



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Diseño y construcción de una batería ion-aluminio con capacidad de carga rápida

Jessica Daniela Ortiz Gonzalez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2020

Diseño y construcción de una batería ion-aluminio con capacidad de carga rápida

Jessica Daniela Ortiz Gonzalez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería - Ingeniería Química

Director:

Ingeniero Químico Carlos Ignacio Sánchez Sáenz

Línea de Investigación:

Dispositivos de almacenamiento de energía electroquímicos

Grupo de Investigación:

Grupo de Ingeniería Electroquímica (GRIEQUI)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2020

Esta tesis la dedico a mi Madre quien me ha dirigido por el camino que explota mis habilidades y me enseñó a luchar por mis sueños sin rendirme.

Agradecimientos

Agradezco primero a Dios quien me ha dado la oportunidad de lograr este sueño y brindarme la fortaleza necesaria para perseverar, a pesar de las adversidades que se presentaron durante esta experiencia. Por dirigirme por este camino que me ha permitido encontrar la pasión por la ciencia, y poner las herramientas necesarias para permanecer firme y cumplir la meta establecida.

A mi madre Fabiola, quien siempre me ha apoyado en cada decisión y proyecto, y ha sido la única persona capaz de escucharme pacientemente a pesar de mis cambios de humor y momentos de estrés, apoyándome y dirigiéndome hasta que encuentre la tranquilidad que me permite avanzar y lograr disfrutar las experiencias que he vivido.

Gracias a cada maestro que hizo parte de este proceso de aprendizaje, especialmente a mi director de tesis, el profesor Carlos Ignacio Sánchez por su acompañamiento y apoyo, tanto académico como personal. Agradezco el conocimiento que me brindó, por la compañía durante los días en el laboratorio y las palabras de motivación que me manifestó durante el análisis de los resultados.

A la Universidad Nacional de Colombia, la Facultad de Minas, la Facultad de Ciencias y el Departamento de Procesos y Energía por el apoyo económico y de infraestructura que permitió la culminación de este trabajo, adicionalmente por permitirme crecer como docente e investigadora.

Agradezco a la convocatoria Nacional para el apoyo al desarrollo de tesis de posgrado o de trabajos finales de especialidades en el área de la salud, de la Universidad Nacional de Colombia 2017-2018 por la financiación que permitió la ejecución de esta tesis, mediante la compra de reactivos, suministros y pruebas de caracterización.

Al Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) y los integrantes en el área de Baterías por permitirme el uso de la cámara de guantes para realizar la síntesis del líquido iónico, y al Grupo de Investigación “Producción, Caracterización y Aplicación de Biomoléculas (PROBIOM)” y sus integrantes quienes me

acogieron en sus instalaciones, la cámara de anaerobiosis y reactivos que permitieron la ejecución de la presente investigación.

Al Grupo de Investigación en Ingeniería electroquímica (GRIEQUI) y sus integrantes, que me acompañaron y colaboraron durante el desarrollo de la investigación.

A todos, personas y entidades que hicieron este objetivo posible, muchas gracias.

Resumen

En la búsqueda de materiales para reemplazar el litio en los sistemas de almacenamiento de energía se ha encontrado que el aluminio presenta ventajas potenciales como baja inflamabilidad, bajo costo y 3 electrones en la reacción que le dan alta capacidad de carga teórica. Hasta el momento gran parte de los estudios se enfocan en dispositivos con ánodo de aluminio, cátodo derivado del carbón y electrolito de líquido iónico ácido que han logrado altas velocidades de carga y estabilidad a largo plazo; sin embargo, presentan problemas asociados a la corrosividad, sensibilidad al ambiente y alto costo del electrolito. Con este trabajo se construyó una batería ion-aluminio con electrodos de aluminio y grafeno comerciales y electrolito tipo gel polimérico plastificado con líquidos iónicos ácidos para reducir la sensibilidad al ambiente, corrosividad y costo, así como proporcionar la posibilidad de dispositivos con múltiples geometrías y carga rápida al reducir la distancia entre electrodos.

La membrana de electrolito tipo gel polimérico se sintetizó mediante el Solvent-casting de una solución de polimetilmetacrilato funcionalizado con tricloruro de aluminio y plastificado con un líquido iónico de cloroaluminato. Con base en un diseño experimental se optimizó la conductividad eléctrica, medida por espectroscopia de impedancia electroquímica, el óptimo corresponde a la proporción molar de $\text{AlCl}_3/\text{PMMA}$ = 0,68 y porcentaje en peso de 80% de líquido iónico en la membrana. Adicionalmente, se realizó la caracterización térmica y química del material identificándose el rompimiento de enlaces de coordinación transiente entre 100°C y 200°C asociados a las transiciones de fase producto de la interacción de los iones cloroaluminato con la matriz polimérica y el catión orgánico del líquido iónico; los resultados exponen la presencia tanto de enlaces vinculados por los grupos oxigenados del polímero como la coordinación tradicional de los líquidos iónicos de primera generación.

Se realizó la evaluación electroquímica del mecanismo de reacción de cada material activo con el electrolito y se determinó que el colector de carga de acero inoxidable presenta una alta corrosión durante el proceso de carga; por otro lado, el ánodo mostró una cinética compleja similar a la encontrada en electrolitos compuestos de poliéteres y líquidos

iónicos, en cuyo caso existen dos rutas de reacción asociadas al catión cloroaluminato y al anión respectivamente, mientras el cátodo reprodujo el mecanismo del plastificante a partir de 1,5V vs. QRE y presentó una reducción entre 0,5V-1,5 V vs. QRE asociado a la desintercalación irreversible de iones mediante los grupos oxigenados del polímero.

La batería mostró una capacidad de carga estable cercana a 13mAh/g y una eficiencia Coulómbica promedio de 60% asociada a las reacciones irreversibles encontradas en el análisis por voltamperometría cíclica, de igual manera se observó que al acelerar el proceso de carga en un factor de 15 la capacidad posee una retención superior al 60%, mientras al regresar a las condiciones iniciales mantiene la capacidad obtenida originalmente; asimismo el análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica mostró la presencia de múltiples interfases, control difusional y corrosión, además de la aparición de nuevas interfases en el material anódico al acelerar el proceso de depositación de aluminio, en consecuencia se requiere revisar la metodología de ensamble del dispositivo.

Finalmente, los análisis de voltaje vs. carga almacenada exhibieron que la descarga a altas velocidades presenta mecanismos no vinculados al cátodo y sugiere la necesidad de evaluar nuevos materiales activos para lograr aumentar los valores de diseño requeridos en dispositivos comerciales, pero dado que logró una aceptable eficiencia y retención pese a las irreversibilidades del sistema el material sintetizado puede llegar a ser promisorio para dispositivos de almacenamiento de energía basados en iones aluminio, en especial al considerar que la depositación de aluminio se logró ejecutar por cerca de 2h en presencia del aire ambiental.

Palabras clave: Ionogeles; baterías ion-aluminio; intercalación; Líquidos iónicos; polímeros; *glymes*.

Design and construction of a fast charging aluminum ion battery

Abstract

In the search for materials to replace lithium in energy storage systems, it has been found that aluminum has potential advantages such as low flammability, low cost and 3 electrons in the reaction that give it a high theoretical capacity. Until now, most studies focus on devices with aluminum anode, carbon derived cathode and ionic liquid electrolytes which have achieved high charging rates and long-term stability; however, they present problems associated with corrosivity, moisture sensitivity and the high cost of the electrolyte. With this work, an aluminum-ion battery was built with commercial aluminum and graphene electrodes and a gel polymeric electrolyte plasticized with an ionic liquid to reduce moisture sensitivity, corrosivity and cost, as well as providing the possibility of devices with different geometries and fast charge by reducing the interelectrode distance.

The gel polymer electrolyte was synthesized by Solvent-casting of a polymethylmethacrylate functionalized with aluminum trichloride solution and plasticized with a chloroaluminate ionic liquid. Based on an experimental design, electrical conductivity, measured by electrochemical impedance spectroscopy, was optimized. The optimum corresponds to the $(\text{AlCl}_3)/\text{PMMA}$ molar ratio = 0.68 and a weight-weight percentage of 80% ionic liquid in the membrane. The thermal and chemical characterization of the material was performed, identifying the transient coordination bonds breaking between 100°C and 200°C associated with the phase transitions resulting from the interaction of the chloroaluminate ions with the polymeric matrix and the ionic liquid; the results expose the presence of bonds linked by the oxygenated groups of the polymer and the traditional coordination of first generation ionic liquids.

The electrochemical analysis of the reaction mechanism of each active material with the electrolyte was carried out and it was determined that the stainless steel charge collector shows corrosion during the charging process; On the other hand, the anode showed complex kinetics similar to that found in the mixture of polyethers and ionic liquids electrolytes, so there are two reaction routes associated with the chloroaluminate cation and the anion respectively, while the cathode reproduced the mechanism of the plasticizer from 1.5V vs. QRE and presented the irreversible reduction of deintercalated ions and coordination by the oxygenated groups of the polymer between 0.5V-1.5V vs. QRE.

The battery showed a stable charging capacity close to 13mAh/g and an average Coulombic efficiency of 60% associated with the irreversible reactions found by cyclic voltammetry, in the same way it was observed a retention of over 60% when the charging rate increases by a 15 factor, while upon returning to the initial conditions it maintains the original capacity. Likewise, the electrochemical impedance spectroscopy analysis showed the presence of multiple interfaces, diffusional control and corrosion, plus the appearance of new interfaces in the anode material by accelerating the aluminum deposition process, therefore it is necessary to review the device assembly methodology.

Finally, the voltage vs. stored charge analysis showed that discharge at high speeds exposes not linked to the cathode mechanisms and suggests evaluating new active materials in order to increase the design values required in commercial devices, but given that it achieved acceptable efficiency and retention despite the system irreversibilities, the synthesized material can be promising for energy storage devices based on aluminum ions, especially considering that the aluminum deposition was achieved for about 2h in air presence.

Keywords: Ionogels; Aluminum-ion batteries; intercalation; Ionic liquids; polymers; glymes.

Contenido

	Pág.
Introducción	1
Objetivos.....	1
Objetivo general.....	1
Objetivos específicos	1
1. Capítulo 1: Marco teórico	3
1.1 Antecedentes	4
1.2 Principios de operación de las baterías	8
1.3 Material catódico	9
1.3.1 Óxidos metálicos	9
1.3.2 Metales de transición hexacianoferratos	10
1.3.3 Polímeros conductores	10
1.3.4 Sulfuros metálicos	11
1.3.5 Grafito y sus derivados:	11
1.4 Materiales para el Electrolito	13
1.4.1 Electrolito acuoso:	13
1.4.2 Electrolitos no acuosos:	14
1.5 Polímeros.....	17
1.5.1 Electrolitos poliméricos y sus categorías	17
1.5.2 Plastificantes y otros aditivos	18
2. Capítulo 2: Materiales y metodología experimental.....	21
2.1 Selección de materiales y tipo de celda.....	21
2.1.1 Selección de los materiales para la síntesis del Ionogel	21
2.1.2 Selección de los componentes de la batería.....	23
2.1.3 Construcción de la Batería.....	23
2.1.4 Selección del montaje de batería de prueba	24
2.2 Metodología experimental	25
2.2.1 Pretratamiento de los reactivos.....	26
2.2.2 Metodología de síntesis del gel polimérico.....	27
2.2.3 Medición de Conductividad del polímero	29
2.2.4 Diseño experimental	29
2.2.5 Prueba de termogravimetría y calorimetría	30
2.2.6 Espectroscopia Raman.....	30
2.2.7 Pruebas de voltametría cíclica	31
2.2.8 Pruebas de reversibilidad de la batería y etapas que determinan la velocidad del proceso.....	33
2.2.9 Microscopía para electrodos y colectores de carga	36

3. Capítulo 3: Caracterización química y electroquímica del GPE	37
En el presente capítulo se encuentran los resultados de las pruebas de caracterización realizadas al gel polimérico previo al ensamble de la batería de prueba y su discusión.	
.....	37
3.1 Pruebas de conductividad-Diseño Experimental	37
3.2 Análisis termogravimétrico	40
3.3 Calorimetría	41
3.4 Caracterización química.....	43
3.5 Voltametría cíclica en presencia de GPE.....	48
3.5.1 VC de acero 316 en presencia de GPE.....	48
3.5.2 VC del aluminio de alta pureza en el gel polimérico	49
3.5.3 VC del grafeno en el GPE.....	51
3.5.4 VC de los materiales usados en la batería con en contacto con el GPE.....	53
4. Capítulo 4: Pruebas de funcionamiento de la batería	57
4.1 Análisis de la batería ensamblada	57
4.1.1 EIS de la batería.....	57
4.2 Análisis a densidad de corriente constante	63
4.2.1 Ciclabilidad a diferentes velocidades de carga	63
4.2.2 Análisis del proceso de carga-descarga	67
4.3 Evaluación fisicoquímica de materiales pre y post operación mediante microscopía.....	69
5. Conclusiones y recomendaciones	73
5.1 Conclusiones	73
5.2 Recomendaciones	75
6. Bibliografía.....	103

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Diagrama de <i>Ragone</i> de algunos sistemas de almacenamiento.	5
Figura 1-2. Comparación entre metales propuestos para usos en dispositivos de almacenamiento de energía.	5
Figura 1-3. Mecanismo de reacción de una <i>AIB</i> con electrolito de ILs.	8
Figura 1-4. Estructura de grafeno.	12
Figura 1-5. Diagrama de Pourbaix Al-agua.	13
Figura 1-6. Ventana de potencial para los <i>ILs</i>	15
Figura 2-1. Estructura del <i>PMMA</i>	22
Figura 2-2. Estructura del <i>ILs</i>	22
Figura 2-3. Diagrama esquemático de una batería " <i>all solid</i> ".	24
Figura 2-4. Diagrama esquemático de la celda tipo TEE.	25
Figura 2-5. Secciones requeridas para el ensamble de la batería sólida.	25
Figura 2-6. Montaje empleado para el secado de la membrana al vacío.	28
Figura 2-7. Diagrama esquemático de la celda para análisis de conductividad.	29
Figura 2-8. Parámetros empleados en el espectro Raman.	31
Figura 2-9. Electrodo de referencia construido para los análisis en la celda tipo TEE. ...	32
Figura 2-10. Set up empleado en las pruebas <i>EIS</i> galvanostáticas.	34
Figura 2-11. Set up para las pruebas de ciclabilidad acopladas con impedancia galvanostática.	36
Figura 3-1. Imagen membrana <i>PGEr0.375%70</i>	37
Figura 3-2. Superficie de respuesta del diseño experimental.	38
Figura 3-3. Grafica de Interacción para Conductividad.	39
Figura 3-4. TGA del <i>GPE</i> previo y posterior al uso en la batería.	40
Figura 3-5. Termograma DSC del ionogel.	42
Figura 3-6. Imagen de las zonas donde se efectuó el análisis Raman.	43
Figura 3-7. Espectro Raman del <i>GPE_{opt}</i> en diferentes zonas del <i>GPE</i>	44
Figura 3-8. Espectro Raman en los pasos de la síntesis	45
Figura 3-9. Entrecruzamiento del <i>PMMA</i> en solución.	46
Figura 3-10. Análisis de grupos funcionales en el <i>SPE</i> y <i>GPE</i>	47
Figura 3-11. VC del acero a diferentes velocidades de barrido.	48
Figura 3-12. Análisis del pico de oxidación que inicia en 0V en el acero 316.	49
Figura 3-13. VC del aluminio en el <i>GPE</i>	50
Figura 3-14. VC del aluminio en el <i>GPE</i> en contacto con el aire del ambiente	51
Figura 3-15. VC del grafeno en el <i>GPE</i> a diferentes velocidades de barrido	52
Figura 3-16. VC del cátodo en <i>GPE</i> a 10mV/s en diferentes ciclos de análisis.	53

Figura 3-17. VC de los electrodos de la <i>AIB</i> en el <i>GPE</i>	54
Figura 3-18. VC de los materiales conductores de la <i>AIB</i> en el <i>GPE</i>	55
Figura 4-1. EIS para una celda TEE con electrodo de trabajo de grafeno posterior al 1 ^{er} ciclo de carga.....	59
Figura 4-2. EIS para una celda tipo TEE posterior al ciclo 10.....	60
Figura 4-3. EIS para una celda tipo TEE en el décimo ciclo de carga.	60
Figura 4-4. EIS para una celda tipo TEE posterior al ciclo 10, con densidad de corriente de 20mA/g.	61
Figura 4-5. EIS para una celda de dos electrodos con el cátodo como electrodo de trabajo.....	62
Figura 4-6. EIS para una celda de dos electrodos con el ánodo como electrodo de trabajo.....	63
Figura 4-7. Comportamiento de ciclado continuo a una densidad de corriente de 1mA/g.	64
Figura 4-8. Comportamiento de ciclado continuo de la batería <i>Grafeno/GPEopt/Al</i> a una corriente de carga-descarga de 20mA/g.	65
Figura 4-9. Comportamiento de ciclado continuo de la batería <i>Grafeno/GPEopt/Al</i> a una corriente de carga-descarga de 100mA/g.	65
Figura 4-10. Comportamiento de ciclado continuo de la batería <i>Grafeno/GPEopt/Al</i> a diferentes densidades de corriente de carga y una de descarga de 1mA/g.....	66
Figura 4-11. Disminución de la capacidad de carga específica durante la prueba de ciclabilidad a diferentes velocidades de carga.....	67
Figura 4-12. Curva de carga-descarga con diferentes velocidades de carga.	68
Figura 4-13. Imágenes en el estereomicroscopio OLYMPUS para el Al(QRE).....	70

Lista de esquemas

	Pág.
Esquema 1-1. Principales temas de investigación en <i>AIB</i> desde la década de los 70s. ...	6
Esquema 1-2. Mayores desafíos presentados en las <i>AIBs</i> en la actualidad.	7
Esquema 1-3. Microestructuras evaluadas en <i>AIB</i> , con cátodo de sulfuro metálico.	11
Esquema 1-4. Principales estudios en electrolitos no acuosos estudiados para <i>AIBs</i>	14
Esquema 1-5. Características de los diferentes tipos de electrolitos poliméricos estudiados en la actualidad.	18
Esquema 4-1. Imágenes en el estereomicroscopio OLYMPUS para colector anódico. ..	71
Esquema 4-2. Imágenes para el colector de carga catódico.....	72

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 0-1. Factor de capacidad de diferentes tipos de plantas de generación de energía	1
Tabla 2-1. Elementos de circuito equivalente usados en los modelos.....	34
Tabla 3-1. Resultados de la conductividad en el diseño experimental.....	38
Tabla 3-2. Relación de reactivos en el <i>GPE</i> para una σ óptima de 4,41327 mS/cm.....	39
Tabla 3-4. Análisis de picos para el material catódico	52

Lista de figuras en los Anexos

FiguraS A. Secciones requeridas para el ensamble de la batería sólida.....	87
FiguraS B. Diagramas de impedancia electroquímica de las membranas replicadas durante el <i>ED</i>	89
FiguraS C. Diagramas de impedancia electroquímica para la medición de la conductividad de las membranas en el <i>ED</i>	90
FiguraS D. Diagrama de Pareto estandarizada para la Conductividad.	91
FiguraS E. Grafica de efectos principales para conductividad.	92
FiguraS F. Deconvoluciones obtenidas en <i>Origin Pro-9</i> para el Polímero.....	97
FiguraS G. Deconvoluciones obtenidas en <i>Origin Pro-9</i> para el Polímero con la sal de aluminio(Complex)	99
FiguraS H. Deconvoluciones obtenidas en <i>Origin Pro-9</i> para el gel polimérico	101
FiguraS I. Análisis de grupos funcionales orgánicos.....	102
FiguraS J. Propuesta de celda para análisis espectro-electroquímico Raman del polímero con análisis independiente de ánodo y cátodo.	102

Lista de esquemas en los Anexos

EsquemaS A. Últimos prototipos escala laboratorio de <i>AIB</i>	81
EsquemaS B. Técnicas de preparación del electrolito tipo gel polimérico.	85

Lista de tablas en los Anexos

TablaS A. Trabajos científicos en cuanto a materiales catódicos.	77
TablaS B. relación obtenida a partir de cátodos de materiales derivados del carbón, con electrolito de líquido iónico ácido.	79
TablaS C. Principales trabajos científicos en electrolitos empleables en <i>AIB</i>	79
TablaS D. Efectos estimados para Conductividad [mS/cm]	91
TablaS E. Análisis de Varianza para conductividad.	93
TablaS F. Información de las deconvoluciones obtenidas para el Polímero comercial. ..	95
TablaS G Información de las deconvoluciones obtenidas para el Polímero+sal de aluminio.	98
TablaS H. Información de las deconvoluciones obtenidas para el Gel polimérico óptimo.	100

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Área geométrica del electrodo	cm^2	$\iint dx dy$
t	Espesor de la membrana	cm	
Relación $\left(\frac{\text{AlCl}_3}{\text{PMMA}}\right)$	Relación molar de sal de aluminio y matriz polimérica	1	Tabla 3-1
%ILs	Porcentaje en peso de líquido iónico en el gel polimérico	$\% \frac{g_{ILs}}{g_{GPE}}$	Tabla 3-1
i	Densidad de corriente	A cm^{-2}	
R	Resistencia interna del electrolito	Ω	Tabla 2-1
C	Capacitancia	F o S s	Tabla 2-1
W	Impedancia de difusión de iones	Ω	Tabla 2-1
j	Unidad Imaginaria	1	$\sqrt{-1}$
Y_0	Admitancia a través de la que se define la impedancia difusional	$\text{S s}^{1/2}$	Tabla 2-1
B	Parámetro de difusión	$\text{s}^{1/2}$	Tabla 2-1
D	Coefficiente de difusión promedio de las especies	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	
L	Inductancia	H	Tabla 2-1
CPE	Impedancia de un elemento de fase constante	S s	Tabla 2-1
Y_0	Capacitancia equivalente del elemento de fase constante	S s^α	Tabla 2-1
T_m	Temperatura de fusión	$^\circ\text{C}$	
T_c	Temperatura de cristalización fría	$^\circ\text{C}$	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
σ	Conductividad eléctrica	$\frac{mS}{cm}$	Ec. (2.1)
σ_s	Conductividad iónica		
δ	Espesor de la capa límite difusional	cm	
ω	Frecuencia radial	s^{-1}	
α, a	Exponente de corrección en el elemento de 1 fase constante		

Superíndices

Superíndice Término

N	Exponente, potencia, número de oxidación
---	--

Abreviaturas

Abreviatura Término

<i>AIB</i>	Batería ion-aluminio
<i>EVs</i>	Vehículos eléctricos
<i>GPE</i>	Electrolito tipo gel polimérico/ionogel
<i>SPE</i>	Electrolito sólido sin plastificante
<i>ILs</i>	Líquidos iónicos ácidos basados en $AlCl_3/[EMIm]Cl$
<i>EMImCl</i>	Cloruro de 1- etil- 3- metilimidazolio/líquido iónico
$[AlCl_2(G_2)_2]^+$	Posible funcionalización mediante el grupo éter
<i>DCM</i>	Diclorometano
<i>SSA</i>	Área superficial específica
<i>CVD</i>	Deposición Química de Vapor
<i>SEI</i>	Interfase electrodo electrolito
<i>CV</i>	Voltametría cíclica
<i>EIS</i>	Espectroscopia de impedancia electroquímica
<i>QRE</i>	Electrodo de cuasireferencia o pseudoreferencia

Introducción

El crecimiento de la población y el ritmo acelerado al que se desarrolla la sociedad genera una mayor demanda de recursos, los cuales son extraídos del medio ambiente ocasionando calentamiento global y agotamiento de los recursos, como es el caso de los combustibles fósiles. Como consecuencia de lo anterior, ha aparecido una conciencia hacia los procesos cíclicos por lo que se busca la reutilización de los recursos apareciendo una diversidad de fuentes de energía renovable que pueden producir cantidades muy grandes de energía pero en forma variable dado que están ligadas a variables de difícil control como velocidad del viento, pluviosidad o simplemente nubosidad; una posibilidad para impulsar el desarrollo a gran escala de estas fuentes lo constituye el empleo de sistemas de almacenamiento de energía acoplados con el objetivo de almacenar la energía durante los periodos de alta producción para luego emplearla en los de baja producción para, así, aumentar el factor de capacidad promedio. En la Tabla 0-1, para el caso de la energía solar, se observa que al acoplar una planta solar a un sistema de almacenamiento se puede mejorar el factor de capacidad promedio hasta 50% [1], [2].

