si no que depende del montaje de la celda electroquímica, como puede ser el diferente apriete de los tornillos que configuran la celda o la rugosidad superficial de los electrodos.

En la Figura 4-16 se observa la tendencia de la conductividad iónica de los electrolitos base.

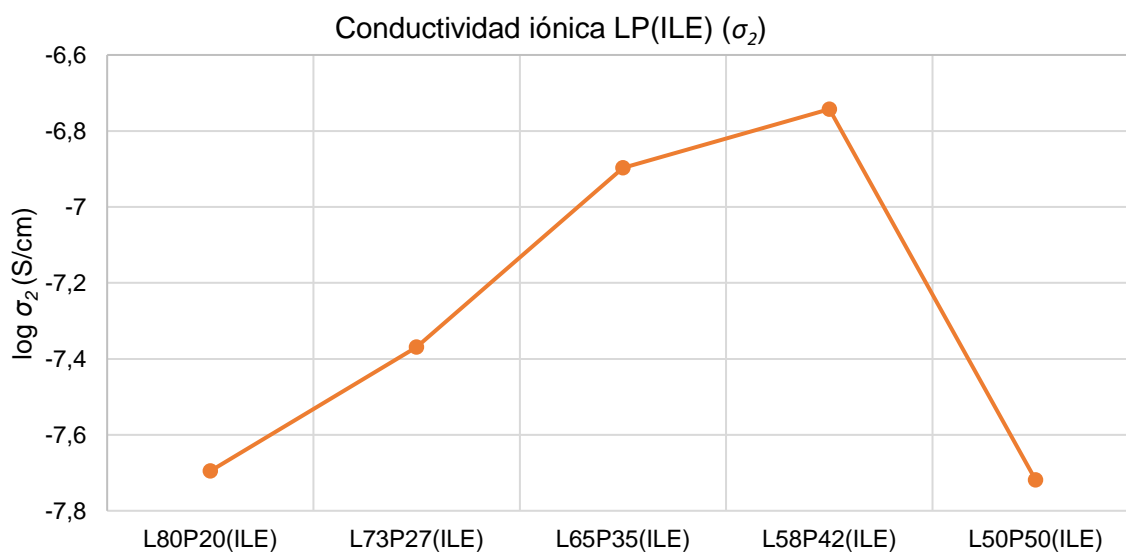


Figura 4-16: Comparativa de la conductividad iónica de los electrolitos base.

Se puede apreciar una tendencia progresiva y ascendente de la conductividad iónica incorporando más cantidad de P, desde L80P20(ILE) hasta L58P42(ILE). Esta tendencia se rompe cuando se alcanzan relaciones iguales de L y P con el electrolito L50P50(ILE), llegando a obtener conductividades tan bajas como la observada en L80P20(ILE).

Los valores tan bajos obtenidos para L80P20(ILE) pueden explicarse por la elevada rigidez del material que inhibe el movimiento iónico. Al aumentar el contenido de P, la rigidez de los electrolitos disminuye favoreciendo la difusión de las especies iónicas del electrolito ILE a través de los grupos etilenglicol. Sin embargo, la baja conductividad de L50P50(ILE) se debe a que existen otros parámetros que dominan la conductividad iónica como es la estructura molecular o el alto grado de entrecruzamiento.

4.3.2. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L80P20(ILE)

La introducción de los distintos tipos de nanopartículas tiene una tendencia muy diferente en la conductividad iónica: con TiO_2 no se observan valores, por el contrario, con Al_2O_3 se puede llegar a mejorar la conductividad. En la Figura 4-17 se muestran los diagramas de Nyquist del electrolito base y de los que incorporan Al_2O_3 , puesto que son los que garantizan conductividad iónica.

Diagramas de Nyquist electrolitos L80P20(ILE)

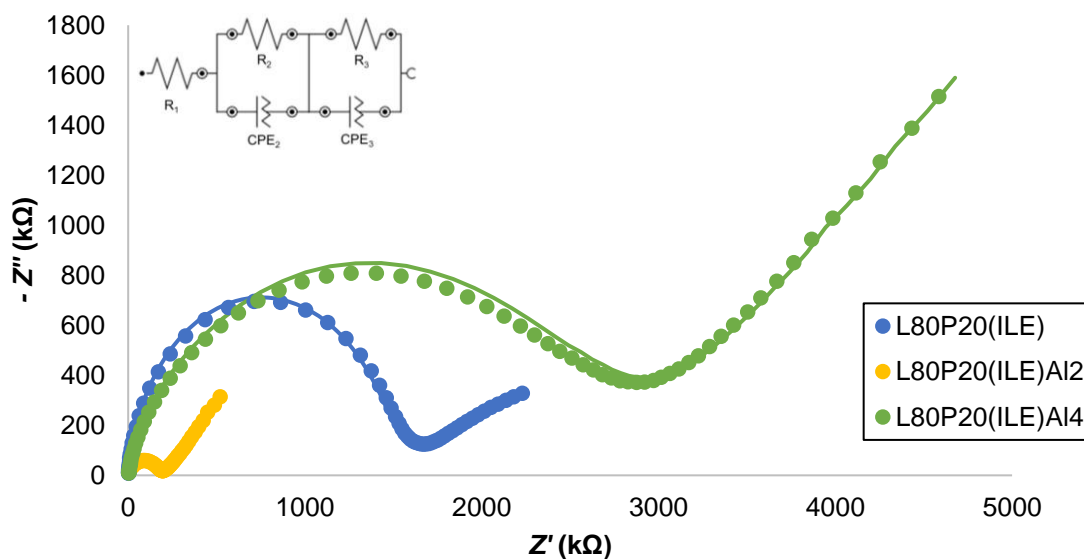


Figura 4-17: Diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L80P20(ILE): (*) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente.

La incorporación de un 2 % de Al_2O_3 (amarillo) al electrolito L80P20(ILE) (azul) contribuye a incrementar la conductividad iónica en un orden de magnitud, aproximadamente, desde $2,02 \cdot 10^{-8}$ S/cm hasta $1,81 \cdot 10^{-7}$ S/cm que posee el electrolito con nanopartículas. No obstante, al introducir un 4 % de Al_2O_3 (verde) se observa un descenso de la conductividad iónica con respecto al electrolito base.

Estos resultados se pueden explicar con los razonamientos seguidos en el apartado de la caracterización termomecánica, donde la viscosidad de la muestra es lo suficientemente alta para que no exista una dispersión homogénea de las nanopartículas utilizando las condiciones de sonicación descritas, formando zonas con aglomeración preferente y logrando una peor interacción de las nanopartículas con las cadenas poliméricas y el ILE.

Probablemente, en el electrolito L80P20(ILE)Al2 existe una dispersión homogénea de pequeños aglomerados de Al_2O_3 que contribuyen a la creación de microcanales que favorecen la movilidad iónica. Sin embargo, en el electrolito L80P20(ILE)Al4, al aumentar el contenido de nanopartículas con respecto al caso anterior, se originan más aglomerados de forma heterogénea que intervienen en la obstaculización de los microcanales [47].

En cuanto a los electrolitos con TiO_2 , la ausencia de conductividad se puede deber a que para el mismo contenido peso de TiO_2 y Al_2O_3 , existe menor número de nanopartículas de TiO_2 que de Al_2O_3 . Así, sumando las contribuciones de la dispersión heterogénea de aglomerados de TiO_2 y la presencia de una matriz muy rígida debido al alto contenido de L, se obstaculizan los canales de microporos existentes y se reduce la movilidad iónica.

4.3.3. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L73P27(ILE)

En la Figura 4-18 se aprecian los diagramas de Nyquist basados el electrolito L73P27(ILE).

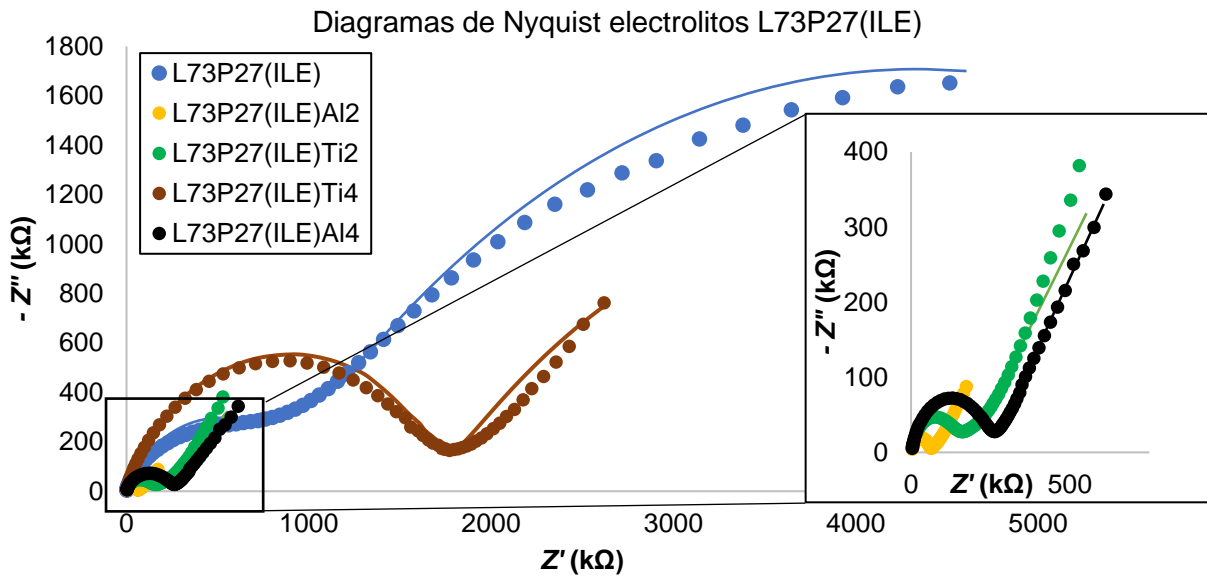


Figura 4-18: Diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L73P27(ILE): (•) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente.

En vista de estos diagramas, se puede observar que la incorporación de Al_2O_3 y de un 2 % de TiO_2 contribuye a mejorar la conductividad, sin embargo, el empleo de un 4 % de TiO_2 la empeora. Además, como se puede observar a muy bajas frecuencias en los diagramas de Nyquist (izquierda de la gráfica) de los electrolitos L73P27(ILE) y L73P27(ILE)Ti4, no se produce un buen ajuste del circuito equivalente a los valores de los puntos obtenidos por EIS. Este hecho es muy habitual en la caracterización electroquímica, puesto que las frecuencias tan bajas y los valores de resistencia tan altos causan valores poco exactos y muy dispares.

En la Figura 4-19 se observa la comparativa del efecto del TiO_2 (rojo) y del Al_2O_3 (verde) en la conductividad iónica de los electrolitos basados en L73P27(ILE).

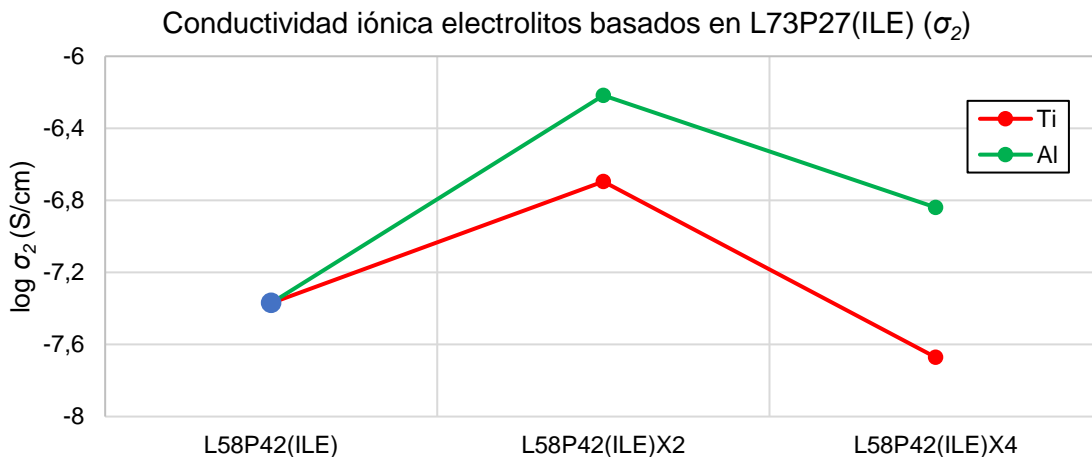


Figura 4-19: Comparativa de la conductividad iónica de los electrolitos basados en L73P27(ILE).

En este sistema cabe destacar que el empleo de un 2 % de Al_2O_3 produce un aumento de la conductividad iónica en algo más de un orden de magnitud con respecto al electrolito base, desde $4,27 \cdot 10^{-8}$ S/cm hasta $6,06 \cdot 10^{-7}$ S/cm que posee el electrolito con nanopartículas. Además, los valores de EIS se ajustan adecuadamente al circuito equivalente para poder obtener la R_1 con un margen de error mínimo, por lo que se puede calcular también el valor de $\sigma_1 = 4,03 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Al igual que se discutía en el apartado de las propiedades termomecánicas, la mejor conductividad de los electrolitos con un 2 % en nanopartículas con respecto a contenidos superiores se puede explicar con una mejor dispersión cuanto menor es el contenido en estas. Si bien es cierto que con L73P27(ILE)Al4 se obtiene una conductividad superior al electrolito base, no ocurre lo mismo con L73P27(ILE)Ti4. Esta caída de los valores de conductividad del electrolito L73P27(ILE)Ti4 se justifican por la presencia de aglomerados de TiO_2 de forma heterogénea que intervienen en la obstaculización de los microcanales [47]. La presencia de estos aglomerados en este electrolito también justifica el descenso de la T_g y del E' .

