UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Propiedades de transporte, estabilidad y nanoestructura de electrolitos para baterías de Li-O_2

Tesis presentada para optar al título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Gabriela Horwitz

Director de tesis: Dr. Horacio Corti

Consejero de Estudios: Dr. Fernando Battaglini

Lugar de trabajo: Departamento de Física de la Materia Condensada, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes.

Buenos Aires, 2021

Propiedades de transporte, estabilidad y nanoestructura de electrolitos para baterías de Li-O_2

Resumen

Dotadas de una enorme densidad energética teórica y alta capacidad, las baterías de Li-O_2 han atraído la atención de la comunidad científica debido a su potencialidad para reemplazar a los combustibles fósiles en aplicaciones de electromovilidad. Sin embargo, a pesar de las grandes promesas, estas baterías presentan muchos desafíos a resolver antes de convertirse en una tecnología comercial. Una de las mayores limitaciones es la falta de un electrolito estable, no volátil y con propiedades de transporte de Li^+ y O_2 adecuadas, hecho que resulta en una baja densidad energética, ciclabilidad y velocidad de carga/descarga.

En esta tesis doctoral se plasma la contribución realizada al entendimiento fundamental de los procesos inherentes a electrolitos acuosos y no acuosos candidatos a ser utilizados en baterías de Li-O_2. En primer lugar, se discuten en detalle las propiedades de transporte en electrolitos de la familia de las glimas, así como su especiación y estabilidad electroquímica en condiciones de operación de una batería de Li-O_2. Luego se presenta un estudio exhaustivo de las propiedades de transporte en electrolitos acuosos superconcentrados, "Water-in-Salt", que son interesantes tanto desde un punto de vista aplicado, por su elevada estabilidad electroquímica, como fundamental, por los desafíos que representan las altas concentraciones a nivel teórico. Dichos electrolitos presentan propiedades características de sistemas nano-segregados, lo cual se corroboró mediante un estudio de dispersión neutrónica de bajo ángulo.

A lo largo de esta tesis se analiza la implicancia de cada una de las características estudiadas en la eficiencia y correcto funcionamiento de una batería, realizando un aporte relevante para el diseño de nuevos y optimizados electrolitos.

Palabras clave: baterías de litio-aire, baterías de litio-oxígeno, electrolitos acuosos, electrolitos no acuosos, glimas, soluciones superconcentradas, "Water-in-Salt", propiedades de transporte, conductividad, difusión, SANS, SNIFTIRS, desacople de movilidad-viscosidad, correlación iónica.

Stability, Nanostructure, and Transport Properties of Electrolytes for Lithium-Air Batteries

Abstract

Endowed with a huge theoretical energy density and high capacity, Li-O_2 batteries have attracted the attention of the scientific community due to their potentiality to replace fossil fuels in automotive applications. Despite their great potential, these batteries present many challenges that need solving before technology deployment. One of the major limitations is the lack of a stable, non-volatile electrolyte with adequate Li^+ and O_2 transport properties, which results in low energy density, cyclability, and charge/discharge rate.

This doctoral Thesis reflects the contribution made to the fundamental understanding of the processes inherent to aqueous and non-aqueous electrolytes candidates for use in Li-O_2 batteries. The transport properties in electrolytes of the glyme family, as well as their speciation and electrochemical stability under the operating conditions of a Li-O_2 battery, are discussed in detail. A comprehensive study of the transport properties in super-concentrated aqueous electrolytes, "Water-in-Salt", is also presented, which are interesting from both the applicability aspect, due to their high electrochemical stability, and a fundamental point of view due to challenges posed by high concentrations at a theoretical level. These electrolytes have characteristic properties of nano-segregated systems, which were evidenced through a Small-Angle Neutron Scattering study.

Throughout this Thesis, the implications of each studied characteristic in the efficiency and correct operation of a battery will be analyzed, providing a relevant contribution to the design of new and improved electrolytes.

Keywords: lithium-air batteries, lithium-oxygen batteries, aqueous electrolytes, non-aqueous electrolytes, glymes, super-concentrated solutions, Water-in-Salt, transport properties, conductivity, diffusion, SANS, SNIFTIRS, mobility-viscosity decoupling, ionic correlation.

Agradecimientos

A la FCEN que me albergó desde mis comienzos universitarios, me permitió explorar y me dio un sentido de pertenencia que ninguna otra instancia en mi educación logró. Gracias por la educación gratuita y de calidad. A CNEA, por haberme acogido y dado completa libertad para trabajar, y a CONICET por haber facilitado las condiciones necesarias para ejercerla. Me resulta imposible agradecer a las instituciones públicas sin mencionar el esfuerzo del pueblo que las sustenta. Gracias por haberme dado esta oportunidad de crecer y formarme tanto personal como profesionalmente.

A Horacio, mi director, por sus incansables ganas de hacer ciencia que son un gran ejemplo de entusiasmo y perseverancia. Por haber sabido cuándo guiarme y cuándo dejarme explorar. Por todo el apoyo, ayuda, incentivo y confianza otorgada durante estos años cuyos frutos se ven reflejados en esta tesis. De él me llevo incontables enseñanzas que sin duda moldean mi forma de ver la ciencia (y la vida). Gracias por darme la mano durante este camino y por soltarla para que pueda continuar haciendo mi propio rumbo.

A Ernesto Calvo y Paula Longinotti, por haberme acogido en sus respectivos laboratorios, contribuyendo así a satisfacer mi naturaleza nómade y brindándome la posibilidad de tener varias casas.

A Eze, a quien debo el haber comenzado a dar pasitos más independientemente. Gracias por el acompañamiento, comprensión y consejos durante este último tramo. A Lucila, por haberme abierto las puertas a las bondades de la espectroscopía IR.

A Nataliia por haberme enseñado a usar la caja seca y a Melisa por sus variadas lecciones. Cada una de ellas, a su manera, me ayudó a entender dónde estaba parada y cómo dar los primeros pasos. Al resto de “Calvitos” por toda su ayuda durante estos años.

A mis compañeros de laboratorio, por los incontables cafés, almuerzos y cervezas llenos de discusiones científicas, políticas e irrelevantes. A los que me acompañaron durante todo el trayecto y a los que solo compartieron una parte. Gracias por hacer que el clima de trabajo sea siempre distendido y divertido. En especial a Andrés, por su buena predisposición, las discusiones y experimentos compartidos.

A todo el personal del DQIAQF, en especial a Alejandra, por tener todas las respuestas (incluso las que no sabíamos que necesitábamos).

A Federico Williams, Guillermina Luque y Omar Azzaroni, por haber aceptado ser jurados de esta tesis y por el tiempo dedicado a su lectura y evaluación.

A Alexandra Elbakyan, por Sci-Hub. Celebro su contribución a democratizar la ciencia.

A Paula, Mariano, Luca, Eneli y Daniel, por una gran estadía en Berlín que me llenó de de nuevos conocimientos, hamburguesas y camperas. Al LAHN, HZB y IAEA por haber hecho posible esa experiencia.

A les Gordis y la Comandanta, por ser una fuente inagotable de perritos y por ser la mejor oficina. Sin ustedes esta tesis no se hubiera escrito.

A les Todis. Mi eterno agradecimiento por todo el apoyo moral, emocional, espiritual y hasta burocrático. Mi familia exactense, sin lugar a dudas. Santi, Mauro, Agos, Ale, Bren, Juli, Rodri y Pem. Y a Lean, por ser tan Lean. El cariño que siento por ustedes es inconmensurable.

A mis amigos que, en mayor o menor medida, me acompañaron durante este período: Flor Demel, Lu Dana, Lei, Roly, Lis, los pibes de la primaria, la banda de acro. A mi hermano mayor de alma, Eze Birman.

A la Bobe, por siempre incentivar mi espíritu curioso y por su pensamiento crítico. Por apoyarme y acompañarme en las decisiones. Por haber hecho lo posible para ayudarme a cumplir mis objetivos y haber compartido la felicidad de lograrlos. A Lai, por compartir conmigo cargas y alegrías. A Rumi y Gael, por todo lo que me enseñan.

A Rocket, por haber sido el mejor.

Y a Jacho, por elegirme y acompañarme de mil maneras en cada aventura.

Brindo por el comienzo del viaje.

Gaby H. Horwitz

Acrónimos

BLO	Baterías de Litio-oxígeno
CE	Contraelectrodo
CV	*Cyclic Voltammetry*
DDC	*Distinct Diffusion Coefficients*
DFT	*Density Functional Theory*
DG	Dietilenglicol dimetileter, Diglima
DM	Dinámica Molecular
DME	1,2-Dimetoxietano, monoglima
DMSO	Dimetil sulfóxido
DOSY	*Diffusion Ordered SpectroscopY*
EIS	*Electrochemical Impedance Scpectroscopy*
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
FHFP	Fuoss-Hsia–Fernandez Prini
FK	Fuoss-Krauss
IR	Infrarrojo/a
KF	Karl-Fischer
LMM	Límite de máxima movilidad
MSEFS	*Mean square electric field strength*
ND	Número donor
NE	Nernst-Einstein
NMP	N-metil pirrolidona

OCP	*Open circuit potential*
PEM	*Photo-electronic modulator*
PIC	Pares iónicos de contacto
PISS	Pares iónicos separados por solvente
PM-IRRAS	*Polarization Modulated - Infrared Reflexion-Absorption Spectroscopy*
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
QENS	*Quasi-Elastic Neutron Scattering*
REO	Reacción de evolución de oxígeno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
RSE	Relación de Stokes-Einstein
RW	Regla de Walden
SANS	*Small-Angle Neutron Scattering*
SLD	*Scattering length density*
SNIFTIRS	Substractively Normalized Interfacial Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy
TBA	Tetrabutil amonio
TEGDME	Tetraetilenglicol dimetileter, tetraglima
Tf	Trifluorometano sulfonato, triflato
TFSI	Bis-(trifluorometanosulfonil) imida
VCC	*Velocity Correlation Coefficients*
WiS	*Water-in-Salt*

Contenido

1. Introducción

1.1 MOTIVACIÓN 15

1.2 BATERIAS DE LI-O_2: LA PROMESA Y LOS DESAFÍOS 16

1.2.1 Breve historia de las baterías de Li-O_2 16

1.2.2 Tipos de BLO y aspectos generales de su funcionamiento 17

1.2.3 Aspectos mecanísticos de la electroquímica de oxígeno en solventes apróticos 19

1.2.4 Principales desafíos del ánodo y el cátodo de una BLO 21

1.2.5 La influencia y los desafíos del electrolito en una BLO 22

1.3 OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS 24

1.4 REFERENCIAS 26

2. Métodos experimentales

2.1 REACTIVOS 31

2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS 31

2.2.1 Técnicas potenciostáticas 33

2.2.2 Conductividad eléctrica 36

2.2.3 Titulación de Karl-Fischer 40

2.3 MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE LÍQUIDOS 42

2.3.1 Viscosímetro capilar (Cannon y Fenske) 43

2.3.2 Viscosímetro de bola rodante 43

2.4 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR) 45

2.4.1 Espectroscopía IR de reflexión-absorción modulada por polarización (PM-IRRAS) 45

2.4.2 Espectroscopía IR interfacial normalizada por sustracción (SNIFTIRS) 47
2.4.3 Equipamiento, electrodos y celdas 48

2.5 DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN POR RMN 49

2.6 DISPERSIÓN DE NEUTRONES A BAJO ÁNGULO (SANS) 52

2.7 REFERENCIAS 56

3. Modelos teóricos sobre transporte en soluciones

3.1 CONDUCTIVIDAD Y ASOCIACIÓN IÓNICA EN SOLUCIÓN 59
3.1.1 Conductividad a dilución infinita: la ley de Walden 59
3.1.2 Modelos de asociación iónica 60
3.1.3 Modelos de conductividad de soluciones de electrolitos 62

3.2 VISCOSIDAD DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS 67
3.2.1 Ecuación de Jones-Dole 67
3.2.2 Relación entre la viscosidad y la concentración de máxima conductividad 68

3.3 DIFUSIÓN Y CORRELACIÓN DE MOVILIDAD DE ESPECIES IÓNICAS EN SOLUCIÓN 69
3.3.1 Difusión a dilución infinita: Ecuación de Nernst-Einstein y relación de Stokes-Einstein 69
3.3.2 Correlación de movilidades iónicas 70

3.4 REFERENCIAS 73

4. Transporte de carga y masa en electrolitos basados en glimas

4.1 INTRODUCCIÓN 75

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 79
4.2.1 Conductividad molar de sales de litio en glimas 79
4.2.2 Especiación de sales de litio en soluciones de DME y DG 80
4.2.3 Las perillas que modulan la conductividad específica 92
4.2.4 Transporte de masa a dilución infinita 101

4.3 CONCLUSIONES 102

4.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 105

4.4.1 Mediciones de conductividad 105

4.4.2 Viscosidad 106

4.4.3 Difusión 107

4.5 SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR 107

4.6 REFERENCIAS 109

5. Estabilidad electroquímica de electrolitos basados en glimas

5.1 INTRODUCCIÓN 115

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 117

5.2.1 Estabilidad de TEGDME en diferentes condiciones de operación 117

5.2.2 Estabilidad de DG y efecto del agua 125

5.3 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS 131

5.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 132

5.5 REFERENCIAS 133

6. Transporte en electrolitos acuosos superconcentrados

6.1 INTRODUCCIÓN 137

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 140

6.2.1 Viscosidad y conductividad de los electrolitos WiS 140

6.2.2 Desacople conductividad–viscosidad de electrolitos WiS de litio 143

6.2.3 Desacople difusión–viscosidad en electrolitos WiS 146

6.2.4 Correlación de las movilidades iónicas en WiS 150

6.2.5 Número de transporte del Li^+ en los WiS. 158

6.3 CONCLUSIONES 159

6.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 160

6.4.1 Viscosidad y densidad de soluciones acuosas superconcentradas 160

6.4.2 Mediciones de conductividad 162
6.4.3 Coeficientes de difusión de Li^+, Tf^- y $TFSI^-$ en las soluciones superconcentradas 163

6.5 REFERENCIAS 163

7. Nanoestructura de electrolitos acuosos superconcentrados

7.1 INTRODUCCIÓN 169

7.2 EL MODELO DE TEUBNER-STREY 170

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 172
7.3.1 Dependencia con la concentración de la nanoestructura de WiS 172
7.3.2 Dependencia con la temperatura de la nanoestructura de WiS 180

7.4 CONCLUSIONES 181

7.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 182
7.5.1 Mediciones de Dispersión Neutrónica de Bajo Ángulo (SANS) 183

7.6 REFERENCIAS 184

8. Conclusiones y perspectivas

8.1 CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS 187

8.2 PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO 189

Apéndice

A. TRANSPORTE EN ELECTROLITOS NO ACUOSOS 193
A.1 Extremos en la conductividad molar de electrolitos fuertemente asociados a partir de la ecuación de Casteel-Amis. 193
A.2 Estimación de conductividades molares a dilución infinita 194

REFERENCIAS 196

Trabajos publicados

1. Introducción

1.1 MOTIVACIÓN

Durante las últimas décadas, el uso intensivo de combustibles fósiles como energía primaria y la energía eléctrica (generada por estos o mediante recursos renovables) ha mejorado drásticamente la calidad de vida de las personas. La energía, en particular la eléctrica, es fundamental para el desarrollo de una sociedad moderna. El acelerado crecimiento de la población mundial y la expectativa de que las poblaciones en países en vías de desarrollo accedan a mejores condiciones de vida serán insostenibles sin mejoras dramáticas en el control, almacenamiento y uso de la energía. Actualmente, aproximadamente el 85% de las necesidades energéticas del mundo se satisfacen con combustibles fósiles,[1] incluidos el carbón, el petróleo y el gas natural, lo que trae aparejada una emisión excesiva de CO_2. Problemas graves como el calentamiento global y la contaminación del aire dejan muy claro que es imperativo reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles para satisfacer nuestras necesidades energéticas. La implementación de los cambios necesarios requiere con urgencia tanto acciones políticas como avances científicos y soluciones tecnológicas.

Las fuentes y sistemas de almacenamiento electroquímicos de energía jugarán un rol vital en el cambio de paradigma energético, desde el sistema actual hacia una futura economía energética limpia y renovable. Esto se debe a que dichos sistemas forman un puente vital entre el requerimiento de energía continuo o "a demanda" y el suministro intermitente y geográficamente dependiente de fuentes renovables como la eólica y solar (que actualmente representan menos que el 12% del consumo global).[2,3] El mayor éxito de la electroquímica moderna en esta dirección son las baterías de litio-ion, que en la actualidad alimentan la gran mayoría de nuestros dispositivos electrónicos móviles. Sin embargo, la densidad energética de estas baterías (potencialmente hasta 300 $Wh.kg^{-1}$ según estudios recientes[2–5]) no es suficiente para su implementación en electro-movilidad de vehículos con gran autonomía (>800 km) o vehículos de carga de bienes pesados. Para estas aplicaciones, nuevas cuplas electroquímicas con densidad energética mayor a 500 $Wh.kg^{-1}$ han atraído el interés científico en las últimas décadas.

En este aspecto, las baterías de metal-aire (M-aire) son una tecnología muy atractiva: por lo general, son más baratas que otros tipos de baterías y tienen la característica en común

de utilizar oxígeno presente en el aire en el electrodo positivo (cátodo). Dado que el litio es el metal más liviano, las baterías de Li-aire tienen potencialmente una densidad energética muy superior a todas las demás cuplas –con un valor teórico de 3500 $Wh.kg^{-1}$– por lo que se ha dedicado un gran esfuerzo a su desarrollo.

En la Tabla 1.1 se puede ver una comparación de los valores esperados de densidad energética para diferentes baterías de M-aire.

Tabla 1.1: Voltaje y energía específica teórica y reacción de celda para varias baterías de M-aire ordenadas en orden decreciente de densidad energética.[6]

Batería	Voltaje esperado (V)	Densidad energética teórica ($Wh.kg^{-1}$)	Reacción
Li–aire	2,96	3463	$2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2$
Mg–aire	3,09	2843	$Mg + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2$
Al–aire	2,71	2791	$4Al + 3O_2 + 6H_2O \leftrightarrow 4Al(OH)_3$
Na–aire	2,33	1600	$2Na + O_2 \leftrightarrow Na_2O_2$
Zn–aire	1,65	1085	$Zn + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow ZnO$
K–aire	2,48	935	$K + O_2 \leftrightarrow KO_2$

1.2 BATERIAS DE LI-O_2: LA PROMESA Y LOS DESAFÍOS

1.2.1 Breve historia de las baterías de Li-O_2

A principios de la década de 1970 se propuso el uso de la cupla de Li y O_2 para baterías; sin embargo, la primera observación experimental fue hecha en 1996 por Abraham *et al.*[7] de manera fortuita.[8] Durante la investigación *in situ* de la intercalación electroquímica en una celda de Li–grafito con un electrolito polimérico, se inyectó O_2 accidentalmente mientras se recolectaban los gases desprendidos para su estudio por espectroscopía infrarroja. Al reanudar el experimento, se observó un mayor voltaje de circuito abierto (OCP, *open circuit potential*) y una mayor capacidad que se atribuyó a la formación de Li_2O_2 y otros productos como resultado de la reacción entre Li y O_2. Estas inesperadas observaciones llevaron a construir la primera celda Li-aire y a estudiar este sistema hibrido –con un ánodo típico de batería metálica y un cátodo típico de celda de combustible. Hacia el año 2008 los trabajos pioneros de los grupos de investigación de Abraham, Read y Bruce habían sentado las bases que atrajeron una inmensa atención a los sistemas Li-O_2.[9–11] Es importante mencionar que, si bien la literatura se suele

referir a estas baterías como de "Li-aire", la gran mayoría de los estudios son realizados utilizando O_2 puro como gas de reacción, por lo que es más correcto hablar de baterías de litio-oxígeno (BLO).

1.2.2 Tipos de BLO y aspectos generales de su funcionamiento

Las baterías de Li-O_2 consisten en un electrodo negativo (ánodo) de litio metálico, separado por una solución electrolítica conductora de iones Li^+ de un electrodo positivo (cátodo). Este último está compuesto por una matriz porosa eléctricamente conductora –usualmente un material carbonoso– que permite el contacto electroquímico entre el oxígeno gaseoso y los iones Li^+ presentes en el electrolito. El electrolito sirve como conductor de iones indispensable entre el cátodo y el ánodo. Como en cualquier batería, éste obliga a que la transferencia de carga se produzca en las interfaces electrodo/electrolito en lugar de hacerlo directamente entre el cátodo (oxidante) y el ánodo (reductor), y su capacidad para conducir iones determina qué tan rápido puede proceder la reacción electroquímica de la celda.

Durante el proceso de descarga, en el ánodo ocurre la oxidación de litio metálico a Li^+ mientras que en el cátodo ocurre la reacción de reducción de oxígeno. Durante la carga de la batería, estos procesos invierten su sentido a través de la reacción de oxidación de oxígeno, la reduccion de los iones Li^+ en el electrolito sobre el ánodo y la inversión del sentido de circulación de los iones Li^+ en el electrolito.

En la actualidad hay cuatro categorías de sistemas de Li-O_2 en desarrollo, denominadas baterías no acuosas, acuosas, híbridas y de estado sólido. Los cuatro tipos difieren entre sí en los electrolitos involucrados, los cuales determinan las reacciones electroquímicas específicas en el cátodo durante el almacenamiento (carga) y la liberación de energía (descarga). Se ha demostrado que cuando se utilizan electrolitos no acuosos (formados por solventes orgánicos apróticos), el producto de descarga en el cátodo es Li_2O_2, mientras que cuando se utilizan electrolitos acuosos de concentración moderada (en ausencia de catalizadores) se genera LiOH. En la Figura 1.1 se proporciona una ilustración esquemática de estos cuatro tipos de baterías.

En esta tesis se hará especial énfasis en el mecanismo de reducción y oxidación de oxígeno en las baterías no acuosas, esquematizadas en la Figura 1.2, en las que el electrolito consiste en una sal de litio disuelta en un solvente orgánico aprótico.

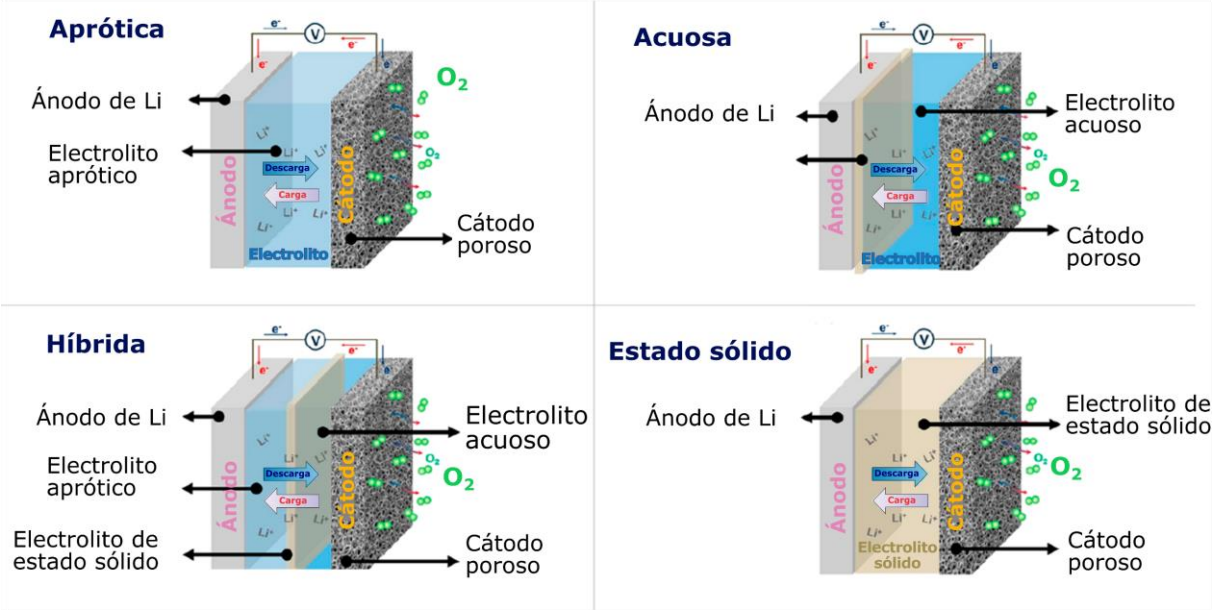


Figura 1.1: representación esquemática de los cuatro tipos de batería de Li-O_2. Figura adaptada de la ref. 12.

La reacción general de la celda con electrolitos no acuosos viene dada por la ecuación (1.1).

$$2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2 \tag{1.1}$$

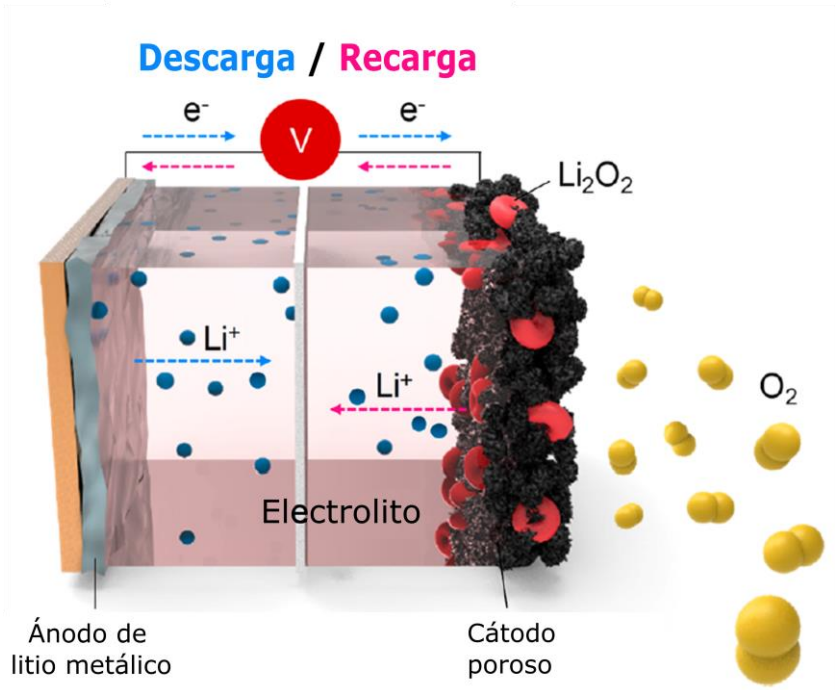


Figura 1.2: Representación esquemática de los procesos que ocurren en una batería de Li-O_2 no acuosa. Figura adaptada de la ref. 13.

El camino general de la reacción catódica fue propuesto por Abraham,[7,14,15] e involucra la reducción de una molécula de oxígeno para formar superóxido de litio mediante la transferencia de un electrón:

$$O_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiO_2 \tag{1.2}$$

Luego, el LiO_2 puede dismutar (1.3) o bien reaccionar en un nuevo paso electroquímico mediante la transferencia de un segundo electrón (1.4).

$$2LiO_2 \rightarrow Li_2O_2 + O_2 \tag{1.3}$$

$$LiO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow Li_2O_2 \tag{1.4}$$

El mecanismo de formación y la morfología de los depósitos (aislantes e insolubles) de Li_2O_2 dependerá en gran medida del electrolito utilizado y tendrá implicancias directas en el funcionamiento de la batería.

1.2.3 Aspectos mecanísticos de la electroquímica de oxígeno en solventes apróticos

El mecanismo de reducción de O_2 durante la descarga de la batería está gobernado por varios factores: (1) el número donor (ND) del solvente (2), la acidez de Lewis del catión Li^+ solvatado. (3) La presencia de contaminantes y aditivos en el electrolito. (4) La estabilidad del solvente hacia las especies reducidas de oxígeno (como se discutirá más adelante). Estos parámetros tienen un efecto sinérgico y por lo tanto serán descriptos en conjunto.

El mecanismo de reducción de O_2 en diferentes solventes apróticos con distintos ND fue extensamente estudiado en los últimos años. El ND del solvente es una medida cuantitativa de su basicidad de Lewis. El mismo está definido como valor absoluto de la entalpía de formación de complejos 1:1 entre un compuesto y el ácido de Lewis estándar $SbCl_5$ en una solución diluida de un solvente no coordinante (1.2-dicloroetano). El ND es una medida de la habilidad de un solvente para solvatar cationes y ácidos de Lewis, y tiene una gran influencia en el proceso de reducción de oxígeno. Dos tipos de mecanismos pueden ser diferenciados en esta familia de solventes: un mecanismo en solución y un mecanismo en superficie, representados en la Figura 1.3.

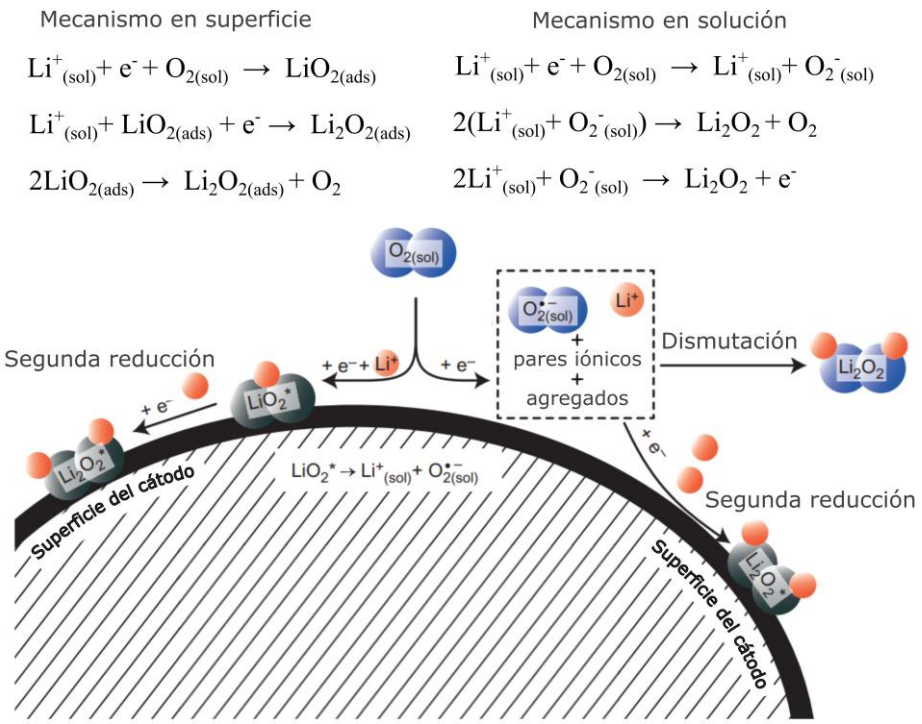


Figura 1.3: Representación de los mecanismos en solución y en superficie de la reducción de oxígeno en solventes no acuosos. El símbolo * representa especies adsorbidas sobre la superficie. Figura adaptada de la ref. 16.

En ambos casos, el primer paso del proceso es una reducción electroquímica del O_2 para dar el radical superóxido, $O_2^{-\bullet}$. En los solventes con alto ND (por ejemplo, dimetil sulfóxido, DMSO) rige el mecanismo en solución: la fuerte solvatación del ion Li^+ por parte de las moléculas de solvente permiten que el $O_2^{-\bullet}$ se solubilice y difunda antes de formar LiO_2 insoluble. Como el Li_2O_2 es más estable que el LiO_2, la formación de Li_2O_2 ocurre directamente mediante una dismutación desde la solución, lo que resulta en un depósito de partículas toroidales relativamente grandes.[17] Por el contrario, si el ND es lo suficientemente bajo el Li^+ no se encuentra fuertemente solvatado, por lo que el LiO_2 se forma en la superficie. Una rápida dismutación o una segunda transferencia electrónica da lugar a la formación de Li_2O_2, que crece como una película delgada sobre la superficie del electrodo. Esta película de Li_2O_2 de carácter aislante pasiva la superficie del electrodo. Contrariamente, cuando gobierna el primer mecanismo (mecanismo en solución), luego de la nucleación de las primeras semillas de Li_2O_2 el crecimiento puede proceder desde la solución, dejando parte de la superficie del cátodo activa. Evitar la película pasivante sobre la superficie del electrodo permite acceder a capacidades y corrientes más altas.

La naturaleza del contraión también puede sintonizar fuertemente la acidez de Lewis del Li^+, y por lo tanto su afinidad con el ion superóxido. El grado en el que el anión interactúa con el catión Li^+ solvatado puede cuantificarse como la fuerza de asociación de la sal. La estabilización del ion Li^+ por su asociación con el contraión promueve la solubilización de LiO_2 y el mecanismo en solución. Las sales fuertemente disociadas forman complejos de iones solvatados en los que el catión Li^+ interactúa débilmente con el anión, lo que favorece al mecanismo en superficie. El efecto del contraión es relevante únicamente en solventes de bajo ND.[18,19]

En cuanto al mecanismo catódico durante la carga de la batería, recientemente Wang *et al*.[20] presentaron un modelo unificado completo para la oxidación de Li_2O_2 que muestra, de manera análoga a la descarga, que el ND del solvente gobierna el mecanismo de oxidación. El solvente influye en la ruta de descomposición de Li_2O_2, la que puede proceder a través de especies de superóxido soluble o Li_2O_2 deficiente en Li.[21] El mecanismo de reacción unificado comienza con la delitiación:

$$Li_2O_2 \rightarrow Li_{2-x}O_2 + xLi^+ + xe^- \tag{1.5}$$

luego, en solventes de bajo ND se sugiere que el $Li_{2-x}O_2$ sufre una segunda oxidación:

$$Li_{2-x}O_2 \rightarrow O_2 + (2-x)Li^+ + (2-x)e^- \tag{1.6}$$

mientras que en solventes de alto ND el $Li_{2-x}O_2$ se disuelve como $LiO_{2(sol)}$ y libera O_2 vía dismutación:

$$2LiO_{2(sol)} \rightarrow Li_2O_2 + O_2 \tag{1.7}$$

La dismutación del ion superóxido puede llevar a la formación de oxígeno singlete ($^1O_2$), lo que tiene un impacto crítico en las reacciones parásitas, como se discutirá en el Capítulo 5.

1.2.4 Principales desafíos del ánodo y el cátodo de una BLO

Las baterías de Li-O_2 presentan una serie de desafíos que se han ido estudiando y entendiendo a lo largo de las últimas dos décadas. Por una parte, en el lado anódico, se presentan

problemas generados por la disolución y crecimiento irregular de litio, lo que lleva a la formación de estructuras del tipo dendritas. Estas pueden extenderse hacia el lado catódico y generar un cortocircuito, por lo que el control de su formación es un problema que debe ser abordado. Es importante notar que esto representa un problema en la seguridad de los dispositivos y es un desafío presente en cualquier sistema de almacenamiento electroquímico que utilice litio metálico como electrodo.

En el lado catódico, la estabilidad es el talón de Aquiles de los cátodos de carbón, por lo que se han implementado diversas estrategias para sortear este problema, entre las cuales se encuentra el estudio de nuevos materiales y la implementación de mediadores redox.[22] Por otro lado, la acumulación del Li_2O_2 –de naturaleza aislante e insoluble– en los poros del cátodo durante la descarga lleva a una completa pasivación del electrodo y consecuente agotamiento o "muerte súbita" de la batería. Este depósito contribuye, además, a aumentar el sobrepotencial de recarga, lo que disminuye la eficiencia energética y acarrea nuevos inconvenientes como la posible degradación electroquímica del electrolito.

1.2.5 La influencia y los desafíos del electrolito en una BLO

Las propiedades fisicoquímicas del electrolito están en el corazón del desempeño de cualquier dispositivo electroquímico para la conversión y almacenamiento de energía. Las baterías de litio no son ajenas a esta situación y las propiedades de transporte del electrolito tienen un impacto directo en la máxima corriente accesible, la resistencia interna y los sobrepotenciales, teniendo una contribución crucial en el rendimiento general.[23–26] Las familias de electrolitos se han clasificado tradicionalmente en acuosas y no acuosas, siendo el segundo tipo ampliamente utilizado en las tecnologías actuales de litio-ion y también propuesto para las baterías Li-O_2 y Li-S en desarrollo. Aunque su principal ventaja es su amplia ventana de estabilidad electroquímica, que permite lograr baterías con alto voltaje, presentan algunas desventajas de seguridad y ambientales en comparación con su contraparte acuosa.[23,27]

Una de las principales barreras para desarrollar una BLO comercialmente viable radica en el electrolito, ya que este debe cumplir con ciertos requisitos, que incluyen baja volatilidad, baja viscosidad, alta conductividad iónica y alta estabilidad química y electroquímica.[28] La elección de un electrolito que cumpla estas características es una tarea ardua y diversos intentos han demostrado no satisfacer estos criterios.[29–34] La baja viscosidad aseguraría un alto

transporte iónico y de oxígeno y, desde un punto de vista práctico, el máximo de conductividad, κ, y número de transporte de litio (la fracción de la corriente iónica total, I_{tot}, transportada por el ion litio, $t_+ = I_{Li+}/I_{tot}$) conducirían a un mínimo sobrepotencial óhmico durante el funcionamiento de una batería. Así, una de las variables a optimizar en el proceso de elección del mejor electrolito para BLO está basada en la maximización de la conductividad iónica de litio, $\kappa_{Li+} = t_+ \cdot \kappa$.

Por otro lado, la descomposición electroquímica del solvente, mediante reacciones denominadas parásitas, implica el desperdicio de una fracción de la corriente por la formación de productos no deseados. Eso lleva a una disminución la eficiencia coulómbica de la batería. Además, la acumulación de dichos productos no deseados y la eventual degradación completa del electrolito conductor llevan a la falla de la batería luego de una cierta cantidad de ciclos. Cuanto mayor sea la estabilidad, mayor será la ciclabilidad de la batería, y considerando que la cantidad de electrolito no supera unos pocos microlitros, su descomposición debe ser mínima. Además, una batería con un electrolito altamente estable electroquímicamente será más robusta frente a los inevitables sobrepotenciales de recarga.

Los electrolitos empleados en las baterías de litio-ion, basados en carbonatos de alquilo, se probaron inicialmente en BLO.[7,35,36] Sin embargo, estudios experimentales y teóricos han demostrado que el principal producto de descarga catódica no era Li_2O_2 sino una serie de sales insolubles de litio derivadas del ataque nucleofílico de los radicales superóxido, $O_2^{-\bullet}$, sobre los carbonatos.[29,31,37]

El interés reciente en la familia de las glimas ($CH_3{-}O{-}(CH_2{-}CH_2{-}O)_n{-}CH_3$) como electrolitos para BLO se basa en su volatilidad relativamente baja y en el hecho de que el principal producto de descarga es Li_2O_2.[29,32,38] Schwenke *et al.*[39] realizaron estudios de estabilidad en glimas de varias longitudes de cadena, utilizando K_2O como fuente de radicales superóxido. Demostraron que la mono-, di-, tri- y tetra-glima (cadenas con n=1−4) son satisfactoriamente estables contra el ataque de superóxido si su pureza es suficientemente alta. Sin embargo, resultados contradictorios acerca de su desempeño en BLO (los que se analizarán en el Capítulo 5) denotan la necesidad de su estudio en profundidad.

En los últimos años, un nuevo tipo de electrolito con potencial aplicación en baterías de litio, basado en soluciones acuosas superconcentradas, ha sido sujeto de intenso estudio. La primera batería de litio-ion basada en soluciones superconcentradas de sales de litio, o "Water-in-Salt" (WiS) fue reportada por Suo *et al.*,[40] quien usó soluciones acuosas de LiTFSI en

molalidades (*m*) superiores a 20 mol.kg^{-1}. Este tipo de soluciones combina las ventajas de los electrolitos acuosos (no inflamables, no volátiles y relativamente sin toxicidad) con la capacidad de ser electroquímicamente estables en una ventana de hasta 3 V. En estos electrolitos, hay unas pocas moléculas de agua (entre 2 y 3) por ion litio.

Recientemente, diferentes WiS han sido estudiados dando lugar a resultados prometedores, no solo en baterías de Li-ion sino también en baterías de Li-S y Li-O_2.[40–45] Considerando que el agua debería ser estable frente a peróxidos y superóxidos, Dong *et al*.[43] utilizaron WiS en la celda de Li-O_2, con la expectativa de que todas las moléculas de agua formen parte de la solvatación tanto de catión (Li^+) como de anión ($TFSI^-$). De esta manera, la estabilidad electroquímica de la solución a concentración 21 *m* sería suficiente para permitir que ocurran las reacciones electroquímicas del oxígeno sin participación apreciable de H_2O. Descubrieron que el producto de descarga era casi exclusivamente Li_2O_2, formado reversiblemente en la superficie del cátodo y evidenciado por la presencia de cristales toroidales bajo microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM). Gracias a la reducida actividad del agua se pudo detectar muy poco LiOH. La eliminación de estos subproductos parásitos resulta en una mayor reversibilidad y mejor cinética de la celda, aunque también tiene aparejado el inconveniente de que el ánodo de litio metálico no puede usarse directamente en tales electrolitos acuosos sin protección adicional. Membranas cerámicas conductoras de litio entre el ánodo y el electrolito WiS han sido utilizadas exitosamente para cumplir dicha función.

Las propiedades fisicoquímicas de los electrolitos WiS todavía no son comprendidas en su totalidad. Estas soluciones, a medio camino entre soluciones diluidas y líquidos iónicos o sales fundidas, presentan características de transporte típicas de sistemas nanoheterogeneos, en los cuales la movilidad del litio se encuentra favorecida en comparación con la del anión, lo que se refleja en número de transporte catiónico aparente $t_+^{ap} > 0{,}5$ (obtenido a partir de movilidades iónicas determinadas por RMN, ver sección **4.2.3.2**). Como se mencionó anteriormente, esto tiene un alto atractivo en el campo de las baterías, por lo que se ha realizado un gran esfuerzo por entender los mecanismos que gobiernan el transporte, la estabilidad y la interacción de estos electrolitos con electrodos polarizados.[46–49]

1.3 OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS

Esta tesis se centra en el estudio fundamental de los procesos que gobiernan la efectividad de un electrolito para ser utilizado en una batería de Li-O_2. Algunos de esos

procesos, como el transporte de carga, son comunes con otras tecnologías de baterías (tales como litio-ion y Li-S) por lo que representan una contribución en el campo amplio de baterías de litio; otras, tales como el estudio de la asociación química y la estabilidad frente a diferentes especies de oxígeno son de especial interés en el campo de las BLO.

Esta tesis está organizada de la siguiente forma: la primera parte introduce los conceptos necesarios para comprender la motivación (Capítulo 1), desarrollo experimental (Capítulo 2) y modelos utilizados (Capítulo 3) a lo largo del resto del trabajo. La segunda parte corresponde a los resultados, que se pueden clasificar según el sistema estudiado. Los Capítulos 4 y 5 se dedican al estudio y caracterización de electrolitos no acuosos basados en glimas, y los Capítulos 6 y 7 se centran en estudiar el mecanismo de transporte y nanostructura de electrolitos WiS. Finalmente, en el Capítulo 8 se presentan conclusiones generales, perspectivas y trabajo a futuro.

Los objetivos específicos son:

- Determinación de la conductividad y especiación de electrolitos no acuosos modelo, basados en monoglima y diglima, en relación con el mecanismo y velocidad de descarga de una BLO.
- Determinación de la estabilidad química y electroquímica de esta clase de electrolitos en condiciones de operación de una BLO. Análisis del rol de diferentes actores (Li^+, O_2, contraión) en dicha estabilidad.
- Entendimiento del mecanismo de transporte de electrolitos WiS a través de un análisis basado en medidas fisicoquímicas tradicionales: Conductividad, difusión y viscosidad.
- Determinación de la nanoestructura presente en electrolitos WiS mediante dispersión neutrónica de bajo ángulo (SANS, *Small-Angle Neutron Scattering*), en relación con el mecanismo de transporte propuesto.

1.4 REFERENCIAS

(1) BP. Statistical Review of World Energy, 2020 69th Edition. **2020.** https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html

(2) Zubi, G.; Dufo-López, R.; Carvalho, M.; Pasaoglu, G. The Lithium-Ion Battery: State of the Art and Future Perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *89*, 292–308.

(3) Thackeray, M. M.; Wolverton, C.; Isaacs, E. D. Electrical Energy Storage for Transportation - Approaching the Limits of, and Going beyond, Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7854–7863.

(4) Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800561.

(5) Choi, S.; Wang, G. Advanced Lithium-Ion Batteries for Practical Applications: Technology, Development, and Future Perspectives. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1700376.

(6) Zhang, X.; Wang, X. G.; Xie, Z.; Zhou, Z. Recent Progress in Rechargeable Alkali Metal–Air Batteries. *Green Energy Environ.* **2016**, *1*, 4–17.

(7) Abraham, K. M.; Jiang, Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1–5.

(8) Abraham, K. M. A Brief History of Non-Aqueous Metal-Air Batteries.*ECS Transactions*, **2008**, 3, 67–71.

(9) Read, J. Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *153*, A96–A100.

(10) Read, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1190–A1195.

(11) Ogasawara, T.; Débart, A.; Holzapfel, M.; Novák, P.; Bruce, P. G. Rechargeable Li_2O_2 Electrode for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390–1393.

(12) Tan, P.; Jiang, H. R.; Zhu, X. B.; An, L.; Jung, C. Y.; Wu, M. C.; Shi, L.; Shyy, W.; Zhao, T. S. Advances and Challenges in Lithium-Air Batteries. *Appl. Energy* **2017**, *204*, 780–806.

(13) Kwak, W.-J.; Rosy; Sharon, D.; Xia, C.; Kim, H.; Johnson, L. R.; Bruce, P. G.; Nazar, L. F.; Sun, Y.-K.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Freunberger, S. A.; Aurbach, D. Lithium–Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 6626–6683.

(14) Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium− Air Battery. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9178–9186.

(15) Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20127–20134.

(16) Aurbach, D.; McCloskey, B. D.; Nazar, L. F.; Bruce, P. G. Advances in Understanding Mechanisms Underpinning Lithium-Air Batteries. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1–11.

(17) McCloskey, B. D.; Burke, C. M.; Nichols, J. E.; Renfrew, S. E. Mechanistic Insights for the Development of Li–O_2 Battery Materials: Addressing Li_2O_2 Conductivity Limitations and Electrolyte and Cathode Instabilities. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12701–12715.

(18) Sharon, D.; Hirsberg, D.; Salama, M.; Afri, M.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Kwak, W.; Sun, Y. K.; Aurbach, D. Mechanistic Role of Li^+ Dissociation Level in Aprotic Li-O_2 Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5300–5307.

(19) Sharon, D.; Hirsberg, D.; Afri, M.; Chesneau, F.; Lavi, R.; Frimer, A. A.; Sun, Y.-K.; Aurbach, D. Catalytic Behavior of Lithium Nitrate in Li-O_2 Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16590–16600.

(20) Wang, Y.; Lai, N. C.; Lu, Y. R.; Zhou, Y.; Dong, C. L.; Lu, Y. C. A Solvent-Controlled Oxidation Mechanism of Li_2O_2 in Lithium-Oxygen Batteries. *Joule* **2018**, *2*, 2364–2380.

(21) Johnson, L.; Li, C.; Liu, Z.; Chen, Y.; Freunberger, S. A.; Ashok, P. C.; Praveen, B. B.; Dholakia, K.; Tarascon, J.-M.; Bruce, P. G. The Role of LiO_2 Solubility in O_2 Reduction in Aprotic Solvents and Its Consequences for Li–O_2 Batteries. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1091–1099.

(22) Gallant, B. M.; Mitchell, R. R.; Kwabi, D. G.; Zhou, J.; Zuin, L.; Thompson, C. V; Shao-Horn, Y. Chemical and Morphological Changes of Li–O_2 Battery Electrodes upon Cycling. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20800–20805.

(23) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4418.

(24) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503–11618.

(25) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. Li–O_2 and Li–S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.

(26) Imanishi, N.; Luntz, A. C.; Bruce, P. *The Lithium Air Battery*; Springer New York: New York, NY, 2014.

(27) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935.

(28) T, H.; M, K.; Husch, T.; Korth, M. Charting the Known Chemical Space for Non-Aqueous Lithium-Air Battery Electrolyte Solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22596–22603.

(29) McCloskey, B. D.; Bethune, D. S.; Shelby, R. M.; Girishkumar, G.; Luntz, A. C. Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1161–1166.

(30) Xu, W.; Xu, K.; Viswanathan, V. V; Towne, S. A.; Hardy, J. S.; Xiao, J.; Nie, Z.; Hu, D.; Wang, D.; Zhang, J.-G. Reaction Mechanisms for the Limited Reversibility of Li–O_2 Chemistry in Organic Carbonate Electrolytes. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9631–9639.

(31) Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Peng, Z.; Griffin, J. M.; Hardwick, L. J.; Bardé, F.; Novák, P.; Bruce, P. G. Reactions in the Rechargeable Lithium-O_2 Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8040–8047.

(32) Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Drewett, N. E.; Hardwick, L. J.; Bardé, F.; Bruce, P. G. The Lithium–Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 8609–8613.

(33) Chen, Y.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.; Bardé, F.; Bruce, P. G. Li–O_2 Battery with a Dimethylformamide Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7952–7957.

(34) Bardé, F.; Chen, Y.; Johnson, L.; Schaltin, S.; Fransaer, J.; Bruce, P. G. Sulfone-Based Electrolytes for Nonaqueous Li–O_2 Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18892–18898.

(35) Débart, A.; Paterson, A. J.; Bao, J.; Bruce, P. G. α-MnO_2 Nanowires: A Catalyst for the O_2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 4521–4524.

(36) Albertus, P.; Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Sánchez-Carrera, R. S.; Kozinsky, B.; Christensen, J.; Luntz, A. C. Identifying Capacity Limitations in the Li/Oxygen Battery Using Experiments and Modeling. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A343–A351.

(37) Bryantsev, V. S.; Blanco, M. Computational Study of the Mechanisms of Superoxide-Induced Decomposition of Organic Carbonate-Based Electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 379–383.

(38) Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A.; Abraham, K. M. Rechargeable Lithium/TEGDME-$LiPF_6$/O_2 Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A302–A308.

(39) KU, S.; S, M.; X, W.; HA, G.; M, P.; Schwenke, K. U.; Meini, S.; Wu, X.; Gasteiger, H. A.; Piana, M. Stability of Superoxide Radicals in Glyme Solvents for Non-Aqueous Li-O_2 Battery Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11830–11839.

(40) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. "Water-in-Salt" Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries. *Science.* **2015**, *350*, 938–943.

(41) Suo, L.; Borodin, O.; Sun, W.; Fan, X.; Yang, C.; Wang, F.; Gao, T.; Ma, Z.; Schroeder, M.; von Cresce, A.; Russell, S. M.; Armand, M.; Angell, A.; Xu, K.; Wang, C. Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by "Water-in-Bisalt" Electrolyte. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 7136–7141.

(42) Yang, C.; Suo, L.; Borodin, O.; Wang, F.; Sun, W.; Gao, T.; Fan, X.; Hou, S.; Ma, Z.; Amine, K.; Xu, K.; Wang, C. Unique Aqueous Li-Ion/Sulfur Chemistry with High Energy Density and Reversibility. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114*, 6197–6202.

(43) Dong, Q.; Yao, X.; Zhao, Y.; Qi, M.; Zhang, X.; Sun, H.; He, Y.; Wang, D. Cathodically Stable Li-O_2 Battery Operations Using Water-in-Salt Electrolyte. *Chem* **2018**, *4*, 1345–1358.

(44) Suo, L.; Han, F.; Fan, X.; Liu, H.; Xu, K.; Wang, C. "Water-in-Salt" Electrolytes Enable Green and Safe Li-Ion Batteries for Large Scale Electric Energy Storage Applications. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6639–6644.

(45) Suo, L.; Borodin, O.; Wang, Y.; Rong, X.; Sun, W.; Fan, X.; Xu, S.; Schroeder, M. A.; Cresce, A. V.; Wang, F.; Yang, C.; Hu, Y. S.; Xu, K.; Wang, C. "Water-in-Salt" Electrolyte Makes Aqueous Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1–10.

(46) González, M. A.; Borodin, O.; Kofu, M.; Shibata, K.; Yamada, T.; Yamamuro, O.; Xu, K.; Price, D. L.; Saboungi, M. L. Nanoscale Relaxation in "Water-in-Salt" and "Water-in-Bisalt" Electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 7279–7284.

(47) Horwitz, G.; Rodríguez, C. R.; Steinberg, P. Y.; Burton, G.; Corti, H. R. Mobility-Viscosity Decoupling and Cation Transport in Water-in-Salt Lithium Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2020**, *359*, 136915.

(48) Borodin, O.; Suo, L.; Gobet, M.; Ren, X.; Wang, F.; Faraone, A.; Peng, J.; Olguin, M.; Schroeder, M.; Ding, M. S.; Gobrogge, E.; von Wald Cresce, A.; Munoz, S.; Dura, J. A.; Greenbaum, S.; Wang, C.; Xu, K. Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes. *ACS Nano* **2017**, *11*, 10462–10471.

(49) Li, Z.; Bouchal, R.; Mendez-Morales, T.; Rollet, A.-L.; Rizzi, C.; Le Vot, S.; Favier, F.; Rotenberg, B.; Borodin, O.; Fontaine, O.; Salanne, M. Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 10514–10521.

2. Métodos experimentales

Este capítulo tiene como objetivo describir la configuración experimental utilizada en las diferentes experiencias realizadas a lo largo de la tesis, así como una breve descripción de los fundamentos de dichas técnicas. La descripción detallada del procedimiento experimental seguido en cada caso y las condiciones particulares de cada experimento se explicitan en una subsección dedicada al desarrollo experimental dentro de cada capítulo.

2.1 REACTIVOS

Las soluciones a lo largo de la tesis fueron preparadas utilizando los solventes 1,2-dimetoxietano (monoglima o DME, Sigma-Aldrich; 99,5% de pureza), dietilenglicol dimetileter (diglima o DG, Sigma-Aldrich; 99,5% de pureza), tetraetilenglicol dimetileter (tetragliama o TEGDME, Sigma-Aldrich, 99% de pureza) o agua ultrapura (milliQ) y las sales trifluorometano sulfonato de litio (LiTf, triflato de litio, Sigma-Aldrich; 99,99% y Gotion; 99.9%), litio bis-(trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI, Sigma-Aldrich; 99,95% y Gotion; 99,9%) o tetrabutilamoniotrifluoro-metanosulfonato (triflato de TBA, TBATf, Sigma-Aldrich; 99,99%) según correspondiera. Todos los reactivos fueron almacenados en una caja de guantes MBRAUN en atmósfera de argón, con contenido de oxígeno y de agua menor a 2 ppm y todas las soluciones no acuosas se prepararon dentro de dicha caja.

2.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

En los sistemas electroquímicos, se estudian los factores y procesos que afectan la transferencia de carga a través de una interfaz, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito). En una interfaz electrodo-electrolito, ocurren dos tipos de procesos. El primero comprende reacciones del tipo redox, en las cuales se transfiere carga entre el electrodo y la solución, provocando la oxidación y reducción de especies químicas (procesos faradaicos), representado por,

$$\nu_O O + ne^- \rightleftharpoons \nu_R R \qquad (2.1)$$

donde *O* corresponde a la especie oxidada, que mediante el intercambio de electrones reacciona para dar la especie reducida, *R*.

Por otro lado, procesos tales como adsorción o desorción de especies en la superficie, y estructuración de la interfaz electrodo-solución no conllevan la transferencia de carga a través de la interfaz, sin embargo, pueden resultar en una corriente externa cuando el potencial, área del electrodo o composición de la superficie cambia. Este tipo de procesos se denominan "no faradaicos".

Las técnicas amperométricas se basan en el control del potencial de un electrodo, y la medición de la respuesta en corriente del sistema, mientras que las potenciométricas se basan en el control de la corriente y medición de los cambios de potencial del sistema. Normalmente, para las primeras se utiliza un potenciostato (que funciona como fuente de tensión regulable y amperímetro simultáneamente), y para las segundas, un galvanostato (fuente de corriente variable y voltímetro), aunque los equipos comerciales actuales son capaces de cumplir ambas funciones. A partir de ahora se hará uso de la palabra "potenciostato" en referencia a estos equipos capaces de realizar las medidas electroquímicas antes mencionadas y otras como espectroscopía de impedancia.

Un típico experimento de tres electrodos utiliza un electrodo de trabajo (ET) donde ocurre la transferencia de carga con las especies electroactivas a estudiar, un electrodo de referencia, (ER) –cuyo potencial se puede considerar constante e independiente de la corriente que circula a través del ET– que define el potencial aplicado/medido en el de trabajo, y un contraelectrodo (CE), que cierra el circuito con el ET. Los tres electrodos deben estar en contacto con la solución, y la corriente circulará entre el ET y el CE, pero no a través del RE. En un experimento de dos electrodos, las terminales del CE y del ER se encuentran cortocircuitadas, por lo que el contraelectrodo es a su vez la referencia, y la diferencia de potencial se aplica entre el ET y el CE/RE. En este tipo de experimentos, circula corriente por el ER y el potencial de referencia no es necesariamente constante.

En esta tesis, se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas para estudiar procesos faradaicos de descomposición de solventes (voltamperometría cíclica y cronoamperometría) y no faradaicos como la conductividad de soluciones (espectroscopía de impedancia electroquímica, conductimetría), así como la técnica electro-analítica de titulación por Karl-Fischer.

2.2.1 Técnicas potenciostáticas

2.2.1.1 *Voltametría cíclica*

En una voltametría cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*), se aplica una señal de entrada al ET con forma de barrido lineal periódico (ver Figura 2.1) mientras se mide la respuesta en corriente del sistema.[1] Para ello se aplica una rampa de potencial desde un potencial inicial, E_i, hasta un potencial final, E_f, y luego se invierte el sentido para volver al potencial inicial, todo a una velocidad de barrido de valor absoluto constante, v_b. El potencial en el electrodo de trabajo en función del tiempo, t, queda determinado como

$$E = E_i + v_b.t \tag{2.2}$$

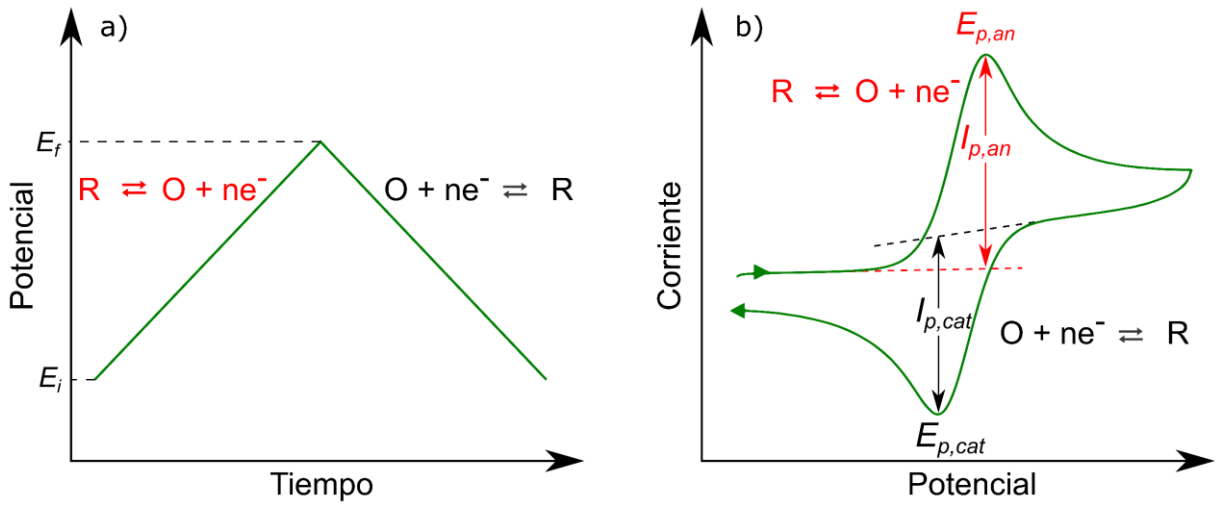


Figura 2.1: a) Esquema de potencial aplicado en una voltametría cíclica. b) Típico voltagrama de una cupla redox reversible en solución.

Si se parte de un sistema en equilibrio, el potencial inicial medido en el ET corresponde al de circuito abierto (OCP, *open circuit potential*) definido por la actividad de las especies O y R presentes y por la ecuación de Nernst. A medida que aumenta (disminuye) el potencial, la oxidación (reducción) de las especies presentes se hace espontánea, dando lugar a un aumento de la corriente positiva (negativa) y la formación de un pico anódico (catódico).

En la Figura 2.1.b se representa un voltagrama de una cupla redox reversible en solución. La forma exacta de estas curvas depende de la reversibilidad y del tipo de proceso que tiene lugar en el ET (especies en solución, adsorbidas sobre la superficie, etc.). Las

reacciones que pueden ocurrir en el ET están definidas por los límites de potencial, y la velocidad de barrido define la escala de tiempo en la que se examina el proceso electroquímico.

$$O + ne^- \underset{k_{ox}}{\overset{k_{red}}{\rightleftarrows}} R \qquad (2.3)$$

Cuando la velocidad de barrido a la que se estudia un proceso es suficientemente lenta para permitir que se establezca un equilibrio en cada punto, éste se observará como reversible, es decir, las constantes k_{red} y k_{ox} son suficientemente grandes con respecto a v_b como para considerar que el equilibrio es "instantáneo". En este caso, la separación entre los picos anódico y catódicos es una constante independiente de la velocidad de barrido. Sin embargo para procesos cuasi-reversibles o irreversibles (donde la velocidad del proceso es comparable con v_b) el potencial de los picos depende de la velocidad de barrido, y es función de las constantes k_{red} y k_{ox}.[1] Cuanto mayor la velocidad de barrido (o más irreversible el sistema), mayor será la separación entre los picos. Este corrimiento de los picos corresponde a un sobrepotencial relacionado a la activación cinética necesaria para que ocurra el proceso.

Esta técnica se utilizó para estudiar la oxidación y reducción de O_2 en electrolitos basados en glimas y, acompañada de espectroscopía IR, para caracterizar la descomposición de los solventes de dichas soluciones en el Capítulo 5.

2.2.1.2 *Cronoamperometría*

La cronoamperometría (CA) consiste en la polarización del ET a un potencial constante durante un cierto tiempo, durante el cual se registra la evolución de la corriente que fluye por el mismo. Esta polarización genera una perturbación en el sistema, originalmente en equilibrio, el cual responde mediante una reacción de electrodo para evolucionar hacia un nuevo estado de equilibrio.

Partiendo del sistema en equilibrio (a OCP), si el salto de potencial se hace a un $E >$ OCP, para restaurar el equilibrio la especie R se oxidará generando una corriente anódica positiva. Por el contrario, si el salto es hacia $E <$ OCP, la especie O se reducirá produciendo una corriente catódica negativa. La evolución temporal de dicha corriente depende de la geometría del electrodo, del volumen de solución, y de otras condiciones del sistema en particular (presencia de corrientes convectivas, etc.).

En esta tesis, se utilizó la cronoamperometría para estudiar la deposición de productos de descomposición electroquímica de glimas sobre electrodos de oro (Capítulo 5), polarizando el electrodo por un cierto tiempo y luego estudiando los compuestos remanentes en la superficie mediante espectroscopía infrarroja (ver sección **2.4.1**).

2.2.1.3 *Celdas electroquímicas y electrodos utilizados.*

Las CV y cronoamperometrías fueron realizadas en una celda de vidrio de tres electrodos provista con un canal para el flujo de gases. Previamente a cada experimento, la celda fue sumergida durante una noche en una solución concentrada de $KMnO_4$ en medio ácido para oxidar toda la materia orgánica que hubiera adherida a sus paredes. Posteriormente se enjuagó con agua y se sumergió en una solución de H_2O_2 10% para disolver todo el MnO_2 formado mediante la oxidación de la materia orgánica. Finalmente, se enjuagó con agua Milli-Q repetidas veces y se secó en estufa.