Tabla 0-1. Factor de capacidad de diferentes tipos de plantas de generación de energía

<i>Tipo de planta</i>	<i>Factor de capacidad promedio</i>
<i>Geotermal</i>	74,4%
<i>Nuclear</i>	93,5%
<i>Solar (con almacenamiento)</i>	75%
<i>Carbón</i>	63,8%
<i>Hidroeléctrica</i>	39,1%
<i>Eólica</i>	34,8%
<i>Solar</i>	24,5%
<i>Celdas de combustible</i>	95%
<i>Biogeneración</i>	84%

Adaptada de [1]–[3].

Por otra parte, un sistema de almacenamiento de energía no tiene que ser estacionario, en su lugar cualquier dispositivo portátil que opere a través de una batería posee la capacidad de relajar la red eléctrica, el mejor ejemplo de ello son los vehículos eléctricos,

ya que cuentan con la tecnología capaz de regresar la energía almacenada a la red eléctrica nacional en épocas de baja producción [4].

En ese sentido el uso de electricidad en los sistemas de transporte, en lugar de derivados del petróleo, aumenta el factor de capacidad promedio al incrementar los dispositivos de almacenamiento, y por ser una tecnología cero emisiones elimina la emisión de CO₂ y material particulado ligados al sector transporte, el cual posee el segundo mayor porcentaje mundial de emisiones [5], mientras en la región del Valle de Aburrá genera el 70% de las emisiones globales, asociado a 4.584 muertes anuales por enfermedad respiratoria aguda [6]–[8]; de manera que, impulsar el desarrollo de tecnologías de transporte cero emisiones permite reducir las emisiones del sector hasta un 80% dependiendo de la fuente energética acoplada, sin tener implicado gases nocivos y el aún más dañino material particulado por los tubos de escape del vehículo [5], [9], [10], desafortunadamente realizar una transición a la tecnología representa un reto debido a las altas tasas de amortización a las que se encuentran ligadas este tipo de tecnologías, con sobrecostos de hasta un 165% respecto a los vehículos con motor de combustión interna (*ICE*), valor que depende un 50% de la batería empleada, reduciendo la viabilidad competitiva respecto a los *ICE*, adicionalmente Medellín presenta una topografía que tiene cambios de altitud entre 2 y 200 metros [11]; por lo tanto los vehículos poseen problemas de autonomía a la hora de transitar; por ello es pertinente impulsar el avance en tecnologías nacionales, con el objetivo de dar solución a los retos planteados por la nación tanto en recursos naturales como en la geografía de la región, así que se debe partir de materiales de fácil adquisición y bajo costo, para contrarrestar la inversión inicial a la que se enfrenta este tipo de tecnología [12].

Por tal motivo es conveniente diseñar una batería recargable que emplee materiales económicos o de fácil ingreso a un sistema de reciclaje futuro, enfocándose en el tiempo de carga implicado en el dispositivo, dado que periodos superiores a 30 minutos presentan un factor preponderante en la toma de decisiones al realizar la transición en comparación con la duración del tanqueo de un vehículo convencional [13], el problema principal en acelerar el proceso de carga, consiste en que el dispositivo puede presentar sobrepotenciales que alteran la integridad de los materiales que lo componen y con ello se pierden total o parcialmente las características del proceso de almacenamiento, lo anterior se aprecia en una caída significativa de la capacidad específica de carga-descarga la cual está ligada con el peso y/o volumen de la batería y con el tiempo requerido para cargar y

descargar la misma, lo que limita la vida útil tanto del dispositivo de almacenamiento como del que es alimentado [5], [14], [15].

Del mismo modo, es necesario considerar el efecto de la seguridad del dispositivo dado que el empleo de líquidos orgánicos y/o inflamables limita la aplicación del dispositivo, lo que ha dirigido las investigaciones en baterías a dispositivos completamente sólidos, sean basados en un electrolito cerámico o polimérico, donde los últimos presentan gran viabilidad debido a la posibilidad de obtener dispositivos con capacidad de carga rápida, flexibles y elásticos, abriendo la posibilidad de diversidad de diseños.

No obstante, los electrolitos sólidos poseen una conductividad baja en comparación con la tecnología actual, lo que genera menor transporte iónico, para ello en el caso de electrolitos poliméricos la tecnología se dirige hacia el desarrollo de electrolitos semisólidos (geles poliméricos o ionogeles), los cuales emplean un líquido como plastificante para generar tanto entrecruzamiento de la estructura cristalina del polímero (convertirlo en amorfo) como un mecanismo para transportar los iones entre los grupos funcionales de la matriz polimérica con mayor eficiencia, mejorando la conductividad del electrolito hasta en dos órdenes de magnitud, en especial si se emplea un líquido iónico de alta conductividad como plastificante. Por tal motivo, este trabajo se concentra en la síntesis de un electrolito tipo gel polimérico plastificado con un líquido iónico de cloroaluminato (electrolito más habitual en *A/B*), para la construcción de una batería ion-aluminio completamente sólida, basada en electrodos de aluminio y grafeno comercial, con este dispositivo se busca lograr tiempos de carga de al menos 30 minutos [16], [17]

Objetivos

Objetivo general

Diseñar y construir una batería ion-aluminio con capacidad de carga rápida, basada en un electrolito tipo gel polimérico plastificado con líquidos iónicos ácidos y cátodo de grafito exfoliado.

Objetivos específicos

- Desarrollar un método de síntesis para un electrolito tipo gel polimérico usando polimetilmetacrilato acomplejado con AlCl_3 como matriz polimérica funcionalizada y líquido iónico ácido EMImCl/ AlCl_3 como plastificante.
- Establecer las proporciones de la sal de aluminio (AlCl_3), líquido iónico (EMImCl) y polímero que permitan obtener una buena relación de conductividad iónica y estabilidad térmica.
- Determinar los efectos del electrolito sintetizado en el rendimiento energético de la batería, con la ayuda de un análisis de las etapas controlantes asociadas a cada electrodo.
- Evaluar el ciclo de vida, la capacidad energética y la estabilidad durante los ciclos de carga-descarga de la batería, así como caracterizar cada elemento empleado en el dispositivo, para distinguir los motivos de degradación del equipo.

1. Capítulo 1: Marco teórico

Las baterías son dispositivos electroquímicos con la capacidad de almacenar energía a través de reacciones de óxido-reducción ocurridas en la superficie de dos materiales conductores separados por un conductor iónico, los primeros se conocen como ánodo y cátodo; en el ánodo ocurren las reacciones de oxidación y en el cátodo las de reducción. En caso de que las reacciones ocurridas en los electrodos sean reversibles la batería está en la capacidad de operar como una batería secundaria, *i.e.* recargable, en cuyo caso se invierte el papel de cada electrodo durante la carga; por convención en el presente trabajo se nombrarán los electrodos con base en su papel durante el proceso de descarga.

Las reacciones de óxido reducción ocurridas en los electrodos se pueden clasificar como:

- i) **Reacciones de baja energía**, entre las que se encuentran las reacciones de adsorción, tradicional en capacitores electroquímicos, y de intercalación, en el último caso se trata de una reacción que permite ligar un ion a la estructura del conductor a través de la interacción con enlaces o electrones del material sin la formación de una nueva especie, tal es el caso del grafito cuya estructura tipo colmena compuesta por múltiples electrones π , los cuales mantienen los iones en el interior de la estructura. Este tipo de reacciones se caracterizan por ser altamente reversibles lo que permite una operación de carga-descarga rápida.
- ii) **Reacciones con la formación de especies solubles en el electrolito**, en este caso la reacción produce un ion en la solución y la reversibilidad depende enteramente de la movilidad del ion y la uniformidad de la superficie; en general son reacciones altamente energéticas.
- iii) **Reacciones con la formación de especies no solubles en el electrolito**, este tipo de reacciones ocurren cuando el producto de la reacción no es soluble en el electrolito, por lo tanto se queda adherido a la superficie del electrodo; de modo que pueden ocurrir dos situaciones, la primera en la que se reduce la

actividad electroquímica al modificar la porosidad del área activa, o la segunda cuando un producto irreversible tiene mayor actividad y reversibilidad asociada a otras reacciones de óxido-reducción, en este caso la cantidad de carga almacenada varía mientras se forma una capa uniforme del producto irreversible y posteriormente se logra la estabilidad a través de las nuevas reacciones reversibles; en ese sentido, se caracterizan por ser reacciones altamente energéticas debido a la formación de una transición de fase, pero puede estar acompañada de una expansión volumétrica, lo que altera la integridad estructural del material y la estabilidad del dispositivo [18].

1.1 Antecedentes

Los sistemas eléctricos de almacenamiento de energía se clasifican en capacitores y baterías, los primeros almacenan energía en la capa eléctrica doble, tienen electrodos de gran área superficial, buena capacidad de potencia y ciclabilidad, aunque baja capacidad de carga; mientras las baterías lo hacen por medio de reacciones, tienen densidad de potencia y ciclo de vida inferiores, no obstante poseen una alta capacidad de carga (ver Figura 1-1); las más estudiadas son las derivadas del litio, cuya capacidad de carga gravimétrica excepcional, alta movilidad y reversibilidad de las reacciones de óxido-reducción ha permitido el desarrollo de la tecnología de manera efectiva, desafortunadamente el metal es poco abundante en la corteza terrestre lo que aumenta su costo [1]; por tal motivo, se ha incentivado la búsqueda de otros metales que sean viables para reemplazar el litio en las baterías, tal es el caso de las baterías ion-aluminio (*A/B*), las cuales emplean un metal con la segunda capacidad energética más alta (ver Figura 1-2); así como logros de 2-5 minutos de carga y 7.500 ciclos usando espuma de grafito como cátodo [19]; lo cual convierte al aluminio en un material de interés para la aplicación en sistemas de almacenamiento [20], [21].

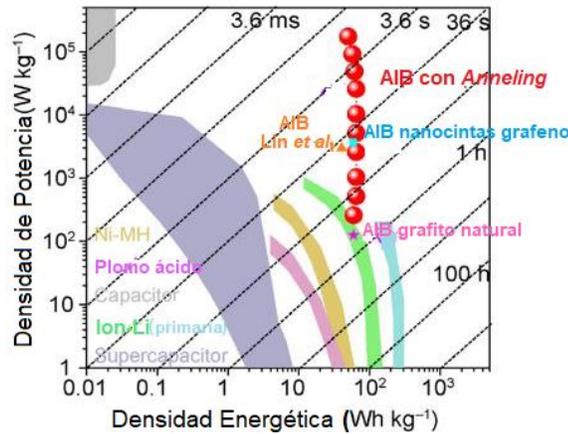


Figura 1-1. Diagrama de *Ragone* de algunos sistemas de almacenamiento.

Adaptado de [22], [23].

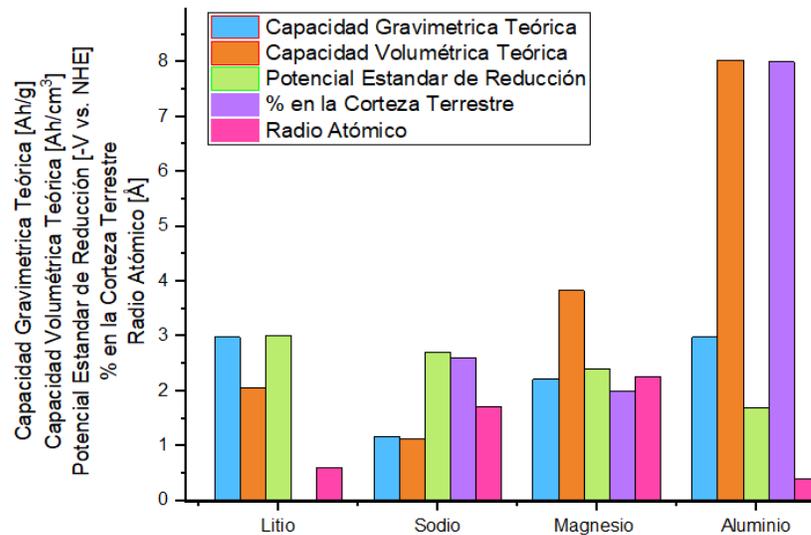
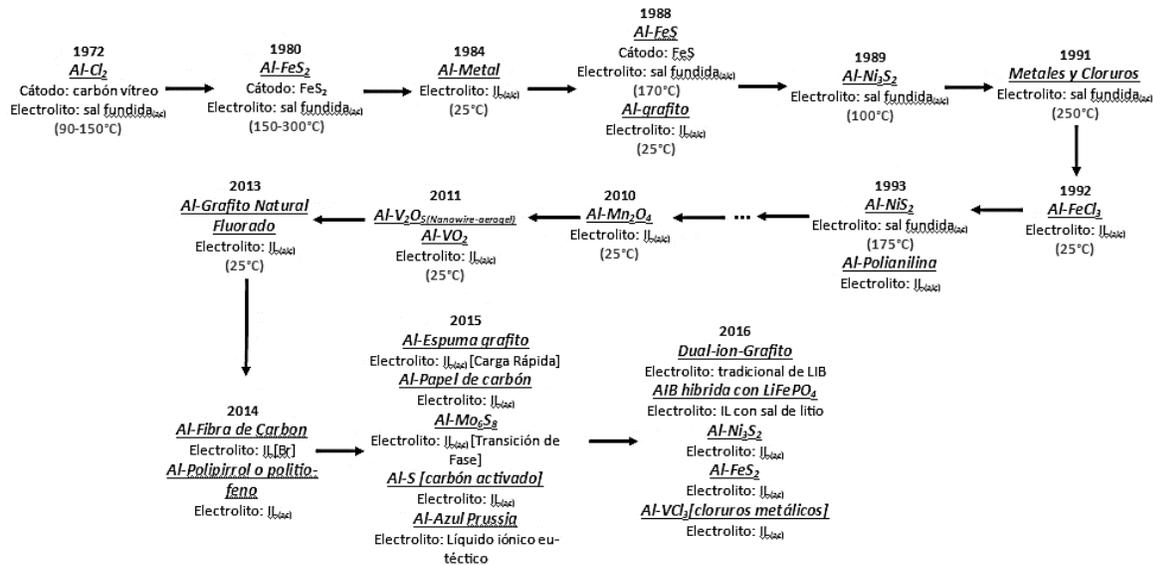


Figura 1-2. Comparación entre metales propuestos para usos en dispositivos de almacenamiento de energía.

Adaptada de [24].

Las baterías ion-aluminio empezaron su desarrollo en los años 70 pero la falta de un electrolito que presentara la reversibilidad adecuada, el uso de altas temperaturas y bajas capacidades de carga específicas retrasaron su desarrollo, afortunadamente en la última década se empezaron a utilizar líquidos iónicos, óxidos metálicos y derivados del carbón sin resultados de gran relevancia, hasta que en el año 2015 se diseñó una batería que emplea un líquido iónico de cloroaluminato como electrolito y una microestructura de grafito como cátodo, el dispositivo presentó gran estabilidad y una capacidad específica aceptable en comparación con sus predecesores (ver Esquema 1-1 y Esquema S A en el Anexo A),

adicionalmente se comprendió que el proceso de intercalación de iones cloroaluminato en el cátodo es más sencillo que buscar la intercalación del ion trivalente.



Esquema 1-1. Principales temas de investigación en AIB desde la década de los 70s.

Elaborada a partir de [25]

Los logros obtenidos se enfocan principalmente en nanoestructuras, debido a que proporcionan un comportamiento pseudocapacitivo, con base en que podría aumentar la capacidad de almacenamiento interfacial a través del ciclo continuo (alta densidad de potencia del supercapacitor y alta densidad de energía de la batería); obteniendo como resultados: capacidad razonable, potencia excepcional y carga rápida con estabilidad a largo plazo [21], [26]–[29]. A causa de la mejora en:

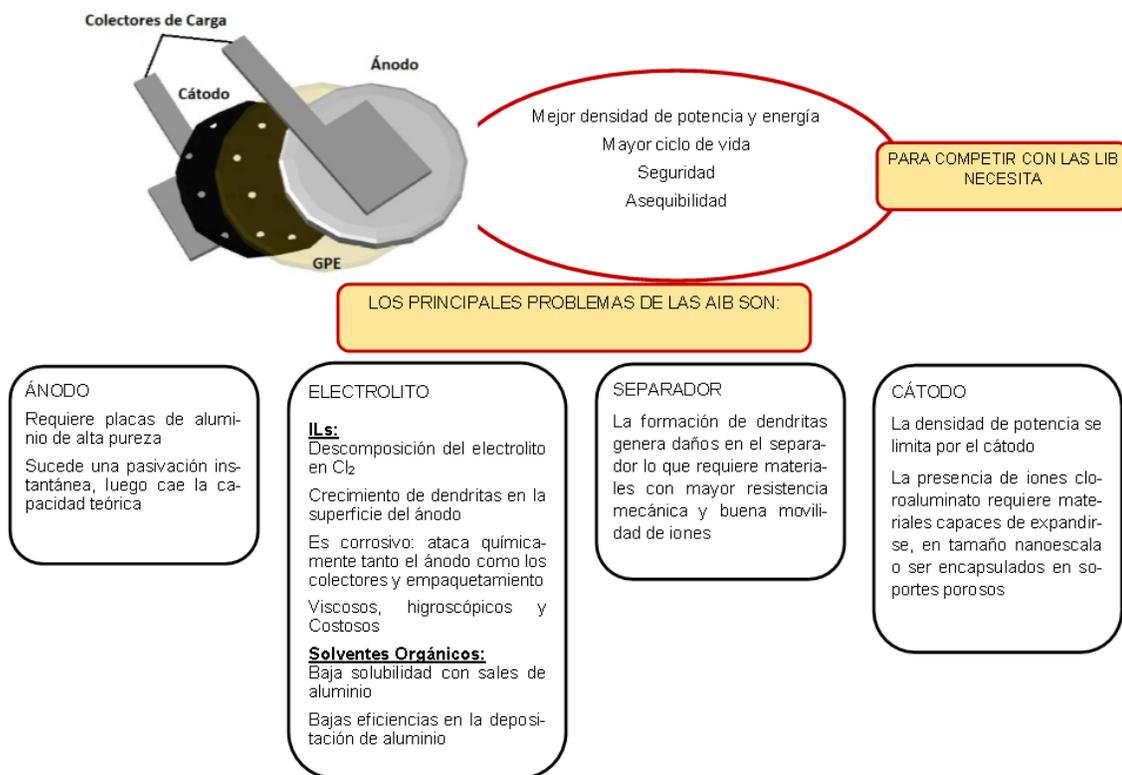
- (i) Transporte de iones en el electrolito
- (ii) Transporte de iones en el electrodo
- (iii) Reacciones electroquímicas en el electrodo
- (iv) Conducción de electrones en el electrodo

De acuerdo con eso, el grafeno (grafito expandido en una dimensión) es un derivado del carbón que desde su aparición hace más de una década ha representado el material de mayor interés en el sector tecnológico, por su alta área superficial específica de hasta 2.630 m²/g, en combinación con su alta conductividad eléctrica, resistencia mecánica y capacidad teórica de carga de 744 mAh/g que lo convierten en una plataforma ideal en la

que se puede integrar químicamente otros materiales (*composite*), especialmente en dimensiones nanoescala, dado que mejora la conductividad [13], [26], [28], [30]; adicionalmente con al menos 2 capas de grafeno, se logra la inserción-extracción rápida de gran variedad de aniones tanto en baterías de litio como de aluminio [31], [32].

En cuanto al ánodo de aluminio, se encuentra que la selección del electrolito es un factor determinante, pues el depósito de aluminio no se efectúa en electrolitos acuosos, impidiendo el comportamiento de batería secundaria y los electrolitos más empleados se centran en líquidos iónicos de EMImCl y AlCl₃ [33]–[35], los cuales presentan sensibilidad al ambiente y corrosividad, lo que dificulta la elección de los colectores de carga del dispositivo debido a que no se forma una interfase electrodo-electrolito estable [20], [36].

En ese sentido, las baterías de aluminio presentan la mayor limitación en la complicada naturaleza de la intercalación de Al³⁺ en el cátodo y la corrosión irreversible del ánodo en electrolitos acuosos, el primer caso se ha abordado desde el empleo de iones acomplejados para el proceso de intercalación, y el segundo con el empleo de electrolitos anhidros; las características mencionadas se resumen en el Esquema 1-2.



Esquema 1-2. Mayores desafíos presentados en las AIBs en la actualidad.

Elaborado a partir de [25].

1.2 Principios de operación de las baterías

La Figura 1-3 presenta el mecanismo de reacción de una batería ion aluminio durante la descarga, en este caso en el ánodo el aluminio metálico se disuelve mediante la reacción con el $AlCl_4^-$ para generar tres electrones y $Al_2Cl_7^-$ (soluble), una vez sucede la reacción el anión se coordina con el catión orgánico del líquido iónico, mientras en el cátodo debido al exceso de electrones (provenientes del ánodo) ocurre un proceso de desintercalación de tres iones $AlCl_4^-$ ubicados entre dos capas de grafeno, a continuación los aniones salen a la solución y se acomplejan con los cationes del líquido iónico [19], [31].

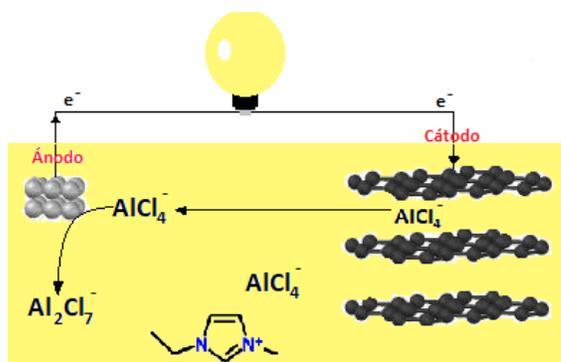


Figura 1-3. Mecanismo de reacción de una AIB con electrolito de ILs. Elaborada a partir de [19].

Las investigaciones actuales se centran en el material catódico dado que controla la reacción y con ella la capacidad específica de descarga (ver sección 1.3 para ampliar la información), mientras el material anódico más habitual consiste en aluminio de alta pureza; igualmente existe gran interés en el empleo de electrolitos que mantengan la operación reversible, pero con menor sensibilidad al ambiente y menor corrosividad, lo que abre la posibilidad a colectores de carga y montajes más económicos (ver sección 1.4). Por lo antes mencionado, en lo que resta del capítulo se exponen los diferentes materiales catódicos y electrolitos que se pueden emplear en el diseño de la batería, no se estudiarán otras opciones para materiales anódicos, dado que el empleo de óxidos metálicos, principal opción como reemplazo al aluminio sigue en la etapa inicial de investigación [37], [38], lo que dificulta la identificación de problemas en el dispositivo.

1.3 Material catódico

Como se indicó al inicio del capítulo el material catódico es el encargado de la reacción de reducción durante la descarga, en el caso de las baterías secundarias está habitualmente asociado a reacciones de intercalación-desintercalación de iones, en las cuales la cantidad de carga almacenada se relaciona con la fuerza de la interacción entre el material y el ion en solución, el cual debe estar en la capacidad de ingresar hasta la proximidad del sitio activo electroquímicamente, pero la intercalación del ion trivalente (Al^{3+}) es más compleja que con iones simples como el Li^+ debido a la densidad de carga contenida en el ion¹.

Por consiguiente, se encuentra que los productos de reacciones de complejación pueden mejorar la cinética electroquímica, al reducir la actividad del ion hasta llegar a las inmediaciones del sitio activo, en cuyo caso presentará una reacción de baja energía (intercalación) o una reacción con la formación de una especie (altamente energética). Por lo tanto, los criterios de interés en la selección del electrodo se basan en la capacidad de carga observada, la estabilidad durante el proceso de carga-descarga cíclico, la máxima velocidad de carga (densidad de corriente empleada), la identificación de parejas redox reversibles en diferentes electrolitos y el voltaje de corte; dado que se registran capacidades específicas poco realistas, especialmente por la naturaleza pseudocapacitiva de algunos materiales activos y riesgos asociados con la desintegración del electrolito [20].

1.3.1 Óxidos metálicos

En múltiples investigaciones se ha reportado que los iones Al^{3+} poseen la capacidad de reaccionar reversiblemente con óxidos metálicos, tanto en electrolitos acuosos como orgánicos.

- **Electrolito acuoso:** Liu *et al.* reportaron que los iones Al^{3+} podrían intercalarse en nanotubos de TiO_2 a partir de un electrolito de AlCl_3 , con una capacidad específica de 75 mAh/g a una velocidad de descarga de 4 mA/g; dado que el proceso de intercalación no es directo, presenta gran dependencia del anión que acompañe el Al^{3+} , además de tener un impacto significativo la presencia del Cl^- ; del mismo modo,

¹ El Al^{3+} es pequeño pero su estado de valencia causa numerosas interacciones y problemas con el material huésped, *i.e.*, es tan activo que dificulta la difusión

se encontró que al emplear nanopartículas se podía mejorar la capacidad a 275 mAh/g [20]; de lo anterior se desarrolló una investigación que trata de emplear un ánodo tipo *composite* de grafeno y TiO_2 en lugar de la placa de aluminio, lo que permite el comportamiento de batería secundaria, con un cierto grado de irreversibilidad debido a las reacciones de desprendimiento de hidrógeno [39]. Por lo antes mencionado, se han iniciado múltiples investigaciones desde el año 2018 para encontrar diferentes micro y nanoestructuras o híbridos que permitan lograr una alta capacidad y eficiencia en dispositivos acuosos [37], [38].