4.3.4. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L65P35(ILE)

Los diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L65P35(ILE) y TiO_2 se muestran en la Figura 4-20 y los mismos electrolitos basados en Al_2O_3 se muestran en la Figura 4-21.

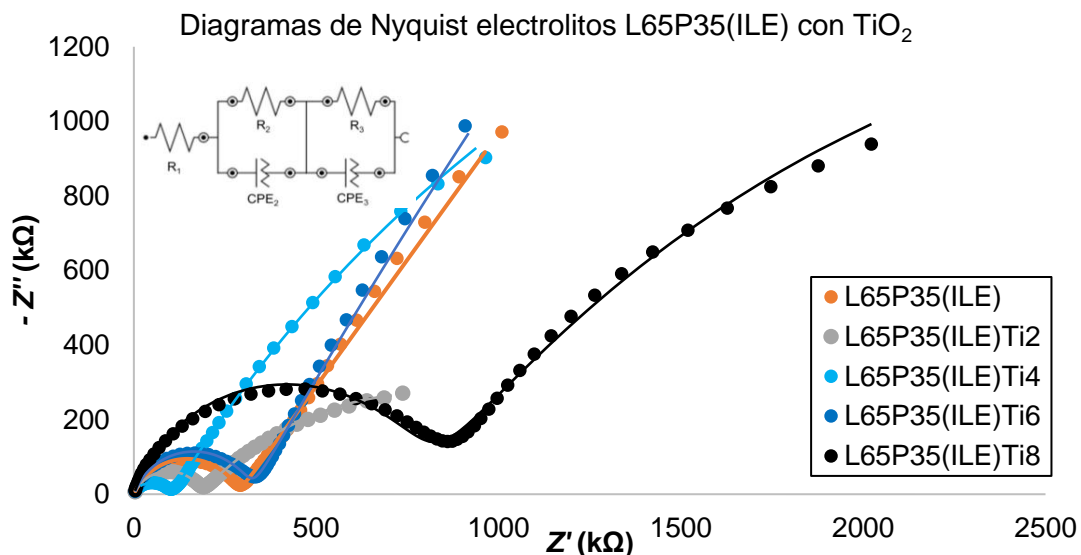


Figura 4-20: Diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L65P35(ILE) y Ti: (•) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente.

La incorporación de TiO_2 tiene un efecto positivo en la conductividad iónica con un contenido en un 2 y 4 % en peso, correspondiente a las representaciones en azul claro y gris, respectivamente. Sin embargo, el empleo de un 6 y 8 % en peso de TiO_2 tiene consecuencias desfavorables, especialmente con el mayor contenido en TiO_2 . En este caso, se obtiene la mayor conductividad con un 4 % de TiO_2 (azul claro).

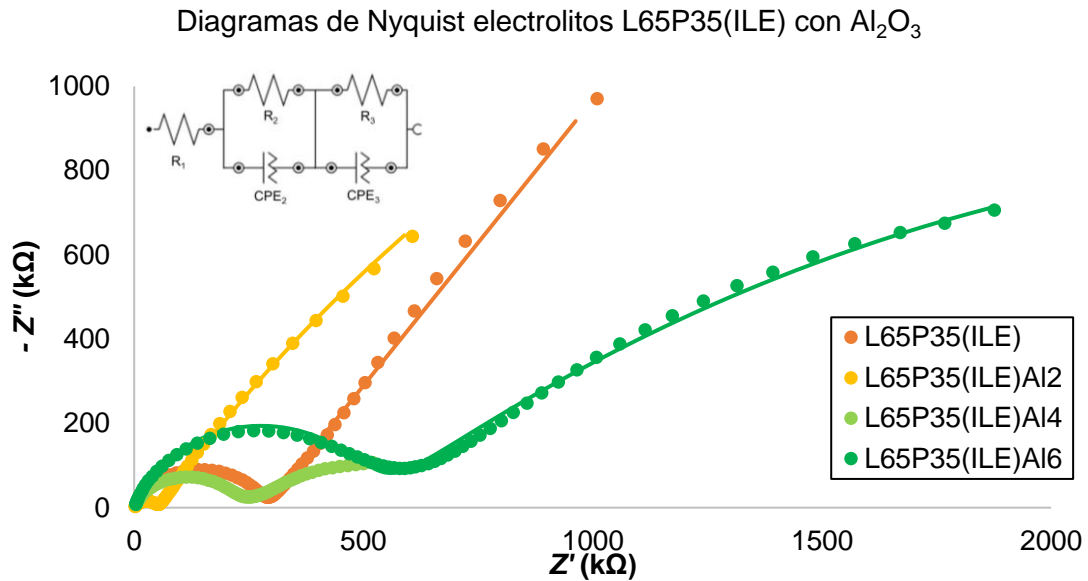


Figura 4-21: Diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L65P35(ILE) y Al: (•) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente

Siguiendo la misma línea que con el TiO₂, el empleo de Al₂O₃ tiene un efecto positivo en la conductividad iónica con un contenido en un 2 y 4 % en peso, correspondiente a las representaciones amarillo y verde claro, respectivamente. Sin embargo, el empleo de un 6 % en peso de Al₂O₃ tiene repercusiones negativas. El valor máximo de conductividad de estos electrolitos se observa con un 2 % de Al₂O₃.

En la Figura 4-22 se observa la comparativa del efecto de las nanopartículas en la conductividad iónica de los electrolitos basados en L65P35(ILE).

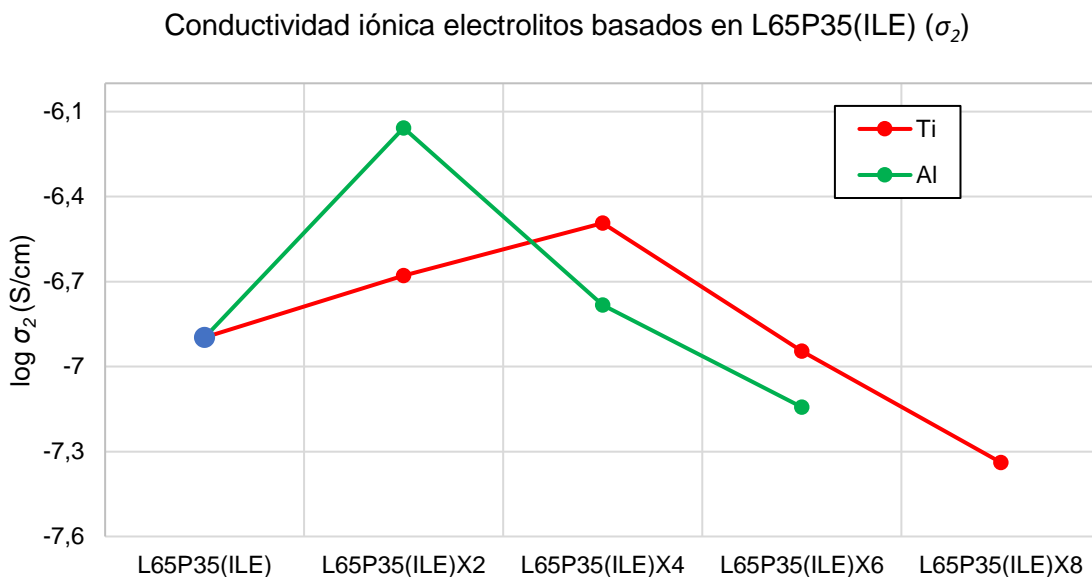


Figura 4-22: Comparativa de la conductividad iónica de los electrolitos basados en L65P35(ILE).

En estos electrolitos destaca la conductividad iónica de L65P35(ILE)Al₂ y L65P35(ILE)Ti₄, puesto que los valores de EIS se ajustan adecuadamente al circuito equivalente para poder obtener la R₁ con un margen de error mínimo, por lo que se puede calcular también el valor de σ_1 . De esta manera, el electrolito con un 2 % de Al₂O₃ alcanza $\sigma_1 = 7,04 \cdot 10^{-4}$ S/cm, bastante superior a la del electrolito con un 4 % de TiO₂ que tiene una $\sigma_1 = 3,16 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

En este punto, el electrolito L65P35(ILE)Al₂ muestra una distribución del refuerzo considerablemente mejor que al del L65P35(ILE)Ti₂ (Figura 4-9), por lo que muestra valores más altos de conductividad iónica. Además, se siguen apreciando las tendencias comentadas en los casos anteriores, donde con bajos porcentajes de nanopartículas se alcanza una alta conductividad iónica favorecida por la dispersión adecuada del refuerzo y por las interacciones correctas de las unidades etilenglicol del P con las nanopartículas mediante la creación de microcanales. Este efecto se ve contrapuesto al aumentar el contenido de nanopartículas que propician la aparición de grandes aglomerados que deterioran los valores de conductividad iónica mediante la obstrucción de estos canales.

4.3.5. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L58P42(ILE)

Las Figuras 4-23 y 4-24 muestran los diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L58P42(ILE) con TiO₂ y Al₂O₃, respectivamente.

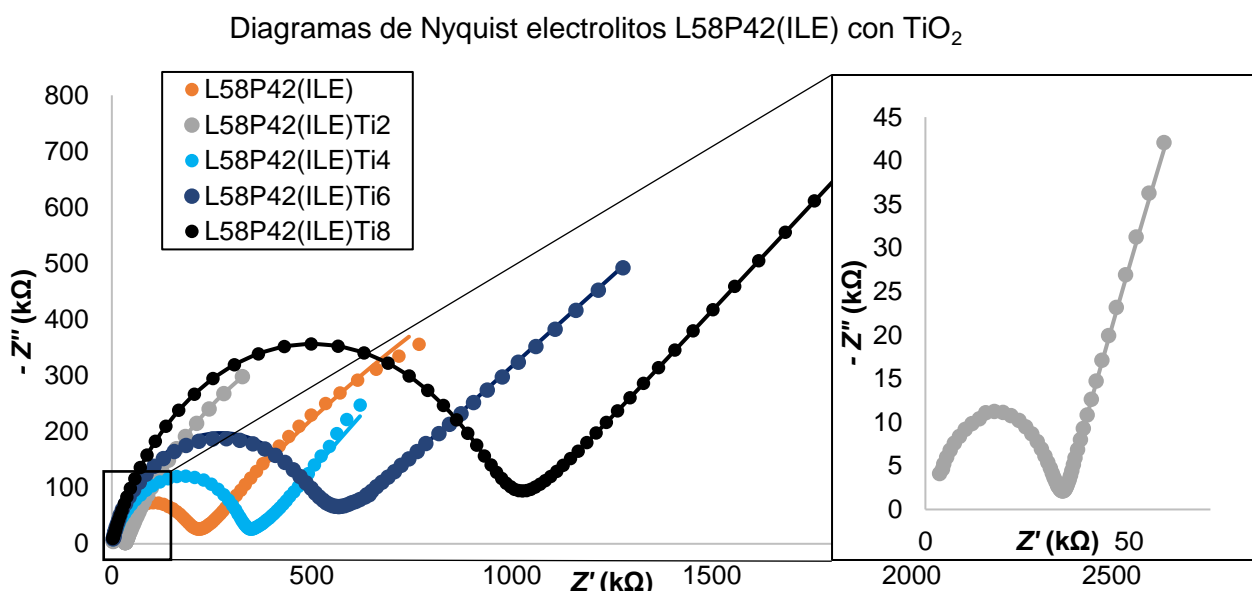


Figura 4-23: Diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L58P42(ILE) y Ti: (•) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente.

La introducción de un 2 % de TiO₂ (gris) supone un aumento muy significativo de la conductividad con respecto al electrolito base (naranja). Sin embargo, cuando se introduce más cantidad de TiO₂, encontramos un descenso progresivo de la conductividad con el aumento de nanopartículas.

Diagramas de Nyquist electrolitos L58P42(ILE) con Al₂O₃

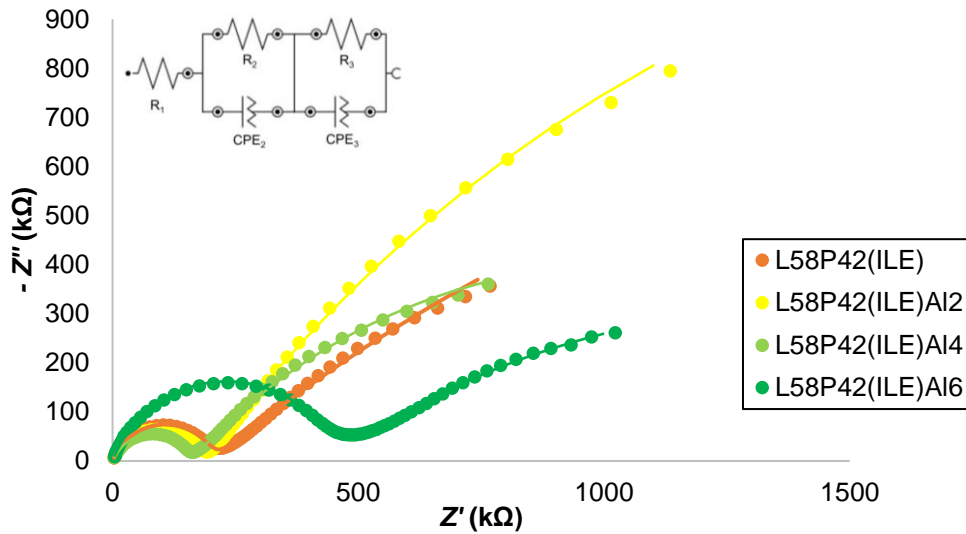


Figura 4-24: Diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L58P42(ILE) y Al: (*) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente.