Un electrodo de referencia es aquel que mantiene un potencial constante durante un experimento electroquímico. Es común usar electrodos de Ag/AgCl(aq) en el caso de realizar medidas electroquímicas en medios acuosos. Sin embargo, cuando la solución contiene un solvente no acuoso, la utilización de dicho electrodo no es adecuada debido a la inevitable contaminación con agua que el mismo introduciría al sistema y a la importancia que cobra el potencial de unión líquida (debido a la diferencia entre las actividades iónicas en la interfaz) afectando los valores medidos.

Es práctica común en la literatura relacionada a baterías de litio usar la cupla Li^+/Li como referencia para la escala de potenciales. Sin embargo, se suelen realizar las mediciones utilizando otro ER debido a la reactividad del Li frente a la gran mayoría de los solventes. Teniendo esto en cuenta, varias opciones surgen como alternativa[2]. En este trabajo de tesis se optó por usar la cupla $LiMn_2O_4$/$Li_2Mn_2O_4$ sumergida en una solución 1 M de LiTFSI en DG. Los óxidos se obtuvieron mediante síntesis cerámica: el $LiMn_2O_4$ fue obtenido por reacción de Li_2CO_3 y MnO_2 en una relación molar 0,51:2 a 350 ºC por 24 hs. El $Li_2Mn_2O_4$ se obtuvo a partir de la mezcla equimolar de $LiMn_2O_4$ y LiI calentada a 80 °C en vacío durante 12 hs. El I_2 liberado en la última reacción se disolvió en acetato de etilo y se cuantificó mediante espectroscopía UV-Vis, obteniendo un rendimiento mayor al 80%. El producto fue almacenado

en ampollas selladas, fabricadas utilizando pipetas Pasteur de vidrio, para evitar su descomposición en contacto con la atmósfera.

Para la preparación del electrodo de referencia, se recubrió un alambre de Pt con una tinta compuesta por una mezcla equimolar de $LiMn_2O_4$ y $Li_2Mn_2O_4$, carbón Vulcan y fluoruro de polivinilideno (PVDF) en relación 8:1:1 con n-metilpirrolidona (NMP) como solvente. Para la elaboración de la tinta, en primer lugar, se prepararon aproximadamente 2 ml de una solución de PVDF al 5% en NMP, haciendo uso de agitación y calentamiento a 40°C para facilitar la disolución del polímero. Una vez disuelto, se pesaron cantidades adecuadas de cada óxido, del carbón Vulcan. Finalmente, se agregó suficiente NMP en exceso para lograr una consistencia viscosa pero manejable y la dispersión se agitó vigorosamente con un Vortex por 5 minutos. La tinta resultante, se utilizó para recubrir un alambre de Pt de 250 μm de diámetro y 4 cm de largo, desde un extremo hasta la mitad aproximadamente y se secó en estufa a 100°C. Dicho alambre fue colocado dentro de un tubo de vidrio provisto de un tapón poroso en uno de los extremos e introducido dentro de la caja seca, donde se llenó con una solución 1M de LiTFSI en DG y se selló el otro extremo con un tapón de teflón.

Para expresar los potenciales en la escala más utilizada por la comunidad, se midió el potencial del ER contra un alambre de litio (99.9% trace metal basis, Aldrich), ambos sumergidos en la solución a estudiar dentro de la caja seca. Este valor se utilizó para convertir la escala de potenciales a la de Li^+/Li en cada solvente.

2.2.2 Conductividad eléctrica

A diferencia de las técnicas anteriores, las técnicas basadas en impedancia solo imparten una pequeña perturbación al electrodo mediante una señal que no aleja mucho al sistema del equilibrio. En esta tesis, estas técnicas se utilizaron para estudiar la conductividad eléctrica de electrolitos acuosos (WiS) y no acuosos (basados en glimas).

2.2.2.1 *Conductimetría*

Las mediciones en corriente alterna se basan en el uso de un puente de Wheatstone modificado como se muestra en la Figura 2.2, con el objetivo de determinar la resistencia de la solución entre los electrodos. La celda electroquímica se inserta como el brazo de impedancia

desconocida, Z_1, en el puente, y se ajustan la resistencia y capacidad variables (R_2 y C_2) de manera tal que no fluya corriente. La condición de equilibrio, para que no haya señal en el detector, es que los potenciales alternos en los puntos *A* y *B* sean iguales en amplitud y fase, lo que lleva a la relación de impedancias $Z_1/Z_2=Z_3/Z_4$. De esta manera, se determinan los valores de R_2 y C_2 que, en paralelo, se comportan tal como la celda a la frecuencia medida. R_3 y R_4 suelen ser de igual valor, y los dispositivos se construyen de modo de minimizar la componente de inductancia a frecuencias de audio. La 'Tierra de Wagner', que comprende R_6 y C_6, se utiliza junto con el interruptor a tierra S_1, y garantiza no solo que (en equilibrio) los potenciales en *A* y *B* sean iguales, sino que además sean iguales al potencial de tierra, de modo que la captación de ruidos parásitos sea minimizada.

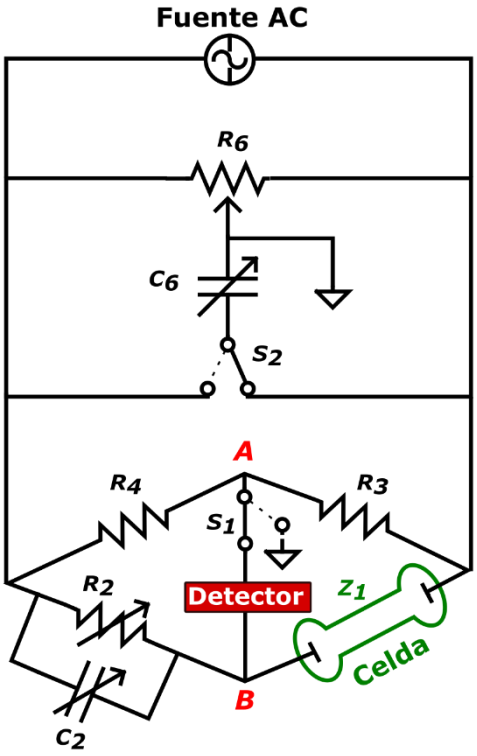


Figura 2.2: Circuito básico de un puente de corriente alterna de Wheatstone para la medición de conductividad electrolítica. Figura adaptada de la ref. 3.

El objetivo de las mediciones es determinar la resistencia puramente óhmica, R_1, de la solución entre los electrodos dentro de la celda. Si la impedancia de la celda, Z_1, consistiera únicamente en esta resistencia, R_2 sería igual a R_1 a cualquier frecuencia. En este sistema, el capacitor C_2 sería requerido simplemente para compensar la capacidad entre los cables de la celda y la pequeña capacidad en paralelo originada por la acción de los electrodos como un capacitor con la solución como medio dieléctrico.

En la práctica, hay muchas otras fuentes de impedancia que pueden causar que R_2 y C_2 varíen apreciablemente con la frecuencia, algunas de las cuales pueden ser evitadas mediante un diseño ingenioso del experimento, mientras que otras son inherentes a los procesos de electrodos. Dentro del primer grupo se encuentran el efecto del líquido termostático (aparición de efectos capacitivos indeseados a lo largo de las paredes de la celda si se utiliza agua) y el efecto Parker (acoplamiento capacitivo de los terminales entre sí y con la solución de medida). Estos efectos se pueden minimizar utilizando un líquido termostático no polar y mediante un distanciamiento de las conexiones eléctricas de las zonas de la celda que contienen solución, respectivamente. Los efectos asociados con los procesos de electrodo pueden ser minimizados mediante el recubrimiento de estos con negro de platino. Kohlrausch demostró que, utilizando esta técnica, R_2 se puede volver prácticamente independiente de la frecuencia en algunos casos.[3] Sin embargo, en muchos otros, la dependencia de R_2 con la frecuencia sigue diferentes comportamientos, dependiendo del diseño de la celda, densidad y espesor del depósito de negro de Pt y del electrolito a analizar, por lo que se debe medir a varias frecuencias para extrapolar el valor a frecuencia infinita ($1/f = 0$).

Esta técnica se utilizó para determinar la conductividad de soluciones de sales de litio disueltas en glimas (Capítulo 4), utilizando un puente de impedancias (GwINSTEK).

2.2.2.2 *Espectroscopía de impedancia electroquímica*

La técnica donde la impedancia de la celda es medida en función de la frecuencia de la perturbación se llama espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). En las prácticas modernas, la impedancia se mide usualmente mediante el uso de amplificadores *lock-in* o analizadores de respuesta en frecuencia incorporados a un potenciostato. Los resultados llevan a una interpretación simplificada del sistema, representado como un circuito eléctrico equivalente. El enfoque es levemente diferente al de la sección anterior: en vez de presuponer un circuito RC en paralelo y calcular los valores de sus componentes a cada frecuencia para luego extrapolar R_2 a frecuencia infinita, se mide la impedancia (con su componente real e imaginaria) en función de la frecuencia, y su dependencia se ajusta según lo esperado para un circuito eléctrico determinado.

El error obtenido para la resistencia del sistema utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT302 N con un módulo de análisis de impedancia FRA 32M (Echochemie, Netherlands) es aproximadamente un orden mayor al obtenido mediante el uso del puente de impedancia

GwINSTEK, por lo que esta técnica se utilizó únicamente para mediciones en soluciones acuosas concentradas en las cuales no era necesaria una precisión tan alta (Capítulo 6).

2.2.2.3 *Celdas de conductividad utilizadas y su calibración*

La medición de conductividad eléctrica se realiza entre dos electrodos de tamaño y forma determinados en una celda llena de solución, como las mostradas en la Figura 2.3. La resistencia medida depende tanto de la geometría de la celda como de la distancia de separación y dimensiones de los electrodos, por lo que las mismas son calibradas para obtener la constante de celda, k_{cel}, relacionada con la conductividad del sistema como se muestra en la ecuación (2.4). Dicha calibración se realizó con soluciones acuosas de KCl de conductividad conocida a la temperatura de medición,[4] con concentración entre 0,01 y 1 mol.kg^{-1} para cubrir el rango de conductividad adecuado para cada tipo de celda utilizada (ver Figura 2.3).

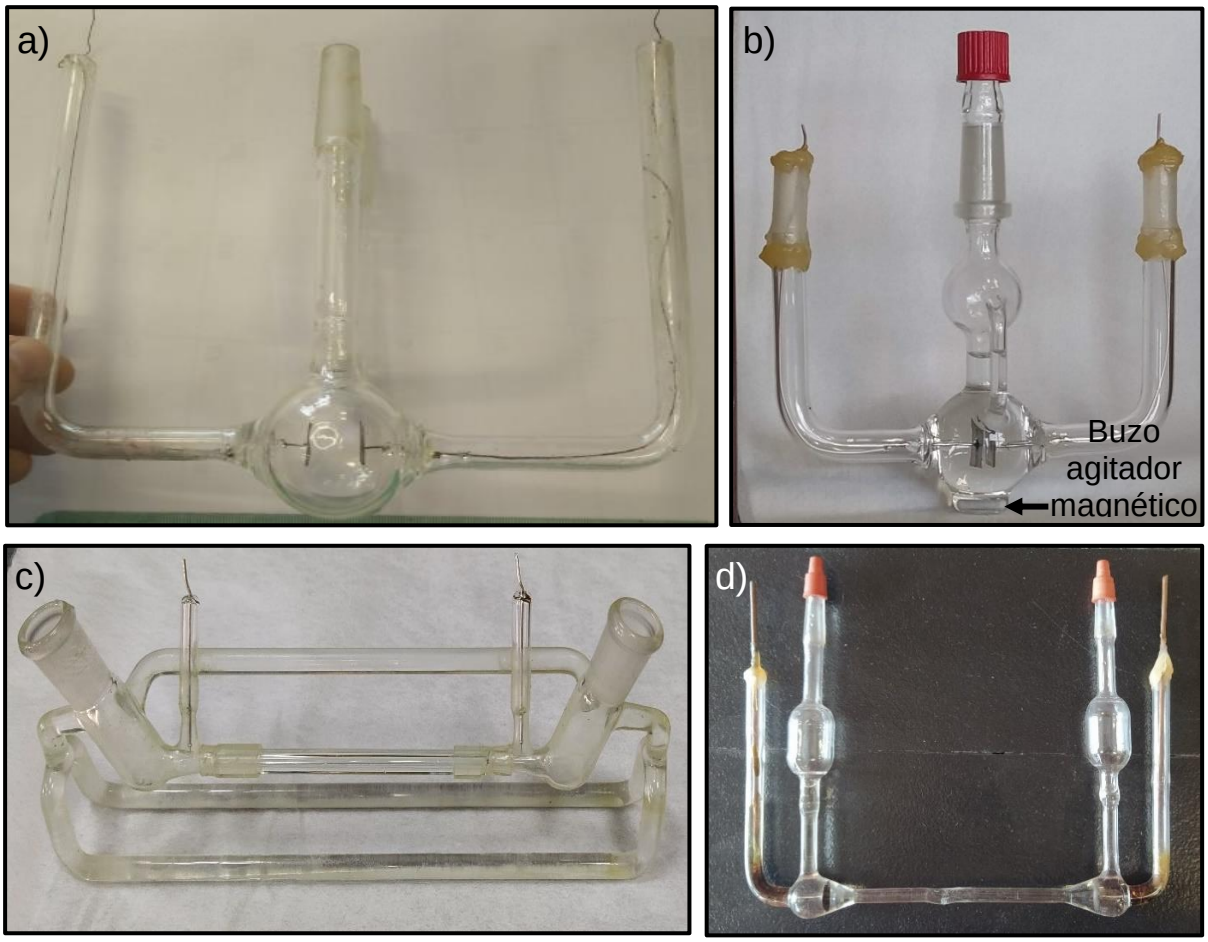


Figura 2.3: Fotos de las celdas de conductividad utilizadas. a) Celda simple tipo A, con dos entradas, b) celda tipo B provista de una cavidad para contener un agitador magnético, c) y d) celdas tipo C: celdas capilares para utilizar muy poca cantidad de solución con alta conductividad. c) celda con 2 cm^3 de capacidad y d) celda con 12 cm^3 de capacidad.

Inicialmente, se utilizó una celda de tipo **A**, provista de una cavidad con capacidad de aproximadamente 60 cm^3, donde se sitúan los electrodos, y una entrada con tapón de silicona para inyectar alícuotas de solución sin que el sistema entre en contacto con el ambiente. Luego, se mejoró el diseño obteniéndose una celda de tipo **B**, similar a la anterior, pero con una capacidad reducida de aproximadamente 30 cm^3 y con una cavidad adicional en la parte inferior para situar un buzo agitador magnético. Un tercer tipo de celda denominada capilar (tipo **C**) fue utilizado para soluciones de alta conductividad, o sea muy concentradas. Este último tipo de celda presenta la particular ventaja de requerir un menor volumen de solución (entre 2 y 13 cm^3), lo que minimiza el gasto de reactivos. Dado que cada celda se calibró en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas para la determinación en cuestión, los valores de k_{cel} utilizados se especifican en los capítulos correspondientes (Capítulo 4 y Capítulo 6).

La conductividad, κ, y la conductividad molar, Λ, del electrolito se determinaron según

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{k_{cel}}{c}\left(\frac{1}{R_{sc}} - \frac{1}{R_{sv}}\right) \tag{2.4}$$

Donde c es la concentración molar total del electrolito (en caso de haber más de una sal disuelta, c es la suma de las molaridades de las diferentes sales), R_{sc} y R_{sv} son los valores de resistencia medidos para la solución y el solvente puro, respectivamente. La corrección por resistencia del solvente puro es despreciable a altas concentraciones, pero se vuelve importante en la región muy diluida, siendo la principal fuente de error de las mediciones realizadas en el Capítulo 4.

2.2.3 Titulación de Karl-Fischer

La titulación de Karl-Fischer (KF) es un método analítico para la determinación de pequeñas cantidades de agua en un solvente, basado en la oxidación de dióxido de azufre por yodo en una solución metanólica de una base (RN). En principio, tiene lugar la siguiente reacción química, donde el I_2 es el agente valorante:

$$H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH + 3RN \rightarrow (RNH)^+ SO_4CH_3^- + 2\left(RNH\right)^+ I^- \tag{2.5}$$

Dada la estequiometría definida de la reacción, la determinación de la cantidad de yodo consumida es una medida de la cantidad de agua presente en la muestra a analizar. La valoración

se puede realizar de forma volumétrica (el I_2 se agrega a la solución por medio de una solución valorante de concentración conocida) o coulométrica (el I_2 se genera *in situ* electroquímicamente), y el punto final se determina de forma potenciométrica.

La titulación por KF coulométrica es especialmente útil para la determinación de pequeñas concentraciones de agua. En esta tesis, esta técnica se utilizó para determinar la concentración de agua en soluciones no acuosas (basadas en glimas) en el rango de 10-10.000 ppm utilizando un equipo 831 KFCoulometer, Metrohm provisto de una celda con diafragma.

La celda está constituida por un compartimento principal con un ánodo de platino, que contiene la solución valorante (anolito) y donde se agrega la muestra, separado por un diafragma permeable a iones de otro compartimento donde se encuentra el cátodo de Pt sumergido en el catolito. El yodo necesario (agente valorante) se genera directamente por oxidación de KI en el ánodo de Pt (mientras que se libera H_2 en el cátodo), y mientras haya H_2O en la solución se consume instantáneamente mediante la reacción (2.5). La cantidad de carga eléctrica aplicada y la cantidad de yodo generado están relacionadas mediante la ley de Faraday, de esta manera la dosificación y determinación de yodo es altamente precisa. Dado que el método coulométrico de Karl Fischer es una determinación absoluta, no es necesario realizar una titulación de patrones.

La indicación del punto final se realiza potenciométricamente mediante el agregado de un segundo par de electrodos de Pt (denominado electrodo sensor o detector). Al llegar al punto de equivalencia, un exceso de I_2 provoca la caída drástica del potencial, lo que se utiliza para indicar el punto final de la titulación.

Las soluciones catolito y anolito utilizadas son comerciales:

1) HYDRANAL - Coulomat AG, reactivo para titulación coulométrica KF (solución anolito), para celdas con y sin diafragma (34836 Fluka).
2) HYDRANAL - Coulomat CG, reactivo para titulación coulométrica KF (solución catolito) (34840 Fluka).

Previamente a comenzar una serie de medidas, se realizó una titulación inicial de estabilización para consumir toda el agua que hubiera presente en los reactivos. Una vez alcanzada una deriva estable y menor a 5 μg_{H_2O}/min, se insertó en la celda 0,1 a 2 ml de muestra (según la concentración de agua esperada) utilizando una jeringa seca o enjuagada con la solución a estudiar. La cantidad exacta de muestra estudiada se determinó por pesada de la

jeringa antes y después de su adición a la celda de titulación. Siempre que fue posible, se determinó la concentración de agua en las glimas antes y después utilizarlas.

2.3 MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE LÍQUIDOS

La viscosidad de un fluido es una medida de su resistencia al flujo a una velocidad determinada. Su medición consiste en determinar la velocidad de un objeto a través del fluido estacionario, o la velocidad del fluido en contacto con una superficie estática. El arrastre –transferencia de cantidad de momento– causado por el movimiento relativo entre el fluido y la superficie es una medida de la viscosidad. En esta tesis se utilizaron dos tipos de viscosímetros (Figura 2.4): para la medición de soluciones basadas en glimas se utilizaron viscosímetros de Cannon y Fenske (Capítulo 4), mientas que para soluciones acuosas superconcentradas se utilizó un viscosímetro de bola rodante (Capítulo 6).

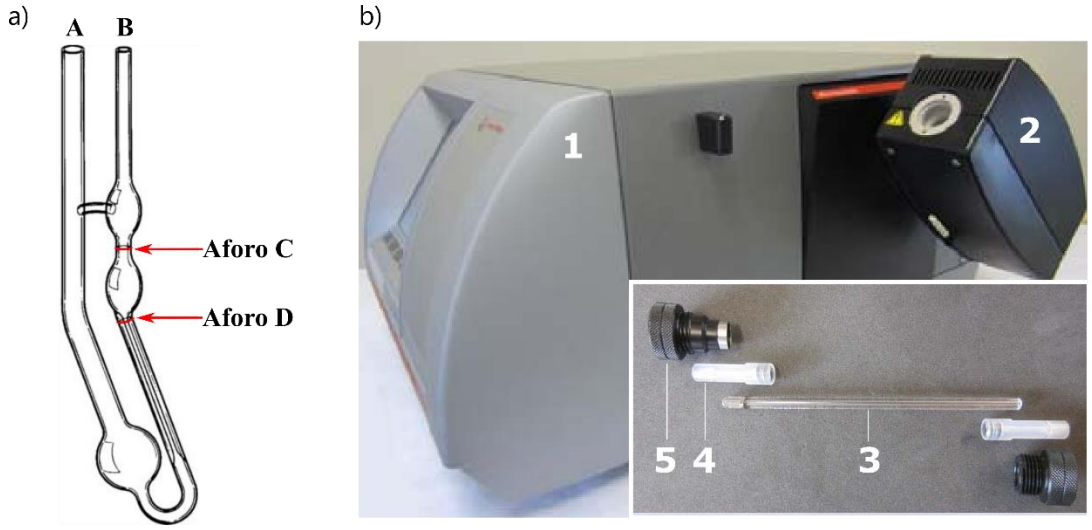


Figura 2.4: a) Viscosímetro de Cannon y Fenske, b) Viscosímetro de bola rodante Lovis 2000 M/ME (AntonParr): 1- cuerpo del viscosímetro, 2- Bloque capilar rotatorio, 3- Tubo capilar de vidrio, 4- Adaptador para llenado y tope, 5- Tapa a rosca para sujetar el tubo al bloque capilar.

A continuación, se describen las dos técnicas mencionadas de medición de viscosidad, válidas siempre y cuando el fluido sea newtoniano, su temperatura constante, la disipación térmica despreciable, el flujo laminar y el fluido no resbale en las paredes del tubo o esfera, según corresponda.

2.3.1 Viscosímetro capilar (Cannon y Fenske)

El principio de los viscosímetros capilares se basa en la ecuación de Hagen-Poiseuille de dinámica de fluidos (2.6). Esta ecuación relaciona el caudal volumétrico, Q_V, de fluido que atraviesa un tubo circular debido a una diferencia de presión, ΔP, en términos del radio del tubo, a, la longitud del tubo, L, y la viscosidad dinámica, η,

$$\eta = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8 Q_V L} \tag{2.6}$$

El viscosímetro capilar de Ostwald, modificado por Cannon y Fenske, consiste en un tubo de vidrio en forma de U sostenido verticalmente en un baño de temperatura controlada. En un brazo de la U hay una sección vertical de diámetro estrecho (el capilar). Arriba del capilar se encuentran dos bulbos y dos marcas aforadas, y debajo de la misma hay otro bulbo (ver Figura 2.4).

En uso, el líquido se introduce en el viscosímetro invertido a través del tubo B hasta alcanzar el aforo D haciendo succión por el tubo A. Luego, se regresa el viscosímetro a su posición original y se deja fluir el líquido hacia abajo a través del capilar. Los aforos C y D delimitan un volumen conocido y el tiempo que tarda el nivel del líquido en pasar entre estas marcas es proporcional a la viscosidad cinemática, ν, cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad, ρ. La calibración de este viscosímetro se realiza utilizando un fluido de viscosidad conocida, como el agua.

2.3.2 Viscosímetro de bola rodante

El principio del viscosímetro de bola rodante radica en la ley de Stokes, que describe la fuerza, $\boldsymbol{f}$, experimentada por una esfera rígida de radio, b, moviéndose a una velocidad, $\boldsymbol{v}$, a través de un medio homogéneo de viscosidad, η, y densidad ρ.

$$\boldsymbol{f} = 6\pi b \eta \boldsymbol{v} \tag{2.7}$$

Para una esfera sólida que cae libremente en un medio viscoso, inicialmente la fuerza de gravedad, mg, es mayor a la fuerza de empuje F_e. La fuerza neta, F, sobre la esfera es,

$$\boldsymbol{F} = mg - F_e = \frac{4}{3}\pi b^3(\rho_b - \rho_l)g \tag{2.8}$$

donde ρ_b es la densidad de la esfera, ρ_l la del líquido y g la constante de gravedad. Cuando $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{f}$, la bola deja de acelerarse y alcanza su velocidad terminal. En este caso, se encuentra la siguiente relación entre η y el tiempo, t, que tarda la esfera en recorrer una distancia L,

$$\eta = \frac{(2b)^2\left(\rho_b - \rho_l\right)\pi g t}{18L} \tag{2.9}$$

La ecuación (2.9) se puede modificar para una esfera que rueda dentro de un capilar con un ángulo de inclinación, θ,

$$\eta = \frac{(2a)^2\left(\rho_b - \rho_l\right)g\sin(\theta)}{18L}t = K\left(\rho_b - \rho_l\right)t \tag{2.10}$$

donde la mayoría de los factores se resumen en una constante de calibración, K, dependiente del ángulo.

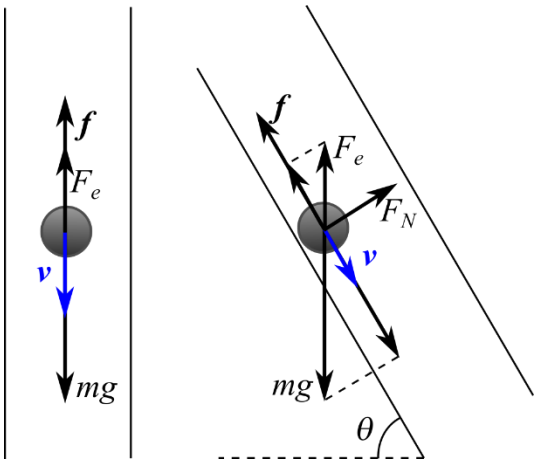


Figura 2.5: Representación de las fuerzas sobre una esfera cayendo de forma vertical o inclinada en un tubo.

Las viscosidades de las soluciones a diferentes concentraciones de sal y temperaturas se midieron con un viscosímetro capilar de bola rodante (AntonParr, Lovis 2000 M/ME) provisto de un bloque capilar giratorio (en donde se inserta el capilar por donde se desplazará la esfera, Figura 2.4.b). De esta forma, se puede ajustar el ángulo de inclinación deseado entre -20° < θ < 20° y se pueden realizar repeticiones automáticas alternando el ángulo entre -θ y θ.

2.4 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es el análisis de la interacción de la luz IR con la materia. En particular, las ondas de esta porción del espectro electromagnético, longitud de onda entre 700 nm a 1 mm, tienen la energía adecuada para excitar los niveles roto-vibracionales de las moléculas. Las diferencias energéticas entre dichos niveles dependen de la estructura del compuesto y determinan unívocamente las energías capaces de excitarlos. Así, cada modo de vibración tiene diferencias energéticas características y, por lo tanto, cada compuesto presenta espectros de absorción característicos. De esta forma, la espectroscopía IR es especialmente útil para identificar los grupos funcionales de las moléculas.

En esta tesis, se utilizaron técnicas de espectroscopía de reflexión-absorción (IRRAS, *Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*) para identificar la aparición de especies indicadoras de la degradación de electrolitos no acuosos basados en glimas, sobre la superficie de un electrodo de trabajo de Au (Capítulo 5).

El desafío principal asociado con la medición de espectros IRRAS de películas orgánicas en la interfase metal-solución está relacionado con la alta absorbancia en la región IR que suelen presentar los electrolitos. Es por esto que las correcciones relacionadas al espectro de fondo se hacen mediante modulación por polarización o modulación por potencial. La primera técnica se llama espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción modulada por polarización (PM-IRRAS, *Polarization Modulated Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*)[5–11] y la segunda corresponde a la espectroscopía infrarroja interfacial normalizada por sustracción (SNIFTIRS, *Substractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).[12,13]

2.4.1 Espectroscopía IR de reflexión-absorción modulada por polarización (PM-IRRAS)

Cuando la radiación electromagnética incide en el límite entre dos fases, una parte del haz es reflejada y otra parte es transmitida. Un haz se puede concebir como la conjunción de dos componentes perpendiculares linealmente polarizadas. Las componentes, llamadas *p* y *s*, se caracterizan por la dirección en la que se encuentran sus vectores de campo eléctrico, estando la primera contenida en el plano de incidencia (plano *x*-*z*, Figura 2.6) y siendo la segunda ortogonal a este último. Por otro lado, cuando un haz es reflejado o refractado, usualmente sufre

un cambio de fase, el cual depende del ángulo de incidencia y de los índices de refracción de los materiales a ambos lados de la superficie.

El campo eléctrico de la onda electromagnética sobre la interfaz es la suma vectorial de los haces incidentes y reflejados. Dependiendo del cambio de fase generado, esta suma puede exacerbar o atenuar el campo eléctrico. La fuerza del campo eléctrico cuadrático medio (MSEFS, *mean square electric field strength*) resultante en la superficie determina la absorbancia de una película adsorbida en la interfaz.

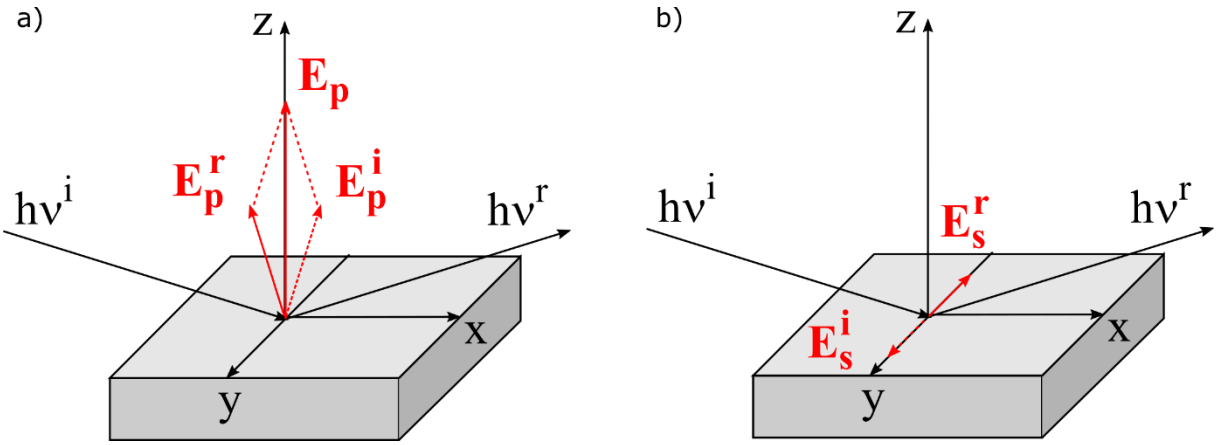


Figura 2.6: Dirección de los vectores de campo eléctrico incidente, $\boldsymbol{E}^i$, reflejado, $\boldsymbol{E}^r$ y resultante, $\boldsymbol{E}$, en una interfaz oro/aire para radiación a) polarizada tipo *p*, y b) polarizada tipo *s*. $h\nu^i$ y $h\nu^r$ representan el haz incidente y reflejado, respectivamente.

En particular, en el caso de la superficie Au/aire, el cambio de fase para una onda de polarización *s* es aproximadamente 180° para cualquier ángulo de incidencia. Consecuentemente, para esta polarización los haces incidente y reflejado se cancelan, haciendo que la MSEFS en la interfaz sea siempre despreciable. Para un haz con polarización *p*, el cambio de fase es pequeño para los ángulos de incidencia menores a 80°. La componente *x* de este último tipo de haz se cancela en la superficie, por lo que la MSEFS aumenta con el ángulo (entre $0° < \theta < 80{,}7°$). Estas "reglas de selección en superficies" están representadas en la Figura 2.6.

En PM-IRRAS, la polarización del haz se modula alternadamente entre las dos direcciones ortogonales *s* y *p*. En la superficie del metal, el campo eléctrico debido al haz polarizado en *s* prácticamente desaparece, mientras que el debido al polarizado en *p* aumenta. De esta forma, la componente modulada en *s* es insensible a la presencia de moléculas adsorbidas y puede utilizarse para obtener el espectro de fondo (blanco), mientras que la otra

componente se puede usar para obtener el espectro de la película. La modulación entre las polarizaciones *s* y *p* se hace a alta frecuencia, 50 kHz, y el espectro de reflexión-absorción se obtiene como:

$$\frac{\Delta R}{\langle R \rangle} = \frac{|R_S - R_P|}{(R_S + R_P)/2} \tag{2.11}$$

donde R_S y R_P representan las reflectividades (intensidad reflejada) de las componentes *s* y *p*, respectivamente. En esta configuración, cualquier señal correspondiente a modos de moléculas en la lejanía del electrodo, tales como las debidas a agua o dióxido de carbono atmosféricos, están presentes en ambas componentes y por lo tanto son eliminadas del espectro.

El modulador fotoelectrónico (PEM, *photo-electronic modulator*) es el responsable de generar la alternancia entre los haces polarizados, el cual consiste en un transductor piezoeléctrico adosado a un cristal de ZnSe. Es importante destacar que el PEM puede optimizarse para la medición de una única longitud de onda, λ_0, en la cual la polarización es perfecta (retardo de fase de 90°) y el haz incidente es alternado entre ondas puramente *s* y *p*. A medida que la longitud de onda se aleja de λ_0, el haz incidente se convierte en luz circularmente polarizada. Es por esto, que para muestrear diferentes zonas del espectro IR es necesario realizar más de una medición con λ_0 centrada en la longitud de onda donde se esperan las señales de interés.

2.4.2 Espectroscopía IR interfacial normalizada por sustracción (SNIFTIRS)

La espectroscopía infrarroja normalizada por sustracción utiliza una celda de capa delgada en la que la superficie del electrodo de trabajo se encuentra presionada contra una ventana óptica, definiendo una cavidad de unos pocos micrones de espesor que es ocupada por solución,[12,14] tal como se esquematiza en la Figura 2.7.

El haz es transmitido a través de la interfaz ventana/electrolito, atraviesa la capa delgada de solución y es reflejado en la superficie del electrodo. En esta configuración, el espectro de absorción-reflexión de la especie o película en estudio se superpone con el del electrolito. Debido a la irreproducibilidad del espesor de la cavidad, es una tarea ardua –si no imposible– la obtención del espectro de fondo (espectro del electrolito en ausencia del analito de interés) con exactamente el mismo paso óptico que el utilizado durante la adquisición del espectro de la muestra. Es por esto que las correcciones relacionadas al espectro de fondo se hacen mediante

modulación por potencial *in situ*. En particular, la estrategia para obtener el espectro IR de una película de moléculas adsorbidas sobre el electrodo, independientemente del espectro del electrolito, es la siguiente: i) se toma un espectro de referencia (R_0) a un potencial en el cual el proceso de interés no ocurre, por lo tanto, se obtiene el espectro del electrolito puro dentro de la cavidad de la celda; ii) se varía el potencial hasta un valor que promueva la formación de la película y se toma el espectro de la muestra (R_E).

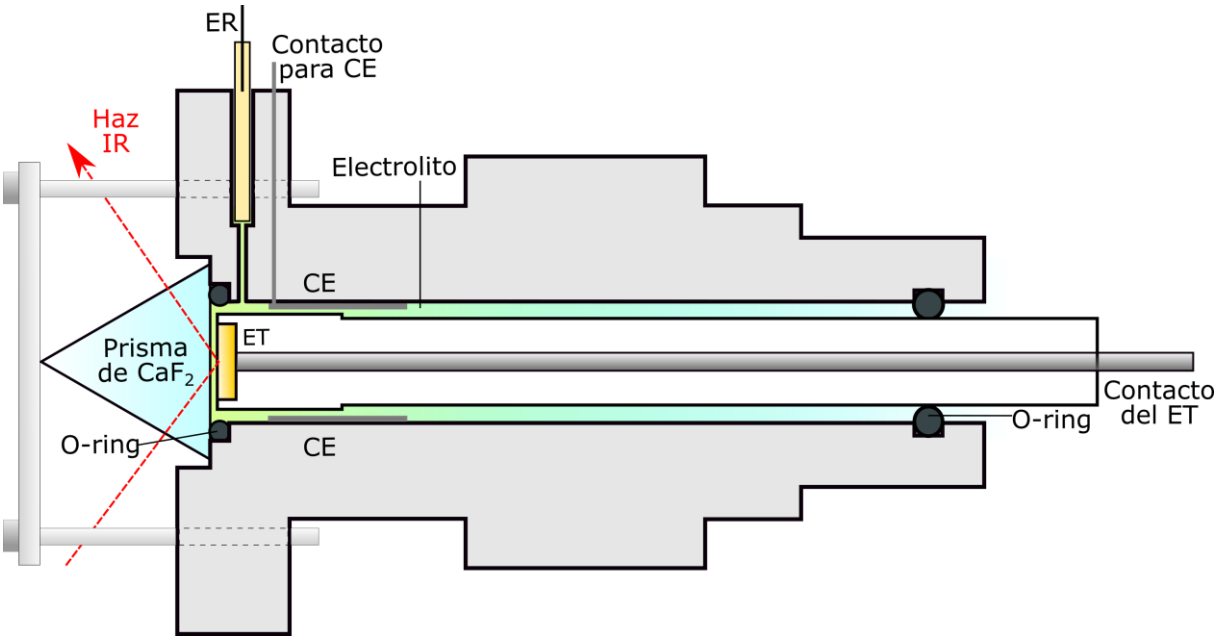


Figura 2.7: Representación esquemática de la celda utilizada para las medidas de FTIR *in situ*.

El espectro de SNIFTIRS, R, es calculado como $R = R_E/R_0$. Cuando se forma una especie, la absorbancia de la muestra es mayor que la de referencia y la señal medida es menor. De esta manera, los picos negativos corresponden a formación de nuevas especies y los positivos a la degradación de otras.

2.4.3 Equipamiento, electrodos y celdas

Para los experimentos de SNIFTIRS y PM-IRRAS se utilizó un espectrómetro Thermo Nicolet 8700 (Nicolet, Madison, WI) provisto de una mesa óptica externa hecha a medida y un detector MCT-A (Nicolet). Para los experimentos de PM-IRRAS, se utilizó el mismo espectrómetro mencionado, equipado además con un PEM (PM-90 con cabeza óptica de II/Zs50 ZnSe 50 kHz Hinds Instrument) y un demodulador de muestreo sincronizado (SSD, GWC Instruments).

Se utilizó una celda espectroelectroquímica de teflón (ver Figura 2.7) con un disco de oro policristalino pulido con alúmina (0,05 μm) como ET y una ventana óptica de CaF_2 (un prisma triangular equilátero de 25 mm de arista, Harrick Scientific Technology). La celda se conectó a un potenciostato Jaissle IMP88 controlado por computadora mediante el uso de un conversor digital-analógico (Agilent USB AD/DA).

2.5 DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN POR RMN

Los núcleos atómicos pueden ser caracterizados por un número cuántico de spin nuclear (I_z) que puede tomar valores iguales o mayores a 0. Los isótopos con $I_z = 0$ son inactivos a la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Cuando I_z no es nulo, el núcleo tiene un momento angular de espín y un momento magnético asociado, μ. En este caso, estados cuánticos inicialmente degenerados se dividen en presencia de un campo magnético externo, B_0, con una diferencia de energía entre ellos proporcional a la intensidad del campo aplicado (efecto Zeeman). La distribución de los núcleos en los diferentes estados (alineados a favor o en contra de B_0) genera un vector de magnetización global, que es la suma de los momentos magnéticos individuales. Una señal de radiofrecuencias (MHz) aplicada en un plano perpendicular a B_0 puede generar un segundo campo magnético, B_1. Mediante esta señal, se puede alejar al vector magnetización de su punto de equilibrio (por convención sobre el eje *z* del sistema de coordenadas) haciendo que comience a describir un movimiento rotatorio en torno al eje *z* a una frecuencia determinada, llamada precesión de Larmor. Mediante pulsos de radiofrecuencias de diferente intensidad y longitud, se puede lograr que dicho vector se aleje un cierto ángulo, dándole nombre al pulso aplicado. Así, por ejemplo, un pulso de 90° se refiere a que el resultado de aplicar dicho pulso es la inclinación del vector magnetización global 90° con respecto al punto de equilibrio en el eje *z*.

La espectroscopía de RMN ofrece una serie de técnicas denominadas espectroscopía de difusión –o de orden difusivo– (DOSY, *Diffusion Order SpectroscopY*) que permiten obtener valores de coeficientes de difusión a partir de experimentos sencillos. Estos se basan en la aplicación de gradientes de campo magnético para codificar la ubicación espacial de una molécula en solución y caracterizar así su difusión a lo largo de la dirección del gradiente de campo aplicado.[15]

En la forma más simple del experimento de difusión de gradiente pulsado (secuencia de spin-eco de Hahn), la magnetización se excita con un pulso de radiofrecuencia de 90° y luego se dispersa usando un pulso de gradiente de campo magnético (ver Figura 2.8).[16] Después de un período suficientemente largo, Δ/2, como para permitir que las especies difundan apreciablemente, un pulso de radiofrecuencia de 180° invierte la magnetización dispersa. Si no hay difusión de especies, después de un período Δ la magnetización toma el valor opuesto al que tenía inmediatamente después del pulso de gradiente. En este punto, se aplica un segundo pulso de gradiente para reenfocar la señal. El reenfoque solo se logra para aquellos núcleos que no se han movido significativamente hacia arriba o hacia abajo del tubo (dirección del gradiente).

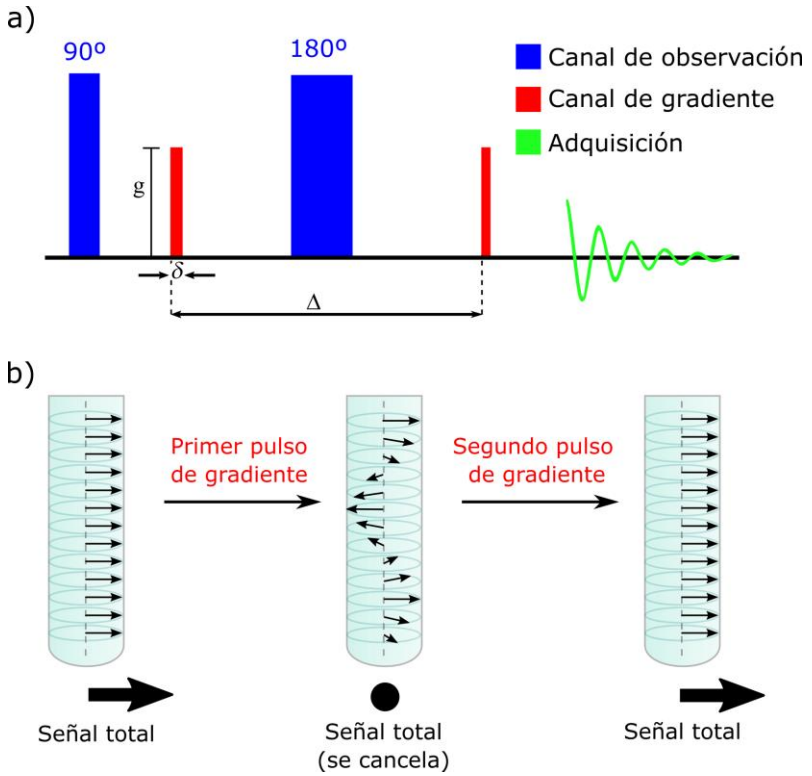


Figura 2.8: a) Secuencia de Spin-eco de Hahn que contiene dos pulsos de gradiente de duración infinitamente corta. b) los efectos que esta secuencia tiene en la magnetización de espín transversal representada por las flechas. En ausencia de difusión, el primer pulso de gradiente convierte a la magnetización en una hélice, el pulso de radiofrecuencia de 180° refleja la "quiralidad' de la hélice y luego el segundo pulso de gradiente, un tiempo Δ después vuelve a alinear la magnetización para reformar la señal de eco (es decir, magnetización coherente transversal).

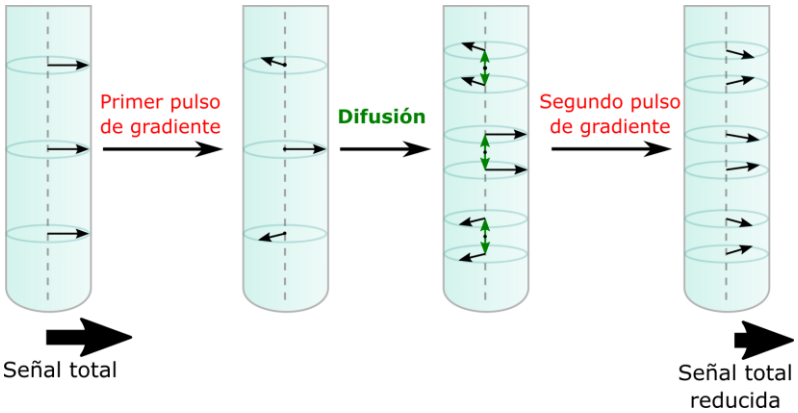


Figura 2.9: Efecto de la difusión en combinación con la secuencia de pulsos de Hahn. El movimiento difusivo en la dirección del gradiente durante Δ dará como resultado un reenfoque incompleto y, en consecuencia, una señal más pequeña.

Debido a la difusión, algunos de los núcleos se alejen de donde sus señales pueden ser reenfocadas, reduciendo así la intensidad de la señal resultante (Figura 2.9). Cuanto más intenso y largo sea el pulso de gradiente, más espacialmente selectivo será y más débil será la señal final. La intensidad y duración del pulso de gradiente determinan la distancia a la que un núcleo puede difundir y aún producir una señal.

Típicamente, la secuencia de pulsos se repite muchas veces incrementando la fuerza del gradiente y manteniendo constantes los retrasos. En esta tesis se utilizó una secuencia de pulsos ligeramente diferente, con pulsos de gradiente bipolares para minimizar distorsiones en la señal adquirida.[17] La ecuación (2.12) es una versión modificada de la ecuación de Stejkal-Tanner para el experimento más sencillo, que describe la intensidad, *I*, en función del gradiente, *g*,

$$I = I_0 e^{-D^s \gamma^2 \delta^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2}\right)} \qquad (2.12)$$

donde γ es la relación giromagnética, δ es la longitud del pulso de gradiente, Δ es el espaciado de los pulsos de gradiente y el término $\tau/2$ representa una corrección por pérdida de intensidad debida a la relajación magnética de los núcleos. Así, graficando la intensidad de un determinado pico del espectro RMN en función del gradiente aplicado y ajustando los datos a la ecuación (2.12) se puede determinar el coeficiente de difusión de la especie. A fines prácticos, los coeficientes obtenidos mediante esta técnica son considerados coeficientes de autodifusión (ver sección **3.3.2.1**).

Las determinaciones por RMN de electrolitos acuosos y no acuosos se realizaron en colaboración con el Dr. Cristian Rodriguez del Departamento de Química Orgánica (Facultad

de Ciencias Exactas y Naturales, UBA). Dichas mediciones se realizaron en un espectrómetro Bruker AVANCE Neo 500 (^{1}H a 500,13 MHz, ^{19}F a 470,59 MHz, ^{7}Li a 194,37 MHz) equipado con un amplificador de gradiente *z* y una sonda de observación de banda ancha (bruker BBFO plus–AZ Smart Probe) con bobina de gradiente del eje *z* cuya fuerza de gradiente máxima es de 55 G.cm^{-1}.

Las muestras se colocaron en tubos de RMN de 3 mm de diámetro, y se estableció una altura de muestra corta (5 cm) para que la misma se sitúe dentro de la región de gradiente de campo magnético constante y para minimizar efectos de convección térmica.

Las longitudes de pulso de 90° fueron 12,0 (^{1}H), 13,5 (^{7}Li) y 15,0 (^{19}F) μs para medir la difusión del agua, el catión Li^{+} y los aniones (Tf^{-} y $TFSI^{-}$), respectivamente. Las medidas se realizaron a 298,15 K y 308,15 K. La calibración del valor absoluto del gradiente se realizó a partir de un estándar de coeficiente de autodifusión conocido (*Doped water* de Bruker) $1{,}91\times10^{-9}$ m^{2}.s^{-1} a 298 K. Para todas las mediciones se utilizó la secuencia de pulsos de eco estimulado con gradientes bipolares, y los coeficientes de autodifusión, D_i^s, junto con sus errores se obtuvieron a partir de la relación (2.12) utilizando el software Dynamic Center proporcionado por Bruker. La fuerza del gradiente se incrementó en 16 pasos lineales hasta un valor máximo de 46 G cm^{-1}. Los valores de Δ y δ se ajustaron a la necesidad de las mediciones (especificados en cada capítulo) y en todos los casos se utilizó un periodo de relajación mayor a $5T_1$ de forma de permitir la relajación total de magnetización entre cada incremento.

2.6 DISPERSIÓN DE NEUTRONES A BAJO ÁNGULO (SANS)

Los métodos de dispersión a bajo ángulo abren una ventana al estudio de estructuras en escala nanométrica. En comparación con métodos de imagen directa, como la microscopía electrónica o de fuerza atómica, las técnicas de dispersión presentan una ventaja estadística al irradiar un mayor volumen de muestra. Así, por ejemplo, los tamaños de partícula obtenidos se basan en una buena estadística representando una mayor fracción del sistema estudiado.

En esta tesis, la técnica de SANS se utilizó para identificar y caracterizar nanoestructuras de soluciones acuosas superconcentradas, Water-in-Salt, durante una estadía de 9 meses en el instituto Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB), Alemania. Parte de los resultados se obtuvieron en el instrumento monocromático V4 del reactor BER II (Berlín, Alemania),[18]

mientras que otros se obtuvieron en el instrumento ZOOM en la fuente de neutrones y muones ISIS (Oxford, Reino Unido).[19]

La Figura 2.10 muestra un esquema típico de la técnica SANS. La mayoría de los neutrones (entre el 50 y el 90%) son transmitidos por la muestra sin interactuar con ella. Los neutrones dispersados por los núcleos de los átomos de la muestra son contabilizados en un detector 2D sensible a la posición. De esta manera, la intensidad de la dispersión se registra en función del ángulo de dispersión 2θ.

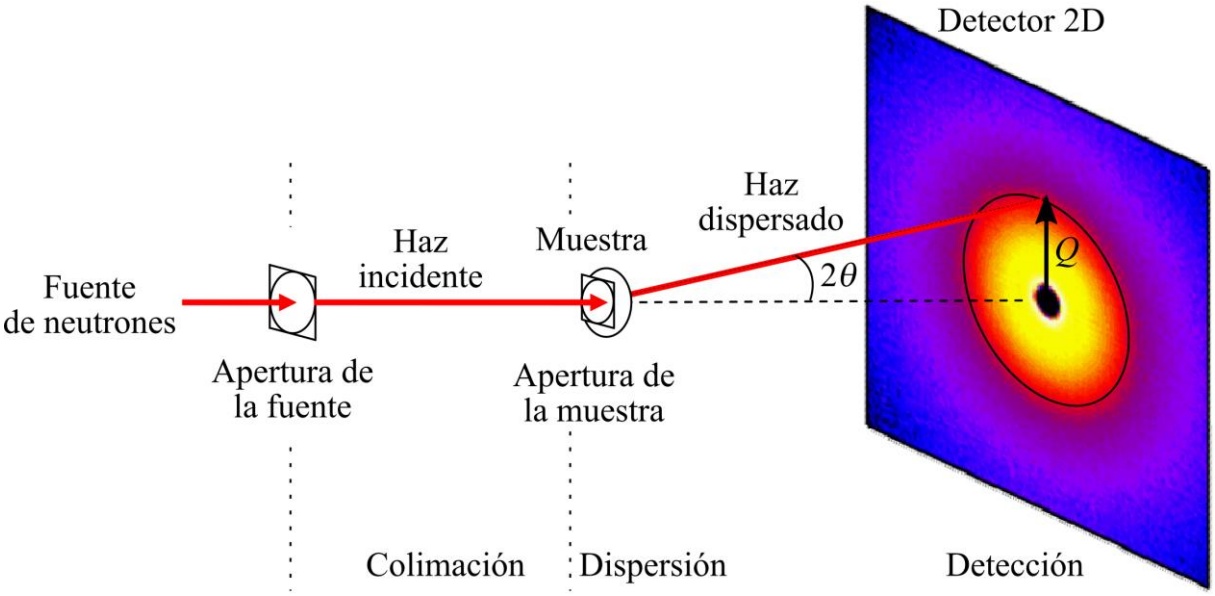


Figura 2.10: Esquema de la técnica SANS. El haz incidente llega a la muestra colimado, un porcentaje de los neutrones interacciona con la muestra y es dispersado. Los neutrones que no son dispersados son absorbidos por un "beam stop" en el centro del detector para prevenir su saturación. La intensidad de los neutrones dispersados es detectada en función del ángulo 2θ. Figura adaptada de la ref. 20.

En el espacio recíproco, el haz de neutrones incidentes está definido por el vector de onda $\boldsymbol{k}_i$, cuyo módulo depende su longitud de onda, λ, y es $|\boldsymbol{k}_i| = 2\pi / \lambda$. Luego del proceso de dispersión (cuasi) elástico, el vector de onda del haz dispersado tiene el mismo módulo, pero difiere en la dirección, es decir, en el ángulo 2θ. El módulo de la diferencia entre ambos vectores de onda viene dada por el siguiente valor:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \qquad (2.13)$$

Para muestras de dispersión isotrópica, la intensidad medida depende únicamente del valor absoluto del vector de dispersión $Q = |Q|$. Para ángulos pequeños, es común aproximar dicho valor como:

$$Q = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2\theta \tag{2.14}$$

El rango de Q típico de un instrumento de SANS deriva directamente de su geometría (distancia entre el detector y la muestra, que varía entre 1 y 20 m) y de la longitud de onda del haz de neutrones. El vector Q describe qué escalas de longitud ℓ del espacio real se observan, siguiendo la relación $\ell = 2\pi / Q$. La imagen que la muestra describe en el espacio real conduce a su transformada de Fourier en el detector.

Para un único núcleo, la intensidad dispersada depende de su longitud de dispersión, b_j. El cuadrado de esta longitud describe la probabilidad de que ocurra un evento de dispersión en un núcleo aislado. La intensidad de dispersión, $I(\mathbf{Q})$, generada por la muestra en su totalidad queda entonces definida por la suma sobre todos los núcleos de la onda dispersada en cada uno de ellos. Teniendo en cuenta que la longitud de onda utilizada se encuentra típicamente entre 4 y 7 Å, mucho más grande que las distancias átomo-átomo de 1,5 Å aproximadamente, y que los experimentos de SANS apuntan a caracterizar estructuras de mayor tamaño, la suma sobre los núcleos antes mencionada se puede reemplazar por una integral, dando lugar a la siguiente expresión:

$$I(\mathbf{Q}) \propto \frac{1}{V} \left| \int_V \rho_d(\mathbf{r}) \, \mathrm{e}^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \, d^3r \right|^2 \tag{2.15}$$

donde V es el volumen de muestra irradiada, se define la densidad de longitud de dispersión de un objeto dispersor (representado en la Figura 2.11) como

$$\rho_d = \frac{1}{V} \sum_j b_j \tag{2.16}$$

y $\rho_d(\mathbf{r})$ es su dependencia con la posición (indicativo de forma o estructura).

De esta forma, la muestra no queda descripta por la posición de sus átomos individuales, sino que queda representada por elementos dispersores de densidad de longitud de dispersión,

ρ_d, constante. La Figura 2.11 es una representación esquemática de esto. Por supuesto, diferentes compuestos tienen diferentes ρ_d.

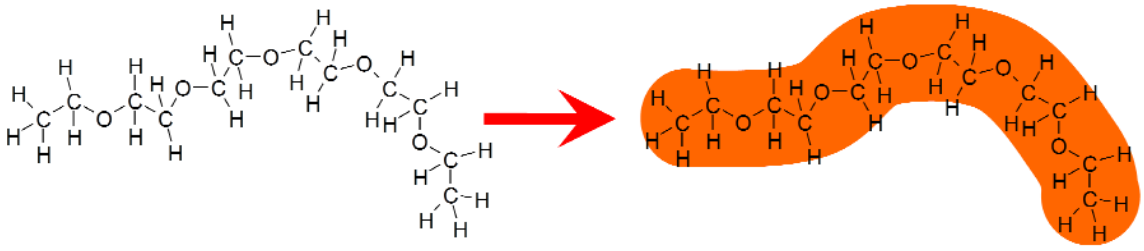


Figura 2.11: Representación esquemática de "Densidad de longitud de dispersión". A la izquierda se ve la estructura atómica del polietilenglicol. Para las longitudes de onda utilizadas en SANS, el polímero se ve como un objeto alargado con densidad de longitud de dispersión constante.

De la ecuación (2.15) se puede deducir que, en una muestra con dos fases A y B, (por ejemplo, partículas A dispersas en un solvente B) incompresibles (donde ρ_d puede tomar únicamente dos valores: ρ_A o ρ_B para las fases A y B respectivamente) la intensidad dispersada dependerá tanto de la estructura formada por las fases presentes en la muestra como del cuadrado de la diferencia entre densidades de longitud de dispersión, $(\Delta\rho_d)^2$, entre ambas fases. De esta forma, si las dos fases presentes en la muestra tienen ρ_d muy similares, la intensidad dispersada será muy baja y se dirá que la muestra tiene poco contraste. Una muestra con mucho contraste presentará un valor de $(\Delta\rho_d)^2$ alto y la intensidad dispersada será mayor.

El objetivo de los experimentos de SANS es recuperar la información estructural de una muestra en la escala mesoscópica a partir de la intensidad $I(Q)$ medida en el detector. Con el fin de normalizar los resultados obtenidos, es común medir la transmitancia del elemento i (i = muestra, cubeta o estándar):

$$T_i = \frac{I_i - I_N}{I_H - I_N} \tag{2.17}$$

donde I_i, I_N y I_H, son las intensidades del haz transmitido cuando se irradia al elemento i, un negro (lámina de Cd para bloquear el paso de los neutrones) o se transmite el haz directo, respectivamente. La intensidad normalizada de la muestra se calcula como:

$$I(Q)_{mn} = \frac{\left(\frac{S_{M,mn} - S_{N,mn}}{T_M}\right) - \left(\frac{S_{CM,mn} - S_{N,mn}}{T_{CM}}\right)}{\left(\frac{S_{S,mn} - S_{N,mn}}{T_S}\right) - \left(\frac{S_{CS,mn} - S_{N,mn}}{T_{CS}}\right)} \cdot \frac{Scal(S)}{Scal(M)} \tag{2.18}$$

donde T_S, T_M, T_{CM}, y T_{CS}, son las transmitancias del estándar utilizado, la muestra, la cubeta utilizada para la muestra y la cubeta utilizada para el estándar, respectivamente. Asimismo, S_S, S_M, S_{CM} y S_{CS} son las intensidades dispersadas correspondientes a cada uno de los elementos antes mencionados y S_N la correspondiente al negro. Los subíndices *m,n* corresponden a la posición x-y en el detector. Para muestras isotrópicas, $I(Q)$ es independiente de la dirección, por lo que se puede calcular un promedio radial para obtener una curva de intensidad unidimensional en función de Q. Finalmente, los valores $Scal(S)$ y $Scal(M)$ son factores geométricos de escalado (debido a la sección y volumen irradiados) correspondientes al estándar y a la muestra, respectivamente.

2.7 REFERENCIAS

(1) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*; Wiley and Sons New York: New York, **2001**.

(2) Mozhzhukhina, N.; Calvo, E. J. Perspective—The Correct Assessment of Standard Potentials of Reference Electrodes in Non-Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2295–A2297.

(3) Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*; Dover Publications Inc.: New York, **1959**.

(4) Wu, Y. C.; Koch, W. F.; Pratt, K. W. Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1991**, *96*, 191–201.

(5) Golden, W. G.; Saperstein, D. D.; Severson, M. W.; Overend, J. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Surface Species: A Comparison of Fourier Transform and Dispersion Methods. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 574–580.

(6) Seki, H.; Kunimatsu, K.; Golden, W. G. A Thin-Layer Electrochemical Cell for Infrared Spectroscopic Measurements of the Electrode/Electrolyte Interface. *Appl. Spectrosc.* **1985**, *39*, 437–443.

(7) Kunimatsu, K.; Seki, H.; Golden, W. G.; Gordon, J. G.; Philpott, M. R. Electrode/Electrolyte Interphase Study Using Polarization Modulated Ftir Reflection-Absorption Spectroscopy. *Surf. Sci.* **1985**, *158*, 596–608.

(8) Golden, W. G.; Kunimatsu, K.; Seki, H. Application of Polarization-Modulated Fourier Transform Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy to the Study of Carbon Monoxide

Adsorption and Oxidation on a Smooth Platinum Electrode. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1275–1277.

(9) Golden, W. G.; Dunn, D. S.; Overend, J. A Method for Measuring Infrared Reflection—Absorption Spectra of Molecules Adsorbed on Low-Area Surfaces at Monolayer and Submonolayer Concentrations. *J. Catal.* **1981**, *71*, 395–404.

(10) Hipps, K. W.; Crosby, G. A. Applications of the Photoelastic Modulator to Polarization Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 555–562.

(11) Richardson, H. H.; Ewing, G. E. Infrared Spectrum of CO on NaCl(100). *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5833–5835.

(12) Davidson, T.; Pons, B. S.; Bewick, A.; Schmidt, P. Vibrational Spectroscopy of the Electrode-Electrolyte Interface. Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *125*, 237–241.

(13) Pons, S.; Davidson, T.; Bewick, A. Vibrational Spectroscopy of the Electrode-Solution Interphase. 2. Use of Fourier Transform Spectroscopy for Recording Infrared Spectra of Radical Ion Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1802–1805.

(14) Bewick, A.; Kunimatsu, K. Infra Red Spectroscopy of the Electrode-Electrolyte Interphase. *Surf. Sci.* **1980**, *101*, 131–138.

(15) Claridge, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*; Elsevier, **2016**; Vol. 27.

(16) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.

(17) Tanner, J. E. Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523–2526.

(18) Keiderling, U.; Wiedenmann, A. New SANS Instrument at the BER II Reactor in Berlin, Germany. *Phys. B Condens. Matter* **1995**, *213*, 895–897.

(19) Corti, H.; Horwitz, G.; Härk, E. Proposal RB2010180: SANS Study of the Nanostructure of Water-in-Salt Electrolytes Confined in Mesoporous Carbons, STFC ISIS Neutron and Muon Source. **2020**.

(20) Hammouda, B. *Probing Nanoscale Structures – The SANS toolbox*; NIST Center for Neutron Research. **2010**. http://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/the_SANS_toolbox.pdf

(21) Schulz, M.; Schillinger, B. ANTARES: Cold Neutron Radiography and Tomography Facility. *Journal of large-scale research facilities JLSRF* **2015**, 1, A17.

3. Modelos teóricos sobre transporte en soluciones

En este capítulo se discuten los principales modelos y teorías utilizadas tanto en el tratamiento de datos como en su interpretación y discusión de resultados. Algunas de estas teorías son ampliamente conocidas y solo se resumen los aspectos más importantes de las mismas, mientras que se dedica mayor atención a aquellas de reciente desarrollo. El objetivo es que el lector encuentre una descripción básica, concisa pero suficiente, de todos los conceptos necesarios para entender los capítulos subsiguientes.

3.1 CONDUCTIVIDAD Y ASOCIACIÓN IÓNICA EN SOLUCIÓN

3.1.1 Conductividad a dilución infinita: la ley de Walden

La conductividad molar de los electrolitos fuertes a bajas concentraciones puede ser descripta muy precisamente mediante una función lineal decreciente de la raíz cuadrada de la concentración, c. De esta forma, la extrapolación a concentración cero de sal define el límite de conductividad molar a dilución infinita, Λ^0, y la conductividad molar puede, a concentraciones extremadamente bajas (menores a 1 mM en electrolitos fuertes 1:1), representarse mediante:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{c} \tag{3.1}$$

tal como fue observado empíricamente por Kohlrausch (1898) y como indica la teoría de Onsager (1930) que se explicará en la sección **3.1.3.1**, con S la pendiente de Onsager.