- **Electrolitos orgánicos:** múltiples investigaciones determinaron que el V_2O_5 es capaz de realizar la intercalación de Al^{3+} pero presenta un mecanismo complicado, acompañado por una transición de fase esencial (capa amorfa, que resulta ser la zona activa electroquímicamente), mientras entrega una capacidad específica de 120 mAh/g, pese a que la velocidad de carga es lenta, probablemente causada por la dificultad de los iones Al^{3+} para difundir dentro de la estructura² [20].

1.3.2 Metales de transición hexacianoferratos

Un representante es el azul de Prusia (*PB*), material que presenta una estructura en forma de jaula con canales vacíos apropiados para la difusión de los contraiones. Por lo tanto, el rendimiento electroquímico es altamente reversible acompañado de una excelente ciclabilidad (2.000 ciclos) y una capacidad de 30 mAh/g a 60 mAh/g. Sin embargo, presenta picos redox amplios asociados a una naturaleza capacitiva [18], [20].

1.3.3 Polímeros conductores

Los polímeros conductores pueden ser una elección excelente, ya que las actividades electroquímicas están normalmente asociadas con el dopaje/de-dopaje de aniones cloruro, que es preferible a los cloroaluminatos por el tamaño implicado, con capacidades en el rango de 30 mAh/g a 100 mAh/g [20], [40].

² Los iones Al^{3+} necesitan canales más amplios para la difusión, que pueden ser proporcionados por una arquitectura amorfa o por grandes estructuras de red

1.3.4 Sulfuros metálicos

Sustituir la intercalación por un redox reactivo para los iones Al^{3+} , puede ser la solución para alcanzar capacidades específicas de carga superiores; puesto que los métodos vistos anteriormente acomodan el ion dentro de la estructura en red existente (intercalación), estos electrodos se basan en una reacción que da como resultado la formación de una nueva red; la característica que los hace parecer un buen candidato es que el enlace *Al-S* es lo suficientemente fuerte para manejar el redox electroquímico y lo suficientemente débil para ser adecuado en el proceso inverso, además con un material soporte adecuado permite capacidades gravimétricas del orden de 87mAh/g a 1A/g durante 6.000 ciclos de carga-descarga, después de un periodo que ronda los 10 ciclos asociado a la transición de fase irreversible [20], [41]–[43]; el Esquema 1-3, presenta algunos de los materiales de esta familia que han sido evaluados en *AIBs* y se consideran promisorios.

$Co_9S_8@CNT-CNF$	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad de descarga estable de 100mAh/g después de 6.000 ciclos de carga-descarga
Ni_3S_2 y NiS	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta una transición de fase amorfa 60 mAh/g de capacidad de descarga después de 60 ciclos de carga descarga
$S@ACC$	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta la formación de una fase sólida insoluble en el electrolito. 1.000 mAh/g de capacidad específica después de 20 ciclos de carga-descarga
MoS_2	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta una transición de fase irreversible 66,7 mAh/g de capacidad específica de descarga después de 100 ciclos de carga -descarga
FeS_2	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta una transición de fase irreversible Opera a 55°C, Expansión volumétrica después de 800mV, lo que reduce la capacidad y ciclabilidad; capacidad específica de 379mAh/g para el primer ciclo

Esquema 1-3. Microestructuras evaluadas en *AIB*, con cátodo de sulfuro metálico.

Elaboración propia.

1.3.5 Grafito y sus derivados:

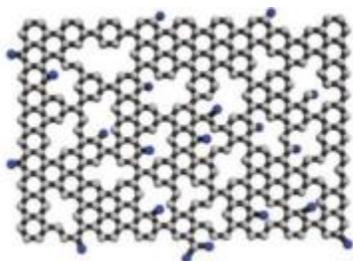
La intercalación de Aluminio en el grafito se realiza a través del anión acomplejado; aunque el proceso de intercalación no es sencillo, el rendimiento electroquímico está bien definido; por lo tanto, la batería proporciona un voltaje constante entre 1,8-1,4 V, con un rendimiento y ciclabilidad de interés en usos prácticos, asimismo se demostró que la difusividad se incrementa dramáticamente reduciendo el número de capas de grafeno, ya que

disminuir las de cinco a dos aumenta la difusividad 225 veces, ya que los iones tienden a empujar las capas para abrir más espacio, lo cual es más fácil cuando un menor número de capas de grafeno están en el grafito apilado [20].

De igual manera hay que tener en cuenta que para los cátodos derivados de grafito la capacidad específica es baja en cualquier densidad de corriente, además la espuma de grafeno presenta un voltaje de corte de 2,45V, mientras el voltaje de descomposición del electrolito es 2,4V, agravando las reacciones secundarias en el proceso de carga (desprendimiento de cloro molecular), lo que da como resultado una capacidad de ~60 mAh/g; razón por la cual se informó que al grabar la espuma de grafeno con plasma de argón se obtiene una nanoestructura altamente porosa, con un voltaje de corte de 2,3 V y una capacidad de ~123 mAh/g bajo condiciones de carga rápida [44]. Por lo tanto, un buen electrodo derivado del grafito debe presentar:

- (i) Una red de grafeno altamente cristalina y libre de defectos, dado que los aniones AlCl_4^- no se intercalan en dichos sitios (ver Figura 1-4).

a.



b.

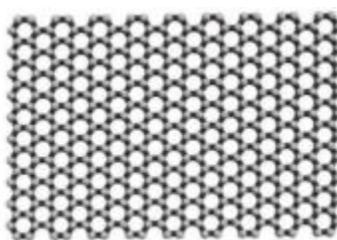


Figura 1-4. Estructura de grafeno.

a. Con defectos estructurales y b. libre de defectos.

Tomada de [23]

- (ii) Una matriz de conducción de electrones continua que permita un gran transporte de corriente y mitigar la polarización interna.
- (iii) Estructura mecánica estable que permita prevenir el colapso o desintegración del material durante el proceso de intercalación
- (iv) Canales interconectados que faciliten la permeabilidad del electrolito, la difusión de los iones y aumente la velocidad de la reacción redox [22], [23], [45].

1.4 Materiales para el Electrolito

Atrás se presentaron las opciones estudiadas en cuanto a materiales catódicos, pero como se mencionó el proceso clave asociado al electrolito es la disolución/depositación del aluminio en el curso de la descarga y la carga, respectivamente, pues la reversibilidad del sistema depende de la naturaleza de la película formada sobre el ánodo y la interfase electrodo/electrolito. Por lo tanto, el tipo de electrolito controla de manera crucial el funcionamiento del ánodo [20].

1.4.1 Electrolito acuoso:

Las ventajas que presenta son el bajo costo y menores impactos ambientales; pero debido al potencial de reducción del aluminio prevalece la producción de hidrógeno gaseoso, mientras el producto del Al (δ -AlOOH) puede ser fácilmente reciclable o producir alúmina, asimismo el diagrama de Pourbaix (Figura 1-5) expone que las baterías acuosas con ánodo de aluminio son primarias (no recargables), además el producto de la reacción reduce el potencial de la batería [24].

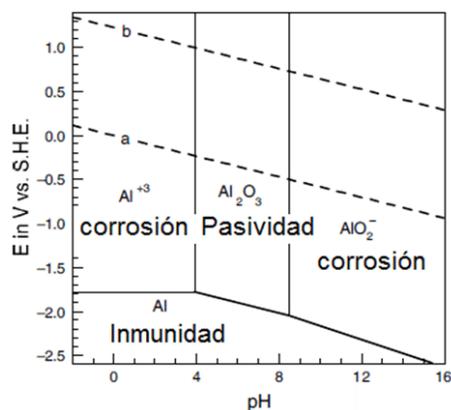


Figura 1-5. Diagrama de Pourbaix Al-agua.

Tomado de [46].

Pero como se mencionó en la sección anterior diferentes nanoestructuras de óxidos metálicos producen buenos comportamientos en electrolitos acuosos, de modo que pueden ser empleadas como ánodo en baterías ion-aluminio acuosas [37]–[39], [47].

1.4.2 Electrolitos no acuosos:

En la industria de la electrodeposición de aluminio las sales de cloroaluminatos son bastante conocidas como electrolitos; por tal razón, han sido consideradas para baterías de aluminio secundarias especialmente de tipo (MCl-AlCl₃), donde M⁺ puede ser un catión monovalente o un catión orgánico como el pyrrolifinium o imidazolium; en estos casos es fundamental el grado de acidez que presente el electrolito, ya que se requiere de la especie Al₂Cl₇⁻ para lograr un depósito [24].

No obstante, los líquidos iónicos con aniones de AlCl₄⁻ y Al₂Cl₇⁻ son inestables al aire y al agua, puesto que son altamente reactivos en dichos medios, por lo tanto se requieren equipos especiales para trabajar con ellos, de tal forma que se ha desviado el interés hacia líquidos iónicos estables con el agua y aire (líquidos iónicos de segunda generación), pero se tiene que aclarar que los primeros se ajustan a ácidos de Lewis siendo versátiles en usos electroquímicos, mientras los segundos se caracterizan por ser inertes y no reactivos tanto química como electroquímicamente, además de ser más viscosos y contar con conductividades iónicas inferiores [48], [49], el Esquema 1-4 expone las líneas de estudio más importantes para el uso de electrolitos no acuosos en baterías de aluminio.



Esquema 1-4. Principales estudios en electrolitos no acuosos estudiados para AIBs.

Elaboración propia.

Líquidos iónicos de primera generación: cómo se mencionó los líquidos iónicos presentan propiedades como alta conductividad iónica, baja volatilidad (problema de evaporación del electrolito, frecuente en baterías de litio y una de las causas de explosión) y alta estabilidad química y electroquímica.

Entre los puntos fuertes se encuentra una rápida solvatación-desolvatación del ion Al³⁺; ya que se componen de un líquido iónico del tipo M⁺X⁻ y AlCl₃, donde M⁺ es un catión orgánico y X⁻ un halógeno o un anión orgánico (ver Ecn. 1-1, para conocer el mecanismo de

electrodeposición) [48], [50]; desafortunadamente al montar prototipos se encuentran problemas relacionados con la formación de productos de corrosión ocasionados por reacciones entre el electrolito y los colectores de carga o el separador, haciendo necesario reemplazar los colectores por metales como tántalo y molibdeno [51].



Independiente de lo anterior el aluminio puede depositarse-disolverse en líquidos iónicos de cloroaluminato con una eficiencia energética de 98%, a la vez tienen una ventana electroquímica ancha y estable (ver Figura 1-6) [48], [49].

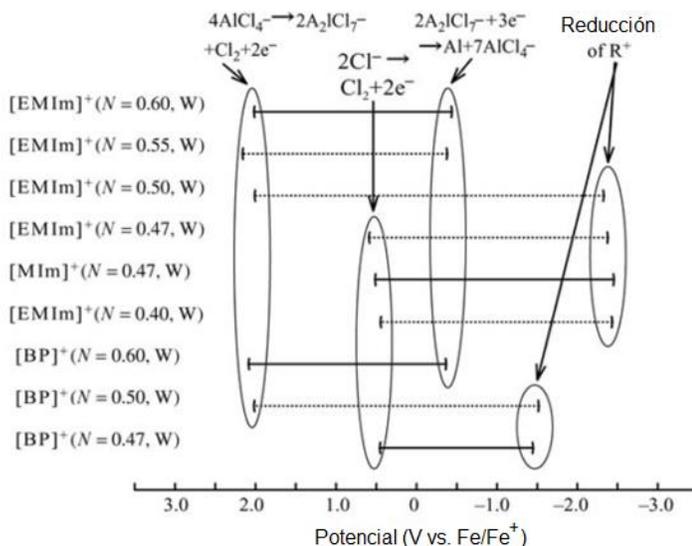


Figura 1-6. Ventana de potencial para los *ILs*.

Tomada de [49]

Líquidos iónicos eutécticos: la combinación de ciertos compuestos orgánicos polarizables con $AlCl_3$ a menudo produce soluciones no acuosas cerca de la temperatura ambiente. Estas mezclas se denominan frecuentemente *ILs* de solvato y/o solventes eutécticos profundos, los cuales a ciertas concentraciones son solubles; a pesar de que no alcanzan la conductividad iónica y la viscosidad de los *ILs* de cloroaluminato, poseen un costo de preparación mucho menor, y se cree que siguen la ruta de complejación presentada en la Ecn. 1-2 [48], [52], [53]:



Líquidos iónicos libres de haluros: estudios previos mezclaron trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIm] OTF) con la correspondiente sal de aluminio ($\text{Al}(\text{OTF})_3$) para preparar un líquido iónico estable al agua y no corrosivo. Los experimentos muestran que el electrolito posee una excelente conductividad iónica, un voltaje de oxidación mayor al de los líquidos iónicos tradicionales (3,25V vs. Al/Al^{3+}) y una cinética electroquímica complicada debido a un mayor impedimento estérico en el complejo formado, lo cual podría derivar que la desolvatación del ion a intercalar sea la etapa limitante del proceso [36], [54], [55].

Electrolitos inorgánicos: las baterías con electrolito de sal fundida presentan conductividades iónicas superiores, una alta eficiencia Coulómbica y un costo inferior a los *ILs*, lo cual los convierte en una tecnología ideal para usos en baterías estacionarias, ya que son más resistentes en cuanto a la degradación del electrolito, entre tanto su ciclo de vida se ve ligado principalmente a la degradación en los electrodos a causa de la intercalación y/o temperatura de operación [56].

Polímero sólido: los electrolitos sólidos son una opción viable dado que son más seguros, estables mecánicamente y pueden ser adaptados a cualquier geometría, la presencia de grupos funcionales como el fluoruro facilita la disociación de las sales a cationes durante la formación del electrolito polimérico, luego la relación entre la cantidad de polímero es determinante en las propiedades mecánicas y de transporte, para lo cual encontraron que al aumentar la cantidad de sal (ácido de Lewis) mejoran las propiedades electroquímicas (hasta una conductividad de $4,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$); por otro lado, la estructura del polímero cambia a un sistema amorfo o con nuevas estructuras cristalinas en algunas secciones de la matriz polimérica, mientras la ventana electroquímica disminuye respecto a los electrolitos tradicionales [57].

Gel polimérico: los electrolitos en gel polimérico han atraído recientemente la atención porque son sólidos, pero siguen siendo flexibles. La matriz polimérica puede ser impregnada por *ILs* para proporcionar un transporte iónico fácil a través de ella mientras se conserva la estructura polimérica; del mismo modo, se requiere una menor cantidad de los costosos líquidos iónicos y permite el empleo de reactivos con un pequeño grado de hidratación, sin perder la capacidad de electrodepositar el aluminio.

Adicionalmente, aun cuando existe una pérdida en la conductividad iónica respecto al electrolito líquido (no alcanza un orden de 10^{-2}Scm^{-1}) [58], puede contrarrestarse con una síntesis controlada y el empleo de recorridos cortos entre los electrodos. En este caso, dado que el rendimiento de la batería depende del complejo formado, la influencia de la concentración no es simple y directa, por lo que puede ocasionar una reducción en las velocidades de reacción y/o transporte, similar a lo observado en la batería que emplea urea como líquido iónico [20], [36], [52], [59], [60].

1.5 Polímeros

Puesto que existe un problema mayor con los electrolitos líquidos, ya que presentan inconvenientes asociados con corrosión, portabilidad y aparición de fugas en el dispositivo; dichos problemas pueden minimizarse con el uso de electrolitos de gel polimérico. En este caso, las especies de transporte iónico están incorporados en polímeros, permitiendo una estabilidad mecánica y térmica superior; por tanto, se puede fabricar en películas delgadas y flexibles. Adicionalmente, se encuentra que el empleo de plastificantes de bajo peso molecular como el carbonato de etileno logra aumentar la conductividad iónica del electrolito, pero puede disminuir la estabilidad mecánica y térmica del mismo, afectando la ventana de potencial electroquímico; por ello se ha optado por líquidos iónicos empleados como plastificantes, dada su alta conductividad iónica, amplia ventana de potencial electroquímico, baja volatilidad, no inflamabilidad y excelente estabilidad térmica [61].

1.5.1 Electrolitos poliméricos y sus categorías

Los electrolitos poliméricos se basan en una matriz polimérica con una significativa conductividad iónica, aunque 100 a 1.000 veces menor que la mostrada por electrolitos líquidos o cerámicos, a pesar de ello se encuentra que una configuración de celda electroquímica de película delgada puede compensar en gran medida los valores de conductividad inferiores, así como proporcionar la estabilidad estructural para la operación de dispositivos capaces de soportar doblamiento y estiramiento durante largos períodos de tiempo, sin presentar un desgaste significativo [62], [63].

En cuanto a la clasificación, se evidencia que algunos polímeros se pueden organizar en una estructura cristalina, pero este tipo de arreglo posee baja conductividad lo que los hace una mala opción para baterías. Por otro lado, los electrolitos poliméricos “*dry*” (única fase),

constituyen un material no cristalino que contiene una sal disuelta, cuyos iones son móviles, mientras los polímeros plastificados contienen aditivos orgánicos, los cuales tienen el efecto de ablandar el polímero, luego presentan una o dos fases (geles) dependiendo del grado de dopaje y la composición molecular, el Esquema 1-5 presenta las características de los diferentes tipos de electrolitos poliméricos [49], [58], [62].

Electrolitos poliméricos sólidos "dry" (SPEs)	<ul style="list-style-type: none"> • Combinación de un polímero y una sal • Rango de conductividad: 10^{-8}-10^{-5} S/cm • Baja ciclabilidad, por problemas de contacto
Electrolitos de gel polimérico (GPEs)	<ul style="list-style-type: none"> • Combinación de un polímero, una sal y un plastificante • Posee propiedades cohesivas de sólido difusivas de líquido • Conductividades de $\sim 10^{-3}$ S/cm
Electrolitos de composites poliméricos	<ul style="list-style-type: none"> • Incorporan partículas electroquímicamente inertes (ZrO_2, SiO_2, TiO_2 y Sílice ahumada hidrofóbica) para mejorar la conductividad iónica y la SEI, de modo que las partículas pueden o no participar en la conducción de iones

Esquema 1-5. Características de los diferentes tipos de electrolitos poliméricos estudiados en la actualidad.

Elaborado a partir de [58], [62], [64], [65]

Con base en lo expuesto previamente, los electrolitos poliméricos presentan ventajas como reducir los riesgos de fuga (estado sólido), una geometría flexible, mejoras en la seguridad (impide el contacto entre electrodos) y en general pueden lograr altas densidades de energía; en cuanto a los GPEs, no solo exhiben mejoras en las propiedades mecánicas y densidad de energía sino también un comportamiento de carga/descarga rápida (respecto a los electrolitos líquidos). Sin embargo, la permeabilidad iónica de los electrolitos tipo gel polimérico es inferior a su contraparte líquida, principalmente ocasionado porque la matriz polimérica limita la movilidad iónica; para ello, se han utilizado líquidos iónicos a temperatura ambiente, con la finalidad de aumentarla [1], [66].

1.5.2 Plastificantes y otros aditivos

Este trabajo se enfoca únicamente en los plastificantes basados en líquidos iónicos, ya que como se comentó previamente poseen una mayor permeabilidad iónica que los demás aditivos orgánicos. Ahora bien, el uso de líquidos iónicos ha presentado que la movilidad iónica a través del GPE que lo contiene depende de la miscibilidad del componente polimérico en el líquido. De esta manera, entre los *ILs* apróticos, próticos y *Zwitter*, los

primeros presentan alta movilidad y la concentración iónica se destaca, ya que consisten en grandes cationes irregulares y aniones pequeños [1], tal como los electrolitos empleados en las baterías ion-aluminio actuales; del mismo modo, las pruebas de electrolitos tipo gel polimérico con adición de líquidos iónicos equivalentes en baterías de litio permiten voltajes superiores, incrementan la conductividad iónica, la capacitancia y mejoran el comportamiento durante los ciclos de carga-descarga [58], [59], [67].

Por otro lado, se ha descubierto que se pueden adicionar nanopartículas a la membrana polimérica con el objetivo de mejorar la conductividad del electrolito, basado en que las partículas actúan como centros de entrecruzamiento, como sucede con el óxido de aluminio, en otras palabras su comportamiento es de ácido de Lewis al igual que el complejo empleado; por lo tanto, la idea se descarta, pero puede ser considerada para futuras investigaciones con metales como oro, debido a la alta estabilidad química del material y a que con diámetros entre 1-10nm pueden ser consideradas como electrones, pues poseen una carga superficial negativa, lo cual mantiene la estabilidad durante el ciclado y obtiene aumentos significativos en la capacidad de carga-descarga (cerca de 10 veces en baterías de litio) por la disminución en la resistencia interna [1], [68].

2. Capítulo 2: Materiales y metodología experimental

En este capítulo se presenta la selección de los materiales empleados como electrodos, colectores de carga, en la síntesis del electrolito semisólido y el montaje de prueba empleado en la batería, posteriormente se describe el procedimiento experimental utilizado para la síntesis del electrolito, las pruebas de caracterización fisicoquímica, el procedimiento de ensamble del dispositivo de análisis y las pruebas de caracterización electroquímica de la batería.

2.1 Selección de materiales y tipo de celda

Esta sección presenta los materiales seleccionados como electrodos, colectores de carga, y en la síntesis del *GPE*, al igual que el tipo de celda seleccionada para realizar las pruebas de caracterización electroquímica.

2.1.1 Selección de los materiales para la síntesis del Ionogel

Los estudios desarrollados hasta la fecha en electrolitos tipo gel polimérico para baterías de aluminio son limitados, por lo anterior la selección de los materiales se realiza con base en la similitud de la matriz polimérica a generar enlaces de complejación análogos a los líquidos iónicos eutécticos; *i.e.*, grupos funcionales como poliamidas y poliéteres, entre los cuales resaltó la poliacrilamida, el óxido de polietileno y el polimetilmetacrilato; la primera presenta la dificultad de que es soluble principalmente en agua, lo que limita la metodología de síntesis, mientras los últimos son solubles en acetona y diclorometano (*DCM*), pero el *PMMA* forma un grupo diéter en una reticulación natural que puede ser menos energética dada la necesidad de coordinación con el oxígeno del grupo ceto y generaría una coordinación-descoordinación con la sal de aluminio más fácil, en cuanto a los demás componentes se emplean los más estudiados en baterías ion-aluminio y un solvente que en el pasado mostró mantener la integridad química del líquido iónico y el AlCl_3 [33].

Polimetilmetacrilato:

Se emplea *PMMA* como matriz polimérica (ver Figura 2-1) dado su carácter conductor propio de los acrilatos, y la capacidad de disolverse en diferentes solventes orgánicos como es el caso del *DCM* y la acetona los cuales tienen la capacidad de disolver el AlCl_3 , aunque el líquido iónico ha presentado interacción con los grupos ceto como sugiere el trabajo de X. Sun *et al.* [33], pero se seleccionó debido a que es posible ejecutar la síntesis a partir del polímero comercial (por la solubilidad) sin involucrar los monómeros e iniciadores que puedan afectar de manera drástica la sal de aluminio.

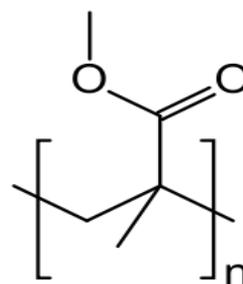


Figura 2-1.
Estructura del *PMMA*

Tricloruro de aluminio

Se seleccionó el cloruro de aluminio debido a la alta reactividad que posee y su constante aplicación en la deposición de aluminio, adicionalmente es la sal de aluminio más habitual en *AIB*.

Tetra cloroaluminato de 1 etil 3 metil Imidazolio

Se seleccionó el *EMImAlCl₄* en relación 1:1,3 como plastificante, dado que posee una conductividad privilegiada respecto a los otros líquidos iónicos [49], la capacidad de depositar aluminio y la aplicación en baterías ion-aluminio con un comportamiento óptimo en la relación seleccionada; la Figura 2-2 presenta la estructura del *EMImAlCl₄*.

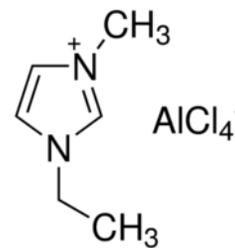


Figura 2-2.
Estructura del ILs

Diclorometano

Se utilizó *DCM* anhidro como solvente debido a que según lo reportado por X. Sun *et al.* es un solvente que mantiene la actividad electroquímica del líquido iónico, adicionalmente es un solvente adecuado para la matriz polimérica y la sal de aluminio, a pesar de lo anterior se requirió trabajar algunos de los pasos de la síntesis en baño helado debido a la alta volatilidad del solvente.