En el caso de incorporar un 2 y 4 % de Al₂O₃ se observa un ligero aumento de la conductividad iónica en comparación con el electrolito base, siendo mayor en el caso del 4 % en peso de Al₂O₃. Por el contrario, al introducir un contenido de un 6 % de Al₂O₃ se aprecia una caída de la conductividad, como se viene observando en todas y cada una de las series de electrolitos.

En la Figura 4-25 se observa la comparativa del efecto de las nanopartículas en los electrolitos basados en L58P42(ILE).

Conductividad iónica electrolitos basados en L58P42(ILE) (σ_2)

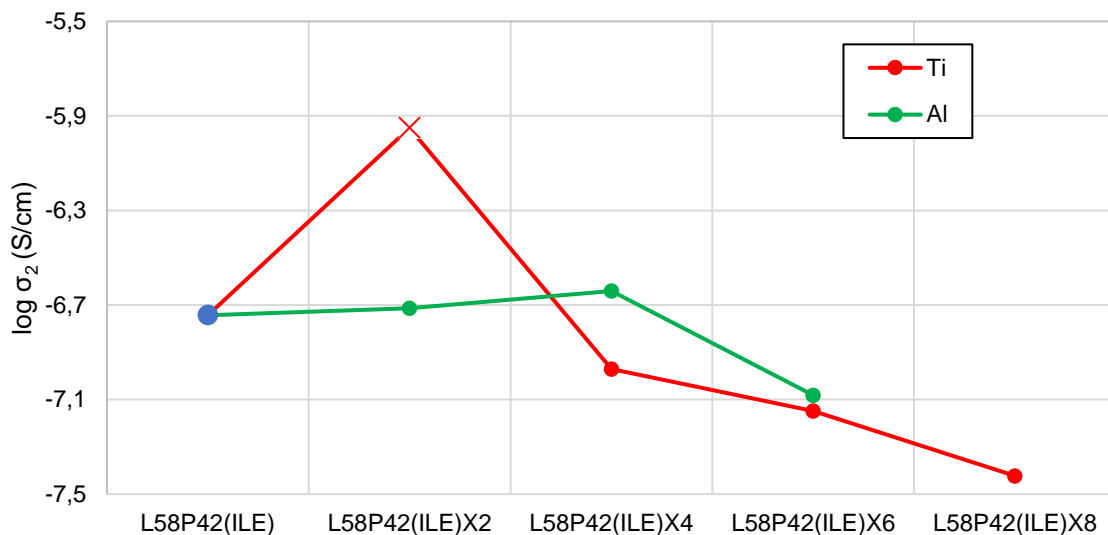


Figura 4-25: Comparativa de la conductividad iónica de los electrolitos basados en L58P42(ILE). (X) Valor no representativo de L58P42(ILE)Ti2

El electrolito L58P42(ILE)Ti2 es el único basado en TiO_2 en el que se observa mejora con respecto al electrolito base, alcanzando una $\sigma_2 = 1,12 \cdot 10^{-6}$ S/cm y una $\sigma_1 = 3,23 \cdot 10^{-5}$ S/cm, valores que indican irregularidades. Estas se deben a que siguiendo la tendencia de σ_2 (calculado con R_2) nos encontraríamos ante el electrolito que mejor conductividad iónica aporta de este trabajo, pero seleccionando σ_1 (calculado con R_1) apreciamos que es el que menor conductividad presenta de los que se ha calculado σ_1 , por lo tanto, se considera como valor no representativo.

Con respecto a los electrolitos con Al_2O_3 , destaca la conductividad iónica de L58P42(ILE)Al4 con un $\sigma_2 = 2,29 \cdot 10^{-7}$ S/cm y una $\sigma_1 = 2,29 \cdot 10^{-4}$ S/cm. De esta manera, con la introducción de 2 y 4 % de Al_2O_3 se observa un ligero aumento de la conductividad iónica donde, probablemente, se encuentra una dispersión adecuada de las nanopartículas, que no se produce en la muestra con un 6 % de Al_2O_3 , tendencia coherente con la apreciada en las propiedades termomecánicas.

4.3.6. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS EN ELECTROLITOS L50P50(ILE)

En la Figura 4-26 se muestran los diagramas de Nyquist basados el electrolito L50P50(ILE).

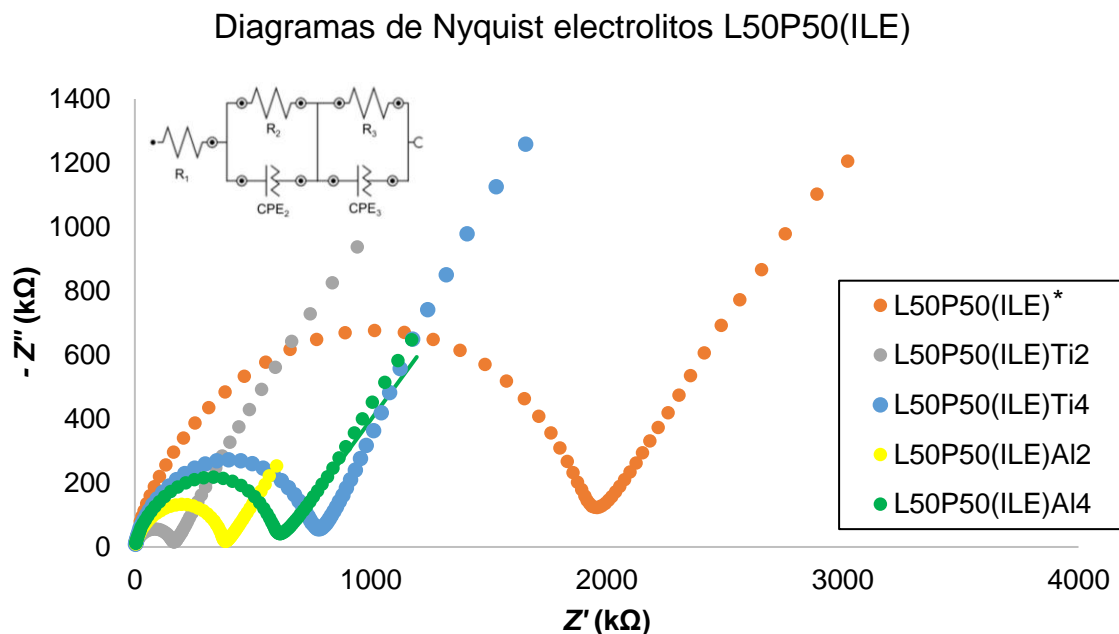


Figura 4-26: Diagramas de Nyquist de los electrolitos basados en L50P50(ILE): (•) Valores EIS (—) Ajuste circuito equivalente. * Sin ajuste al circuito equivalente.

En vista de estos diagramas, se puede observar que la incorporación de nanopartículas contribuye a mejorar la conductividad. Concretamente, a diferencia del resto de las series de electrolitos, el empleo de TiO_2 garantiza mejor conductividad que con el Al_2O_3 para el mismo contenido en nanopartículas.

En la Figura 4-27 se observa la comparativa del efecto de las nanopartículas en los electrolitos basados en L50P50(ILE).

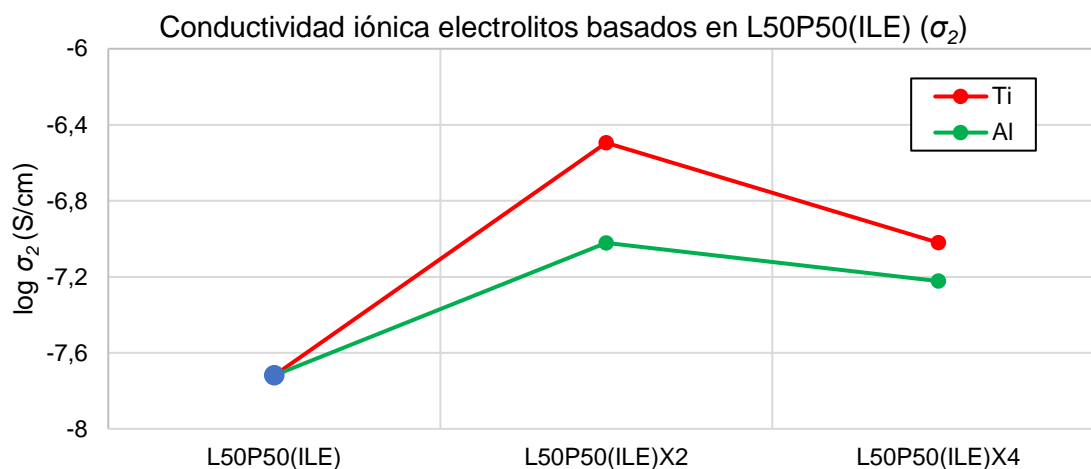


Figura 4-27: Comparativa de la conductividad iónica de los electrolitos basados en L50P50(ILE).

Así, destaca la conductividad iónica del electrolito L50P50(ILE)Ti2 con valores que alcanzan $\sigma_1 = 3,20 \cdot 10^{-7}$ S/cm y $\sigma_2 = 3,20 \cdot 10^{-4}$ S/cm, mejorándola en más de orden de magnitud con respecto al electrolito base. A diferencia de las otras series de electrolitos, se observa que:

- Existe mejor conductividad de los electrolitos con TiO_2 que con Al_2O_3 .
- No hay descenso de la conductividad con un 4 % en peso de nanopartículas en comparación con el electrolito base.
- La conductividad desciende con respecto a otros electrolitos con menor cantidad de resina P, a pesar de esperar mayor conductividad iónica en estos electrolitos porque, teóricamente, la presencia de más unidades de etilenglicol y menores valores de T_g deberían favorecer la movilidad iónica.

Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, en estos electrolitos existen otros parámetros que dominan la conductividad iónica además del grado de dispersión de las nanopartículas, como es su estructura homogénea continua, su grado de entrecruzamiento, etc. Las consecuencias de la aglomeración se manifiestan en el ligero descenso de la conductividad al pasar de un 2 a un 4 % en peso de nanopartículas, aun siendo mayor que el electrolito base puesto que sus dispersiones siguen siendo aceptables.

4.3.7. COMPARATIVA DE LOS ELECTROLITOS

A modo de resumen, en la Figura 4-28 se detallan los valores de conductividad de los electrolitos sólidos poliméricos detallados y discutidos con rigor en los apartados precedentes.

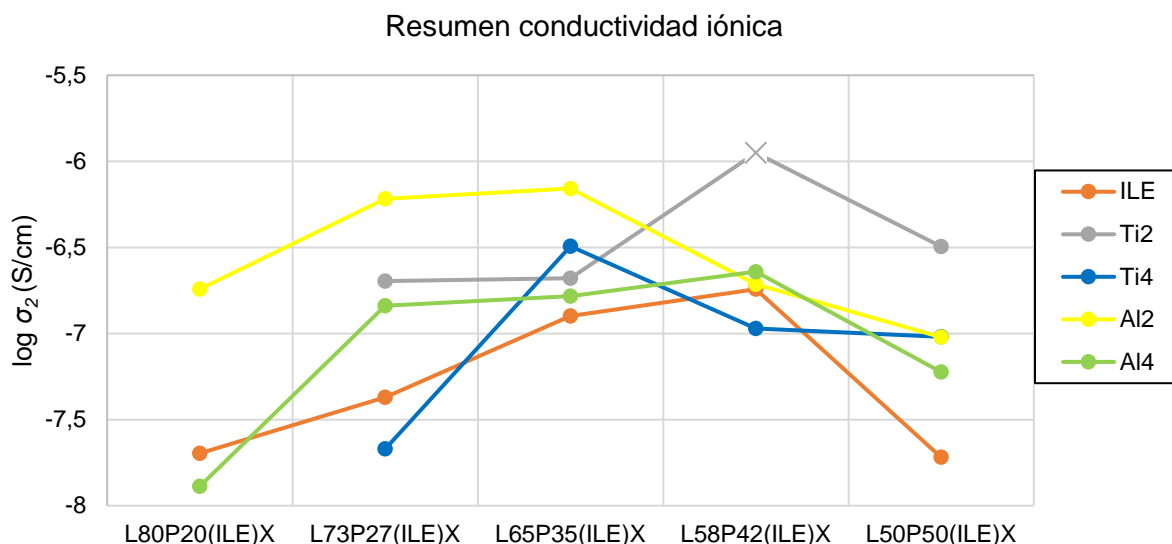


Figura 4-28: Resumen de conductividad iónica de los electrolitos estudiados. (X) Valor no representativo de L58P42(ILE)Ti2

Como se ha explicado y discutido pormenorizadamente en cada uno de los apartados antecedentes, las nanopartículas de Al₂O₃ garantizan mejor comportamiento que las nanopartículas de TiO₂ en los electrolitos basados en L80P20(ILE), L73P27(ILE) L65P35(ILE) y L58P42(ILE). Concretamente, en las tres primeras composiciones se obtiene el máximo de conductividad con un 2 % en peso de Al₂O₃ mientras que en la última composición se alcanza con un 4 % de Al₂O₃. Por el contrario, el empleo de nanopartículas de TiO₂ supone valores más altos de conductividad en los electrolitos basados en L50P50(ILE). De nuevo, el máximo se consigue con un 2 % en peso de TiO₂.