En el límite de dilución infinita, el movimiento de un ion está determinado únicamente por sus interacciones con las moléculas de solvente, pues la distancia interiónica es muy grande (virtualmente infinita). En estas circunstancias, la validez de la ley de Kohlrausch de migración independiente de los iones es casi axiomática: cada especie iónica contribuye al valor de Λ^0 en una cantidad definida, independientemente de la presencia del contraión o de otros iones en caso de mezclas. Así, para un electrolito con dos especies iónicas, con coeficientes estequiométricos ν_+ y ν_-,

$$\Lambda^0 = \nu_+\lambda_+^0 + \nu_-\lambda_-^0 \tag{3.2}$$

Walden[1–3] encontró que la conductividad molar límite del picrato de tetra-etilamonio en una gran variedad de solventes se ajustaba a la fórmula

$$\Lambda^0 \eta_0 = \text{cte} \tag{3.3}$$

con η_0 la viscosidad del solvente, lo que al día de hoy se conoce como la regla de Walden (RW) y se puede deducir a partir de la ley de Stokes, de la que se hablará en la sección **3.3.1**.[4] Para un ion en movimiento, el balance de fuerzas exige que la fuerza eléctrica sea igual a la viscosa. Si esta última viene dada por la ley de Stokes, y se tienen dos iones con igual carga $z_+ = |z_-| = z$, se llega a la siguiente relación:

$$\Lambda^0 \eta_0 = \frac{z^2 eF}{6\pi}\left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right) \tag{3.4}$$

Es importante notar que esta expresión es válida bajo la suposición de que el ion se comporta como una partícula esférica que se mueve en un medio continuo, impulsado por la fuerza eléctrica y ralentizado por la fuerza viscosa. Dependiendo del tipo de rozamiento entre la esfera y el solvente, el factor 6 (correspondiente a un rozamiento tipo "*stick*") en la ecuación (3.4) puede ser reemplazado por un factor 4 (rozamiento tipo "*slip*"). Cuando el tamaño del ion es comparable al tamaño de las moléculas de solvente, la validez de esta ley se pone en compromiso, pues en este caso no puede tratarse a este último como un continuo, como lo hace la ley de Stokes.

3.1.2 Modelos de asociación iónica

El concepto de asociación iónica provee un método relativamente simple de tratar la situación que surge cuando iones de cargas opuestas se acercan en el seno de una solución. En estas circunstancias, la energía de atracción eléctrica entre dos iones debe ser considerablemente mayor a la térmica para que estos formen una entidad virtualmente nueva con suficiente estabilidad para persistir frente a colisiones con moléculas de solvente. En caso de electrolitos simétricos, dichos pares iónicos no tendrán carga neta, por lo que no harán ninguna contribución a la conductividad eléctrica.

La pregunta que surge inmediatamente es: ¿cuándo se puede considerar a dos iones adyacentes como un par iónico? Una respuesta a esta pregunta fue planteada por Bjerrum,[5]

quien consideró que los efectos promedio de la asociación podían ser calculados en base a considerar "pares iónicos" a aquellos iones de carga opuesta que se encuentran a una distancia menor que la distancia a cual la energía potencial electrostática de los dos iones es comparable con la energía térmica. En particular, a dicha distancia la energía potencial electrostática equivale al doble de la energía térmica. Esta elección, si bien arbitraria, se basa en la distribución de probabilidades de encontrar a un ion a una cierta distancia de otro ion central de carga opuesta. Dicha distancia crítica, donde la probabilidad se minimiza, se conoce como la distancia de Bjerrum, q, y toma la forma:

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2\varepsilon kT} \tag{3.5}$$

donde z_+ y z_- son las cargas de los iones, e la carga del electrón, ε la constante dieléctrica y kT la energía térmica. A distancias menores que q, la población de iones de carga opuesta al ion central aumenta rápidamente, mientras que a distancias mayores el aumento es menos pronunciado. El modelo de Bjerrum predice una expresión para la constante de asociación entre iones, K_A, en la región diluida:

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000}\left(\frac{|z_+ z_-| e^2}{\varepsilon kT}\right)^3 \int_2^b x^{-4} \mathrm{e}^x dx \tag{3.6}$$

donde el factor integrativo se denomina $Q(b)$, con

$$x = -\frac{|z_+ z_-| e^2}{\varepsilon kTr} \quad \text{y} \quad b = \frac{|z_+ z_-| e^2}{\varepsilon kTa} \tag{3.7}$$

donde a es la distancia de máxima aproximación entre ambos iones y r, que es en esencia la variable a integrar, es la distancia entre ellos.

En la práctica, el modelo de Bjerrum ha sido probado en soluciones con constante dieléctrica tal que $b >> 2$ (a modo de ejemplo, para a = 2,4 Å, $b > 15$ cuando $\varepsilon < 15$ a 298 K). Bajo estas condiciones, la constante se puede aproximar por

$$K_A \approx \frac{4\pi N_A a^3}{1000} \frac{\mathrm{e}^b}{b} \tag{3.8}$$

De acuerdo a la ecuación (3.8), la dependencia de la asociación con la constante dieléctrica aparece tanto en el factor e^b (numerador) como en b (denominador). K_A estará dominada por el

primer factor debido a su naturaleza exponencial, llevando a una dependencia lineal del logaritmo de K_A con $1/\varepsilon$.

Hasta aquí sólo hemos hablado de formación de pares iónicos. Sin embargo, si la concentración de iones es suficientemente alta, o la permitividad del solvente es los suficientemente baja, se pueden formar agregados de mayor tamaño. En particular, la teoría de *clusters* incorpora la posibilidad de que se formen agregados cuando las interacciones iónicas son grandes. Para un solvente de una dada ε, el aumento de la concentración de sal conlleva una mayor interacción iónica, y por lo tanto una mayor probabilidad de formación de agregados. Cuanto más alta es la concentración, mayor será el tamaño de estos agregados, favoreciendo la formación de pares iónicos, tripletes y/o cuadrupletes, como se discutirá en mayor detalle en el Capítulo 4.

3.1.3 Modelos de conductividad de soluciones de electrolitos

3.1.3.1 *La ley límite de Onsager*

Poco después de que Debye y Hückel[6] presentaran su trabajo trascendental sobre la energía libre de exceso en soluciones de electrolitos, Onsager[7] derivó teóricamente la ecuación empírica propuesta por Kohlrausch para representar la conductividad molar de una solución electrolítica, que para soluciones de un solo electrolito simétrico viene dada por la ecuación (3.1).

Las interacciones coulómbicas de largo alcance, que producen la disminución de la conductividad, son adjudicables a una interpretación física bastante simple.[8] Consideremos un ion central j sumergido en un solvente. Dicho ion estará rodeado por una atmósfera iónica que tendrá una carga promedio opuesta a la suya. Cuando no se aplican campos externos a la solución, la atmósfera iónica tiene simetría esférica alrededor del ion central, pero cuando se activa un campo eléctrico externo $\mathbf{E}$, una fuerza $z_j e\mathbf{E}$ actúa sobre el ion j (siendo z_j su número de carga incluido el signo) haciendo que el ion central y su atmósfera iónica se muevan en direcciones opuestas hacia los electrodos. La deformación consecuente de la atmósfera iónica genera un campo eléctrico sobre el ion central opuesto al campo externo, generando una fuerza retardadora que da origen al efecto de relajación, el cual disminuye la velocidad v_j del ion respecto de la movilidad a dilución infinita.

Otro efecto, llamado electroforético, se debe a la presencia de un flujo local de solvente en la dirección opuesta al desplazamiento del ion central debido a que los iones que forman la atmósfera iónica colisionan con las moléculas de solvente, transfiriéndoles parte de su momento. Por lo tanto, el ion central se mueve en un medio que localmente se traslada en la dirección opuesta, lo que hace que la velocidad del ion *j* se reduzca en una cantidad igual a la velocidad promedio del solvente en su vecindad inmediata.

El valor de *S* en la ecuación (3.1) obtenido por Onsager para electrolitos simétricos viene dado por

$$\begin{aligned} S &= \alpha\Lambda^0 + \beta \\ \alpha &= \frac{(\mathrm{ze})^2\kappa_D}{3\left(2+\sqrt{2}\right)\varepsilon kTc^{1/2}} = 82,0460.10^4\,\frac{z^3}{(\varepsilon T)^{3/2}}\Big/ mol^{-1/2}dm^{3/2} \\ \beta &= \frac{z^2\mathrm{e}F\kappa_D}{3\pi\eta c^{1/2}} = 82,487\,\frac{z^3}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}}\Big/ \Omega^{-1}cm^2mol^{-3/2}dm^{3/2} \end{aligned} \tag{3.9}$$

con κ_D el recíproco de la longitud de Debye, la viscosidad cinemática η expresada en Poise (1 Poise = 0,1 Pa.s), la temperatura *T* en Kelvin, *z* la carga y *c* la concentración.

3.1.3.2 *Ecuación de Fuoss, Hsia y Fernandez-Prini (FHFP)*

En el modelo de Debye y Hückel los iones rígidos son considerados cargas puntuales inmersas en un continuo que tiene las propiedades de un fluido macroscópico con una constante dieléctrica y una viscosidad idéntica a las del solvente. La inclusión de una distancia de máxima aproximación entre iones, a, junto con la expansión del término exponencial en la función de distribución de iones a órdenes más altos que el lineal permiten extender el rango de validez de modelos de conductividad hacia concentraciones más altas. Dichas consideraciones fueron modeladas utilizando diferentes tratamientos teóricos. Los resultados de las diferentes teorías de conductividad, en el caso de un electrolito simétrico de carga unitaria, pueden ser expresadas en forma general como,

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{c} + E.c\ln c + J_1c - J_2c^{3/2} \tag{3.10}$$

donde el coeficiente *E* depende de los mismos parámetros del solvente que *S*,

$$
\begin{aligned}
ba &= \frac{(ze)^2}{\varepsilon kT} = 16,7099.10^4 \frac{z^2}{\varepsilon T} \Big/ \text{Å} \\
\kappa_D &= 50,2916 \frac{z\sqrt{c}}{(\varepsilon T)^{1/2}} \Big/ \text{Å}^{-1} \\
E &= E_1 \Lambda^0 - E_2 \\
E_1 &= \frac{(\kappa_D ab)^2}{24c} = 2,94257.10^{12} \frac{z^6}{(\varepsilon T)^3} \Big/ mol^{-1} dm^3 \\
E_2 &= \frac{\kappa_D ab\beta}{16c^{1/2}} = 4,33244.10^7 \frac{z^6}{(\varepsilon T)^2 \eta} \Big/ \Omega^{-1} cm^2 mol^{-2} dm^3
\end{aligned}
\tag{3.11}
$$

con η expresada en Poise y T en Kelvin. Los coeficientes J_1 y J_2 dependen también del solvente y de a, la distancia de máxima aproximación de dos iones. Estos últimos coeficientes dependen del tratamiento teórico, sin embargo, se pueden escribir de la forma general

$$
\begin{aligned}
J_1 &= 2E_1 \Lambda^0 \left[\ln\left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) + \Delta_1 \right] + 2E_2 \left[\Delta_2 - \ln\left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) \right] \\
J_2 &= \frac{\kappa ab}{c^{1/2}} \left[4E_1 \Lambda^0 \Delta_3 + 2E_2 \Delta_4 \right] - \Delta_5
\end{aligned}
\tag{3.12}
$$

donde los coeficientes Δ_i dependen de b y toman diferentes formas según se esté usando la teoría de Pitts, Fuoss-Hsia o Kraeft.[8]

3.1.3.3 *Conductividad en electrolitos asociados: Ecuación de FHFP*

En solventes de muy baja permitividad, donde la asociación es importante, la conductividad de electrolitos 1:1 puede ser descripta en términos de iones libres, pares iónicos e iones triples, de acuerdo con los equilibrios que se muestran en la ecuación (3.13). Estos equilibrios no son termodinámicos pues dependen de la definición de "par iónico" o "triplete" que se utilice, es decir, dependen de la distancia a partir de la cual se considera que dos iones se encuentran asociados.

$$
\begin{aligned}
M^+_{(sc)} + X^+_{(sc)} &\rightleftharpoons MX_{(sc)} && K_A \\
MX_{(sc)} + M^+_{(sc)} &\rightleftharpoons M_2X^+_{(sc)} && K_{T+} \\
MX_{(sc)} + X^-_{(sc)} &\rightleftharpoons MX^-_{2,(sc)} && K_{T-}
\end{aligned}
\tag{3.13}
$$

Es usual suponer que el equilibrio de tripletes es simétrico, por lo que $K_{T+} = K_{T-} = K_T$ (constante de formación de tripletes "aparente") y a partir de un simple balance de masa se pueden obtener las expresiones que relacionan la fracción de iones libres, α, y la de iones triples, α_3, con la concentración y las constantes de asociación:

$$\alpha = \frac{c_{M^+}}{c} = \frac{c_{X^-}}{c} = 1 - \alpha^2 c \gamma_\pm^2 K_A - 3\alpha^3 c^2 \gamma_\pm^2 K_A K_T \tag{3.14}$$

$$\alpha_3 = \frac{c_{M_2X^+}}{c} = \frac{c_{MX_2^-}}{c} = \alpha^3 c^2 \gamma_\pm^2 K_A K_T \tag{3.15}$$

El coeficiente de actividad medio del electrolito viene dado por la ecuación de Debye-Hückel,

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}} \tag{3.16}$$

siendo I la fuerza iónica, dada por $(\alpha + \alpha_3)c$, A y B las constantes de Debye-Hückel y d en este caso es la distancia de máxima aproximación de iones libres, es decir, se considera que los iones que forman parte de pares iónicos no contribuyen al coeficiente de actividad.

Para electrolitos altamente asociados, la ecuación de conductividad debe incorporar los efectos del equilibrio de formación de pares y de tripletes iónicos. Salomon y Uchiyama[9,10] propusieron una ecuación expandida que toma en cuenta dicha contribución, la que puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\Lambda = \alpha\, \Lambda_l + \alpha_3 \Lambda_3 \tag{3.17}$$

donde Λ_l y Λ_3 son las conductividades de los iones libres y los iones tripletes respectivamente. La conductividad de cada especie viene dada por la ecuación de FHFP[8] según

$$\Lambda_l = \Lambda^0 - S\sqrt{I} + E.I \ln I + J_1 I - J_2 I^{3/2} \tag{3.18}$$

$$\Lambda_3 = \Lambda_3^0 - S_3\sqrt{I} + E_3.I \ln I + J_{1,3} I - J_{2,3} I^{3/2} \tag{3.19}$$

donde Λ_3^0 es la conductividad a dilución infinita de los iones tripletes, usualmente aproximada por $2/3\Lambda^0$.[11] Los parámetros de la ecuación de FHFP (S, E, J_1 y J_2) dependen del valor de Λ^0 utilizado, por lo que tomarán diferentes valores en ambas expresiones. Ajustando los valores de conductividad experimentales mediante la ecuación (3.14) se pueden obtener los valores de

los parámetros ajustables Λ^0, K_A y K_T y $\gamma_\pm$. Tanto para el cálculo de $\gamma_\pm$ como de J_1 y J_2, se puede adoptar b = 2, determinando así la distancia de máxima aproximación de los iones libres igual a la distancia de Bjerrum. Como este ajuste solo converge si los datos experimentales son de extrema precisión, cuando la asociación es importante por lo general se recurre a modelos más simples.

3.1.3.4 *Conductividad en electrolitos asociados: Fuoss-Krauss*

Un tratamiento más simple para modelar la formación de iones triples fue desarrollado par Fuoss y Krauss[12] (FK). La primera versión de este tratamiento fue propuesto por Ostwald,[13] quien consideró que todas las variaciones en Λ se debían a asociación iónica, omitiendo el efecto de las interacciones iónicas en los coeficientes de actividad (que se desconocían en ese momento). Esto implica suponer que $\Lambda = \alpha\Lambda^0$, y lleva a la expresión:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{c\Lambda K_A}{\Lambda^0} \tag{3.20}$$

Dicha ecuación fue mejorada por Fuoss y Krauss para tener en cuenta los efectos de interacciones iónicas utilizando la ley límite de Debye-Hückel y de Onsager para el coeficiente de actividad y la conductividad. Si además se tienen en cuenta los equilibrios de formación de tripletes descriptos en la ecuación (3.13) y se considera que $K_{T+} = K_{T-} = K_T$, se llega a la expresión:

$$\Lambda g(c)c^{1/2} = \frac{\Lambda^0}{K_A^{1/2}} + \frac{K_T\Lambda_3^0}{K_A^{1/2}}\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)c \tag{3.21}$$

donde

$$g(c) = \frac{\gamma_\pm^2}{(1-z)\left(1-\frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)^{1/2}} \tag{3.22}$$

$$z = S(\Lambda c)^{1/2}\left(\Lambda^0\right)^{-3/2} \tag{3.23}$$

Si se grafica el primer miembro de la ecuación (3.21) en función de $(1-\Lambda/\Lambda^0)c$, se debe observar una dependencia lineal luego de sucesivas iteraciones variando los valores de K_A, K_T, y $\gamma_\pm$. Una vez que el cálculo es autoconsistente, se obtienen los parámetros finales para dichas constantes, junto con el coeficiente de actividad del electrolito. Para utilizar este tratamiento,

es necesario proveer un valor de Λ^0 obtenido mediante otro método, mientras que el valor de Λ_3^0 se suele aproximar por $2/3\Lambda^0$.

Este modelo no tiene en cuenta la contribución de los términos de mayor orden que el lineal en la función de distribución de iones, por lo que su rango de validez es más limitado que el modelo de FHFP. No obstante, muchas veces es el predilecto debido a la simplicidad para ajustar su funcionalidad lineal.

3.2 VISCOSIDAD DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

3.2.1 Ecuación de Jones-Dole

A partir de la teoría de Debye-Hückel se puede demostrar que la viscosidad, η, varía con la raíz cuadrada de la concentración para soluciones muy diluidas de especies cargadas. El parámetro S_η se puede calcular a partir de las interacciones ion–ion y ion–solvente utilizando la teoría de Debye-Hückel, dando lugar a la ley límite de viscosidad relativa:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + S_\eta \sqrt{c} \tag{3.24}$$

donde η_0 representa la viscosidad del solvente puro. En el caso de un electrolito binario, el valor de la constante de Debye-Hückel para la viscosidad toma la forma

$$\begin{aligned} S_\eta &= \frac{\beta^*}{320}\frac{\Lambda^0}{\lambda_+^0\lambda_-^0}\left[1 - 0,6863\left(\frac{\lambda_+^0 - \lambda_-^0}{\Lambda^0}\right)^2\right] \\ \beta^* &= \left(\frac{20,98 \cdot 2\sqrt{2}}{\eta\sqrt{\varepsilon T}}\right)\omega^* \\ \omega^* &= \left(\frac{|z_+| + |z_-|}{2}\right)\left(\frac{\nu_t |z_+ z_-|}{2}\right)^{1/2} = 1 \end{aligned} \tag{3.25}$$

donde ν_t es la suma de los coeficientes estequiométricos de cada ion, y ω^* es unitario para electrolitos simétricos 1:1.

Jones y Dole[14] demostraron experimentalmente que, para soluciones más concentradas (hasta aproximadamente 0,1 mol.dm^{-3}), la viscosidad puede ser debidamente descripta por la ecuación,

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + S_\eta \sqrt{c} + Bc \tag{3.26}$$

donde la constante *B* es un parámetro determinado experimentalmente y, hasta el momento, no tiene una interpretación teórica satisfactoria. Sin embargo, se ha mostrado que dicho coeficiente es altamente específico y es una propiedad aproximadamente aditiva de los iones.[15,16]

Modificaciones posteriores de estas expresiones agregan un término cuadrático empírico adicional, el cual se hace necesario para obtener una correcta descripción de la viscosidad del sistema a mayores concentraciones (del orden de 1 mol.dm^{-3}):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + S_\eta \sqrt{c} + Bc + Dc^2 \tag{3.27}$$

3.2.2 Relación entre la viscosidad y la concentración de máxima conductividad

Con el propósito de estimar la concentración de máxima conductividad, es conveniente analizar la dependencia de esta propiedad con la concentración molar del electrolito. La siguiente ecuación general para la conductividad fue propuesta por Kondo et al,[17]

$$\kappa(c) = \left(\frac{\eta_0}{\eta(c)}\right) \Lambda^0 \alpha c Q(\alpha c) \tag{3.28}$$

donde $\eta_0/\eta(c)$ es la relación entre la viscosidad dinámica del solvente puro y la solución, Λ_0 es la conductividad molar a dilución infinita, α el grado de disociación y $Q(\alpha c)$ determina la dependencia de la conductividad molar con la concentración, dada, por ejemplo, por la ecuación de FHFP.[18] La dependencia de la viscosidad de la solución con la concentración de la sal viene dada por la ecuación de Jones-Dole (3.27).

De acuerdo a la ecuación (3.28), si se define a $Q'(\alpha c)=\alpha Q(\alpha c)$, y si el producto de Walden es constante a lo largo de todo el rango de concentraciones, dicho valor pasa a ser

$$Q'(\alpha c) = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda^0 \eta_0} = cte \tag{3.29}$$

Reemplazando las ecuaciones (3.27) y (3.29) en la (3.28), e igualando $\frac{d\kappa(c)}{dc}$ a cero para obtener el máximo de conductividad específica se llega a la expresión:

$$Dc_m^2 = \frac{S_\eta}{2} c_m^{1/2} + 1 \tag{3.30}$$

donde c_m corresponde a la concentración de máxima conductividad. Dado que el término de Debye-Hückel es despreciable a altas concentraciones –donde se encuentra el máximo– la ecuación (3.30) se puede simplificar para dar lugar a una expresión de c_m extremadamente sencilla[17]

$$c_m = D^{-1/2} \tag{3.31}$$

La misma ecuación fue obtenida por Chagnes *et al.*[19] utilizando el modelo de redes considerando $\Lambda = \Lambda^0 - Sc^{1/3}$.[19] Así, para los sistemas donde se cumple la regla de Walden, el máximo de conductividad está determinado por el coeficiente D de la ecuación de Jones-Dole, que define el aumento de la viscosidad a altas concentraciones de sal.

3.3 DIFUSIÓN Y CORRELACIÓN DE MOVILIDAD DE ESPECIES IÓNICAS EN SOLUCIÓN

3.3.1 Difusión a dilución infinita: Ecuación de Nernst-Einstein y relación de Stokes-Einstein

Para un soluto esférico, su difusión a dilución infinita puede ser concebida como el movimiento de una partícula esférica de radio r_i en un medio continuo viscoso. Bajo estas características, la autodifusión, de dicha especie viene dada por la relación de Stokes-Einstein (RSE),

$$D^s = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \tag{3.32}$$

donde el coeficiente de autodifusión, D^s, corresponde al movimiento de una única especie (relacionado a su desplazamiento cuadrático medio en un tiempo dado).

En el caso de tratarse de un ion de carga z_i, el coeficiente de autodifusión está relacionado con su conductividad molar a través de la ecuación de Nernst-Einstein,

$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F^2 D_i^s}{RT} \tag{3.33}$$

donde F es la constante de Faraday. Esta ecuación es estrictamente válida a dilución infinita y, combinando las ecuaciones (3.32) y (3.33) junto con la ley de Kolrausch (3.2), se recupera la RW mostrada en la ecuación (3.4). Es decir, la RW y la RSE son equivalentes para solutos iónicos diluidos.

3.3.2 Correlación de movilidades iónicas

La termodinámica de procesos irreversibles proporciona un marco para describir los procesos de transporte en sistemas multicomponentes sobre una base teórica rigurosa.[20] El tratamiento propuesto por Onsager permite una generalización de la termodinámica, válida para los procesos de transporte lineales, dando lugar a las ecuaciones que rigen los procesos de transporte para un sistema de N componentes,[21]

$$J_i = \sum_{k=1}^{N} L_{ik} X_k \tag{3.34}$$

donde J_i es el flujo de la especie i, que depende del sistema de referencia y se suele tomar respecto al plano en el cual el flujo de solvente es nulo (sistema de referencia de Hittorf), X_k es la fuerza termodinámica generalizada que actua sobre la especie k, y L_{ik} los coeficientes de Onsager. Los coeficientes de transporte, L_{ik}, cumplen con el principio de reciprocidad de Onsager, $L_{ik} = L_{ki}$. Dado que los procesos a estudiar en esta tesis comprenden el transporte de masa y carga en una solución, la fuerza termodinámica X_k estará relacionada con el potencial electroquímico,

$$X_k = -\nabla \tilde{\mu}_k = -\nabla(\mu_k + z_k F \phi) \tag{3.35}$$

con z_k la carga de la especie k, μ_k su potencial químico, y ϕ el potencial eléctrico.

3.3.2.1 *Coeficientes de correlación de velocidades*

La interpretación de los coeficientes de Onsager en términos de un modelo microscópico se puede obtener a partir de su relación con la teoría de respuesta lineal de Green-Kubo,[22,23] evaluando la función de correlación de velocidades entre dos partículas α y β de tipo i y k,

$$\int_0^\infty \left\langle v_{i\alpha}(0) v_{k\beta}(t) \right\rangle dt \tag{3.36}$$

y la función de auto correlación de la partícula α, relacionada con el coeficiente de autodifusión como

$$\int_0^\infty \left\langle v_{i\alpha}(0) v_{ia}(t) \right\rangle dt = 3D_i^s \tag{3.37}$$

donde $v_{i\alpha}(t)$ y $v_{k\beta}(t)$ son las velocidades de diferentes partículas, α y β, a tiempo t y los corchetes $\langle \ldots \rangle$ denotan el cálculo del valor medio sobre toda la población. Para la evaluación de la integral (3.37), se debería poder seguir a la partícula α en el tiempo y espacio. Por eso, para correlacionar dicha función con coeficientes fenomenológicos medibles, se suele hacer uso de un trazador isotópico, generando la presencia de dos tipos de partícula α_1 y α_2. De esta forma, se puede determinar la difusión de trazas (por ejemplo, difusión de α_1 en α_2), la que se considerará equivalente a la autodifusión a todos los fines prácticos. A lo largo de esta tesis se hará uso principalmente de esta última denominación.

En la teoría de respuesta lineal, el sistema es estudiado cerca del equilibrio, por lo que el intercambio de momento con las paredes del recipiente que lo contiene es nulo y el sistema de referencia baricéntrico es la elección natural. Esto da lugar al conjunto de coeficientes Ω_{ik} para las relaciones lineares entre el flujo y la fuerza en este sistema de referencia, análogos a los L_{ik} en el sistema de referencia de Hittorf.

Los coeficientes de correlación de velocidades (VCC, *Velocity Correlation Coefficients*) obtenidos, f_{ik}, estarán definidos en dicho sistema de referencia como[22]

$$f_{ik} = \frac{N_A V}{3} \int_0^\infty \left\langle v_{i\alpha}(0) v_{k\beta}(t) \right\rangle dt = \frac{RT\Omega_{ik}}{c_i c_k} - \frac{D_i^s \delta_{ik}}{c_i} \tag{3.38}$$

donde N_A es el número de Avogadro, V el volumen del sistema, el término integrativo es la función de correlación de velocidades definido en la ecuación (3.38); c_i y c_k son las concentraciones molares de las especies i y k, respectivamente y δ_{ik} es la delta de Kroneker. Los VCC representan la correlación promedio entre las movilidades de las partículas de las especies i y k.

Para sistemas simples, se puede establecer una relación entre los Ω_{ik} con los L_{ik}, y a su vez con los valores disponibles experimentalmente, como la conductividad, número de

transporte, y difusión, pudiendo establecerse en última instancia una relación entre estas cantidades y los VCC.

3.3.2.2 *Coeficientes de resistencia*

El desarrollo de la termodinámica de procesos irreversibles ha implicado la definición de coeficientes de transporte, descriptos en las secciones anteriores, mediante los cuales se pueden caracterizar las velocidades de varios procesos y su interdependencia. Sin embargo, al igual que con la termodinámica convencional, se podría definir una variedad de coeficientes nuevos con diversos grados de simplicidad y utilidad.[24] Laity propuso otro conjunto de coeficientes, r_{ik}, definidos por las ecuaciones[21,24,25]

$$X_i = \sum_k^N r_{ik} x_k (v_i - v_k) \tag{3.39}$$

donde nuevamente los subíndices i y k identifican la especie, x_k es la fracción molar, y el factor (v_i - v_k) representa la velocidad de la especie i respecto a la de k. Los coeficientes r_{ik} cumplen también con las relaciones recíprocas de Onsager $r_{ik} = r_{ki}$. El pasaje de R_{ik} a r_{ik} es por simple conveniencia, siendo la relación entre ellos $r_{ik} = -R_{ik}.c$ (con c la concentración total), y teniendo significados físicos análogos.

Dado que estos coeficientes representan la proporcionalidad entre la velocidad de la especie i relativa a la especie k con la "fuerza" que actúa sobre las mismas, estos coeficientes son llamados normalmente con el nombre de coeficientes de resistencia o fricción/rozamiento. Es útil pensar $1/r_{ik}$ como una medida de la movilidad que una partícula de i tendría en un "solvente" de k puro, en donde la resistencia hidrodinámica que la especie k imparte sobre i es la misma que en el sistema en consideración.[26] Dado que los r_{ik} dependen únicamente de las diferencias de velocidades, los mismos son independientes del sistema de referencia empleado.

Análogamente a lo que ocurre para los VCC, para sistemas simples de estudio, se puede establecer una relación entre los r_{ik} con los coeficientes de transporte medidos, y a su vez con los L_{ik}. En el Capítulo 6 se hará uso de dichas relaciones para estudiar el transporte en soluciones superconcentradas de sales de litio.

3.4 REFERENCIAS

(1) Walden, P. Über Organische Lösungs Und Ionisierungsmittel. III. Teil: Innere Reibung Und Deren Zusammenhang Mit Den Leivertmögen. *J. Phys. Chem.* **1906**, *55*, 12032–12035.

(2) Walden, P.; Birr, E. J. Leitfähigkeitsmessungen in Methyläthylketon Und Aceton. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1931**, *153A*, 1–51.

(3) Walden, P.; Ulich, H.; Busch, G. Leitfähigkeitsmessungen in Aceton. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1926**, *123U*, 429–471.

(4) Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*; Dover Publications Inc.: New York, 1959.

(5) Bjerrum, N. Kgl. *Danske Vid. Selsk. Math. Fys. Medd.* **1926**, *7*, 1–48.

(6) Debye, P.; Hückel, E. De La Theorie Des Electrolytes. I. Abaissement Du Point de Congelation et Phenomenes Associes. *Phys. Zeitschrift* **1923**, *24*, 185–206.

(7) Onsager, L. On the Theory of Electrolytes. II. *Phys. Zeitschrift* **1927**, *28*, 277–298.

(8) Fernández-Prini, R.; Spiro, M. Conductance and Transference Numbers In *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*; Plenum Press: London and New York, 1973; 525–680.

(9) Salomon, M.; Uchiyama, M. C. Treatment of Triple Ion Formation. *J. Solution Chem.* **1987**, *16*, 21–30.

(10) Salomon, M. Conductance of Solutions of Lithium Bis(Trifluoromethanesulfone)Imide in Water, Propylene Carbonate, Acetonitrile and Methyl Formate at 25°C. *J. Solution Chem.* **1993**, *22*, 715–725.

(11) Boileau, S.; Hemery, P. Conductance of Some Tetraphenylboron and Fluorenyl Salts in Tetrahydropyran. *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 647–655.

(12) Fuoss, R. M.; Kraus, C. A. Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2387–2399.

(13) Ostwald, W. XIII. Electrochemical Researches. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. **1886**, *22*, 104–118.

(14) Jones, G.; Dole, M. Density and Viscosity Studies on Some R4NX in DME+ Water Mixtures at Different Temperatures. *J. Am. Chem. Soc* **1929**, *51*, 2950–2966.

(15) Laurence, V. D.; Wolfenden, J. H. The Viscosity of Solutions of Strong Electrolytes. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1144–1147.

(16) Cox, W. M.; Wolfenden, J. H. The Viscosity of Strong Electrolytes Measured by a Differential Method. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1934**, *145*, 475–488.

(17) Sano, M.; Kondo, K.; Iida, M.; Omi, T.; Yokoyama, H.; Fujita, M.; Kuwae, A.; Mogi, K.; Hiwara, A. Conductivity and Solvation of Li^+ Ions of LiPF 6 in Propylene Carbonate Solutions . *J. Phys. Chem. B* **2002**, *104*, 5040–5044.

(18) Fernández-Prini, R. Conductance of Electrolyte Solutions. A Modified Expression for Its Concentration Dependence. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3311–3313.

(19) Chagnes, A.; Carré, B.; Willmann, P.; Lemordant, D. Modeling Viscosity and Conductivity of Lithium Salts in γ-Butyrolactone. *J. Power Sources* **2002**, *109*, 203–213.

(20) Haase, R. Thermodynamics of Irreversible Processes. *Reading, Mass., Addison-Wesley* **1969**.

(21) Onsager, L. Theories and Problems of Liquid Diffusion. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1945**, *46*, 241–265.

(22) Schönert, H. Evaluation of Velocity Correlation Coefficients from Experimental Transport Data in Electrolytic Systems. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3359–3363.

(23) Kashyap, H. K.; Annapureddy, H. V. R.; Raineri, F. O.; Margulis, C. J. How Is Charge Transport Different in Ionic Liquids and Electrolyte Solutions? *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13212–13221.

(24) Laity, R. W. An Application of Irreversible Thermodynamics to the Study of Diffusion. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 80–83.

(25) Laity, R. W. General Approach to the Study of Electrical Conductance and Its Relation to Mass Transport Phenomena. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 682–691.

(26) Laity, R. W. Interionic Friction Coefficients in Molten Salts. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1960**, *79*, 997–1022.

4. Transporte de carga y masa en electrolitos basados en glimas

4.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo está centrado en el estudio de la conductividad iónica y especiación en electrolitos candidatos a ser utilizados en baterías de Li-O_2 basados en solventes de la familia de las glimas (CH_3–O–(CH_2–CH_2–O)$_n$–CH_3). Un reciente interés en dichas propiedades ha surgido a partir de que Aurbach y colaboradores[1] encontraron una fuerte correlación entre el grado de disociación de la sal de litio y el comportamiento de la reacción de reducción de oxígeno, incluso más importante que el efecto del número donor, cuando se utiliza diglima (DG) como solvente. Aurbach y colaboradores[1] concluyeron que un mecanismo de deposición electroquímica de Li_2O_2 de tipo "*bottom-up*" opera cuando se utilizan sales que presentan un mayor grado de disociación, como el LiTFSI, mientras que un mecanismo de tipo "*top-down*" opera cuando se utilizan sales más asociadas como el LiTf o $LiNO_3$.

En el primer caso, el ion Li^+ se encuentra débilmente coordinado por el contraión, por lo que se puede asociar rápidamente con el ion superóxido, formado en la superficie del electrodo durante la descarga, para formar el intermediario inestable LiO_2. Luego, este se convierte en Li_2O_2, ya sea mediante una dismutación química o mediante la transferencia de un segundo electrón. Este proceso ocurre en las cercanías del cátodo, llevando a un cubrimiento total de su superficie con Li_2O_2. Una vez que unas pocas capas de peróxido de litio se han formado, los electrones no pueden penetrar a través de este depósito aislante y el proceso de descarga se detiene.

Por otro lado, en presencia de sales de litio altamente asociadas, como el $LiNO_3$ en DG, ocurre un mecanismo de precipitación de Li_2O_2 de tipo "*top-down*". En este caso, el ion Li^+, fuertemente coordinado por su contraión, presenta una acidez de Lewis menor y en consecuencia una afinidad reducida por el anión superóxido metaestable, el cual puede difundir lejos de la superficie del cátodo antes de asociarse con un ion Li^+ para formar LiO_2, y finalmente dismutar en Li_2O_2 y O_2. Mediante este mecanismo, el crecimiento de Li_2O_2 se puede expandir en todas direcciones y generar depósitos más grandes antes de pasivar la superficie del cátodo. Cuanto más fuerte sea la asociación iónica de los iones Li^+ con sus contraiones, mayor será el tiempo en el cual el superóxido será estable y podrá alejarse de la superficie del electrodo antes de formar LiO_2.[1] Estos resultados son consistentes con lo reportado por Burke *et al.*,[2] quienes

encontraron capacidades de descarga mayores para BLO utilizando una mezcla de $LiNO_3$ y LiTFSI, disueltos en monoglima (DME), utilizando proporciones altas de NO_3^-/$TFSI^-$. El grado de asociación de la sal podría además tener un efecto en la estabilidad del solvente durante el funcionamiento de la batería, como se discutirá en el Capítulo 5.

Estas observaciones han disparado interés en el estudio de la asociación de sales de litio en solventes relevantes para BLO, en la búsqueda de mejores descriptores pertinentes en relación a la estabilidad del solvente y la capacidad de descarga de las celdas.[3] El criterio experimental comúnmente adoptado para estimar el grado relativo de asociación de electrolitos para BLO está basado en la comparación de conductividades específicas de las soluciones concentradas,[1] lo que podría derivar en resultados contradictorios, como se expondrá más adelante.

Por otro lado, a lo largo de los años ha habido numerosos intentos de describir cómo el máximo de conductividad específica de electrolitos de sales de litio depende del tipo de sal y solvente ya que, desde un punto de vista práctico, el máximo de conductividad y número de transporte de litio, t_+, conducirían a un mínimo sobrepotencial óhmico durante el funcionamiento de una batería. Así, una de las variables a optimizar en el proceso de elección del mejor electrolito para BLO está basada en la maximización de la conductividad iónica de litio, $\kappa_{LI^+} = t_+ \cdot \kappa$. Además, entre dos sistemas con equivalente conductividad iónica, aquel que requiera el uso de menor concentración de sal será el prevalente por razones económicas, siempre que el solvente satisfaga el conjunto de condiciones mencionadas en la introducción general.[4]

Como se explicará en la sección **4.2.3**, los esquemas de especiación propuestos para electrolitos altamente asociados[5–7] no son capaces de explicar el decrecimiento que se observa en la conductividad a altas concentraciones, ya que en dichos esquemas, en concentraciones cercanas a las del máximo de conductividad, se puede apreciar un aumento de la fracción de iones tripletes (conductores) a costa de una disminución de los pares iónicos (neutros). Incluso modelos más sofisticados de asociación iónica[8–10] concluyen que en solventes de constante dieléctrica muy baja, el electrolito puede sufrir un efecto de redisociación a altas concentraciones, llevando esencialmente a la formación de iones libres, como fue propuesto a partir de observaciones experimentales.[11,12] Dado que este fenómeno de redisociación aumentaría la conductividad molar a altas concentraciones, la disminución de esta última en dicho régimen, observado experimentalmente en electrolitos fuertemente asociados, se debe principalmente a un aumento en la viscosidad de la solución. Esto no se ha logrado representar

correctamente en los modelos de conductividad eléctrica. En consecuencia, uno de los objetivos de este capítulo es establecer una relación entre la conductividad y la viscosidad de los sistemas de sal/glima que permita estimar la concentración de máxima conductividad.

Con este propósito, es conveniente analizar la dependencia de la conductividad con la concentración molar del electrolito, usualmente descripta por la ecuación propuesta por Casteel y Amis[13]

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \left(\frac{c}{c_m}\right)^a \exp\left[b(c-c_m)^2 - \frac{a}{c_m}(c-c_m)\right] \tag{4.1}$$

donde κ_m representa la máxima conductividad específica y c_m la concentración a la que esta ocurre. Dos parámetros ajustables adicionales, *a* y *b*, son necesarios para reproducir los datos experimentales en todo el rango de concentraciones. A pesar de que se han hecho algunos intentos de correlacionar los parámetros experimentales de la ecuación de Casteel-Amis con propiedades físicas del solvente y de la sal,[14] resulta claro que la ecuación (4.1) es simplemente una relación empírica sin poder de predicción. Aún más, los parámetros obtenidos a partir del ajuste de la conductividad específica no predicen la presencia de los extremos observados en la conductividad molar a concentraciones menores a c_m (ver apéndice A1 para más detalles).

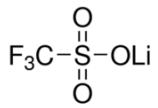
A partir de la ecuación general para la conductividad propuesta por Kondo *et al.*,[15] (3.28), junto con la expresión de Jones-Dole para la viscosidad, (3.27), y suponiendo que la regla de Walden (RW) se cumple para los electrolitos estudiados, se puede obtener una expresión (ver sección **3.2.2**) de la concentración de conductividad máxima extremadamente simple:[15]

$$c_m = D^{-1/2} \tag{4.2}$$

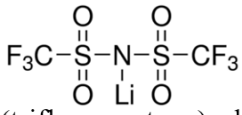
Así, el máximo de conductividad dependería únicamente del coeficiente *D* de la ecuación de Jones-Dole, que está relacionado con aumento de la viscosidad a altas concentraciones de sal. Cuanto más rápido crece la viscosidad con la concentración de sal, menor es la concentración en la cual el sistema alcanza su máxima conductividad.

En este capítulo, se reportan medidas muy precisas (error menor a 0,1%) de las conductividades de dos sales de litio, LiTf y LiTFSI, en las glimas DG y DME (ver Figura 4.1) en un rango amplio de concentraciones, lo que nos permitió obtener valores confiables de parámetros de transporte, junto con las constantes de asociación de pares y formación de

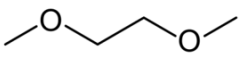
tripletes iónicos. Las medidas experimentales fueron complementadas con interpretaciones microscópicas de las diferencias en los parámetros dinámicos y de asociación provistas por simulaciones de dinámica molecular (ver Sección **4.2.2.2**) de los cuatro sistemas, generando una imagen completa de los factores que determinan la movilidad y asociación iónica en estos solventes de tan baja constante dieléctrica. También se reportan medidas de viscosidad para estos electrolitos, y se los utiliza como sistemas modelo para discutir por qué la evaluación del máximo de conductividad específica utilizando la ecuación (4.2) no es cuantitativamente válida en estos solventes, donde la asociación iónica cumple un rol importante.



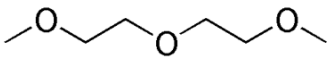
Trifluorometanosulfonato de litio
(Triflato de Li, LiTf)



Litio Bis(trifluorometano)sulfonimida
(LiTFSI)



1,2-Dimetoxietano
(DME, Monoglima) $\varepsilon = 7{,}24$ $\eta = 0{,}423$ mPa.s



Dietilenglicol dimetil eter
(DG, Diglima) $\varepsilon = 7{,}36$ $\eta = 0{,}984$ mPa.s

Figura 4.1: Estructura de las sales de litio y las glimas estudiadas en este capítulo, junto con la constante dieléctrica y la viscosidad de cada solvente.

Las medidas de números de transporte de Li^+, t_+, en estos solventes que se pueden encontrar en literatura son escasas. Una manera de obtener t_+ para un electrolito es a partir de medidas de autodifusión, por ejemplo con Resonancia Magnética Nuclear (RMN), como la relación entre la autodifusión del ion de interés y la suma de las del catión y el anión, $t_+^{RMN} = D_+ / (D_+ + D_-)$. Este parámetro, también llamado número de transporte aparente, t_+^{ap}, se suele utilizar como estimativo de t_+ por la simpleza de su medición. Watanabe y colaboradores[16] han determinado los coeficientes de autodifusión del Li^+ y $TFSI^-$ en DME, DG, triglima y tetraglima utilizando PGSE (*Pulse Gradient Spin Echo*) RMN, a 303 K en el rango de concentraciones 0,5 – 3,5 M, mientras que Lawson y colaboradores[17] determinaron los coeficientes de autodifusión del Li^+ y $TFSI^-$ en DME entre 0,5 y 2,0 M a 298 K empleando espectroscopía ordenada por difusión (DOSY) RMN. Dado que no había información disponible acerca de los números de transporte de Li^+ en soluciones de LiTf/DME y LiTf/DG, se realizaron mediciones de los coeficientes de autodifusión de Li^+ y los aniones correspondientes (Tf^- y $TFSI^-$) en ambos solventes, utilizando DOSY RMN, para determinar la contribución del ion litio en la conductividad del electrolito.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.1 Conductividad molar de sales de litio en glimas

Las medidas de conductividad se realizaron en un amplio rango de concentraciones, entre 3.10^{-5} M hasta 1.0 M para el LiTFSI y 1.5 M para el LiTf en ambas glimas. En la Figura 4.2 se ilustran los resultados de conductividad molar para los cuatro sistemas estudiados en este capítulo. En la Figura 4.2.a y Figura 4.2.b también se muestran los datos de conductividad reportados por Petrowsky *et al.*[5] para el sistema LiTf/DG y por Brouillette *et al.*[18] para los sistemas LiTFSI/DME y LiTFSI/DG. El rango de concentraciones estudiado por Broulliette[18] para soluciones de LiTFSI en ambas glimas no llega a cubrir la región más diluida, necesaria para obtener información sobre las constantes de asociación iónica. La misma observación se puede hacer sobre los trabajos de Petrowsky *et al.*[5] para el sistema LiTf/DG, sin embargo, como se discutirá en breve, las constantes de asociación reportadas por estos autores fueron obtenidas utilizando una metodología diferente a la de esta tesis.

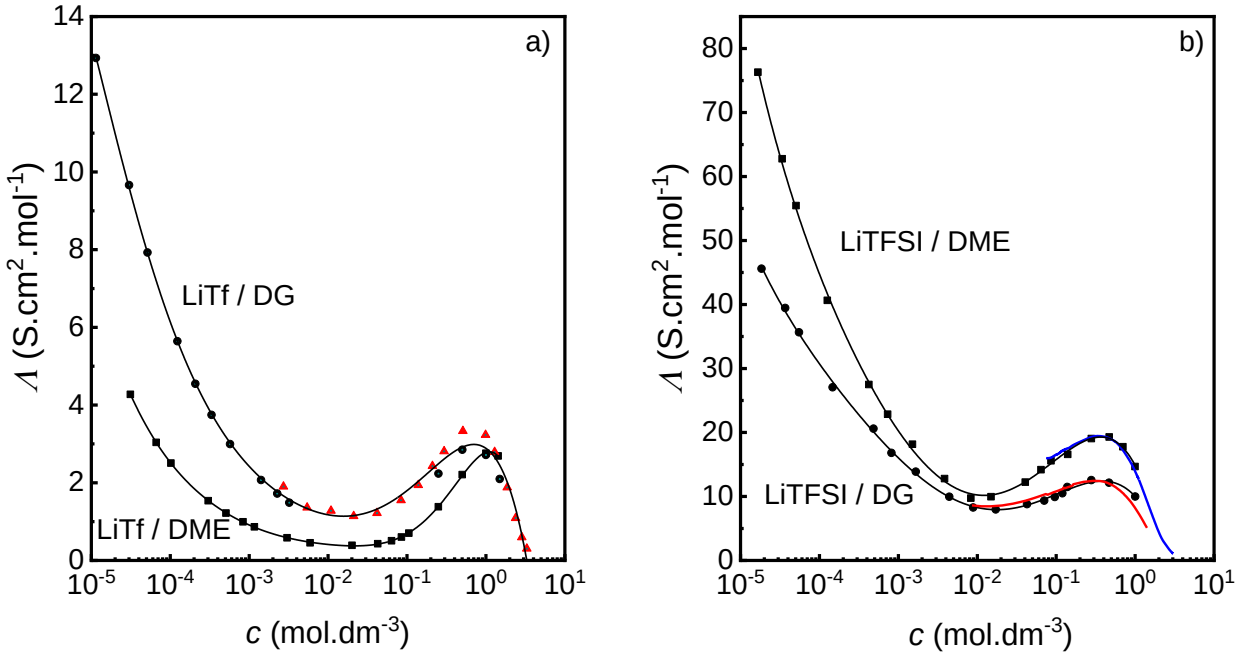


Figura 4.2: Conductividad molar de a) LiTf y b) LiTFSI en DME (■) y DG (●) a 298,15 K, junto a los datos reportados por Petrowsky *et al.*[5] (▲) para el Sistema LiTf/DG (2.72 mM <c< 3.3 M) y por Brouillette *et al.*[18] para LiTFSI/DME (0.074 M < c < 2.8 M), y LiTFSI/DG (0.0085 M < c < 1.4 M) (lineas roja y azul, respectivamente).

La forma general de la curva de conductividad molar, Λ, en función de la concentración observada en la Figura 4.2 es típica de electrolitos que presentan fuerte asociación iónica. En este tipo de sistemas, incluso a concentraciones sumamente bajas, la conductividad molar toma

valores sustancialmente menores al de dilución infinita debido al alto valor de la constante de asociación de pares iónicos, K_A, correspondiente al siguiente equilibrio:

$$Li^{+}_{(sc)} + X^{-}_{(sc)} \rightarrow LiX_{(sc)} \qquad K_A \tag{4.3}$$

En electrolitos en los cuales prevalece la asociación iónica, la formación de pares iónicos neutros lleva a un descenso en la conductividad más importante que el que conlleva la disminución en la movilidad debida a interacciones ion–ion (tales como las descriptas por la ley límite de Onsager y otras teorías extendidas). A medida que la concentración de la sal aumenta, comienza a cobrar relevancia el proceso de formación de tripletes iónicos:

$$\begin{aligned} LiX_{(sc)} + Li^{+}_{(sc)} &\rightarrow Li_2X^{+}_{(sc)} \qquad K_T \\ LiX_{(sc)} + X^{-}_{(sc)} &\rightarrow LiX^{-}_{2,(sc)} \qquad K_T \end{aligned} \tag{4.4}$$

Así, la población de tripletes iónicos conductores incrementa, llevando a la formación de un mínimo en la curva de Λ *vs.* concentración. El máximo observado a concentraciones más altas se puede deber a dos efectos superpuestos: por un lado, la posible formación de agregados de mayor tamaño (por ejemplo, cuadrupletes iónicos Li_2X_2) contribuiría a un descenso en el número de portadores de carga, mientras que la movilidad de los iones también sufre una disminución debido al aumento de la viscosidad con la concentración. Ambos efectos se ven reflejados como un descenso en la conductividad molar a altas concentraciones.

Se puede observar que el mínimo en la conductividad molar se encuentra en concentraciones cercanas a 0,02 M para todos los electrolitos estudiados, mientras que el máximo se encuentra alrededor de 1M para el sistema LiTf/DME, 0,5 M para LiTf/DG y LiTFSI/DME, y 0,3 M para LiTFSI/DG. La concentración de Λ mínimo, punto en el que el decrecimiento de la población de iones simples es compensado con el crecimiento de la de iones tripletes, en una primera aproximación está relacionada únicamente con la constante K_T,[19] lo que sugiere que el valor de este parámetro es similar para todos los electrolitos medidos en este capítulo.

4.2.2 Especiación de sales de litio en soluciones de DME y DG

4.2.2.1 *A partir de datos de conductividad*

Tomando en consideración la baja constante dieléctrica, de DME y DG, es de esperar que la dependencia de la conductividad con la concentración de soluciones de sales de litio en

dichos solventes sea dominada por efecto de asociación iónica. Según la teoría de agregados (*clusters*) en electrolitos[10] –una extensión del modelo de Bjerrum para la asociación de pares iónicos– el grado de asociación presente en un electrolito depende de la temperatura reducida, T^* (adimensional):

$$T^* = \frac{kT\varepsilon\sigma}{(ze)^2} \tag{4.5}$$

donde ze es la carga iónica (considerando electrolitos simétricos con $z_+ = |z_-| = z$), k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema, ε es la constante dieléctrica relativa y $\sigma = r_+ + r_-$, es el diámetro iónico medio. A modo de referencia, en electrolitos acuosos 2:2 variar T^* entre 0,15 y 0,07 es equivalente a variar la temperatura entre 298 y 573 K.[10]

Para el LiTf y el LiTFSI en DME y DG a 298,15 K, la temperatura reducida varía entre 0.046 y 0.067, usando los radios iónicos cristalográficos calculados de acuerdo al método propuesto por Okan y Champeney[20] a partir de datos de difracción de rayos X o de neutrones (0,090 nm, 0,307 nm, and 0,450 nm para el Li^+, Tf^-, y $TFSI^-$, respectivamente).[20,21] Estos valores de T^* son relativamente bajos,[10] lo que sugiere que la especiación en estos electrolitos estará dominada por pares iónicos, iones tripletes, o incluso agregados iónicos de mayor tamaño en el rango de concentraciones relevante para su uso en baterías de litio.[5,18,22]

Las constantes de asociación, K_A y K_T, pueden ser obtenidas a partir de la dependencia de la conductividad molar con la concentración recurriendo a las ecuaciones desarrolladas por Fuoss y Krauss (FK),[19] Fuoss-Hsia - Fernandez Prini (FHFP),[23,24] y Salomon y Uchiyama.[25] En todos los casos, para obtener K_A y K_T es necesario conocer la distancia de máxima aproximación entre iones, a, estimada como la distancia de Bjerrum junto con la conductividad molar a dilución infinita de la sal, Λ^0, y de los iones tripletes, Λ_3^0.

En electrolitos que presentan un alto grado de asociación, como los estudiados en este capítulo, la conductividad molar de las soluciones más diluidas es muy lejana a Λ^0, incluso para soluciones de concentración cercana a 10^{-5} M. Por consiguiente, Λ^0 no puede ser obtenida por medio de la extrapolación de los datos de conductividad a concentración nula. El procedimiento utilizado para obtener Λ^0 se basa en el uso de la RW fraccionaria,[26] ecuación (4.6), aplicado a los iones individuales en diferentes solventes y se resume en el Apéndice A.2.

$$\lambda^0(\eta) = \lambda^* \cdot (\eta^*)^\alpha \cdot \eta^{-\alpha} \tag{4.6}$$

donde λ^* es la conductividad molar a dilución infinita a la viscosidad de referencia η^*=1 mPa.s y α es un exponente que mide la desviación de la RW.

La conductividad molar en el límite de dilución infinita para los iones tripletes se aproximó por $\Lambda_3^0 = 2\Lambda^0/3$,[27] basados en la relación radial promedio entre los iones libres y los tripletes iónicos. Las conductividades a dilución infinita del Li^+, Tf^- y $TFSI^-$ en ambos solventes estudiados a 298.15 K se resumen en la Tabla 4.1. Las conductividades molares a dilución infinita para las sales LiTf y LiTFSI fueron calculadas a partir de sus contribuciones iónicas recurriendo a la ley de Kohlrausch, que las supone iguales a la suma de las conductividades molares iónicas a dilución infinita –ecuación (3.2).

Tabla 4.1: Parámetros de la regla de Walden fraccionaria y conductividades límites a dilución infinita para los iones en DME y DG a 298,15 K.

Ion	α	λ^* **(S.cm^2.mol^{-1})**	λ^0_{DME} **(S.cm^2.mol^{-1})**	λ^0_{DG} **(S.cm^2.mol^{-1})**
Li^+	1,009	21,6 ± 1,4	51,5 ± 4,5	22,0 ± 1,5
Tf^-	0,837	37,6 ± 1,6	77 ± 5	37,5 ± 1,6
$TFSI^-$	0,836	31,7 ± 2,4	65 ± 7	32 ± 2

La obediencia del ion Li^+ a la RW puede parecer inesperada en una primera instancia, debido a su pequeño tamaño y consecuente incumplimiento de la premisa de ser una "carga esférica en un medio continuo". Sin embargo, como se verá en la sección 4.2.4.1, este ion se mueve fuertemente solvatado por dos o tres moléculas de solvente en DG y DME respectivamente, lo que hace a su radio efectivo mucho mayor. No es este el caso de los aniones, que tienen una interacción más débil con el solvente, por lo que su desviación de la RW, aunque aún pequeña, es notoria.

Para determinar la especiación de las sales de litio en DME y DG a partir de los datos de conductividad representados en la Figura 4.2 recurrimos a las ecuaciones de FK y de FHFP, explicadas en la sección **3.1.3**. Las constantes de asociación extraídas del mejor ajuste para los sistemas estudiados se resumen en la Tabla 4.2, donde también se incluye el rango de concentraciones utilizados en el procedimiento de ajuste de datos. En el caso del tratamiento de datos utilizando la ecuación de FHFP, se realizó una minimización simultánea de la ecuación

de conductividad y de la ley de Walden fraccionaria, dando mayor flexibilidad al valor de Λ^0, cuyo valor final también se informa en la misma tabla.

El tratamiento de FK predice la mínima concentración, c_0, para la cual los iones triples pueden ser despreciados como[25]

$$c_0 = 1,2.10^{-14}(\varepsilon T)^3 \tag{4.7}$$

Por lo tanto, para DME y DG estas concentraciones límite son 1,12.10^{-4} M y 1,27.10^{-4} M, respectivamente.

Tabla 4.2: Conductividad molar a dilución infinito y constantes de asociación iónica determinadas utilizando los tratamientos de FK y FHFP, junto con los rangos de concentración utilizados para cada ajuste.

Sistema	LiTf/DG	LiTf/DME	LiTFSI/DG	LiTFSI/DME
Rango de *c* – FK (mol.dm^{-3})	2.10^{-4} – 0,042	3.10^{-5} – 0,06	3.10^{-5} – 0,015	1.10^{-4} – 0,009
Λ^0 – FK (S.cm^2.mol^{-1})	60 ± 3	129 ± 9	54 ± 3	117 ± 11
K_A – FK (dm^3.mol^{-1})	(9 ± 2).10^5	(2,7 ± 0,4).10^7	(1,5 ± 0,4).10^4	(5 ± 2).10^4
K_T – FK (dm^3.mol^{-1})	80 ± 15	68 ± 6	150 ± 70	130 ± 50
Rango de *c* – FHFP (mol.dm^{-3})	3.10^{-5} – 0,011	3.10^{-5} – 0,085	2.10^{-5} – 0,0045	1.10^{-5} – 0,004
Λ^0 – FHFP (S.cm^2.mol^{-1})	58 ± 1	123 ± 3	63 ± 3	117 ± 1
K_A – FHFP (dm^3.mol^{-1})	(8,91 ± 0,02).10^5	(2,613 ± 0,003).10^7	(2,6 ± 0,7).10^4	(5,6 ± 0,2).10^4
K_T – FHFP (dm^3.mol^{-1})	83,9 ± 0,4	73,2 ± 0,1	4300 ± 500	264 ± 8

Es notable el acuerdo en el valor de K_A en todos los sistemas para ambos modelos utilizados. No obstante, mientras que los sistemas compuestos por LiTf fueron bien ajustados en todo el rango de concentración por ambos modelos, lo que se ve reflejado en el acuerdo de K_A y K_T, el ajuste de los sistemas de LiTFSI fue un poco más pobre utilizando el modelo de FK, generando una importante diferencia entre los valores de K_T obtenidos mediante ambos tratamientos. Dada la mayor rigurosidad del modelo de FHFP al considerar las interacciones entre los iones, y el menor error relativo observado en los valores de ambas constantes, es razonable concluir que los sistemas LiTFSI/DME y LiTFSI/DG son mejor descriptos por el

modelo de FHFP, mientras que para los sistemas LiTf/DME y LiTf/DG ambos tratamientos arrojan resultados satisfactorios.

Las constantes de asociación de pares iónicos de los sistemas estudiados en este capítulo se encuentran representadas en la Figura 4.3 en función de la inversa de la constante dieléctrica, junto con valores reportados en bibliografía para otros solventes, resumidos en la información suplementaria de la referencia 7, en un rango amplio de constantes dieléctricas. En la Figura 4.3 se incluyen los resultados para $LiAsF_6$ y $LiBF_4$, por ser sales comúnmente utilizadas en las baterías litio-ion y su asociación ha sido estudiada en diversos solventes con $\varepsilon < 10$.

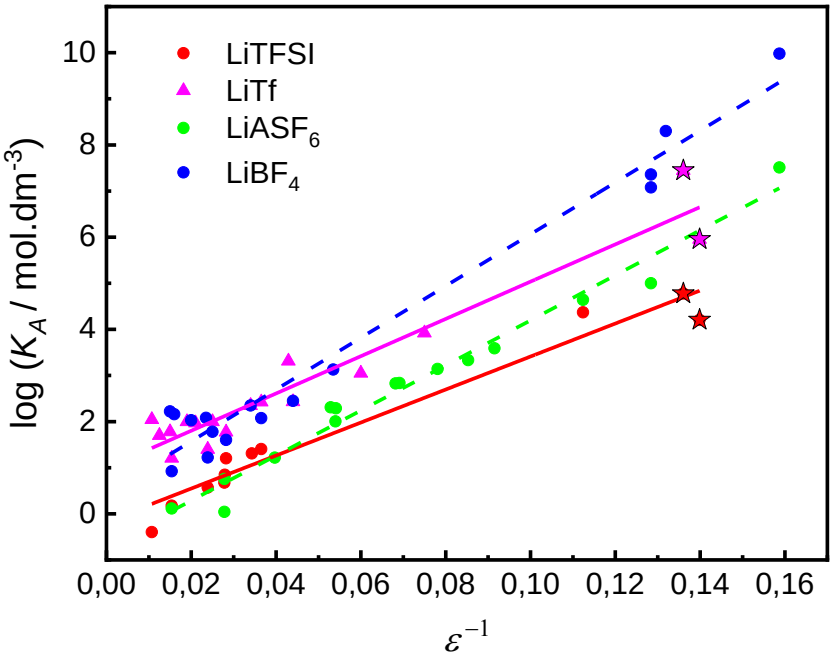


Figura 4.3: Constantes de formación de pares iónicos de diferentes sales de litio en función de la inversa de la constante dieléctrica. Las estrellas representan los datos determinados en esta tesis.

Tal como lo predice la teoría simple de Bjerrum para asociación iónica, $\log(K_A)$ varía de forma prácticamente lineal con la inversa de ε para el $LiAsF_6$ y el $LiBF_4$. Este comportamiento no se ve tan claramente en el caso del LiTf y LiTFSI debido a la falta de información sobre asociación iónica en solventes de baja constante dieléctrica ($\varepsilon < 10$). De hecho, una diferencia apreciable se puede observar en K_A en el caso del LiTf en DME y DG (ver Tabla 4.2), a pesar de que dichos solventes tienen constantes dieléctricas casi idénticas. Un efecto similar se puede apreciar, aunque no tan marcado como en LiTf, para el LiTFSI en dichos solventes.

En consecuencia, se puede concluir que un simple modelo electrostático de asociación entre iones en un medio dieléctrico continuo es incapaz de explicar el comportamiento en los sistemas estudiados. Nos explayaremos sobre este tema en la siguiente sección (**4.2.2.2**).

Las tendencias observadas en la conductividad de estos sistemas en el amplio rango de concentraciones estudiado se pueden explicar en términos de la especiación de la sal y la viscosidad del solvente. A dilución infinita, cuando las sales están completamente disociadas, las conductividades iónicas obedecen la RW, es decir, la conductividad iónica es inversamente proporcional al producto del radio iónico por la viscosidad del solvente. De esta manera, la conductividad de los tres iones es prácticamente el doble en DME que en DG, debido a que la viscosidad de esta última es aproximadamente el doble que la del primero. Por otro lado, en ambos solventes, la conductividad del ion Tf^- es mayor a la del ion $TFSI^-$ debido a la diferencia en sus tamaños. Así es como, en el límite de dilución infinita, el orden esperado para la conductividad de los cuatro sistemas estudiados es LiTf/DME > LiTFSI/DME > LiTf/DG > LiTFSI/DG, concordante con lo mostrado en la Tabla 4.2.