2.1.2 Selección de los componentes de la batería

Material Catódico

Se adquirieron hojas de papel de grafeno con espesor de 50 μ m y conductividad eléctrica de 3.700S/cm de la marca *Aldrich* para emplearlo como material catódico, dado su carácter reversible en el proceso de intercalación de iones cloroaluminato, los cuales están presentes en el plastificante.

Material anódico y referencia

El material anódico es una lámina de aluminio con espesor de 0,25mm y una pureza de 99,999% de la marca *Sigma*, dado que se busca conocer la interacción del polímero con el metal durante el proceso de disolución-depositación de aluminio y no las impurezas.

Colectores de carga

En la batería se emplean colectores de acero 316 dado que el *ILs* posee un carácter corrosivo, lo que puede generar reacciones indeseadas en el colector si llega a tener contacto directo con el polímero, por lo anterior se empleó un material comúnmente utilizado en los diferentes montajes de baterías (*TEE cell*, *coin cell* y *Cylindrical Cell*), el cual presenta cierta resistencia a la corrosión adicional a que se trata de los terminales eléctricos del montaje presentado en la sección 2.1.3, aun así se evaluó la reactividad del metal con el electrolito sintetizado.

2.1.3 Construcción de la Batería

La batería se construyó situando sobre el colector anódico el aluminio de alta pureza, a continuación se colocó el *GPE* en contacto con el aluminio, posteriormente el papel de grafeno asegurándose de no romperlo y que mantenga contacto con el gel; finalmente, se instaló el colector catódico con el cual se realizó la presión deseada para mantener el contacto entre el electrolito y los materiales activos, el montaje aquí descrito se presenta en la Figura 2-3.

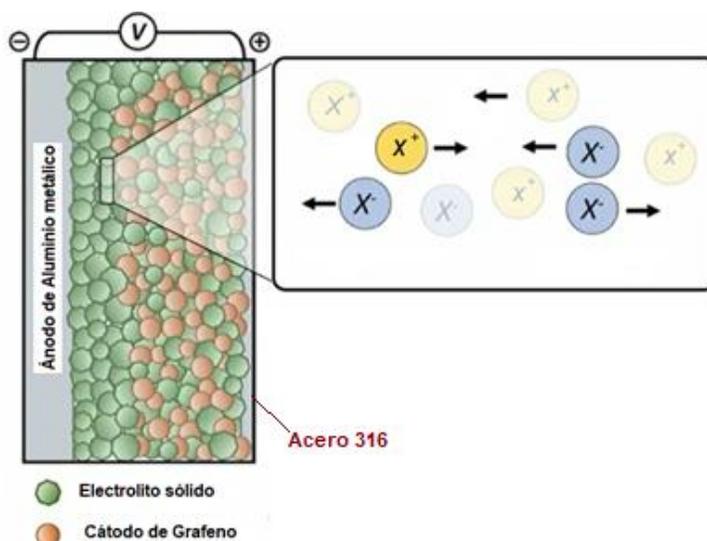


Figura 2-3. Diagrama esquemático de una batería "all solid".

2.1.4 Selección del montaje de batería de prueba

El tipo de batería seleccionado para las pruebas de caracterización electroquímica fue una batería tipo TEE, dado que posee un tamaño pequeño, lo que ahorra reactivos en la ejecución de las pruebas, presenta una distancia entre electrodos fija por los terminales eléctricos y el proceso de ensamble no requiere de equipos adicionales para lograr el sellado hermético del dispositivo, adicionalmente al contar con un electrodo de referencia permite un estudio más completo del fenómeno de interés [69]. En cuanto a la selección de las dimensiones y materiales, se seleccionó la TEE elaborada en PFA de la marca *Swagelok* debido a la resistencia mecánica que posee y el carácter inerte ideal para el uso de solventes orgánicos y corrosivos, para los terminales eléctricos se escogió cilindros de acero 316 de $\frac{1}{2}$ " en la parte expuesta a la atmosfera con orificios para el ingreso del conector tipo banana del potencióstato *GAMRY 1000*, en la parte interior existe una reducción del área circular del cilindro hasta un diámetro de $\frac{1}{4}$ ", el cual fue pulido con polvos hasta $5\mu\text{m}$, en las pruebas de operación del dispositivo se incluyó una placa de aluminio de alta pureza adquirido de la marca *Sigma* para operar como pseudoreferencia en los análisis realizados, la Figura 2-4 y la Figura 2-5 presentan los diagramas del montaje descrito anteriormente.

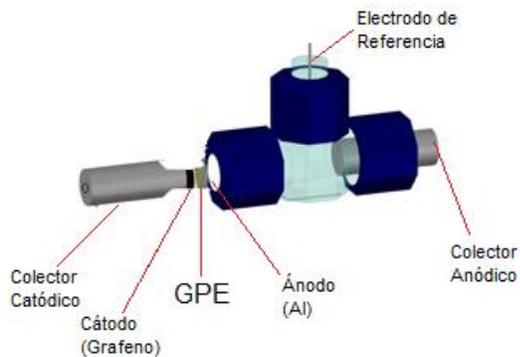


Figura 2-4. Diagrama esquemático de la celda tipo TEE.

Elaboración propia

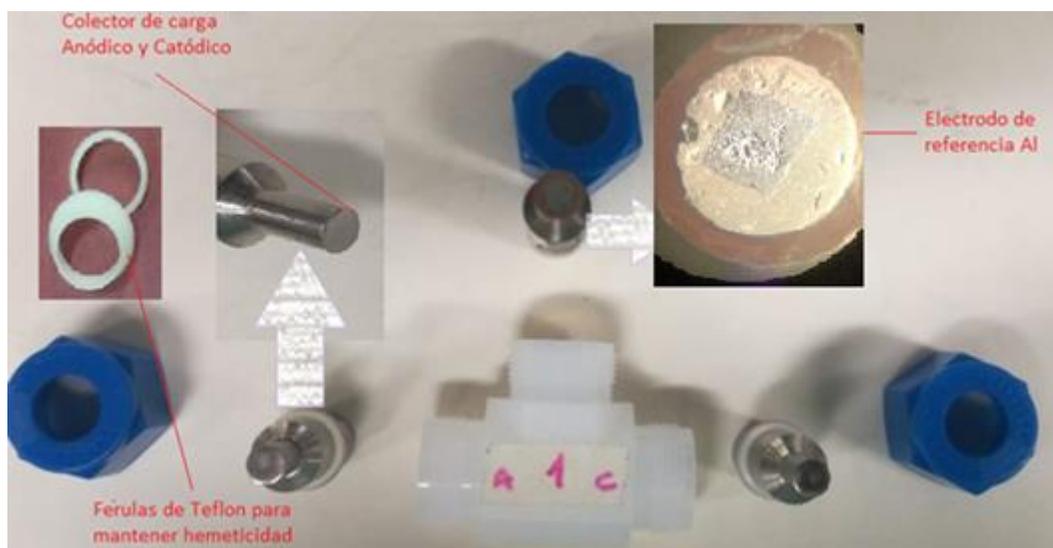


Figura 2-5. Secciones requeridas para el ensamblaje de la batería sólida.

Fuente propia

2.2 Metodología experimental

La presente sección expone la metodología experimental empleada en el trabajo desde el pretratamiento de los reactivos, protocolo de síntesis y protocolo para desarrollar las pruebas de caracterización asociadas al cumplimiento de los objetivos planteados en el trabajo.

2.2.1 Pretratamiento de los reactivos

Puesto que la mayor limitación en la batería ion-aluminio está ligado al contenido de agua en el material, la síntesis se realizó en cámaras de guantes y todos los elementos y reactivos que se ingresaron a las cámaras se encontraban secos, como se describe en la presente sección.

En ese sentido, durante el proceso de síntesis se emplearon dos tipos de cámara de guantes, una con un catalizador que se encarga de mantener el nivel de oxígeno y humedad controlado de manera automática y una cámara de anaerobiosis alimentada únicamente con Argón grado 5, esta última no cuenta con un catalizador ni sistema de control asociado, razón por la cual requirió purgas periódicas de la atmosfera para eliminar la humedad y el oxígeno.

Líquido Iónico

El cloruro de aluminio anhidro en granos fue adquirido de *Alfa* con 99% de pureza y se ingresó a la cámara de guantes para almacenamiento en condiciones anhidras sin mayor cuidado, el cloruro de 1- etil- 3- metilimidazolio (*[EMIm]Cl*, *Sigma* 97%) se secó en la estufa al vacío a 80°C durante 32h y se ingresó a la cámara de guantes la cual se mantuvo con niveles de agua y oxígeno inferiores a 10ppm y 5ppm respectivamente.

Polimetilmetacrilato

El polímero fue adquirido en cristales de *Sigma* con un peso molecular promedio de ~120.000, el reactivo se secó en una estufa a 40°C durante una semana para extraer la humedad residual y poder ingresarlo a la cámara de anaerobiosis.

Solvente

El solvente empleado fue diclorometano anhidro adquirido de *Sigma* para uso en hplc (99,8% de pureza) dado las condiciones de envase se conservó en la nevera hasta su empleo, en cuyo caso se extrajo del recipiente original con jeringa, se depositó en un envase de vidrio ámbar (100mL) y se burbujeó con Argón durante 15 minutos [70] previo al ingreso a la cámara de anaerobiosis, la cual debido a la volatilidad del solvente se mantuvo a temperatura ambiente (23°C) y requirió de 3 purgas en la precámara del equipo, para mantener el nivel de humedad bajo.

Material Catódico

El papel de grafeno fue cortado en círculos de 7mm de diámetro y almacenado en un desecador al vacío, posterior a una semana se ingresó a la cámara de anaerobiosis, donde fue almacenado cuidadosamente para evitar fracturas y previo al ensamble del dispositivo se pesó para determinar las variables específicas en las pruebas de la batería.

Material anódico

Con un sacabocados se cortaron círculos de 7mm de diámetro de la lámina de aluminio, luego las piezas fueron lavadas, de ser necesario lijadas y puestas en inmersión en una solución de acetona para eliminar cualquier tipo de grasa en la superficie, posteriormente se llevaron a un desecador al vacío por una semana, después se ingresaron a la cámara de anaerobiosis donde se eliminó la capa pasivada mediante inmersión por 5 minutos en el plastificante.

Acero inoxidable 316

Los terminales de acero 316 fueron limpiados mediante jabón Extran® y pulidos hasta 5 μ m, luego se llevaron al horno a 80°C por 24h e inmediatamente se ingresaron a la cámara de anaerobiosis; en el caso de los cilindros usados en la Sección 2.2.3 el procedimiento fue análogo salvo que se pulió hasta 0,5 μ m.

2.2.2 Metodología de síntesis del gel polimérico

En esta sección se describe el procedimiento empleado para la síntesis del *GPE*.

Preparación del líquido iónico de cloroaluminato

En el interior de la cámara de guantes con un nivel de humedad y oxígeno inferiores a 1 ppm y 0,1 ppm respectivamente se preparó el líquido iónico de cloroaluminato ($[EMIm]AlCl_4$), para ello se adicionó lentamente el $AlCl_3$ al $[EMIm]Cl$ con agitación manual hasta que se logró la disolución de los granos, dado que la reacción de complejación es altamente exotérmica, se procedió en un *Beaker* de vidrio lleno hasta una cuarta parte de la capacidad, finalmente se almacenó en recipientes de vidrio con tapa y en bolsas herméticas. El material se empleó mínimo 48h posteriores a la síntesis [71].

Preparación del Complejo

Se pesó la cantidad requerida de $AlCl_3$ en la cámara de guantes y se transfirió a la cámara de anaerobiosis, posteriormente se adicionó el *DCM*, hasta una concentración de 0,1M (solución amarilla clara) y se selló herméticamente en un frasco *Schott* tapa roja, el cual se extrajo de la cámara en un segundo recipiente hermético y se agitó en baño helado durante 24h, posteriormente el frasco *Schott* es ingresado a la cámara de anaerobiosis y rápidamente es agregado a una solución de *PMMA* en *DCM* 1M en la relación estequiométrica de interés, luego se extrajo de la cámara en el interior de un segundo frasco hermético para agitación durante 12h.

Preparación del polímero

Trascurridas las 12h el recipiente *Schott* se ingresó a la cámara de anaerobiosis, inmediatamente se adicionó el líquido iónico, luego se extrajo de la cámara en el interior de un segundo frasco hermético y se agitó hasta homogeneizar durante 72h, después se ingresó a la cámara, se sirvió en cajas de *Petri* de 2cm de diámetro y se llevó a un recipiente de vidrio hermético con válvula de vacío como se muestra en la Figura 2-6, luego se extrajo de la cámara y se secó al vacío a 35°C; finalmente, se ingresó a la cámara y se almacenó en recipientes herméticos individuales hasta la realización de las pruebas.



Figura 2-6. Montaje empleado para el secado de la membrana al vacío.

Elaboración propia.

2.2.3 Medición de Conductividad del polímero

La conductividad eléctrica del *GPE* se midió por espectroscopia de impedancia electroquímica método potenciostático en el rango de (100.000-10.000 Hz) utilizando la celda TEE con dos cilindros de acero inoxidable 316 (con pulido espejo) en contacto con el gel polimérico (ver Figura 2-7), las dimensiones y distancia fueron establecidas con 1cm de diámetro y una separación definida por el grosor de la membrana; posteriormente se empleó la Ecn. 2-1 para calcular la conductividad de la membrana polimérica:

$$\sigma = \frac{t}{RA} \quad \text{Ecn. 2-1}$$

Donde σ es la conductividad eléctrica, t el espesor de cada muestra, R es la resistencia interna (leída del espectro) y A el área de la sección transversal, esta prueba se realizó a temperatura ambiente de 23°C.



Figura 2-7. Diagrama esquemático de la celda para análisis de conductividad.

Elaboración propia

2.2.4 Diseño experimental

La determinación de la relación de precursores para la síntesis del gel con mejor conductividad se hizo mediante un diseño experimental por superficie de respuesta (con tres puntos centrales) para una solución 0,1 M de $AlCl_3$ en *DCM* tomando como factores la relación molar de $AlCl_3$ /Monómero entre 0,25-1,00 y el contenido de líquido iónico entre 50%-90%, con las proporciones recomendadas por el programa *STATgraphics* se sintetizaron las membranas según la metodología descrita en la sección 2.2.2 y se calculó la conductividad como se describió en la sección 2.2.3.

2.2.5 Prueba de termogravimetría y calorimetría

Se realizaron pruebas de caracterización termogravimétricas y de calorimetría al ionogel previo al uso en la batería y tras 1 mes de operación en el dispositivo; con el objetivo de determinar el rango de estabilidad térmica asociada a la estabilidad mecánica (temperatura de fusión, reticulación y cristalización) y química (rompimiento de enlaces de coordinación transiente). Por consiguiente, se pesaron ~15mg de cada muestra en el interior de la cámara de anaerobiosis y se almacenaron en viales de vidrio para transportarlos a donde se ejecutó la prueba, la cual no se realizó en atmósfera inerte debido a la falta de un recipiente hermético en el equipo de análisis; de manera que se rectificó el peso rápidamente y se llevó al TGA acoplado con HDSC, inmediatamente se inició el proceso de purga con nitrógeno durante 10 minutos con un flujo de 15mL/min, posteriormente se inició el programa de análisis desde 18°C hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

2.2.6 Espectroscopia Raman

Se realizó el análisis por espectroscopia Raman a cada uno de los pasos de la síntesis del electrolito con el objetivo de detectar las especies presentes en el gel, pero debido a la dificultad de transportar las soluciones por la sensibilidad al aire se ejecutaron únicamente pruebas una vez incorporado el polímero, las muestras se emparedaron en la cámara de anaerobiosis entre dos porta muestras de vidrio separados por un empaque hermético de teflón, los parámetros alimentados al espectrómetro Raman se presentan en la Figura 2-8, y de la prueba se obtuvo el espectro del PMMA, PMMA- AlCl_3 (Complex) y gel polimérico.

Posteriormente se trataron los resultados en el software *Origin Pro*, por deconvolución (modelo *Person VII* con tolerancia de $1\text{E-}4$) para identificar las bandas representativas del PMMA y usarlas como referencia para identificar los grupos funcionales asociados al polímero, sumados a los derivados de la sal de aluminio, el catión orgánico del líquido iónico y el solvente, los cuales se extrajeron de la literatura, con esta información se calculó las cantidades en el electrolito previo y posterior a la plastificación.

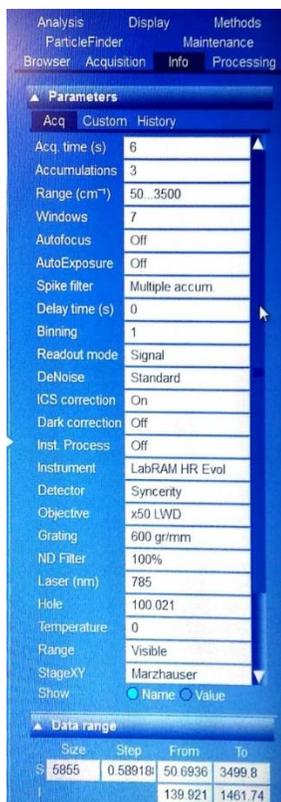


Figura 2-8. Parámetros empleados en el espectro Raman.

Fuente propia

2.2.7 Pruebas de voltametría cíclica

Descripción de la Batería ensamblada para las pruebas de VC

La batería se ensambló en el montaje descrito en la Sección 2.1.4, con un electrodo de trabajo (acero 316, aluminio o grafeno) de 2mm de diámetro³, un electrodo auxiliar de aluminio (7mm de diámetro) y un electrodo de referencia⁴ de aluminio como se muestra en la Figura 2-9; finalmente, se empleó una membrana de 10mm de diámetro y ~600µm de

³ En el electrodo de trabajo se restringió el área de análisis mediante una máscara de cinta de teflón.

⁴ El electrodo de referencia se construyó a partir de una lámina de aluminio (99,999% de pureza) inmovilizado en resina epóxica comercial, el electrodo fue pulido con lija 400 y 1.500 fuera de la cámara y en el interior se procedió a una inmersión durante 5min en el líquido iónico para eliminar la capa de óxido que pueda llegar a tener en la superficie.

espesor como electrolito, esta membrana fue instalada de tal manera que tuvo contacto con los tres electrodos pero los mantuvo separados entre ellos.



Figura 2-9. Electrodo de referencia construido para los análisis en la celda tipo TEE.

Fuente propia

Pruebas de voltametría cíclica con acero 316

El análisis de voltametría cíclica para evaluar la actividad electroquímica de los colectores de carga, se desarrolló en una celda con un electrodo de trabajo de acero 316 (terminal de la celda TEE), electrodo de referencia y contraelectrodo de aluminio a una velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s en un rango de potencial de -2,5 a 2,5 V, para identificar los procesos que ocurren en el material, principalmente en la operación con potenciales superiores a 0V, dado que el electrodo de grafeno es poroso y permitió el contacto entre el electrolito y el colector. De igual manera se evaluó la posibilidad de la pasivación del material, la reversibilidad de las reacciones y el posible efecto de estas en el funcionamiento del dispositivo de prueba.

Pruebas de voltametría cíclica con el ánodo

Se realizó un análisis de voltametría cíclica para la depositación-disolución de aluminio en el electrolito sintetizado, determinando los picos característicos del proceso anódico y catódico. Para ello se usaron tres electrodos de aluminio de alta pureza (trabajo, referencia y auxiliar), a una velocidad de barrido de 10, 50 y 100 mV/s, entre -2 y 1V, el experimento se desarrolló bajo una atmosfera de argón y a condiciones ambientales, para determinar la resistencia del electrolito al aire, dado que gran parte de la síntesis y el ensamble de las baterías se realizó en una cámara que no controló el contenido de oxígeno y humedad.

Pruebas de voltametría cíclica con el cátodo

El análisis de voltametría cíclica para la intercalación-desintercalación de iones en el papel de grafeno, se desarrolló en una celda con un electrodo de trabajo de papel de grafeno, un electrodo de referencia y contraelectrodo de aluminio metálico a una velocidad de barrido de (10, 50 y 100 mV/s) en un rango de potencial de 0-2,5 V, con el fin de identificar los mecanismos anódicos y catódicos asociados a la intercalación y desintercalación de iones cloroaluminato en el material y la coordinación con los grupos funcionales activos en el gel polimérico, adicionalmente esta información se comparó con los resultados de la curva de carga obtenida durante las pruebas de ciclabilidad.

2.2.8 Pruebas de reversibilidad de la batería y etapas que determinan la velocidad del proceso

Descripción de la Batería ensamblada para las pruebas de operación

La batería se ensambló en el montaje descrito en la Sección 2.1.4, con electrodos de aluminio y grafeno de igual área geométrica (7mm de diámetro), un electrodo de referencia según lo descrito en la sección 2.2.7 y una membrana de 10mm de diámetro y ~600µm de espesor como electrolito, esta membrana fue instalada de tal manera que tuvo contacto con los tres electrodos pero los mantuvo separados.

Propiedades interfaciales y etapas controlantes de la velocidad del proceso

Las propiedades interfaciales del *GPE* se midieron por espectroscopia de impedancia electroquímica galvanostática (rango 100.000-0,1 Hz) con una celda de película delgada tipo TEE después de 10 ciclos de carga-descarga; la información suministrada al potencióstato *GAMRY 1000* para la realización de estas pruebas se presenta en la Figura 2-10. El análisis se realizó cada 5 ciclos de carga-descarga posterior a 2 minutos de descanso en cada *Loop* (proceso de carga o descarga individual), el potencial para la medición tras el proceso de carga fue 2V y 0,5V tras la descarga.

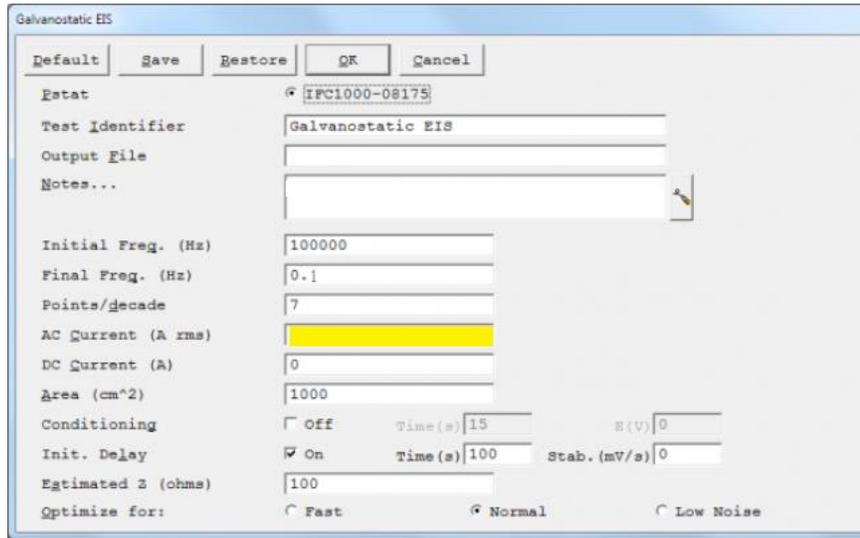


Figura 2-10. Set up empleado en las pruebas *EIS* galvanostáticas.
Fuente propia.

A continuación, se relacionaron los datos obtenidos con un circuito equivalente, para lo cual se emplearon los componentes descritos en la Tabla 2-1 donde ω representa la frecuencia radial variada durante el análisis, Y_0 en el elemento de fase constante representa el valor del capacitor equivalente, α la corrección de la idealidad, mientras Y_0 y B son parámetros asociados a la conductividad iónica y características de la capa doble difusional a través de materiales porosos. De igual manera, se correlacionó el modelo a través de un análisis del ángulo de fase en el diagrama de Bode.