Se han podido calcular dos conductividades iónicas con la información de los diagramas de Nyquist para los electrolitos que se muestran en la Tabla 4-3, ordenados de mayor a menor conductividad. Cabe destacar que los electrolitos cuyos valores experimentales de EIS se pueden ajustar al circuito equivalente con un margen de error mínimo, coinciden con los que mejor conductividad poseen.

Tabla 4-3: Electrolitos con mayores valores de conductividad iónica.

ID MUESTRA	Conductividad iónica	
	σ ₁ (S/cm)	σ ₂ (S/cm)
L65P35(ILE)Al2	7,04 · 10 ⁻⁴	6,96 · 10 ⁻⁷
L73P27(ILE)Al2	4,03 · 10 ⁻⁴	6,06 · 10 ⁻⁷
L50P50(ILE)Ti2	3,20 · 10 ⁻⁴	3,20 · 10 ⁻⁷
L65P35(ILE)Ti4	3,16 · 10 ⁻⁴	3,21 · 10 ⁻⁷
L58P42(ILE)Al4	2,27 · 10 ⁻⁴	2,29 · 10 ⁻⁷

4.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA A DIFERENTES TEMPERATURAS

El comportamiento de la conductividad iónica a distintas temperaturas revela información relativa al mecanismo del transporte iónico, tal y como se ha detallado en el apartado de “Los mecanismos de transporte iónico en SPE” de la introducción. Para realizar esta caracterización electroquímica se ha seleccionado el electrolito que garantiza los valores más altos de conductividad iónica, el L65P35(ILE)A12. Así, se han realizado los ensayos de EIS a 20, 30, 40, 50 y 60 °C.

Como se puede observar en los diagramas de Nyquist de la Figura 4-29, la conductividad iónica aumenta cuando se incrementa la temperatura, ya que se observa menor tamaño de la semicircunferencia situada a altas frecuencias. Es destacable que con el aumento de la temperatura se pierde progresivamente la reproducción de la semicircunferencia inicial, cuya forma se podría recuperar con la realización de ensayos a frecuencias más altas.

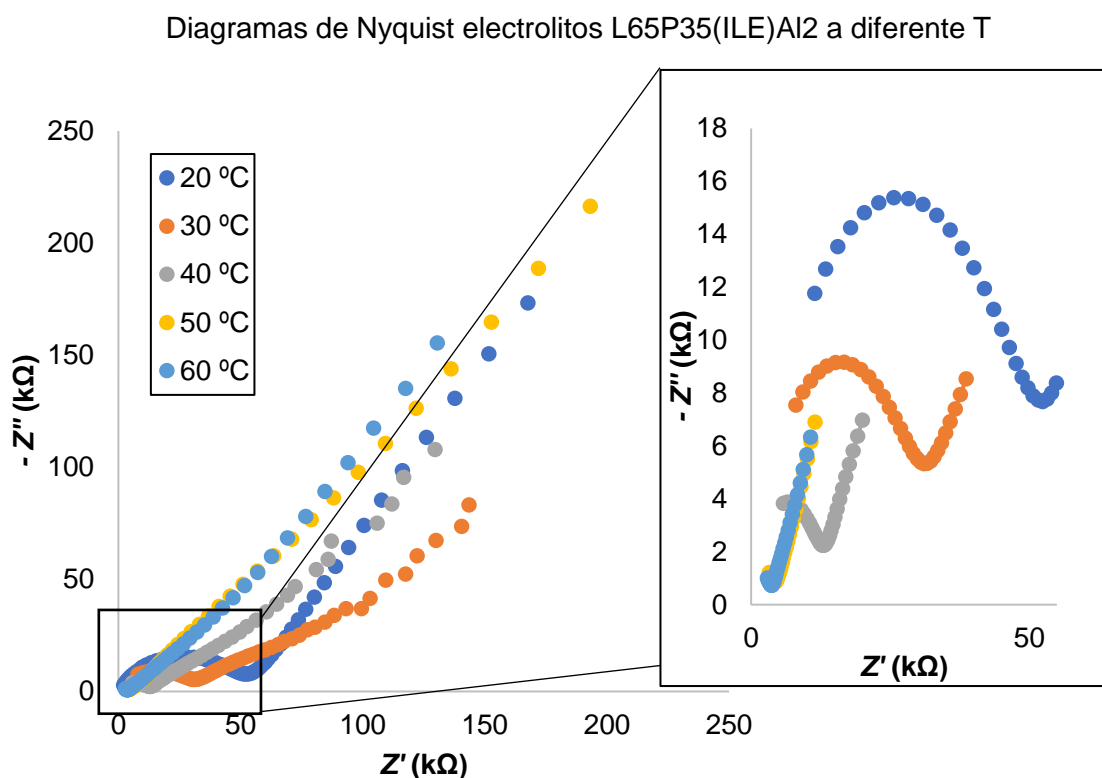


Figura 4-29: Diagramas de Nyquist del electrolito L65P35(ILE)A12 a diferentes temperaturas.

El incremento de la temperatura favorece la conductividad iónica debido a que se favorecen los mecanismos de difusión de iones y se acentúa la movilidad de las cadenas poliméricas.

De manera cuantitativa, se muestran los valores de conductividad iónica de este electrolito con la variación de la temperatura en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4: Conductividad iónica con la variación de la temperatura.

T (°C)	R ₂ (Ω)	σ ₂ (S/cm)
20	52170	6,60 · 10 ⁻⁷
30	39540	9,18 · 10 ⁻⁷
40	19095	1,90 · 10 ⁻⁶
50	14554	2,49 · 10 ⁻⁶
60	10634	3,41 · 10 ⁻⁶

De los modelos comentados en la introducción, el electrolito L65P35(ILE)Al2 sigue el modelo de transporte iónico correspondiente a la relación de *Arrhenius* (al menos a temperaturas inferiores a su T_g) ya que la representación del log σ₂ frente a 1000/T sigue una linealidad con un coeficiente de correlación cercano a 1 (R² = 0,9733), tal y como se muestra en la Figura 4-30.

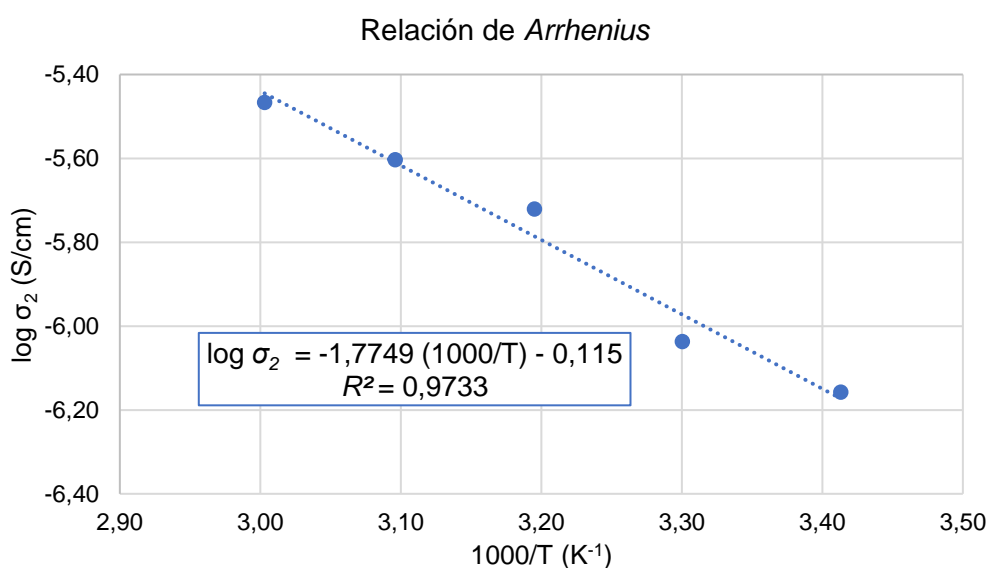


Figura 4-30: Relación de Arrhenius en L65P35(ILE)Al2.

De esta manera, con la pendiente de la recta de esta gráfica y en vista de la expresión de *Arrhenius*, se puede calcular la energía de activación (E_a) del proceso de transporte iónico, tal y como se muestra en la ecuación 4-5.

$$\frac{E_a}{k_b \cdot 1000} = 1,7749; E_a = 14,7 \frac{kJ}{mol} \quad (4-5)$$

La E_a para el transporte iónico del electrolito L65P35(ILE)Al₂ asciende a 14,7 kJ/mol, si bien es cierto que estos valores se han calculado para temperaturas inferiores a la T_g , valor que puede indicar un ligero cambio de tendencia de la E_a [29]. Por el contrario, muchos de los valores de energía de activación que se presentan en la bibliografía se obtienen por encima de la T_g , lo que influye de manera determinante en estos valores.

Para realizar una discusión de los valores de E_a se realiza una comparativa con el estado del arte, valores indicados en la Tabla 2-1. Para ello, hay que tener presente que cuanto menor sea la E_a , mayor es el transporte iónico y el sistema tenderá a poseer una elevada conductividad iónica.

El valor de E_a obtenido en este estudio para L65P35(ILE)Al₂ es menor que las energías de activación de electrolitos similares basados en resinas epoxi, pero mayor que los que tienen mayor cantidad de los diferentes líquidos iónicos:

- Los electrolitos desarrollados por Oliveira *et al.* [44] se basan en DGEBA, una mezcla de poliol de amina y un líquido iónico: con composiciones de líquido iónico similares, alcanzan una E_a es 32,5 kJ/mol, valor mucho mayor comparado con el que posee el sistema desarrollado en este trabajo; sin embargo, con un 50 % en líquido iónico tiene una E_a de 10,3 kJ/mol, siguiendo en ambos casos un comportamiento de transporte iónico tipo *Arrhenius*.
- Los dos sistemas de Maksym *et al.* [45] están formados por DGEBA y aminas conductoras que alcanzaban una E_a de 19 y 39 kJ/mol, según la amina empleada, valores muy superiores al electrolito L65P35(ILE)Al₂.
- Los electrolitos de Kwon *et al.* [48] están basados en DGEBA, ILE y sal de litio (LiTFSI): cuando la composición del ILE es similar al electrolito L65P35(ILE)Al₂ (30 % en ILE) la E_a es de 16,3 kJ/mol, valor superior al electrolito de este trabajo; mientras que sus electrolitos con un 50 % en ILE (con una T_g inferior al ambiente) tienen una E_a de 8,6 kJ/mol, siguiendo en ambos casos un modelo de transporte iónico VTF.
- El electrolito basado en DGEBA, líquido iónico y sal de litio de Song *et al.* [52] tiene una E_a de 15,6 kJ/mol y sigue modelo de transporte iónico VTF, sensiblemente mayor que el electrolito de referencia de este trabajo.

4.5. ESTUDIO DE LA MULTIFUNCIONALIDAD DE LOS ELECTROLITOS

Una vez presentados los resultados de las propiedades más importantes de los electrolitos, se procede a realizar un estudio acerca de su multifuncionalidad. Para ello, es necesario desarrollar una fórmula matemática que correlacione las propiedades estructurales y electroquímicas que garanticen la multifuncionalidad de los electrolitos. En el caso de los supercondensadores y baterías estructurales, hay trabajos bibliográficos sobre desarrollos matemáticos que analizan la multifuncionalidad del dispositivo completo [66 - 68], sin embargo, no existen estos estudios con SPE.

La fórmula propuesta considera la misma contribución a la multifuncionalidad de las propiedades estructurales y electroquímicas, es decir, un 50 %. Concretamente, la conductividad iónica (σ) supone un 50 %, mientras que la temperatura de transición vítrea (T_g) y el módulo de almacenamiento (E') computarán un 25 % cada uno.

En el desarrollo de esta fórmula se utilizan los logaritmos decimales ($y = 1 + \log_{10} x$) debido a que con valores de x comprendidos entre 0,1 y 1, se favorece el aumento de y de forma logarítmica (Figura 4-31). En este caso, el valor de x será el valor de una propiedad del electrolito dividido entre el valor que alcanzaría esa propiedad en un electrolito multifuncional ideal, como se explicará detalladamente a continuación. Así, se favorece la contribución a la multifuncionalidad de los valores de las propiedades más cercanas a la ideal.