Sin embargo, en la Figura 4.2 se puede apreciar que, incluso a concentraciones tan bajas como 10^{-5} M, el orden de la conductividad molar cambia a: LiTFSI/DME > LiTFSI/DG > LiTF/DG > LiTf/DME. Este orden puede explicarse recurriendo a los valores de K_A presentados en la Tabla 4.2, que revelan que el sistema LiTf/DME está mucho más asociado que los demás, lo que lo convierte en el sistema más resistivo en todo el rango de concentraciones. También se puede observar que la conductividad del LiTf en DME es más baja que en DG, pero una tendencia contraria ocurre para el LiTFSI. Este comportamiento se puede racionalizar considerando los efectos opuestos que tienen el incremento en la asociación iónica y la fluidez (inversa de la viscosidad). La diferencia entre la asociación de pares iónicos del LiTf en DME y DG (representada por K_A) supera la diferencia de viscosidades, mientras que en el caso del LiTFSI, la diferencia entre la asociación de pares iónicos en ambos solventes no es tan grande y la diferencia entre las viscosidades determina el orden de conductividad. Una interpretación molecular de las diferencias en la especiación entre los cuatro sistemas será analizada en la siguiente sección (**4.2.2.2**).

Por otro lado, es interesante comparar los resultados de especiación obtenidos en esta tesis para los sistemas LiTf/DG y LiTf/DME con los reportados anteriormente en literatura. Recurriendo a espectroscopía IR, el grupo de Petrowsky[5] calculó la especiación iónica para el sistema LiTf/DG. Ellos asignaron las tres bandas IR observadas en el espectro de las soluciones a (i) iones Tf^- libres, (ii) pares iónicos Li^+Tf^- + aniones tripletes $LiTf_2^-$, y (iii) dimeros Li_2Tf_2

+ tripletes catiónicos Li_2Tf^+. Sin embargo, se asumió arbitrariamente la ausencia de iones tripletes, por lo que las bandas (i), (ii) y (iii), fueron asignadas a iones libres, pares iónicos y dímeros (cuadrupletes Li_2Tf_2) respectivamente. De esta forma, la especiación estaría determinada por el proceso de asociación de pares iónicos –gobernado por K_A– y la formación de dímeros ($2LiTf \leftrightarrow Li_2Tf_2$), caracterizada por la constante de equilibrio K_D. Ambas constantes fueron calculadas en función de la concentración, utilizando las concentraciones relativas de cada especie a partir de los espectros de IR, y la conductividad fue calculada utilizando la conductividad de los iones libres, c_f, a cada concentración c

$$\Lambda = \frac{c_f}{c} F \left(u_{Li^+} + u_{Tf^-} \right) \tag{4.8}$$

donde u_i son las movilidades iónicas ($\lambda_i = F u_i$). Ajustando la suma de las movilidades del Li^+ y el Tf^- para reproducir la conductividad molar experimental, concluyeron que la dependencia de esta con la concentración es mayormente debido a la variación de las movilidades con la concentración. Sorprendentemente, para concentraciones menores a 0,5 M, la suma de las movilidades iónicas aumenta con la concentración, contradiciendo el comportamiento esperado teniendo en cuenta el incremento de las interacciones ion–ion y de la viscosidad de la solución. Es de esperar que ambos fenómenos tengan un efecto ralentizador en la movilidad de los iones al aumentar la concentración. Este comportamiento inesperado se debe, sin ninguna duda, al esquema de asociaciones iónicas propuesto por Petrowsky *et al.*,[5] el que deriva de una elección arbitraria de las especies predominantes en la solución.

La especiación de soluciones de LiTf/DG también fue estudiada por Claude-Montigny *et al.*[6] a temperaturas entre 253 y 343 K, mediante un ajuste directo de datos de conductividad en un rango de concentraciones 10^{-6} – 10^{-3} M. Ellos consideraron la formación de pares iónicos e iones tripletes, y asumieron la validez de la RW en el rango de concentraciones estudiado. A pesar de haber menospreciado los efectos de las interacciones ion–ion a partir del uso de la ley límite de Debye-Hückel, sus resultados llevan a K_A= (4,0 ± 0,5).10^5 $dm^3.mol^{-1}$ y K_T = 74 $dm^3.mol^{-1}$, valores que se comparan razonablemente bien con los obtenidos en esta tesis (ver Tabla 4.2). Esta coincidencia se debe a una compensación de errores: por un lado, su estimación de Λ^0 (41,75 $S.cm^2.mol^{-1}$) es mucho menor que el propuesto en este trabajo y, por otro lado, la suposición del cumplimiento de la RW no es válida en estos solventes de baja constante dieléctrica que presentan un fuerte grado de asociación, como será demostrado en la sección **4.2.3.1**.

Siekierski y colaboradores[28,29] determinaron la constante de asociación para el LiTf en DME y DG a partir de datos de conductividad y de análisis de desplazamientos químicos en RMN de ^{7}Li y ^{19}F. Desafortunadamente, no informaron la temperatura a la que se realizaron los experimentos ni el valor de Λ^0 utilizado para el tratamiento de FK. Las conductividades molares reportadas por los autores para el sistema LiTf/DME son considerablemente mayores a las que se observan en la Figura 4.2 y consecuentemente, la constante de asociación reportada es 4 órdenes de magnitud menor a la determinada en esta tesis. Además, los valores de K_A reportados para LiTf en DME y DG son completamente diferentes según se hayan calculado utilizando información de RMN de ^{19}F ($\approx 1{,}6.10^4$ dm^3.mol^{-1}) o de ^{7}Li ($>10^6$ dm^3.mol^{-1}). Dichas anomalías, junto con las dudas acerca de la calidad de los espectros RMN a bajas concentraciones, y el contenido de agua de los solventes hacen que la comparación con nuestros resultados sea irrelevante.

En conclusión, la mejor descripción de la especiación de sales de litio en glimas surge de modelos para la conductividad, tales como FK o FHFP, que tengan en consideración las interacciones ion–ion y la formación de pares y tripletes iónicos en las concentraciones diluidas y moderadas, en vez de expresiones basadas en la asignación arbitraria de especies iónicas a datos espectroscópicos.

En este punto, es útil discutir el criterio utilizado por Aurbach y colaboradores para clasificar la fuerza de asociación de diferentes sales de litio en DG,[1] basado en la comparación de la conductividad específica de las soluciones a concentración 1 M. Una simple observación a la Tabla 4.2 parece indicar que dicho criterio no tiene aplicabilidad general, excepto cuando la intención es comparar diferentes sales en el mismo solvente. Por ejemplo, las conductividades específicas de LiTf en DG y en DME a concentración 1 M son prácticamente iguales (2,7 y 2,8 mS.cm^{-1}, respectivamente), a pesar de que sus constantes de asociación difieren por un factor 30; en contraposición, la conductividad del LiTFSI 1 M en DME es casi un 50% mayor que la de LiTFSI 1 M en DG a pesar de tener una constante de asociación 3 veces más grande. Por lo tanto, concluimos que una simple comparación de la conductividad de soluciones electrolíticas 1 M no refleja la asociación iónica real de las sales de litio porque no tiene en cuenta los efectos de la viscosidad.

Desde el punto de vista de la influencia de la asociación iónica en la capacidad de descarga de una BLO, el sistema LiTf/DME, con una asociación 30-1800 veces mayor a los otros tres electrolitos, es el recomendado para la promoción de depósitos de descarga de Li_2O_2

de gran tamaño (probablemente con forma toroidal) mediante el mecanismo *"top-down"* propuesto por Aurbach y colaboradores[1].

4.2.2.2 *A partir de cálculos de dinámica molecular*

A primera vista, dadas las similitudes entre las características dieléctricas de la DG y el DME, los cambios en la constante de asociación reportados en la Tabla 4.2 –más notablemente los 2 órdenes de magnitud de diferencia entre los resultados para el LiTf en ambos solventes– son enigmáticos. En la búsqueda de una interpretación física de estos resultados, se realizó una serie de simulaciones de dinámica molecular (DM) para estimar los valores de K_A a partir de una perspectiva microscópica alternativa. La ruta más simple y directa de realizar dicho análisis se apoya en el estudio del potencial de fuerza media, $W(\xi)$, para las especies iónicas solvatadas. En este caso, se recurrió a la metodología de fuerza de sesgo adaptativa (ABF, *adaptive biasing force*), implementada en el software de simulación NAMD, utilizando la distancia catión–anión como coordenada de reacción, es decir, $\xi = r$. Los resultados fueron obtenidos en colaboración con el Dr. Javier Rodriguez y el Dr. Daniel Laria del Dpto de Física de la Materia Condensada (CAC-CNEA) y se presentan en la Figura 4.4.

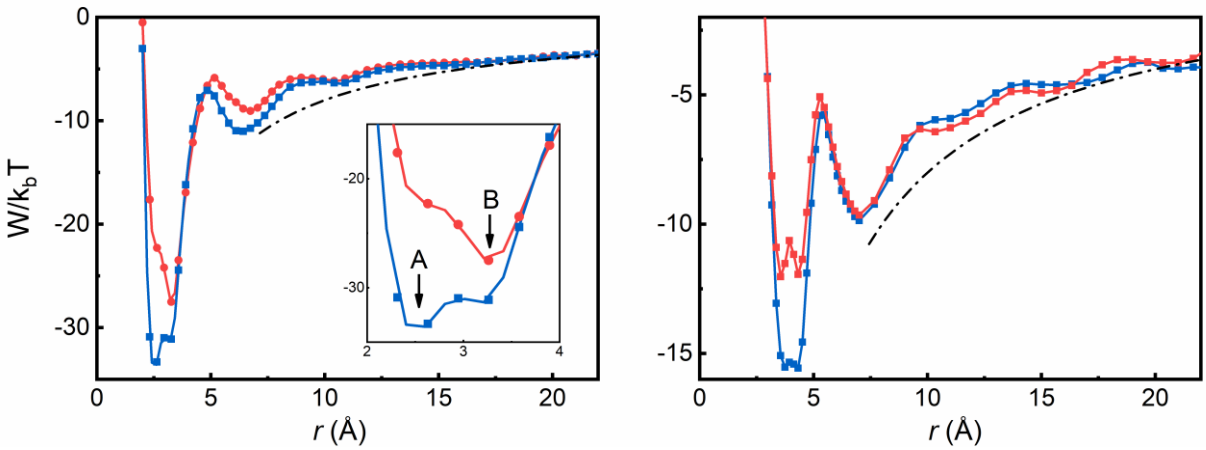


Figura 4.4: Potencial de fuerza media para LiTf (panel izquierdo) y LiTFSI (panel derecho) en DME (curvas azules) y DG (curvas rojas). La curva de punto-linea representan el decaimiento coulómbico macroscópico (ver texto).

A grandes rasgos, las características de la Figura 4.4 se pueden interpretar en términos de tres comportamientos distintivos: (i) a distancias interiónicas cortas, las curvas presentan un mínimo profundo (del orden de 15 – 30 kT), correspondientes a configuraciones de pares iónicos de contacto (PIC); (ii) a medida que la distancia se hace más grande, se puede observar

un mínimo secundario a $r \approx 7$ Å, mucho menos profundo que el anterior, correspondiente a la configuración menos estable de pares iónicos separados por solvente (PISS); (iii) finalmente, a distancias aún mayores, las curvas pierden progresivamente su estructura y se puede ver el decaimiento a cero, el cual sigue la tendencia de $-e^2.(r\varepsilon)^{-1}$ esperada según un comportamiento macroscópico de interacción coulómbica. Es notable que la similitud en el comportamiento dieléctrico de ambos solventes se ve claramente reflejada en los decaimientos, prácticamente unificados, de todas las curvas a partir de aproximadamente 15 Å.

Estimaciones de K_A se pueden obtener fácilmente a partir de[30]

$$K_A = 4\pi N_A \int_0^{\xi} r^2 e^{-W(r)/kT} dr \qquad (4.9)$$

donde ξ representa la posición del máximo de la barrera que separa las configuraciones de PIC y PISS (es decir, $r \approx 5$ Å ver Figura 4.4).

Los resultados para las constantes de equilibrio, expresadas en términos del cambio en la energía libre de Gibbs durante el proceso de asociación, es decir,

$$\Delta G_{asoc} = -kT \ln \frac{K_A}{K^*} \qquad (4.10)$$

donde $K^* = 1$ dm^3.mol^{-1}, se encuentran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Cambio en la energía libre de Gibbs para el proceso de asociación a 298,15K experimental y calculado mediante DM.

Sistema	ΔG_{asoc}**(exp)/*kT***	ΔG_{asoc}**(calc)/*kT***
LiTf/DG	-13 ± 3	-23,8
LiTf/DME	-17 ± 2	-29,7
LiTFSI/DG	-9 ± 2	-12,5
LiTFSI/DME	-11 ± 4	-13,4

Una inspección directa de los resultados revela que la simulación reproduce las tendencias encontradas experimentalmente en la asociación, sin embargo, sobreestima fuertemente las energías de los pares iónicos por varios *kT*, sobre todo en los casos más asociados que involucran al LiTf. Es por esto que las predicciones hechas por las simulaciones pueden ser consideradas únicamente como estimadores cualitativos. Es importante destacar que este inconveniente se podría haber anticipado teniendo en cuenta cálculos teóricos previos de la estructura del LiTf en DG, los que revelan la existencia de un grado considerable de

transferencia de carga –del orden de 0,5 *e*– en las configuraciones de PIC. En consecuencia, cualquier análisis basado en campos de fuerza que desprecie las fluctuaciones en la polarización local, necesariamente sobreestimará las atracciones coulómbicas, dando lugar a constantes de asociación demasiado altas.

A pesar de este inconveniente, los perfiles simulados de *W(r)* podrían proveer elementos clave para racionalizar las diferencias entre la fuerza de asociación en los dos solventes estudiados. El análisis de las curvas de LiTf que aparecen en la Figura 4.4 serán de gran utilidad. Específicamente, centraremos la atención en las estructuras a distancias interiónicas cortas, que aparecen en el recuadro interior. En ambos paneles de la figura, se pueden percibir claramente la presencia de dos mínimos locales a r = 2,5 y 3,25 Å (a partir de ahora llamadas configuraciones de tipo A y B, respectivamente).

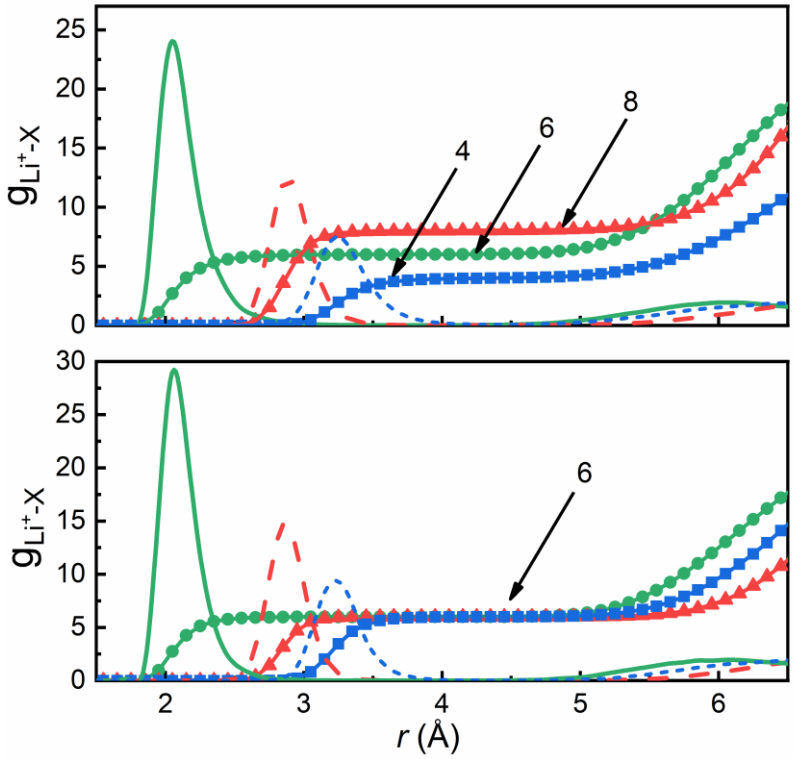


Figura 4.5:Función de correlación de pares de Li^+–solvente e integrales acumuladas. Panel superior: DG; panel inferior: DME. O: líneas y círculos verdes; C metilénico (−CH_2−): líneas y triángulos rojos, C metilico (−CH_3): líneas y cuadrados azules. Los números indican la población de sitios en la primera esfera de solvatación del ion Li^+.

Pero antes, será de suma utilidad analizar brevemente las características de la solvatación de los iones de Li^+ en estos solventes. Un análisis basado en la función de correlación de pares, que aparece en la Figura 4.5, revela que la estructura de solvatación del ion Li^+ en ambas glimas puede ser categorizada en términos de un arreglo octaédrico con seis

sitios de O fuertemente unidos al ion, de acuerdo con resultados previos de Monte Carlo,[31] DFT,[32] y DM[33–35]. La primera esfera de solvatación involucra dos moléculas de solvente en el caso de la DG, mientras que este número asciende a tres en el caso del DME por su menor longitud.

Interesantemente, las simulaciones muestran que este entorno octaédrico articulado mediante seis posiciones de oxígeno es preservado incluso a distancias interiónicas cortas. Sin embargo, en contraste con el caso analizado previamente del Li^+ aislado, las estructuras locales para los PIC involucran modificaciones de dos tipos (mostradas en la Figura 4.6). En el caso específico del DME, se puede observar como dos de los sitios originalmente ocupados por oxígenos del eter se reemplazan por dos sitios "equivalentes" provenientes del grupo SO_3 del contraión, compartidos ecuánimemente en una estructura a "horcajadas" de tipo A. Por otro lado, la estructura de solvatación de tipo B involucra el intercambio de una única posición, originalmente ocupada por un O del eter, por un oxígeno proveniente del anión formando una coordinación lineal tipo $S-O\cdots Li^+$.

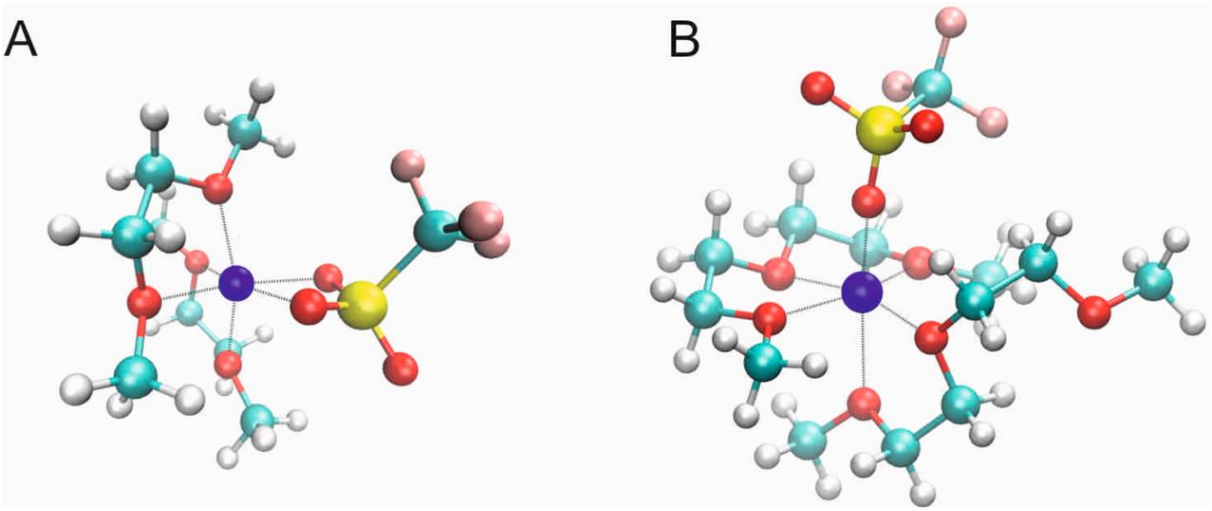


Figura 4.6: Fotos instantáneas para las estructuras de solvatación de pares iónicos de contacto más estables correspondientes a los mínimos locales observados en W(r). Panel A: LiTf en DME; panel B: LiTf en DG. Li (azul); C (celeste); O (rojo); S (amarillo): F (violeta); y H (gris).

Una inspección directa de las estabilidades relativas de ambas estructuras y de las posiciones de los correspondientes mínimos locales en los dos solventes, mostrado en el recuadro interior de la Figura 4.4, demuestra claramente que la atracción interiónica efectiva debe ser más suave en la DG que en el DME. De esta manera, debemos concluir que las diferencias observadas en el grado de asociación iónica deben ser atribuídas a los detalles de un balance intrincado entre interacciones ion–ion y ion–solvente que beneficiaria la formación de una de las dos coordinaciones de PIC posibles, dependiendo del solvente considerado. Por otro

lado, los gráficos mostrados en el panel derecho de la Figura 4.4 para el LiTFSI, revelan una estabilización selectiva mucho menos clara de las estructuras de solvatación mencionadas anteriormente. Esto es de esperar dada la mayor variedad de longitudes que describen a la estructura de solvatación de los pares Li–TFSI donde, por ejemplo, la coordinación de tipo A es articulada a través de un par de sitios de oxígeno, cada uno localizados en diferentes y distantes grupos SO_2.

Rhodes y French[36] han reportado resultados de espectroscopía Raman para soluciones concentradas (1,86 M) de LiTf en DG, y propusieron que el Li^+ es coordinado por tres sitios O del eter y un O del grupo SO_3 del triflato, como parte del PIC. Esta estructura puede ser reconciliada con una del tipo B mostrada en la Figura 4.6, si se considera que a altas concentraciones de sal el contraión se puede acercar más al Li^+, desplazando a la segunda molécula de DG coordinada al catión. Por otro lado, Brouillette *et al*.[37] estudiaron el espectro Raman del LiTFSI en DME y DG en diferentes concentraciones y concluyeron que en ambos solventes se forman PISS a bajas concentraciones, lo que concuerda con las estructuras encontradas en las simulaciones de DM de este trabajo.

En resumen, las simulaciones de dinámica molecular pueden reproducir las tendencias de asociación iónica de manera cualitativa y la estructura observada para los PIC. Las diferencias en K_A, especialmente para el caso de LiTf en ambos solventes, están probablemente determinadas por un delicado balance entre acoplamientos ion–ion y ion–solvente. Dichas diferencias en K_A, como fue discutido en la sección anterior, permiten explicar el orden de conductividades molares de soluciones a concentraciones finitas, siempre que se consideren las diferencias entre las viscosidades de los solventes.

4.2.3 Las perillas que modulan la conductividad específica

4.2.3.1 *El efecto de la viscosidad: ¿Qué determina el máximo de conductividad?*

De los sistemas presentados en este capítulo, el LiTf/DG ha sido el más estudiado y su especiación iónica ha sido reportada anteriormente recurriendo a diferentes aproximaciones, explicadas en detalle en la sección **4.2.2.1**.[5–7] De dichos análisis se desprende que los pares iónicos son la especie dominante en todo el rango de concentraciones, aunque su contribución disminuye a altas concentraciones debido al aumento de la proporción de iones tripletes, como se puede ver en la Figura 4.7 para los esquemas de especiación propuestos por diferentes autores.[5–7] Este comportamiento no es capaz de explicar la reducción en la conductividad

observada a altas concentraciones ya que el aumento de la proporción iones triples/pares iónicos observado debería tener un efecto potenciador en la conductividad. El único esquema que podría representar este decrecimiento es el propuesto por Petrowsky *et al.*,[5] pero este conlleva a una dependencia inusual de la movilidad iónica con la concentración (ver sección **4.2.2.1**). Incluso modelos más sofisticados de asociación son incapaces de predecir este fenómeno a partir de la redisociación de las sales a altas concentraciones.[8–12] En conclusión, la caída de la conductividad a altas concentraciones se debe principalmente al efecto de la viscosidad.

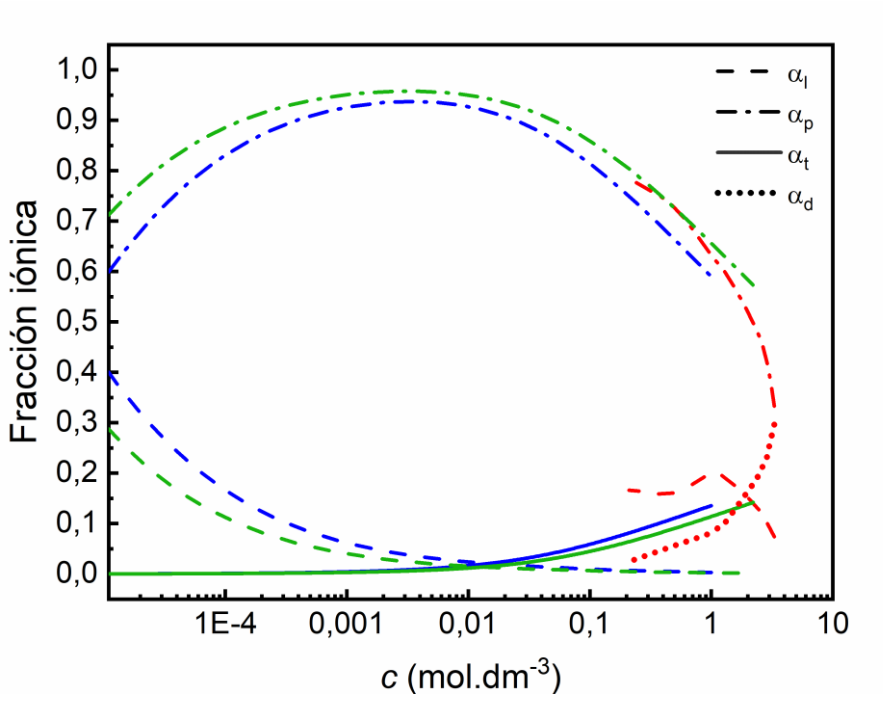


Figura 4.7: Especiación del sistema LiTf/DG calculada según los datos de Claude-Montigny *et al.*[6] (azul), Petrowsky *et al.*[5] (rojo) y Horwitz *et al.*[38] (verde). α_l: iones libres, α_p: pares iónicos, α_t: tripletes, α_d: dímeros o cuadrupletes.

Para corroborar la dependencia de la conductividad con la viscosidad, esta última se determinó utilizando viscosímetros de Cannon-Fenske para cada uno de los cuatro sistemas estudiados en función de la concentración, como se puede ver en la Figura 4.8.a. Los valores de densidad, ρ, necesarios para convertir la viscosidad cinemática obtenida, ν, en viscosidad dinámica, $\eta = \nu/\rho$, se expresan en forma de un polinomio de segundo grado según la ecuación (4.11) en la Tabla 4.4:

$$\frac{\rho}{\rho^0} = 1 + \tilde{A}m + \tilde{B}m^2 \qquad (4.11)$$

donde ρ^0 corresponde a la densidad del solvente puro, m la molalidad de la sal, $\tilde{A}$ y $\tilde{B}$ son parámetros empíricos, denotados con una tilde para facilitar la diferenciación con el parámetro B de Jones-Dole.

Tabla 4.4: Parámetros de ajuste para la ecuación (4.11). [a]Datos obtenidos de la ref.18.

Sistema	ρ^0 (g.cm^{-3})	$\tilde{A}$ (kg.mol^{-1})	$\tilde{B}$ (10^3.kg^2.mol^{-2})	R^2
LiTf/DME	0,8601	0,1124	12,21	0,9994
LiTf/DG	0,9361	0,1041	9,123	0,9998
LiTFSI/DME[a]	0,8601	0,1667	8,972	0,9990
LiTFSI/DG[a]	0,9361	0,1770	-29,08	1,0000

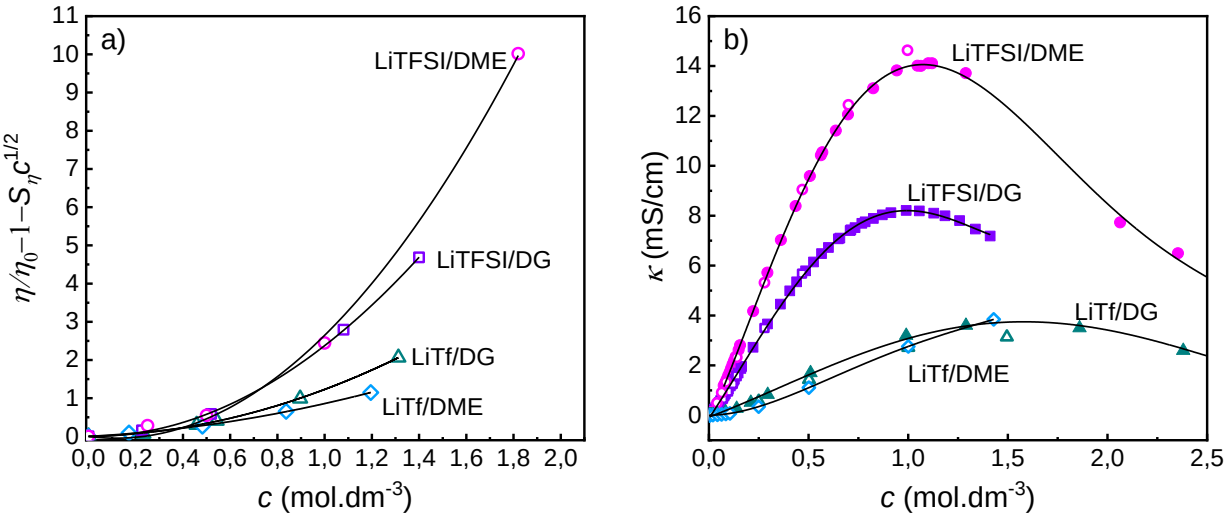


Figura 4.8: a) Gráfico de Jones-Dole para la viscosidad a 298,15 K: (◇) LiTf/DME; (△) LiTf/DG; (□) LiTFSI/DME; (○) LiTFSI/DG. Las líneas continuas representan el ajuste cuadrático de cada sistema. b) Conductividad a 298,15 K de LiTFSI/DME (○) Horwitz *et al.*[7],(●) Brouillette *et al.*[18]; LiTFSI/DG (□) Horwitz *et al.*[7],(■) Brouillette *et al.*[18]; LiTf/DME (◇) Horwitz *et al.*[7]; LiTf/DG (△) Horwitz *et al.*[7],(▲) Petrowsky *et al.*[5] (temperatura ambiente).

Los resultados de viscosidad pueden ser descriptos hasta una concentración 1,8 M por la ecuación de Jones-Dole (3.27). Los parámetros ajustables, junto con los correspondientes coeficientes de Debye-Hückel,[39] se resumen en la Tabla 4.5. Se puede observar que el valor del coeficiente D para el LiTFSI es mucho mayor que para el LiTf, esperable dada la mayor pendiente de las curvas viscosidad *vs.* concentración para LiTFSI/DME y LiTFSI/DG en la región concentrada.

Tabla 4.5: Parámetros del ajuste utilizando la ecuación de Jones-Dole a 298,15 K. [a]calculados utilizando las ecuaciones (3.27).[39] Se utilizaron las conductividades molares a dilución infinita reportadas en la Tabla 4.1 para el cálculo de S_η.

Sistema	S_η (dm$^{3/2}$.mol$^{-1/2}$)^a	B (dm^3.mol^{-1})	D (dm^6.mol^{-2})	R^2
LiTf/DME	0,04135	0,333	0,526	0,9994
LiTf/DG	0,03824	0,137	1,093	0,9997
LiTFSI/DME	0,04522	-0,806	3,452	0,9970
LiTFSI/DG	0,04165	-0,0587	2,434	0,9998

En la Figura 4.8.b se grafica la conductividad a 298,15 K para LiTFSI/DME,[7,18] LiTFSI/DG,[7,18] LiTf/DG[5,7] y LiTf/DME[7] en un amplio rango de concentraciones. Es importante notar que los datos reportados por Petrowsky *et al.*[5] para LiTf/DG fueron medidos a temperatura ambiente, sin especificar el valor exacto de la misma. En orden de c_m creciente, los sistemas se ordenan de la siguiente forma: LiTFSI/DG ≈ LiTFSI/DME < LiTf/DG < LiTf/DME. Si bien el máximo de conductividad del sistema LiTf/DME no ha sido alcanzado en el rango de concentraciones estudiado, es claro que el mismo se encontrará por encima de 1,4 M.

Con el fin de evaluar la habilidad de la ecuación (4.2) de predecir la concentración de máxima conductividad específica en estos sistemas, en la Tabla 4.6 se comparan los valores experimentales de c_m con los calculados utilizando dicha ecuación. En dicha tabla se incluye además la c_m experimental determinada por Barthel *et al.*[22] para el sistema $LiBF_4$/DME, el cual exhibe una fuerte asociación iónica, similar al sistema LiTf/DME.

Tabla 4.6: Concentración de máxima conductividad experimental (c_m^{exp}) y calculada (c_m^{calc}) y constantes de asociación de las sales de litio en glimas. [a] Datos de Barthel *et al.*[22]

Sistema	c_m^{exp}(mol.dm^{-3})	c_m^{cal} (mol.dm^{-3})	K_A (dm^3.mol^{-1})
LiTf/DME	> 1,4	1,38	2,7.10^7
LiTf/DG	1,29	0,95	9.10^5
LiTFSI/DME	1,07	0,54	5.10^4
LiTFSI/DG	1,02	0,64	1,5.10^4
$LiBF_4$/DME^a	2,1	–	2,3.10^7

La concentración de máxima conductividad estimada mediante la ecuación (4.2) es, en todos los casos, alrededor de 0,35 – 0,50 mol.dm^{-3} menor que el valor experimental. Este comportamiento difiere del encontrado por Kondo *et al.*[15] para el sistema $LiPF_6$/PC (propilen carbonato), donde el c_m experimental es 0,79 M mientras que el calculado es 0,78 M. Para varias

sales de litio ($LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$ y LiTFSI) en γ-butirolactona, se ha encontrado que el valor experimental de c_m varía entre 0,97 y 1,02 M, en concordancia con el calculado, que se extiende entre 0,91 y 1,15 M.[40]

A pesar de predecir correctamente el orden de c_m, el acuerdo entre los valores experimentales y calculados no es tan bueno en el caso del LiTf y LiTFSI en las glimas estudiadas en este trabajo. Una posible causa radica en la diferencia en las constantes dieléctricas de la DG (ε = 7,36) o DME (ε = 7,24) en comparación con solventes de mayor ε, como el propilen carbonato (ε = 64,4) o la γ-butirolactona (ε = 41,7). La RW, es decir, la invariancia del producto $\Lambda\eta$ con la concentración de la sal, es válida en los solventes de alta constante dieléctrica, donde la sal de litio está casi completamente disociada, y entonces la ecuación (4.2) predice c_m correctamente.

Contrariamente, debido a la alta asociación de las sales de litio en las glimas, la RW no se cumple, como se puede observar en la Figura 4.9. El producto de Walden, $\Lambda\eta$, lejos de ser constante en función de la concentración, pasa por un mínimo en todos los sistemas estudiados y, consecuentemente, $Q'(\alpha c)=(\Lambda\eta)/(\Lambda^0\eta_0) \neq 1$ en la ecuación (3.28), y la ecuación (4.2) pierde su valor predictivo. La RW no es obedecida incluso en la región más diluida ($c < 10^{-3}$ M) debido a la fuerte asociación iónica presente en estos solventes.

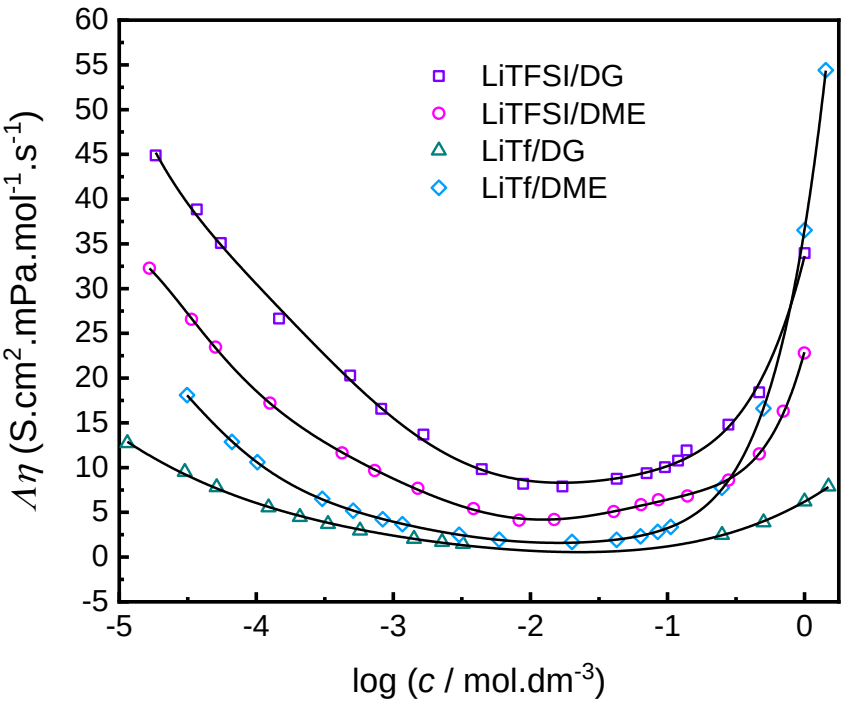


Figura 4.9: Gráfico de Walden a 298,15 K para: (◇) LiTf/DME; (△) LiTf/DG; (□) LiTFSI/DME; (○) LiTFSI/DG. El producto $\Lambda\eta$ de LiTf/DME fue aumentado en un factor de 10 para una mejor comparación.

Como conclusión, la aplicación de la ecuación (4.2) a sales de litio en solventes de baja constante dieléctrica con el fin de predecir la concentración de máxima conductividad es inválida debido a la desviación de la RW que presentan estos sistemas. A pesar de esto, se puede establecer una correlación cualitativa entre c_m y $D^{-1/2}$ que nos permite predecir que el sistema con mayor pendiente a altas concentraciones en el gráfico de viscosidad *vs*. concentración exhibiría su máximo de conductividad específica a concentraciones menores.

4.2.3.2 *La concentración de máxima conductividad y la asociación iónica.*

Los valores de asociación iónica obtenidos mediante el tratamiento de FK para los sistemas de glimas, junto con los del sistema de $LiBF_4$ en DME, aparecen nuevamente en la Tabla 4.6 para comodidad del lector. Se puede notar una buena correlación entre la magnitud de la asociación iónica y la concentración de máxima conductividad: los sistemas que exhiben una asociación más fuerte, como el LiTf y $LiBF_4$ en DME, alcanzan el máximo de conductividad a concentraciones más altas que aquellos con asociación más débil, como el LiTFSI en DME o DG.

La predicción de c_m es de gran importancia en la elección del electrolito a usarse en BLO, ya que a menor c_m menor cantidad de sal necesaria a utilizar. Sin embargo, otro parámetro a maximizar es la conductividad con el fin de reducir el sobrepotencial óhmico. Resulta natural pensar que el sistema que presente la asociación más débil será aquel con mayor conductividad en el máximo, sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 4.8.b, el sistema LiTFSI/DME presentando una asociación más fuerte que el LiTf/DG es el mejor conductor. La razón de este comportamiento es que las conductividades iónicas de las especies cargadas (Li^+, X^-, Li_2X^+ y LiX_2^-) están principalmente determinadas por la viscosidad del medio, y el DME tiene una viscosidad mucho menor que la DG. Combinando ambos criterios: mínima cantidad de sal de litio y máxima conductividad, es claro que el sistema LiTFSI/DME es el mejor electrolito desde el punto de vista del transporte de carga según la Figura 4.8.b.

Se podría argumentar que en una BLO en estado estacionario, donde todo el transporte de carga viene dado por el catión, el parámetro relevante para determinar el mejor electrolito no es la máxima conductividad de la sal, sino la máxima conductividad iónica del Li^+, λ_{Li+}. En consecuencia, se necesita obtener el número de transporte del ion Li^+, t_{Li}, para evaluar $\lambda_{Li+} = t_{Li}\,\Lambda$. Como se mencionó en la sección (4.1), este parámetro puede ser aproximado como el número de transporte aparente a partir de los coeficientes de autodifusión, según

$$t_{Li^+}^{ap} = \frac{D_{Li}^s}{D_{Li}^s + D_X^s} \tag{4.12}$$

La difusión de los cuatro sistemas estudiados en una concentración 1 M fueron medidos mediante RMN, y los resultados junto con el número de transporte de Li^+ se muestran en la Tabla 4.7. Para el LiTFSI/DME y LiTFSI/DG el acuerdo con datos previamente publicados es razonablemente bueno.[16,17] En todos los casos, el número de transporte es cercano a 0,5, siendo el del LiTFSI/DME el mayor, lo que reafirma la conclusión de que éste sería el mejor de los electrolitos estudiados. Es importante notar que otros autores han encontrado $t_{Li} < 0{,}5$[17,41,42] para el LiTFSI en DG, triglima y tetraglima hasta concentraciones 2 M, cambiando a una movilidad en orden $D_{sv}^s > D_{Li}^s > D_{TFSI}^s$, es decir, $t_{Li} > 0{,}5$ para estas mismas soluciones en concentraciones mayores. Para esta región altamente concentrada ($c \approx 3$ M), el número de transporte del litio puede aumentar, alcanzando valores cercanos a 0,54, lo que no es suficientemente alto para compensar la caída de conductividad debido a la creciente viscosidad del sistema, como se observa en la Figura 4.8.b.

Tabla 4.7: Coeficientes de autodifusión de Li+ (D_{Li}^s), anión (D_X^s) y solvente (D_{sv}^s), junto con el número de transporte del ion Li^+ en soluciones 1 M a 298,15 K. [a]Datos de la referencia [16] a 303,15 K. [b] Datos de la ref. 17.

Sistema	D_{Li}^s (10^{10}.m^2/s)	D_X^s (10^{10}.m^2/s)	D_{sv}^s (10^{10}.m^2/s)	t_{Li}
LiTFSI/DG	1.83	2.04	3.69	0.473 0.454[a]
LiTFSI/DME	4.47	4.36	9.72	0.506 0.502[a] 0.47[b]
LiTf/DG	2.15	2.18	4.98	0.497
LiTf/DME	6.10	6.30	16.0	0.492

Cabe señalar que el máximo de conductividad no es el único descriptor en la búsqueda del mejor electrolito a usar en BLO. Como se mencionó anteriormente (ver sección **4.1**), Aurbach y colaboradores[1] advirtieron acerca de la importancia de la asociación de la sal en el mecanismo y la eficiencia de la reacción de descarga de la batería. En un sistema donde la sal de litio está más asociada, se favorece un mecanismo de deposición de Li_2O_2 del tipo "*top-down*", propiciado por la baja afinidad de los iones Li^+ (en su gran mayoría asociados a aniones) hacia el ion superóxido intermediario. Así es como este último presenta un tiempo de vida

prolongado, lo que le permite difundir lejos de la superficie del electrodo antes de dar lugar a la formación de Li_2O_2. A través de este mecanismo los depósitos de peróxido de litio formados son más grandes y la capacidad de descarga de la celda es mayor.

De acuerdo a este mecanismo, el sistema LiTf/DME sería la opción óptima como electrolito de BLO, aunque resta probar experimentalmente que el LiTFSI/DME, con su mayor conductividad, y por lo tanto menores sobrepotenciales, no lleva a una mayor eficiencia de la batería. Además, sería de utilidad determinar otros aspectos, tales como la estabilidad a largo plazo de estos electrolitos en condiciones de operación de una BLO o el efecto de su volatilidad, para complementar el estudio aquí presentado.

4.2.3.3 *Efecto de la adición de agua*

Debido a la creciente discusión y controversia en bibliografía[43–46] sobre el uso de agua como aditivo en electrolitos de BLO para mejorar el desempeño electroquímico, se decidió estudiar su efecto sobre el transporte de carga.

En el año 2015 un trabajo realizado por Grey y colaboradores[44] tuvo un impacto muy grande en la estrategia para desarrollar BLO con un buen desempeño. En el mismo se utilizó H_2O y LiI como aditivos en un electrolito compuesto por LiTFSI 0,5 M en DME, logrando una excelente eficiencia energética, una buena capacidad de descarga, sobrepotenciales bastante bajos y buena ciclabilidad. El mecanismo propuesto por los autores involucraba reacciones de naturaleza química, en los cuales el H_2O y la cupla I^-/I_3^- actúan como intermediarios de reacción. Dicho mecanismo fue muy discutido, y el funcionamiento correcto de esa celda fue puesto en duda.[47,48] Sin embargo, dicho trabajo motivó la investigación del efecto de la presencia de agua en diferentes aspectos del electrolito.[49,50]

En esta sección, se analiza el efecto de la adición de agua en la conductividad de una solución 0,5 M de LiTFSI en DME, inspirado en el trabajo de Grey y colaboradores,[44] donde la concentración de agua agregada al electrolito alcanza las 40000 ppm (0,4% en masa). Como parámetro de comparación, en una BLO convencional esta concentración suele estar alrededor de 2-20 ppm, y nunca supera las 100 ppm. Las conductividades obtenidas luego del agregado de dos concentraciones diferentes de agua, junto con la del electrolito sin agua agregada (pero con trazas de agua determinada por titulación Karl-Fisher) se pueden ver en la Tabla 4.8. Allí se observa que un cambio significativo en la conductividad, del 14%, ocurre al agregar

cantidades relativamente altas de agua –9700 ppm ó 0,097%– mientras que un agregado de 1100 ppm no produce un efecto apreciable.

Tabla 4.8: Concentración de agua, cantidad de iones litio por molécula de agua, conductividad, constante dieléctrica y cociente de constantes de asociación con y sin agregado de agua, según la ecuación (4.13) de una solución 0,5 M de LiTFSI en DME.

Conc. H_2O (ppm)	$Li^+:H_2O$	κ(mS/cm)	ε	$K_{A.2}/K_{A.1}$
≈50	–	9,13	7,24	1
1100	8,2:1	9,21	7,65	0,33
9700	0,93:1	10,47	11,05	$2{,}09.10^{-3}$

Las diferencias en la conductividad observadas como consecuencia del agregado de pequeñas cantidades de agua se racionalizaron en términos de un cambio en la asociación iónica de los sistemas debido a una variación en la constante dieléctrica del medio, dentro del modelo electrostático tradicional de Bjerrum.

A partir de las ecuaciones (3.6) y (3.7) se puede llegar a la siguiente relación entre dos constantes de asociación correspondientes a sistemas cuya única diferencia sea ε

$$\frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^3 \cdot \frac{Q(b_1)}{Q(b_2)} \tag{4.13}$$

donde $K_{A,1}$ y $K_{A,2}$ son las constantes de asociación iónica en los respectivos medios de constante dieléctrica ε_1 y ε_2, mientras que $Q(b_1)$ y $Q(b_2)$ son los términos integrales de la ecuación de Bjerrum.

Como primera aproximación, la permitividad del DME con distintas concentraciones de agua, se estimó como la combinación lineal entre las constantes dieléctricas del DME puro (ε = 7,24) y la del agua pura (ε = 78,5) en sus respectivas fracciones molares. Al presentar una diferencia tan grande en este valor, pequeños agregados de agua generan un cambio apreciable en la constante dieléctrica del medio, efecto que se aprecia en la cuarta columna de la Tabla 4.8. Haciendo esta aproximación, y asignando el valor *de* $K_{A,1}$ al correspondiente a la solución de LiTFSI/DME con bajo contenido de agua (presentado en la Tabla 4.2), se puede obtener una estimación de la constante de asociación en los sistemas con diferentes concentraciones de agua. Es importante notar que un agregado de 9700 ppm representa una variación de más de dos órdenes de magnitud en la constante de asociación iónica.

Utilizando el valor de $K_{A,2}$ obtenido, y bajo la suposición de que en este nuevo sistema la formación de tripletes es despreciable (razonable bajo la consideración de que K_T disminuye en un factor equivalente a K_A debido al agregado de agua), se calculó la especiación para las situaciones extremas estudiadas. En el caso anhidro (50 ppm de agua), las especies iónicas predominantes responsables del transporte de carga son los iones tripletes, con una fracción α_t= 0,12; mientras que en la muestra con mayor contenido de agua dicho rol lo toman los iones libres, con una fracción entre 0,12 – 0,16. En ambas soluciones la especie mayoritaria está compuesta por pares iónicos sin contribución a la conductividad. Si bien la concentración de portadores de carga en ambas soluciones no difiere significativamente, es de esperar que la presencia de iones libres, al ser más pequeños que los tripletes, signifiquen un aporte a la conductividad mayor que estos últimos y sean los responsables del aumento neto que se ve en la conductividad específica.

4.2.4 Transporte de masa a dilución infinita

4.2.4.1 *Difusión a dilución infinita a partir de datos de conductividad y Dinámica Molecular*

Para comparar los valores de coeficientes de autodifusión a dilución infinita obtenidos mediante simulaciones de DM con los obtenidos a partir de las conductividades iónicas reportadas en la Tabla 4.1, se recurrió a la relación de Nernst-Einstein

$$D_i^0 = \frac{kT}{ze}\lambda_i^0 \qquad (4.14)$$

la que es estrictamente válida a dilución infinita. Dichos coeficientes a dilución infinita, D_i^0, obtenidos mediante la ecuación (4.14) se listan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Coeficientes de autodifusión a dilución infinita (10^6cm^2.s^{-1}) en DME y DG a 298,15 K.

Ion	$D_i^0{}_{DME}$	$D_i^0{}_{DG}$	$D_i^{DM}{}_{DME}$	$D_i^{DM}{}_{DG}$	$D_i^{DM*}{}_{DME}$	$D_i^{DM*}{}_{DG}$
Li^+	13,6	5,6	8,3	1,8	12,3	4,5
Tf^-	21,0	9,8	7,7	1,5	–	–
$TFSI^-$	19,2	9,0	6,3	1,9	–	–

En todos los casos, la difusión en DME es aproximadamente un factor 2 más rápida que en DG, lo que es de alguna manera esperable dada la diferencia en viscosidades de ambos solventes y la ya conocida dependencia de D con η^{-1} derivada de la relación de Stokes-Einstein.

Los resultados provenientes de las simulaciones, D_i^{DM}, se enumeran en la cuarta y quinta columna de la Tabla 4.9. Se puede observar que las tendencias en los coeficientes de autodifusión calculados por DM concuerdan con los valores experimentales para cada ion, es decir, la autodifusión iónica en DME es más rápida que en DG. Sin embargo, mientras la concordancia entre los resultados para el Li^+ es aceptable, los resultados de simulación para la difusión de los aniones son demasiado bajos en comparación con los valores obtenidos a partir de datos de conductividad. Utilizando la relación de Stokes-Einstein se puede mejorar el acuerdo entre los valores experimentales y simulados para la difusión del Li^+, simplemente reescalando los datos crudos por el cociente entre el valor experimental y calculado de las viscosidades,[51] es decir:

$$D_i^{DM*} = D_i^{DM} \frac{\eta^{DM}}{\eta^{\exp}} \tag{4.15}$$

Las difusiones iónicas de Li^+ reescaladas, D_i^{DM*}, también se muestran en las últimas dos columnas de la Tabla 4.9. Realizando esta corrección, las diferencias entre los resultados experimentales y los calculados para el Li^+ concuerdan dentro de un 20%.

Una estrategia alternativa sería realizar un reescaldo de las cargas iónicas, pero considerando que el ion Li^+ difunde manteniendo una esfera de solvatación fuertemente ligada, prácticamente inalterable y esférica, es de esperar que su coeficiente de autodifusión a dilución infinita dependa principalmente de las interacciones solvente–solvente, es decir, de la viscosidad, y no tanto del escalado de la carga iónica. Dada que las interacciones entre los aniones de mayor volumen con el solvente son más débiles, la esfera de solvatación alrededor de éstos no es tan persistente, y la corrección por viscosidad sería un abordaje menos razonable, por lo que no fue realizado.

4.3 CONCLUSIONES

Electrolitos formados por LiTf y LiTFSI disueltos en glimas de baja constante dieléctrica (ε < 10), tales como DME y DG, se han analizado como modelo de electrolitos fuertemente asociados para su uso en BLO. Se ha medido su conductividad eléctrica a 298.15 K en un amplio rango de concentraciones, y se observa que la conductividad molar presenta una dependencia compleja con la concentración debido a la presencia de diferentes especies que pueden contribuir (iones libres e iones tripletes) o no (pares iónicos y cuadrupletes) a la conductancia de la solución.

La constante de asociación de pares iónicos (K_A) y formación de iones tripletes (K_T) fueron determinadas utilizando los tratamientos de Fuoss-Krauss y FHFP, fijando la conductividad molar a dilución infinita de la sal correspondiente a partir de la regla de Walden fraccionaria para los iones que la componen. Ambos tratamientos dan lugar a resultados consistentes para la K_A, y mediante el de FHFP se pueden obtener valores confiables de K_T.

La especiación obtenida para el sistema LiTf/DG fue comparada con aquellas reportadas en estudios previos resultantes de implementar diferentes procedimientos, y se concluye que los resultados obtenidos mediante el análisis riguroso de los datos de conductividad utilizando ecuaciones apropiadas para electrolitos altamente asociados generan un esquema consistente de asociación. Por medio de la comparación de las constantes de asociación y las conductividades de los cuatro sistemas estudiados, se ha encontrado que una menor conductividad en soluciones concentradas no es necesariamente indicativa de una asociación más fuerte, ya que la viscosidad de la solución determina la conductividad en la región concentrada, mientras que la constante dieléctrica y las interacciones específicas ion–ion y ion–solvente determinan el grado de asociación.

Las medidas aquí presentadas en DME y DG expanden los valores accesibles para LiTf y LiTFSI a solventes de baja constante dieléctrica. La tendencia obtenida es consistente con un incremento de K_A con el aumento de $1/\varepsilon$, sin embargo, se observan diferencias importantes en la asociación de LiTf y, en menor medida, de LiTFSI en DME y DG. Simulaciones de DM han sido de gran utilidad para racionalizar estas diferencias en términos de interacciones competitivas entre los sitios de O del eter y de los grupos SO_x de los aniones correspondientes con el ion Li^+.

Por otro lado, se sugiere que el fenómeno de redisociación de las sales de litio podría ocurrir en el régimen de altas concentraciones, y que la reducción en la conductividad eléctrica está dada principalmente por un aumento de la viscosidad del sistema. Por esta razón, se investigó la relación entre la concentración de máxima conductividad y el coeficiente D de la ecuación de Jones-Dole, representativo de la dependencia de la viscosidad con la concentración.

Incluso cuando la ecuación (4.2) falla en este tipo de electrolitos debido al incumplimiento de la RW, es posible observar una correlación cualitativa entre c_m y $D^{-1/2}$, prediciendo que el máximo de conductividad ocurrirá a menores concentraciones de sal para aquel sistema cuya viscosidad crezca más rápidamente con la concentración de la sal. También se encontró que el sistema que exhibe una asociación iónica más débil alcanza el máximo de

conductividad a concentraciones menores, como es el caso del LiTFSI en comparación con el LiTf en ambos solventes.

Por otro lado, se investigó el efecto que pequeñas concentraciones de agua producen sobre la conductividad de estos electrolitos, y se racionalizó en función del cambio en la constante dieléctrica del solvente, lo que genera un cambio radical en el esquema de especiación produciendo un incremento en la conductividad. La presencia de agua tiene consecuencias en el mecanismo de descarga y en la estabilidad del electrolito en una BLO, sin embargo, hasta el momento no hay un esquema claro de los procesos químicos que ocurren en dichos sistemas. El cambio en la especiación del electrolito podría ser parcialmente responsable de las diferencias observadas.

La concordancia entre la difusividad del ion Li^+ a dilución infinita calculada mediante la ecuación de Nernst-Einstein o mediante dinámica molecular es aceptable, siempre que se tenga en cuenta la diferencia entre la viscosidad experimental del solvente y aquella calculada mediante DM. No es así para las difusividades de los aniones, probablemente como consecuencia de defectos en el tratamiento computacional de las interacciones soluto−solvente.

En la búsqueda del mejor electrolito para BLO, es preferible la elección de aquel con menor c_m, implicando una menor cantidad de sal necesaria, y aquel con mayor conductividad específica, para reducir el sobrepotencial ohmico de la batería. Comparando los sistemas estudiados en este capítulo, el LiTFSI/DME es el que alcanza mayor conductividad a una menor concentración (1,07 M). Este sistema, además, exhibe el mayor número de transporte ($t_+ \approx 0{,}51$), lo que asegura la mejor conductividad de ion Li^+ entre los sistemas estudiados.

El rol de la asociación iónica de la sal de litio en el electrolito en relación al mecanismo de reacción de descarga en el cátodo de una BLO también es de suma importancia: sales muy asociadas (por ejemplo, LiTf en DME) promueven un mecanismo de precipitación de Li_2O_2 de tipo "*top-down*" llevando a depósitos de gran tamaño y en consecuencia, una capacidad mayor. Teniendo esto en cuenta, la cupla LiTf/DME podría ser una mejor elección que el sistema LiTFSI/DME aun cuando presenta una conductividad menor. Es importante recordar que además de los criterios presentados en este capítulo, un buen electrolito debe reunir otras condiciones, y hasta el momento, no se ha encontrado un sistema que las cumpla todas.

4.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las soluciones fueron preparadas utilizando DG o DME y LiTf o LiTFSI según correspondiera. Ambos solventes fueron utilizados tal como fueron recibidos, y las sales fueron sometidas a un proceso de secado en vacío a 140 °C durante más de 12 hs antes de ser utilizadas. El contenido de agua, corroborado mediante titulación de Karl-Fischer coulométrica, fue siempre menor a 50 ppm antes de comenzar las medidas, y menor a 75 ppm luego de finalizadas, excepto cuando se especifique una cantidad diferente.

4.4.1 Mediciones de conductividad

Se utilizaron celdas de conductividad de vidrio herméticas con electrodos de platino platinizado para determinar la conductividad de LiTf y LiTFSI en DME y DG. Dos celdas se utilizaron para el rango de concentraciones diluido a moderado (10^{-5} a 0,1 M): Se comenzó con medidas del sistema LiTf/DG utilizando una celda tipo **A** (ver sección **2.2.2.3**). Luego, para la medición del resto de los sistemas, se utilizó una celda mejorada de tipo **B**. Una celda capilar provista de dos entradas (tipo **C**) de 12 cm^3 de capacidad fue utilizada para las soluciones altamente concentradas (0,2 – 2 M) con el fin de minimizar el uso de sal. Las constantes de celda, resultantes del promedio de dos calibraciones independientes, fueron $k_{cel,1}$= (0,0995 ± 0,0008) cm^{-1}, $k_{cel,2}$= (0,1157 ± 0,0002) cm^{-1} para las celdas convencionales y $k_{cel,3}$= (136,9 ± 0,2) cm^{-1} para la celda capilar.

Para el rango de concentraciones diluido a moderado, las medidas fueron realizadas de acuerdo con el siguiente protocolo: Una solución madre concentrada en el solvente correspondiente fue preparada dentro de la caja seca, y conservada en un vial hermético provisto de un tapón de silicona. En paralelo, la celda de conductividad fue llenada con una cantidad pesada de solvente puro dentro de la caja de guantes, y transferido a un baño de aceite termostatizado a (298,15 ± 0,05) K, monitoreado por una resistencia de platino envainada en acero inoxidable. Luego de alcanzar el equilibrio térmico (aproximadamente 1 hora) se midió la resistencia eléctrica del solvente puro, R_{sv}. Entonces, se agregaron cantidades crecientes de solución madre a la celda utilizando una jeringa, se homogeneizó la solución mediante agitación manual o magnética, según corresponda a la celda utilizada, y se determinó la resistencia de la solución, R_{sc}. En el caso en el que la agitación era manual, dada la necesidad de extraer la celda del baño termostático por unos instantes, se dejó pasar media hora de termostatización adicional

entre medida y medida, mientras que para la celda con agitación magnética con 10 o 15 minutos fue suficiente.

Para la región concentrada, cada solución fue preparada individualmente dentro de la caja de guantes utilizando un matraz aforado. La celda capilar se llenó con la solución dentro de la caja de guantes y luego fue transferida al baño termostático, donde se determinó su resistencia. Para las medidas con agregado de agua, el proceso de llenado de la celda capilar fue equivalente, con la única diferencia de que las entradas fueron selladas con tapones de goma. Una solución madre de concentración de sal igual a la analizar, pero con 30000 ppm de agua, fue preparada y conservada en un vial con tapa de silicona. Una vez termostatizada la celda, y medida la resistencia de la solución sin agregado de agua, una jeringa con un globo adosado lleno de N_2 seco se pinchó por una de las entradas, mientras por la otra se agregaba una cantidad pesada de solución madre, utilizando otra jeringa. Posteriormente se homogeneizaba la solución por medio de succión y compresión del aire dentro de la celda. La concentración de agua luego de cada medida se determinó mediante titulación Karl-Fisher coulométrica de una alícuota de la solución estudiada.

Para las medidas de resistencia se utilizó un puente de alta impedancia (GwINSTEK). Se aplicó una corriente alterna de amplitud 100 mV a los electrodos variando la frecuencia, y las componentes resistivas y capacitivas fueron computadas con cuatro cifras significativas, considerando un circuito equivalente paralelo RC. La resistencia fue determinada a cinco frecuencias entre 0,5 y 5 kHz y el valor extrapolado a frecuencia infinita ($f^{-1} = 0$) fue considerado como el valor verdadero a utilizar en los cálculos para determinar κ y Λ, según la ecuación (2.4).

4.4.2 Viscosidad

La viscosidad cinemática (ν) de los sistemas LiTf/DME, LiTf/DG, LiTFSI/DME, y LiTFSI/DG a diferentes concentraciones de sal fueron medidos con diferentes viscosímetros de Cannon–Fenske (modificación de Ostwald) para optimizar la exactitud en todo el rango de medidas. Los mismos fueron calibrados con agua y sus constantes resultaron ser 0.00266, 0.00632, y 0.0275 $cSt.s^{-1}$. Los viscosímetros se llenaron dentro de la caja de guantes con cada solución, su brazo no capilar fue sellado con un tapón de goma. Acto seguido, fueron extraídos de la caja de guantes y transferidos a un baño termostático de agua controlado a (298,1 ± 0,1)

K. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, el tapón de goma fue removido para realizar la medición de forma inmediata (por triplicado) para evitar la hidratación excesiva del solvente.

Para obtener la viscosidad dinámica, ($\eta = \nu/\rho$) de las soluciones es necesario conocer su densidad, ρ, en función de la concentración. Para los sistemas LiTFSI/DG y LiTFSI/DME, se utilizaron los valores reportados en literatura,[18] mientras que para los sistemas LiTf/DG y LiTf/DME se midió utilizando picnómetros de 10 cm^3. Los mismos se llenaron con la solución a estudiar dentro de la caja de guantes, se taparon con un tapón de goma y se termostatizaron a (298,1 ± 0,1) K en el mismo baño que los viscosímetros. Luego de 15 minutos, se ajustó la cantidad de solución agregando un pequeño volumen o removiendo el exceso de ser necesario. La dependencia de la densidad de la solución con la concentración fue descripta con un polinomio de segundo orden según la ecuación (4.11).

4.4.3 Difusión

Para determinar los coeficientes de autodifusión del solvente (glima), el Li^+ y el anión X^- (X^-= Tf^- o $TFSI^-$) se utilizó espectroscopía RMN–DOSY. Dichas medidas se realizaron en colaboración con el Dr. Cristian Rodriguez, a quien se le proporcionaron las muestras preparadas para su medición. Cada electrolito o solvente puro se colocó en un tubo de RMN de 3 mm de diámetro hasta llenar una altura de 5 cm dentro de la caja de guantes y fue posteriormente sellado con un tapón de plástico.