Tabla 2-1. Elementos de circuito equivalente usados en los modelos

Componente	Elemento equivalente	Impedancia	Angulo de fase
Resistor	R	R	0
Capacitor	C	$1/j\omega C$	-90°
Inductor	L	$j\omega L$	90°
Elemento de fase constante	CPE	$\frac{1}{(j\omega)^\alpha}; Y_{OCPE} = C$	~ -85°
Impedancia de difusión de iones	W	$\frac{1}{Y_0} \coth(B\sqrt{j\omega});$ $Y_{odifusión} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_s}, B = \frac{\delta}{\sqrt{D}}$	-45°

Elaborado de la información proporcionada por *Gamry Echem Analyst*

Pruebas de estabilidad

En el montaje de la Figura 2-4 se realizaron pruebas de carga-descarga galvanostática para tres de las membranas sintetizadas durante el diseño experimental (a una densidad de corriente de 1mA/g) y se seleccionó la que proporcionó mayor capacidad de carga, eficiencia Coulómbica (Ecn. 2-2) y estabilidad; con dicho gel se ejecutaron las pruebas a diferentes velocidades de carga, las cuales consistieron de experimentos con densidades de corriente entre 1 y 100 mA/g para evaluar en condiciones de carga rápida y establecer el límite de estabilidad del dispositivo bajo condiciones extremas; del mismo modo, se construyó un dispositivo en el que se evaluó la retención de la capacidad específica al acelerar periódicamente el proceso de carga, adicionalmente se analizó la retención de voltaje durante los experimentos.

$$Eficiencia_{Coulombica} = \left(\frac{Capacidad_{descarga}}{Capacidad_{carga}} \right) \times 100 \quad \text{Ecn. 2-2}$$

Durante la ejecución de estas pruebas se requirió un primer ciclo de carga a 10mA/g de densidad de corriente, que consistió en la adecuación de las superficies activas en el dispositivo, especialmente la expansión de las capas de grafeno para lograr el ingreso de los aniones a la matriz carbonosa, y se ejecutó en todas las pruebas de ciclabilidad salvo la que evaluó la retención de la carga al aumentar la densidad de corriente.

Los parámetros empleados en los experimentos antes descritos se presentan en la Figura 2-11, en donde se determinó un tiempo de descanso entre cada *Loop* de 2 minutos y se midió la espectroscopia electroquímica posterior al proceso de carga y de descarga cada 5 ciclos.

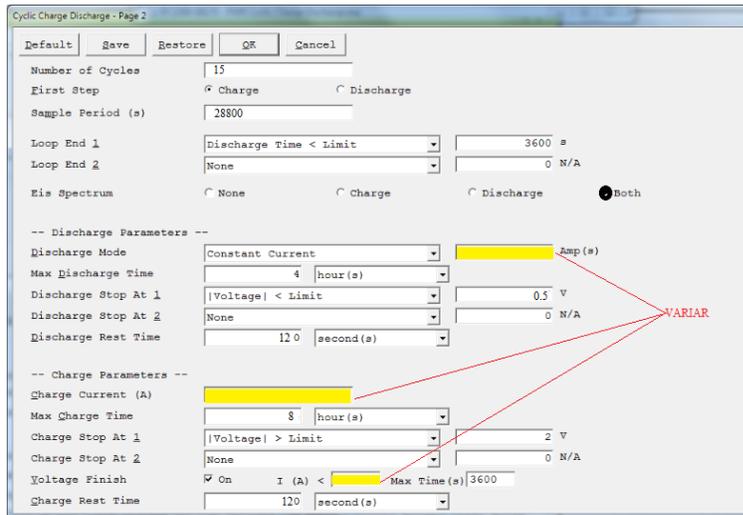


Figura 2-11. Set up para las pruebas de ciclabilidad acopladas con impedancia galvanostática.

Fuente propia.

2.2.9 Microscopía para electrodos y colectores de carga

Dado que se conoce el carácter corrosivo del líquido iónico y que el electrodo de aluminio se considera una pseudoreferencia, se ejecutó un análisis cualitativo del cambio en las superficies posterior a una prueba de ciclabilidad, en este caso como los colectores de carga y el electrodo de referencia tienen ~5cm y ~6cm de alto respectivamente se realizó el análisis en un estereomicroscopio. El estudio se enfocó en la oxidación del colector catódico a diferentes velocidades de carga, el anódico dependiendo del contacto con el gel polimérico o en su defecto el plastificante y el cambio en la morfología del electrodo de referencia, como causa del desplazamiento de los potenciales medidos en la celda.

Para ello se tomaron los materiales previo y posterior a la operación y se observaron en el microscopio, con la finalidad de determinar la condición de la superficie y los rastros del electrolito y/o material activo tras el empleo en la batería; en el caso de los colectores de acero 316 se procedió a lavarlos con jabón Extran® y se llevaron a ultrasonido por 20 minutos para observar que tan profunda fue la oxidación del material, sin los rastros del gel polimérico y el material activo.

3. Capítulo 3: Caracterización química y electroquímica del *GPE*

En el presente capítulo se encuentran los resultados de las pruebas de caracterización realizadas al gel polimérico previo al ensamble de la batería de prueba y su discusión.

3.1 Pruebas de conductividad-Diseño Experimental

Siguiendo el diseño experimental presentado en 2.2.4 y la Ecn. 2-1 para calcular la conductividad eléctrica de las membranas (Figura 3-1), se obtuvo los resultados presentados en la Tabla 3-1, con los cuales se generó la superficie de respuesta de la Figura 3-2, esta muestra cómo el contenido de sal de aluminio y líquido iónico determinan la conductividad del material, en cuyo caso se puede determinar que el efecto más significativo lo representa el tricloruro de aluminio, dado que se vincula con los grupos éster del polímero, el cual puede tomarlos del líquido iónico si existen grupos oxigenados sin funcionalización, lo que reduce la acidez de la solución y con ello el contenido de la especie Al_2Cl_7^- requerida en el depósito reversible de aluminio.

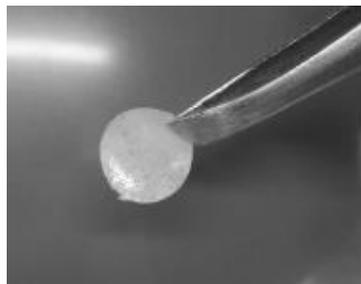


Figura 3-1. Imagen membrana *PGEr*_{0,375%070}.

$t = 0,06 \text{ cm}$, $\sigma = 3,729 \text{ mS/cm}$.

Fuente propia

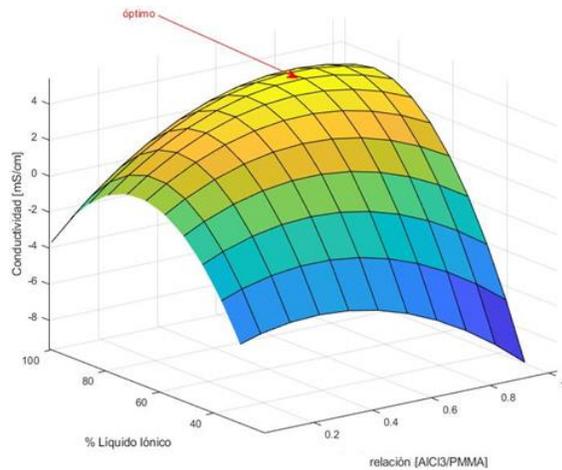
Tabla 3-1. Resultados de la conductividad en el diseño experimental.

Área de electrodos 0,709cm²

Nombre de la muestra	Relación AlCl ₃ /PMMA	% ILs	Resistencia [Ω]	Conductividad [mS/cm]	Espesor [cm]
PGEr _{0,375} % _{92,9489}	0,375	92,9489	482,1	1,814	0,620
PGEr _{0,1} % ₅₀	0,100	50	80,63	0,525	0,030
PGEr _{0,375} % ₇₀	0,375	70	22,7	3,729	0,060
PGEr _{0,1} % ₉₀	0,100	90	505,9	0,279	0,100
PGEr _{0,65} % ₉₀	0,650	90	28,36	3,731	0,075
PGEr _{0,375} % ₇₀	0,375	70	30,32	3,722	0,080
PGEr _{0,65} % ₅₀	0,650	50	324,7	0,521	0,120
PGEr _{0,059} % ₇₀	0,059	70	617,1	0,149	0,065
PGEr _{0,375} % ₇₀	0,375	70	32,36	3,488	0,080
PGEr _{0,375} % _{47,0511}	0,375	47,0511	74,52	0,379	0,020
PGEr _{0,691} % ₇₀	0,691	70	6	4,447	0,020

Fuente propia

a



B

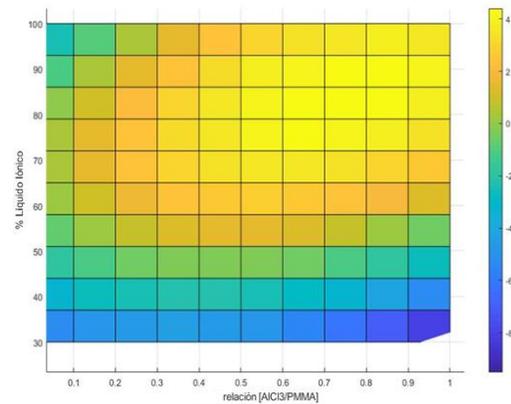


Figura 3-2. Superficie de respuesta del diseño experimental.

a) superficie de respuesta y b) vista superior de la superficie obtenida.

Fuente propia

La Ecn. 3-1 presenta la función que describe la superficie de respuesta de la Figura 3-2, la cual expone un valor óptimo de conductividad en un porcentaje de líquido iónico cercano al 80%, valor habitual en investigaciones de ionogeles empleados en baterías; del mismo modo, la relación del portador de carga y la matriz polimérica se encuentra en un valor cercano a 1:2 (ver Tabla 3-2), proporción que ha sido propuesta en diferentes trabajos como la más adecuada para la movilidad de algunos iones [59], [72]; cabe resaltar que en el gel se pretende que el ion cloroaluminato se mueva a través de la matriz polimérica facilitado por el plastificante y a su vez el último participe en el proceso de catálisis.

$$\sigma = -18,3858 + 1,12815 * Relación\left(\frac{AlCl_3}{PMMA}\right) + 0,560961 * \% ILs - 10,0389 * Relación\left(\frac{AlCl_3}{PMMA}\right)^2 + 0,157072 * Relación\left(\frac{AlCl_3}{PMMA}\right) * \% ILs - 0,00417934 * \% ILs^2 \tag{Ecn. 3-1}$$

Tabla 3-2. Relación de reactivos en el GPE para una σ óptima de 4,41327 mS/cm

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Relación $\left(\frac{AlCl_3}{PMMA}\right)$	0,0594533	0,690547	0,68137
% ILs	47,0511	92,9489	79,917

Fuente propia

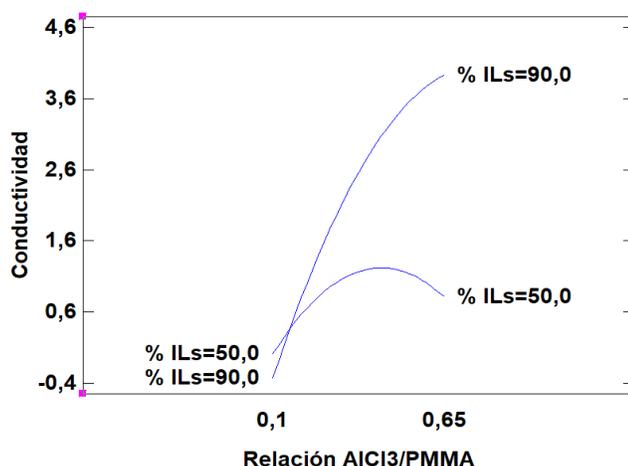


Figura 3-3. Grafica de Interacción para Conductividad.

Fuente propia

Por otra parte, la Figura 3-3 y la Figura S E en el Anexo D presentan que al aumentar el contenido de sal de aluminio aumenta la conductividad del polímero y posteriormente disminuye, al igual que lo hace la solubilidad del compuesto, como se observa comúnmente en los líquidos iónicos convencionales. Adicionalmente, la Figura S D expone que el factor con mayor efecto en la conductividad eléctrica del material es el contenido de

la sal de aluminio; *i.e.*, el uso de un plastificante con menor conductividad como los líquidos iónicos de segunda generación puede ser adecuado y viable en trabajos futuros, ya que únicamente se transportaría una especie de ion (catión cloroaluminato), lo que facilita el mecanismo de transporte iónico en el material y reduciría significativamente la corrosividad del gel.

3.2 Análisis termogravimétrico

Mediante la Figura 3-4 se puede observar la estabilidad térmica que presentó el gel polimérico, en esta ocasión se evidencia una ganancia de peso inicial asociada a la absorción de la humedad remanente en la cámara del equipo de medida, en segundo lugar se encontró una pequeña pérdida de masa causada por la evaporación del solvente en el gel, tras una pérdida debido a la evaporación del agua que no alcanzó a reaccionar con el líquido iónico; posteriormente inició una pérdida de masa sustancial asociada a la liberación de especies debido al rompimiento de enlaces de coordinación transiente. Por lo anterior, la batería deberá operar hasta una temperatura máxima cercana a los 60°C, puesto que la presencia del agua en la matriz polimérica se debe a que el proceso de pesaje se corroboró fuera de la cámara de guantes y la falta de un tazón hermético para la muestra.

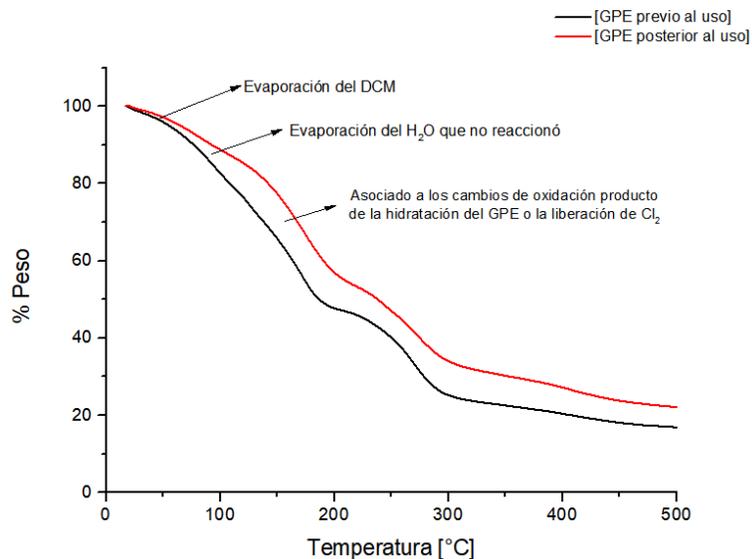


Figura 3-4. TGA del GPE previo y posterior al uso en la batería.

Fuente propia

3.3 Calorimetría

La Figura 3-5 presenta los resultados del análisis calorimétrico del gel polimérico que obtuvo la conductividad óptima, en este caso se observó una baja estabilidad térmica asociada al rompimiento y la formación de enlaces de coordinación del plastificante y la matriz con los iones cloroaluminato (tres picos endotérmicos entre 100°C y 200°C) [73], [74], de manera que a diferentes temperaturas de operación la membrana presentará un estado de coordinación transiente predominante; luego es necesario realizar el análisis de espectroscopia Raman en la cámara de alta temperatura (cámara *LINKAN* del espectrómetro) para poder evaluar a diferentes temperaturas que tipo de enlace es el predominante, pero dada la baja intensidad de las bandas en la sección 3.4, el procedimiento no se realizó en este trabajo, por ello se aseguró que todas las pruebas electroquímicas realizadas se ejecuten a una temperatura ambiente constante de 23°C, para que el efecto sea causado únicamente por el calentamiento intrínseco del dispositivo en operación.

En cuanto a los resultados de esta prueba, no se logró identificar adecuadamente la temperatura de transición vítrea, ya sea porque el análisis se ejecutó desde una temperatura que no incluye el proceso o que se encuentra cobijado por otros fenómenos como en el caso de la cristalización fría con el rompimiento de enlaces de coordinación transiente (pico exotérmico que cobija los tres endotérmicos); por otro lado, la temperatura de fusión del gel polimérico se presentó cerca de 200°C [75], valor de especial importancia en la determinación del rango de temperatura en el que se emplea la membrana como separador entre los electrodos. Finalmente, se observó el entrecruzamiento de la matriz polimérica en el rango de 250 a 300°C.

Por último, los resultados obtenidos antes y después del empleo del gel polimérico, presentan el mismo comportamiento en cuanto a los puntos de cristalización fría, fusión y reticulación, pero en el caso de las transiciones de fase producto de los enlaces de coordinación transiente se observa una reducción en el flujo de calor, debido a los procesos termodinámicos ocurridos durante la operación; *e.g.*, el calentamiento del dispositivo y/o las reacciones electroquímicas que pueden reducir la concentración de aniones y con ello la desaparición del segundo pico endotérmico, el cual corresponde a la mayor pérdida de masa en la membrana.

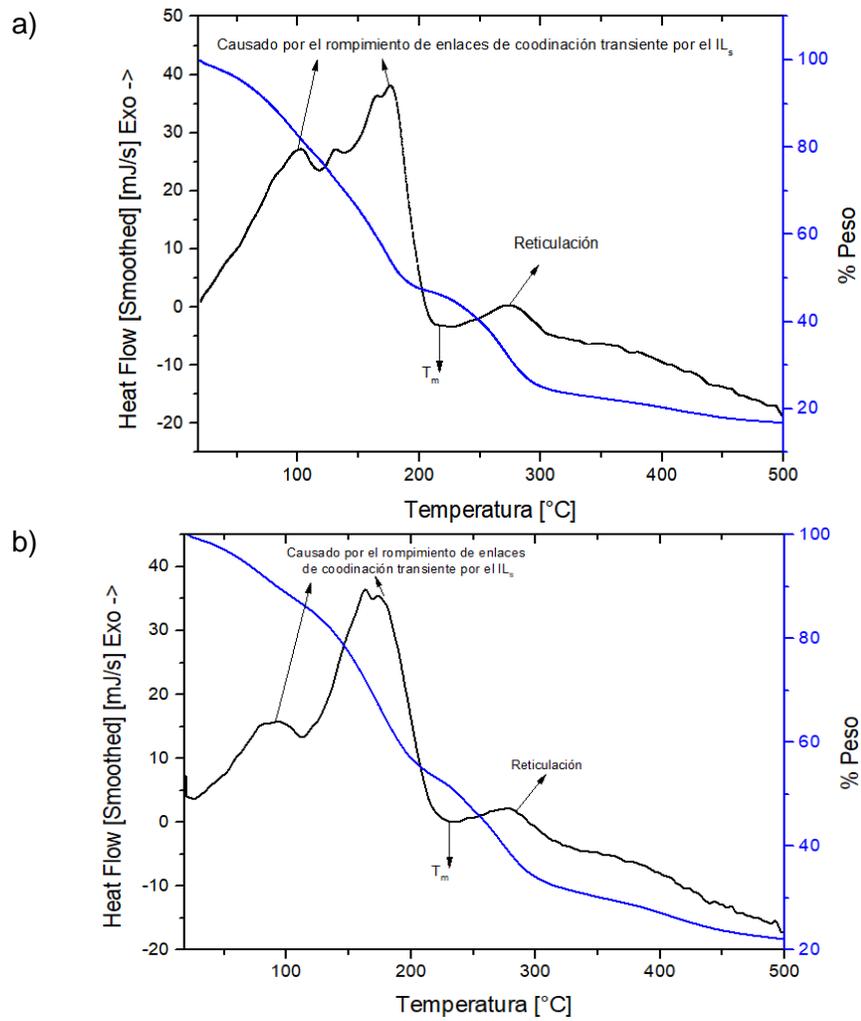


Figura 3-5. Termograma DSC del iongel.

GPE con la σ óptima a) previo y b) posterior a la operación en la batería

Fuente propia

3.4 Caracterización química

En esta sección junto con el Anexo E se presentan los resultados y discusión del espectro Raman realizado para el gel polimérico (para las proporciones óptimas según la sección 3.1) durante las diferentes etapas de la síntesis y en las zonas que difieren en cristalinidad.

La Figura 3-6 presenta la imagen que se obtuvo en el microscopio confocal empleado para el análisis Raman, en ella se observa que el gel polimérico se compone de una zona clara y agregados oscuros distribuidos en la estructura polimérica, por lo tanto, se ejecutó un análisis Raman en cada una de las zonas que componen el electrolito, los espectros obtenidos se presentan en la Figura 3-7, en la cual se observa que independiente de la posición en el polímero donde el espectroscopio Raman tome la información las especies presentes asociadas a los iones inorgánicos se mantienen; en el caso de los agregados, independiente del tamaño poseen el mismo comportamiento tanto en cristalinidad (amplitud de las bandas) como en la posición de las vibraciones asociadas a cada especie. Por otro lado, en la zona clara se observa que las bandas son más amplias y existe un desplazamiento de su posición en el orden de 6cm^{-1} - 16cm^{-1} ; finalmente, se ejecutó un análisis en el polímero previo al *casting*, donde se observa un espectro con bandas definidas en el mismo rango de la zona oscura, pero con una amplitud superior debido a una menor cristalinidad. De modo que se ejecutaron los demás análisis en los agregados oscuros por la estabilidad y claridad del espectro.

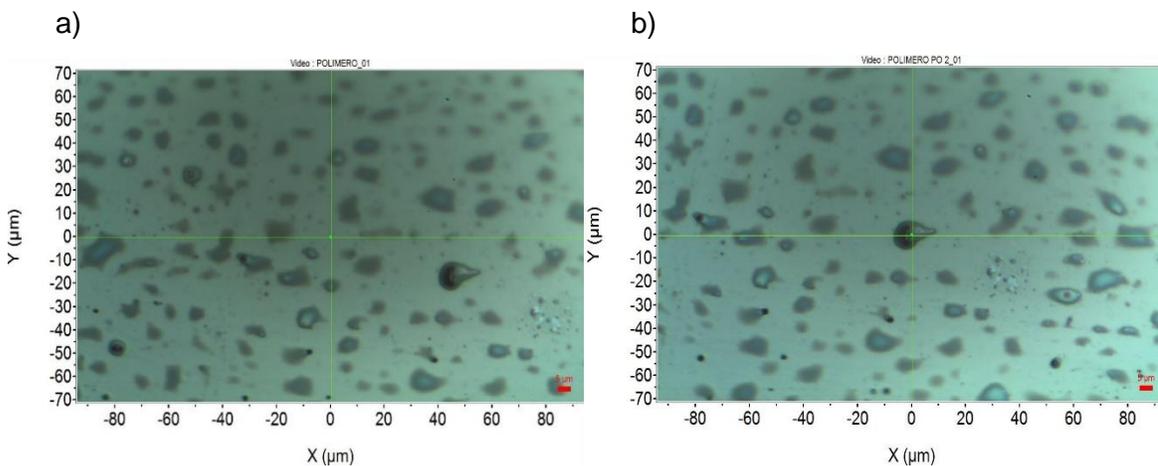


Figura 3-6. Imagen de las zonas donde se efectuó el análisis Raman.

a) Zona clara, b) Agregados oscuros.

Fuente propia

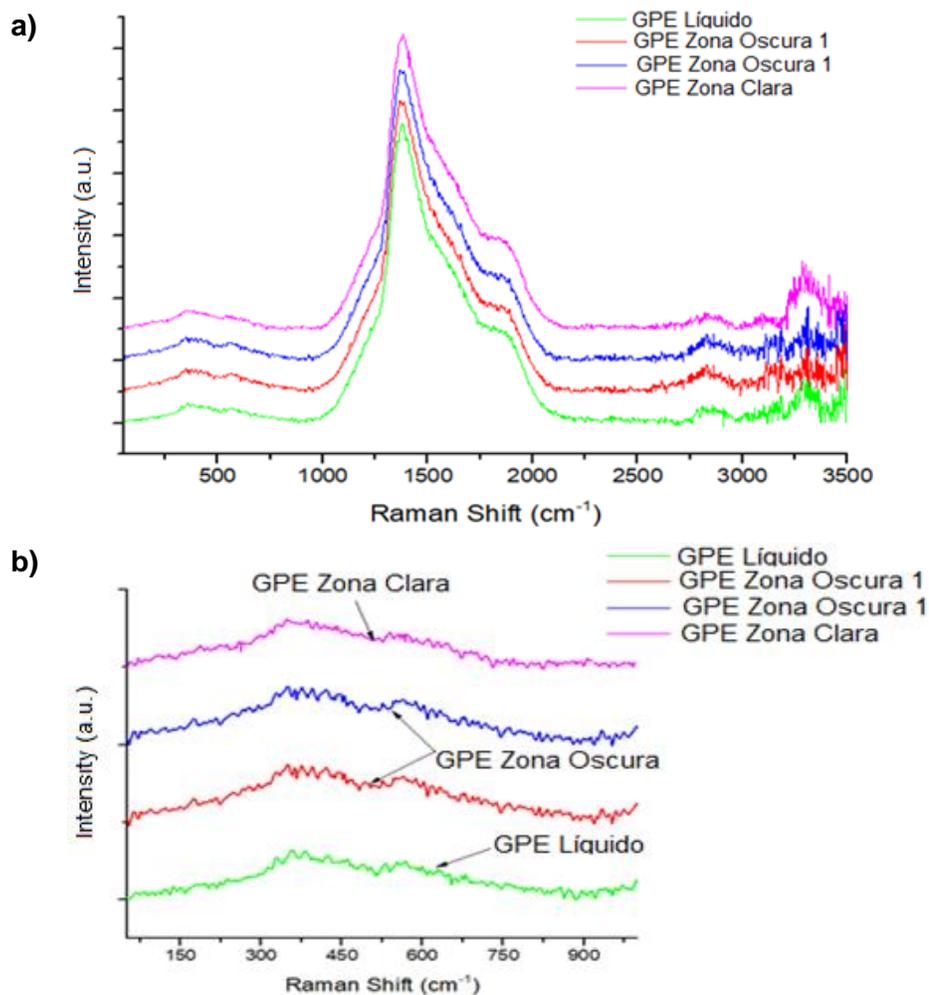


Figura 3-7. Espectro Raman del GPE_{opt} en diferentes zonas del GPE.