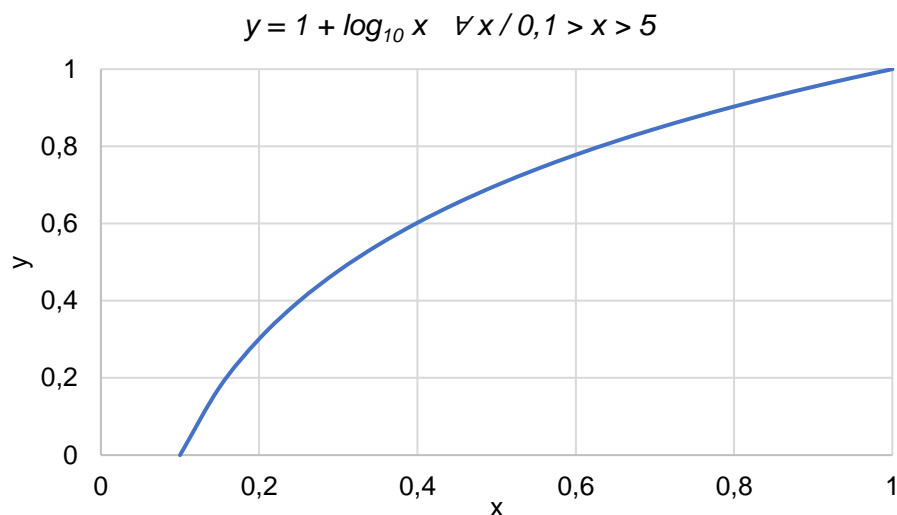


Figura 4-31: Función matemática $y = 1 + \log_{10} x$ para todo x comprendido entre 0 y 1.

Los valores de x menores de 0,1 serán contabilizados como 0 en vez de un número negativo, ya que en este caso no se estaría cumpliendo con esa parte de la multifuncionalidad.

La contribución de las propiedades estructurales a la multifuncionalidad se muestra en la ecuación 4-6.

$$M_e = 0,25 \cdot \left(1 + \log_{10} \left(\frac{Tg}{160}\right)\right) + 0,25 \cdot \left(1 + \log_{10} \left(\frac{E'}{2500}\right)\right) \quad (4-6)$$

Donde M_e es el índice de multifuncionalidad estructural, la Tg y el E' es temperatura de transición vítrea en °C y el módulo de almacenamiento en MPa del electrolito en cuestión y los valores de 160 y 2500 se corresponden con la Tg en °C y el E' en MPa de la resina LY 556 entrecruzada con XB 3473, que serían las propiedades estructurales que tendría un electrolito ideal.

Por otro lado, la ecuación 4-7 y 4-8 indican la aportación de la conductividad iónica a la multifuncionalidad, según se seleccione σ_1 o σ_2 .

$$M_{\sigma_1} = 0,5 \cdot \left(1 - \log_{10} \left(\frac{(\log_{10} \sigma_1)^{5,75}}{10^3}\right)\right) \quad (4-7)$$

$$M_{\sigma_2} = 0,5 \cdot \left(1 - \log_{10} \left(\frac{(\log_{10} \sigma_2)^{10}}{10^8}\right)\right) \quad (4-8)$$

Donde M_σ es el índice de multifuncionalidad electroquímica y el denominador y exponente del numerador son factores cuya finalidad es realizar la diferenciación entre los valores próximos de conductividad iónica según σ_1 y σ_2 .

Finalmente, la ecuación 4-9 muestra cómo calcular el índice de multifuncionalidad (M) teniendo en cuenta σ_2 . Los valores de M pueden oscilar entre 0 y 1, siendo 1 el valor máximo del índice de multifuncionalidad y 0 en el caso de que no cumpla algún requisito, por ejemplo, no poseer valores de conductividad iónica. De esta manera, cuanto mayor sea el valor de M , más carácter multifuncional tiene el electrolito.

$$M = 0,25 \cdot \left(1 + \log_{10} \left(\frac{Tg}{160}\right)\right) + 0,25 \cdot \left(1 + \log_{10} \left(\frac{E'}{2500}\right)\right) + 0,5 \cdot \left(1 - \log_{10} \left(\frac{(\log_{10} \sigma_2)^{10}}{10^8}\right)\right) \quad (4-9)$$

En la Tabla 4-5 se indican los M de cada uno de los electrolitos fabricados, calculados con σ_2 . Se considera que nos encontramos ante un electrolito multifuncional en el caso de $M > 0,5$. Adicionalmente, se establecen tres franjas para diferenciar el grado de multifuncionalidad: se considera multifuncionalidad media si M está comprendido entre 0,5 y 0,6 (amarillo); multifuncionalidad alta si M está entre 0,6 y 0,75 (verde claro); y, multifuncionalidad excelente si M es mayor de 0,75 (verde oscuro).

Tabla 4-5: Índice de multifuncionalidad de los electrolitos calculados con σ_2 .

ID MUESTRA	Índice multifuncionalidad		
	Estructural (M_e)	Electroquímica (M_{σ_2})	TOTAL (M)
L80P20	0,50	0	0
L80P20(ILE)	0,43	0,07	0,50
L80P20(ILE)Ti2	0,44	0	0
L80P20(ILE)Ti4	0,43	0	0
L80P20(ILE)Al2	0,40	0,36	0,75
L80P20(ILE)Al4	0,39	0	0,39
L73P27	0,48	0	0
L73P27(ILE)	0,37	0,16	0,53
L73P27(ILE)Ti2	0,34	0,37	0,71
L73P27(ILE)Ti4	0,28	0,08	0,35
L73P27(ILE)Al2	0,37	0,47	0,84
L73P27(ILE)Al4	0,40	0,33	0,72
L65P35	0,45	0	0
L65P35(ILE)	0,28	0,31	0,59
L65P35(ILE)Ti2	0,33	0,38	0,70
L65P35(ILE)Ti4	0,28	0,44	0,72
L65P35(ILE)Ti6	0,29	0,29	0,58
L65P35(ILE)Ti8	0,24	0,17	0,41
L65P35(ILE)Al2	0,35	0,50	0,85
L65P35(ILE)Al4	0,30	0,34	0,64
L65P35(ILE)Al6	0,29	0,23	0,52
L58P42	0,42	0	0
L58P42(ILE)	0,17	0,36	0,53
L58P42(ILE)Ti2	0,06	0,50	0,56
L58P42(ILE)Ti4	0,18	0,28	0,46
L58P42(ILE)Ti6	0,15	0,23	0,38
L58P42(ILE)Ti8	0,14	0,15	0,29
L58P42(ILE)Al2	0,20	0,37	0,57
L58P42(ILE)Al4	0,23	0,39	0,62
L58P42(ILE)Al6	0,17	0,25	0,42
L50P50	0,40	0	0
L50P50(ILE)	0,04	0,06	0,10
L50P50(ILE)Ti2	0,10	0,44	0,54
L50P50(ILE)Ti4	0,07	0,27	0,34
L50P50(ILE)Al2	0,13	0,27	0,40
L50P50(ILE)Al4	0,10	0,21	0,31

En la Tabla 4-6 se indican los M de cada uno de los electrolitos de los que se ha podido obtener σ_1 . Cabe destacar que, con la fórmula desarrollada en el presente trabajo, $M\sigma_1$ coincide con $M\sigma_2$, por lo que los M también coinciden, excepto en el caso de L58P42(ILE)Ti2 debido a la tendencia no esperada en la conductividad.

Tabla 4-6: Índice de multifuncionalidad de los electrolitos calculados con σ_1 .

ID MUESTRA	Índice multifuncionalidad		
	Estructural (M_e)	Electroquímica (M_{σ_1})	TOTAL (M)
L73P27(ILE)Al2	0,37	0,47	0,84
L65P35(ILE)Ti4	0,28	0,44	0,72
L65P35(ILE)Al2	0,35	0,50	0,85
L58P42(ILE)Ti2	0,06	0,12	0,18
L58P42(ILE)Al4	0,23	0,39	0,62
L50P50(ILE)Ti2	0,10	0,44	0,54

La combinación correcta de todos los componentes en estos electrolitos representa un buen ejemplo de cómo se puede ajustar y optimizar un electrolito sólido polimérico dependiendo de sus aplicaciones. Además, se avalan las tendencias apreciadas en la discusión realizada en la caracterización termomecánica y electroquímica. Los principales hitos con respecto a la multifuncionalidad de los electrolitos son:

- Los electrolitos basados en L80P20(ILE) tienen unas elevadas propiedades estructurales pero una pobre conductividad iónica, por el contrario, los basados en L50P50(ILE) cuentan con bajas propiedades estructurales y propiedades electroquímicas medias.
- Las nanopartículas de Al_2O_3 garantizan mayor M en los electrolitos basados en L80P20(ILE), L73P27(ILE) L65P35(ILE) y L58P42(ILE), mientras que las nanopartículas de TiO_2 suponen valores más altos de M en electrolitos L50P50(ILE).
- Los electrolitos que muestran una multifuncionalidad excelente contienen un 2 % en peso de Al_2O_3 : L80P20(ILE)Al2, L73P27(ILE)Al2 y L65P35(ILE)Al2. En estos electrolitos se compensa la conductividad iónica con las propiedades estructurales. Si prima la conductividad iónica sobre las propiedades estructurales se selecciona el L65P35(ILE)Al2 y, si es al contrario, se opta por el L80P20(ILE)Al2 o L73P27(ILE)Al2.
- El electrolito con mejor índice de multifuncionalidad ($M = 0,85$) es el L65P35(ILE)Al2, y se considera óptimo para su aplicación en supercondensadores multifuncionales.

4.6. COMPARATIVA CON EL ESTADO DE EL ARTE

El diagrama comparativo de la Figura 2-12 de la *introducción* que indicaba los valores de E' y σ de los electrolitos del estado del arte se ha completado con los mismos valores de los electrolitos desarrollados en el presente trabajo, tal y como muestra la Figura 4-32. Concretamente, los puntos cuadrados y triangulares se corresponden con los electrolitos del estado del arte (propiedades detalladas en la Tabla 2-1), mientras que los puntos esféricos hacen referencia a los electrolitos en los que se ha podido calcular σ_1 desarrollados en este trabajo. En este aspecto, se recuerda que uno de los retos es desarrollar un electrolito con las propiedades más cercanas al electrolito ideal multifuncional (estrella).

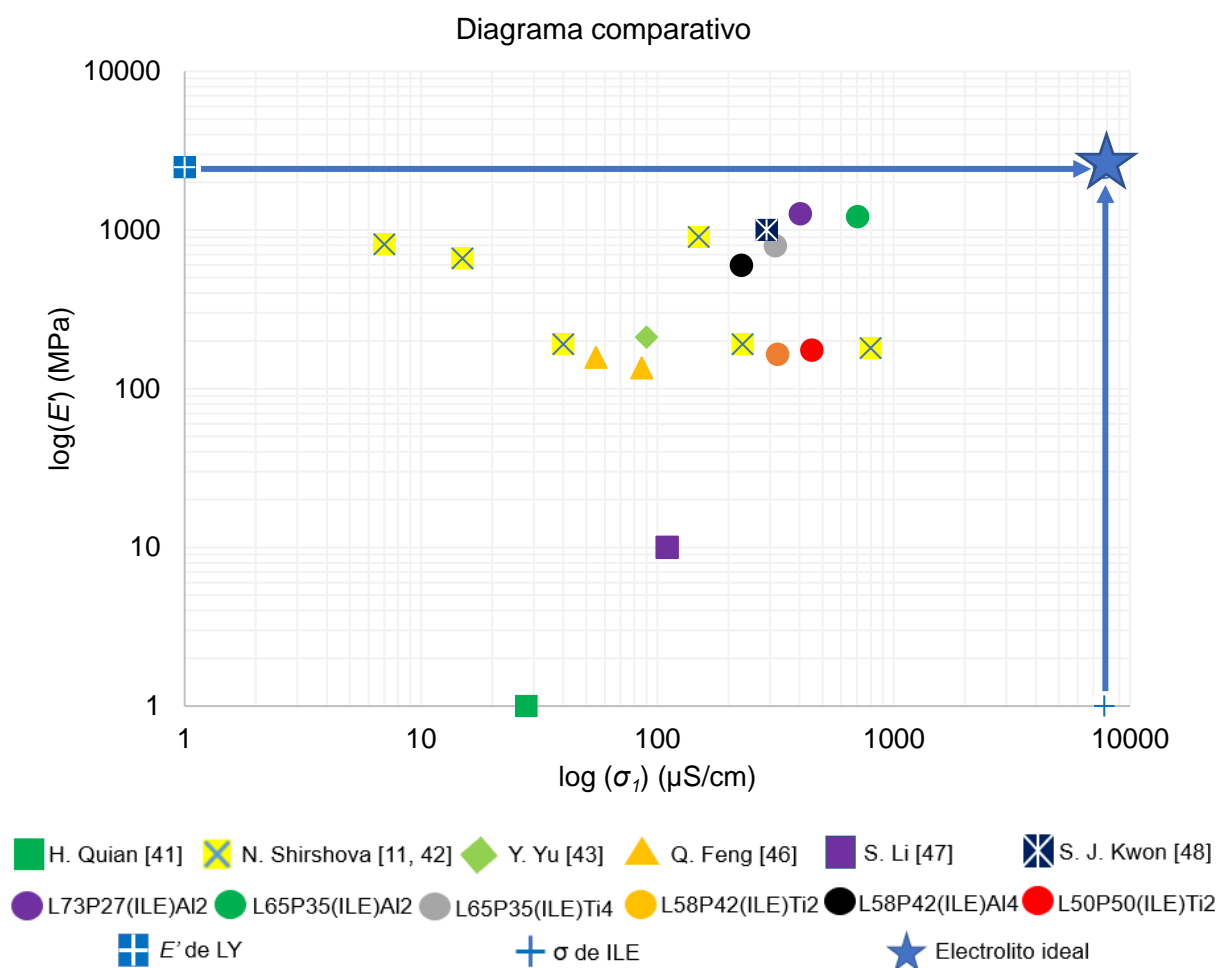


Figura 4-32: Diagrama comparativo del estado del arte y de los electrolitos presentados en esta investigación:

Así, los electrolitos desarrollados en este trabajo se encuentran en una posición privilegiada con respecto al estado del arte, donde el L65P35(ILE)Al2 destaca por encima de los desarrollados por Shirshova y Kwon. Sin embargo, la multifuncionalidad que denota esta representación está sesgada puesto que no tiene en cuenta la T_g de los electrolitos, propiedad determinante para que un SPE garantice la multifuncionalidad.