Las mediciones de difusión para el solvente, el anión y el ion de litio se realizaron por RMN de ^1H, ^{19}F y ^7Li, respectivamente y se utilizó la ecuación (2.12) para obtener los coeficientes de autodifusión, D^s, y sus errores. Los valores típicos de Δ fueron 50−100, 240 y 100 ms para ^1H, ^7Li y ^{19}F, respectivamente, mientras que los valores de δ fueron 1.7−2.6, 3.8−5 y 2.4−3.5 ms para ^1H, ^7Li y ^{19}F, respectivamente. Todas las atenuaciones de señal medidas fueron bien descriptas por una línea recta como se espera para la difusión libre.

4.5 SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR

Las simulaciones de dinámica molecular fueron realizadas por el Dr. Daniel Laria y el Dr. Javier Rodríguez del Dpto. de Física de la Materia Condensada (CNEA). Los cálculos y resultados fueron discutidos en conjunto con ellos para confluir la visión experimental con la teórica.

Las simulaciones de DM fueron hechas en sistemas compuestos por N_s moléculas de solvente (DME y DG) y un par anión + Li^+ dentro de cajas cubicas periódicas. Con respecto a los pares iónicos, se consideraron aquellas combinaciones de Li^+ como catión y Tf^- o $TFSI^-$ como aniones. En todos los casos, el número total de moléculas de solvente fue ajustado en N_s = 500; las dimensiones lineales de las cajas de simulación fueron ajustadas en valores cercanos a 4,5 – 5 nm para obtener densidades globales concordantes con los correspondientes valores experimentales: ρ_{DME} = 0,869 g.cm^{-1} y ρ_{DG} = 0,937 g.cm^{-1} a 298.15 K.

Todas las moléculas fueron modeladas como colecciones completamente flexibles de átomos. Para los éteres, se implementó la parametrización reportada por Barbosa *et al*.[51] y para las especies iónicas se adoptaron los parámetros previamente reportados.[52,53] La energía potencial de los sistemas fue considerada como una suma de términos sitio-sitio descompuestos de a pares. Las interacciones intramoleculares comprendidas por contribuciones estándar de estiramiento, flexión y contribuciones diédricas, mientras que las interacciones intermoleculares combinan términos de dispersión (Lennard-Jones) y de Coulomb. Para evaluar las interacciones cruzadas, se implementó la usual media aritmética y geométrica para los parámetros de longitud y energía descriptivos de las interacciones de Lennard-Jones. Las fuerzas derivadas de estas últimas contribuciones fueron computadas utilizando una distancia de corte establecida en 1,3 nm, mientras que se aplicaron los métodos de suma de Ewald para tratar las interacciones de Coulomb de naturaleza de largo alcance.

Se recolectó un muestreo apropiado de las propiedades de equilibrio a lo largo de corridas canónicas con termostatos ajustados a T = 298,15 K, de duración típica de 10 ns. Las propiedades dinámicas fueron computadas como promedios obtenidos de cinco corridas microcanónicas estadísticamente independientes, cada una de 5 ns de duración. Todas las simulaciones se realizaron utilizando el paquete NAMD.[54]

El potencial de fuerza media fue computado utilizando el procedimiento ABF.[55–57] El esquema se basa en la generación de trayectorias a lo largo de una coordenada de reacción elegida, ξ, sin experimentar prácticamente barreras de energía libre. Esto se logra mediante fuerzas de ficticias estimadas a lo largo de una serie de pequeños contenedores, que, a su vez, abarcan el intervalo ξ completo. Estas fuerzas se aplican para aplanar la superficie de energía libre, de modo que ξ se muestrea de manera uniforme. En este caso, ξ se tomó como la distancia entre Li^+ y el sitio S para el Tf^- y el sitio N para el $TFSI^-$.

Las correlaciones espaciales entre el Li^+ y los solventes fueron analizadas mediante el cómputo de funciones de correlación de pares $g_{Li,X}$ entre el catión y un sitio X marcado del solvente, tal como

$$g_{Li^+,X}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_X} \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \delta\left(\left| r_{Li^+} - r_i^X \right| - r \right) \right\rangle \tag{4.16}$$

donde r_{Li^+} y r_i^X corresponden a las posiciones del catión y del sitio X (X = O, C metílico, o C metilénico) en las cadenas del eter, respectivamente; ρ_X representa la densidad correspondiente de sitios X y ⟨...⟩ denota el promedio del ensamble en equilibrio.

Los coeficientes de autodifusión fueron computados a partir del comportamiento límite a tiempos largos de los desplazamientos cuadráticos medios correspondientes, tal como

$$D_\alpha^{DM} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| r_\alpha(t) - r_\alpha(0) \right|^2 \right\rangle \tag{4.17}$$

donde $r_\alpha(t)$ representa la posición de la partícula al tiempo t.

4.6 REFERENCIAS

(1) Sharon, D.; Hirsberg, D.; Salama, M.; Afri, M.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Kwak, W.; Sun, Y. K.; Aurbach, D. Mechanistic Role of Li^+ Dissociation Level in Aprotic Li-O_2 Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5300–5307.

(2) Burke, C. M.; Pande, V.; Khetan, A.; Viswanathan, V.; McCloskey, B. D. Enhancing Electrochemical Intermediate Solvation through Electrolyte Anion Selection to Increase Nonaqueous Li-O_2 Battery Capacity. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 9293–9298.

(3) Khetan, A.; Arjmandi, H. R.; Pande, V.; Pitsch, H.; Viswanathan, V. Understanding Ion Pairing in High-Salt Concentration Electrolytes Using Classical Molecular Dynamics Simulations and Its Implications for Nonaqueous Li-O_2 Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8094–8101.

(4) Lee, S.-Y.; Ueno, K.; Angell, C. A. Lithium Salt Solutions in Mixed Sulfone and Sulfone-Carbonate Solvents: A Walden Plot Analysis of the Maximally Conductive Compositions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23915–23920.

(5) Petrowsky, M.; Frech, R.; Suarez, S. N.; Jayakody, J. R. P.; Greenbaum, S. Investigation of Fundamental Transport Properties and Thermodynamics in Diglyme-Salt Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23012–23021.

(6) Claude-Montigny, B.; Rioteau, E.; Lemordant, D.; Topart, P.; Bosser, G. Theory of Ionic Conduction in Organic Solvents and Gel Electrolytes: Application to the System DG/$LiCF_3SO_3$ and Diacrylate/DG/$LiCF_3SO_3$. *Electrochim. Acta* **20**01. *47*, 533-541.

(7) Horwitz, G.; Factorovich, M.; Rodriguez, J.; Laria, D.; Corti, H. R. Ionic Transport and Speciation of Lithium Salts in Glymes: Experimental and Theoretical Results for Electrolytes of Interest for Lithium-Air Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3*, 11205–11215.

(8) Tani, A.; Henderson, D. A Cluster Theory for Electrolytes. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2390–2394.

(9) Corti, H. R.; Fernandez-Prini, R. Cluster Theory Applied to Aqueous (2:2) Electrolytes over a Wide Concentration Range. Osmotic Coefficients, Association and Redissociation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 921–932.

(10) Laría, D.; Corti, H. R.; Fernández-Prini, R. The Cluster Theory for Electrolyte Solutions. Its Extension and Its Limitations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1051–1056.

(11) Seward, R. P. Electrical Conductance and Viscosity in the System Tetra-n-Butylammonium Picrate-n-Butyl Alcohol at 91°. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 515–517.

(12) Pitzer, K. S.; Simonson, J. M. Ion Pairing in a System Continuously Miscible from the Fused Salt to Dilute Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1973–1977.

(13) Casteel, J. F.; Amis, E. S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System. *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 55–59.

(14) Choquette, Y.; Brisard, G.; Parent, M.; Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E.; Armand, M.; Gravel, D.; Slougui, N. Sulfamides and Glymes as Aprotic Solvents for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *145*, 3500–3507.

(15) Sano, M.; Kondo, K.; Iida, M.; Omi, T.; Yokoyama, H.; Fujita, M.; Kuwae, A.; Mogi, K.; Hiwara, A. Conductivity and Solvation of Li^+ Ions of $LiPF_6$ in Propylene Carbonate Solutions . *J. Phys. Chem. B* **2002**, *104*, 5040–5044.

(16) Zhang, C.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Moon, H.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M. Chelate Effects in Glyme/Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl) Amide Solvate Ionic Liquids. I. Stability of Solvate Cations and Correlation with Electrolyte Properties. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5144–5153.

(17) Liyana-Arachchi, T. P.; Haskins, J. B.; Burke, C. M.; Diederichsen, K. M.; McCloskey, B. D.; Lawson, J. W. Polarizable Molecular Dynamics and Experiments of 1,2-Dimethoxyethane Electrolytes with Lithium and Sodium Salts: Structure and Transport Properties. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 8548–8559.

(18) Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E. Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium *Bis*(Trifluoromethylsulfone)Imide in Glymes and Other Aprotic Solvents. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 151–182.

(19) Fuoss, R. M.; Kraus, C. A. Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2387–2399.

(20) Okan, S. E.; Champeney, D. C. Molar Conductance of Aqueous Solutions of Sodium, Potassium, and Nickel Trifluoromethanesulfonate at 25°C. *J. Solution Chem.* **1997**, *26*, 405–414.

(21) Ue, M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ-Butyrolactone. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3336.

(22) Barthel, J.; Gerber, R.; Gores, H. J. Temperature Dependence of the Properties of Electrolyte Solutions. VI. Triple Ion Formation in Solvents of Low Permittivity Exemplified by $LiBF_4$ Solutions in Dimethoxyethane. *Ber. Bunsenges. für Phys. Chemie* **1984**, *88*, 616–622.

(23) Fuoss, R. M.; Hsia, K.-L. Association of 1-1 Salts in Water. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1967**, *57*, 1550–1557.

(24) Fernández-Prini, R. Conductance of Electrolyte Solutions. A Modified Expression for Its Concentration Dependence. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3311–3313.

(25) Salomon, M.; Uchiyama, M. C. Treatment of Triple Ion Formation. *J. Solution Chem.* **1987**, *16*, 21–30.

(26) Longinotti, M. P.; Corti, H. R. Fractional Walden Rule for Electrolytes in Supercooled Disaccharide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5500–5507.

(27) Boileau, S.; Hemery, P. Conductance of Some Tetraphenylboron and Fluorenyl Salts in Tetrahydropyran. *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 647–655.

(28) Plewa-Marczewska, A.; Kalita, M.; Marczewski, M.; Siekierski, M. NMR Studies of Equilibriums in Electrolytes. Ionic Pairing in Glymes. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1389–1395.

(29) Plewa, A.; Kalita, M.; Siekierski, M. Estimation of Ion Pair Formation Constants of Lithium Salts in Mixtures of Glymes and 1,4-Dioxane. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1527–1534.

(30) Prue, J. E. Ion Pairs and Complexes: Free Energies, Enthalpies, and Entropies. *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 12-16.

(31) Matsui, T.; Takeyama, K. Li+ Adsorption on a Metal Electrode from Glymes. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1355–1360.

(32) Kwabi, D. G.; Bryantsev, V. S.; Batcho, T. P.; Itkis, D. M.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y. Experimental and Computational Analysis of the Solvent-Dependent O_2/Li^+-O_2- Redox Couple: Standard Potentials, Coupling Strength, and Implications for Lithium-Oxygen Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 3129–3134.

(33) Callsen, M.; Sodeyama, K.; Futera, Z.; Tateyama, Y.; Hamada, I. The Solvation Structure of Lithium Ions in an Ether Based Electrolyte Solution from First-Principles Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 180–188.

(34) Shinoda, W.; Hatanaka, Y.; Hirakawa, M.; Okazaki, S.; Tsuzuki, S.; Ueno, K.; Watanabe, M. Molecular Dynamics Study of Thermodynamic Stability and Dynamics of [Li(Glyme)]+ Complex in Lithium-Glyme Solvate Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 193809.

(35) Park, C.; Kanduč, M.; Chudoba, R.; Ronneburg, A.; Risse, S.; Ballauff, M.; Dzubiella, J. Molecular Simulations of Electrolyte Structure and Dynamics in Lithium–Sulfur Battery Solvents. *J. Power Sources* **2018**, *373*, 70–78.

(36) Rhodes, C. P.; Frech, R. Local Structures in Crystalline and Amorphous Phases of Diglyme−$LiCF_3SO_3$ and Poly(Ethylene Oxide)−$LiCF_3SO_3$ Systems: Implications for the Mechanism of Ionic Transport. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2660–2666.

(37) Brouillette, D.; Irish, D. E.; Taylor, N. J.; Perron, G.; Odziemkowski, M.; Desnoyers, J. E. Stable Solvates in Solution of Lithium Bis(Trifluoromethylsulfone)Imide in Glymes and Other Aprotic Solvents: Phase Diagrams, Crystallography and Raman Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 6063–6071.

(38) Horwitz, G.; Rodríguez, C.; Factorovich, M.; Corti, H. R. Maximum Electrical Conductivity of Associated Lithium Salts in Solvents for Lithium–Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 12081–12087.

(39) Harned, H. S.; Owen, B. B. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.* Reinhold Pub.Co.: New York. 1950

(40) Chagnes, A.; Carré, B.; Willmann, P.; Lemordant, D. Modeling Viscosity and Conductivity of Lithium Salts in γ-Butyrolactone. *J. Power Sources* **2002**, *109*, 203–213.

(41) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. Glyme-Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11323–11331.

(42) Hayamizu, K.; Akiba, E.; Bando, T.; Aihara, Y. 1H, 7Li, and 19F Nuclear Magnetic Resonance and Ionic Conductivity Studies for Liquid Electrolytes Composed of Glymes and Polyetheneglycol Dimethyl Ethers of $CH_3O(CH_2CH_2O)NCH_3$ (n = 3 - 50) Doped with $LiN(SO_2CF_3)_2$. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5929–5939.

(43) Kwak, W.-J.; Rosy; Sharon, D.; Xia, C.; Kim, H.; Johnson, L. R.; Bruce, P. G.; Nazar, L. F.; Sun, Y.-K.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Freunberger, S. A.; Aurbach, D. Lithium–Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6626–6683.

(44) Liu, T.; Leskes, M.; Yu, W.; Moore, A. J.; Zhou, L.; Bayley, P. M.; Kim, G.; Grey, C. P. Cycling Li-O_2 Batteries via LiOH Formation and Decomposition. *Science.* **2015**, *350*, 530–533.

(45) Kwak, W.-J.; Hirshberg, D.; Sharon, D.; Shin, H.-J.; Afri, M.; Park, J.-B.; Garsuch, A.; Chesneau, F. F.; Frimer, A. A.; Aurbach, D.; Sun, Y.-K. Understanding the Behavior of Li–Oxygen Cells Containing LiI. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8855–8864.

(46) Burke, C. M.; Black, R.; Kochetkov, I. R.; Giordani, V.; Addison, D.; Nazar, L. F.; McCloskey, B. D. Implications of 4 e– Oxygen Reduction via Iodide Redox Mediation in Li–O_2 Batteries. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 747–756.

(47) Viswanathan, V.; Pande, V.; Abraham, K. M.; Luntz, A. C.; McCloskey, B. D.; Addison, D. Comment on "Cycling Li-O_2 Batteries via LiOH Formation and Decomposition." *Science* . **2016**, *352*, 667–667.

(48) Liu, T.; Kim, G.; Carretero-gonzález, J.; Castillo-martínez, E.; Grey, C. P. Response to Comment on " Cycling Li-O 2 Batteries via LiOH Formation and Decomposition ." *Science* **2016**, *352*, 6–8.

(49) Garsuch, A.; Piana, M.; Tsiouvaras, N.; Meini, S.; Gasteiger, H. A. The Effect of Water on the Discharge Capacity of a Non-Catalyzed Carbon Cathode for Li-O_2 Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15*, A45–A48.

(50) Wang, F.; Borodin, O.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Vatamanu, J.; Fan, X.; Gao, T.; Edison, N.; Liang, Y.; Sun, W.; Greenbaum, S.; Xu, K.; Wang, C. Hybrid Aqueous/Non-Aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries. *Joule* **2018**, *2*, 927–937.

(51) Barbosa, N. S. V.; Zhang, Y.; Lima, E. R. A.; Tavares, F. W.; Maginn, E. J. Development of an AMBER-Compatible Transferable Force Field for Poly(Ethylene Glycol) Ethers (Glymes). *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 1–14

(52) Horinek, D.; Mamatkulov, S. I.; Netz, R. R. Rational Design of Ion Force Fields Based on Thermodynamic Solvation Properties. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124507–124528.

(53) Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. A. H. Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16893–16898.

(54) Phillips, J. C.; Braun, R.; Wang, W.; Gumbart, J.; Tajkhorshid, E.; Villa, E.; Chipot, C.; Skeel, R. D.; Kalé, L.; Schulten, K. Scalable Molecular Dynamics with NAMD. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1781–1802.

(55) Darve, E.; Pohorille, A. Calculating Free Energies Using Average Force. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9169–9183.

(56) Hénin, J.; Chipot, C. Overcoming Free Energy Barriers Using Unconstrained Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2904–2914.

(57) Rodriguez-Gomez, D.; Darve, E.; Pohorille, A. Assessing the Efficiency of Free Energy Calculation Methods. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3563–3578.

5. Estabilidad electroquímica de electrolitos basados en glimas

5.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los principales desafíos presentes en el desarrollo de las baterías de Li-O_2 es la falta de un electrolito adecuado y estable.[1] Dicho electrolito debe reunir una serie de características (mencionadas en la sección **1.2.5**), entre las cuales se encuentran una alta estabilidad química frente al ataque de especies reactivas de oxígeno (O_2^-, $^1O_2$) y una alta estabilidad electroquímica en una amplia ventana de potencial (al menos de 3 V). La elección de un electrolito que cumpla estas características es una tarea ardua y diversos intentos han demostrado no satisfacer estos criterios.[2–7]

Por un lado, la descomposición electroquímica del solvente, mediante reacciones denominadas parásitas, implica el desperdicio de una fracción de la corriente por la formación de productos no deseados. Eso lleva a una disminución de la eficiencia coulómbica de la batería. Por otro lado, la acumulación de dichos productos no deseados y la eventual degradación completa del electrolito conductor llevan al fallo de la batería luego de una cierta cantidad de ciclos. Cuanto mayor sea la estabilidad, mayor será la ciclabilidad de la batería, y considerando que la cantidad de electrolito en una batería convencional no supera unos pocos microlitros, su descomposición debe ser mínima. Una concentración apreciable de productos de descomposición contribuye a la complejidad del sistema, promoviendo reacciones parásitas. Finalmente, una batería con un electrolito altamente estable en el extremo anódico será más robusta frente a los inevitables sobrepotenciales de recarga.

Los electrolitos a base de solventes carbonatos, de uso extensivo en la tecnología de baterías litio-ion, son altamente inestables en las BLO. Los mismos se descomponen para formar carbonatos durante la descarga y desprender CO_2 durante la carga.[2–4] Bruce y colaboradores mostraron que los electrolitos basados en éteres,[5] amidas[6] y sulfonas[7] son inestables cuando se los pone a prueba en cátodos de carbón en configuración de BLO. El dimetilsulfóxido (DMSO) surgió hace unos años como una alternativa atractiva debido a su alto número donor de Gutmann, lo que promueve el mecanismo de reacción en solución y en consecuencia resulta en altas capacidades de descarga. Sin embargo, se encontró posteriormente que este solvente también presenta descomposición durante el ciclado de las baterías.[8–10] El estudio del primer ciclo de carga/descarga de baterías utilizando diferentes electrolitos mostró

que todos los solventes analizados presentan una eficiencia coulómbica menor al 90%,[11] lo que implica que un 10% de la corriente aplicada se pierde en procesos espurios.

Durante los últimos años, la familia de electrolitos basados en glimas ($CH_3{-}O{-}(CH_2{-}CH_2{-}O)_n{-}CH_3$) ganó popularidad debido al prometedor desempeño electroquímico obtenido en diferentes baterías.[12–14] Sin embargo, no hay un consenso general al respecto de su estabilidad en condiciones de una BLO en funcionamiento. Mediante el uso de espectroscopía Raman ex situ, Chamaani *et al*.[15] concluyeron que para una batería que utiliza LiTFSI en tetraglima (n = 4, TEGDME) y un cátodo de nanotubos de carbono depositados sobre tela de carbón, se forma Li_2CO_3 sobre el cátodo luego del fallo del dispositivo. Ellos relacionaron dicho producto con la descomposición de TEGDME dentro de los poros del cátodo, y observaron que dicha descomposición disminuye al aumentar la concentración de la sal. Algunos años más tarde, Scrosati *et. al.*[13] usando $LiCF_3SO_3$ (LiTf) en TEGDME con negro de carbón Super P como cátodo, encontraron que luego de 100 ciclos a una alta velocidad de descarga/carga la celda no presentó un decrecimiento significativo de capacidad.

Gasteiger y colaboradores[16] demostraron, utilizando espectroscopía IR y UV-Vis, que todas las glimas son suficientemente estables frente al ataque del anión superóxido una vez purificadas. Aurbach y colaboradores[14] mostraron que la elección de la glima apropiada es crítica en la estabilidad de una BLO. Realizando ensayos de ciclabilidad de celdas utilizando LiTFSI en mono-, di-, tri-, y tetraglima (n = 1, 2, 3 y 4 respectivamente) encontraron que la diglima (DG) es la más estable y no presenta decrecimiento en la capacidad luego de 50 ciclos. Se ha propuesto en numerosas ocasiones que las glimas de cadena más larga son más sensibles al ataque del ion superóxido debido a la formación de complejos con el catión Li^+ que presentan una mayor vulnerabilidad,[14–17] sin embargo, también se encuentran resultados que muestran que la monoglima (DME) es degradada más fuertemente que la TEGDME.[18] Hasta el momento, la razón de todas estas discrepancias no se conoce con certeza.

El trabajo de Wandt *et al*.[19] seguido por Freunberger *et al*.[20] sentaron un hito en el entendimiento de la degradación de los electrolitos y materiales catódicos. El rol del anión superóxido, intermediario en la reacción de descarga (reacción de reducción de oxígeno, RRO), previamente considerado como el principal responsable de las reacciones parásitas, fue atribuído a la formación de oxígeno singlete ($^1O_2$) durante la descarga y también durante la carga. Esto permitió explicar el hecho de que las reacciones espurias suelen cobrar mayor fuerza durante la carga (reacción de evolución de oxígeno, REO).

Otra pregunta importante que continúa abierta es el efecto de agua como impureza o aditivo en el desempeño electroquímico. Generalmente, es aceptado que el agregado de

pequeñas cantidades de agua a un electrolito no acuoso promueve la formación de depósitos toroidales de Li_2O_2 durante la descarga,[21] lo que permite acceder a mayores capacidades. Sin embargo, a pesar de repetidos intentos por tomar provecho de este fenómeno, junto al uso de mediadores redox,[22–24] la reversibilidad y mecanismo de estos sistemas altamente complejos está en discusión.

Con el fin de contribuir al esclarecimiento de la estabilidad electroquímica de los electrolitos basados en la familia de las glimas, en este capítulo se describe un estudio sistemático de dos de ellas: DG y TEGDME, mediante una caracterización electroquímica y el uso de espectroscopía IR *in situ* utilizando electrodos de Au. Se analizaron diferentes condiciones para discernir la inestabilidad intrínseca de los solventes de la descomposición promovida por otros factores. Se investigó el efecto que tiene la presencia o ausencia del ion Li^+, de contaminaciones con agua, y oxígeno disuelto, así como la naturaleza del contraión en la estabilidad del electrolito.

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1 Estabilidad de TEGDME en diferentes condiciones de operación

Debido a la amplia controversia respecto a la estabilidad de la TEGDME y su mecanismo de descomposición, se decidió comenzar estudiando el típico electrolito de baterías de Li-O_2: LiTFSI en TEGDME.

5.2.1.1 *Efecto del oxígeno*

Como primer paso, para tener una visión general de los procesos electroquímicos que ocurren en el sistema, se realizaron voltametrías cíclicas (CV) a soluciones 0,1 M de LiTFSI en TEGDME saturadas en Ar o en O_2, como se puede ver en la Figura 5.1. Como es habitual en el estudio de este tipo de sistemas, todos los potenciales están referidos a la cupla Li^+/Li. Luego de realizar pruebas rápidas para determinar la ventana de potencial en la que se trabajaría, el potencial del electrodo de trabajo se configuró para comenzar en 3 V (potencial de circuito abierto, OCP) y realizar un barrido anódico hasta alcanzar los 4,4 V. Luego, se invirtió la dirección del barrido de forma de llegar a 1,5 V, punto en el que se invirtió nuevamente para regresar al potencial inicial. Este procedimiento se repitió dos veces consecutivas.

Cuando el electrolito se encuentra saturado con O_2, se puede observar un pico ancho centrado en 2,1 V que ocurre en el barrido catódico, el cual corresponde a un proceso de pasos

múltiples que concluye en la formación de peróxido de litio[25] (RRO) (ver sección **1.2.3**). El primer paso de este proceso es la reducción electroquímica de O_2 para formar un radical superóxido. En los electrolitos basados en glimas, el radical superóxido forma fácilmente superóxido de litio en la superficie del electrodo, que dismuta rápidamente para formar peróxido de litio.[21] En el barrido anódico, se puede observar la oxidación electroquímica del peróxido de litio (REO) generado previamente.[26] Los dos procesos electroquímicos presentes en el dominio de potencial entre 3,0 – 3,7 V pueden interpretarse fácilmente en términos del mecanismo de reacción unificado de oxidación de peróxido de litio propuesto recientemente.[27] En solventes de bajo número donor, como las glimas, este mecanismo en superficie está compuesto por dos pasos e implica una primera reacción electroquímica de delitiación, seguida de una oxidación electroquímica de los productos delitiados, que conduce a la descomposición completa del peróxido de litio en Li^+ y O_2 (ver sección **1.2.3**).[27] Interesantemente, además de estos picos, en el barrido anódico se puede apreciar la presencia de un proceso extra centrado alrededor de 3,9 V, del cual hablaremos en breve.

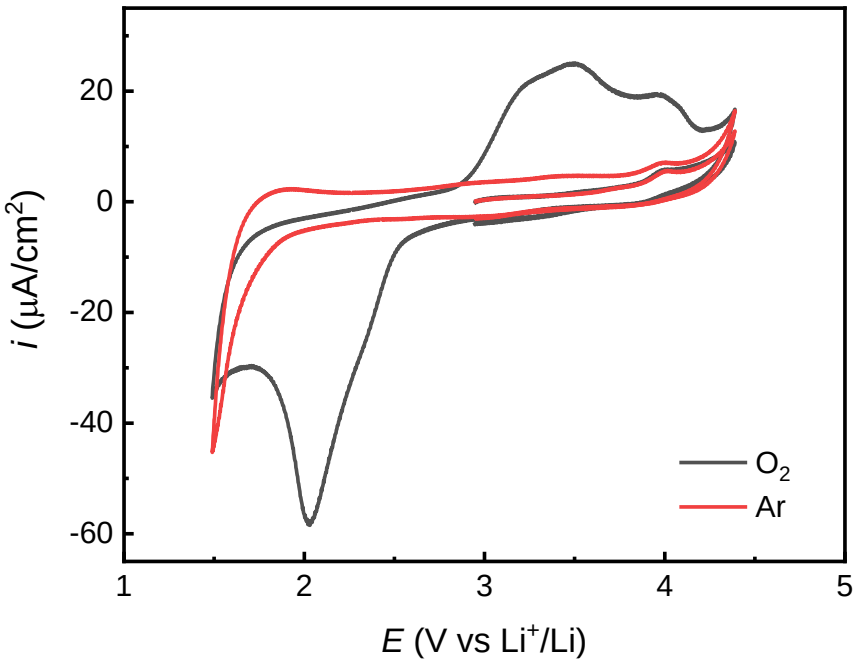


Figura 5.1: CV de una solución de LiTFSI 0,1 M en TEGDME con velocidad de barrido 100 mV/seg. La curva negra corresponde a la solución saturada en O_2 y la roja en Ar. Se muestra solo el primer ciclo para más claridad.

Como es de esperar en el electrolito saturado en Ar, los procesos electroquímicos relacionados a la RRO y REO no ocurren. Sin embargo, en ambas CV se puede observar una corriente oxidativa a potenciales > 3,6 – 3,9 V, un fenómeno que ha sido reportado previamente para glimas de cadena larga[13,26] (triglima y TEGDME), pero el potencial al que aparece es

altamente dependiente de la naturaleza y concentración de la sal utilizada. Cuando la experiencia se realiza en atmósfera de O_2, esa corriente oxidativa es exacerbada y se manifiesta en forma de un pico centrado en 3,9 V. Dicho pico puede adjudicarse principalmente a procesos de descomposición electroquímica del solvente[15,26,28] y es importante notar que el mismo se puede apreciar incluso en ausencia de especies reactivas de oxígeno. De esta forma, queda en evidencia la inestabilidad electroquímica intrínseca de la TEGDME como solvente a potenciales mayores que 3,8 V.

Las técnicas electroquímicas se caracterizan por tener una alta sensibilidad, pero las mismas no proveen información acerca de la naturaleza química de las especies involucradas. Por dicha razón, es común complementarlas con otras técnicas que puedan diferenciar entre las especies presentes, tales como la espectroscopía IR. Los experimentos de SNIFTIRS *in situ* se realizaron variando el potencial entre 1,5 V y 4,4 V, basados en la ventana de estabilidad de potencial observado en las CV. El potencial se varió de a pasos, los cuales siguieron la misma secuencia realizada en la CV, con pasos de 200 mV en las regiones en las que se espera presencia de procesos electroquímicos, y pasos de 700 – 800 mV en las otras regiones.

En este punto es importante recordar que un espectro de SNIFTIRS está caracterizado por la presencia de picos negativos y positivos, los cuales representan la aparición y desaparición de especies, respectivamente, en comparación con el espectro referencia, el cual fue tomado a OCP. Una mirada general a la Figura 5.2 denota la presencia de tres regiones de interés: entre 2750 cm^{-1} y 3000 cm^{-1}, alrededor de 2300 cm^{-1} (región coloreada) y entre 1500 cm^{-1} y 1100 cm^{-1}.

Las señales que aparecen en la región que comprende el rango de 2750 a 3000 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos CH_2 y CH_3 presentes en la estructura de la TEGDME (señales características de esta familia de solventes). Dado que la absorbancia en este rango es elevada, la diferencia relativa entre el espectro de la muestra y el de referencia es muy chica y la relación señal/ruido en esta región es pobre para los experimentos de SNIFTIRS. La presencia de estas bandas en los espectros a diferentes potenciales no fue reproducible, por lo que las mismas no fueron tenidas en cuenta en el análisis. La mayoría de las señales que aparecen entre aproximadamente 1500 y 1100 cm^{-1} se pueden asignar a frecuencias de absorción del anión.[29] El pico que se puede observar a 1352 cm^{-1} puede ser asignado a un estiramiento antisimétrico del SO_2 ($\nu_{as}SO_2$) mientras que el que aparece a 1186 cm^{-1} corresponde al estiramiento antisimétrico del CF_3 ($\nu_{as}CF_3$) del $TFSI^-$.[30]

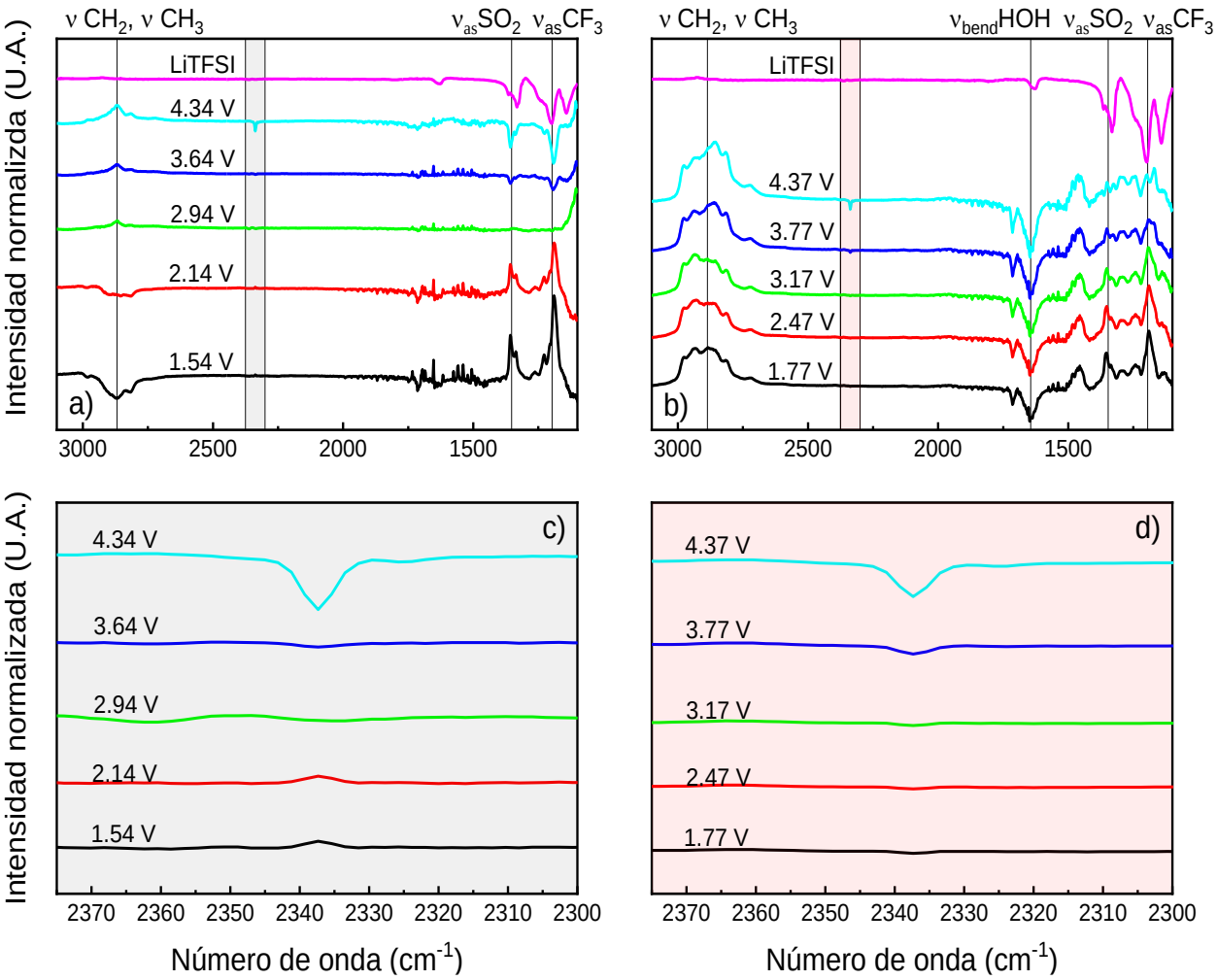


Figura 5.2: Panel superior: Espectros SNIFTIRS de soluciones 0,1 M de LiTFSI en TEGDME durante el segundo barrido anódico a) en atmósfera de O_2 y b) en atmósfera de Ar. Panel inferior: Zoom en la región coloreada del panel superior, para c) solución saturada en O_2 y d) solución saturada en Ar. Los picos de mayor importancia se encuentran asignados en el panel superior.

Se puede observar en la Figura 5.2.a que la intensidad de los picos correspondientes a las vibraciones del anión presenta una dependencia con el potencial: son negativos cuando E > 2,94 V y positivos cuando E < 2,94 V. La dependencia del área de los picos en la región 1141 – 1398 cm^{-1} (representada en la Figura 5.3) se puede atribuir a interacción electrostática entre los aniones presentes en la solución y el electrodo de trabajo (es decir, a la formación de la doble capa iónica). Cuando el potencial es mayor al OCP, los mismos son atraídos hacia la superficie del electrodo generando un aumento local en la concentración y picos negativos en el espectro de SNIFTIRS. Asimismo, cuando el potencial es menor a 2,9 V se genera una disminución en la concentración local y por ende una aparición de picos positivos. De esta manera, en estos espectros se evidencia la dependencia de la población de la doble capa eléctrica con el potencial, tal como se puede observar en otros sistemas a base de acetonitrilo medidos

mediante la misma técnica.[31,32] Este comportamiento se puede observar durante el primer ciclo de potencial de cada experimento, pero va desapareciendo a medida que el electrodo se continúa ciclando. Después de algunos ciclos, la formación de una capa delgada pasivante, producto de la descomposición del solvente (ver más adelante en sección **5.2.1.2**) impide la correcta visualización de este fenómeno debido a la superposición de señales, como es el caso del LiTFSI en TEGDME representado en la Figura 5.2.b.

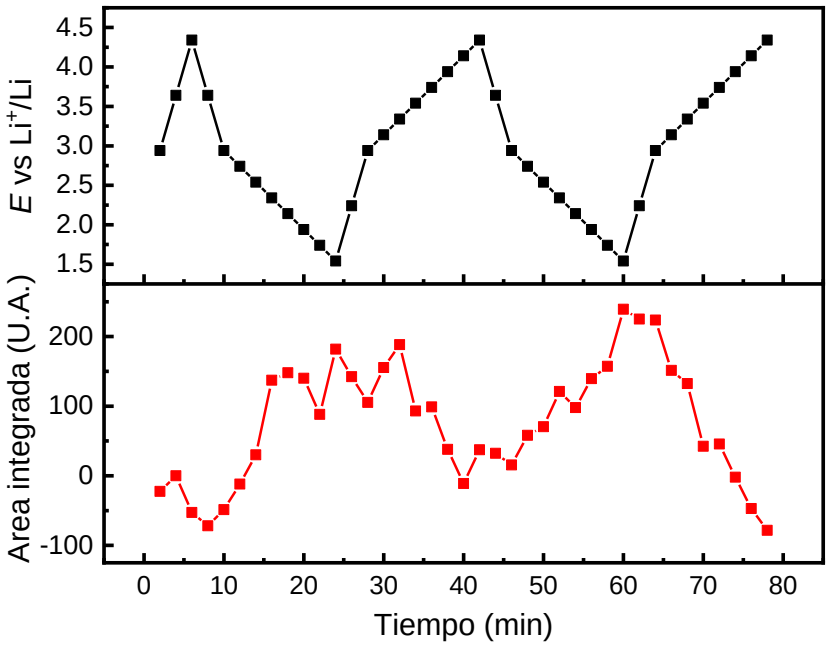


Figura 5.3: Potencial aplicado en el experimento de SNIFTIRS y área obtenida de la señal de IR integrada entre 1141 y 1398 cm^{-1}, región en la cual los picos predominantes corresponden al $TFSI^-$.

En la Figura 5.2.a y Figura 5.2.b se encuentra resaltada con color la región cercana a 2300 cm^{-1}. Una ampliación de dicha región, mostrada en el panel inferior de la Figura 5.2, denota la aparición de un pequeño pico negativo cuando se eleva el potencial. El mismo corresponde a la formación de CO_2 adsorbido sobre la superficie del electrodo debido a la degradación de TEGDME[28,33,34] y aparece a altos potenciales tanto en presencia de oxígeno molecular como en ausencia de éste. Otra evidencia de la descomposición de la glima es la formación de H_2O, producto de la descomposición oxidativa propuesto por Freunberger *et al.*,[5] evidenciado por la aparición de señales características cercanas a los 3500 cm^{-1} (no mostrados) y 1650 cm^{-1} luego del primer barrido catódico en todas las condiciones experimentadas para TEGDME.

Como se mencionó en la sección **2.4.2**, la longitud del paso óptico entre diferentes experimentos de SNIFTIRS no suele ser reproducible, por lo que no es posible cuantificar correctamente especies disueltas en el electrolito. Sin embargo, a diferencia de una especie en

solución, la absorbancia de especies adsorbidas en la superficie es independiente del paso óptico. Es por esto que el pico presente a 2337 cm^{-1}, correspondiente a CO_2 adsorbido sobre la superficie del electrodo, fue tomado como sonda de la descomposición del solvente y su área fue utilizada para realizar una comparación semi cuantitativa entre diferentes condiciones.

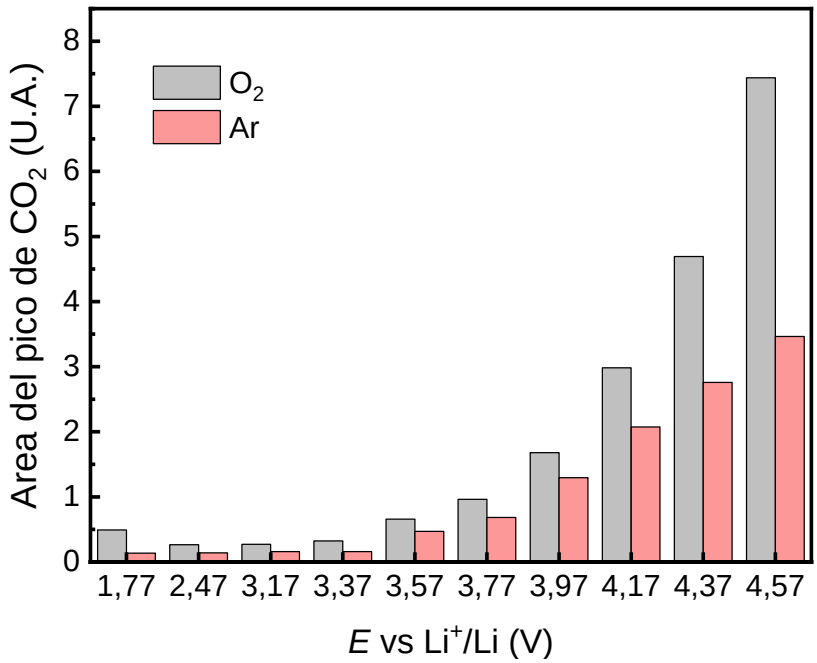


Figura 5.4: Valor absoluto del área del pico correspondiente a CO_2 adsorbido (centrado en 2337 cm^{-1}) para las soluciones de LiTFSI – TEGDME 0,1 M en presencia y ausencia de O_2.

La Figura 5.4 muestra la dependencia del área de la señal de CO_2 en función del potencial aplicado para el segundo barrido anódico. Se puede observar que la evolución de CO_2 comienza a aumentar a potenciales mayores a 3,6 V tanto en el electrolito saturado con O_2 como en el saturado con Ar, siendo más pronunciada en el primero. Esta diferencia es amplificada a medida que aumenta el potencial, llegando generarse aproximadamente el doble de CO_2 en el primer electrolito en comparación con el segundo cuando se toman espectros a 4,6 V. La hipótesis con mayor aceptación acerca de la naturaleza de la descomposición de las glimas[20,26,35] en condiciones de operación de una batería de Li-O_2 califica como principal responsable al ion superóxido, O_2^-, u otras especies reactivas producto de la reducción del oxígeno (ROS, *reactive oxygen species*) durante la descarga de la batería o la RRO. Sin embargo, estos resultados muestran que dichas especies no son la única causa de degradación de la TEGDME ya que la aparición de CO_2 a altos potenciales es detectada incluso en ausencia de oxígeno, y por lo tanto ausencia de ROS.

La aparición de la señal de dióxido de carbono en los espectros de SNIFTIRS se puede correlacionar con la corriente oxidativa observada en la Figura 5.1, como dos manifestaciones de un mismo proceso de descomposición oxidativa electroquímica de la TEGDME. Se puede notar una diferencia entre el potencial de inicio de la corriente oxidativa en la CV (3,8 V) y el inicio del aumento en la cantidad de CO_2 (3,6 V). Esto se debe a la naturaleza de los experimentos: en la espectroscopía *in situ*, luego de polarizar el electrodo se da tiempo al sistema para que llegue al equilibrio en cada paso de potencial, mientras que en la CV se realiza un barrido de potencial a velocidad constante, lo que resulta en una dependencia lineal de la posición del pico con la velocidad de barrido.

La evolución de CO_2 en las soluciones saturadas con Ar deja en clara evidencia los problemas intrínsecos de estabilidad electroquímica presentes en los electrolitos basados en TEGDME.

5.2.1.2 *Efecto de la sal disuelta*

El grado de asociación de la sal y la presencia de Li^+ pueden afectar a la estabilidad del solvente,[25] por lo que se estudió el efecto de diferentes sales con el fin de optimizar la elección de electrolito.

En la Figura 5.5.a se muestra la CV de tres electrolitos basados en TEGDME saturados en Ar utilizando diferentes sales. Es interesante notar que mientras en las soluciones de LiTFSI y triflato de tetrabutilamonio (TBATf) se puede apreciar una corriente oxidativa de degradación a potenciales 3,7 – 3,9 V, la misma no aparece en el caso del LiTf. Cuando se compara la cantidad de CO_2 generado mediante la integración del pico presente a 2337 cm^{-1} en función del potencial (Figura 5.5.b) es evidente que el uso de LiTf como sal resulta en un sistema más estable que el LiTFSI. El pico de CO_2 aparece a potenciales más altos y es más pequeño en el caso de LiTf hasta 4,2 V. Este resultado no es sorprendente dado el mayor grado de asociación iónica que presenta el LiTf en comparación con el LiTFSI en las glimas.[36] En el segundo caso, hay una mayor concentración de iones Li^+ “libres” los cuales interaccionan fuertemente con el solvente, lo que podría resultar en la polarización y consecuente desestabilización de sus enlaces frente al ataque de especies reactivas de oxígeno. El caso del TBATf es un poco más complejo: la formación de CO_2 comienza a potenciales cercanos a 3 V para luego mantener su concentración prácticamente constante hasta 4,4V. Asimismo, este proceso no parece tener correlación directa con el aumento de la corriente de descomposición presente en la CV a 3,65 V. Este comportamiento podría ser atribuido a la descomposición química de la glima en presencia de productos de descomposición del catión TBA^+.[37]

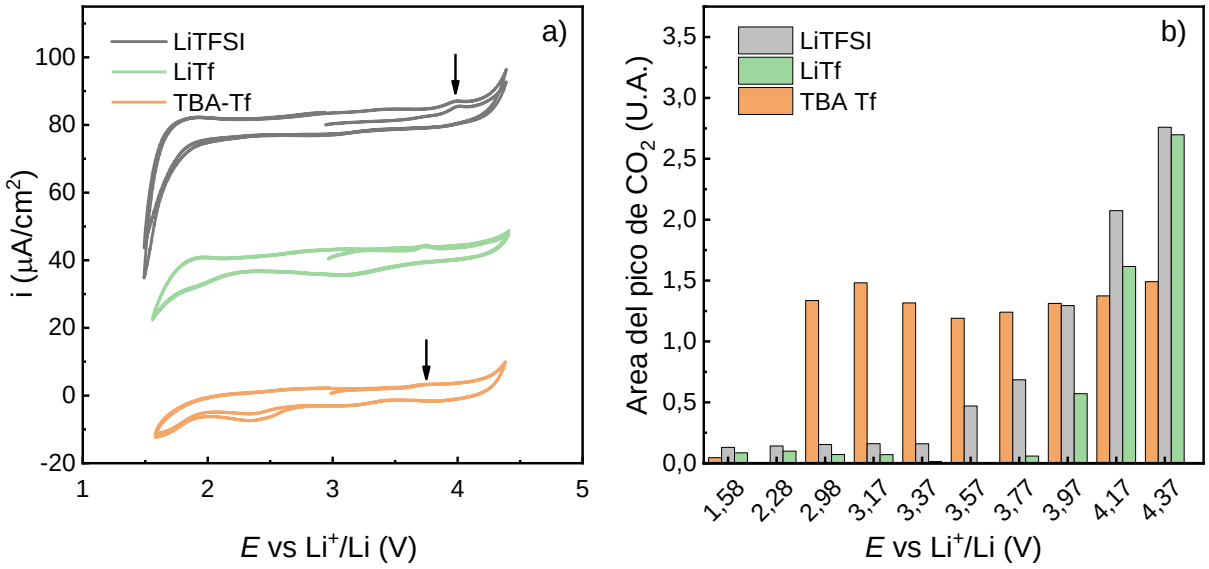


Figura 5.5: a) CV de tres electrolitos basados en TEGDME a concentración 0,1 M en atmósfera de Ar. Las flechas resaltan la posición de la corriente de degradación. b) Valor absoluto del área del pico correspondiente a CO_2 adsorbido en función del potencial para los mismos electrolitos en ausencia de O_2.

Con el objetivo de analizar los productos remanentes en la superficie del electrodo, se tomaron espectros de PM-IRRAS a electrodos de Au depositado sobre Si previamente polarizados durante 2 horas a 4,4 V en una solución de LiTFSI-TEGDME 0,1 M saturada en O_2. El electrodo se lavó con agua y etanol, y secado bajo una corriente de N_2 antes de tomar el espectro. En la Figura 5.6 se puede observar el espectro resultante, el cual presenta una banda ancha alrededor de los 2800 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento de CH_2 y CH_3 provenientes del solvente. Además, en la Figura 5.6.b se puede ver una ampliación en la región de 1700 a 1100 cm^{-1} del espectro, donde se ve una clara coincidencia entre los picos correspondientes a la TEGDME pura y los picos de la película remanente en el electrodo. De esta forma, se observa que la película depositada conserva las vibraciones correspondientes a la flexión de los enlaces CH_2 y CH_3 a 1455 cm^{-1}, y al estiramiento del enlace CO a 1355 cm^{-1}. Es posible que haya una polimerización de TEGDME inducida por potencial, resultando en una capa delgada depositada sobre el electrodo, que se mantiene incluso después de lavarlo. Debido a la superposición de los picos del solvente con los de la sal, los espectros aquí mostrados no proveen evidencias suficientes de la presencia de esta última en la película formada.

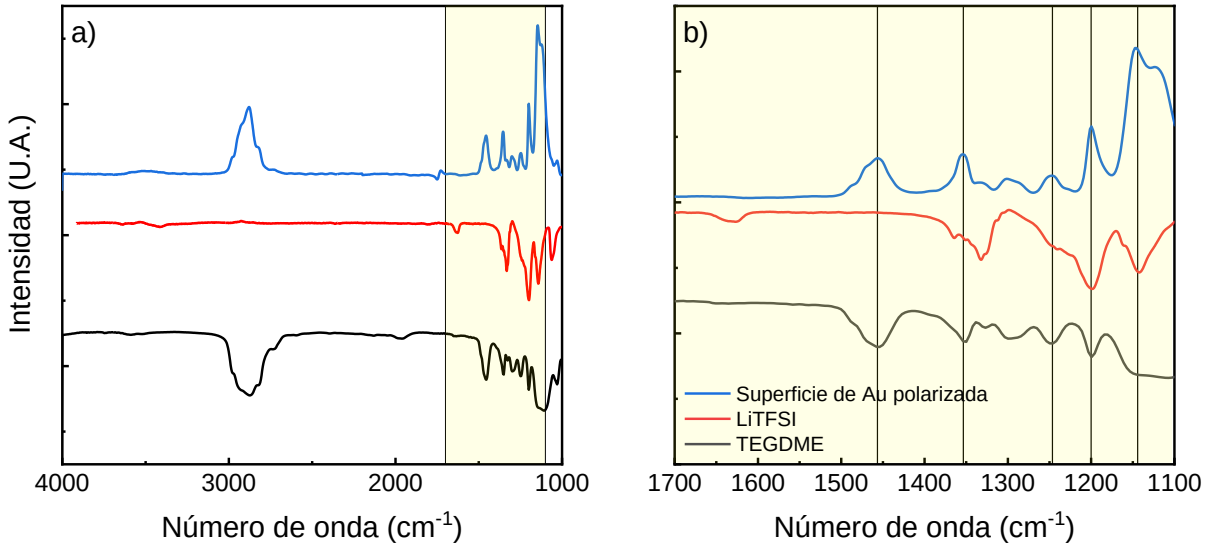


Figura 5.6: a) Espectro IR completo de la superficie de un electrodo de Au polarizado a 4,4 V durante 2 horas, comparado con el de la sal y el solvente puros utilizados en el electrolito (LiTFSI-TEGDME). b) Ampliación de la región resaltada en amarillo entre 1700 y 1100 cm^{-1}.

En conclusión, aun cuando la teoría con mayor aceptación es que la responsabilidad de la degradación de los solventes recae en especies reactivas de oxígeno, tales como especies reducidas u oxígeno singlete, en esta sección se ha mostrado que la TEGDME es intrínsecamente inestable. Su degradación ocurre entre los 3,6 y 3,9 V inclusive en ausencia de Li^+ y O_2. Este potencial de descomposición es extremadamente cercano al potencial en el cual ocurre la reacción deseada de la batería, la REO –entre 3,0 y 3,6 V– haciendo que la deconvolución de ambos procesos sea una tarea altamente compleja. Es por esto, que una batería de Li-O_2 que utilice un electrolito basado en TEGDME no será exitosa a menos que se haga uso de un mediador redox para bajar los sobrepotenciales de carga y así evitar la descomposición del solvente.

5.2.2 Estabilidad de DG y efecto del agua

En la Figura 5.7.a se puede observar la CV de un electrodo de Au pulido en una solución 0,1 M de LiTFSI en DG, tanto en atmósfera de O_2 como de Ar. En este caso, se comenzó en un potencial de 3 V (OCP) y se realizó un barrido anódico hasta alcanzar los 4,6 V. Luego, se invirtió la dirección de barrido de forma de llegar a 1,7 V, para luego invertirla nuevamente y regresar al potencial inicial. Este procedimiento se repitió dos veces consecutivas. En presencia de oxígeno, se pueden observar los picos típicos correspondiente a la RRO en el barrido catódico entre 2,0 y 2,4 V y a la REO en el barrido anódico entre 3,0 y 3,8 V. Además, un pico

de oxidación correspondiente a descomposición del solvente se puede observar a 4,25 V en presencia de oxígeno, mientras que en atmósfera de Ar no se puede observar ningún proceso electroquímico dentro de los límites de estabilidad de la DG. Esto es una clara evidencia de la mayor estabilidad de los electrolitos basados en DG en comparación con los basados en TEGDME, lo que concuerda con resultados previos basados en la comparación del desempeño electroquímico de baterías (utilizando dichos electrolitos) mediante un ciclado prolongado de las mismas.[14]

Se realizaron experimentos de SNIFTIRS utilizando el electrolito basado en DG saturado en O_2 siguiendo el mismo procedimiento descripto anteriormente. El potencial se varió entre 1,8 y 4,6 V basados en los límites de estabilidad del solvente observado en la Figura 5.7.a, con un incremento de 0,2 V en las regiones de potencial de interés: entre 3,0 y 1,8 V en el barrido catódico y entre 3,0 y 4,6 V en el anódico. Algunos de los espectros tomados se muestran a modo de ejemplo en la Figura 5.7.b, donde nuevamente se puede observar una dependencia con el potencial de la población aniónica en la cercanía del electrodo. A altos potenciales la presencia de picos negativos correspondientes al $TFSI^-$, en la región 1500 – 1100 cm^{-1}, indican que el anión se concentra cerca del electrodo mientras que a bajos potenciales dichos picos aparecen positivos debido a la dilución local del anión.

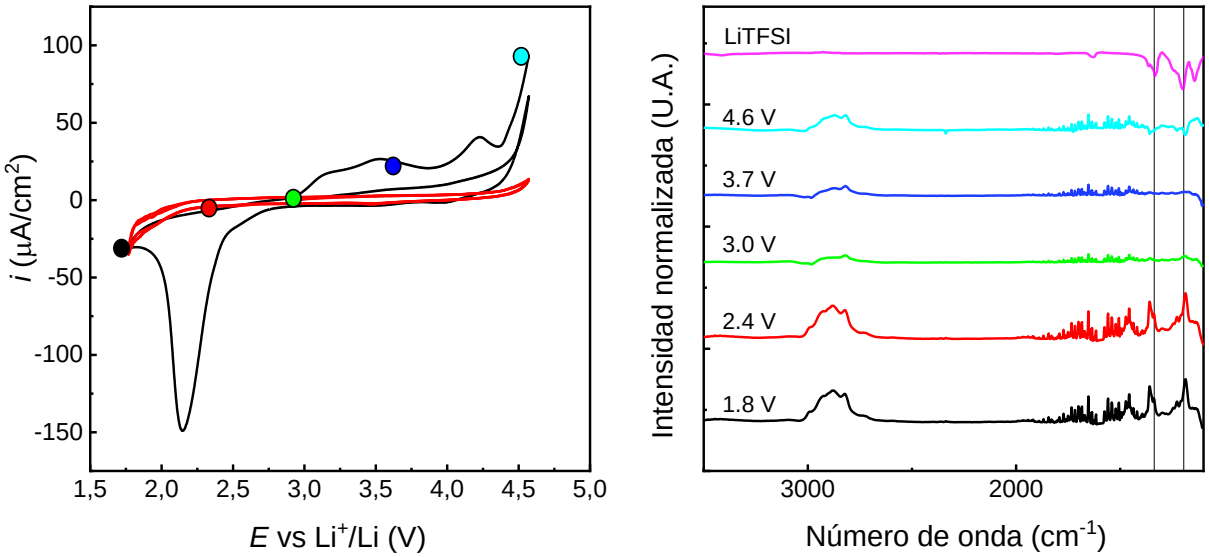


Figura 5.7: a) CV de una solución de LiTFSI- DG 0,1 M saturado en O_2 (curva negra) y Ar (curva roja) realizada a una velocidad de barrido de 100 mV/seg. b) espectros de SNIFTIRS del mismo electrolito saturado en O_2 durante el primer ciclo potenciostático.

En la Figura 5.8 se muestra una ampliación de la región 2375 – 2300 cm^{-1} donde se puede apreciar la aparición de un pico a 2337 cm^{-1} debido a la formación de CO_2 sobre la

superficie del electrodo a potenciales mayores a 4,0 V. Esto implica que, incluso en presencia de Li^+ y O_2, el umbral de potencial a partir del cual el electrolito comienza un proceso de descomposición es mayor para la DG (4,0 V) que para la TEGDME (3,6V). Más importante aún, los potenciales para los procesos de oxidación deseados (REO) y parásitos (descomposición) se encuentran más distanciados, haciendo que la DG permita una mayor libertad en los potenciales de trabajo de una batería. Por consiguiente, la eficiencia coulómbica y la ciclabilidad serán mejores lo que hace a este solvente más atractivo a la hora del diseño de una batería.

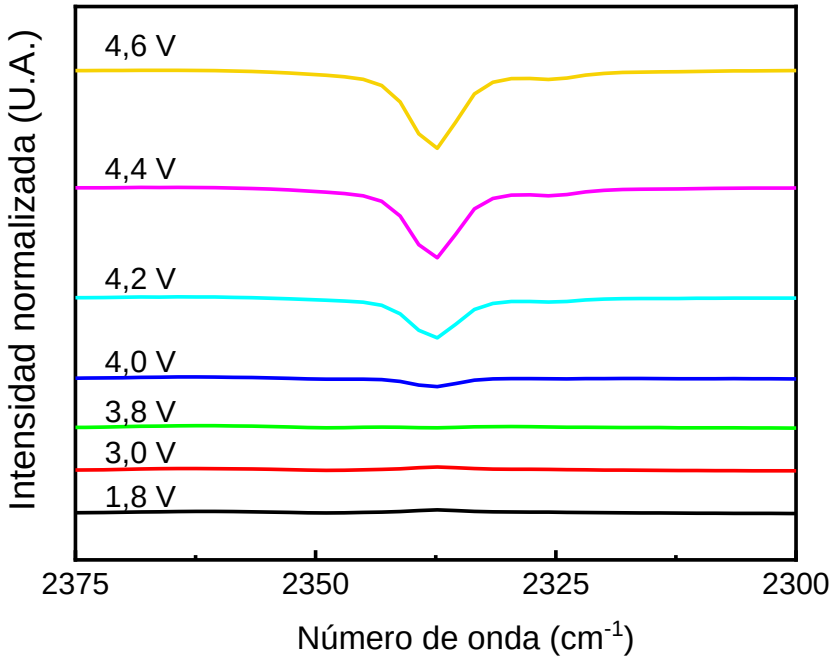


Figura 5.8: espectros de SNIFTIRS de una solución de LiTFSI en DG 0,1 M saturado en O_2. en la región entre 2375 – 2300 cm^{-1}, donde se puede apreciar la presencia de la señal de CO_2 adsorbido en la superficie del electrodo. Los espectros corresponden al segundo barrido anódico entre 1,8 y 4,6 V.

Dada la mayor estabilidad que demostró tener la DG en las condiciones similares a las de operación de una batería de Li-O_2, se eligió dicho electrolito para realizar un estudio sobre el efecto que genera la concentración de agua en la estabilidad del sistema. Para ello, se siguió la evolución del pico correspondiente a CO_2 en función del potencial para soluciones con diferentes cantidades de agua agregadas.

En la Figura 5.9 se muestra el área integrada para el pico de CO_2 adsorbido para una solución 0,1 M de LiTFSI en DG con diferentes concentraciones de agua (90 y 2500 ppm), junto con el potencial aplicado en cada paso de toma de espectro IR. Una mirada rápida a la Figura 5.9.a denota la similitud entre las respuestas al potencial aplicado de sendos electrolitos en términos de la cantidad de CO_2 producido. Se puede apreciar la formación de CO_2 a altos

potenciales y su difusión hacia el seno de solución (con una consecuente debilitación de la señal) cuando el potencial vuelve a valores bajos. Es interesante notar que se pueden ver señales de descomposición incluso durante el primer barrido anódico, donde todavía no ocurrió una RRO y por lo tanto la solución no contiene O_2^{2-} o Li_2O_2. Esta reacción de descomposición se suma a las reacciones generadas debido al ataque de ROS en el segundo barrido anódico generando entre 4 y 5 veces más cantidad de CO_2. Los datos mostrados en la Figura 5.9.b, donde se resalta el segundo barrido anódico, muestran que el área de CO_2 presenta un incremento a potenciales mayores a 4,0 y 3,6 V en el electrolito con 90 y 2500 ppm de agua respectivamente. Si bien el agregado de 2500 ppm de agua no afecta significativamente la cantidad de CO_2 generado a potenciales mayores a 4,2 V, se puede ver que la descomposición comienza a menores potenciales en presencia de mayor contenido de agua.

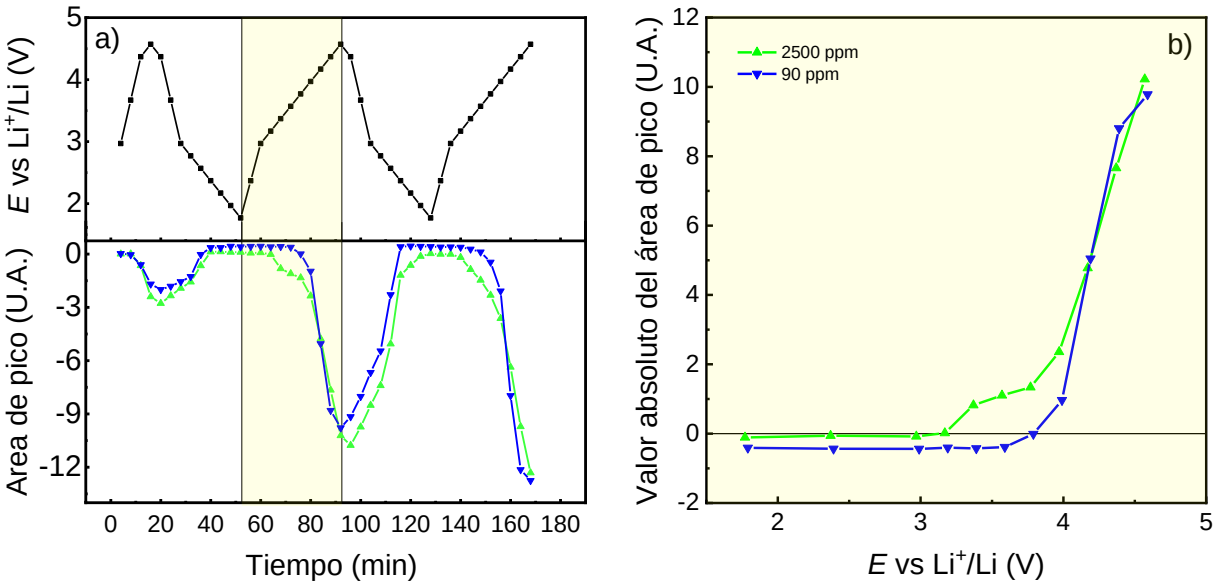


Figura 5.9: a) Area integrada del pico correspondiente a CO_2 adsorbido en función del tiempo comparado el potencial aplicado a una solución de LiTFSI en DG 0,1 M con diferentes concentraciones de agua. b) Valor absoluto de las áreas representadas en a) en función del potencial para el segundo barrido anódico (sección resaltada en amarillo en el primer panel).