En el rango a). (50-3500)cm⁻¹ y b). (50-1000)cm⁻¹

Fuente propia

La Figura 3-8-a presenta el espectro Raman del electrolito en las diferentes etapas de su preparación, se puede apreciar el espectro del polímero comercial sin ningún tipo de tratamiento (color verde), al cual se le identificaron algunas de las bandas más importantes, principalmente las asociadas a los átomos de oxígeno, dado que el grupo éster presenta cierta similitud con los grupos diéter (*glyme*) altamente estudiados por su capacidad de coordinar iones de aluminio y litio [76], [77]; *i.e.*, el análisis del espectro se debe enfocar en las bandas asociadas al enlace $C = O$ (1.730 cm⁻¹), y $C - O - C$ (483 cm⁻¹ y 598 cm⁻¹), así como en las bandas asignadas a la sal de aluminio y al catión orgánico del líquido iónico (cuadros anaranjados y magenta respectivamente); de manera que se ejecutó la

Por lo mencionado con anterioridad, la Figura 3-8-b presenta los grupos funcionales que son de interés en las zonas del espectro Raman que no se ve alterado por el empleo del montaje de vidrio; en el espectro se aprecia que las bandas correspondientes a la matriz polimérica ocasionan que los espectros del polímero + sal de aluminio (Complex) y el gel se muestren con bandas amplias sobre las cuales se encuentran las especies asociadas a moléculas inorgánicas, las cuales son identificadas mediante deconvolución en el Anexo E, un caso de especial atención se encuentra en que el *stretching* simétrico del enlace éter desaparece durante la disolución del polímero debido a la reticulación producida a través de los grupos metilo (ver Figura 3-9); de igual manera, se observa que las bandas involucradas con los oxígenos del grupo éster se ven altamente reducidas en intensidad y presentan mayor amplitud como se espera de un polímero semicristalino [77], [80].

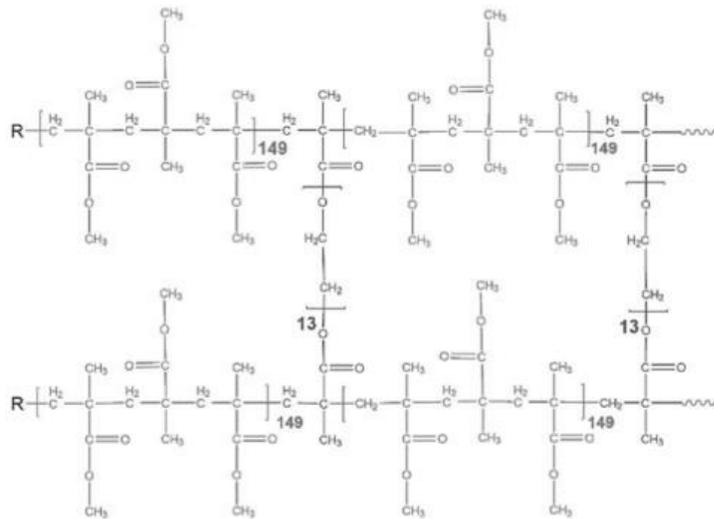


Figura 3-9. Entrecruzamiento del PMMA en solución.

Tomado de [77]

La FiguraS F, FiguraS G y FiguraS H en el Anexo E presentan el análisis de bandas realizado al polímero comercial, al Complex y al gel polimérico en los diferentes rangos en los que se identificaron vibraciones asociadas a los grupos funcionales de interés; los grupos asociados a la matriz polimérica se presentan de color violeta, anaranjado las vibraciones correspondientes a los derivados del tricloruro de aluminio, de color cian los asociados al catión orgánico del plastificante y magenta los del solvente. De manera que la información cuantitativa se presenta en la Figura 3-10 y la FiguraS I, donde se identificaron vibraciones moleculares de enlaces Al-O, las cuales se pueden relacionar con la presencia de agua en la cámara de anaerobiosis, pero al no estar presente la especie

AIOH en $\sim 806\text{cm}^{-1}$ [81] y al aumento que existió en las vibraciones asociadas al grupo éster mediante la plastificación, se concluye que los enlaces Al-O se asocian a la funcionalización del polímero.

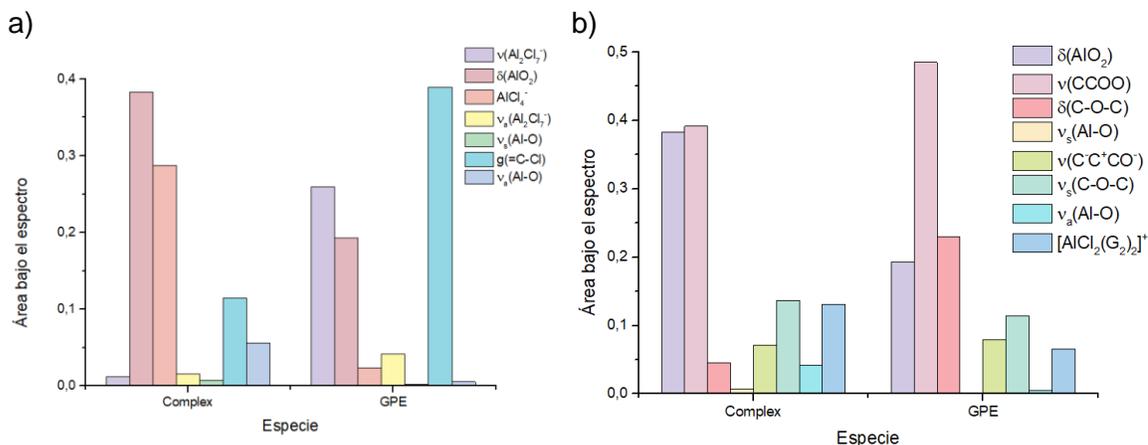


Figura 3-10. Análisis de grupos funcionales en el SPE y GPE.

a) Grupos funcionales asociados a la sal de aluminio, b) Grupos funcionales que se pueden involucrar en la funcionalización de la matriz polimérica con la sal de aluminio.

Elaborado con la información suministrada por la deconvolución realizada en *Origin Pro-9*

Por el momento se conoce que existe una vinculación a través del grupo éter pero se requeriría un análisis XPS del polímero funcionalizado para evaluar la interacción con el grupo carboxilo y el grado de oxidación en el que se encuentran las moléculas, en este trabajo se supone que la especie catiónica (portador iónico) corresponde a la última banda identificada en la deconvolución, dado que es mucho más intensa tras la funcionalización que en el polímero comercial y presenta gran similitud al trabajo de Kitada *et al.* [76], [82]. Finalmente, se encuentra que al plastificar el electrolito se reduce la intensidad de las vibraciones en los enlaces Al-O mientras aumentan las del grupo éster, esto expone como el empleo del plastificante permite que la coordinación de los iones aluminio en la matriz polimérica sea menos energética, facilitando la movilidad de la sal en el electrolito semisólido [77].

3.5 Voltametría cíclica en presencia de *GPE*

En esta sección se presentan los resultados de las voltamperometrías cíclicas de los materiales conductores que componen la batería para determinar la reactividad de estos y la reversibilidad de los electrodos para la operación en el dispositivo electroquímico.

3.5.1 VC de acero 316 en presencia de *GPE*

En la Figura 3-11 se presentan los resultados de las pruebas de VC sobre electrodos de acero inoxidable 316 a 3 velocidades de barrido, se observa que existe una oxidación marcada y controlada por el transporte de iones como lo expone una correlación lineal en la Figura 3-12, este fenómeno afecta directamente la operación de la batería (durante el proceso de carga), dado que el papel de grafeno al ser poroso permite el contacto del gel polimérico con el colector de carga lo que genera una mayor resistencia de contacto y como consecuencia una disminución en la eficiencia del dispositivo. En cuanto a la reacción de reducción, se observa irreversible, al no contar con el correspondiente pico de oxidación, pero como el ánodo no es poroso y el electrolito mantiene sus propiedades cohesivas, los materiales no tienen contacto si se ensambla correctamente (el gel y el líquido iónico con el que se limpia el ánodo no deben tener contacto con el colector de carga), por tal motivo este material resulta viable como colector de carga anódico.

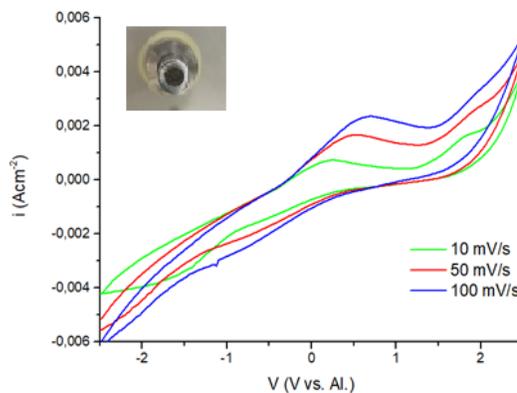


Figura 3-11. VC del acero a diferentes velocidades de barrido.

10mV/s (verde), 50mV/s (rojo) y 100mV/s (azul) en el ciclo 20 de análisis.

Fuente propia

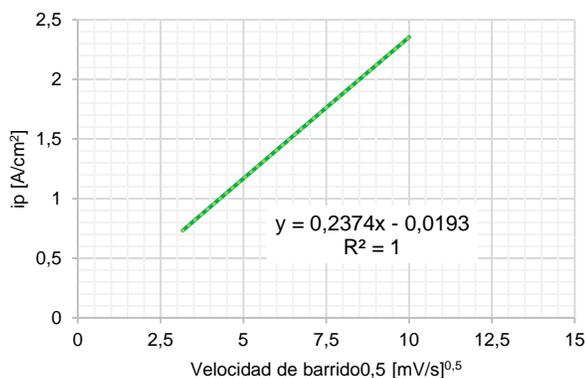


Figura 3-12. Análisis del pico de oxidación que inicia en 0V en el acero 316.

Fuente propia

En cuanto al colector catódico, se requiere futuras modificaciones en la forma del montaje, posiblemente con una metodología tipo *Wet coating* para mejorar el contacto entre el cátodo y el colector, minimizando el contacto del último con el electrolito o realizar este análisis con otros metales que puedan funcionar como colectores de carga, en los cuales se deberá asegurar un comportamiento inerte en contacto con el gel, o en su defecto alta reversibilidad en el rango de operación del electrodo de trabajo, lo que afectaría la eficiencia pero no la reversibilidad del dispositivo.

3.5.2 VC del aluminio de alta pureza en el gel polimérico

En la presente sección se evalúa el mecanismo de reacción del aluminio en contacto con el gel polimérico, lo que permite determinar tanto la reversibilidad de las reacciones como los intermediarios, la prueba se ejecutó en el rango de -2 V a 1 V con tres velocidades de barrido, como lo muestra la Figura 3-13-a, en la cual se puede apreciar que el proceso de oxidación consiste en múltiples mecanismos ocurriendo en simultáneo, incluidos la descoordinación y coordinación de iones por los grupos funcionales del polímero y el líquido iónico, por tal motivo en el proceso de oxidación se evidencia un control mixto asociado a la concentración de iones en la capa doble, razón por la cual se observa una visión más clara de los intermediarios al aumentar la velocidad de barrido, pero al ampliar el rango de análisis (Figura 3-13-b) aparece un segundo mecanismo, similar a los resultados presentados por Y. Kato *et al.* en electrolitos que mezclan líquidos iónicos de primera generación y *gymes*, en dicho caso se llevan a cabo las reacciones presentadas en la Ecn. 3-2 y la Ecn. 3-3.

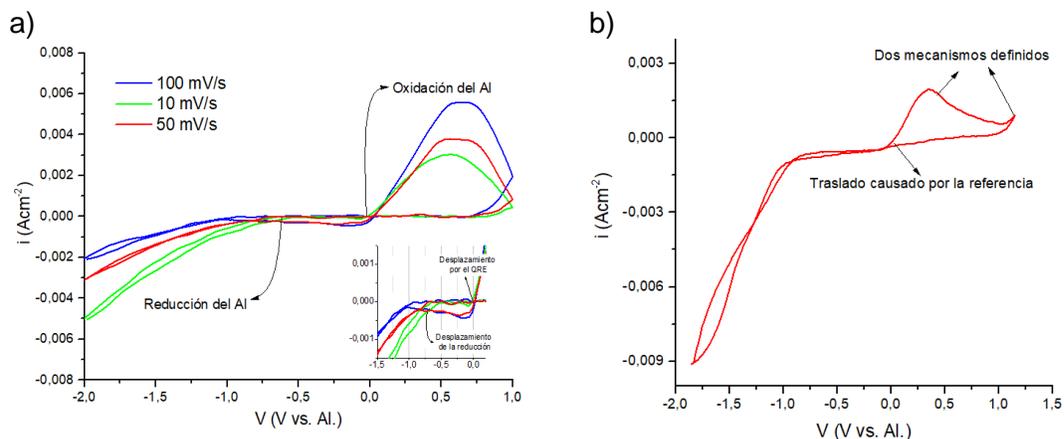
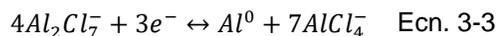
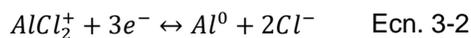


Figura 3-13. VC del aluminio en el GPE

a) Diferentes velocidades de barrido: 10mV/s (verde), 50mV/s (rojo) y 100mV/s (azul) en el ciclo 20. b) a una velocidad de barrido de 50mV/s y un rango simétrico (~1,5V por zona).

Fuente propia

Del mismo modo, el mecanismo de reducción presenta un comportamiento similar al observado en los electrolitos de $AlCl_3$: *diglyme*: EMImCl, con un desplazamiento respecto al pico de oxidación en el rango de 0,55V a 0,75V, distanciamiento que aumenta gradualmente con la velocidad de barrido, por lo tanto aunque existe la especie $Al_2Cl_7^-$ en el gel polimérico, la cinética de depositación se lleva a cabo mediante dicha especie y también a través de los iones coordinados con el polímero (Ecn. 3-2), dando como resultado el desplazamiento del mecanismo de reducción debido a los cambios ocurridos en la superficie del material activo; tal es el caso del aumento en la porosidad y la presencia de cloro gaseoso (Figura 1-6), el último reduce el área activa y actúa como un agente oxidante fuerte; de lo anterior, al aumentar la velocidad de barrido existe mayor generación del gas y menor área de estudio [76], [82]–[84].

Finalmente, la Figura 3-14 presenta los resultados del voltamperograma cíclico del material anódico a una velocidad de barrido de 10mV/s, realizado en un montaje que permite el contacto con el ambiente (por los laterales de la membrana), en la figura se puede apreciar que aún después de 1 h de iniciado el experimento el material mantiene una actividad electroquímica razonable, y esta se pierde cerca de la segunda hora de iniciada la prueba, lo anterior hace resaltar que la matriz polimérica ha logrado encapsular adecuadamente el

líquido iónico, lo que retrasa la pérdida de la actividad electroquímica del gel por el contacto con las moléculas polares de la atmósfera, de manera que bajo este criterio es posible predecir que pese a que una cámara de anaerobiosis no posee un control estricto y constante del ambiente, la matriz polimérica puede contrarrestar dicho proceso protegiendo el electrolito posterior al proceso de *casting* [33], de manera que se logró reducir la sensibilidad al ambiente por parte del electrolito, al menos en lo que concierne al electrodo de aluminio.

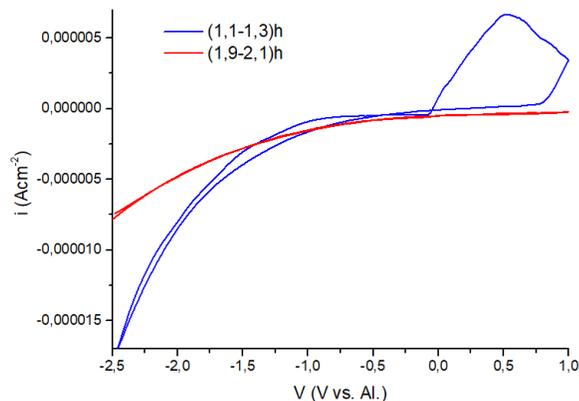


Figura 3-14. VC del aluminio en el GPE en contacto con el aire del ambiente

1,1 h-1,3 h (ciclo 7) de exposición (azul) y 1,9 h-2,1 h (ciclo 11) de exposición (rojo).

Fuente propia

3.5.3 VC del grafeno en el GPE

La Figura 3-15 presenta la voltamperometría cíclica del electrodo de grafeno en el gel a tres velocidades de barrido, en los resultados se observa que posee picos amplios correspondientes a múltiples procesos ocurriendo al mismo tiempo entre las capas de grafeno, como es el caso de la coordinación y descoordinación de los aniones del ligando y la interacción de los aniones con las dos capas de grafeno [19], [53], [85], [86], en la figura se puede apreciar que entre 1,5 V y 2,5 V vs. Al se desarrolla un proceso reversible cuyo comportamiento se asocia con la intercalación-desintercalación de aniones cloroaluminato ligados a líquidos iónicos ácidos (Ecn. 3-4); por otro lado, entre 0,5 V y 1,5 V vs. Al aparece un pico de reducción irreversible, el cual se identifica en la Figura 3-15, y está posiblemente vinculado con la intervención de la matriz polimérica en el mecanismo de reacción produciendo cationes cloroaluminato que no ingresan nuevamente al cátodo de grafeno.

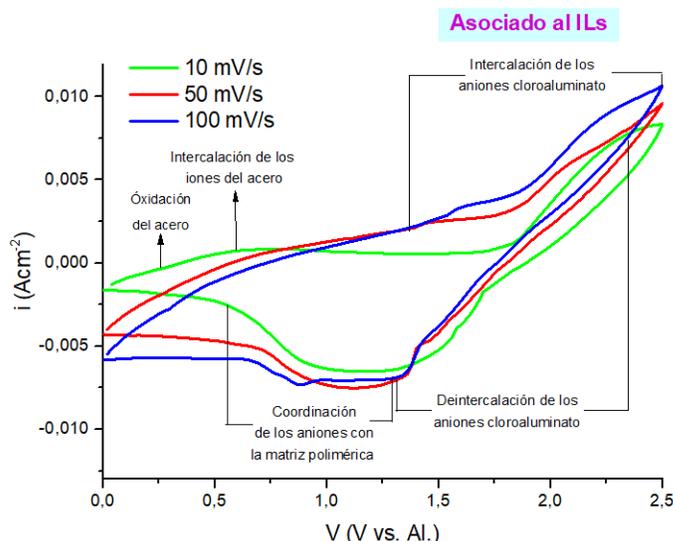


Figura 3-15. VC del grafeno en el GPE a diferentes velocidades de barrido

Para el ciclo 20, 10mV/s (verde), 50mV/s (rojo) y 100mV/s (azul).

Fuente propia

Tabla 3-3. Análisis de picos para el material catódico

Velocidad de Barrido	$i \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	$mV \text{ vs. Al.}$	<i>Index</i>	$i \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \text{ con B. L.}$	Área bajo la curva $\left[\frac{mC}{cm^2} \right]$
10	-6,533	1160	192	-4,146	-318,5
	0,8514	760,1	38	0,8514	84,72
	0,5479	1340	67	0,5479	
50	-7,519	1120	194	-2,608	27,21
100	-7,041	1200	190	-3,704	-21,29
	-7,062	1040	198	-2,996	
	-7,035	999,7	200	-2,784	
	-7,318	879,6	206	-2,523	

Realizado en el *Echem Analyst Software* de Gamry.

Análogamente, se observa que al aumentar la velocidad de barrido se agotan las especies y se distinguen mejor los diferentes mecanismos que describen el proceso de intercalación y complejación con los ligandos del líquido iónico y de la matriz polimérica [53], [87]. En otro orden de ideas, la presencia de picos amplios evidencia que el mecanismo de almacenamiento se constituye por reacciones de baja energía, con un carácter capacitivo importante independiente de la velocidad de barrido empleada; adicionalmente, no existe la formación de una interfase electrodo-electrolito estable entre el colector de carga y el polímero, dado que en la Figura 3-16-a los picos se mantienen presentes desde el primer ciclo; por lo tanto, durante la carga existirá corrosión en la superficie del acero y es posible

que el hombro en el pico de 760mV esté relacionado con dicha corrosión (Figura 3-16-b) [88], [89].

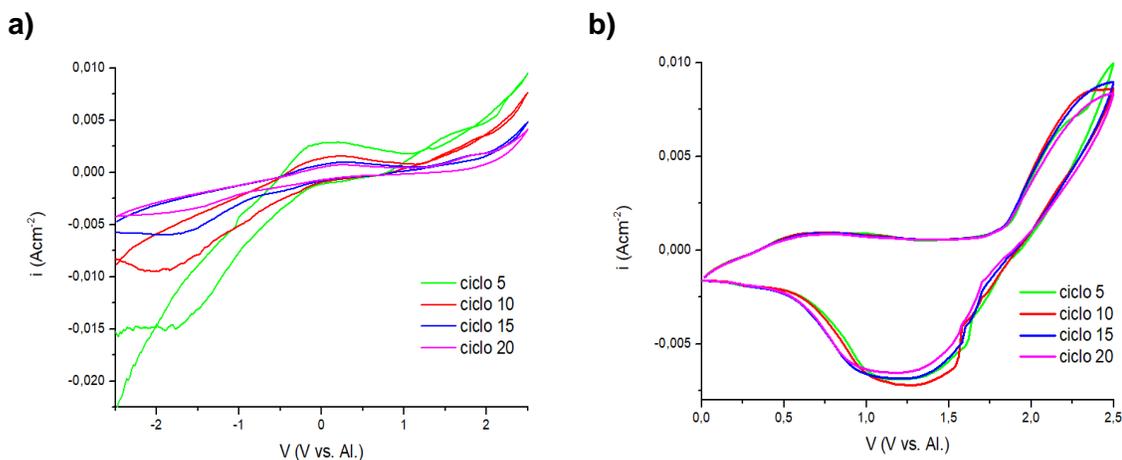


Figura 3-16. VC del cátodo en GPE a 10mV/s en diferentes ciclos de análisis

a) Acero 316 y b) Papel de grafeno con colector de Acero 316

Fuente propia

3.5.4 VC de los materiales usados en la batería con en contacto con el GPE

En la Figura 3-17 se presentan los resultados de los voltamperogramas del material anódico y catódico vs. QRE, en este caso se observa que el ánodo presenta el mismo comportamiento respecto a los líquidos iónicos de cloroaluminato presentados por Lin *et al.*, pero los rangos de potencial en los cuales se lleva a cabo la reacción se amplían, posiblemente por la vinculación de la matriz polimérica en el mecanismo de reacción que se desarrolla en dicho electrodo, dado que el catión cloroaluminato produce un depósito menos uniforme y al estar ligado a la matriz polimérica presenta una coordinación más compleja que con el líquido iónico individual, generando un aumento en la irreversibilidad del proceso.

En cuanto al cátodo, se encuentra que se reproduce el proceso de intercalación reversible de los iones cloroaluminato pero adicionalmente en el rango de (0,5-1,5) V vs. QRE existe otro proceso altamente irreversible compuesto de múltiples etapas, este tipo de picos se observaron en diferentes estudios que emplean cátodos de grafito y electrolitos con múltiples tipos de iones capaces de formar ligandos con alto impedimento estérico, como

se puede apreciar en los trabajos de M. Angell *et al.*, Zhang *et al.* y J. Li *et al.*, pero en dichos casos el mecanismo fue reversible [85], [86].

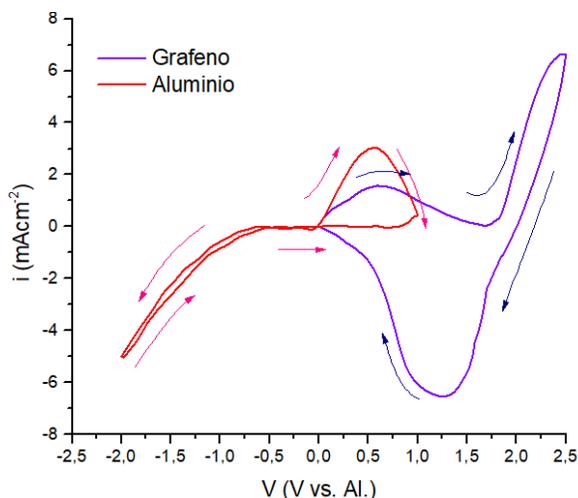


Figura 3-17. VC de los electrodos de la AIB en el GPE

Aluminio (rojo) y el grafeno (violeta) en una velocidad de 10mV/s contra un electrodo de referencia y contraelectrodo de aluminio.