Por ello, con el objetivo de realizar una comparación más exhaustiva se utiliza el índice de multifuncionalidad propuesto en este trabajo. En este sentido, sólo algunos de los electrolitos del estado del arte indican las tres propiedades necesarias para aplicar esta fórmula: E' , T_g y σ . En la Tabla 4-7 se observan los M de los electrolitos del estado del arte.

Tabla 4-7: Índice de multifuncionalidad de los electrolitos del estado del arte.

ELECTROLITO	Índice multifuncionalidad		
	Estructural (M_e)	Electroquímica ($M_{\sigma 1}$)	TOTAL (M)
N. Shirshova [42]	0,29	0,33	0,62
Y. Yu [43]	0	0,25	0
Q. Feng [46]	0,04	0,25	0,29
	0,06	0,19	0,25
S. J. Kwon [48]	0,29	0,42	0,71
J. Y. Lim [49]	0	0,43	0
J. H. Song [52]	0	0,50	0

Según los M , los SPE de Yu, Lim y Song no se consideran válidos para supercondensadores multifuncionales debido a que tienen una T_g menor a la temperatura ambiente. Además, los electrolitos de Feng presentan M muy bajos ya que poseen valores bajos de T_g y E' . Por otro lado, los electrolitos de Shirshova y Kwon poseen un M alto.

En vista de la comparativa indicada en la Figura 4-33, los M de los electrolitos de Shirshova ($M = 0,62$) y Kwon ($M = 0,71$) son superiores al L65P35(ILE)Al2 ($M = 0,54$), similares al de L58P42(ILE)Al4 ($M = 0,62$) y L65P35(ILE)Ti4 ($M = 0,72$) e inferiores al de L73P27(ILE)Al2 ($M = 0,84$) y L65P35(ILE)Al2 ($M = 0,85$). Este último electrolito es el que posee las mejores propiedades, por lo que es óptimo para su uso en supercondensadores multifuncionales.

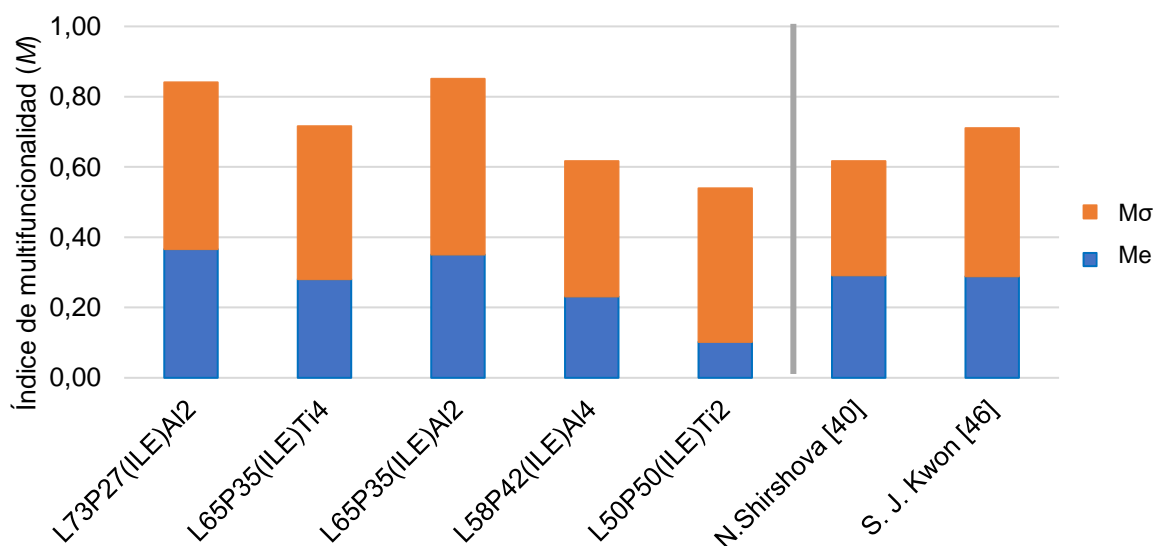


Figura 4-33: Comparativa de los índices de multifuncionalidad de los electrolitos más destacados.

5. CONCLUSIONES

De forma general, las conclusiones extraídas en la presente investigación son:

1. La fabricación de los electrolitos con nanopartículas con el molde convencional conlleva problemas asociados a la separación de fases y a la sedimentación de las nanopartículas por efecto de la gravedad. Estos problemas se han solucionado con el empleo del molde rotatorio para contenidos en nanopartículas inferiores al 8 % en peso, donde la rotación concéntrica contrarresta los efectos mencionados.
2. El efecto de las nanopartículas en la conductividad iónica y en las propiedades termomecánicas de los electrolitos se explica en base al grado de su dispersión y su estabilidad en la mezcla, donde intervienen de manera determinante la viscosidad y las cargas electroestáticas de la muestra, que a su vez está definido por el contenido en ILE, P y L. Así, los electrolitos con mejores propiedades contienen un 2 o 4 % en peso de nanopartículas, contenido a partir del cual se favorece en mayor medida su aglomeración que se manifiesta en un descenso de estas propiedades.
3. Se ha desarrollado una expresión matemática que indica el índice de multifuncionalidad (M) de los electrolitos considerando la función estructural (E' y Tg) y electroquímica (σ). Se considera que electrolito es multifuncional si $M > 0,5$; y se distingue entre multifuncionalidad media ($0,5 < M < 0,6$), alta ($0,6 < M < 0,75$) y excelente ($M > 0,75$).
4. Las nanopartículas de Al_2O_3 garantizan mayor multifuncionalidad en los electrolitos basados en L80P20(ILE), L73P27(ILE) L65P35(ILE) y L58P42(ILE), mientras que las nanopartículas de TiO_2 suponen valores más altos de multifuncionalidad en electrolitos L50P50(ILE).
5. La combinación correcta de todos los componentes en estos electrolitos representa un buen ejemplo de cómo se puede ajustar y optimizar un SPE dependiendo de sus aplicaciones. Teniendo en cuenta los 3 electrolitos que muestran una multifuncionalidad excelente, si prima la conductividad iónica sobre las propiedades estructurales se selecciona el L65P35(ILE)Al₂ y, si es al contrario, se opta por el L80P20(ILE)Al₂ o L73P27(ILE)Al₂.

6. El electrolito óptimo es el L65P35(ILE)Al2 puesto que tiene una $T_g = 83,3 \pm 1,4$ °C, un $E' = 1212 \pm 164$ MPa, un $E'' = 93 \pm 1$ MPa, una $\sigma_1 = 7 \cdot 10^{-4}$ S/cm y, con ello, un $M = 0,85$. Además, este SPE sigue un modelo de transporte iónico tipo *Arrhenius* con una $E_a = 14,7$ kJ/mol. Adicionalmente, este electrolito mejora las propiedades y la multifuncionalidad descrita en el estado del arte, por lo que se considera óptimo para su aplicación en supercondensadores multifuncionales en vehículos que integran la *smart mobility*.

6. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURO

La propuesta de trabajo futuro se centra en realizar una caracterización más completa de los electrolitos y en seguir optimizando sus propiedades. Además, algunas caracterizaciones que estaban previstas se han visto interrumpidas por la situación mundial que ha ocasionado el COVID-19. Se propone que la presente investigación avance con las siguientes actuaciones:

1. Realizar ensayos DMTA con temperaturas iniciales inferiores de -50°C en los electrolitos con T_g más bajas (basados en L50P50(ILE)) para obtener valores más precisos y exactos que permitan una mejor interpretación de los resultados.
2. Realizar la caracterización electroquímica a diferentes temperaturas de los electrolitos que suscitan mayor interés, así como ampliar el rango de temperaturas con respecto al realizado en este trabajo. De esta manera, se podría informar del modelo de transporte iónico a temperaturas mayores a la T_g de los SPE.
3. Efectuar una caracterización microestructural detallada mediante AFM, con el objetivo de apreciar la distribución de los canales que permiten la movilidad iónica.
4. Realizar ensayos de RMN en condiciones isoterma y a diferentes temperaturas con la finalidad de entender el proceso de movilidad iónica y comparar estos resultados con los obtenidos en la caracterización electroquímica detallada en este trabajo.
5. Incorporar nanopartículas de diferente naturaleza (SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , etc.) o relación de forma (nanohilos o nanoplaquetas) y estudiar su efecto en las propiedades termomecánicas y en la conductividad iónica.
6. Fabricar los supercondensadores multifuncionales con estos electrolitos y estudiar su eficiencia como dispositivo de almacenamiento de energía.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Organización de las Naciones Unidas. Agenda 2030 sobre el Desarrollo sostenible. 2015. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/development-agenda/>
- [2] Informe de la comisión al parlamento europeo y al consejo. “La UE y el Acuerdo de París sobre cambio climático: balance del progreso logrado en la COP de Katowice”. Bruselas. 2018. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/TXT/?uri=CELEX%3A52018DC0716>
- [3] Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. “La visión estratégica europea a largo plazo de una economía próspera, moderna, competitiva y climáticamente neutra”. Bruselas. 2018. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_es
- [4] Ministerio de fomento del Gobierno de España. Informe anual del observatorio del transporte y la logística en España 2017. 2018. https://transparencia.gob.es/transparencia/transparencia_Home/index/MasInformacion/Informes-de-interes/Transporte/Observatorio-transporte-2017.html
- [5] F. Pérez, G. Velázquez, V. Fernández, and J. Dorao, “Movilidad inteligente,” *Econ. Ind.*, pp. 111–121, 2015. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5248694>
- [6] J. R. Miller and P. Simon, “Electrochemical Capacitors for Energy Management,” *Science* (80), vol. 321, no. 5889, pp. 651 LP – 652, 2008, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1158736>.
- [7] A. Schneuwly and R. Gallay, *Properties and Applications of Supercapacitors From the State-of-the-art to Future Trends*. 2000.
- [8] A. Yu, V. Chabot, and J. Zhang, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications*. 2017.
- [9] M. Winter and R. Brodd, “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?” *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 4245–4269, 2004, doi: <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
- [10] K. Salonitis, J. Pandremenos, J. Paralikas, and G. Chryssolouris, “Multifunctional materials: engineering applications and processing challenges” *Int. J. Adv. Manuf. Tec.*, vol. 49, no. 5, pp. 803-826, 2010, doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2428-6>.
- [11] N. Shirshova *et al.*, “Structural composite supercapacitors,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 46, pp. 96–107, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.10.007>.
- [12] Z. Xu, X. Chu, Y. Wang, H. Zhang, and W. Yang, “Three-dimensional polymer networks for solid-state electrochemical energy storage,” *Chem. Eng. J.*, vol. 391, p. 123548, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123548>.
- [13] M. L. Verma, M. Minakshi, and N. K. Singh, “Synthesis and Characterization of Solid Polymer Electrolyte based on Activated Carbon for Solid State Capacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 137, pp. 497–503, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.039>.

- [14] X. Chu *et al.*, “Electrochemically building three-dimensional supramolecular polymer hydrogel for flexible solid-state micro-supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 301, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.165>.
- [15] L. Dagousset, G. Pognon, G. T. M. Nguyen, F. Vidal, S. Jus, and P.-H. Aubert, “Self-standing gel polymer electrolyte for improving supercapacitor thermal and electrochemical stability,” *J. Power Sources*, vol. 391, pp. 86–93, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.073>.
- [16] J. Duay, E. Gillette, R. Liu, and S. B. Lee, “Highly flexible pseudocapacitor based on freestanding heterogeneous MnO₂/conductive polymer nanowire arrays,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 10, pp. 3329–3337, 2012, doi: <https://doi.org/10.1039/C2CP00019A>.
- [17] Y. Ji, N. Liang, J. Xu, D. Zuo, D. Chen, and H. Zhang, “Cellulose and poly(vinyl alcohol) composite gels as separators for quasi-solid-state electric double layer capacitors,” *Cellulose*, vol. 26, no. 2, pp. 1055–1065, 2019, doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2123-6>.
- [18] N. A. Choudhury, P. W. C. Northrop, A. C. Crothers, S. Jain, and V. R. Subramanian, “Chitosan hydrogel-based electrode binder and electrolyte membrane for EDLCs: experimental studies and model validation,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 42, no. 11, pp. 935–943, 2012, doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0469-2>.
- [19] B. Karaman and A. Bozkurt, “Enhanced performance of supercapacitor based on boric acid doped PVA-H₂SO₄ gel polymer electrolyte system,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 12, pp. 6229–6237, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.032>.
- [20] A. Lewandowski, M. Zajder, and F. Beguin, “Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide–KOH–H₂O polymer electrolyte,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, pp. 2777–2780, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00496-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00496-0).
- [21] G. Lee *et al.*, “Skin-Like, Dynamically Stretchable, Planar Supercapacitors with Buckled Carbon Nanotube/Mn–Mo Mixed Oxide Electrodes and Air-Stable Organic Electrolyte,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 1, pp. 855–866, 2019, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08645>.
- [22] A. Virya and K. Lian, “Lithium polyacrylate-polyacrylamide blend as polymer electrolytes for solid-state electrochemical capacitors,” *Electrochem. commun.*, vol. 97, pp. 77–81, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.026>.
- [23] R. Gu *et al.*, “Dielectric properties and I-V characteristics of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ solid electrolyte for ceramic supercapacitors,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, Part A, pp. 8243–8247, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.128>.