Análogamente a lo observado en los electrolitos con TEGDME como solvente, en el caso de la DG el pico centrado en 4,25 V presente en la CV (Figura 5.7) se puede relacionar con la descomposición del solvente y formación de CO_2.

Para estudiar los productos remanentes en el electrodo luego de las reacciones parásitas, se polarizó un electrodo de Au evaporado en Si a 4,25 V en un electrolito de LiTFSI en DG 0,1 M por dos horas en presencia de oxígeno. El mismo se lavó con agua y etanol sucesivamente, y se secó bajo una corriente de N_2, para luego tomar el espectro PM-IRRAS mostrado en la Figura 5.10. En el espectro resultante se puede apreciar la presencia de picos provenientes de

la DG (o productos similares) a 2900 cm^{-1}. Por consiguiente, se puede concluir que los productos de descomposición del solvente mantienen los grupos CH_3 y CH_2 de la DG, los cuales crean una capa delgada sobre el electrodo, que lo pasiva, como veremos a continuación.

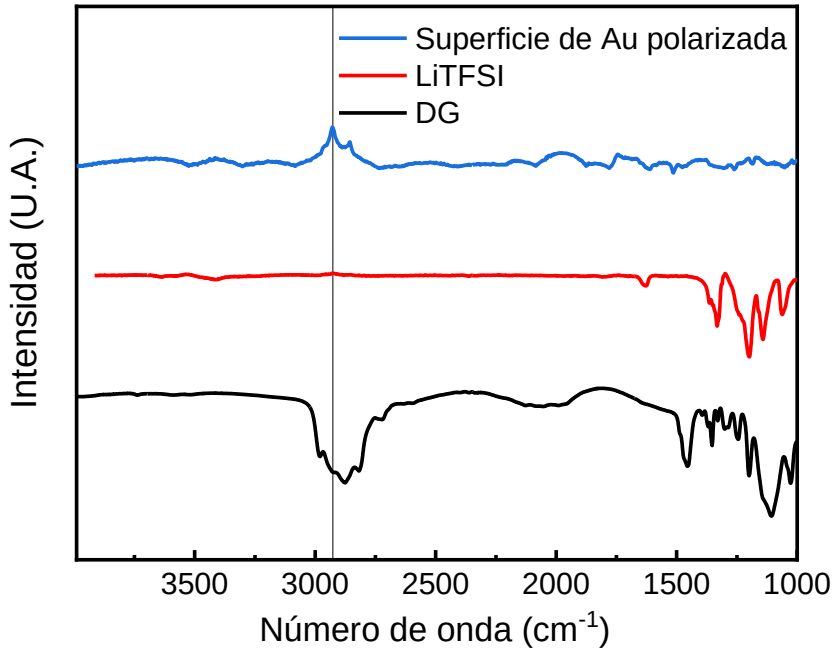


Figura 5.10: Espectro PM-IRRAS del remanente en la superficie de un electrodo de Au polarizado a 4,25 V por 2 hs en un electrolito de LiTFSI en DG 0,1 M, comparado con los de la sal y el solvente puros utilizados en el electrolito.

La evolución del proceso de degradación en función del tiempo se estudió de la siguiente manera: dentro de la celda de IR, se cicló al electrodo de trabajo entre 1,8 y 4,6 V tomando un espectro IR a cada paso de potencial. Luego, se mantuvo el potencial constante a 4,25 V durante 4,5 horas, período durante el cual se continuó tomando espectros a diferentes intervalos de tiempo. Además, en el caso del electrolito con un contenido de agua de aproximadamente 2500 ppm, luego del protocolo recientemente mencionado se mantuvo el potencial a 0 V por otras 4,5 hs tomando otro conjunto de espectros en función del tiempo. Para todos los espectros resultantes, se integró el área del pico correspondiente a CO_2 y los resultados se muestran en la Figura 5.11.

Al observar la Figura 5.11 se puede apreciar que el pico de CO_2 comienza a crecer a potenciales menores que 4,25 V (marcado con una línea discontinua) y continúa acrecentándose cuando el potencial se mantiene constante en ese valor. Eventualmente, en diferentes tiempos para los electrolitos con diferentes cantidades de agua, la señal comienza a debilitarse. Esto se puede explicar gracias a la formación de una película delgada pasivante sobre el electrodo, compuesta de productos de degradación de DG, evidenciada en la Figura 5.10. Cuando el

electrodo es pasivado, la velocidad de descomposición, y en consecuencia la velocidad de generación de CO_2, disminuye haciendo que la difusión de este hacia el seno de la solución se convierta en el proceso dominante. Esto se traduce en una disminución en la señal de CO_2 adsorbido. Por otro lado, en la Figura 5.11 también se puede notar que el agregado de 4500 ppm de agua al electrolito afecta su estabilidad, contrariamente a lo observado para concentraciones menores de agua. Este efecto es notado únicamente luego del primer barrido catódico, es decir, cuando existe presencia de especies reactivas de oxígeno en la solución. Esto es indicativo de que el agua forma parte del mecanismo de descomposición de la DG originado por ROS.

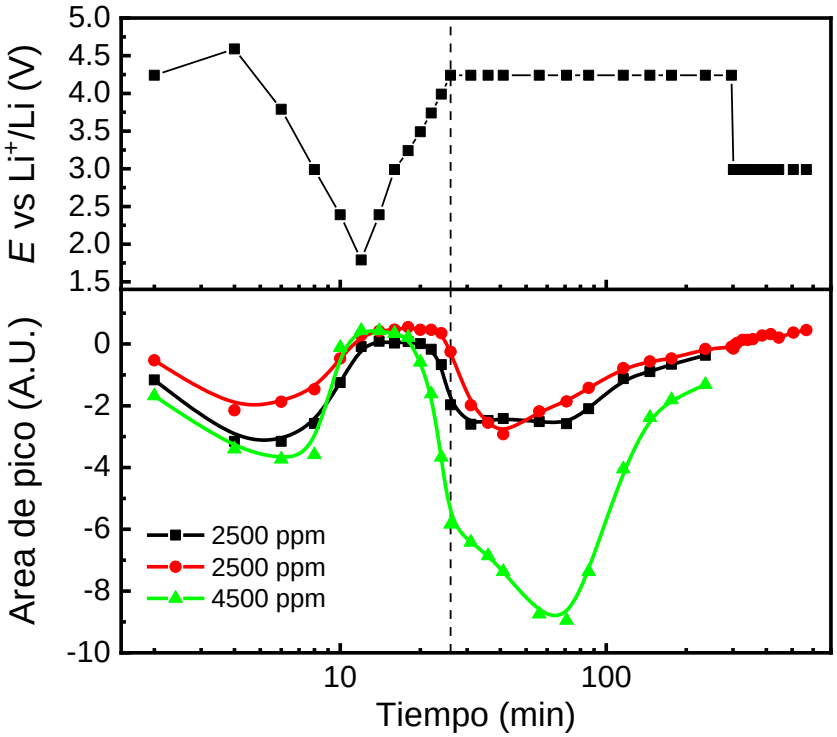


Figura 5.11: Area del pico de CO_2 adsorbido sobe el electrodo comparado con el potencial aplicado para una solución de LiTFSI en DG 0,1 M con 2500 (por duplicado) y 4500 ppm de agua.

A pesar de que se han propuesto algunos mecanismos de descomposición de polieteres en baterías de litio-oxígeno,[5,26] ninguno de ellos involucra moléculas de agua como reactivo. Por lo tanto, la incapacidad de los mismos para predecir la correlación entre la concentración de agua en el electrolito y su velocidad de descomposición deja en evidencia la falta de un entendimiento completo de estos sistemas químicos tan complejos. A la luz de trabajos recientes[19,20,38] surge una posible explicación para dicha correlación, dado que la presencia de agua promueve la formación de oxígeno singlete durante el barrido catódico y anódico (o análogamente en una configuración de batería durante la descarga y la carga). La dismutación del ion superóxido disuelto en la solución, intermediario en las reacciones de RRO y REO, lleva

a la formación de oxígeno singlete cuando la concentración de agua presente en el electrolito es suficiente para hexacoordinarlo.[19,20,39–41] Cuando se cumple dicha condición, la dismutación del O_2^- da como productos peróxido de hidrógeno y oxígeno singlete, el cual desencadena la degradación del solvente. Las especies resultantes son electroquímicamente inestables y se oxidan aún más durante el barrido anódico (o la carga en el caso de una batería), llevando a la evolución de CO_2. Más estudios que analicen la dependencia de la formación de oxígeno singlete con la concentración de agua son esenciales para esclarecer la compleja relación entre los procesos que ocurren en las baterías de Li-O_2. Por otro lado, el efecto que tiene la presencia de agua en la especiación de la sal, favoreciendo la disociación de los pares iónicos como fue discutido en el Capítulo 4, puede ser otra causa de desestabilización.

La elección de un electrolito estable adecuado es uno de los desafíos más importantes para la implementación de esta tecnología, y comprender las causas de su inestabilidad es clave para diseñar nuevas y mejores formulaciones.

5.3 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este capítulo se ha realizado un estudio exhaustivo sobre la estabilidad de dos solventes de la familia de las glimas utilizados en electrolitos para baterías de litio-O_2. En primer lugar, se estudió el efecto del potencial sobre la estabilidad de la TEGDME mediante el uso de espectroscopía IR *in situ* (SNIFTIRS), complementado con una caracterización electroquímica. Se mostró la inestabilidad electroquímica intrínseca que presenta la TEGDME, incluso en ausencia de oxígeno y de ion litio. El potencial umbral de estabilidad sobre electrodos de Au es de 3,6 V vs Li^+/Li en el caso de LiTFSI, y se puede desplazar hacia mayores potenciales (alrededor de 3,8 V) si se utiliza una sal con mayor asociación iónica tal como el LiTf. Además, se presentaron evidencias de formación de una película que conserva los grupos funcionales del solvente sobre la superficie del electrodo como respuesta a altos potenciales, lo que es indicio de un mecanismo de descomposición que involucra pasos de polimerización electroquímicamente activada. Debido a la cercanía entre el potencial de la REO y el potencial al cual ocurren las reacciones parásitas, es probable que el funcionamiento de una BLO utilizando TEGDME como solvente no sea exitoso sin el uso de algún mediador redox que contribuya a bajar los sobrepotenciales de recarga y por lo tanto mantenga al cátodo dentro de los potenciales de estabilidad de dicho solvente.

Por otro lado, se hizo un estudio similar utilizando electrolitos basados en DG, los cuales presentaron una mayor estabilidad frente a condiciones equivalentes. El potencial umbral de

degradación para una solución de LiTFSI 0,1 M en este solvente fue de 4,0 V en presencia de oxígeno. Análogamente a lo analizado en la TEGDME, se presentaron evidencias de la formación de una película pasivante a altos potenciales. Un estudio sobre el efecto de la concentración de agua contaminante develó la gran influencia que esta puede tener en la estabilidad del electrolito, afectando tanto la velocidad de descomposición como el potencial umbral a partir del cual ésta ocurre. Este efecto está probablemente relacionado con la mayor generación de oxígeno singlete tanto en la descarga como en la carga en soluciones con mayor contenido de agua y con su efecto en la especiación de la sal.

Nuevos estudios analizando la generación de oxígeno singlete y la degradación de estos electrolitos en presencia de especies desactivantes de esta especie (*quenchers*) son necesarios para comprender mejor los procesos que ocurren en el electrodo y generar estrategias para evitar las reacciones parásitas. Otra área atractiva por explorar es el efecto de la concentración de la sal, dada la propuesta de que los electrolitos super concentrados "solvent in salt" presentan una mayor estabilidad.[42]

5.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todas las soluciones se prepararon dentro de la caja de guantes utilizando los reactivos especificados en la sección **2.1**, y su contenido de agua se determinó utilizando un titulador Karl-Fischer coulométrico. Este fue menor a 100 ppm en todos los casos, excepto cuando se especifica una cantidad diferente.

Las CVs y los experimentos de polarización del electrodo (para la posterior visualización de la película remanenete) se realizaron en una celda de tres electrodos provista con un canal para el flujo de gases con un potenciostato Autolab PGSTAT302 N (Echochemie, Netherlands). En todos los casos, se utilizó un electrodo de Au (diámetro 2 mm) pulido con alúmina (0,05 μm) para el electrodo de trabajo, un alambre de Pt en forma de resorte para el contra electrodo y un electrodo de referencia de $LiMn_2O_4/Li_2Mn_2O_4$ preparado y calibrado en cada solución a estudiar frente a un alambre de Li como se especifica en la sección **2.2**. Las mediciones se realizaron en presencia de burbujeo constante para saturar al electrolito con el gas deseado en cada experimento, ya sea O_2 o Ar.

Para los experimentos de SNIFTIRS se utilizó una disposición experimental como el descripto en la sección **2.4.2**. Se utilizó una celda como la mostrada en la Figura 2.7, en la cual el disco de oro se configuró como electrodo de trabajo, una lámina de Pt como contraelectrodo y todos los potenciales se midieron contra el electrodo de referencia de $LiMn_2O_4/Li_2Mn_2O_4$

mencionado anteriormente. La solución a estudiar se extrajo de la caja de guantes en un frasco provisto de un tapón de silicona, y saturada con O_2 utilizando una jeringa en el caso que correspondiera, para ser posteriormente insertada rápidamente dentro de la celda espectroelectroquímica.

Para cada sistema estudiado, se tomó un espectro de referencia a voltaje de circuito abierto (OCP), y luego se varió el potencial de a pasos. Cada paso comprendió un tiempo de equilibrado de 120 segundos a un dado potencial, seguido de la adquisición de un espectro IR promedio de 50 barridos con resolución de 4 cm^{-1}. El espectro SNIFTIRS resultante es la relación entre el espectro de la muestra y el de referencia.

Los espectros de transmisión de los solventes puros fueron tomados utilizando una celda para líquidos con paso óptico delgado, provista de dos ventanas de CaF_2, mientras que los de las sales puras se midieron dispersas en una matriz de KBr en forma de pastilla. Para ellos se tomó el promedio de 200 barridos y la resolución de los espectros resultantes fue de 4 cm^{-1}.

Los espectros FTIR de las películas compuestas por moléculas orgánicas depositadas sobre electrodos de oro se midieron con la técnica de PM-IRRAS utilizando el equipamiento descripto en la sección **2.4.1**. La intensidad de la señal de IR fue maximizada ajustando el ángulo, altura y posición de la muestra de oro. El PEM se configuró para generar un retardo de fase de 90° a 2900 cm^{-1} para la medición de las señales de estiramiento de CH y a 1500 cm^{-1} para los modos asociados con el estiramiento de grupos CF_3 y SO_2. El ángulo de incidencia se ajustó a 80°, lo que resulta en el máximo MSEFS para la superficie de oro/aire. Se utilizó la técnica para demodulación y corrección de la señal desarrollada por Corn.[43]

5.5 REFERENCIAS

(1) McCloskey, B. D.; Burke, C. M.; Nichols, J. E.; Renfrew, S. E. Mechanistic Insights for the Development of Li–O_2 Battery Materials: Addressing Li_2O_2 Conductivity Limitations and Electrolyte and Cathode Instabilities. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12701–12715.

(2) McCloskey, B. D.; Bethune, D. S.; Shelby, R. M.; Girishkumar, G.; Luntz, A. C. Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1161–1166.

(3) Xu, W.; Xu, K.; Viswanathan, V. V; Towne, S. A.; Hardy, J. S.; Xiao, J.; Nie, Z.; Hu, D.; Wang, D.; Zhang, J.-G. Reaction Mechanisms for the Limited Reversibility of Li–O_2 Chemistry in Organic Carbonate Electrolytes. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9631–9639.

(4) Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Peng, Z.; Griffin, J. M.; Hardwick, L. J.; Bardé, F.; Novák, P.; Bruce, P. G. Reactions in the Rechargeable Lithium-O_2 Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8040–8047.

(5) Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Drewett, N. E.; Hardwick, L. J.; Bardé, F.; Bruce, P. G. The Lithium–Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 8609–8613.

(6) Chen, Y.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.; Bardé, F.; Bruce, P. G. Li–O_2 Battery with a Dimethylformamide Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7952–7957.

(7) Bardé, F.; Chen, Y.; Johnson, L.; Schaltin, S.; Fransaer, J.; Bruce, P. G. Sulfone-Based Electrolytes for Nonaqueous Li–O_2 Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18892–18898.

(8) Mozhzhukhina, N.; Méndez De Leo, L. P.; Calvo, E. J. Infrared Spectroscopy Studies on Stability of Dimethyl Sulfoxide for Application in a Li-Air Battery. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18375–18380.

(9) Kwabi, D. G.; Batcho, T. P.; Amanchukwu, C. V.; Ortiz-Vitoriano, N.; Hammond, P.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y. Chemical Instability of Dimethyl Sulfoxide in Lithium-Air Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2850–2856.

(10) Xu, D.; Wang, Z.; Xu, J.; Zhang, L.; Zhang, X. Novel DMSO-Based Electrolyte for High Performance Rechargeable Li–O_2 Batteries. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6948–6950.

(11) McCloskey, B. D.; Bethune, D. S.; Shelby, R. M.; Mori, T.; Scheffler, R.; Speidel, A.; Sherwood, M.; Luntz, A. C. Limitations in Rechargeability of Li-O_2 Batteries and Possible Origins. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3043–3047.

(12) Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A.; Abraham, K. M. Rechargeable Lithium/TEGDME-$LiPF_6$/O_2 Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A302−A308.

(13) Jung, H. G.; Hassoun, J.; Park, J. B.; Sun, Y. K.; Scrosati, B. An Improved High-Performance Lithium-Air Battery. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 579–585.

(14) Sharon, D.; Hirshberg, D.; Afri, M.; Frimer, A. A.; Aurbach, D. The Importance of Solvent Selection in Li-O_2 Cells. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3269–3272.

(15) Chamaani, A.; Safa, M.; Chawla, N.; Herndon, M.; El-Zahab, B. Stabilizing Effect of Ion Complex Formation in Lithium–Oxygen Battery Electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *815*, 143–150.

(16) Schwenke, K. U.; Meini, S.; Wu, X.; Gasteiger, H. A.; Piana, M. Stability of Superoxide Radicals in Glyme Solvents for Non-Aqueous Li-O_2 Battery Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11830–11839.

(17) Mccloskey, B. D.; Valery, A.; Luntz, A. C.; Gowda, S. R.; Wallraff, G. M.; Garcia, J. M.; Mori, T.; Krupp, L. E. Combining Accurate O_2 and Li_2O_2 Assays to Separate Discharge and Charge Stability Limitations in Nonaqueous Li-O_2 Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2989–2993.

(18) Carboni, M.; Marrani, A. G.; Spezia, R.; Brutti, S. Degradation of LiTfO/TEGME and LiTfO/DME Electrolytes in Li-O_2 Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A118–A125.

(19) Wandt, J.; Jakes, P.; Granwehr, J.; Gasteiger, H. A.; Eichel, R. A. Singlet Oxygen Formation during the Charging Process of an Aprotic Lithium-Oxygen Battery. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 6892–6895.

(20) Mahne, N.; Schafzahl, B.; Leypold, C.; Leypold, M.; Grumm, S.; Leitgeb, A.; Strohmeier, G. A.; Wilkening, M.; Fontaine, O.; Kramer, D.; Slugovc, C.; Borisov, S. M.; Freunberger, S. A. Singlet Oxygen Generation as a Major Cause for Parasitic Reactions during Cycling of Aprotic Lithium-Oxygen Batteries. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 1–9.

(21) Kwak, W.-J.; Rosy; Sharon, D.; Xia, C.; Kim, H.; Johnson, L. R.; Bruce, P. G.; Nazar, L. F.; Sun, Y.-K.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Freunberger, S. A.; Aurbach, D. Lithium–Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **2020**.

(22) Liu, T.; Leskes, M.; Yu, W.; Moore, A. J.; Zhou, L.; Bayley, P. M.; Kim, G.; Grey, C. P. Cycling Li-O2 Batteries via LiOH Formation and Decomposition. *Science.* **2015**, *350*, 530–533.

(23) Kwak, W.-J.; Hirshberg, D.; Sharon, D.; Shin, H.-J.; Afri, M.; Park, J.-B.; Garsuch, A.; Chesneau, F. F.; Frimer, A. A.; Aurbach, D.; Sun, Y.-K. Understanding the Behavior of Li–Oxygen Cells Containing LiI. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8855–8864.

(24) Burke, C. M.; Black, R.; Kochetkov, I. R.; Giordani, V.; Addison, D.; Nazar, L. F.; McCloskey, B. D. Implications of 4 e– Oxygen Reduction via Iodide Redox Mediation in Li–O_2 Batteries. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 747–756.

(25) Sharon, D.; Hirsberg, D.; Salama, M.; Afri, M.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Kwak, W.; Sun, Y. K.; Aurbach, D. Mechanistic Role of Li^+ Dissociation Level in Aprotic Li-O_2 Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5300–5307.

(26) Sharon, D.; Etacheri, V.; Garsuch, A.; Afri, M.; Frimer, A. A.; Aurbach, D. On the Challenge of Electrolyte Solutions for Li-Air Batteries: Monitoring Oxygen Reduction and Related Reactions in Polyether Solutions by Spectroscopy and EQCM. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 127–131.

(27) Wang, Y.; Lai, N. C.; Lu, Y. R.; Zhou, Y.; Dong, C. L.; Lu, Y. C. A Solvent-Controlled Oxidation Mechanism of Li_2O_2 in Lithium-Oxygen Batteries. *Joule* **2018**, *2*, 2364–2380.

(28) Meini, S.; Solchenbach, S.; Piana, M.; Gasteiger, H. A. The Role of Electrolyte Solvent Stability and Electrolyte Impurities in the Electrooxidation of Li_2O_2 in Li-O_2 Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1306–A1314.

(29) Mozhzhukhina, N.; Tesio, A. Y.; Mendez De Leo, L. P.; Calvo, E. J. *In Situ* Infrared Spectroscopy Study of PYR14TFSI Ionic Liquid Stability for Li–O_2 Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A518–A523.

(30) Rey, I.; Johansson, P.; Lindgren, J.; Lassègues, J. C.; Grondin, J.; Servant, L. Spectroscopic and Theoretical Study of $(CF_3SO_2)_2N$- (TFSI-) and $(CF_3SO_2)_2NH$ (HTFSI). *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249–3258.

(31) Pons, S.; Davidson, T. Vibrational Spectroscopy of the Electrode-Solution Interface. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *140*, 211–216.

(32) Davidson, T.; Pons, B. S.; Bewick, A.; Schmidt, P. Vibrational Spectroscopy of the Electrode-Electrolyte Interface. Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *125*, 237–241.

(33) Tsiouvaras, N.; Meini, S.; Buchberger, I.; Gasteiger, H. A. A Novel On-Line Mass Spectrometer Design for the Study of Multiple Charging Cycles of a Li-O_2 Battery . *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A471–A477.

(34) Balaish, M.; Kraytsberg, A.; Ein-Eli, Y. A Critical Review on Lithium-Air Battery Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2801–2822.

(35) Luntz, A. C.; McCloskey, B. D. Li–Air Batteries: Importance of Singlet Oxygen. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17056–17057.

(36) Horwitz, G.; Factorovich, M.; Rodriguez, J.; Laria, D.; Corti, H. R. Ionic Transport and Speciation of Lithium Salts in Glymes: Experimental and Theoretical Results for Electrolytes of Interest for Lithium-Air Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3*, 11205–11215.

(37) Amanchukwu, C. V.; Chang, H. H.; Hammond, P. T. Influence of Ammonium Salts on Discharge and Charge of Li-O_2 Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17671–17681.

(38) Mourad, E.; Petit, Y. K.; Spezia, R.; Samojlov, A.; Summa, F. F.; Prehal, C.; Leypold, C.; Mahne, N.; Slugovc, C.; Fontaine, O.; Brutti, S.; Freunberger, S. A. Singlet Oxygen from Cation Driven Superoxide Disproportionation and Consequences for Aprotic Metal-O_2 Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2559–2568.

(39) Khan, A. U. Activated Oxygen: Singlet Molecular Oxygen and Superoxide Anion. *Photochem. Photobiol.* **1978**, *28*, 615–626.

(40) Córdoba, D.; Rodríguez, H. B.; Calvo, E. J. Singlet Oxygen Formation during the Oxygen Reduction Reaction in DMSO LiTFSI on Lithium Air Battery Carbon Electrodes. *Chem. Sel.* **2019**, *4*, 12304–12307.

(41) Lozano, I.; Córdoba, D.; Rodríguez, H. B.; Landa-Medrano, I.; Ortiz-Vitoriano, N.; Rojo, T.; de Larramendi, I. R.; Calvo, E. J. Singlet Oxygen Formation in Na O2 Battery Cathodes Catalyzed by Ammonium Brönsted Acid. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *872*, 114265 (1–7).

(42) Kwon, H. M.; Thomas, M. L.; Tatara, R.; Oda, Y.; Kobayashi, Y.; Nakanishi, A.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M. Stability of Glyme Solvate Ionic Liquid as an Electrolyte for Rechargeable Li-O_2 Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 6014–6021.

(43) Frey, B. L.; Corn, R. M.; Weibel, S. C. Polarization-Modulation Approaches to Reflection-Absorption Spectroscopy. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Griffiths, P. R., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.

6. Transporte en electrolitos acuosos superconcentrados

6.1 INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, las familias de electrolitos usados en baterías se clasifican en acuosos y no acuosos, siendo el segundo tipo vastamente usado en la tecnología de baterías de Li-ion actuales y también propuestos para baterías de Li-S y Li-O_2. A pesar de que su principal ventaja es la amplia ventana de estabilidad electroquímica que presentan, estos manifiestan algunas desventajas medioambientales y de seguridad en comparación con su contraparte acuosa.[1,2]

En los últimos años, un nuevo tipo de electrolito con potencial aplicación en baterías de litio, basado en soluciones acuosas superconcentradas, ha sido sujeto de intenso estudio. La primera batería de litio-ion basada en soluciones superconcentradas de sales de litio, o "Water-in-Salt" (WiS) fue reportada por Suo *et al.*,[3] quien usó soluciones acuosas de LiTFSI en molalidades superiores a 20 mol.kg^{-1}. Este tipo de soluciones combina las ventajas de los electrolitos acuosos (no inflamables, no volátiles y relativamente sin toxicidad) con la capacidad de soportar ventanas de potencial de hasta 3 V. Recientemente, diferentes WiS han sido probados en diferentes baterías de litio y supercapacitores dando lugar a resultados prometedores.[3–8]

Las propiedades fisicoquímicas de los electrolitos WiS todavía no son comprendidas en su totalidad. Utilizando una amplia variedad de técnicas, tales como espectroscopía FT-IR y Raman, Dispersión de Neutrones de Bajo Ángulo (SANS, *Small-Angle Neutron Scattering*), y dinámica molecular, Borodin *et al.*[9] propusieron la formación de nano-heterogeneidades en soluciones acuosas de LiTFSI 21 mol.kg^{-1}, con forma de nanodominios dinámicos interpenetrados, formados por agua y $Li^+(H_2O)_4$ percolando una red de aniones $Li^+(TFSI^-)_x$ (con x > 1). Varios autores han apoyado esta hipótesis,[10,11] pero sigue sin haber un consenso con respecto al mecanismo de transporte iónico y el rol de las moléculas de agua. Por un lado, utilizando espectroscopía IR de femtosegundos y Dinámica Molecular (DM), Lim *et al.*[10] encontraron la presencia de canales de agua con propiedades de agua *bulk*, que constituyen caminos para el transporte del ion litio, agua interfacial de mojado o unida a iones, que actúa como lubricante, y una red de aniones $TFSI^-$ caotrópicos, que proveen el esqueleto necesario para la formación de los canales de agua. Por otro lado, simulaciones de DM realizadas por McEldrew *et al.*[12] para una solución LiTFSI-H_2O 21 mol.kg^{-1} no muestran la distribución bimodal de iones $Li^+(H_2O)_4$ y $Li^+(TFSI^-)_x$ descripta por Borodin *et al.*,[9] sino una distribución

en la que cada ion Li^+ está fuertemente ligado a un promedio de 2,5 moléculas de agua y 2,0 iones $TFSI^-$. Además, Han[13] encontró mediante DM que en soluciones de LiTFSI y LiTf 20 $mol.kg^{-1}$ la cadena de puentes de hidrógeno –típica de agua *bulk*– queda completamente interrumpida.

Los resultados controversiales acerca de la nanoestructura de los electrolitos WiS resultantes de las simulaciones de DM es una consecuencia directa de los diferentes campos de fuerza utilizados por los autores para modelar las interacciones iónicas. Por consiguiente, para apoyar un modelo dado es crucial contar con evidencias directas a partir de medidas de transporte experimentales.

Con este propósito en mente, una aproximación posible es estudiar si existe desacople entre la difusión o conductividad y la viscosidad de la solución, lo que implica la falta de validez de la relación de Stokes-Einstein (RSE) o la regla de Walden (RW) respectivamente. Dicho fenómeno ocurre cuando una solución acuosa iónica se aproxima a la temperatura de transición vítrea, T_g, (que para soluciones acuosas diluidas es cercana a 136 K) en cuyo caso la solución en cuestión se encuentra sobreenfriada. No obstante, para las soluciones superconcentradas de LiTf y LiTFSI, la T_g es mucho mayor (180-200 K),[14] por lo que el desacople se puede llegar a apreciar incluso a temperatura ambiente.

Varios modelos[15–19] han sido sugeridos para explicar el desacople movilidad–viscosidad, y la gran mayoría de ellos postulan la existencia de heterogeneidades espaciales dinámicas o dominios mesoscópicos con diferentes movilidades. La nanosegregación propuesta por Borodin *et al.*[9] en soluciones superconcentradas de LiTFSI se asemeja a esos dominios, lentos y rápidos, y podrían conducir a un alto número de transporte de Li^+ si ocurre un desacople selectivo para este ion en las regiones ricas en agua de alta movilidad.

Algunos estudios previos han propuesto que los electrolitos WiS presentan un cierto grado de desacople conductividad–viscosidad.[9,20,21] Tsurumura *et al.*[20] midieron la conductividad y la viscosidad de soluciones concentradas de LiTFSI y observaron desviaciones de la RW. Ellos asignaron estas desviaciones a cambios en el mecanismo de transporte de Li^+ con el aumento de la concentración, de un mecanismo vehicular a uno por saltos (*hopping*). Ding *et al.*[21] también propusieron la existencia de desacople en sistemas ternarios compuestos por LiTFSI, LiTf y H_2O, pero las evidencias son indirectas ya que no midieron las viscosidades de las soluciones sino sus T_g.

El objetivo de este capítulo es realizar un análisis exhaustivo de las propiedades de transporte de los electrolitos WiS, tomando como sistemas modelo los basados en LiTFSI, LiTf y la mezcla $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$ (donde *m* se refiere a la molalidad de la sal), con el propósito de evaluar su utilidad como electrolitos de baterías. Se hará especial énfasis en el desacople movilidad–viscosidad de las especies iónicas presentes, con el fin de poner a prueba su correlación con la nanoestructura de las soluciones superconcentradas y el mecanismo de transporte del ion Li^+. En este capítulo, la unidad de concentración será siempre la molalidad del ion litio o de la sal en la solución estudiada (a menos que se especifique otra cosa). Esta unidad es la predilecta para el estudio de WiS ya que, a diferencia de la molaridad, es independiente de la temperatura y no tiene un comportamiento asintótico al aumentar la concentración. Es decir, es más sensible a diferencias de concentración entre soluciones muy concentradas. Además, esta unidad está directamente relacionada con la proporción Li^+ : H_2O, parámetro que se suele asociar con la estabilidad electroquímica del solvente.

Las propiedades a analizar son el coeficiente de autodifusión iónica, D_i^s (i = + ó -), medidos mediante RMN, y la conductividad molar, Λ, que están relacionados a través de las siguientes ecuaciones:[22]

$$\Lambda = \Lambda_{NE}(1-\Delta') \tag{6.1}$$

$$\Lambda_{NE} = \frac{F^2}{RT}\left(\nu_+ z_+^2 D_+^s + \nu_- z_-^2 D_-^s\right) \tag{6.2}$$

donde Λ_{NE} es la conductividad molar calculada utilizando la ecuación de Nernst-Einstein (NE), ecuación (6.2) –equivalente a la (3.33). La ecuación (6.2) con Λ_{NE} igual al valor de Λ experimental es válida para soluciones con iones no interactuantes, es decir, a dilución infinita del electrolito.[23] De esta forma, las conductividades calculadas a partir de los coeficientes de autodifusión utilizando la ecuación de NE son siempre mayores a los medidos mediante técnicas de impedancia.[22,24,25]

El parámetro Δ' definido en la ecuación (6.1) da cuenta de las interacciones ion–ion, y es función de tres tipos de correlaciones: catión–catión, anión–anión, y catión–anión.[26,27] Para describir las diferentes contribuciones a este parámetro hay dos aproximaciones posibles: la primera expresa Δ' en términos de los coeficientes de resistencia de Laity, r_{ik}, que relacionan la velocidad relativa entre dos especies con la fuerza termodinámica generalizada (ver sección **3.3.2.2**).[22,28–30] Otra forma de describir las correlaciones iónicas es interpretar Δ' en función de los coeficientes de correlación de velocidades (VCC), directamente relacionados a los

coeficientes de difusión *distinct* (DDC, *distinct diffusion coefficients*), D_i^d, derivados de la teoría de respuesta lineal de Green-Kubo (ver sección **3.3.2.1**).[22,27,31,32] En este capítulo se analizan las contribuciones de los diferentes coeficientes de correlación sobre la desviación del comportamiento ideal que presenta la conductividad.

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1 Viscosidad y conductividad de los electrolitos WiS

La dependencia de la viscosidad de las soluciones WiS con la concentración a diferentes temperaturas entre 298,15 y 328,15 K (rango relevante para su uso en baterías) se encuentra representada en la Figura 6.1. Tal como es esperado, la viscosidad de las soluciones aumenta con la concentración de la sal para los electrolitos binarios y ternarios. Se puede observar un muy buen acuerdo con los datos de viscosidad reportados por Gilbert *et al.*[33] y por Li *et al.*,[34] graficados en la misma figura.

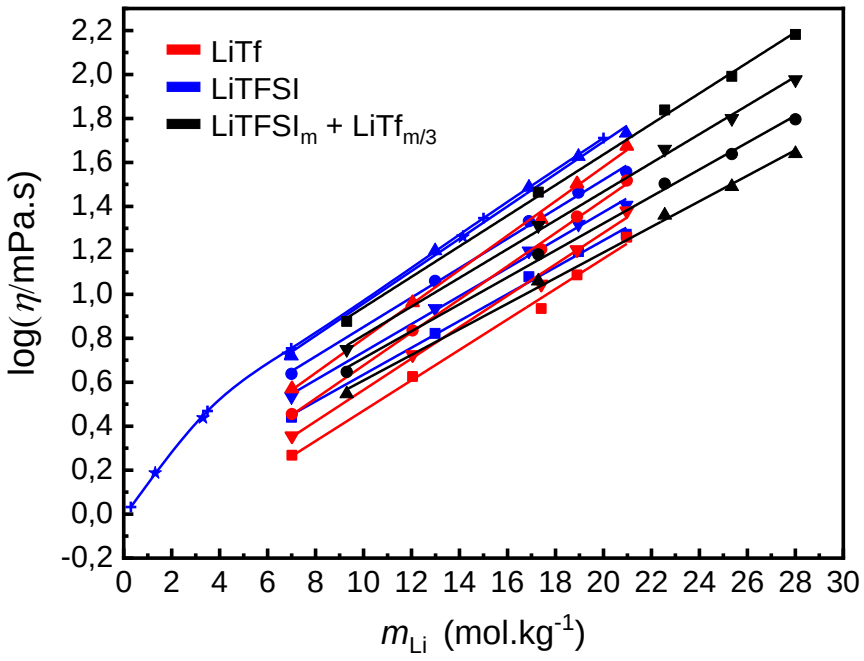


Figura 6.1: Viscosidad de soluciones acuosas de LiTf (rojo), LiTFSI (azul) y las mezclas LiTFSI$_m$+ LiTf$_{m/3}$ (negro) en función de la concentración de la sal a diferentes temperaturas: 298,15 K (■), 308,15 K (▼), 318,15 K (●), 328,15 K (▲). Para el LiTFSI, también se grafican los datos de la ref. 33 (estrellas azules) y la ref. 34 (cruces azules).

La ecuación de Jones-Dole (ecuación 3.27), típicamente utilizada para modelar la dependencia de la viscosidad con la concentración en regiones diluidas a moderadas, falla en el caso de estos electrolitos. En cambio, se puede apreciar una dependencia exponencial en la

Figura 6.1 para los sistemas compuestos por LiTf, LiTFSI y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ en el rango de concentraciones estudiadas.

Se midió la conductividad, κ, de soluciones acuosas de LiTf en el rango de concentraciones de 7 – 21 mol.kg^{-1} a temperaturas entre 298,15 y 328,15 K. Los resultados se muestran en la Figura 6.2, junto con los resultados reportados por Ding *et al.*,[14,21] para LiTFSI y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$. Las medidas previas de conductividad de sistemas de $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ cubren el intervalo de molalidades 0,1 – 21 mol.kg^{-1} para el LiTFSI y 0,3 – 7 mol.kg^{-1} para el LiTf en temperaturas desde 273,15 K hasta 357,15 K,[21] mientras que la conductividad para los sistemas binarios LiTFSI-H_2O ha sido medida entre 0,05 y 28,58 mol.kg^{-1}, y desde 258,15 a 363,15 K.[14]

La Figura 6.2 es un gráfico comparativo entre los tres sistemas, mostrando que las conductividades de las soluciones superconcentradas de LiTf, LiTFSI y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ decrecen a medida que aumenta la concentración para molalidades por encima de aproximadamente 4 mol.kg^{-1}. Esta reducción se debe, en parte, al aumento de la viscosidad de las soluciones, pero como se discutirá más adelante, también es debido al movimiento anticorrelacionado de los iones de igual carga.

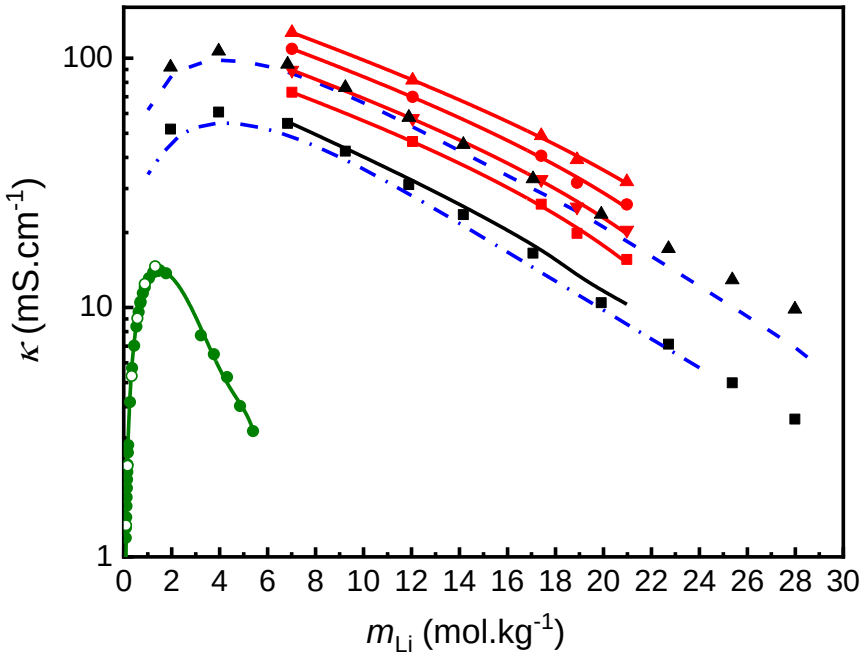


Figura 6.2: Conductividad de soluciones concentradas de LiTf (símbolos rojos) a 298,15 K (■), 308,15 K (▼), 318,15 K (●), 328,15 K (▲), LiTFSI a 298,15 K (linea de punto-raya azul) y 328,15 K (linea de puntos azul) (ref. 14), y $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$ a 298,15 K (■) y 328,15 K (▲) (ref. 21) en función de la concentración molal de sal, comparada con la conductividad de LiTFSI en 1,2-Dimetoxi etano (DME) de la ref. 35 (●) y la ref. 36 (○). La linea negra continua representa los valores predichos para las soluciones de $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ calculadas utilizando la ecuación (6.3).

La conductividad de la mezcla $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ se encuentra entre las de ambos sistemas binarios puros, y la curva se asemeja considerablemente a la de su componente mayoritario, LiTFSI. Interesantemente, dicha propiedad puede ser razonablemente predicha en el rango estudiado, dentro de un 15%, utilizando la siguiente aproximación de aditividad lineal:

$$\kappa_{mezcla}(m_{Li}) \approx \frac{1}{4}\kappa_{LiTf}(m_{Li}) + \frac{3}{4}\kappa_{LiTFSI}(m_{Li}) \qquad (6.3)$$

donde m_{Li} es la concentración total de litio (m_{Li} = m_{LiTf} + m_{LiTFSI}), y κ_{LiTf} y κ_{LiTFSI} son las conductividades de los sistemas binarios a la misma concentración m_{Li}. La ecuación (6.3) solo puede ser puesta a prueba hasta m_{Li} = 21 mol.kg^{-1} (ver Figura 6.2), dada la restricción impuesta por la solubilidad de las sales puras.

En la Figura 6.2 también se puede apreciar que las conductividades de los electrolitos WiS son comparables a aquellas de electrolitos no acuosos utilizados comúnmente en baterías de Li-O_2, como el LiTFSI en 1,2-dimetoxi etano (DME) –el sistema más conductor de la familia de las glimas estudiado en el Capítulo 4.[35–37] Si bien a concentraciones similares los electrolitos acuosos presentan conductividades ampliamente superiores a los no acuosos, es importante recordar que estos últimos se suelen usar a concentraciones cercanas a su máximo de conductividad, mientras que las concentraciones de interés de los primeros suelen ser mayores a 10 mol.kg^{-1}.

Cabe remarcar que la conductividad de la solución acuosa de LiTf 21 mol.kg^{-1} a 298,15 K (15,58 mS.cm^{-1}) es superior a la de muchos otros electrolitos no acuosos a la misma temperatura. Por ejemplo, soluciones de LiTFSI, $LiPF_6$ y $LiClO_4$ en concentración 1 M en una mezcla de etilencarbonato (EC)/etilmetilcarbonato (EMC) (3:7, v/v) tienen conductividades menores a 10 mS.cm^{-1} (7,57; 9,33 y 2,77 mS.cm^{-1} respectivamente),[38] mientras que LiTf 1 M en DME o en una mezcla de propilencarbonato (PC) / DME 1:1 exhibe conductividades de 2,7 y 6,2 mS.cm^{-1} respectivamente.[36,39] La alta conductividad de las soluciones superconcentradas de LiTf las hace especialmente atractivas para reducir los sobrepotenciales óhmicos en las baterías de litio.

Similarmente, los electrolitos WiS basados en LiTf exhiben las mayores conductividades en comparación con otros WiS, tales como LiTFSI, $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ y (pantafluoroeanosulfonil)(trifluoromatanosulfonil)imida de litio (LiPTFSI).[40]

6.2.2 Desacople conductividad–viscosidad de electrolitos WiS de litio

La forma usual de analizar la relación entre la viscosidad y la movilidad iónica es recurriendo a la RW,[41] ecuación (3.4), que considera al producto de la viscosidad por la conductividad molar de la solución como una constante dependiente únicamente de los radios de los iones, tal como ocurre para soluciones infinitamente diluidas en agua.

$$\Lambda\eta = \Lambda^0\eta_0 \tag{6.4}$$

Para poner a prueba la validez de la RW para los electrolitos WiS, la conductividad molar $\Lambda(m)$ se calculó utilizando la ecuación (6.20). Los resultados se muestran en la Figura 6.3.a, junto con los resultados reportados en literatura para el LiTFSI y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$.[14,21]

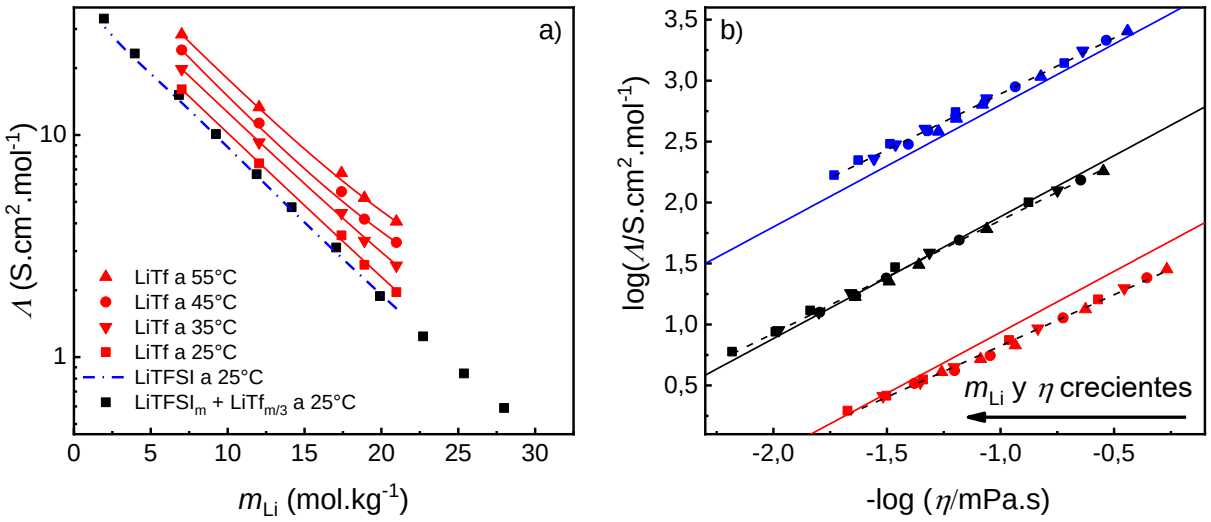


Figura 6.3: (a) Conductividad molar de LiTf superconcentrado (simbolos rojos) a 298,15 K (■); 308,15 K (▼); 318,15 K (●); 328,15 K (▲), LiTFSI (linea de punto-raya azul)[14] a 298,15 K, y $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$ (■)[21] a 298,15 K en función de la concentración molal; (b) Gráfico de Walden para LiTf (rojo), $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$ (negro), y LiTFSI (azul), con diferente símbolo para cada temperatura tal como en (a). Las conductividades molares de los sistemas $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$ y LiTFSI fueron desplazados 1 y 2 unidades hacia arriba, respectivamente, para mayor claridad. Las líneas discontinuas representan el ajuste lineal de los datos a todas las temperaturas, y las líneas continuas corresponden al producto de Walden en el límite de máxima movilidad para cada sistema.

Se puede notar que los tres electrolitos WiS presentan una dependencia similar con la concentración, prácticamente exponencial. Las soluciones de LiTf exhiben la mayor conductividad molar en todo el rango de concentraciones, la que aproximadamente se duplica al pasar de 298,15 K a 328,15 K debido al incremento de las movilidades iónicas y la disminución de la viscosidad de la solución al aumentar la temperatura.

El gráfico de Walden, log(Λ) vs. log(1/η), ha sido extensamente utilizado por Angell y colaboradores[42,43] como criterio para distinguir entre líquidos súper-ionicos y sub-ionicos. Dicha clasificación se basa en la comparación de la conductividad y la fluidez (1/η) de líquidos conductores libres de solvente (líquidos iónicos y sales fundidas) con soluciones acuosas "ideales" de KCl 1 M. También ha sido empleado por Yamada *et al.*[44] para clasificar la ionicidad de los electrolitos WiS, muchas veces incorrectamente atribuida únicamente a la proporción de iones libres presentes en la solución. Harris notó que la elección arbitraria de KCl 1 M como líquido conductor de referencia podría llevar a inconsistencias a la hora de analizar las desviaciones negativas de la ecuación de Nernst-Einstein, que relaciona las conductividades con los coeficientes de autodifusión.

En consecuencia, en los gráficos de Walden presentados en la Figura 6.3.b para LiTf, LiTFSI y las mezclas LiTFSI$_m$+ LiTf$_{m/3}$, la línea "ideal" fue tomada como la correspondiente al límite teórico de máxima movilidad (LMM), el que está relacionado con el producto de Walden de la sal utilizando las conductividades de los iones a dilución infinita. Por consiguiente, el punto de referencia en el gráfico de Walden corresponde al determinado por la conductividad molar de la sal a dilución infinita, Λ^0, y la viscosidad del agua pura a 298,15 K. La conductividad molar de las sales a dilución infinita está determinada por

$$\Lambda^0_{LiX} = \lambda^0_{Li^+} + \lambda^0_{X^-} \tag{6.5.a}$$

$$\Lambda^0_{LiTFSI(m)+LiTf(m/3)} = \lambda^0_{Li^+} + \frac{3}{4}\lambda^0_{TFSI^-} + \frac{1}{4}\lambda^0_{Tf^-} \tag{6.5.b}$$

con $X^- = Tf^-$ o $TFSI^-$. Las conductividades molares de cada ion en agua, λ_i^0, han sido reportadas previamente[45–47] y se resumen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Conductividad molar a dilución infinita para cada especie en solución acuosa.

Ion	λ^0 (S.cm^{2}mol^{-1})	Ref.
Li^+	38,69	47
$TFSI^-$	32,21	46
Tf^-	44,5	45

La RW no es válida para ninguna de las soluciones superconcentradas, como fue mostrado en el trabajo pionero de Green[48] en soluciones acuosas de LiCl-sacarosa hace más de un siglo atrás. Sin embargo, la relación lineal encontrada para todas las temperaturas en los gráficos de Walden (Figura 6.3.b) sugiere que es posible aplicar la versión fraccionaria de la RW, como fue propuesto en trabajos sistemáticos más recientes,[49,50] tal como,

$$\Lambda\eta^{\alpha} = cte \tag{6.6}$$

donde α es un parámetro de desacople y se reporta en la Tabla 6.2 para los sistemas basados en LiTf, LiTFSI y la mezcla $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$, junto con el valor calculado a partir de los datos de viscosidad y conductividad reportados por Tsurumura *et al*.[20] para soluciones de LiTFSI en el rango de concentraciones entre 1,1 y 22 mol.kg^{-1}.

Tabla 6.2: Parámetro de desacople de la conductividad eléctrica de los electrolitos WiS.

Electrolito WiS	α
LiTf	0,84 ± 0.01
LiTFSI	0,92 ± 0.02 0,897 (ref. 20)
$LiTFSI_m$-$LiTf_{m/3}$	0,93 ± 0.01

Una ausencia de desacople entre la conductividad y la viscosidad implica que α = 1; y cuanto más bajo es dicho parámetro, mayor es el desacople. El mayor α observado para el LiTFSI en comparación con el LiTf está de acuerdo con el comportamiento observado para otros electrolitos acuosos,[49] en donde este factor se acerca a uno al aumentar el tamaño de los iones constituyentes (en este caso el tamaño de los aniones). El hecho de que los gráficos de Walden (Figura 6.3.b) para las diferentes temperaturas colapsen en una línea común es un comportamiento esperado, ya que nuestro estudio cubre un rango estrecho de temperaturas (298,15 – 328,15 K), bastante por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las soluciones de litio (menor a 200 K incluso para las soluciones más concentradas[14]). Es bien sabido que el desacople movilidad–viscosidad aumenta dramáticamente cuando la temperatura se acerca a T_g,[19] y este efecto es observable cuando la temperatura es inferior a 1,2 T_g, es decir, muy por debajo de las temperaturas exploradas en este trabajo.

Es destacable que todos los electrolitos superan el LMM cuando se acercan a la región superconcentrada, lo que significa que tienen una conductividad superior a la esperada para una solución infinitamente diluida (conductividades iónicas máximas) con viscosidad equivalente.

A pesar de que el parámetro de desacople es menor para los sistemas de LiTFSI y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$, la desviación respecto a la LMM es mayor que para LiTf a altas concentraciones (alta viscosidad), como se muestra en la Figura 6.3.b. La relación entre el Λ experimental y el predicho usando la RW (en el LMM) para las soluciones con m = 21 mol.kg^{-1} a 298,15 K indica que la conductividad molar de LiTf es 25% más alta que el

valor predicho, mientras que las de $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ y LiTFSI son 41% y 44% mayores, respectivamente. El efecto mencionado anteriormente se puede visualizar en la Figura 6.3.b como la brecha presente entre la línea correspondiente al LMM y el primer punto experimental (solución más concentrada para cada electrolito). Este efecto se puede atribuir al hecho de que el desacople conductividad–viscosidad para LiTf aparece en una concentración más alta (pero más baja que las concentraciones mínimas de WiS estudiadas en este trabajo) en comparación con los otros sistemas.

Es plausible especular que el desacople viscosidad–conductividad se deba a la formación de nano-heterogeneidades en el seno de la solución, lo que permite que los iones litio se muevan por caminos con menor viscosidad local que la macroscópica, como se discutirá en la siguiente sección, donde se analizan las contribuciones de cada ion al desacople.

6.2.3 Desacople difusión–viscosidad en electrolitos WiS

Los datos de conductividad no proporcionan información sobre la movilidad individual de los iones, sino sobre la del electrolito en conjunto. Por lo tanto, se realizaron medidas de difusión en el mismo intervalo de molalidades para obtener la contribución de cada ion al desacople de movilidad–viscosidad. La Figura 6.4 muestra los coeficientes de autodifusión de Li^+, Tf^-, $TFSI^-$ y H_2O en función de la concentración de sal a 298,15 K para las soluciones LiTf y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$. Se observa que el coeficiente de autodifusión disminuye con la concentración de sal, debido principalmente al aumento de la viscosidad de la solución, siendo la difusividad del agua superior a la de los iones.

En la Figura 6.5 se resume el número de transporte aparente (ver definición en la sección **4.1**) de Li^+, calculado utilizando las ecuaciones (6.7.a) y (6.7.b) para LiTf y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$, respectivamente junto con los resultados informados por Li *et al.*[34] para LiTFSI.

$$t_+^{ap} = \frac{D^s_{Li^+}}{D^s_{Li^+} + D^s_{X^-}} \tag{6.7.a}$$

$$t_+^{ap} = \frac{D^s_{Li^+}}{D^s_{Li^+} + \frac{1}{4} D^s_{Tf^-} + \frac{3}{4} D^s_{TFSI^-}} \tag{6.7.b}$$

Aquí, X^- corresponde a Tf^- o $TFSI^-$ dependiendo del sistema binario estudiado.

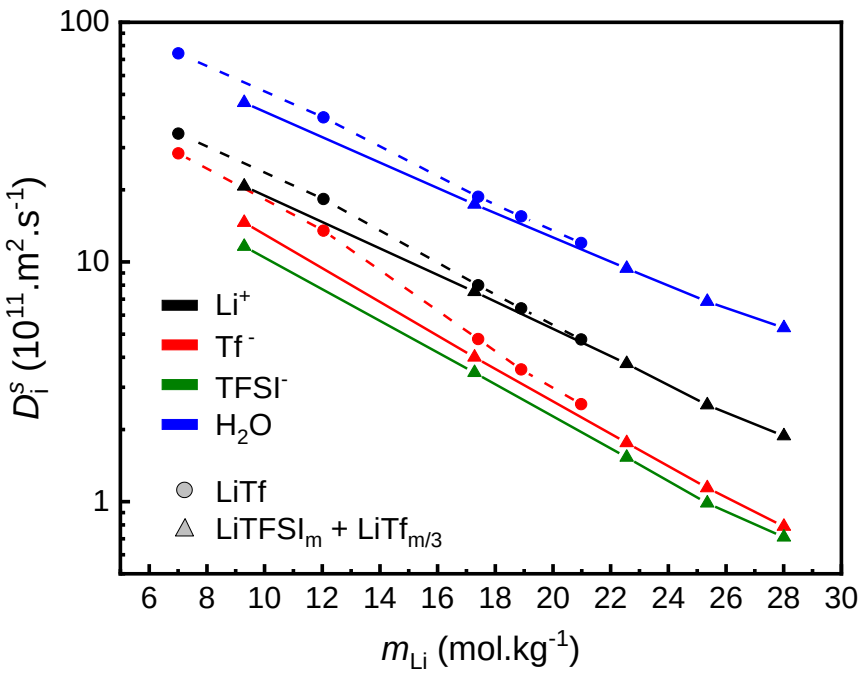


Figura 6.4: Coeficientes de autodifusión determinados por RMN en función de la concentración de sal a 298,15 K para soluciones de LiTf: Li^+ (●), H_2O (●), Tf^- (●), y $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$: Li^+ (▲), H_2O (▲), Tf^- (▲), $TFSI^-$ (▲).

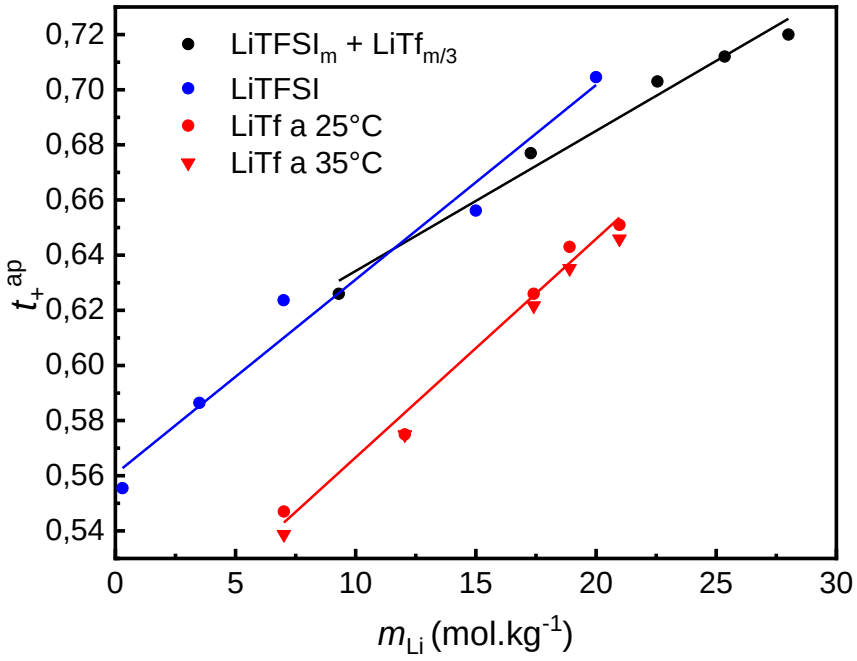


Figura 6.5: Número de transporte aparente del Li^+ en soluciones acuosas de LiTFSI[34] (●), LiTf (●), y $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$ (●).

En la Figura 6.5 se puede observar que los iones Li^+ son mejores transportadores de carga que los aniones correspondientes (t_+^{ap} > 0,5), y t_+^{ap} aumenta con la concentración de sal

para todos los sistemas, siendo bastante independiente de la temperatura para el caso de LiTf. También es notable que las soluciones cuya conductividad presenta una mayor desviación respecto al LMM son las que mayor t_+^{ap} exhiben, indicando que la naturaleza del anión tiene un impacto decisivo en la movilidad del litio, y los mecanismos de transporte del anión y catión son inherentemente diferentes.

El desacople difusión–viscosidad se puede analizar recurriendo a la RSE, ecuación (3.33), equivalente a la RW para el desacople conductividad–viscosidad. De forma similar a esta última, la RSE es estrictamente válida a dilución infinita, pero puede ser utilizada para evaluar el desacople difusión–viscosidad a concentraciones mayores en su forma fraccionaria:

$$\frac{D_i^s \eta^\beta}{T} = cte \tag{6.8}$$

En la ecuación (6.8), β es el factor de desacople para la difusión, es decir, la contraparte del factor de desacople α para la conductividad. Para cada especie, el coeficiente de difusión a dilución infinita, D^0, se calculó mediante la ecuación de NE,

$$D_i^0 = \frac{kT\lambda_i^0}{z^2 eF} \tag{6.9}$$

equivalente a la ecuación (3.34), que relaciona conductividades a dilución infinita con coeficientes de difusión. De esta forma, utilizando los λ_i^0 mencionados en la sección anterior (Tabla 6.1), se puede calcular el producto de Stokes, $D^0\eta^0/T$ en el LMM y compararlo con los valores que toma en las soluciones superconcentradas. Los gráficos de Stokes-Einstein, log(D/T) *vs.* log(η^{-1}) para las tres especies en las soluciones acuosas de LiTf y LiTFSI$_m$+ LiTf$_{m/3}$ se muestran en la Figura 6.6. Los parámetros de desacople obtenidos a partir de los ajustes lineales se resumen en la Tabla 6.3, junto con los resultados para el LiTFSI calculados utilizando los datos de viscosidad y difusión reportados por Li et al.[34]

Tabla 6.3: Factor de desacople para la difusión, β, para cada especie en los electrolitos WiS.

Species	LiTf	LiTFSI (ref. 39)	LiTf$_{m/3}$-LiTFSI$_m$
Li^+	0,77 ± 0,04	0,74 ± 0,02	0,77 ± 0,01
Tf^-	0,99 ± 0,02	–	0,97 ± 0,01
$TFSI^-$	–	0,90 ± 0,03	0,97 ± 0,03
H_2O	0,75 ± 0,02	0,75 ± 0,02	0,73 ± 0,01

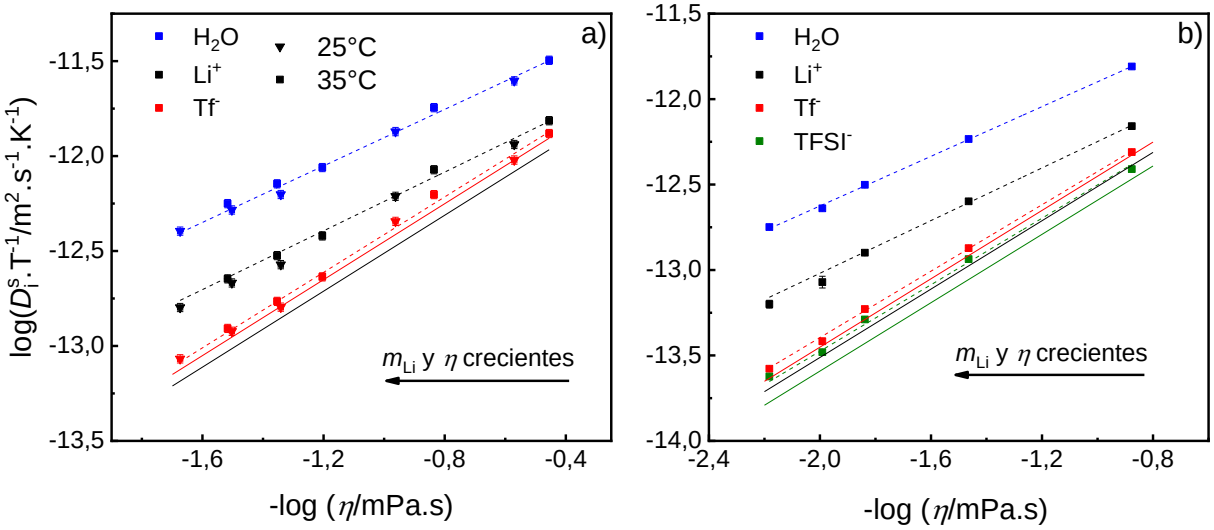


Figura 6.6: Gráficos de Stokes-Einstein para H_2O (azul), Li^+(negro), Tf^- (rojo) y $TFSI^-$ (verde) en soluciones superconcentradas de LiTf (a) y $LiTFSI_m$+$LiTf_{m/3}$ (b). Los cuadrados corresponden a valores medidos a 298,15 K y los triángulos a 308,15 K; las líneas discontinuas representan los ajustes lineales, y las continuas los valores esperados a dilución infinita corregidos por la viscosidad (LMM).