Fuente Propia

Por otro lado, en la Figura 3-18 se superponen los resultados de las voltamperometrías de los 3 componentes principales de la batería, se obtuvo que en todo el rango de potencial el dispositivo no es completamente reversible, el rango en el cual se observa el mecanismo de reacción catódico reversible es entre 1,5 V - 2,5 V vs. QRE; desafortunadamente después de 2V aparece un segundo pico de oxidación para el colector de carga catódico; por tal motivo, se limitó el análisis hasta dicho valor, mientras se pretende descargar hasta 0,5V para evaluar la reacción catódica en ~1,2V, además se considera que los picos de oxidación para el colector en ese rango no poseen una magnitud alta; a pesar de ello, es posible que el pico en 0,76V que se observa en el cátodo pertenezca al colector de carga y no al material activo.

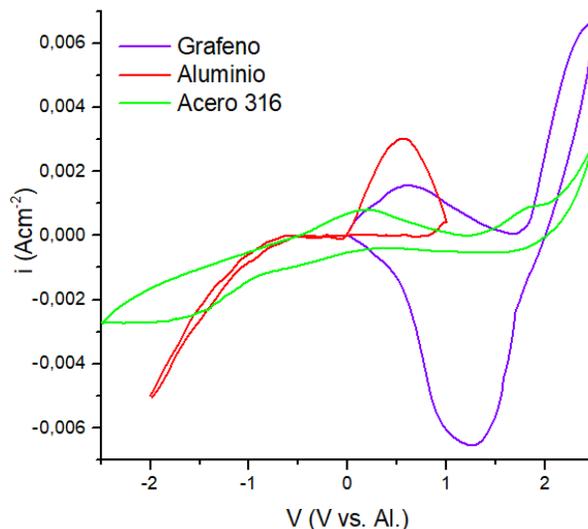


Figura 3-18. VC de los materiales conductores de la AIB en el GPE.

Aluminio (rojo), el grafeno (violeta) y acero inoxidable 316 (verde) en una velocidad de escaneo de 10mV/s contra un electrodo de referencia y contraelectrodo de aluminio.

Fuente propia.

Finalmente, estos resultados exponen la importancia de cuidar que durante el ensamble del dispositivo la membrana no tenga contacto directo con los colectores de carga, dado que estos pueden llegar a generar la “muerte” del dispositivo, por una caída fuerte en la eficiencia Coulómbica, causada por reacciones parásitas, las cuales se evaluarán mejor en el análisis de mecanismos controlantes por espectroscopia de impedancia electroquímica y los cambios morfológicos de los materiales después de las pruebas de ciclabilidad (Capítulo4).

4. Capítulo 4: Pruebas de funcionamiento de la batería

En el presente capítulo se encuentran los resultados de la operación de la batería semisólida construida y su discusión.

4.1 Análisis de la batería ensamblada

Esta sección presenta los resultados y la discusión de las pruebas electroquímicas para baterías realizadas por el método galvanostático, en ese sentido se evalúan los mecanismos presentes en el dispositivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica con dos y tres electrodos, y la estabilidad del proceso de ciclado a diferentes densidades de corriente de carga-descarga.

4.1.1 *EIS* de la batería

Las pruebas de *EIS* se realizaron con una celda de tres electrodos cuya conexión de trabajo fue el cátodo para identificar los mecanismos de interés, al igual que con un ensamble con dos electrodos, donde se alternó la conexión al electrodo de trabajo entre ánodo y cátodo, de esta manera se analizó el electrodo controlante.

Semicelda (tres electrodos)

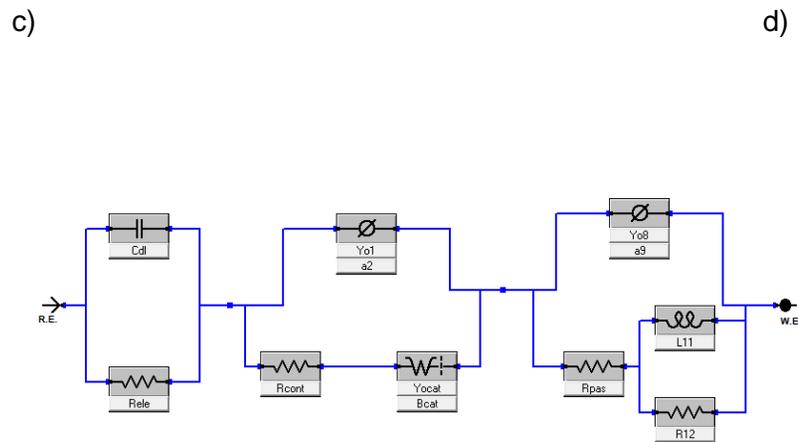
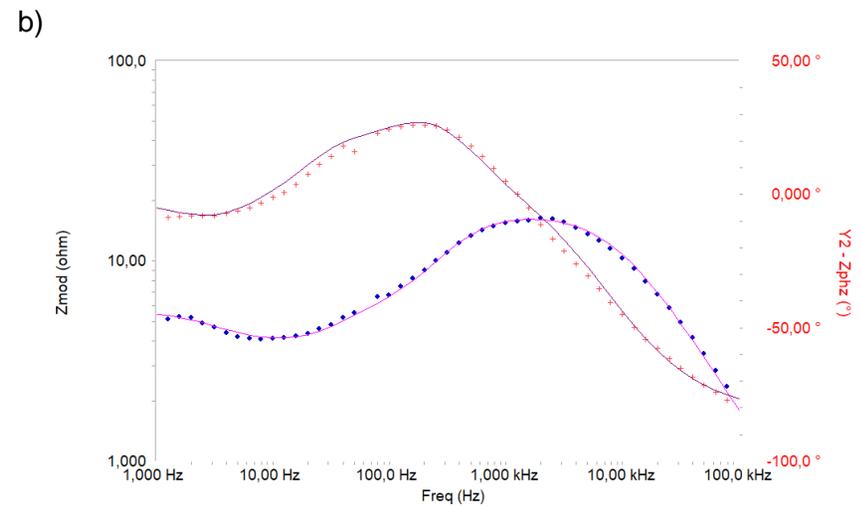
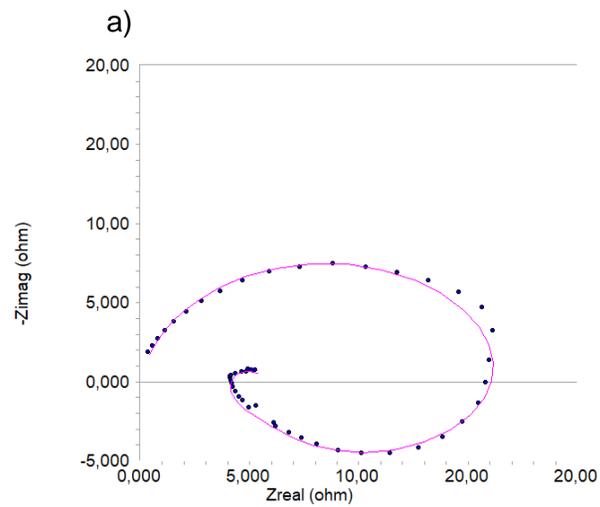
La Figura 4-1 presenta el espectro de impedancia electroquímica galvanostático en una semicelda con un electrodo de trabajo de grafeno para una corriente de 200 mA/g en el rango de frecuencias de 100.000Hz -1Hz, la batería se cargó y descargó en ciclos de ~16h, y descansó durante 2 minutos después de cada *Loop*, en la figura se puede observar que durante el primer ciclo de carga se encuentran múltiples interfases asociadas a la difusión de los iones en la estructura de grafeno y al proceso de dilución de iones producto de las reacciones con los colectores de carga, estos fenómenos pueden ser corroborados a partir de los cambios de fase encontrados en el diagrama de Bode, con ángulos positivos

correspondientes a inductores en las frecuencias de 50 a 5.000Hz, pero dada la baja pendiente el proceso está acompañado por otros fenómenos como elementos de fase constante y difusividades en materiales porosos, mientras a muy bajas y muy altas frecuencias se observa la presencia de interfases con capacitores (ángulos de fase $\sim -90^\circ$) y fenómenos difusionales (ángulos de fase de $\sim -45^\circ$) [74], [90]–[92].

Con base en lo anterior, se analizó el modelo presentado en la Figura 4-1-c, con el que se obtuvo un ajuste aceptable pero los parámetros no se consideraron adecuados debido los errores matemáticos proporcionados por el software *Gamry Echem Analyst* (Figura 4-1-d); independiente de lo anterior, se determinó que en los primeros ciclos la operación del dispositivo está controlado por la expansión de las capas de grafeno y la corrosión en el colector de carga.

Igualmente se analizó el espectro de la misma batería posterior a 10 ciclos (Figura 4-2), en este caso se observó la corrosión (bucle) y la presencia de múltiples interfases a través de diferentes los puntos de inflexión en los diagramas de fase [92], además existió un cambio rotundo del espectro en el transcurso de los primeros 10 ciclos, ya que la capacitancia se alteró por la modificación del área activa y la aparición de nuevos iones producto de las reacciones de corrosión, lo que a su vez generó una disminución en el orden de la impedancia.

Por otro lado, la Figura 4-3 presenta el *EIS* posterior al décimo ciclo de una batería evaluada con una densidad de corriente de 1mA/g, en el diagrama se observa una disminución en la impedancia entre cada *Loop*, además cuando se evaluó con velocidades de carga-descarga inferiores no se observó la corrosión del colector catódico, se redujo el efecto capacitivo de las interfases y tomó relevancia el fenómeno de difusión que también se observó a altas densidades de corriente.



d)

Parameter	Value	± Error	Units
Yo1	1,786e-6	2,298e-6	S*s^a
a2	844,2e-3	228,2e-3	
Rcont	752,6e-3	839,5	ohm
Cdl	52,40e-6	15,31e-6	F
Rele	1,560e3	216,9	ohm
Yo8	3,474e-9	396,9e-12	S*s^a
a9	894,7e-3	9,414e-3	
Rpas	7,489e3	516,1	ohm
L11	3,653	362,8e-3	H
R12	10,08e3	421,1	ohm
Yocat	33,10e-6	12,26e-6	S*s^(1/2)
Bcat	-107,5e-3	40,42e-3	sec^(1/2)
Goodness of Fit	2,289e-3		

Figura 4-1. EIS para una celda TEE con electrodo de trabajo de grafeno posterior al 1^{er} ciclo de carga.

Con 200 mA/g de amplitud. a). Nyquist, b). Bode, c). circuito equivalente, d). Tabla de parámetros ajustada para el circuito.

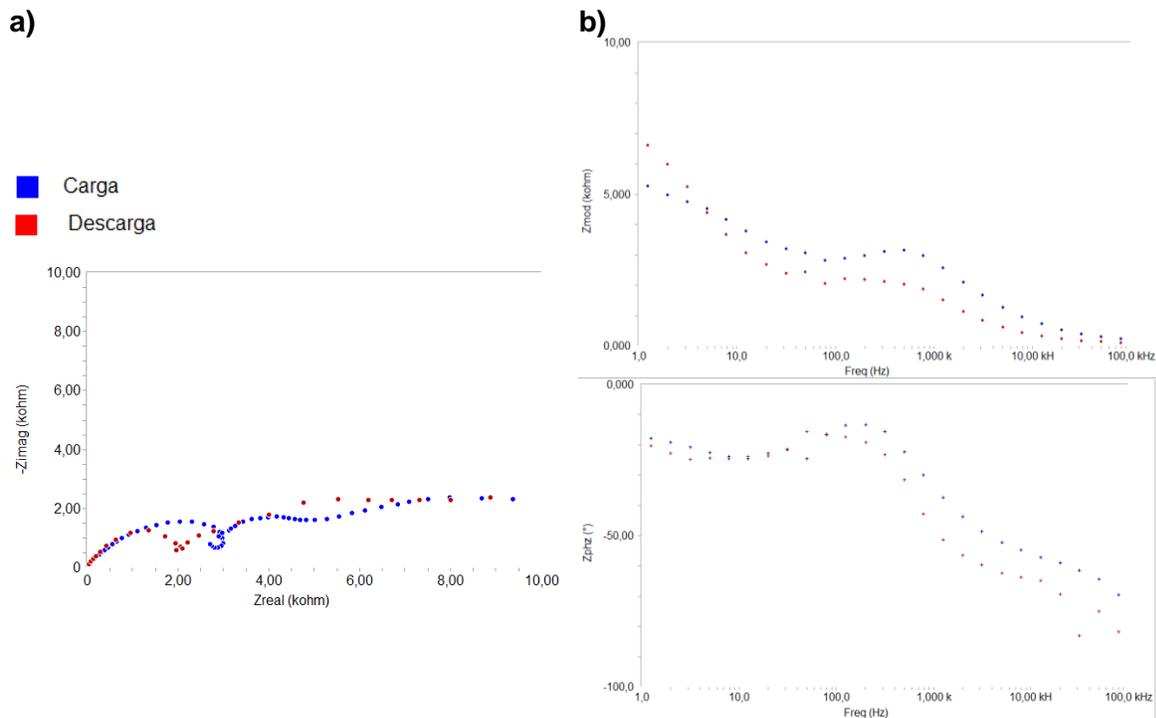


Figura 4-2. EIS para una celda tipo TEE posterior al ciclo 10.

A 200 mA/g de amplitud a). Nyquist, b). Bode.

Fuente propia

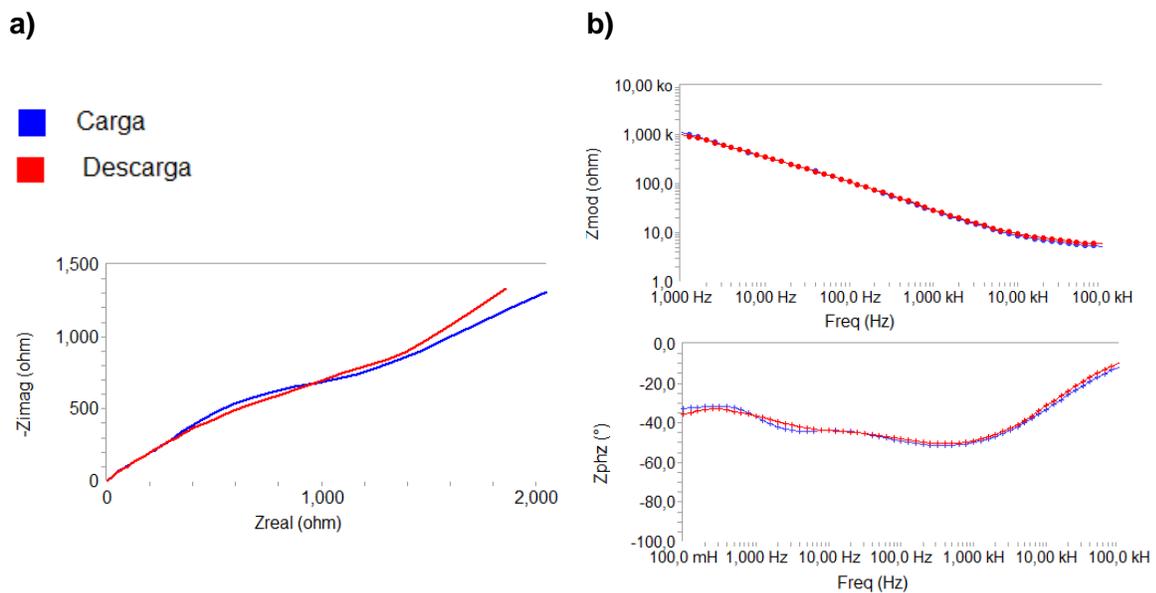


Figura 4-3. EIS para una celda tipo TEE en el décimo ciclo de carga.

a). Nyquist, b). Bode. Con densidad de corriente de carga-descarga y de análisis del espectro de 10mA/g.

Fuente propia

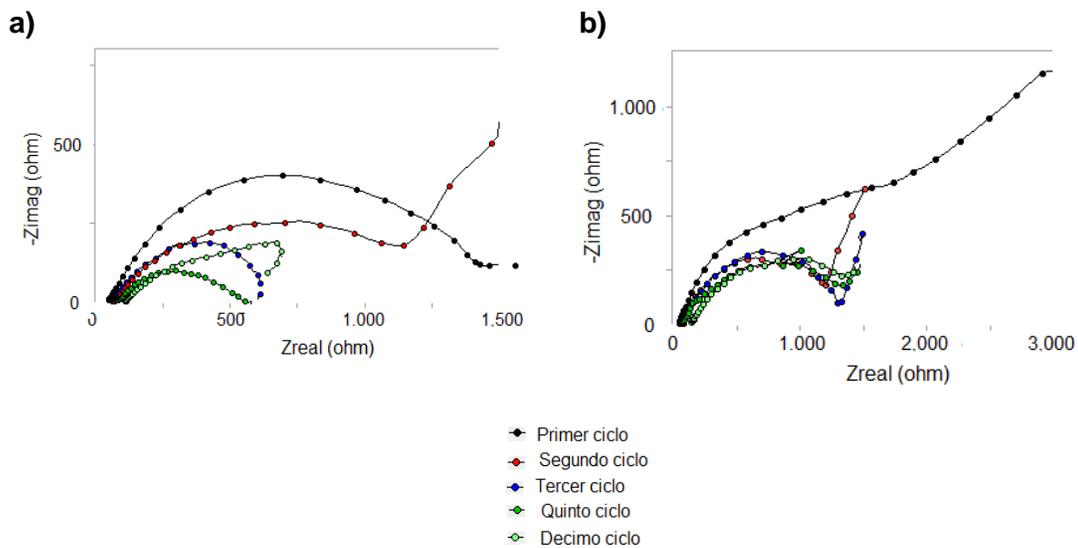


Figura 4-4. EIS para una celda tipo TEE posterior al ciclo 10, con densidad de corriente de 20mA/g.

a). Posterior a la carga, b). Posterior a la descarga.

Fuente propia

Adicionalmente, se evaluaron los espectros de impedancia posterior a los procesos de carga y de descarga durante la prueba de ciclado (Figura 4-4 a y b respectivamente), en el caso del espectro posterior a la carga se aprecia la corrosión del colector a bajas frecuencias, fenómeno con relevancia durante los primeros ciclos, mientras a medida que aumenta el número de ciclos también lo hace el control difusional (mayor amplitud en el semicírculo) [93]. Por el contrario, las curvas de impedancia posterior a la descarga no muestran la corrosión y el efecto de la difusión se reduce con el transcurso de los ciclos, lo cual sugiere que el proceso de desintercalación presenta un control difusional inferior.

En consecuencia, esta sección corroboró la importancia de ejecutar un análisis de materiales que puedan emplearse como colector catódico, dado que en las condiciones actuales parte de la carga almacenada se perderá en el proceso de corrosión del colector, así como mejorar los contactos involucrados en el ensamble para aumentar la capacidad específica del dispositivo.

Celda completa (dos electrodos)

En esta sección se presentan los resultados de impedancia electroquímica para el dispositivo posterior a 10 ciclos de carga-descarga (10mA/g de densidad de corriente) con un potencial de $0,5\text{V}$; el análisis se efectuó a diferentes densidades de corriente como se presenta en la Figura 4-5 y Figura 4-6 para electrodos de trabajo de grafeno y aluminio respectivamente. Los diagramas de Nyquist exponen múltiples interfases en todas las densidades de corriente, pero hasta 10mA/g^{-1} el electrodo controlante es el cátodo, dado que los espectros de ambos electrodos presentan el fenómeno de difusión a través de los poros del grafeno y la corrosión del colector catódico; mientras a 100mA/g^{-1} se encontró que cada uno de los electrodos causa un efecto significativo en el mecanismo de la batería, de donde se observa que el cátodo mantiene los fenómenos encontrados a densidades de corriente inferiores [92], [93] y el ánodo expone múltiples interfases causadas por la presencia de granos no uniformes durante el mecanismo de reacción asociado.

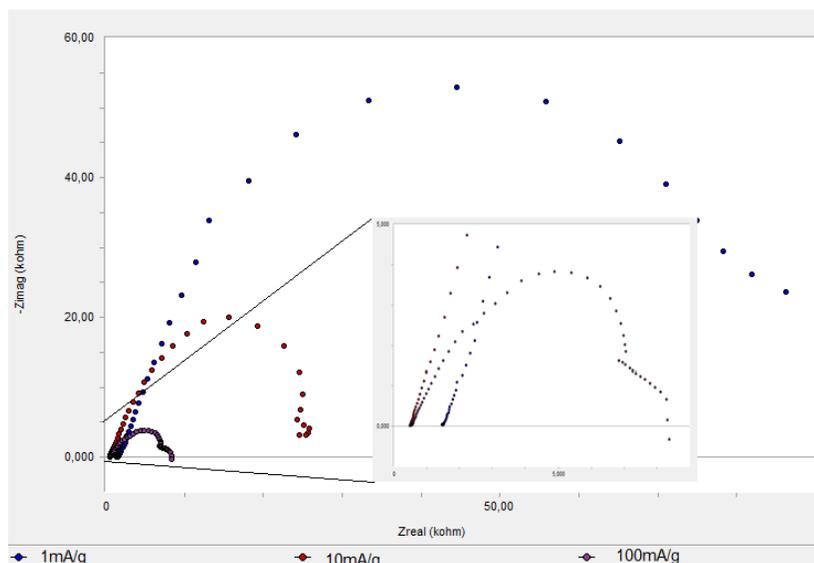


Figura 4-5. EIS para una celda de dos electrodos con el cátodo como electrodo de trabajo.
Fuente propia

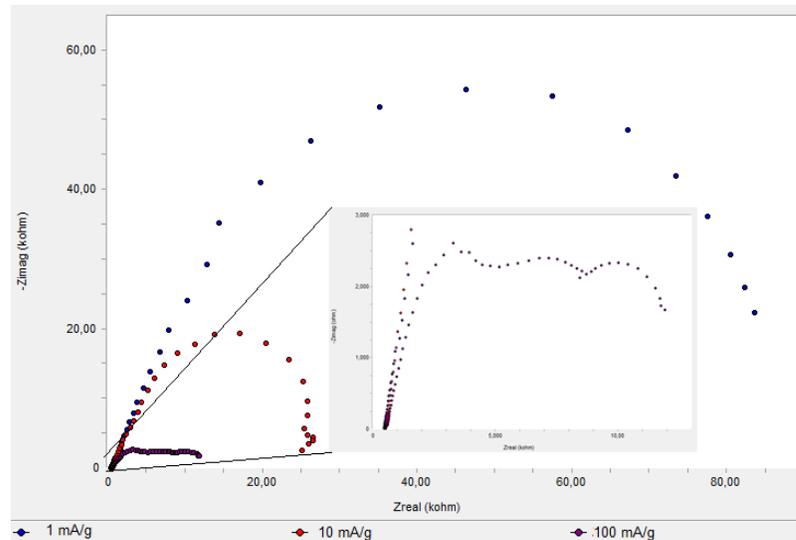


Figura 4-6. EIS para una celda de dos electrodos con el ánodo como electrodo de trabajo. Fuente propia

4.2 Análisis a densidad de corriente constante

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de carga-descarga cíclica por el método galvanostático en un tipo de celda *Half (ws-r)* con corrientes de carga-descarga entre 1mA/g y 100mA/g.

4.2.1 Ciclabilidad a diferentes velocidades de carga

La Figura 4-7 presenta el comportamiento de ciclado de tres baterías semisólidas con electrodos de aluminio y grafeno, y electrolitos con espesor de $\sim 500\mu\text{m}$, las tres membranas sintetizadas durante el diseño experimental se sometieron a pruebas de carga-descarga cíclicas a una densidad de corriente de 1mA/g, los resultados reportan que con el aumento de la conductividad eléctrica del electrolito, también aumenta la capacidad específica y la estabilidad de dicha variable durante el transcurso de los ciclos, principalmente para la membrana $\text{PGEr}_{0,375}\%_{70}$, cuyo contenido de sal de aluminio fue inferior, de manera que obtuvo una eficiencia del 30% y una capacidad menor al 63% de lo que logró el *GPE* con conductividad óptima, estos resultados pueden ser asociados a la captura de los aniones cloroaluminato por parte de la matriz polimérica, dejando el líquido iónico sin los aniones que se necesitan intercalar en el grafeno; mientras para la $\text{PGEr}_{0,691}\%_{70}$ se observó que el orden en la capacidad disminuyó rápidamente en 6 ciclos,

posiblemente debido a que el menor contenido de líquido iónico incrementa el periodo de estabilización realizado mediante el primer ciclo a 10mA/g. En consecuencia, como la magnitud de la capacidad específica y la estabilidad que logró el GPE_{opt} en los 15 ciclos evaluados fue mejor, los experimentos posteriores se realizaron con dicho material.