- [24] H. Rusdi, N. S. Mohamed, R. H. Y. Subban, and R. Rusdi, "Enhancement of Electrical Properties for NASICON-type Solid Electrolytes ($\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$) via Aluminium Substitution," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.06.003>.
- [25] B. Zhang, L. Yang, L.-W. Wang, and F. Pan, "Cooperative transport enabling fast Li-ion diffusion in Thio-LISICON $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte," *Nano Energy*, vol. 62, pp. 844–852, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.085>.
- [26] C. A. Vincent, "Ion transport in polymer electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 13, pp. 2035–2040, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00138-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00138-5).
- [27] G. Mao, R. F. Perea, W. S. Howells, D. L. Price, and M.-L. Saboungi, "Relaxation in polymer electrolytes on the nanosecond timescale," *Nature*, vol. 405, no. 6783, pp. 163–165, 2000, doi: <https://doi.org/10.1038/35012032>.
- [28] D. Golodnitsky, E. Strauss, E. Peled, and S. Greenbaum, "Review—On Order and Disorder in Polymer Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. A2551–A2566, 2015, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0161514jes>.
- [29] S. B. Aziz, T. J. Woo, M. F. Z. Kadir, and H. M. Ahmed, "A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 3, no. 1, pp. 1–17, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.002>.
- [30] J. Siva Kumar, A. R. Subrahmanyam, M. Jaipal Reddy, and U. V Subba Rao, "Preparation and study of properties of polymer electrolyte system (PEO+NaClO₃)," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 28, pp. 3346–3349, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.015>.
- [31] A. B. Samui and P. Sivaraman, "11 - Solid polymer electrolytes for supercapacitors," in *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, C. Sequeira and D. B. T.-P. E. Santos, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 431–470.
- [32] S. Cheng, D. M. Smith, Q. Pan, S. Wang, and C. Y. Li, "Anisotropic ion transport in nanostructured solid polymer electrolytes," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 60, pp. 48793–48810, 2015, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA05240H>.
- [33] F. Capuano, "Composite Polymer Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 7, p. 1918, 1991, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2085900>.
- [34] V. Pryamitsyn and V. Ganesan, "Interplay between Depletion and Electrostatic Interactions in Polyelectrolyte–Nanoparticle Systems," *Macromolecules*, vol. 47, no. 17, pp. 6095–6112, 2014, doi: <https://doi.org/10.1021/ma501014u>.
- [35] S. H. Chung *et al.*, "Enhancement of ion transport in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides," *J. Power Sources*, vol. 97–98, pp. 644–648, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00748-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00748-0).

- [36] F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, and M. A. Hendrickson, "Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 16, pp. 2457–2461, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00458-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00458-3).
- [37] M. A. K. L. Dissanayake, P. A. R. D. Jayathilaka, R. S. P. Bokalawala, I. Albinsson, and B.-E. Mellander, "Effect of concentration and grain size of alumina filler on the ionic conductivity enhancement of the (PEO)₉LiCF₃SO₃:Al₂O₃ composite polymer electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 409–414, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00262-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00262-3).
- [38] M. Marcinek *et al.*, "Effect of Filler Surface Group on Ionic Interactions in PEG–LiClO₄–Al₂O₃ Composite Polyether Electrolytes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 47, pp. 11088–11093, 2000, doi: <https://doi.org/10.1021/jp0021493>.
- [39] A. S. Best, J. Adebahr, P. Jacobsson, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, "Microscopic Interactions in Nanocomposite Electrolytes," *Macromolecules*, vol. 34, no. 13, pp. 4549–4555, 2001, doi: <https://doi.org/10.1021/ma001837h>.
- [40] P. Johansson, M. A. Ratner, and D. F. Shriver, "The Influence of Inert Oxide Fillers on Poly(ethylene oxide) and Amorphous Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolytes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 37, pp. 9016–9021, Sep. 2001, doi: <https://doi.org/10.1021/jp010868r>.
- [41] H. Qian, A. R. Kucernak, E. S. Greenhalgh, A. Bismarck, and M. S. P. Shaffer, "Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabric," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 6113–6122, 2013, doi: <https://doi.org/10.1021/am400947j>.
- [42] N. Shirshova *et al.*, "Composition as a Means To Control Morphology and Properties of Epoxy Based Dual-Phase Structural Electrolytes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 49, pp. 28377–28387, 2014, doi: <https://doi.org/10.1021/jp507952b>.
- [43] Y. Yu *et al.*, "Co-continuous structural electrolytes based on ionic liquid, epoxy resin and organoclay: Effects of organoclay content," *Mater. Des.*, vol. 104, pp. 126–133, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.004>.
- [44] L. C. Silva and B. Soares, "New all solid-state polymer electrolyte based on epoxy resin and ionic liquid for high temperature applications," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, p. 45838, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/app.45838>.
- [45] P. Maksym *et al.*, "Enhanced Polymerization Rate and Conductivity of Ionic Liquid-Based Epoxy Resin," *Macromolecules*, vol. 50, no. 8, pp. 3262–3272, Apr. 2017, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02749>.

- [46] Q. Feng *et al.*, “The ionic conductivity, mechanical performance and morphology of two-phase structural electrolytes based on polyethylene glycol, epoxy resin and nano-silica,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 219, pp. 37–44, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.001>.
- [47] S. Li, H. Jiang, T. Tang, Y. Nie, Z. Zhang, and Q. Zhou, “Improved electrochemical and mechanical performance of epoxy-based electrolytes doped with mesoporous TiO₂,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 205, pp. 23–28, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.075>.
- [48] S. J. Kwon, T. Kim, B. M. Jung, S. B. Lee, and U. H. Choi, “Multifunctional Epoxy-Based Solid Polymer Electrolytes for Solid-State Supercapacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 41, pp. 35108–35117, 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11016>.
- [49] J. Y. Lim, D. A. Kang, N. U. Kim, J. M. Lee, and J. H. Kim, “Bicontinuously crosslinked polymer electrolyte membranes with high ion conductivity and mechanical strength,” *J. Memb. Sci.*, vol. 589, p. 117250, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117250>.
- [50] A. del Bosque García. “Desarrollo y optimización de electrolitos sólidos poliméricos para supercondensadores multifuncionales” Trabajo fin de grado de ingeniería de materiales. Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles (Madrid). 2019.
- [51] A. del Bosque García. “Estudio y desarrollo de supercondensadores estructurales basados en fibra de carbono” Trabajo fin de grado de ingeniería en organización industrial. Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles (Madrid). 2019.
- [52] Y. H. Song, T. Kim, and U. H. Choi, “Tuning Morphology and Properties of Epoxy-Based Solid-State Polymer Electrolytes by Molecular Interaction for Flexible All-Solid-State Supercapacitors,” *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 9, pp. 3879–3892, 2020, doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.0c00041>
- [53] K. Chawla. *Composite Materials Science and Engineering*. Springer. 2013.
- [54] A. Javaid, “Structural Polymer Composites for Energy Storage Devices,” Tesis doctoral, Imperial College London, London, 2012.
- [55] R. Benavente. “Comportamiento mecanodinámico, relajaciones en polímeros”. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). Madrid. 2011.
- [56] J.M. Pereña. “Caracterización mecánica de Polímeros: Propiedades mecanodinámicas”. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). Madrid. 1997
- [57] S. Lanfredi, P. S. Saia, R. Lebullenger, and A. C. Hernandez, “Electric conductivity and relaxation in fluoride, fluorophosphate and phosphate glasses: analysis by impedance spectroscopy,” *Solid State Ionics*, vol. 146, no. 3, pp. 329–339, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)01030-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)01030-X).

- [58] R. A. Huggins, "Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review," *Ionics (Kiel)*, vol. 8, no. 3, pp. 300–313, 2002, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02376083>.
- [59] S. Menkin *et al.*, "Evaluation of ion-transport in composite polymer-in-ceramic electrolytes. Case study of active and inert ceramics," *Electrochim. Acta*, vol. 304, pp. 447–455, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.006>.
- [60] K. Matsumoto and T. Endo, "Confinement of Ionic Liquid by Networked Polymers Based on Multifunctional Epoxy Resins," *Macromolecules*, vol. 41, no. 19, pp. 6981–6986, 2008, doi: <https://doi.org/10.1021/ma801293j>.
- [61] H. Maka, T. Szychaj, and R. Pilawka, "Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 14, pp. 5197–5206, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ie202321j>.
- [62] F. C. Binks, G. Cavalli, M. Henningsen, B. J. Howlin, and I. Hamerton, "Investigating the mechanism through which ionic liquids initiate the polymerisation of epoxy resins," *Polymer (Guildf)*, vol. 139, pp. 163–176, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.087>.
- [63] P. K. Ghosh, A. Pathak, M. S. Goyat, and S. Halder, "Influence of nanoparticle weight fraction on morphology and thermal properties of epoxy/TiO₂ nanocomposite," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 31, no. 17, pp. 1180–1188, 2012, doi: <https://doi.org/10.1177/0731684412455955>.
- [64] B. Wetzels, P. Rosso, F. Hauptert, and K. Friedrich, "Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 73, no. 16, pp. 2375–2398, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.05.018>.
- [65] T. A. Nguyen, T. Nguyen, T. Nguyen, H. Thai, and X. Shi, "Effect of Nanoparticles on the Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Coatings," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, pp. 9874–9881, Sep. 2016, doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12162>.
- [66] D. J. O'Brien, D. M. Baechle, and E. D. Wetzels, "Design and performance of multifunctional structural composite capacitors," *J. Compos. Mater.*, vol. 45, no. 26, pp. 2797–2809, 2011, doi: <https://doi.org/10.1177%2F0021998311412207>
- [67] L. E. Asp and E. S. Greenhalgh, "Structural power composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 101, pp. 41–61, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.06.020>.
- [68] L. E. Asp, M. Johansson, G. Lindbergh, J. Xu, and D. Zenkert, "Structural battery composites: a review," *Funct. Compos. Struct.*, vol. 1, no. 4, p. 042001, 2019, doi: <https://doi.org/10.1088/2631-6331/ab5571>.

APÉNDICE I. INFORMES DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES

En las Tablas sucesivas se presentan los valores de los elementos pasivos de los circuitos eléctricos equivalentes, usados en la caracterización electroquímica de los electrolitos. Adicionalmente, se muestran los valores del coeficiente de contingencia (χ^2), donde en todos los casos se encuentra muy cercano a 0, por lo que los ajustes de los circuitos equivalentes convergen con los resultados experimentales de EIS.

Tabla I-1: Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente de los electrolitos basados en L80P20(ILE).

Elemento pasivo	Parámetro	L80P20(ILE)		L80P20(ILE)A12		L80P20(ILE)A14	
		Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
R ₁	R (Ω)	-8695	-9,55	-9609	-11,65	-993,75	-44,82
R ₂	R (Ω)	1,80·10 ⁷	1,13	2,00·10 ⁵	1,19	2,80·10 ⁶	2,01
Q ₂	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	3,28·10 ⁻⁹	8,21	2,78·10 ⁻⁹	8,21	7,13·10 ⁻¹⁰	8,87
	n	0,66	1,19	0,66	1,19	0,74	0,95
R ₃	R (Ω)	8,00·10 ⁸	4,10	9,00·10 ⁷	6,90	8,00·10 ⁶	1,20
Q ₃	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	4,12·10 ⁻⁶	2,59	2,82·10 ⁻⁶	2,59	4,12·10 ⁻⁷	8,96
	n	0,46	2,60	0,46	2,60	0,57	7,21
	χ^2	0,012		0,014		1,193	

Tabla I-2: Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente de los electrolitos basados en L73P27(ILE).