Resulta evidente a partir de la Figura 6.6 y la Tabla 6.3 que el ion Li^+ presenta una desviación significativa de la RSE en las tres soluciones superconcentradas, mientras que los aniones correspondientes no exhiben desacople. Por lo tanto, se concluye que el factor de desacople α medido para la conductividad de la sal se debe principalmente a un incremento en la movilidad eléctrica de los iones Li^+ respecto de la esperable por la RW. De hecho, los valores de α se encuentran entre el parámetro de desacople β del anión y el catión para cada solución. Por otro lado, además de las contribuciones de cada especie iónica al desacople de la sal, el análisis de los coeficientes de autodifusión permite evidenciar el desacople movilidad–viscosidad que presenta el agua.

Como fue mencionado en la sección **6.1**, estudios previos[9,21] han sugerido la formación de dominios nanoscópicos en electrolitos WiS compuestos por una red de Li^+ $(TFSI^-)_x$, percolada por canales compuestos por H_2O y Li^+ de alta movilidad. El desacople de la movilidad del Li^+ y el agua de la viscosidad, junto con el movimiento diferenciado entre aniones y cationes apoyan fuertemente esa visión de los electrolitos WiS. En sistemas que presentan nano-heterogeneidades, el tiempo medio de relajación, τ_G, directamente relacionado con la viscosidad, queda definido por los dominios de baja movilidad, mientras que la difusión traslacional de las especies se rige por los dominios de movilidad rápida.[16] La validez de la RSE para los aniones es una consecuencia de que la viscosidad macroscópica de la solución está determinada por los dominios "lentos" ricos en aniones, con tiempos de relajación altos. Por otro lado, el similar desacople observado para el agua y el Li^+ (ver Tabla 6.3) es totalmente

compatible con que ambas especies se muevan a través de dominios de viscosidad “local” reducida. En conclusión, la formación de dominios en forma de canales ricos en agua es responsable del incremento en el transporte de cationes.

Es importante señalar que los valores absolutos de la difusividad del agua son mucho más altos que los de los iones Li^+. Dado que estudios previos[9,12,13] muestran que en WiS la mayoría de las moléculas de agua están unidas a iones Li^+, su rápida movilidad en comparación con el catión sugiere que la interacción agua–Li^+ es de corta duración. En este escenario, no hay moléculas de agua libres, pero la tasa de intercambio entre diferentes complejos es lo suficientemente rápida como para permitir que ambas especies se muevan a diferentes velocidades.[9]

6.2.4 Correlación de las movilidades iónicas en WiS

En esta sección se analizan los movimientos correlacionados de iones, que son particularmente relevantes en WiS porque el número de moléculas de agua "libres" que no están fuertemente unidas a iones, es pequeño o nulo.[51] Es esperable que las fuertes interacciones entre iones que ocurren en el régimen superconcentrado conduzcan a fuertes correlaciones en su movimiento que, a su vez, afecten el número de transporte de iones Li^+.

¿Cuántas moléculas de agua “libres” se esperan en los electrolitos WiS estudiados en este capítulo? Para responder a esta pregunta, se debe asignar un número de coordinación (o hidratación) a los iones Li^+, que se unen a las moléculas de agua más fuertemente (es decir, durante un período más largo) que los aniones correspondientes. Neilson y colaboradores[52,53] han estudiado la hidratación de soluciones concentradas acuosas de Li^+ por dispersión de neutrones. Un análisis refinado reciente[53] de los datos de difracción indica que el número de coordinación en la primera esfera de hidratación está entre 4 y 5 moléculas de agua, dependiendo de la concentración; número significativamente menor que la coordinación 6,5 reportada para una solución de concentración moderada en el estudio previo.[52] Una segunda esfera de hidratación, más lábil, podría permitir un mayor número de moléculas de agua débilmente unidas en el régimen diluido, lo que probablemente tendría poca influencia en la movilidad de los iones.

Por lo tanto, teniendo esto en cuenta, para esta sección se ha adoptado un máximo de seis moléculas de agua coordinadas al ion litio, como límite razonable para considerar que el electrolito no tiene agua “libre”. Este límite es el mismo para todos los sistemas estudiados y

corresponde aproximadamente a m_{Li} = 9,3 mol.kg^{-1}, es decir que por encima de esa concentración las soluciones no tienen solvente libre y pueden ser tratadas como una "sal fundida hidratada", donde toda el agua en solución es parte de una especie solvatada $Li(H_2O)_x^+$ (con x ≤ 6). Por debajo de ese límite de concentración, la solución se comportaría como un electrolito clásico con una cantidad creciente de agua "libre" a medida que se diluye.

6.2.4.1 *Coeficientes de correlación de velocidades*

El enfoque de sal fundida hidratada de los electrolitos WiS, aparentemente arbitrario, es esencial para aplicar el formalismo de los coeficientes de correlación de velocidad (VCC) a estos sistemas, que puede relacionarse con los tres coeficientes de transporte experimentales medidos (Λ, D_+^s y D_-^s) únicamente para el caso en el que no hay presencia de solvente y la conservación del momento iónico es estrictamente aplicable.[27,32,50] Esto significa que, dado que el centro de masa de la solución mantiene su posición, la suma de momentos de aniones y cationes debe ser nulo. Bajo estas condiciones, la movilidad de los iones positivos y negativos está necesariamente anticorrelacionada (ver Figura 6.7), a diferencia de lo que pasa en una solución diluida donde la conservación de momento debe cumplirse por los iones y el solvente en conjunto, es decir, los iones pueden intercambiar momento con el solvente. Así, al adoptar el enfoque de sal fundida hidratada, entran en consideración únicamente dos especies, $Li(H_2O)_x^+$ y X^-, dando lugar a tres coeficientes de correlación: anión–anión, catión–catión y anión–catión, relacionados entre sí a través de la conservación de momento y de la desviación de la ecuación de NE, ecuación (6.1),[27] en función de los tres coeficientes de transporte accesibles experimentalmente, Λ, D_+^s y D_-^s.

Schönert[32] obtuvo las expresiones que relacionan los VCC, $f_\pm$, f_{++} y f_{--}, en términos de los datos disponibles experimentalmente: conductividad y coeficientes de autodifusión para electrolitos sin solvente, como líquidos iónicos o sales fundidas,

$$f_{++} = \frac{N_A V}{3}\int_0^\infty \left\langle v_{+\alpha}(0) v_{+\beta}(t)\right\rangle dt = \frac{RT\Lambda}{c}\left(\frac{m_-}{z_- F m_s}\right)^2 - \frac{D_+^s}{\nu_+ c} \qquad (6.10.a)$$

$$f_{--} = \frac{N_A V}{3}\int_0^\infty \left\langle v_{-\alpha}(0) v_{-\beta}(t)\right\rangle dt = \frac{RT\Lambda}{c}\left(\frac{m_+}{z_+ F m_s}\right)^2 - \frac{D_-^s}{\nu_- c} \qquad (6.10.b)$$

$$f_{\pm} = \frac{N_A V}{3}\int_0^\infty \left\langle v_{+\alpha}(0) v_{-\beta}(t)\right\rangle dt = \frac{RT\Lambda}{c}\frac{m_+ m_-}{z_+ z_- (F m_s)^2} \qquad (6.10.c)$$

donde N_A es el número de Avogadro, V el volumen del sistema, $v_{i\alpha}(t)$ y $v_{i\beta}(t)$ son las velocidades de diferentes iones de carga z_i (i = +, –) a tiempo t y el símbolo $\langle \ldots \rangle$ representa el promedio sobre la población; m_+, m_- y m_s son las masas molares del catión, anión y sal respectivamente, y c es la concentración molar. Margulis y colaboradores[27] obtuvieron un conjunto de ecuaciones equivalentes a partir de la teoría de respuesta lineal de Green-Kubo y la condición de conservación de momento iónico. Las ecuaciones (6.10.a-c) se pueden aplicar a los sistemas WiS en el régimen de "sal fundida hidratada" siempre que la masa del catión incluya la masa de las x moléculas de agua unidas al mismo. En el caso de las mezclas $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$, la masa del anión y el coeficiente de autodifusión se establecieron como un promedio ponderado molar de los valores correspondientes a cada anión.

Los VCC están relacionados con los coeficientes de difusión *distinct*, DDC (*Distinct Diffusion Coefficients*), que representan la correlación del movimiento (Figura 6.7) entre los iones, como

$$D_{ij}^{d} = c(\nu_{+} + \nu_{-})\, f_{ij} \tag{6.11}$$

por simplicidad, a los coeficientes de correlación de difusión entre iones del mismo tipo se los llamará $D_i^d = D_{ii}^d$, es decir, $D_+^d = D_{++}^d$ y $D_-^d = D_{--}^d$.

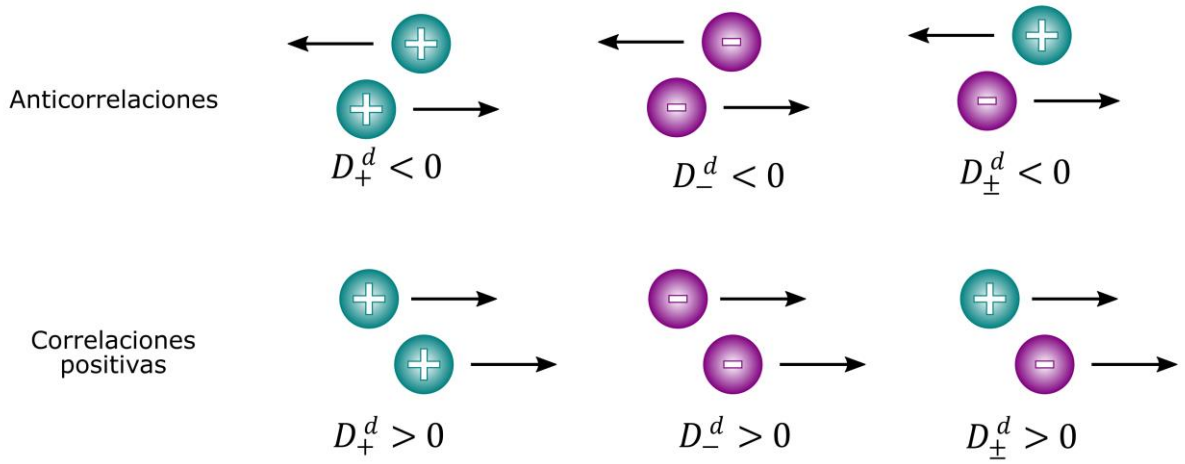


Figura 6.7: Representación esquemática del significado físico los DDC en una solución de un electrolito binario.

En términos de los DDC, para una sal fundida hidratada 1:1 ($\nu_+ = \nu_- = 1$; $z_+ = |z_-| = 1$), Δ' viene dado por,[22]

$$\Delta' = \frac{D_{\pm}^{d} - \frac{1}{2}\left(D_{+}^{d} + D_{-}^{d}\right)}{D_{+}^{s} + D_{-}^{s}} \tag{6.12}$$

lo que significa que el signo de Δ' depende de la diferencia entre $D_{\pm}^{d}$ y la media de los dos DDC de iones de misma carga (D_{+}^{s} y D_{-}^{s} son siempre positivos). De la definición de VCC se desprende claramente que $D_{\pm}^{d}$ es siempre negativo, lo que implica un movimiento anticorrelacionado catión–anión, aparejado con una contribución positiva a la conductividad. Dado que Δ' es positivo y varía entre 0,25 y 0,4 en el régimen WiS (ver Figura 6.8), resulta de la ecuación (6.12) que la media de los DDC de iones igual carga también es negativa, es decir, globalmente, el movimiento de los cationes y aniones está anticorrelacionado e imparte una contribución global negativa a la conductividad.[27] En este punto es importante aclarar que valores negativos de D_{i}^{d} no implican que el movimiento de un par de iones en particular estará anticorrelacionado, sino que el movimiento de cualquier ion está, en promedio, anticorrelacionado con todos los demás iones presentes en la solución.

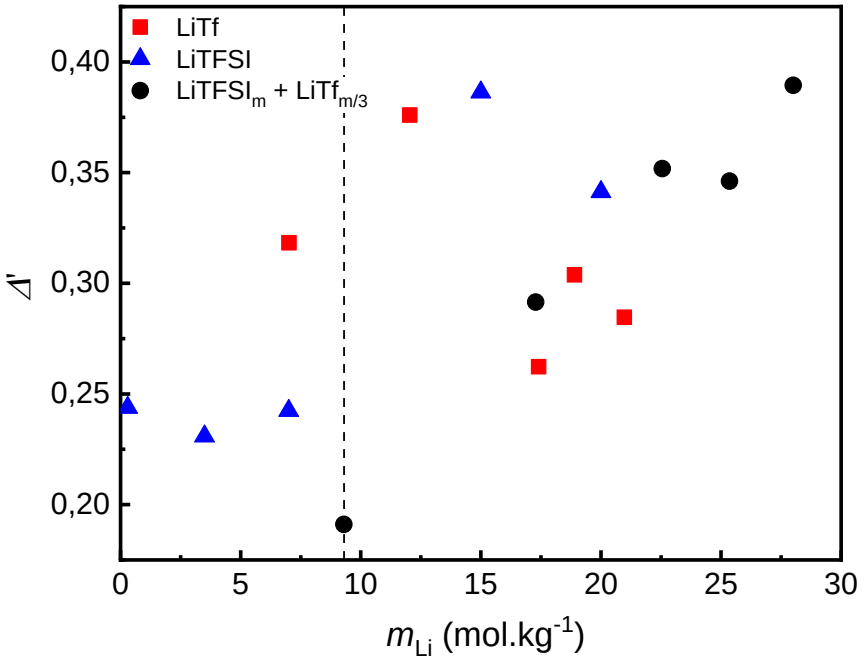


Figura 6.8: Dependencia con la concentración del parámetro Δ' definido en la ecuación (6.1) para los electrolitos WiS. .LiTf (■), LiTFSI (▲), y LiTFSI$_m$ + LiTf$_{m/3}$ (●). La línea vertical corresponde al inicio del régimen "sal fundida hidratada" a una concentración 9,3 mol.kg^{-1}, determinada por el número de coordinación igual a 6.

Los DDC para los tres electrolitos WiS se calcularon de acuerdo con las ecuaciones (6.10) y (6.11), y los resultados se muestran en la Figura 6.9.a-c. Se observa que para todos los WiS, $D_{\pm}^{d}$ es menor que ambos D_{i}^{d}, y las diferencias aumentan con la concentración de sal. Incluso para concentraciones por debajo del régimen de "sal fundida hidratada" (m < 9,3 mol.kg^{-1}), las movilidades aniónicas y catiónicas anticorrelacionadas superan el efecto opuesto (positivo) de la anticorrelación catión–anión sobre la conductividad.

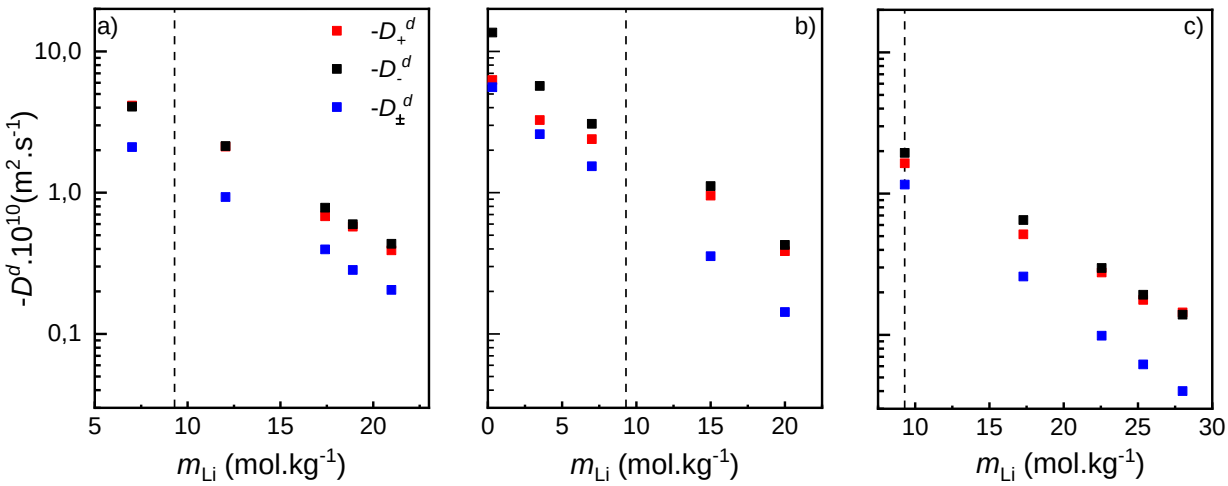


Figura 6.9: Coeficientes de difusión distinct para LiTf (a), LiTFSI (b), y $LiTFSI_{m}$+$LiTf_{m/3}$ (c) en función de la concentración molal de litio a 298,15 K. Símbolos: D_{+}^{d} (■), D_{-}^{d} (■), y $D_{\pm}^{d}$ (■). La línea vertical representa lo mismo que en la Figura 6.8.

La ecuación (6.12) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\Delta' = (B-1)C \tag{6.13}$$

donde

$$B = \frac{2D_{\pm}^{d}}{(D_{+}^{d} + D_{-}^{d})} \tag{6.14}$$

representa la relación entre el movimiento anticorrelacionado catión–anión y el de los iones de igual carga, y

$$C = \frac{D_{+}^{d} + D_{-}^{d}}{2\left(D_{+}^{s} + D_{-}^{s}\right)} \tag{6.15}$$

es la relación entre la suma de los coeficientes de difusión *distinct* para los iones de igual carga y la suma de los coeficientes de autodifusión.

Se desprende de la ecuación (6.13) que el valor de *B*, representado en la Figura 6.10.a, determina el signo de Δ'. *B* es menor a 1 en todo el rango de concentración, lo que significa que la contribución general de la correlación de los iones a la conductividad es negativa, consistente con $\Delta' > 0$ para todos los WiS estudiados aquí.

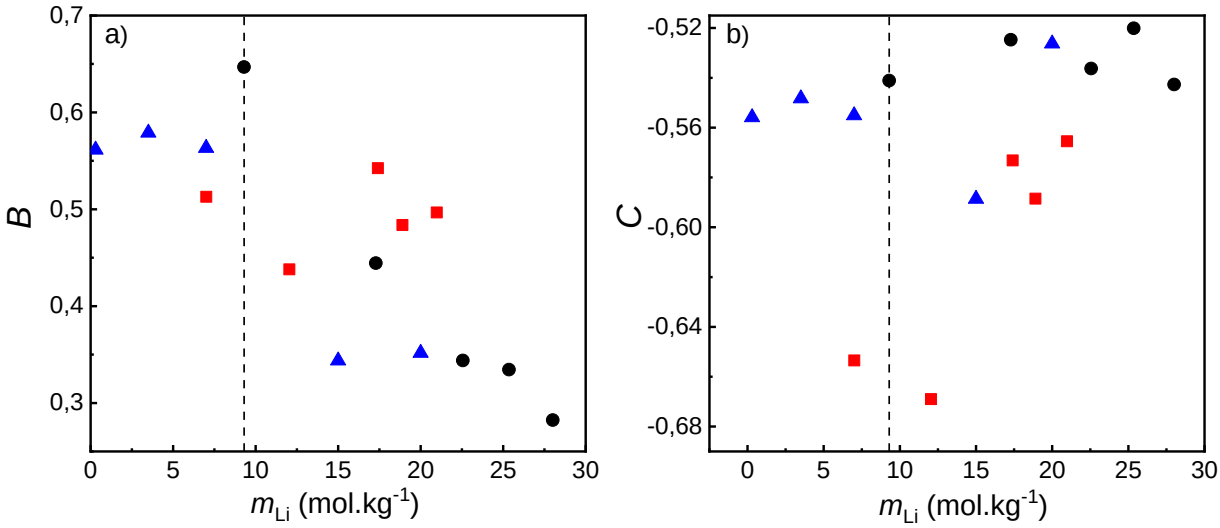


Figura 6.10: Dependencia del parámetro B con la concentración molal (a) y C (b) para los electrolitos basados en: LiTf (■), LiTFSI (▲) y $LiTFSI_m$ + $LiTf_{m/3}$ (●). La linea vertical representa lo mismo que en la Figura 6.8.

La correspondencia entre la dependencia con la molalidad de Δ' (Figura 6.8) y *B* es notable: cuanto mayor es la contribución relativa de $D_{\pm}^{d}$, menor es Δ', siempre que *C* sea aproximadamente constante en todo el rango de concentración estudiado, como se puede verificar en la Figura 6.10.b. El hecho que $B < 0{,}6$ y $C \approx -(0{,}60 \pm 0{,}08)$ explica por qué la conductividad experimental de los electrolitos WiS no es drásticamente menor que Λ_{NE}.

En resumen, el formalismo de correlaciones iónicas permite explicar la desviación de la conductividad molar de la esperada por la ecuación de NE como un balance entre los movimientos anticorrelacionados de iones de carga opuesta y de igual carga.

6.2.4.2 *Coeficientes de resistencia de Laity*

El formalismo de coeficientes de resistencia[28,29] (sección **3.3.2.2**) produce las siguientes expresiones para los coeficientes catión–anión e iones de igual carga en términos de las cantidades de transporte medidas, válidas para electrolitos 1:1 en sistemas sin solvente,

$$r_{\pm} = \frac{2F^2}{\Lambda} \tag{6.16.a}$$

$$r_i = \frac{2RT}{D_i^s} - r_{\pm} \tag{6.16.b}$$

con $r_{\pm}$ el coeficiente de resistencia anión–catión y r_i, con i = + o –, los coeficientes de resistencia catión–catión y anión–anión respectivamente.

Por lo tanto, $r_{\pm}$ queda definido como positivo, mientras que los coeficientes r_i de iones similares pueden ser tanto positivos como negativos. La expresión para Δ' en términos del coeficiente de resistencia,

$$\Delta' = \frac{r_{\pm}\left(1 - r_+ r_- / r_{\pm}^2\right)}{r_- + 2r_{\pm} + r_+} \tag{6.17}$$

es la equivalente a la ecuación (6.12) en términos de los coeficientes de difusión *distinct*.

Los límites triviales para Δ' son:

- Δ' = 0 ($\Lambda = \Lambda_{NE}$) si $r_{\pm}$ es la media geométrica de r_+ y r_-, es decir, $r_{\pm}^2 = r_+ r_-$
- Δ' = 1 (Λ = 0) si $r_{\pm} = -r_-$ o $r_{\pm} = -r_+$ (para $z_+ = |z_-| = 1$)
- Δ' = 0,5 ($\Lambda = 0{,}5\Lambda_{NE}$) si r_+ y r_- se acercan a cero.

Harris[22,30] ha analizado los valores de r_{ik} de iones de igual carga para una serie de sales fundidas y líquidos iónicos, encontrando valores negativos tanto para r_+ como para r_-, junto con 0,5 < Δ' < 1 en el caso de sales fundidas (por ejemplo, Zn_2Cl) o líquidos iónicos (por ejemplo, [PyrOMe][BF_4]), que presentan asociación iónica.

Los r_{ik} para los electrolitos WiS estudiados en este capítulo se muestran en la Figura 6.11. Se puede observar que $r_+ \approx 0$, mientras que r_- y $r_{\pm}$ son positivos pero pequeños a concentraciones por debajo del régimen de WiS (m < 10 mol.kg^{-1}), donde no se espera que el enfoque de hidrato de sal fundida sea válido. En el régimen WiS, r_- y $r_{\pm}$ aumentan bruscamente con la concentración (con r_- levemente mayor que $r_{\pm}$) mientras que $r_+ \approx 0$ hasta $m \approx 20$ mol.kg^{-1} y se vuelven pequeños y negativos a las concentraciones más altas correspondientes a las mezclas LiTFSI$_m$+ LiTf$_{m/3}$ (considerando ambos aniones equivalentes en el tratamiento del sistema ternario). Esta combinación de valores y signos de r_{ik} para los electrolitos en el régimen WiS no coincide con ninguno de los casos de sales fundidas o líquidos iónicos analizados por Harris,[22,30] ni con los límites triviales mencionados anteriormente. De hecho, la combinación $r_- \approx r_{\pm} > 0$, y $r_+ \approx 0$, conduce a 0,25 < Δ' < 0,40 (Figura 6.8) en el

régimen WiS (m > 10 mol.kg^{-1}) que está dentro del rango comúnmente encontrado en líquidos iónicos apróticos sin asociación.[30]

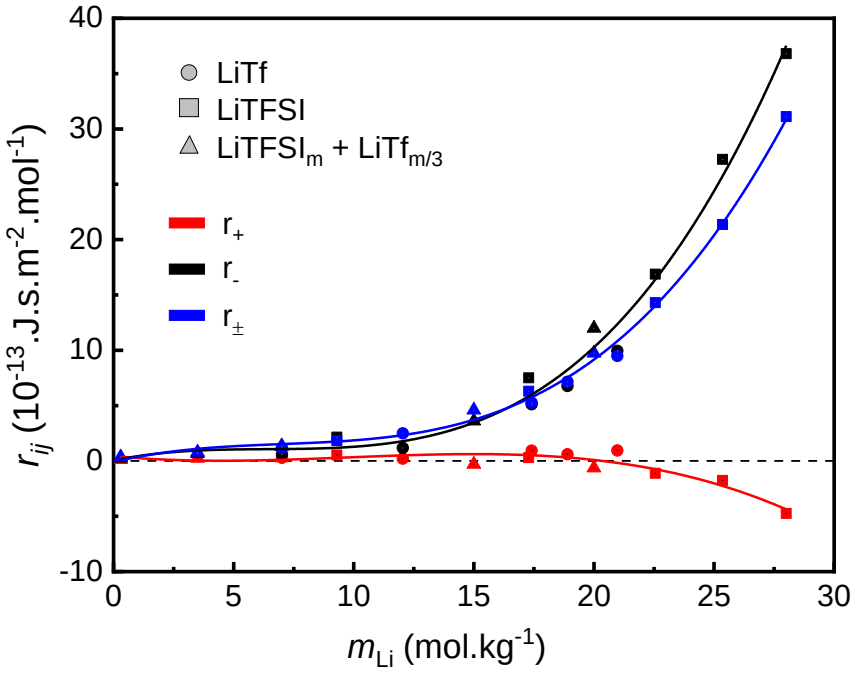


Figura 6.11: Coeficientes de resistencia r_+(rojo), r_-(negro) y $r_\pm$(azul) a 298,15 K para LiTf (○), LiTFSI (Δ) y LiTFSIm+ LiTfm/3 (□). Las líneas son simplemente una guía visual.

Basándose en el análisis de los coeficientes de resistencia en los electrolitos WiS, no se puede concluir que éstos presenten asociación iónica, y sería necesario tener evidencias directas para corroborarlo. Un paso en esta dirección es el reciente estudio de Lewis *et al.*,[54] quienes analizaron la asociación de iones en soluciones acuosas superconcentradas de LiTFSI recurriendo a la absorción transitoria infrarroja (TA-IR) y espectroscopía IR 2D. Los autores concluyeron que la cantidad de pares de contacto Li^+–$TFSI^-$ aumenta con la concentración y, en m = 20 mol.kg^{-1}, aproximadamente la mitad de los iones $TFSI^-$ se encuentran en contacto directo con iones Li^+.

Recordando el significado físico de los coeficientes r_{ik} (ver sección **3.3.2.2**), relacionado con la resistencia al movimiento impartida sobre las partículas de la especie i por las partículas de k, estos resultados muestran que los WiS presentan una alta resistencia entre aniones y entre iones de carga opuesta, mientras que los iones Li^+ prácticamente no sufren resistencia por parte de otros iones Li^+. Así, la imagen de la estructura de WiS que surge de los resultados experimentales aquí discutidos es consistente con la proporcionada por la DM,[9] donde una red de aniones parcialmente asociados está intercalada con iones Li^+ hidratados de alta movilidad.

6.2.5 Número de transporte del Li^+ en los WiS.

El número de transporte aparente calculado a partir de los coeficientes de autodifusión de RMN (Figura 6.5) representa el transporte de iones Li^+ en ausencia de correlación iónica. En una batería de litio funcionando en estado estacionario, el ion Li^+ se reduce u oxida en los electrodos correspondientes y los aniones están bloqueados (no reaccionan en los electrodos y su transporte neto es nulo). El número de transporte relevante para ese escenario es t_+^{abc} (*anion blocking conditions*), definido como la relación entre la corriente de estado estacionario, medida a tiempos largos luego de aplicar un potencial y la corriente migratoria medida a tiempos cortos en los cuales aún no se han formado gradientes de concentración. Recurriendo a las relaciones recíprocas de Onsager y la teoría de la respuesta lineal, Wohde *et al*.[24] derivaron la expresión para el verdadero número de transporte de Li^+ (también llamado número de transferencia) para un electrolito binario en términos de los tres coeficientes de conductividad de Onsager, σ_{ik}, como se muestra en la ecuación (6.19). En un sistema sin solvente, los coeficientes de Onsager se obtienen a partir de las cantidades medidas experimentalmente (Λ, D_+^s, y D_-^s) con la condición de conservación del momento análogamente a los DDC.[27] Para un electrolito 1:1 con $z_+ = |z_-| = 1$, dichos coeficientes se relacionan con los DDC según,

$$\sigma_{++} = \sigma_+^s + \sigma_{++}^d = \frac{cF^2}{RT}(D_+^s + \frac{1}{2}D_+^d) \tag{6.18.a}$$

$$\sigma_{--} = \sigma_-^s + \sigma_{--}^d = \frac{cF^2}{RT}(D_-^s + \frac{1}{2}D_-^d) \tag{6.18.b}$$

$$\sigma_{\pm} = \frac{cF^2}{2RT}D_{\pm}^d \tag{6.18.c}$$

donde σ_i^s corresponde a las correlaciones de una misma partícula, análogo a D_i^s, y σ_{ik}^d corresponde a correlaciones entre partículas diferentes. σ_i^s y D_i^s se relacionan a través de la ecuación de NE, mientras que los D_i^d representan la desviación de ésta.

$$t_+^{abc} = \frac{\sigma_{--}\sigma_{++} - \sigma_{\pm}^2}{\sigma_{--}\left(\sigma_{--} + \sigma_{++} - 2\sigma_{\pm}\right)} \tag{6.19}$$

En ese caso, se puede demostrar que $t_+^{abc} = 0$, lo que implica que no se puede establecer un gradiente de concentración a lo largo del sistema debido a las restricciones de momento. Por consiguiente, el uso de electrolitos WiS en baterías de litio enfrenta el desafío de revelar el papel del agua en la dinámica general para lograr un transporte efectivo de iones Li^+ a través del sistema. Esta tarea abre una nueva perspectiva para el completo entendimiento de esta nueva familia de electrolitos, y requiere información experimental adicional sobre el transporte de

agua en electrolitos WiS, por ejemplo, recurriendo a la medición de transporte de Li^+ y del flujo electroosmótico de agua (en una celda simétrica Li | WiS| Li) para complementar los parámetros reportados en este capítulo.

6.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se han analizado las propiedades de transporte de soluciones acuosas superconcentradas de LiTf, LiTFSI y sus mezclas en relación con su posible aplicación en baterías de litio.

Los WiS obedecen a la ley de Walden fraccionaria presentando un desacople conductividad–viscosidad siguiendo el orden LiTf > LiTFSI ≈ $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$. El desacople conduce a que estos electrolitos tengan conductividades superiores a la correspondiente a un electrolito hipotético con la movilidad iónica de la solución a dilución infinita corregida por la viscosidad del WiS, es decir, un límite de movilidad máxima que representa una mejor comparación que la habitualmente adoptada (solución de KCl 1 M).

El coeficiente de desacople difusión–viscosidad de los iones individuales se obtuvo a partir de la desviación de la relación de Stokes-Einstein de su coeficiente de autodifusión, determinada por RMN. Se observó un potenciamiento en la movilidad de los iones Li^+ para todos los electrolitos WiS, revelando un desacople importante, mientras que los aniones obedecen la relación Stokes-Einstein. Ésta es la causa del elevado número de transporte aparente de Li^+ en los electrolitos WiS, que aumenta con la concentración, y es más pronunciado en aquellos sistemas que presentan una mayor desviación del límite de máxima movilidad.

El desacople viscosidad–movilidad es consistente con la formación de nano-heterogeneidades en el seno de la solución, como sugirieron previamente las simulaciones de DM, mejorando la movilidad de los iones Li^+ a través de dominios con menor viscosidad local, mientras que una red de aniones forma un dominio de movilidad más lenta, que determina la viscosidad macroscópica de la solución.

Suponiendo que los electrolitos WiS pueden tratarse como "sales fundidas hidratadas", observamos que todos los coeficientes de difusión *distinct*, DDC, son negativos, lo que indica una competencia entre la contribución positiva a la conductividad de las correlaciones catión–anión y la contribución negativa de las correlaciones catión–catión y anión–anión. Por otro lado, los coeficientes de resistencia exhiben un comportamiento diferente al observado en otros sistemas libres de solvente. Estos resultados son compatibles con estudios

espectroscópicos IR recientes, que apoyan la idea de que una fracción importante de aniones forman estructuras iónicas de contacto con los iones Li^+.

Finalmente, si un electrolito WiS se comporta como un "sal fundida hidratada", el verdadero número de transporte de Li^+ es estrictamente cero debido a la conservación del momento iónico. Por tanto, la aplicabilidad de los electrolitos WiS en las baterías de litio está relacionada con el papel del agua en la dinámica general del transporte que, hasta ahora, no ha sido suficientemente abordado.

6.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las sales utilizadas en este capítulo (LiTf y LiTFSI) fueron secadas a 140°C durante una noche y luego almacenadas dentro de la caja seca hasta el momento de ser utilizadas. Las soluciones fueron preparadas pesando las cantidades necesarias de sales y agua ultrapura (milliQ), y almacenadas en viales sellados con parafilm.

6.4.1 Viscosidad y densidad de soluciones acuosas superconcentradas

Las viscosidades de las soluciones a diferentes concentraciones de sal y temperaturas se midieron con un viscosímetro de bola rodante capilar (AntonParr, Lovis 2000 M / ME, ver sección **2.3.2**, Figura 2.4.b). Se utilizaron dos capilares con diámetros de 1,59 mm y 1,80 mm para cubrir con precisión todo el rango de viscosidades. Antes de su uso, el capilar se lavó con un cepillo provisto con el equipo, y luego se enjuagó utilizando secuencialmente agua milliQ y etanol con el fin de acelerar el proceso de secado. La bola (acero inoxidable, densidad = 7,68 $g.cm^{-3}$, 1,5 mm de diámetro) se limpió con acetona bajo ultrasonido. Para la calibración del capilar con diámetro 1,59 mm, en el rango de baja viscosidad, se utilizó agua milliQ, y el estándar de referencia de viscosidad certificado N44 Cannon Instrument Company (68,44 mPa.s a 25 ° C) se usó en el rango de viscosidad alta para el capilar de 1,8 mm. Para realizar una medición, el capilar designado se llenó con la muestra o el estándar de calibración fuera del bloque capilar giratorio del equipo, para detectar la presencia de pequeñas burbujas o inhomogeneidades. Luego, se insertó dentro del dicho bloque y finalmente se registró el tiempo de rodado entre dos puntos del capilar, el cual se convirtió en viscosidad dinámica según la ecuación (2.10).

Para la calibración se registró el tiempo de rodado en función del ángulo de inclinación, promediando 10 mediciones (5 rodados hacia adelante y 5 hacia atrás) cada 10° entre 20° y 70° respecto a la horizontal, con una precisión de 0,5°. Para la medición de las muestras, el ángulo de inclinación fue automáticamente optimizado para minimizar los errores, lo que llevó a tiempos de rodado entre 15 y 90 segundos. La viscosidad informada es el promedio de 6 registros de tiempo (3 de avance y 3 de retroceso), y el error en el rango de concentración 7 – 28 mol.kg^{-1} es inferior a 2% en todo el intervalo de temperatura.

Las densidades de las soluciones en función de la concentración y la temperatura, requeridas para convertir los tiempos de rodado en viscosidad dinámica, se midieron utilizando un matraz aforado de 2 cm^3. La solución a medir y el matraz se pre-termostatizaron a la temperatura deseada en un baño de agua durante 15 minutos, luego la solución se transfirió al matraz hasta el enrace y éste se mantuvo durante 15 minutos en el baño de agua. Pasado este tiempo, en caso de ser necesario, se volvió a enrazar el matraz añadiendo o retirando solución con una jeringa, se sacó el frasco del baño, se secó externamente y se pesó. Cada medición se realizó por triplicado, y la desviación estándar fue inferior al 0,3% en todos los rangos de concentración y temperatura (incluida la calibración realizada con agua ultrapura). Cabe señalar que las densidades de las soluciones concentradas exhiben una dependencia lineal con la concentración molar para cada temperatura, como se puede observar en la Figura 6.12. Los parámetros de las regresiones lineales se resumen en la Tabla 6.4.

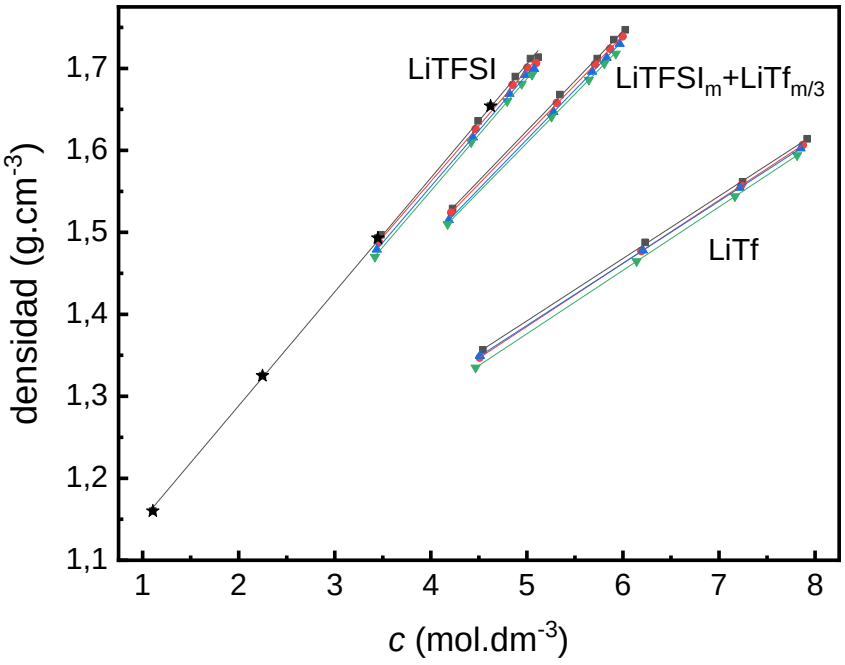


Figura 6.12: Densidad de soluciones de LiTf, LiTFSI y LiTFSI$_m$+ LiTf$_{m/3}$ en función de la molaridad total a varias temperaturas: (■, ★) 25°C, ref. 33, (●) 35°C, (▲) 45°C y (▼) 55°C.

Tabla 6.4: Dependencia de la densidad de las soluciones de LiTf, LiTFSI y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ con la molaridad. Parámetro A de la expresión $\rho = \rho^0 + Ac$ (con ρ^0 la densidad del agua pura) a diferentes temperaturas.

T(°C)	ρ^0 (g.cm^{-3})[55]	LiTf	LiTFSI	$LiTFSI_m$ + $LiTf_{m/3}$
25	0,9971	0,0782 ± 0.0002	0,1421 ± 0.0005	0,1250 ± 0.0002
35	0,9941	0,0779 ± 0.0001	0,1411 ± 0.0004	0,1246 ± 0.0002
45	0,9902	0,0784 ± 0.0003	0,1408 ± 0.0003	0,1243 ± 0.0002
55	0,9857	0,07794 ± 0.00006	0,1406 ± 0.0003	0,1242 ± 0.0003

6.4.2 Mediciones de conductividad

Se midió la conductividad eléctrica de las soluciones LiTf en función de la concentración y temperatura, mientras que la de las mezclas $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ y las soluciones de LiTFSI se tomaron de los datos reportados por Ding *et al.*[14,21] Se utilizó una celda capilar con una capacidad de aproximadamente 2 cm^3 (celda tipo **C**, ver sección **2.2.2.3**) para minimizar la cantidad de sal requerida, calibrada con una solución acuosa estándar de KCl 0,1 mol.kg^{-1} de conductividad conocida a cada temperatura.[56] Las constantes de la celda, resumidas en la Tabla 6.5, muestran una dependencia aproximadamente lineal con la temperatura.

Tabla 6.5: Constante de la celda a diferentes temperaturas. *Valor extrapolado

T **(ºC)**	**25**	**40**	**45**	**50**	**55**
k_{cel}**(cm^{-1})**	259 ± 1	253 ± 1	251 ± 2	250 ± 2	248 ± 2*

Para las mediciones, la celda se llenó con la solución y se sumergió en un baño de etilenglicol-agua termostatizado a la temperatura deseada (± 0.05 ° C) durante 20-30 minutos antes de comenzar la medición. Se registró el espectro de impedancia entre 0,1 y 10.000 Hz, a una amplitud de voltaje de 0,1 V utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT302 N con un módulo FRA32M (Echochemie, Netherlands), y los resultados se ajustaron utilizando un circuito RC en serie. La resistencia medida, R_{sc}, se convirtió en conductividad, κ, mediante la relación (2.4). En este caso no se realizó una corrección por la conductividad del solvente ya que ésta es despreciable.

La conductividad molar de la sal, Λ, definida como:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\sum_i c_{i,LiX}} \tag{6.20}$$

donde c_i es la concentración molar de cada sal de litio (LiX) presente en la solución, fue calculada utilizando las molalidades conocidas y las densidades correspondientes a cada temperatura.

6.4.3 Coeficientes de difusión de Li^+, Tf^- y $TFSI^-$ en las soluciones superconcentradas

La espectroscopía de RMN - DOSY de ^1H, ^{19}F y ^7Li utilizada para determinar los coeficientes de difusión del solvente, los aniones y el ion litio, respectivamente, en las soluciones LiTf y $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ fue realizada en colaboración con el Dr. Cristian Rodriguez, del Departamento de Química Orgánica (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA), a quien se le proporcionaron las muestras para su medición.

En el caso de ^{19}F RMN, se observaron dos picos para la mezcla $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ correspondientes a los dos aniones diferentes que contienen flúor. Además de la relación de áreas, las identidades de estos dos picos se confirmaron utilizando una solución estándar de cada sal de litio.

Los valores típicos de Δ fueron 50-170, 250-350 y 200-300 ms para ^1H, ^7Li y ^{19}F, respectivamente, mientras que los valores de δ fueron 2.5-4, 4-5 y 4-5 ms para ^1H, ^7Li, y ^{19}F, respectivamente. Todas las atenuaciones de señal medidas fueron bien descriptas mediante una línea recta como se espera para la difusión libre.

6.5 REFERENCIAS

(1) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4418.

(2) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935.

(3) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. "Water-in-Salt" Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries. *Science.* **2015**, *350*, 938–943.

(4) Suo, L.; Borodin, O.; Sun, W.; Fan, X.; Yang, C.; Wang, F.; Gao, T.; Ma, Z.; Schroeder, M.; von Cresce, A.; Russell, S. M.; Armand, M.; Angell, A.; Xu, K.; Wang, C. Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by "Water-in-Bisalt" Electrolyte. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 7136–7141.

(5) Yang, C.; Suo, L.; Borodin, O.; Wang, F.; Sun, W.; Gao, T.; Fan, X.; Hou, S.; Ma, Z.; Amine, K.; Xu, K.; Wang, C. Unique Aqueous Li-Ion/Sulfur Chemistry with High Energy Density and Reversibility. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114*, 6197–6202.

(6) Dong, Q.; Yao, X.; Zhao, Y.; Qi, M.; Zhang, X.; Sun, H.; He, Y.; Wang, D. Cathodically Stable Li-O_2 Battery Operations Using Water-in-Salt Electrolyte. *Chem* **2018**, *4*, 1345–1358.

(7) Suo, L.; Han, F.; Fan, X.; Liu, H.; Xu, K.; Wang, C. "Water-in-Salt" Electrolytes Enable Green and Safe Li-Ion Batteries for Large Scale Electric Energy Storage Applications. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6639–6644.

(8) Suo, L.; Borodin, O.; Wang, Y.; Rong, X.; Sun, W.; Fan, X.; Xu, S.; Schroeder, M. A.; Cresce, A. V.; Wang, F.; Yang, C.; Hu, Y. S.; Xu, K.; Wang, C. "Water-in-Salt" Electrolyte Makes Aqueous Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1–10.

(9) Borodin, O.; Suo, L.; Gobet, M.; Ren, X.; Wang, F.; Faraone, A.; Peng, J.; Olguin, M.; Schroeder, M.; Ding, M. S.; Gobrogge, E.; von Wald Cresce, A.; Munoz, S.; Dura, J. A.; Greenbaum, S.; Wang, C.; Xu, K. Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes. *ACS Nano* **2017**, *11*, 10462–10471.

(10) Lim, J.; Park, K.; Lee, H.; Kim, J.; Kwak, K.; Cho, M. Nanometric Water Channels in Water-in-Salt Lithium Ion Battery Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15661–15667.

(11) Yu, Z.; Curtiss, L. A.; Winans, R. E.; Zhang, Y.; Li, T.; Cheng, L. Asymmetric Composition of Ionic Aggregates and the Origin of High Correlated Transference Number in Water-in-Salt Electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1276–1281.

(12) McEldrew, M.; Goodwin, Z. A. H.; Kornyshev, A. A.; Bazant, M. Z. Theory of the Double Layer in Water-in-Salt Electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5840–5846.

(13) Han, S. Anionic Effects on the Structure and Dynamics of Water in Superconcentrated Aqueous Electrolytes. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 609–619.

(14) Ding, M. S.; Xu, K. Phase Diagram, Conductivity, and Glass Transition of LiTFSI-H_2O Binary Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 16624–16629.

(15) Corti, H. R.; Longinotti, M. P. Transport in Supercooled Liquids. In *Experimental Thermodynamics Volume IX*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2014; p 288.

(16) Chang, I.; Sillescu, H. Heterogeneity at the Glass Transition: Translational and Rotational Self-Diffusion. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8794–8801.

(17) Cicerone, M. T.; Wagner, P. A.; Ediger, M. D. Translational Diffusion on Heterogeneous Lattices: A Model for Dynamics in Glass Forming Materials. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8727–8734.

(18) Ediger, M. D. Can Density or Entropy Fluctuations Explain Enhanced Translational Diffusion in Glass-Forming Liquids? *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *235–237*, 10–18.

(19) Xia, X.; Wolynes, P. G. Microscopic Theory of Heterogeneity and Nonexponential Relaxations in Supercooled Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5526–5529.

(20) Tsurumura, T.; Hashimoto, Y.; Morita, M.; Umebayashi, Y.; Fujii, K. Anion Coordination Characteristics of Ion-Pair Complexes in Highly Concentrated Aqueous Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl) Amide Electrolytes. *Anal. Sci.* **2019**, *35*, 289–294.

(21) Ding, M. S.; Von Cresce, A.; Xu, K. Conductivity, Viscosity, and Their Correlation of a Super-Concentrated Aqueous Electrolyte. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2149–2153.

(22) Harris, K. R. Can the Transport Properties of Molten Salts and Ionic Liquids Be Used to Determine Ion Association? *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 12135–12147.

(23) Robinson, R. A.; Stokes, R. H. Chapter 11. In *Electrolyte Solutions*; Butterworths: London, 1965.

(24) Wohde, F.; Balabajew, M.; Roling, B. Li^+ Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A714–A721.

(25) Dong, D.; Bedrov, D. Charge Transport in [Li(Tetraglyme)][Bis(Trifluoromethane) Sulfonimide] Solvate Ionic Liquids: Insight from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 9994–10004.

(26) Harris, K. R. Relations between the Fractional Stokes-Einstein and Nernst-Einstein Equations and Velocity Correlation Coefficients in Ionic Liquids and Molten Salts. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9572–9577.

(27) Kashyap, H. K.; Annapureddy, H. V. R.; Raineri, F. O.; Margulis, C. J. How Is Charge Transport Different in Ionic Liquids and Electrolyte Solutions? *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13212–13221.

(28) Laity, R. W. General Approach to the Study of Electrical Conductance and Its Relation to Mass Transport Phenomena. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 682–691.

(29) Laity, R. W. An Application of Irreversible Thermodynamics to the Study of Diffusion. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 80–83.

(30) Harris, K. R. On the Use of the Angell-Walden Equation to Determine the "Ionicity" of Molten Salts and Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 7014–7023.

(31) Harris, K. R.; Kanakubo, M. Self-Diffusion, Velocity Cross-Correlation, Distinct Diffusion and Resistance Coefficients of the Ionic Liquid [BMIM][Tf_2N] at High Pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 23977–23993.

(32) Schönert, H. Evaluation of Velocity Correlation Coefficients from Experimental Transport Data in Electrolytic Systems. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3359–3363.

(33) Gilbert, W. J. R. R.; Safarov, J.; Minnick, D. L.; Rocha, M. A.; Hassel, E. P.; Shiflett, M. B. Density, Viscosity, and Vapor Pressure Measurements of Water + Lithium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 2056–2066.

(34) Li, Z.; Bouchal, R.; Mendez-Morales, T.; Rollet, A.-L.; Rizzi, C.; Le Vot, S.; Favier, F.; Rotenberg, B.; Borodin, O.; Fontaine, O.; Salanne, M. Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 10514–10521.

(35) Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E. Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium *Bis*(Trifluoromethylsulfone)Imide in Glymes and Other Aprotic Solvents. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 151–182.

(36) Horwitz, G.; Rodríguez, C.; Factorovich, M.; Corti, H. R. Maximum Electrical Conductivity of Associated Lithium Salts in Solvents for Lithium–Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 12081–12087.

(37) Horwitz, G.; Factorovich, M.; Rodriguez, J.; Laria, D.; Corti, H. R. Ionic Transport and Speciation of Lithium Salts in Glymes: Experimental and Theoretical Results for Electrolytes of Interest for Lithium-Air Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3*, 11205–11215.

(38) Han, H. B.; Zhou, S. S.; Zhang, D. J.; Feng, S. W.; Li, L. F.; Liu, K.; Feng, W. F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X. J.; Armand, M.; Zhou, Z. Bin. Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Imide (LiFSI) as Conducting Salt for Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Physicochemical and Electrochemical Properties. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3623–3632.

(39) Webber, A. Conductivity and Viscosity of Solutions of $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, and Their Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2586–2590.

(40) Becker, M.; Kühnel, R. S.; Battaglia, C. Water-in-Salt Electrolytes for Aqueous Lithium-Ion Batteries with Liquidus Temperatures below -10°C. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12032–12035.

(41) Walden, P. Über Organische Lösungs Und Ionisierungsmittel. III. Teil: Innere Reibung Und Deren Zusammenhang Mit Den Leivertmögen. *J. Phys. Chem.* **1906**, *55*, 12032–12035.

(42) Xu, W.; Angell, C. A. Solvent-Free Electrolytes with Aqueous Solution-Like Conductivities. *Science.* **2003**, *302*, 422–425.

(43) Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A. Ionic Liquids : Ion Mobilities , Glass Temperatures , and Fragilities. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170–6178.

(44) Yamada, Y.; Wang, J.; Ko, S.; Watanabe, E.; Yamada, A. Advances and Issues in Developing Salt-Concentrated Battery Electrolytes. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 269–280.

(45) Okan, S. E.; Champeney, D. C. Molar Conductance of Aqueous Solutions of Sodium, Potassium, and Nickel Trifluoromethanesulfonate at 25 °C. *J. Solution Chem.* **1997**, *26*, 405–414.

(46) Salomon, M. Conductance of Solutions of Lithium Bis(Trifluoromethanesulfone)Imide in Water, Propylene Carbonate, Acetonitrile and Methyl Formate at 25 °C. *J. Solution Chem.* **1993**, *22*, 715–725.

(47) James Speight, P. D. *Lange's Handbook of Chemistry, Sixteenth Edition*, 16th ed.; McGraw-Hill Education: New York, 2005.

(48) Green, W. H. Studies on the Viscosity and Conductivity of Some Aqueous Solutions. Part II. Mixtures of Solutions of Sucrose and Lithium Chloride. A Contribution towards the Elucidation of the Connection between Ionic Mobility and the Fluidity of the Solution. *J. Chem. Soc* **1908**, *93*, 2049–2063.

(49) Longinotti, M. P.; Corti, H. R. Fractional Walden Rule for Electrolytes in Supercooled Disaccharide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5500–5507.

(50) Harris, K. R. Scaling the Transport Properties of Molecular and Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 520–534.

(51) Vargas-Barbosa, N. M.; Roling, B. Dynamic Ion Correlations in Solid and Liquid Electrolytes: How Do They Affect Charge and Mass Transport? *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 367–385.

(52) Howell, I.; Neilson, G. W. Li^+ Hydration in Concentrated Aqueous Solution. *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, *8*, 4455–4463.

(53) Mason, P. E.; Ansell, S.; Neilson, G. W.; Rempe, S. B. Neutron Scattering Studies of the Hydration Structure of Li^+. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2003–2009.

(54) Lewis, N. H. C.; Zhang, Y.; Dereka, B.; Carino, E. V.; Maginn, E. J.; Tokmakoff, A. Signatures of Ion Pairing and Aggregation in the Vibrational Spectroscopy of Super-Concentrated Aqueous Lithium Bistriflimide Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 3470–3481.

(55) Wagner, W.; Pruß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 387–535.

(56) Wu, Y. C.; Koch, W. F.; Pratt, K. W. Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1991**, *96*, 191–201.

7. Nanoestructura de electrolitos acuosos superconcentrados

7.1 INTRODUCCIÓN

Tal como fue esbozado en el Capítulo 6, se ha propuesto que el origen del elevado número de transporte de litio observado en electrolitos WiS,[1–3] es una consecuencia de la naturaleza nano-heterogénea de estas soluciones. Usando simulaciones de DM para una solución 21 mol.kg^{-1} de LiTFSI en agua, Borodin *et al*.[2] han propuesto la formación de nano-dominios dinámicos que consisten en $Li^+(H_2O)_4$ y $Li^+(TFSI^-)_x$, a los que llamó "ricos en agua" y "ricos en aniones", respectivamente. Estos resultados fueron confirmados mediante Dispersión de Neutrones de Bajo Ángulo (SANS, *Small-Angle Neutron Scattering*) de LiTFSI disuelto en D_2O, donde encontraron la presencia de un pico de dispersión centrado alrededor de 5 nm^{-1}, indicativo de una distancia característica de aproximadamente 1,2 nm. Posteriormente, diferentes grupos han confirmado la presencia de dicha estructura recurriendo a técnicas experimentales o cálculos atomísticos.[1,4–8]

Popov *et al*.[4] y González *et al*.[5] han estudiado el efecto de la naturaleza y concentración de la sal y el solvente en la nanoestructura y dinámica de electrolitos *Solvent-in-Salt* utilizando principalmente Dipersión de Neutrones Cuasi-Elástica (QENS, *Quasi-Elasctic Neutron Scattering*), FT-IR y simulaciones de DM. El primero concluyó que la fuerza de interacción del anión con el solvente determina la conductividad: una interacción más débil conduce a la presencia de moléculas de solvente con propiedades *bulk*, lo que favorece una dinámica iónica más rápida en la sal bis (fluorosulfonil) imida de litio (LiFSI) en comparación con el LiTFSI. González *et al*.[5] estudiaron soluciones de LiTFSI-H_2O a dos concentraciones (13,9 mol.kg^{-1} y 21 mol.kg^{-1}) y ampliaron el régimen de concentración agregando LiTf en una concentración 7 mol.kg^{-1}. Al comparar la dispersión coherente e incoherente, encontraron que los dominios de agua presentan una relajación mucho más rápida que la estructura aniónica, lo que evidencia heterogeneidad dinámica y está de acuerdo con la imagen de nanodominios estructurales.

Por lo general, para las sales de litio de concentración moderada se espera que aparezcan nano-heterogeneidades cuando la temperatura es cercana a la temperatura de transición vítrea, T_g, que para WiS de LiTf y LiTFSI es de 180-200 K.[7] Sin embargo, como los sistemas están superconcentrados, las nano-heterogeneidades pueden estar presentes incluso a temperatura ambiente, a pesar de ser bastante más alta que T_g.

Pese al creciente interés en los electrolitos WiS, pocos resultados experimentales confirman la nano-heterogeneidad estructural (a diferencia de la dinámica) y sus estudios sistemáticos hasta el momento son insuficientes. El propósito de este capítulo es contribuir al esclarecimiento de las características morfológicas de esta nanoestructura e intentar determinar los parámetros que la afectan. Para continuar la caracterización de electrolitos WiS comenzada en el Capítulo 6, se analizaron los sistemas modelo basados en LiTf y LiTFSI con el objetivo de estudiar el efecto del contraión, de la concentración y del cambio de temperatura en el patrón de dispersión SANS. Como solvente se utilizó D_2O para maximizar el contraste y minimizar la dispersión incoherente.

7.2 EL MODELO DE TEUBNER-STREY

En estos electrolitos superconcentrados, es de esperar que los dominios de $Li(H_2O)_x$ y $Li.(X^-)_n$ (con $X^- = Tf^-$ o $TFSI^-$) mencionados anteriormente formen una distribución dinámica bifásica aleatoria bajo el haz de neutrones. La similitud de esta imagen de los WiS con el ordenamiento de microemulsiones hace que resulte natural la elección del modelo de Teubner-Strey (TS),[9] que no asume ninguna geometría predeterminada. Este modelo provee una representación matemática del "efecto de hueco de correlación" (*correlation hole effect*), que ocurre en sistemas compuestos por dos fases desordenadas y concentradas (*A* y *B*). Alrededor de cada dominio de *A* hay una región donde la misma fase es excluida debido a la presencia de *B*. Esto se traduce en que la función de correlación $\gamma(r)$, definida en la ecuación (7.1), tome valores negativos en una región del espacio, denominada "hueco de correlación".

Se puede definir la densidad de longitud de dispersión (SLD, *scattering lenght density*) promedio en toda la muestra, $\bar{\rho}$, y a partir de ella la SLD de exceso en los puntos **0** y **r,** como $\rho_{exc}(\mathbf{0}) = \rho(\mathbf{0}) - \bar{\rho}$ y $\rho_{exc}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}$. Por otro lado, $\langle \rho_{exc}^2 \rangle$ representa la fluctuación cuadrática media de SLD. De esta manera, la función de correlación de pares modelada por TS toma la forma:[9]

$$\gamma(r) = \frac{\langle \rho_{exc}(\mathbf{0})\rho_{exc}(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \rho_{exc}^2 \rangle} = \frac{d}{2\pi r}\exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)\sin\left(\frac{2\pi r}{d}\right) \qquad (7.1)$$

que depende de dos distancias características, *d* y ξ, donde los corchetes $\langle \ldots \rangle$ representan el promedio sobre todo el ensamble y *r* la distancia entre los puntos **0** y **r**. La ecuación (7.1) incorpora dos propiedades esperadas para líquidos nanosegregados: la disposición alternada entre dos fases diferentes y la pérdida de orden de largo alcance. Aquí, *d* corresponde a una

longitud de periodicidad, es decir, la distancia promedio a la que se encuentran los centros de dos dominios consecutivos de la misma fase (ver Figura 7.1), y ξ es una longitud de correlación (distancia a partir de la cual se pierde la correlación).

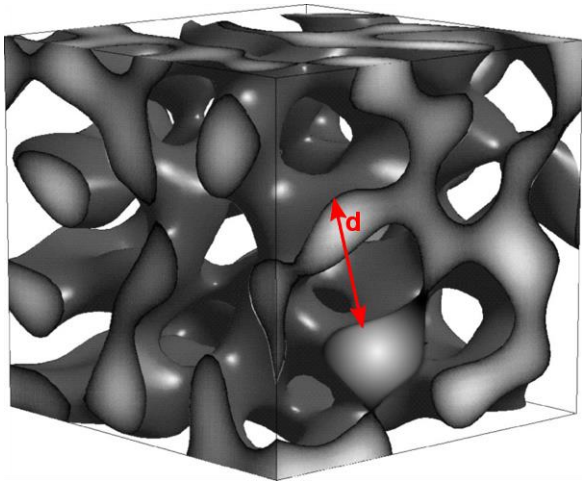


Figura 7.1: a) Representación esquemática de una distribución bifásica bicontinua ordenada aleatoriamente. Figura adaptada de la ref. 10.

La intensidad de neutrones dispersada se puede calcular como la transformada de Fourier de la función de correlación, que en el caso del modelo aquí utilizado sigue la ecuación:[9]

$$I(Q) = \frac{\frac{8\pi}{\xi}\phi(1-\phi)\Delta\rho^2}{a + cQ^2 + Q^4} + B \tag{7.2}$$

donde ϕ y (1-ϕ) representan la fracción volumétrica de cada fase (dominios ricos en agua o ricos en aniones, respectivamente), $\Delta\rho^2$ es el cuadrado de la diferencia en la densidad de longitud de dispersión entre ambas fases, a y c están relacionados con las distancias características según:

$$\xi = \left[\frac{1}{2}a^{1/2} + \frac{1}{4}c\right]^{-1/2} \tag{7.3}$$

$$d = 2\pi\left[\frac{1}{2}a^{-1/2} - \frac{1}{4}c\right]^{-1/2} \tag{7.4}$$

y B representa un fondo de dispersión incoherente experimental. Si bien $\Delta\rho^2$ generalmente se considera una constante intrínseca del material, en este caso la SLD de cada fase depende de la partición de iones entre los dominios ricos en agua y ricos en aniones, que es desconocida. Este parámetro no se puede calcular por lo que se consideró como un factor de proporcionalidad empírico. Una situación similar ocurre con ϕ, pero más adelante se hará la aproximación de considerarlo equivalente a la fracción volumétrica de sal (ϕ_{sal}).

La relación superficie-volumen de la interfase entre los dominios ricos en aniones y ricos en agua (superficie de contacto entre ambas fases) puede inferirse a partir de la pendiente de $\gamma(r)$ cuando r tiende a 0 como,

$$\frac{S}{V} = \frac{4\phi(1-\phi)}{\xi} \tag{7.5}$$

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1 Dependencia con la concentración de la nanoestructura de WiS

Para continuar la caracterización de electrolitos WiS comenzada en el Capítulo 6, se analizaron los sistemas modelo basados en LiTf y LiTFSI. Se prepararon soluciones de las sales correspondientes en D_2O con concentraciones 4; 5,5; 7; 12; 17 y 21 mol.kg^{-1} como se describe en la sección experimental (sección **7.5**) y sus perfiles SANS en la región de altos Q se muestran en la Figura 7.2. El uso de D_2O como solvente es crucial para evitar la alta dispersión incoherente proveniente del H presente en H_2O, y para maximizar el contraste. Las muestras de LiTFSI se midieron a 29 °C, mientras que para LiTf la temperatura se fijó en 26 °C. Los resultados se compararon directamente porque, como mostraremos más adelante, pequeños cambios de temperatura no tienen impacto en los resultados.