Elemento pasivo	Parámetro	L73P27(ILE)		L73P27(ILE)Ti2		L73P27(ILE)Ti4		L73P27(ILE)A12		L73P27(ILE)A14	
		Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
R ₁	R (Ω)	-1571,1	-20,94	-26275	-17,79	-308,81	-70,224	90,5	-5,8	-685,05	-31,64
R ₂	R (Ω)	8,50·10 ⁵	0,98	1,80·10 ⁵	5,71	1,70·10 ⁶	0,32	59867	1,457	2,50E+05	1,76
Q ₂	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	3,62·10 ⁻⁹	9,48	2,14·10 ⁻⁸	25,43	1,10·10 ⁻⁹	5,168	2,48·10 ⁻⁹	9,449	2,93·10 ⁻⁹	8,343
	n	0,69	1,13	0,49	5,25	0,76	0,57	0,71	1,034	0,69	0,974
R ₃	R (Ω)	7,00·10 ⁶	56,01	6,00·10 ⁸	2,75	5,00·10 ⁻⁶	3,01	6,51·10 ⁷	4,08	6,85·10 ⁸	2,87
Q ₃	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	1,66·10 ⁻⁷	4,76	2,54·10 ⁻⁶	7,42	9,13·10 ⁻⁷	6,07	8,91·10 ⁻⁶	5,06	2,56·10 ⁻⁶	6,379
	n	0,57	2,59	0,45	8,75	0,54	5,205	0,36	4,79	0,47	6,434
	χ^2	0,524		0,130		0,205		0,044		0,119	

Tabla I-3: Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente de los electrolitos basados en L65P35(ILE) y TiO₂.

Elemento pasivo	Parámetro	L65P35(ILE)		L65P35(ILE)Ti2		L65P35(ILE)Ti4		L65P35(ILE)Ti6		L65P35(ILE)Ti8	
		Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
R ₁	R (Ω)	135,84	136,86	107,25	93,20	115	8,3	432,41	31,31	-685,05	-31,64
R ₂	R (Ω)	2,87·10 ⁵	0,73	1,73·10 ⁵	0,66	1,13·10 ⁵	1,36	3,20·10 ⁵	0,59	2,50·10 ⁵	1,76
Q ₂	Y0 (Mho.s ⁿ)	1,07·10 ⁻⁹	5,26	1,39·10 ⁻⁹	4,10	5,80·10 ⁻⁹	9,28	6,53·10 ⁻¹⁰	4,28	2,93·10 ⁻⁹	8,34
	n	0,73	0,55	0,73	0,43	0,62	1,48	0,77	0,42	0,69	0,97
R ₃	R (Ω)	3,75·10 ⁶	3,89	1,23·10 ⁶	4,95	5,99·10 ⁶	8,04	2,90·10 ⁸	1,99	6,85·10 ⁸	2,87
Q ₃	Y0 (Mho.s ⁿ)	1,16·10 ⁻⁶	2,18	1,33·10 ⁻⁶	2,21	9,4810 ⁻⁷	1,05	2,52·10 ⁻⁷	0,74	2,56·10 ⁻⁶	6,37
	n	0,59	1,83	0,52	1,58	0,64	0,68	0,66	0,45	0,47	6,43
	χ ²	0,040		0,017		0,014		0,030		0,080	

Tabla I-4: Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente de los electrolitos basados en L65P35(ILE) y Al₂O₃.

Elemento pasivo	Parámetro	L65P35(ILE)Al2		L65P35(ILE)Al4		L65P35(ILE)Al6	
		Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
R ₁	R (Ω)	58,39	1,68	-388,86	-61,19	-512,19	-67,05
R ₂	R (Ω)	5,22·10 ⁴	0,57	2,20·10 ⁵	1,90	5,05·10 ⁵	2,18
Q ₂	Y0 (Mho.s ⁿ)	7,13·10 ⁻⁹	4,70	1,25·10 ⁻⁹	7,51	5,35·10 ⁻¹⁰	8,56
	n	0,67	0,54	0,74	0,90	0,79513	0,99
R ₃	R (Ω)	6,24·10 ⁶	11,21	7,37·10 ⁵	17,24	4,81·10 ⁶	19,30
Q ₃	Y0 (Mho.s ⁿ)	1,47·10 ⁻⁶	0,93	2,41·10 ⁻⁶	6,76	5,79·10 ⁻⁷	5,16
	n	0,63	0,55	0,38	6,83	0,43	4,62
	χ ²	0,016		0,035		0,067	

Tabla I-5: Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente de los electrolitos basados en L58P42(ILE) y TiO₂.

Elemento pasivo	Parámetro	L58P42(ILE)		L58P42(ILE)Ti2		L58P42(ILE)Ti4		L58P42(ILE)Ti6		L58P42(ILE)Ti8	
		Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
R ₁	R (Ω)	536,91	19,16	1142,3	5,82	-99,387	-138,54	-1307,3	-54,53	-1218,9	-56,66
R ₂	R (Ω)	2,01·10 ⁵	0,85	3,24·10 ⁴	0,39	3,40·10 ⁵	0,81	5,10·10 ⁵	2,23	9,60·10 ⁵	2,62
Q ₂	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	6,96·10 ⁻¹⁰	4,64	1,76·10 ⁻⁹	4,97	8,22·10 ⁻¹⁰	4,02	3,90·10 ⁻¹⁰	10,49	4,77·10 ⁻¹⁰	11,07
	n	0,78	0,47	0,74	0,51	0,76	0,46	0,81	1,21	0,79	1,36
R ₃	R (Ω)	4,44·10 ⁶	24,26	1,41·10 ⁶	3,40	1,10·10 ¹²	1,59	4,67·10 ⁶	3,88	1,20·10 ⁹	-1,08
Q ₃	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	1,65·10 ⁻⁶	2,64	2,71·10 ⁻⁶	0,66	3,39·10 ⁻⁶	4,81	1,32·10 ⁻⁶	7,13	9,97·10 ⁻⁷	10,16
	n	0,44	2,22	0,67	0,38	0,43	5,27	0,36	7,78	0,41	11,94
	χ ²	0,021		0,008		0,023		0,073		0,136	

Tabla I-6: Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente de los electrolitos basados en L58P42(ILE) y Al₂O₃.

Elemento pasivo	Parámetro	L58P42(ILE)Al2		L58P42(ILE)Al4		L58P42(ILE)Al6	
		Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
R ₁	R (Ω)	528,97	25,73	160	19,32	-455,45	-75,43
R ₂	R (Ω)	1,88·10 ⁵	0,54	1,59·10 ⁵	0,56	4,38·10 ⁵	1,59
Q ₂	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	6,58·10 ⁻¹⁰	4,65	8,86·10 ⁻¹⁰	4,24	5,11·10 ⁻¹⁰	6,66
	n	0,77	0,46	0,76	0,43	0,78	0,77
R ₃	R (Ω)	4,54·10 ⁶	7,75	1,80·10 ⁶	5,24	1,96·10 ⁶	22,42
Q ₃	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	8,86·10 ⁻⁷	1,46	1,29·10 ⁻⁶	1,71	1,40·10 ⁻⁶	5,93
	n	0,59	0,98	0,53	1,18	0,39	6,12
	χ ²	0,021		0,015		0,033	

Tabla I-7: Valores de los elementos pasivos del circuito equivalente de los electrolitos basados en L50P50(ILE).

Elemento pasivo	Parámetro	L50P50(ILE)Ti2		L50P50(ILE)Ti4		L50P50(ILE)Al2		L50P50(ILE)Al4	
		Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
R ₁	R (Ω)	113,15	2,82	113,15	-12,50	-130,02	-113,39	-112,16	-181,24
R ₂	R (Ω)	1,13·10 ⁵	0,89	3,80·10 ⁵	1,58	3,81·10 ⁵	0,57	6,06·10 ⁵	0,81
Q ₂	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	2,84·10 ⁻¹⁰	0,59	6,35·10 ⁻¹⁰	6,66	5,72·10 ⁻¹⁰	3,83	4,32·10 ⁻¹⁰	4,43
	n	0,62	0,45	0,73	0,82	0,77	0,39	0,78	0,45
R ₃	R (Ω)	3,20·10 ¹²	7,25	9,90·10 ⁸	19,38	1,10·10 ¹²	13,10	1,10·10 ¹²	9,34E+6
Q ₃	Y ₀ (Mho.s ⁿ)	9,11·10 ⁻⁷	2,90	1,63·10 ⁻⁶	6,25	3,89·10 ⁻⁶	4,40	1,51·10 ⁻⁶	4,36
	n	0,50	1,89	0,52	4,26	0,52	4,77	0,50	4,49
	χ ²	0,058		0,175		0,023		0,036	

APÉNDICE II. FRACTURAS CRIOGENICAS DE TRABAJOS PREVIOS

En la Figura II-1 se muestran las criofracturas indicadas en el trabajo previo [50], con la finalidad de comparar como varía la morfología de la fractura con la incorporación de los diferentes aditivos: la resina L -el blanco- (a y b), la L(ILE) (c y d) y el L50P50(ILE) (e y f).

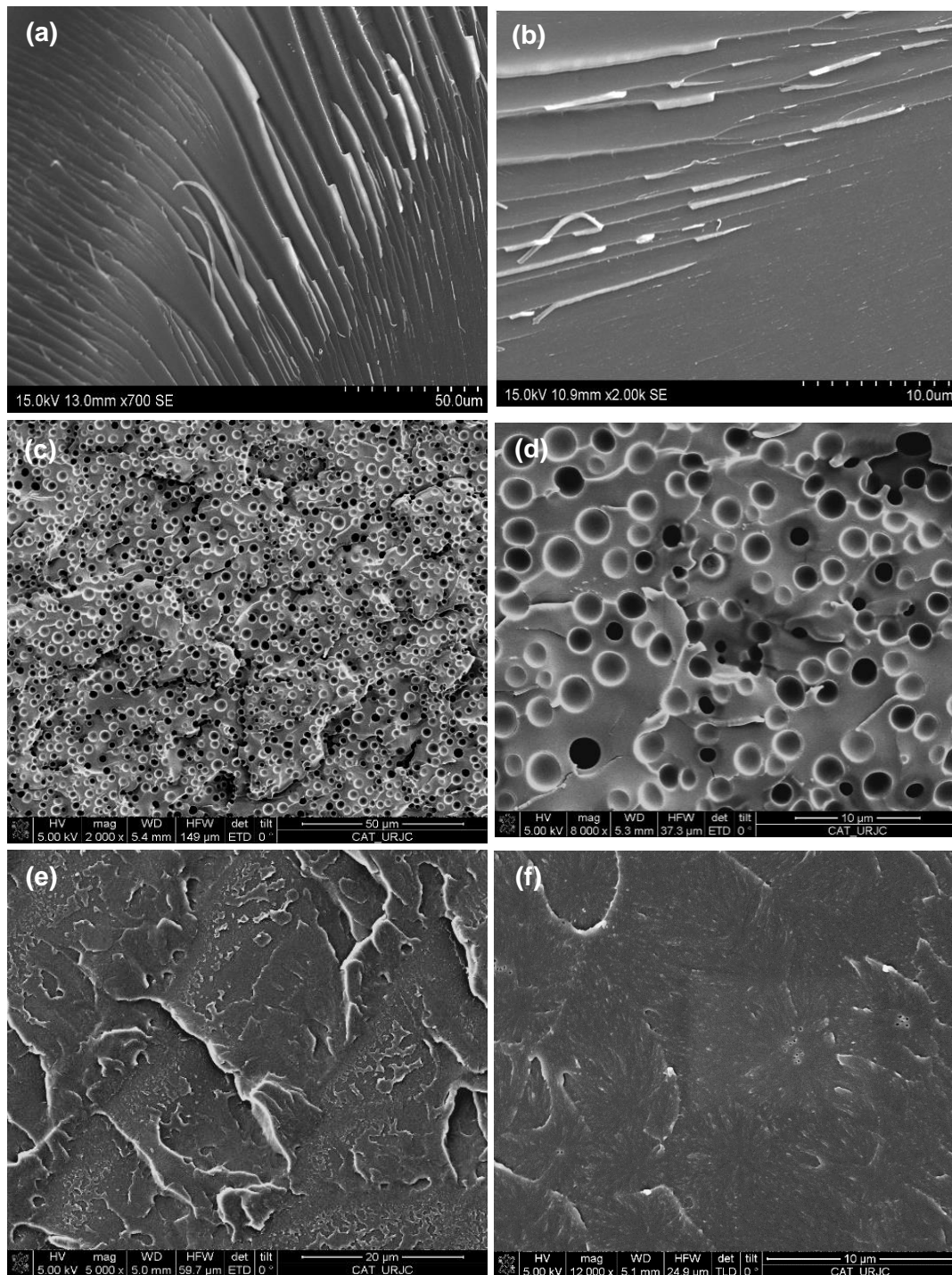


Figura II-1: Imágenes de SEM y FEG-SEM la resina L (a y b), la L(ILE) (c y d) y el L50P50(ILE) (e y f).

Comprando las micrografías se puede explicar que:

- En (a y b) se observa una superficie lisa típica de una fractura frágil de una resina epoxi.
- En (c y d) la resina epoxi L contiene ILE y se observa una segregación de fases explicada por la inmiscibilidad entre la resina L y el ILE. El ILE está distribuido en forma esférica y, además, se observa que la intercara del ILE con la matriz de L es sumamente débil, puesto que existen cavidades esféricas propias del despegue de las dichas esferas.
- En (e y f) se observa una estructura monofásica ocasionada por la adición de P. Es decir, la presencia de la resina P favorece la miscibilidad de las fases anteriormente mencionada. Además, se observa una fibrilación producida por la presencia de mayor cantidad de mecanismos que favorecen la desviación de la grieta por diferentes planos, que no se había observado en las micrografías anteriores.