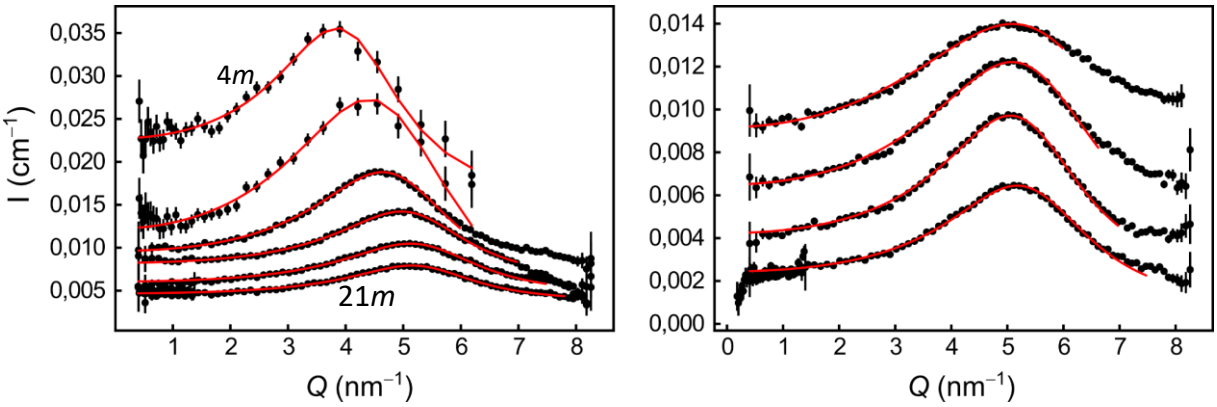


Figura 7.2: Intensidad dispersada normalizada en función del vector Q para soluciones LiTFSI-D_2O (izquierda) y LiTf-D_2O (derecha) a varias molalidades especificadas en la figura. El ajuste con el modelo de Teubner-Strey está representado con una línea roja. Las curvas están desplazadas verticalmente para mayor claridad.

Claramente, la presencia de un pico ancho en el patrón de dispersión (dado por el "hueco de correlación" descripto en la sección **7.2**) es indicativo de un orden nanométrico con distancias características alrededor de 1-2 nm, como lo predicen las simulaciones de DM y se

muestra en trabajos anteriores.[2,3,6] La misma característica fue visible en el sistema $LiTFSI_m$+ $LiTf_{m/3}$ con m = 21 mol.kg^{-1}, pero debido al alto grado de cristalización observado en la muestra al finalizar el experimento no fue posible determinar su concentración y, por ende, los resultados fueron excluidos.

Lo primero que llama la atención al observar la Figura 7.2 es la diferente dependencia de la posición del pico con la concentración para ambas sales. El Q_p correspondiente al máximo del pico, directamente relacionado con la escala de longitud de la estructura nanométrica, d, se mantiene constante con la concentración en el caso de LiTf, mientras que se desplaza a Q más alto (menor distancia) a medida que aumenta la concentración de LiTFSI. Otra diferencia entre ambas sales es la concentración mínima a la que se puede encontrar este pico: para LiTFSI está presente incluso en la concentración más baja estudiada (4 mol.kg^{-1}), mientras que para LiTf no se registra ninguna señal por sobre la línea base a concentraciones por debajo de 7 mol.kg^{-1} (no mostrado). Cabe señalar que las medidas para las soluciones de ambas sales con concentración 4 y 5,5 mol.kg^{-1} se realizaron en un instrumento diferente al resto, con menor sensibilidad y resolución (ver sección **7.5**). Esto significa que la ausencia de un pico de LiTf podría deberse a limitaciones instrumentales, dado que según la tendencia observada se espera que éste sea ancho y débil. Sin embargo, sigue siendo válido realizar un análisis comparativo, lo que indica que las nano-heterogeneidades están presentes a concentraciones más bajas en LiTFSI en comparación con LiTf. Esto apoya la correlación entre la presencia de nanodominios y el desacople de la movilidad iónica de la viscosidad de la solución que, como se mostró en el Capítulo 6, ocurre a concentraciones más bajas para LiTFSI que para LiTf.[1]

Las curvas resultantes del ajuste con el modelo de TS se muestran en la Figura 7.2 como líneas rojas, y se puede observar que todos los datos experimentales son bien modelados por esta funcionalidad hasta Q < 6 nm^{-1}. A medida que la concentración disminuye, la región de altos Q debe excluirse del ajuste para poder ajustar razonablemente el pico. Esta característica de la señal se puede observar especialmente en la solución LiTf de 7 mol.kg^{-1}, donde la intensidad en $Q > Q_p$ es mayor que los valores en $Q < Q_p$, característica que no puede ser reproducida por el modelo de TS. Esto podría ser una consecuencia de un cambio en la estructura de las soluciones: a medida que la concentración disminuye, hay menos sal disponible para formar una red extendida. Por lo tanto, se rompe parcialmente la estructura bifásica para formar aglomerados aislados compuestos por unos pocos iones. En este escenario, habría una segunda contribución a la intensidad de neutrones dispersada, responsable de la desviación a altos Q. Los parámetros obtenidos para el ajuste de las señales de la Figura 7.2 se representan en la Figura 7.3.

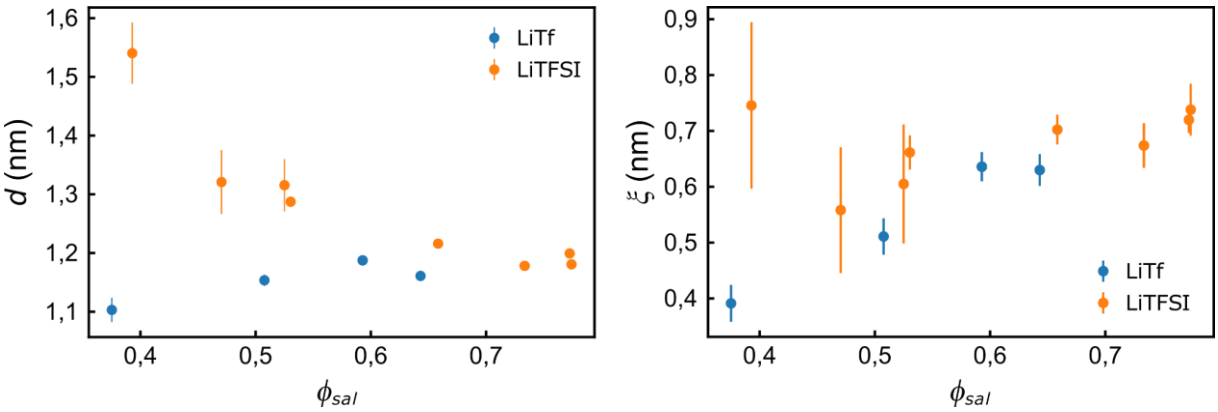


Figura 7.3: Parámetros de ajuste *d* (izquierda) y ξ (derecha) para el modelo de TS obtenidos para electrolitos WiS compuestos por LiTFSI (naranja) y LiTf (azul) a 29 y 26°C respectivamente en función de la concenctración.

Como es de esperar, las principales características de las curvas se ven reflejadas en los parámetros de ajuste: para las soluciones de LiTFSI, *d* (relacionado con la posición del pico) disminuye con la concentración de sal, lo que implica que los dominios se acercan a medida que aumenta la concentración, mientras que para LiTf esta distancia es prácticamente constante. La distancia de periodicidad para las soluciones LiTFSI superconcentradas se sitúa alrededor de 1,15 - 1,3 nm, concordante o ligeramente menor que en estudios computacionales previos.[6] Dado que la geometría propuesta es la correspondiente a dos fases bicontinuas interpenetradas, *d* representa una distancia de repetición relacionada con el espesor de dichas fases, ya que su longitud no está definida. Es importante señalar que las distancias características son comparables a los tamaños de los aniones (el anión Tf^- es bien descripto por una esfera con un radio de ~ 0.3 nm, y el $TFSI^-$ puede describirse como un cilindro con una longitud de ~ 0.79 nm y un diámetro de ~ 0.29 nm), lo que significa que la unidad de repetición está compuesta por solo unas pocas moléculas. Otra parámetro relevante es la distancia cristalina hipotética –distancia entre cationes o aniones en una solución hipotética homogenea y ordenada– obtenida a partir de la concentración de sal ($d_{ch} = c^{-1/3}$). Ésta se sitúa entre 0,6 nm para las soluciones más concentradas y 0,85 nm para las más diluidas. La comparación de *d* con d_{ch} secunda el punto de vista que los WiS están formados por nanodominios de solo unas pocas moléculas de espesor. El ensanchamiento del pico a medida que la concentración disminuye para las soluciones de LiTf se ve reflejado en la reducción de ξ. Cuando se grafican los parámetros en función de la fracción volumétrica de sal, ϕ_{sal}, (Figura 7.3) se pone en evidencia que la menor concentración explorada para LiTf (7 mol.kg^{-1}) es casi equivalente en fracción volumétrica a la solución de LiTFSI 4 mol.kg^{-1}, con una relación Li^+:D_2O menor. También denota que, para ϕ_{sal} mayor que ≈ 0,5, la distancia de correlación permanece constante y similar para ambos sistemas,

mientras que a concentraciones más bajas se puede ver un cambio significativo para LiTf. Para las soluciones de LiTFSI, los errores en dicho parámetro impiden distinguir una tendencia clara.

Llegado este punto, es oportuno hacer un breve comentario acerca del cálculo de la fracción volumétrica de las componentes de la solución. Se ha demostrado que las mezclas de LiTf, LiTFSI o LiTFSI$_m$+ LiTf$_{m/3}$ con agua se comportan de forma ideal en cuanto a sus propiedades volumétricas, siguiendo la relación lineal,[11]

$$V_m = (1-x)V_{H_2O} + xV_{2ss} \tag{7.6}$$

donde x es la fracción molar de sal, V_{H_2O} y V_{2ss} los volúmenes molares del agua y de la sal en un estado líquido sobreenfriado hipotético. Por extrapolación a x = 1, se puede obtener el valor de V_{2ss}, que es una propiedad intrínseca de cada sal.

Dada la idealidad de los sistemas WiS con respecto a sus propiedades volumétricas, es natural que ocurra un comportamiento similar en las soluciones basadas en agua deuterada, donde las interacciones electrostáticas son esencialmente las mismas. Así, la fracción volumétrica de la sal en las soluciones estudiadas se puede obtener usando la fracción molar de sal y D_2O para cada solución, y los correspondientes volúmenes molares, V_{2ss} y V_{D_2O} :

$$\phi_{sal} = \frac{xV_{2ss}}{xV_{2ss} + (1-x)V_{D_2O}} \tag{7.7}$$

A pesar de que las dos fases presentes en la solución no están compuestas por agua y sal puras (la fase rica en agua está compuesta por $Li^+(D_2O)_n$ y la rica en aniones por $Li^+(TFSI^-)_x$, es decir, los iones Li^+ se encuentran distribuidos entre ambas fases), esta fracción volumétrica ϕ_{sal} se puede usar como una estimación de ϕ. Para validar esta aproximación, se puede realizar un cálculo simple utilizando el volumen intrínseco del ion Li^+: suponiendo que el volumen molar parcial del agua no cambia significativamente por la adición de iones Li^+, lo cual es razonable en el caso de estos WiS,[11] la influencia del Li^+ en el volumen de la fase se puede estimar a partir de su radio iónico. Incluso considerando el escenario extremo de una solución de 21 mol.kg^{-1}, y suponiendo que todos los iones Li^+ se encuentran en la fase rica en agua, lo que conduciría a una relación D_2O:Li^+ igual a 2,7:1, el aumento de volumen molar de dicha fase sería apenas del 6%. Por lo tanto, para los siguientes cálculos el volumen molar de las fases rica en agua y rica en aniones se pueden aproximar al volumen molar parcial de agua y sal puras, respectivamente y, en consecuencia, ϕ puede considerarse equivalente a ϕ_{sal}.

Usando esta aproximación, es posible estimar la relación superficie/volumen, *S/V*, de la interfase entre los nanodominios ricos en D_2O y ricos en aniones, como se muestra en la ecuación (7.5),[9] y los resultados se pueden ver en la Figura 7.4. En dicha Figura se ve claramente que se puede encontrar una tendencia común decreciente para ambos sistemas para ϕ_{sal} superior a ≈ 0,5; lo que sugiere que, para estas sales químicamente similares, el parámetro que determina la morfología de las soluciones es la fracción volumétrica en vez de la molalidad o la relación D_2O:Li^+. Teniendo esto en cuenta, se deduce que podría haber una limitación geométrica simple cuando $\phi_{sal} > 0{,}5$, dando lugar a morfologías similares.

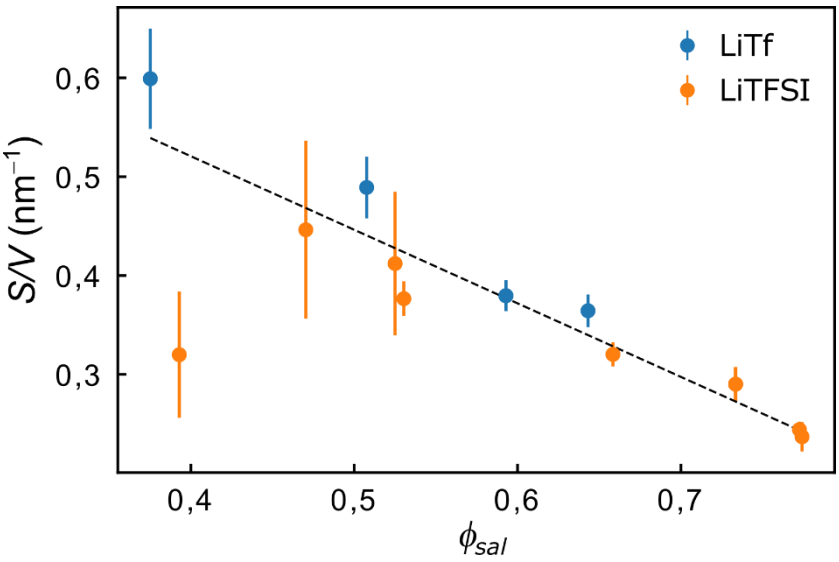


Figura 7.4: (a) Relación superficie/volumen del área de contacto entre las fases calculada para soluciones de LiTFSI (naranja) y LiTf (azul). Se grafica la dependencia lineal como línea discontinua como una guía para el ojo.

De las muchas configuraciones posibles que pueden adoptar estos sistemas, hay dos representaciones extremas de las soluciones como un sistema de dos fases: la primera representa los dominios ricos en aniones como canales dentro de una matriz rica en agua (paneles 1-4 de la Figura 7.5), mientras que la segunda invierte los roles y representa canales de agua dentro de una matriz rica en aniones (paneles 1-6 de la Figura 7.6). Los iones Li^+ se encontrarían distribuidos entre ambas fases, y su única influencia en el patrón de dispersión se reflejaría en el factor de proporcionalidad $\Delta\rho^2$. La Figura 7.5 y la Figura 7.6 son ayudas visuales para analizar estos dos casos, donde los dominios se representan dispuestos de forma periódica para facilitar la comprensión (en realidad, éstos existirían como fases bicontinuas desordenadas, similares a un "plato de *spaguettis*" como se muestra en el panel superior derecho de la Figura 7.6). En cualquiera de estas representaciones, una "concentración de canales" se puede

establecer como el número de nanodominios en forma de canal (representados como cilindros en la Figura 7.5) en un volumen fijo de solución.

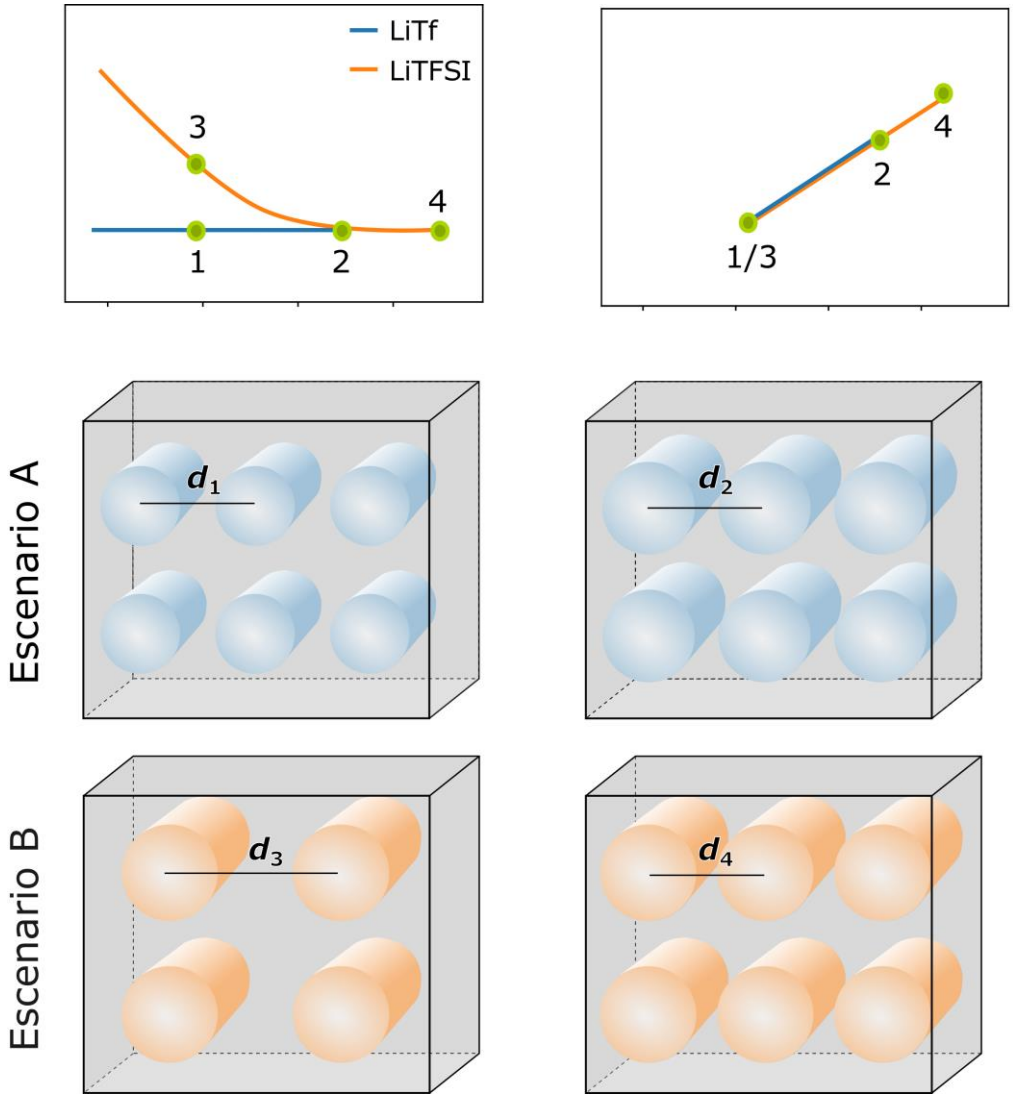


Figura 7.5: Paneles superiores: distancia característica (izquierda) y relación superficie/volumen (derecha) en función de la fracción volumétrica de la sal, ϕ_{sal}, para las diferentes situaciones ilustradas en los paneles 1 a 4. Paneles inferiores: Representación esquemática del ordenamiento nanoscópico en soluciones WiS, con la fase rica en aniones representada como canales en una matriz rica en agua a diferentes ϕ_{sal} para LiTf (1-2) y LiTFSI (3-4).

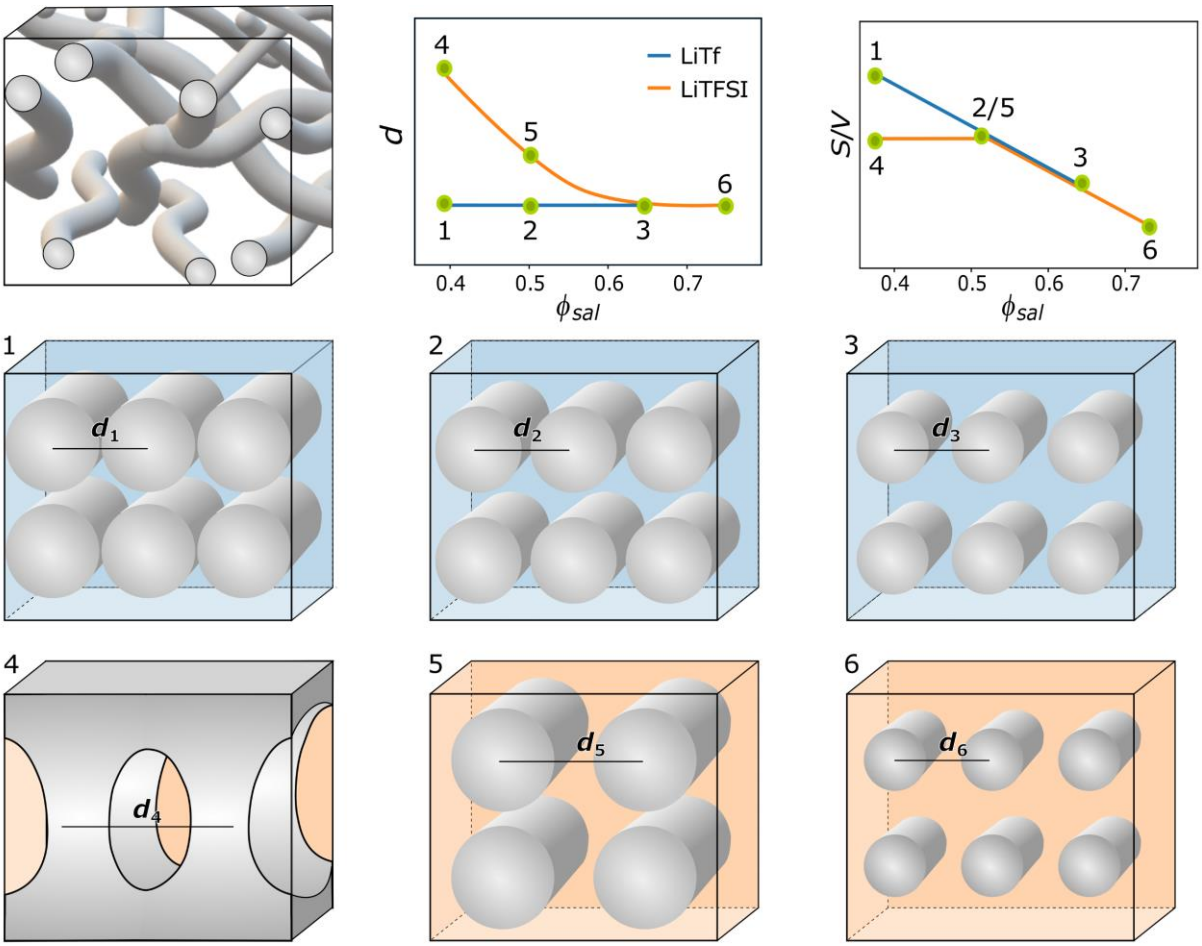


Figura 7.6: Paneles superiores: Representación esquemática 3D de canales desordenados (izquierda), distancia característica (centro) y relación superficie/volumen (derecha) en función de la fracción volumétrica de sal, ϕ_{sal} para las situaciones ilustradas en los paneles inferiores (1-6). Paneles inferiores: Representación esquemática de ordenamientos posibles en soluciones WiS con la fase rica en agua representada como canales de color gris en una matriz rica en aniones a diferentes ϕ_{sal} para LiTf (1-3) y LiTFSI (4-6).

Si comenzamos analizando la situación cuando $\phi_{sal} > 0{,}5$, y suponemos que la primera representación (canales ricos en aniones) es la correcta, un aumento en la concentración de sal conduciría a dos posibles escenarios extremos que llamaremos “A” y “B” (representado en los paneles de la Figura 7.5): en el escenario A (paneles 1-2), la mayor concentración de sal se refleja solo en el tamaño de los dominios ricos en aniones y, en consecuencia, la distancia entre ellos se mantiene constante. La otra posibilidad es el escenario B (paneles 3-4), en el que se produce un acercamiento de dichos dominios sin cambios en su tamaño. Recurriendo a este tipo de representación, el comportamiento del sistema LiTFSI, que se caracteriza por una disminución de *d* con la concentración (ver Figura 7.3.a), correspondería a una situación más similar al escenario B. En cambio, los sistemas basados en LiTf se comportarían como en el escenario A. No obstante, esta representación no puede explicar la disminución de *S/V* al

aumentar ϕ_{sal}: cualquiera de los dos escenarios mencionados conduciría a un incremento en el área de contacto entre ambas fases en un volumen fijo, ya que dicha área aumenta con el tamaño y la concentración de los nanodominios con forma de canal.

Al observar la segunda representación (Figura 7.6), se puede obtener una mejor descripción para $\phi_{sal} > 0{,}5$. Un aumento en la concentración de sal es equivalente a una disminución en la fracción volumétrica de D_2O. Esto se puede lograr nuevamente a través de dos escenarios extremos (o una combinación de ellos) representados en los paneles 2-3 y 5-6 de la Figura 7.6.

El caso de los electrolitos basados en LiTf (paneles 2-3) es más fácil de interpretar: dado que la distancia entre dominios se mantiene constante, un simple intercambio de roles (con respecto al escenario A de la representación anterior) entre dominios ricos en aniones y ricos en agua es suficiente para explicar las tendencias en *d* y *S/V*. En este caso, cuando aumenta la concentración de sal, los dominios ricos en agua (que tienen forma de canales) se contraen, lo que es consistente con la disminución de *S/V* (canales más pequeños tienen menor área), mientras que la distancia entre ellos permanece prácticamente constante. Para las soluciones de LiTFSI (paneles 5-6), la situación es más compleja: la tendencia decreciente observada para *d* (mostrada esquemáticamente en el panel superior de la Figura 7.6) indica que los dominios ricos en agua se acercan cuando la fracción de volumen de D_2O disminuye (a medida que aumenta la concentración de sal). El acercamiento de dominios ricos en agua en simultáneo con la disminución de la fracción volumétrica de D_2O solo es posible si dichos dominios se contraen. Es fácil ver que esta situación puede conducir a una disminución de *S/V*. La relación real entre ϕ_{sal}, *S/V* y *d* está determinada por la geometría específica de los canales.

A altas concentraciones, ambas sales alcanzan morfologías similares (*d*, ξ y *S/V* siguen una tendencia en común). Sin embargo, cuando $\phi_{sal} < 0{,}5$, se puede encontrar una diferencia significativa para los parámetros de ajuste entre ambos sistemas. Cabe señalar que los sistemas basados en LiTFSI no presentan una tendencia clara en *S/V* cuando $\phi_{sal} < 0{,}5$, lo que podría implicar que a estas concentraciones este sistema presenta fases verdaderamente interpenetradas en lugar de canales de agua dispersos en una matriz rica en aniones (panel 4 de la Figura 7.6). Ese no es el caso de LiTf, que exhibe una clara tendencia de *S/V* decreciente con el aumento de ϕ_{sal} en todo el régimen de concentraciones (paneles 1-3 en la Figura 7.6).

Ambas representaciones consideradas son casos extremos, este análisis cualitativo lleva a la conclusión de que estos sistemas están más cerca de un extremo que del otro; son mejor

modelados por canales de agua dispersos en una matriz (o red) rica en aniones que por el escenario inverso. Los resultados previos de QENS en combinación con DM obtenidos por González *et al*.[5] han llevado a la conclusión de que los caminos por los cuales ocurre la difusión del agua se vuelven cada vez más estrechos y tortuosos a medida que la concentración de sal aumenta de 13,9 mol.kg^{-1} a 21 mol.kg^{-1} de LiTFSI, lo que concuerda con el esquema propuesto aquí.

Las diferentes morfologías encontradas para ambos sistemas a bajas concentraciones son probablemente una consecuencia de las diferentes interacciones ion–ion e ion–agua relacionadas con la deslocalización de la carga (el anión TFSI$^-$ es más grande y más polarizable que el Tf$^-$) y el número de sitios O- en cada anión.[12] No obstante, el rango más interesante para aplicaciones electroquímicas comprende las concentraciones más altas (donde el número de moléculas de agua con propiedades *bulk* es pequeño y, por lo tanto, la ventana de estabilidad electroquímica es amplia), es decir, donde las morfologías de ambos sistemas son similares.

7.3.2 Dependencia con la temperatura de la nanoestructura de WiS

Se estudió el efecto de la temperatura en el rango 25 - 60 ºC, que son las temperaturas de interés para el funcionamiento de baterías, para los electrolitos WiS basados en LiTf y LiTFSI a una concentración de 21 mol.kg^{-1}. Los resultados se ajustaron con el modelo TS como se describe en la sección anterior en la región 0,45 nm^{-1} < Q < 7,5 nm^{-1}. En la Figura 7.7 se muestran los patrones obtenidos y los parámetros resultantes de dicho ajuste.

De la Figura 7.7 se desprende claramente que no hay cambios sustanciales en ninguna de las distancias características cuando se cambia la temperatura desde temperatura ambiente hasta 60 ºC. Solo se puede distinguir una ligera disminución en ξ para las soluciones de LiTFSI superconcentradas, lo que podría sugerir la presencia de un desorden inducido por la temperatura, probablemente acentuado a temperaturas más altas no exploradas en esta tesis.

La independencia de la nano-heterogeneidad con la temperatura no es un resultado sorprendente porque el estrecho rango de temperatura estudiado en este trabajo se encuentra muy por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g, que es < 200 K.[7] Es sabido que la presencia de heterogeneidades en líquidos se exacerban cuando T se acerca a T_g, particularmente para T < 1,2 T_g.[13] Esto concuerda con el hecho de que el desacoplamiento de la movilidad iónica de la viscosidad de estas soluciones, estudiado en el Capítulo 6, es independiente de la temperatura para los dos electrolitos WiS en el rango cubierto.[1] Esto

confirma, una vez más, la relación entre las propiedades de transporte y la heterogeneidad estructural presente en electrolitos WiS incluso a temperaturas relativamente elevadas.

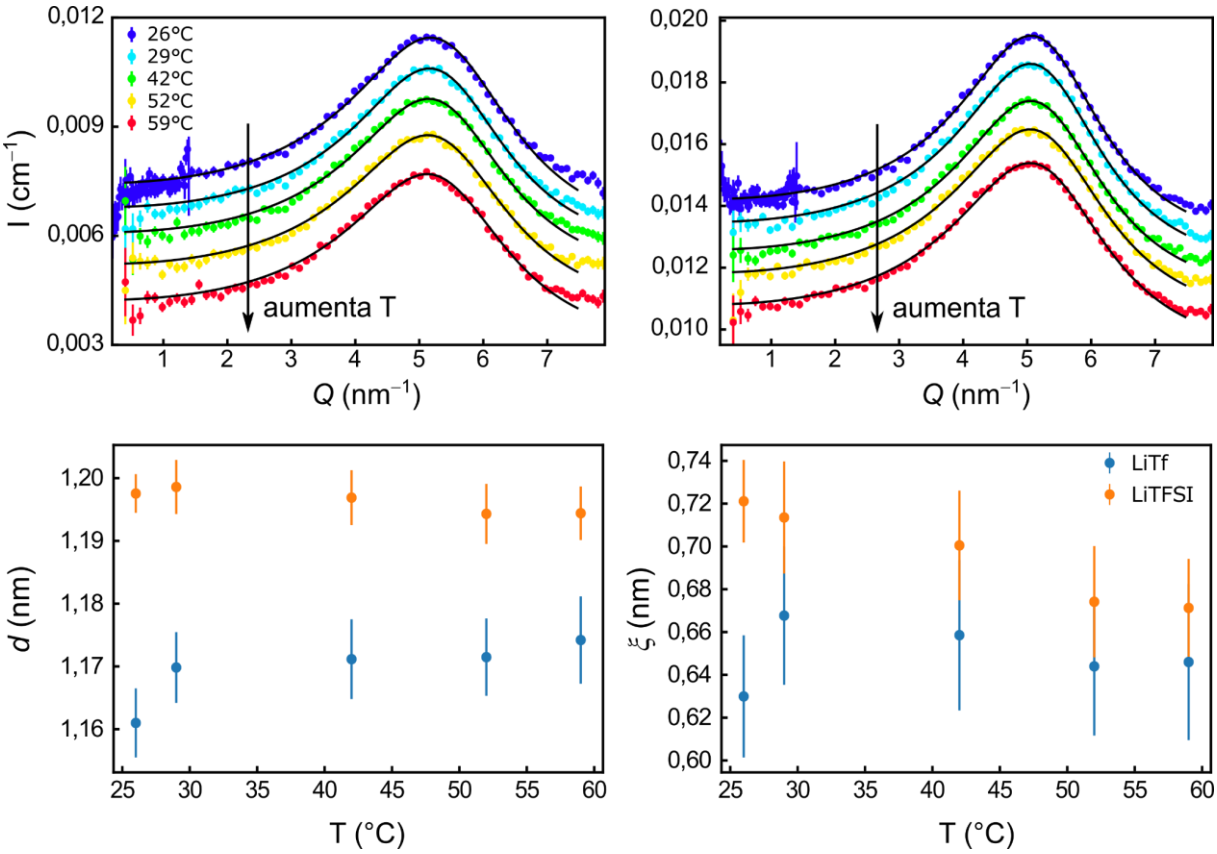


Figura 7.7: Paneles superiores: Patrones de SANS para soluciones de LiTf (izquierda) y LiTFSI (derecha) 21 mol.kg^{-1} entre 26 °C y 59 °C. La línea negra representa el ajuste con el modelo de TS. Paneles inferiores: Distancia de periodicidad, *d* (izquierda) y distancia de correlación, ξ (derecha) para electrolitos 21 mol.kg^{-1} basados en LiTFSI (naranja) y LiTf (azul) en función de la temperatura.

7.4 CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo se ha estudiado el efecto de la concentración y la temperatura en la nanoestructura de electrolitos WiS basados en sales de litio, compuestos por LiTf y LiTFSI.

Se puede distinguir un pico de correlación centrado alrededor de 3,5 - 5 nm^{-1} en los perfiles de dispersión de SANS para todas las soluciones dentro del régimen de concentración WiS (por encima de 7 mol.kg^{-1}), lo que confirma la presencia de nano-heterogeneidades estructurales en estos electrolitos, independientes de la temperatura entre 25 y 60 ° C. Además, se propone que el parámetro que determina la formación de tales heterogeneidades y su morfología es la fracción volumétrica de sal que puede calcularse a partir de los volúmenes

molares parciales de agua y sal en el hipotético estado líquido sobreenfriado. Esta es la razón por la que los electrolitos WiS basados en LiTFSI exhiben el pico de correlación en el patrón de SANS a concentraciones molales más pequeñas, pero fracciones volumétricas similares en comparación con los electrolitos basados en LiTf. Se encontró una tendencia monótonamente descendente en la relación entre superficie de contacto entre las fases y el volumen, *S/V*, con la fracción volumétrica de sal cuando $\phi_{sal} > 0{,}5$; lo que se condice con una imagen de estas soluciones como canales de agua nanométricos que penetran en una matriz tridimensional rica en aniones.

Hasta donde sabemos, los resultados presentados en esta tesis constituyen el primer estudio experimental sistemático de las heterogeneidades estructurales de los electrolitos WiS, que son de gran importancia para comprender las heterogeneidades dinámicas y las implicancias en las propiedades macroscópicas de interés, como la conductividad, la difusión y el número de transporte de Li^+. La fracción volumétrica de la sal en la solución no se suele considerar en trabajos previos, por lo que los resultados presentados en este capítulo presentan un nuevo eje a tener en cuenta a la hora de diseñar nuevos electrolitos. Las nuevas estrategias deben considerar el impacto que tiene el tamaño del anión en las propiedades de los electrolitos WiS. En ese sentido, utilizar aniones grandes podrían llevar a la formación de nano-heterogeneidades a menores concentraciones, promoviendo el desacople de la movilidad iónica de la viscosidad y números de transporte de Li^+ altos.

Por otro lado, es esperable que la estructura formada en estos electrolitos esté directamente relacionada con la cantidad de moléculas de agua con propiedades *bulk*, y por lo tanto tenga un impacto directo en la estabilidad electroquímica del solvente frente a potenciales extremos. El juego entre la proporción de agua *bulk*, la nanoestructura y la estabilidad de estos electrolitos es un campo aún no explorado.

7.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todas las soluciones fueron preparadas inmediatamente antes de realizar los experimentos de SANS utilizando sales (LiTf y LiTFSI) previamente secadas a 140°C. El solvente utilizado en todos los casos fue agua deuterada (D_2O, Aldrich, 99,9%), conservada en un frasco sellado con Parafilm a 4°C hasta el momento de ser utilizada. Para obtener las molalidades deseadas, todas las soluciones fueron preparadas pesando las cantidades requeridas de sal y D_2O.

7.5.1 Mediciones de Dispersión Neutrónica de Bajo Ángulo (SANS)

Las mediciones de SANS de las soluciones más concentradas (por encima de 7 mol.kg^{-1}, inclusive) se realizaron en el instrumento monocromático V4 en BER II en el Helmholtz Zentrum-Berlin (HZB) durante una estadía de 9 meses realizada entre julio de 2019 y marzo de 2020.[14] La distancia entre la muestra y el detector se estableció en 1 m, y la longitud de onda de los neutrones fríos fue λ = 4,5 Å; lo que conduce a un rango del vector Q desde 0,45 hasta 8 nm^{-1} ($Q = 4\pi/\lambda \operatorname{sen}\theta$, es el módulo del vector de transferencia de momento y 2θ es el ángulo de dispersión). El patrón de dispersión en una dimensión se obtuvo convirtiendo los datos en dos dimensiones isotrópicos colectados en el detector con el software BerSANS.[15]

Las soluciones de menor concentración (por debajo de 7 mol.kg^{-1}) se midieron en el instrumento ZOOM en la fuente de neutrones y muones ISIS (Oxford, Reino Unido).[16] Este instrumento funciona en un modo de "tiempo de vuelo" con una longitud de onda de neutrones incidentes de 1,75 Å < λ < 16,5 Å, que cubre el rango Q entre 0,42 y 8,4 nm^{-1}. Los datos se redujeron a un patrón de dispersión en una dimensión utilizando el *software* Mantid de código abierto.[17]

Los resultados de ambos instrumentos se corrigieron por la transmisión de la muestra y el fondo de la celda de cuarzo según se describe en las ecuaciones (2.17) y (2.18), utilizando los *softwares* mencionados anteriormente. La conversión a unidades absolutas en cm^{-1} fue posible mediante normalización con la señal de dispersión de H_2O para las muestras medidas en HZB y un estándar compuesto de poliestireno deuterado dispersado en una matriz de poliestireno hidrogenado (Estándar B1.9) para las medidas realizadas en ISIS. Los resultados también fueron corregidos por la dispersión incoherente de D_2O, según

$$I(Q) = I_{nc}(Q) - \frac{V_{D_2O}}{V_{muestra}} I_{D_2O}(Q) \tag{7.8}$$

donde $I(Q)$, $I_{nc}(Q)$ e $I_{D_2O}(Q)$ representan los patrones de dispersión corregido, de la muestra sin corregir por D_2O, del agua deuterada respectivamente y el término $V_{D_2O}/V_{\text{muestra}}$ representa la fracción volumétrica de agua deuterada para cada muestra.

En todas las mediciones las muestras fueron contenidas en cubetas de cuarzo de 2 mm de paso óptico (Hellma Analytics) y la temperatura se mantuvo constante en el valor deseado ± 1 K, permitiendo un período de estabilización de 30 minutos antes de la medición. En todos los

casos se tomó además el patrón de dispersión de D_2O para tener en cuenta los cambios de densidad debido al cambio de temperatura.

7.6 REFERENCIAS

(1) Horwitz, G.; Rodríguez, C. R.; Steinberg, P. Y.; Burton, G.; Corti, H. R. Mobility-Viscosity Decoupling and Cation Transport in Water-in-Salt Lithium Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2020**, *359*, 136915.

(2) Borodin, O.; Suo, L.; Gobet, M.; Ren, X.; Wang, F.; Faraone, A.; Peng, J.; Olguin, M.; Schroeder, M.; Ding, M. S.; Gobrogge, E.; von Wald Cresce, A.; Munoz, S.; Dura, J. A.; Greenbaum, S.; Wang, C.; Xu, K. Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes. *ACS Nano* **2017**, *11*, 10462–10471.

(3) Li, Z.; Bouchal, R.; Mendez-Morales, T.; Rollet, A.-L.; Rizzi, C.; Le Vot, S.; Favier, F.; Rotenberg, B.; Borodin, O.; Fontaine, O.; Salanne, M. Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 10514–10521.

(4) Popov, I.; Sacci, R. L.; Sanders, N. C.; Matsumoto, R. A.; Thompson, M. W.; Osti, N. C.; Kobayashi, T.; Tyagi, M.; Mamontov, E.; Pruski, M.; Cummings, P. T.; Sokolov, A. P. Critical Role of Anion-Solvent Interactions for Dynamics of Solvent-in-Salt Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 8457–8466.

(5) González, M. A.; Borodin, O.; Kofu, M.; Shibata, K.; Yamada, T.; Yamamuro, O.; Xu, K.; Price, D. L.; Saboungi, M. L. Nanoscale Relaxation in “Water-in-Salt” and “Water-in-Bisalt” Electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 7279–7284.

(6) Lim, J.; Park, K.; Lee, H.; Kim, J.; Kwak, K.; Cho, M. Nanometric Water Channels in Water-in-Salt Lithium Ion Battery Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15661–15667.

(7) Ding, M. S.; Xu, K. Phase Diagram, Conductivity, and Glass Transition of LiTFSI-H_2O Binary Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 16624–16629.

(8) Yu, Z.; Curtiss, L. A.; Winans, R. E.; Zhang, Y.; Li, T.; Cheng, L. Asymmetric Composition of Ionic Aggregates and the Origin of High Correlated Transference Number in Water-in-Salt Electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1276–1281.

(9) Teubner, M.; Strey, R. Origin of the Scattering Peak in Microemulsions. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3195–3200.

(10) Mihailescu, M.; Monkenbusch, M.; Endo, H.; Allgaier, J.; Gompper, G.; Stellbrink, J.; Richter, D.; Jakobs, B.; Sottmann, T.; Farago, B. Dynamics of Bicontinuous Microemulsion Phases with and without Amphiphilic Block-Copolymers. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9563–9577.

(11) Horwitz, G.; Steinberg, P. Y.; Corti, H. R. Volumetric and Viscosity Properties of Water-in-Salt Lithium Electrolytes: Comparison with Ionic Liquids and Molten Salts. *J. Chem. Thermodyn. Enviado*.

(12) Horwitz, G.; Factorovich, M.; Rodriguez, J.; Laria, D.; Corti, H. R. Ionic Transport and Speciation of Lithium Salts in Glymes: Experimental and Theoretical Results for Electrolytes of Interest for Lithium-Air Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3*, 11205–11215.

(13) Xia, X.; Wolynes, P. G. Microscopic Theory of Heterogeneity and Nonexponential Relaxations in Supercooled Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5526–5529.

(14) Keiderling, U.; Wiedenmann, A. New SANS Instrument at the BER II Reactor in Berlin, Germany. *Phys. B Condens. Matter* **1995**, *213*, 895–897.

(15) Keiderling, U. The New "BerSANS-PC" Software for Reduction and Treatment of Small Angle Neutron Scattering Data. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2002**, *74*, 1455–1457.

(16) Corti, H.; Horwitz, G.; Härk, E. Proposal RB2010180: SANS Study of the Nanostructure of Water-in-Salt Electrolytes Confined in Mesoporous Carbons, STFC ISIS Neutron and Muon Source. 2020.

(17) Arnold, O.; Bilheux, J.-C.; Borreguero, J. M.; Buts, A.; Campbell, S. I.; Chapon, L.; Doucet, M.; Draper, N.; Leal, R. F.; Gigg, M. A. Mantid—Data Analysis and Visualization Package for Neutron Scattering and μ SR Experiments. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2014**, *764*, 156–166.

8. Conclusiones y perspectivas

8.1 CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS

Las baterías de Li-O_2 han despertado, sin lugar a dudas, un enorme interés en la comunidad científica durante la última década. Sin embargo, pasado el optimismo inicial se hizo notoria la necesidad de entender en mayor detalle los procesos químicos y electroquímicos que ocurren durante su funcionamiento.

El electrolito utilizado en una batería de Li-O_2 es uno de los componentes más relevantes. Un electrolito adecuado para estas baterías debería tener baja volatilidad, presentar una velocidad de transporte de Li^+ y O_2 alta y ser suficientemente estable en el lado anódico y catódico. Motivados por la falta de dicho electrolito, este trabajo de tesis se centró en el estudio fisicoquímico de los mejores y más novedosos candidatos. Los estudios presentados en esta tesis constituyen una contribución al entendimiento de la química de electrolitos basados en glimas y "Water-in-Salt".

La primera parte de esta tesis se dedicó a la caracterización de electrolitos de la familia de las glimas, que tienen muy baja constante dieléctrica (ε < 10). En primer lugar, se estudió el transporte y la especiación de electrolitos compuestos por LiTf y LiTFSI en DME y DG, debido a su importancia en la velocidad de carga/descarga y mecanismo de reacción. A partir de la compleja dependencia de la conductividad molar de dichas soluciones con la concentración y modelos rigurosos de conductividad de electrolitos altamente asociados (Fuoss-Krauss y FHFP) se pudieron determinar las constantes de asociación de pares iónicos, K_A, y de formación de tripletes iónicos, K_T. A su vez, mediante cálculos de dinámica molecular se corroboró que dichas constantes de asociación están fuertemente determinadas por las interacciones específicas de los grupos funcionales ion–ion e ion–solvente, explicando así la gran diferencia de K_A obtenida experimentalmente para diferentes sistemas con el mismo solvente. Por otro lado, se mostró que pequeñas concentraciones de agua generan un cambio radical en la especiación de esos electrolitos, llevando a aumentos significativos en su conductividad. A diferencia de resultados previos presentados por otros autores, el análisis expuesto en esta tesis desemboca en esquemas de asociación iónica consistentes con las propiedades físicas esperadas para estos electrolitos.

La espectroscopía IR fue de gran utilidad a la hora de determinar la estabilidad electroquímica de estos sistemas no acuosos. Mediante un estudio de SNIFTIRS, se demostró

la inestabilidad intrínseca de la TEGDME sometida a potenciales mayores a 3,6 – 3,9 V vs. Li^+/Li, mientras que la DG mostró ser más estable. Se estudió, además, el efecto de diferentes factores en sus estabilidades, concluyendo que sales más disociadas como el LiTFSI, la presencia de O_2 y de agua promueven la degradación del solvente. Los resultados presentan fuertes indicios de un mecanismo de descomposición de glimas que involucra una polimerización electroquímicamente activada, influenciado por la especiación de la sal y por la presencia de oxígeno singlete.

A partir de los resultados obtenidos, teniendo en cuenta el rol de la asociación iónica en el mecanismo de descarga de una batería de Li-O_2, el electrolito LiTf/DME sería el más adecuado de los estudiados debido a su fuerte asociación. Sin embargo, este solvente presenta el inconveniente de ser altamente volátil, lo que representa un problema en un sistema abierto, como es una batería de Li-O_2. Un buen compromiso entre los diferentes requerimientos mencionados anteriormente es el sistema LiTf/DG, que tiene una conductividad suficiente para permitir una velocidad de carga/descarga razonable, volatilidad y estabilidad electroquímica más adecuadas y una alta constante de asociación iónica. Aun así, las bondades de este electrolito no son suficientes para permitir su aplicación a nivel práctico, en donde las baterías deben durar miles de ciclos de carga/descarga. A pesar de esto, los resultados obtenidos en esta tesis representan un importante aporte en el entendimiento de la química de las glimas, lo que tiene interés no solo para baterías de Li-O_2, sino también para otros sistemas como Li-S o Na-ion.

La segunda parte de esta tesis se dedicó al estudio de un nuevo tipo de electrolitos acuosos superconcentrados. Propuestos en el año 2015, los electrolitos “Water-in-Salt” presentan propiedades fisicoquímicas cuyo estudio sigue en etapa exploratoria. En esta tesis, se presentaron interesantes propiedades de transporte que exhiben electrolitos acuosos basados en LiTf, LiTFSI y sus mezclas enfatizando el desacople movilidad–viscosidad que muestra el ion Li^+, lo que da lugar a conductividades y números de transporte aparentes mayores que los esperados. A partir de este hallazgo, se propuso una forma novedosa de tratar a estos electrolitos como sales fundidas hidratadas, y de esta manera se mostró que las movilidades colectivas catión–catión, catión–anión y anión–anión se encuentran anticorrelacionadas, similar a lo que ocurre en líquidos iónicos y sales fundidas. Este tratamiento, sin embargo, conduce a un número de transporte catiónico nulo, dejando en evidencia la necesidad de considerar las correlaciones iónicas a la hora de determinar la conductividad de litio en condiciones de bloqueo aniónico de una batería. Además, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la aplicabilidad de estos

electrolitos en baterías de litio depende en gran parte del rol del agua en la dinámica del transporte, tema que no ha sido suficientemente abordado hasta el momento.

El desacople movilidad–viscosidad que presentan los electrolitos WiS es una característica típica de sistemas nanosegregados, en donde dominios relativamente rígidos, formados por una red aniónica, determinan la viscosidad global, mientras que dominios de mayor movilidad, ricos en agua, facilitan el transporte de Li^+. La dispersión neutrónica de bajo ángulo permitió corroborar la presencia de inhomogeneidades estructurales propuestas en soluciones acuosas de LiTf y LiTFSI. A partir del análisis de los patrones de SANS de soluciones WiS a varias concentraciones y temperaturas, se pudo describir a los sistemas como canales de agua que penetran una matriz de aniones. Además, se propuso que la nanoestructura está fuertemente determinada por la fracción en volumen de sal, lo que deberá considerarse en el diseño de nuevos electrolitos de esta familia. Es muy probable que la formación de una nanoestructura esté relacionada con la cantidad de agua con propiedades *bulk* en las soluciones y, por lo tanto, tenga un impacto directo en su estabilidad. En ese sentido, la utilización de sales con aniones más voluminosos podría permitir el uso de soluciones de menor concentración molal, lo que representaría ventajas económicas en el desarrollo de nuevas familias de baterías de litio.

En resumen, esta tesis ha contribuido significativamente al estado del arte del comportamiento electroquímico de electrolitos acuosos y no acuosos, orientados al desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento de energía en baterías avanzadas de litio. A lo largo de este trabajo se ha puesto en evidencia la necesidad de entender los diversos y complejos procesos electrolíticos en un nivel fundamental, para así ganar poder de predicción y, sobre todo, abrir puertas a nuevas estrategias.

8.2 PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO

El camino hacia las tecnologías disruptivas suele comenzar con expectativas exageradas, seguidas de una inevitable desilusión para finalmente establecer un equilibrio (Aurbach, *et al.* 2016).[1]

En este momento, las baterías de litio-aire se encuentran recorriendo este camino: la comunidad electroquímica se enfrenta a los desafíos que estas presentan con un mayor

[1]Aurbach, D.; McCloskey, B. D.; Nazar, L. F.; Bruce, P. G. Advances in Understanding Mechanisms Underpinning Lithium-Air Batteries. Nat. Energy **2016**, 1, 1–11.

entendimiento y expectativas más realistas. Para que su implementación sea factible y rentable, el surgimiento de un electrolito "perfecto" no es el único obstáculo por sortear, también es imperioso encontrar alternativas que reduzcan los sobrepotenciales de recarga y mejoren los depósitos de litio metálico en el ánodo. En ese sentido, la reciente introducción de mediadores redox en las reacciones de carga y descarga presenta una nueva y promisoria perspectiva.

La continuación natural de esta tesis se centraría en la búsqueda de un electrolito que permita una química rápida y reversible. En dicho trayecto, el camino se ramifica en las dos familias estudiadas en esta tesis: electrolitos no acuosos y acuosos.

Con respecto a la primera familia, estudios fundamentales sobre electrolitos no acuosos superconcentrados es un campo aún fértil. El transporte iónico en estos electrolitos es un tema activamente en desarrollo, y el efecto de las altas concentraciones en la estabilidad no está unívocamente determinado. Por otro lado, entender el efecto del agua sobre la química de carga/descarga y las reacciones parasíticas abre un abanico de posibilidades en baterías de Li-O_2 donde el producto de descarga es LiOH. Finalmente, explorar diversos mediadores redox es indiscutiblemente el camino a seguir para lograr bajos sobrepotenciales de recarga, lo que, además de contribuir a una mejor eficiencia energética, tendría un impacto positivo en la estabilidad de los solventes.

La segunda familia de electrolitos estudiada en esta tesis, los "Water-in-Salt", necesita aún más investigación. Es vital entender el juego entre su nanoestructura, sus interacciones químicas, sus propiedades de transporte y su estabilidad para evaluar correctamente su aplicabilidad real. En ese sentido, trabajos teóricos y de simulación son de gran ayuda. Sin embargo, es necesaria más evidencia experimental que permita establecer un entendimiento más acabado de sus propiedades. Su aplicabilidad en diversas tecnologías, como Li-ion, supercapacitores, Na-ion y Li-S todavía está en discusión.

En particular, esta tesis deja varios caminos abiertos, algunos de los cuales son:

- Explorar el campo de los electrolitos no acuosos superconcentrados. Realizar estudios de transporte en electrolitos basados en DG, ya que es el mejor candidato. Realizar estudios de estabilidad, utilizando SNIFTIRS gracias a su alta sensibilidad, pero también con otras técnicas de caracterización tales como XPS, o espectroscopía de masa que permitan, en conjunto, entender mecanísticamente los parámetros o especies que dominan su estabilidad.

- Determinar el rol y la dinámica del solvente en electrolitos WiS mediante estudios electroosmóticos y de número de transporte medido electroquímicamente. De esta manera, se podrían determinar las correlaciones entre los iones y de los iones con el solvente de manera inequívoca.

- Estudiar el efecto del confinamiento en poros nanométricos en las propiedades de transporte de los sistemas no acuosos y acuosos, ya que, en una batería real, la mayoría del electrolito se encuentra dentro de un electrodo poroso (generalmente de base carbono).

- El efecto del agua en la especiación y estabilidad de sistemas no acuosos es otra pregunta de gran importancia.

- Finalmente, la continuación natural de este estudio implicaría el ensamblado de prototipos de baterías Li-O_2, para poder relacionar el desempeño de estas con las propiedades estudiadas.

El desarrollo de baterías de Li-O_2 que sean prácticas y recargables revolucionaría el campo de almacenamiento electroquímico de energía. El riesgo de fracasar es evidente, pero los beneficios del éxito son inconmensurables.

Apéndice

A. TRANSPORTE EN ELECTROLITOS NO ACUOSOS

A.1 Extremos en la conductividad molar de electrolitos fuertemente asociados a partir de la ecuación de Casteel-Amis.

La ecuación de Casteel y Amis permite describir de la conductividad en función de la concentración recurriendo a cuatro parámetros ajustables:[1] La conductividad específica y la concentración en el máximo, κ_m y c_m, y dos parámetros ajustables adicionales, a y b, sin significado físico.[1,2]

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \left(\frac{c}{c_m}\right)^a \exp\left[b\left(c-c_m\right)^2 - \frac{a}{c_m}(c-c_m)\right] \qquad \text{(A.1)}$$

La conductividad molar para electrolitos fuertemente asociados, $\Lambda = \kappa/c$, tiene una dependencia con la concentración más compleja que la conductividad, tema que se discute a lo largo del Capítulo 4 en las secciones **4.2.1** y **4.2.2**, y se puede ver en la Figura 4.2. La conductividad molar presenta dos extremos: un mínimo a baja concentración, y un máximo a una concentración mayor; pero ambos a una concentración menor que la concentración de máxima conductividad, c_m.

¿Es la ecuación empírica de Casteel-Amis capaz de rescatar las características de la conductividad molar en todo el rango de concentración? Para responder esta pregunta, se puede obtener la conductividad molar dividiendo la ecuación (A.1) equivalente a la ecuación (4.1) por la concentración, y derivar con respecto a c para obtener los extremos.

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial c} = (a-1)c^{a-2}\exp(X) + c^{a-1}\left[2b(c-c_m) - \frac{a}{c_m}\right]\exp(X) = 0 \qquad \text{(A.2)}$$

donde

$$X = b(c-c_m)^2 - a(c-c_m)$$

La condición de extremo lleva a:

$$(a-1)c^{a-2}-\left(2bc_m+\frac{a}{c_m}\right)c^{a-1}+2bc^a=0 \qquad \text{(A.3)}$$

Y finalmente, las dos concentraciones correspondientes al mínimo y máximo de Λ vienen dadas por:

$$c_{ext}=\frac{\left(2bc_m+\frac{a}{c_m}\right)\pm\left[\left(2bc_m+\frac{a}{c_m}\right)^2+8b(a-1)\right]^{1/2}}{4b} \qquad \text{(A.4)}$$

Para el sistema LiTFSI/DME a 25°C, los parámetros de ajuste para le ecuación (A.1) son: κ_m = 14.05 mS.cm^{-1}, c_m = 1.09 mol.dm^{-3}, a = 1.40, y b = -0.138 dm^6.mol^{-2}.

Usando estos parámetros para describir la dependencia de Λ con la concentración, es posible reproducir el máximo, pero la segunda raíz de la ecuación (A.4) no tiene sentido físico. Esto implica que la ecuación de Casteel-Amis no puede capturar la complejidad de la conductividad molar, la que es mucho más sensible a cambios en la especiación que la conductividad.

A.2 Estimación de conductividades molares a dilución infinita

La conductividad molar a dilución infinita del electrolito, Λ^0, y de los iones triples, Λ_3^0, debe ser conocida para poder utilizar las ecuaciones (3.21) a (3.23) con el fin de evaluar K_A y K_T utilizando las ecuaciones de FK. A pesar de que la ecuación de FHFP –ecuación (3.17)– podría ser utilizada para ajustar los valores de Λ^0 y Λ_3^0, dicha extrapolación resulta en valores erróneos a menos que el rango de concentraciones medido se extienda muy por debajo de la concentración donde la contribución de los iones tripletes es despreciable. Debajo de dicha concentración, dada por la ecuación (A.5), equivalente a la ecuación (4.8), los valores de Λ se acercan al límite de dilución infinita.

$$c_0=1.2^{-14}\left(\varepsilon T\right)^3 \qquad \text{(A.5)}$$

donde ε es la constante dieléctrica del solvente y T la temperatura en Kelvin.

Realizar estimaciones razonables de Λ^0 en el caso de las sales de litio en DME y DG estudiados en esta tesis a partir de la ecuación de FHFP resulta imposible debido al alto nivel de asociación que prevalece en esos solventes de baja constante dieléctrica, incluso a concentraciones extremadamente diluidas. Es por eso que la determinación de Λ^0 se realizó suponiendo que por las conductividades límites de cada ion obedecen la regla de Walden al variar el solvente:

$$\frac{\lambda_i^0(DME/DG,T)}{\lambda_i^0(X,T)} = \frac{\eta(X,T)}{\eta(DME/DG,T)} \qquad \text{(A.6)}$$

La validez de este supuesto se corroboró analizando las conductividades iónicas reportadas en literatura para el Li^+, Tf^-, y $TFSI^-$ en diferentes solventes apróticos a 298.15 K mediante la construcción de gráficos de Walden (log λ^0 *vs.* log η) que se muestran en la Figura A.1

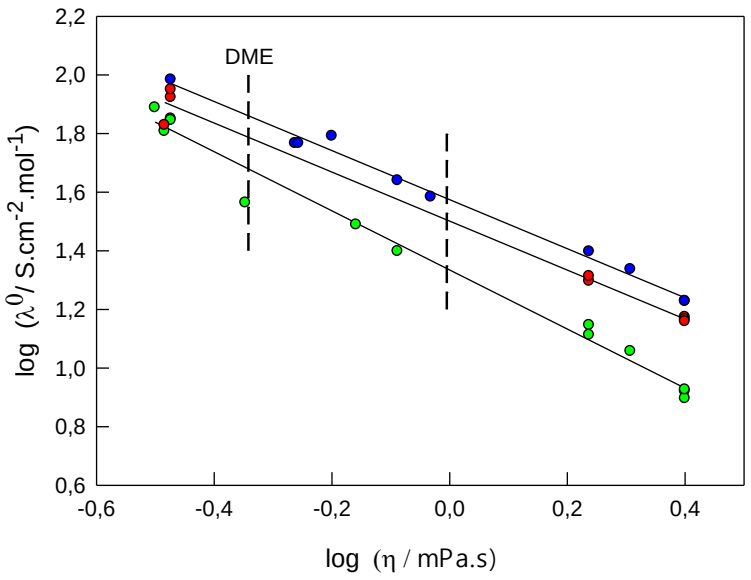


Figura A.1: Gráficos de Walden para Li^+(●), Tf^-(●) y $TFSI^-$ (●). Las intersecciones entre las lineas punteadas y los ajustes lineales representan los mejores valores de λ^0 para estos iones en DME y DG a 298.15 K.

El comportamiento observado en dichos gráficos se puede describir satisfactoriamente utilizando la versión fraccionaria de la regla de Walden:[3]

$$\lambda^0(\eta) = \lambda^* \cdot (\eta^*)^{\alpha} \cdot \eta^{-\alpha} \qquad \text{(A.7)}$$

donde η^* = 1 mPa.s es una viscosidad de referencia, y α es un exponente que mide la desviación de la regla de Walden.

Los valores resultantes de λ^* y α para cada ion se resumen en la Tabla 4.1, junto con las conductividades molares a dilución infinita para cada ion a 298.15 K, calculadas utilizando las viscosidades de DME (0.423 mPa.s) y DG (0.984 mPa.s) a esa temperatura (líneas punteadas en la Figura A.1).

Las conductividades molares de cada sal en ambos solventes pueden obtenerse a partir de las contribuciones de cada ion recurriendo a la ley de Kohlrausch de migraciones independientes:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \tag{A.8}$$

REFERENCIAS

(1) Casteel, J. F.; Amis, E. S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System. *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 55–59.

(2) Choquette, Y.; Brisard, G.; Parent, M.; Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E.; Armand, M.; Gravel, D.; Slougui, N. Sulfamides and Glymes as Aprotic Solvents for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *145*, 3500–3507.

(3) Longinotti, M. P.; Corti, H. R. Fractional Walden Rule for Electrolytes in Supercooled Disaccharide Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5500–5507.

Trabajos publicados

El trabajo realizado en esta tesis dio lugar a la publicación de los siguientes artículos:

1- Horwitz, G.; Härk, E.; Steinberg, P. Y.; Cavalcanti, L.; Risse, S.; Corti, H. R. The Nanostructure of Water-in-Salt Electrolytes Revisited: Effect of the Anion Size. *ACS Nano. Manuscrito en revisión.*

2- Horwitz, G.; Steinberg, P. Y.; Corti, H. R. Volumetric and Viscosity Properties of Water-in-Salt Lithium Electrolytes: Comparison with Ionic Liquids and Molten Salts. *J. Chem. Thermodyn*. **2021**, 158, 106457.

3- Horwitz, G.; Rodríguez, C. R.; Steinberg, P. Y.; Burton, G.; Corti, H. R. Mobility-Viscosity Decoupling and Cation Transport in Water-in-Salt Lithium Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2020**, *359*, 136915.

4- Horwitz, G.; Calvo, E.; Méndez De Leo, L.; de la Llave, E. Electrochemical Stability of Glyme-Based Electrolytes for Li–O_2 Batteries Studied by in Situ Infrared Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 16615–16623.

5- Horwitz, G.; Rodríguez, C.; Factorovich, M.; Corti, H. R. Maximum Electrical Conductivity of Associated Lithium Salts in Solvents for Lithium–Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 12081–12087.

6- Horwitz, G.; Factorovich, M.; Rodriguez, J.; Laria, D.; Corti, H. R. Ionic Transport and Speciation of Lithium Salts in Glymes: Experimental and Theoretical Results for Electrolytes of Interest for Lithium-Air Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3*, 11205–11215.