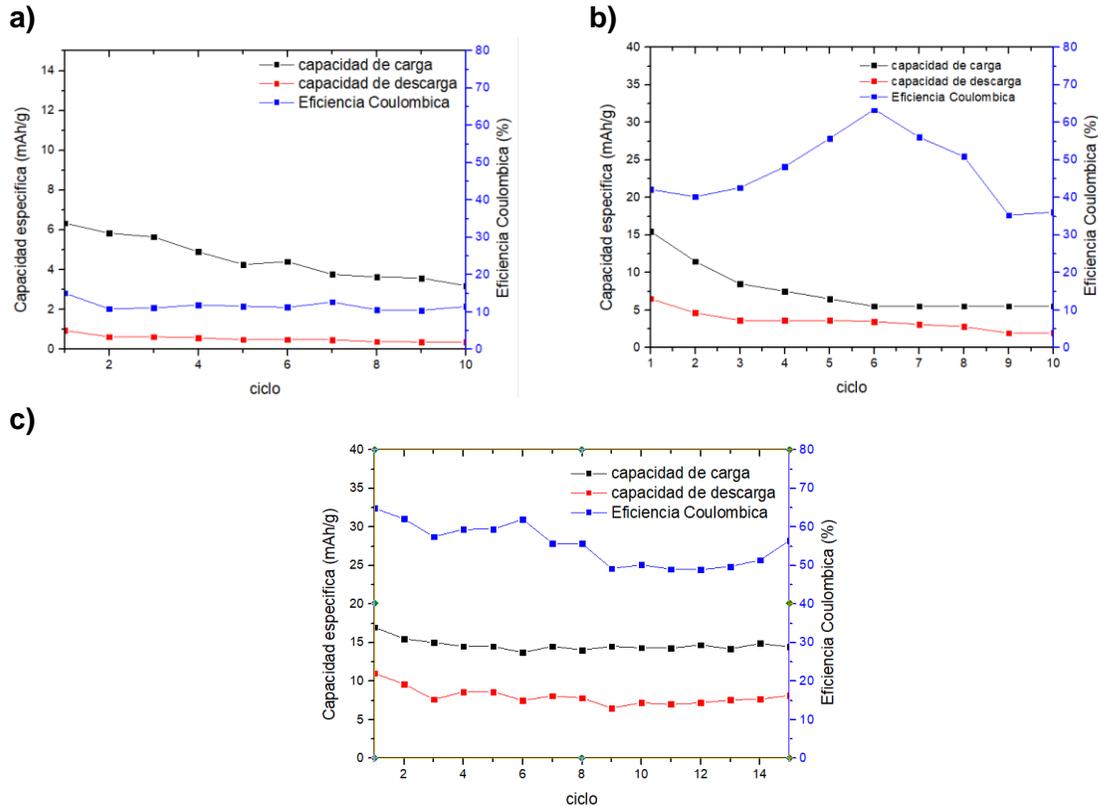


Figura 4-7. Comportamiento de ciclado continuo a una densidad de corriente de 1mA/g. a) Grafeno/PGE_{r0,375}%₀₇₀/Al , b) Grafeno/PGE_{r0,691}%₀₇₀/Al y c) Grafeno/GPE_{opt}/Al.

Fuente propia

La Figura 4-7-c, la Figura 4-8 y la Figura 4-9 presentan los resultados obtenidos a partir de tres baterías con el GPE_{opt} a diferentes velocidades de carga-descarga, se encontró que para 20mA/g tanto la capacidad específica como la eficiencia se mantuvieron en rangos cercanos a los obtenidos a 1mA/g y se logró estabilizar desde el cuarto ciclo debido a una expansión más rápida de las capas de grafeno; por el contrario, al aumentar la densidad de corriente a 100mA/g la capacidad de carga disminuyó en pocos ciclos mientras la capacidad de descarga siempre presentó una magnitud inferior a la obtenida en los experimentos previos, posiblemente por el consumo de la carga en las reacciones de corrosión del acero y al crecimiento inadecuado de los granos de aluminio (Sección 4.1.1).

En consecuencia, la máxima densidad de corriente de carga aceptable para el dispositivo es 20mA/g^{-1} , dado que, si bien aparece corrosión en el colector catódico, este fenómeno no es controlante, luego la capacidad específica se mantiene en valores cercanos a los obtenidos para densidades de corriente inferiores.

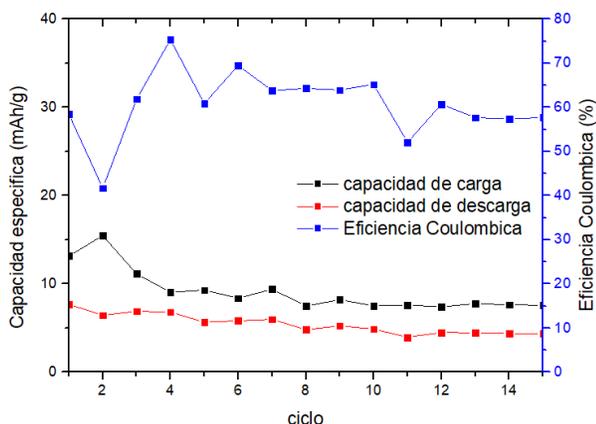


Figura 4-8. Comportamiento de ciclado continuo de la batería *Grafeno/GPE_{opt}/Al* a una corriente de carga-descarga de 20mA/g .

Fuente propia

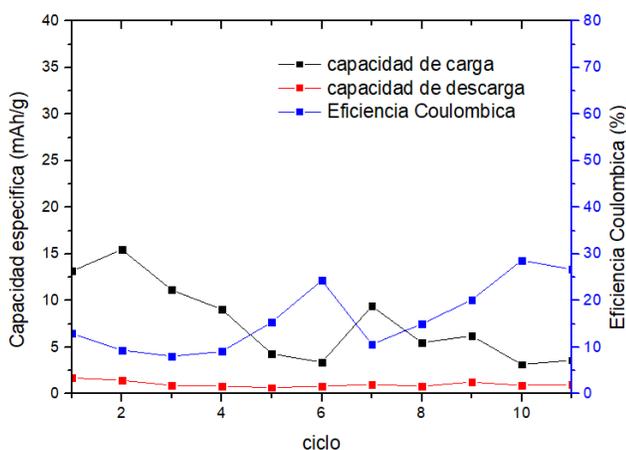


Figura 4-9. Comportamiento de ciclado continuo de la batería *Grafeno/GPE_{opt}/Al* a una corriente de carga-descarga de 100mA/g .

Fuente propia.

Por otro lado, la respuesta de la batería durante los primeros 7 ciclos en la Figura 4-10, muestra una eficiencia y capacidad de descarga bajas, asociado al acondicionamiento de los materiales para la operación, este fenómeno explica por qué los diagramas de impedancia a bajas densidades de corriente de carga-descarga se modifican de manera radical entre el primer y el décimo ciclo (ver Figura 4-1 y Figura 4-2); por ello, las demás

pruebas de ciclabilidad se analizaron luego de un ciclo de estabilización a una densidad de corriente de 10mA/g (~16h de carga-descarga).

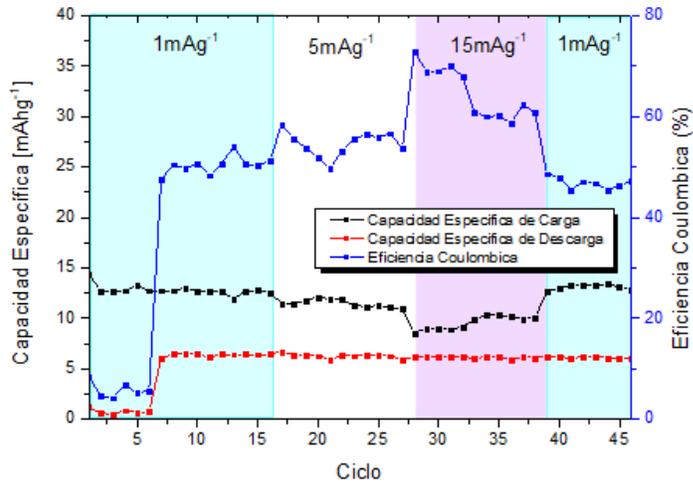


Figura 4-10. Comportamiento de ciclado continuo de la batería *Grafeno/GPE_{opt}/Al* a diferentes densidades de corriente de carga y una de descarga de 1mA/g.

Fuente propia

La Figura 4-11 presenta la disminución en la capacidad de carga respecto al primer ciclo para la batería de la Figura 4-10, se observa que alrededor del segundo ciclo se alcanza una capacidad estable para una densidad de corriente de 1mA^g⁻¹ (~8h de carga) perdiendo cerca del 10% de la capacidad inicial, mientras al aumentar la densidad de corriente a 5mA^g⁻¹ (~1,6h de carga) disminuye hasta un 15% respecto a la capacidad de la velocidad previa, y tarda 7 ciclos en estabilizarse; del mismo modo, a una densidad de corriente de 15mA^g⁻¹ (~30min de carga) se reduce 9,5% respecto a la velocidad de carga anterior y tardó 6 ciclos en estabilizarse. Finalmente, al regresar a la velocidad de carga inicial se encontró que el orden de la capacidad de carga se mantuvo en el mismo rango que previo a los procesos de carga rápida, lo que demuestra una correcta retención y que los efectos observados permitirían el empleo en dispositivos de carga rápida, pero es necesario evaluar la capacidad individual de cada uno de los electrodos para definir la relación de áreas en la cual controla el cátodo.

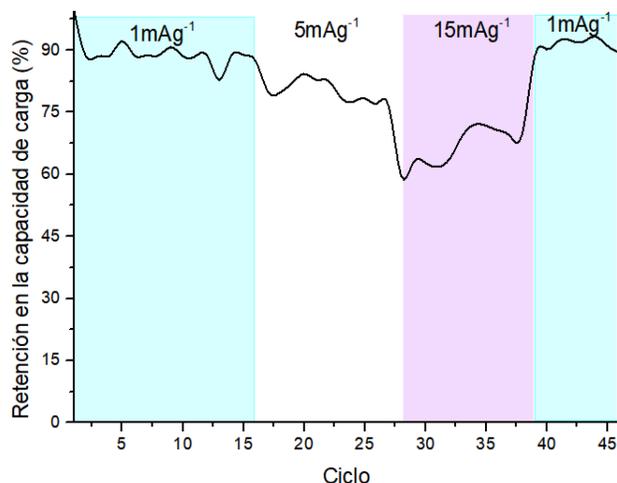


Figura 4-11. Disminución de la capacidad de carga específica durante la prueba de ciclabilidad a diferentes velocidades de carga.

Fuente propia

En general, las pruebas de ciclabilidad exhibieron que el proceso de disolución del aluminio y liberación del anión en el cátodo durante la descarga sucede con mayor facilidad (menor tiempo de descarga y menor capacidad), puesto que en este proceso se involucra primordialmente la cinética asociada al plastificante; mientras la depositación de aluminio e ingreso de iones a la estructura de grafeno es más compleja, al requerir de una interacción energética y la expansión de las capas de grafeno. Adicionalmente, como se observó en la sección 3.5 el ánodo posee una irreversibilidad asociada a la separación entre los picos de disolución y depositación, el cátodo presenta un proceso de reducción irreversible entre 0,5V y 1,5V, además parte de la carga se consume en la corrosión del colector de carga catódico, de manera que estos tres fenómenos reducen la eficiencia del dispositivo.

4.2.2 Análisis del proceso de carga-descarga

En la Figura 4-12 se presentan las curvas de carga-descarga para el quinto ciclo de tres baterías probadas a diferentes densidades de corriente, las pruebas mostraron que el potencial inicial de carga se encuentra en 1,1V y se apreciaron 2 mecanismos, el primero entre 1,1 V y 1,5 V correspondiente al pico en 1,34V que se identificó en el voltamperograma del cátodo; el segundo mecanismo se mostró en 1,9V, el cual concuerda con la intercalación de aniones cloroaluminato [19]. Adicionalmente, los resultados presentaron que la mayor parte de la carga en la batería evaluada con una densidad de

corriente de 1mA/g se almacenó mediante el primer mecanismo, mientras al aumentar la velocidad de carga tomó relevancia el segundo mecanismo.

En cuanto a la respuesta obtenida en la descarga se observó que a una alta densidad de corriente el mecanismo predominante corresponde a un rango de potencial entre 700 y 500 mV, que puede estar relacionado con el ánodo o el colector de carga catódico (ver la Sección 3.5), mientras a 1 mA g^{-1} se logró observar de manera eficiente un valle entre 1,1V y 0,8V, el cual se identificó en los voltamperogramas del material catódico.

Por otro lado, la curva de carga-descarga exhibió la presencia de reacciones parásitas especialmente notorias en el proceso de carga (caídas repentinas de potencial), lo que reveló la necesidad de un mayor control de la atmósfera en la cámara de anaerobiosis, ya que a pesar de que en la reacción anódica no se observó un efecto significativo, es posible que en el grafeno el contenido de humedad altere las reacciones asociadas y cause una baja retención de la carga durante el proceso de descarga.

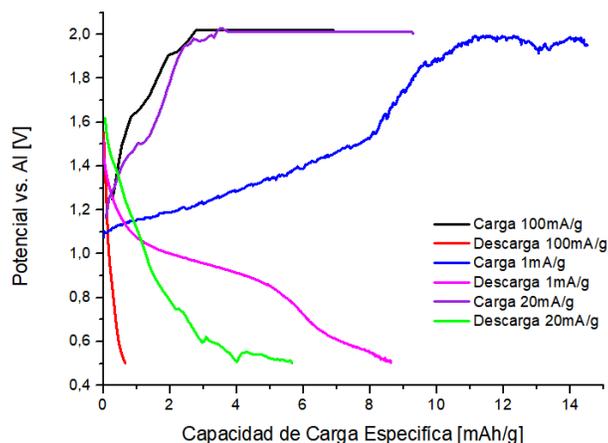


Figura 4-12. Curva de carga-descarga con diferentes velocidades de carga. Ciclo 5 de carga-descarga.

Fuente propia

4.3 Evaluación fisicoquímica de materiales pre y post operación mediante microscopía

Esta sección presenta el estado en el que quedan los colectores de carga y el electrodo de pseudoreferencia que se emplearon en la batería, para ello se comparó cualitativamente el cambio en la superficie del material previo y posterior al empleo en una batería ion-aluminio todo sólido.

El análisis evaluó para el electrodo de referencia únicamente la corrosión a través de la aparición de picaduras y de la corrosión en las cavidades de la zona curva producida durante la inmovilización del metal con resina epóxica; mientras los colectores se evaluaron en la condición inicial con el pulido hasta $5\mu\text{m}$ y dos casos específicos, en el colector anódico cuando durante el ensamble el colector tuvo contacto con el líquido iónico con el que se limpia el ánodo (algún rastro de ILs que se solidificó en el ánodo) o con la membrana polimérica (desplazamiento durante el ensamble) y cuando se logró mantener aislado el metal del material corrosivo. En cuanto al colector catódico se evaluó la corrosión producto de un proceso de carga con alta y baja densidad de corriente, puesto que la sección 4.1.1 presentó una inductancia importante en velocidades de carga alta pero no mostró gran relevancia en velocidades de carga baja.

En la Figura 4-13 se observa el cambio del electrodo de referencia durante el proceso de análisis de la batería, donde se aprecia un alto grado de corrosión en la totalidad del material pero con un patrón irregular [94], pero especialmente localizada en una curvatura en la parte central de la placa de aluminio [95], esta cavidad se produjo durante la inmovilización del metal en la resina epóxica y dado el grosor de la placa de aluminio no se retiró por completo mediante pulimento. Por lo tanto, el cambio en la morfología y el hecho de que el grosor de la placa impida un proceso de pulido adecuado puede ser la causa principal del cambio en la diferencia de potencial de la referencia y de la aparición de reacciones parásitas, en especial durante las largas pruebas de ciclabilidad (el voltaje de corte se modifica); lo anterior refleja la importancia del proceso de pulido, limpieza con ácido y rectificar el potencial en el que se encuentra la referencia empleada.

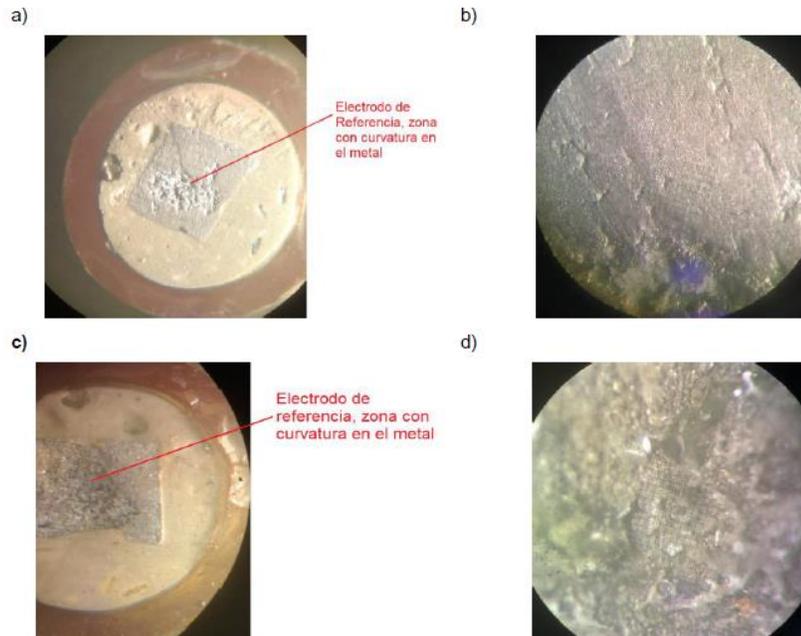
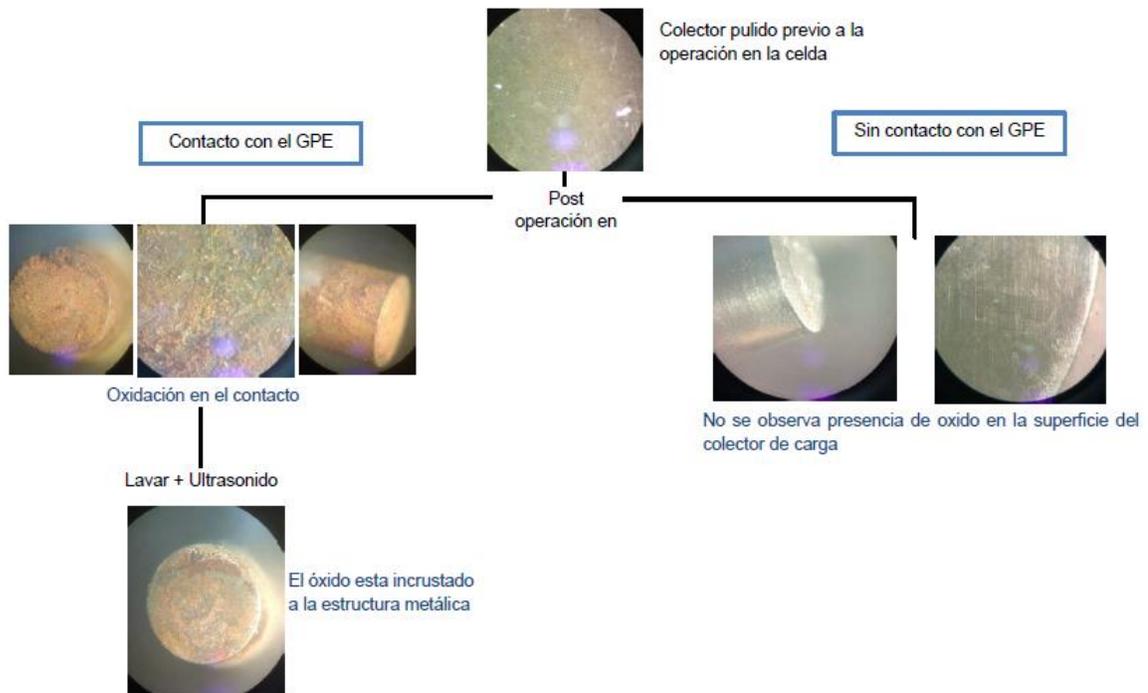


Figura 4-13. Imágenes en el estereomicroscopio OLYMPUS para el Al(QRE)

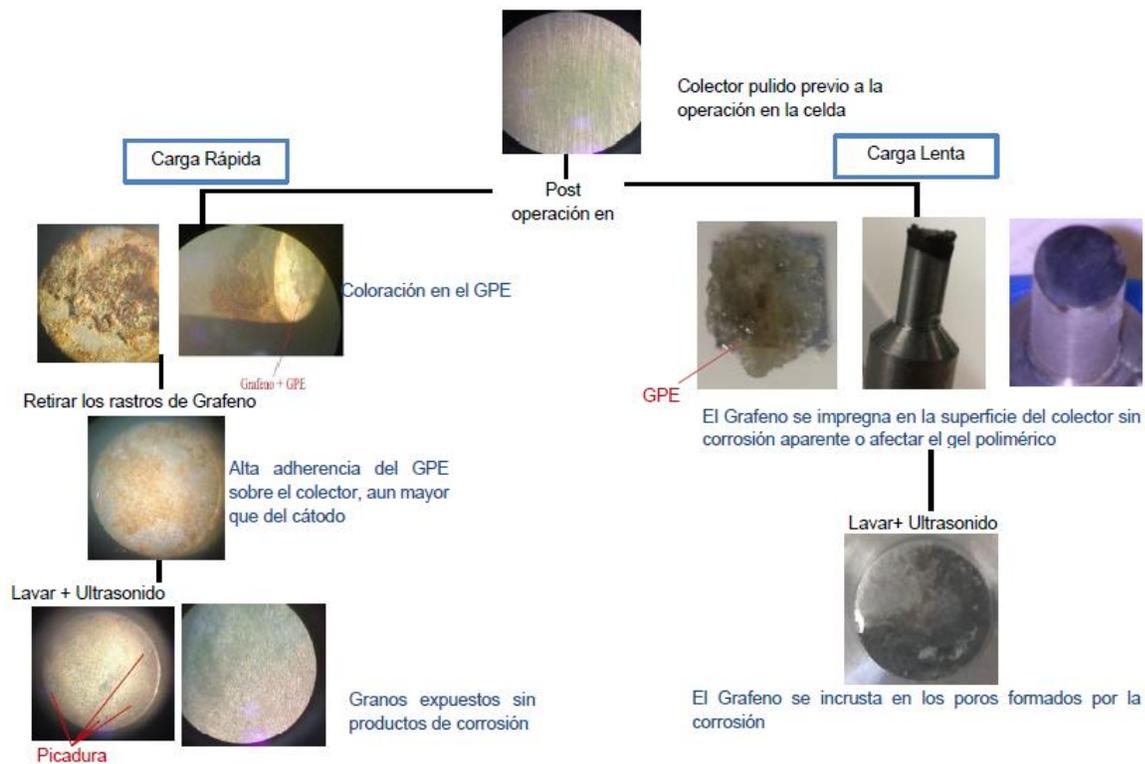
Previo al empleo en la batería, a). 1X y b). 6.3X. y posterior al empleo de la batería con rastros de polímero en la superficie, c). 1X y d). 6.3X

El Esquema 4-1 presenta la superficie del colector de carga anódico previo y posterior a la operación en la celda de prueba, en el lado izquierdo se observa una fuerte corrosión lo que implica que durante el proceso de ensamble existió un contacto físico entre la membrana o el líquido iónico (empleado en la limpieza del ánodo) y el acero, generando un par galvánico que afectó en este caso al Acero 316, este fenómeno corrobora la importancia del cuidado durante el proceso de ensamble de la celda para evitar el ataque a dicho colector. Del mismo modo, en el lado inferior izquierdo se encuentra el acero tras ser lavado con jabón Extran® y ultrasonido, lo que expone una corrosión uniforme [95] y que no existió gran disolución de los iones en el medio; esto genera la aparición de nuevas interfases en el ánodo. Lo antes mencionado, puede ser una de las causas de que en los espectros de impedancia a altas corrientes en la celda de dos electrodos con el ánodo como electrodo de trabajo aparezcan múltiples circuitos *Randles* sin la presencia de inductancias asociadas a la disolución de iones producto de la corrosión.



Esquema 4-1. Imágenes en el estereomicroscopio OLYMPUS para colector anódico. Mantuvo contacto con el líquido iónico o el GPE (Izquierda), sin contacto con agentes corrosivos (Derecha) Elaboración propia.

De igual manera, el Esquema 4-2 presenta la superficie del colector de carga catódico previo y posterior al empleo en la batería, se observa que el polímero generó la adherencia del grafeno sobre el colector, pero en el caso de densidades de corriente altas se produjo una coloración entre cobrizo y verde en el polímero, el cual también se adhirió al cátodo, además tomó una consistencia granular y quebradiza (lado superior izquierdo del esquema). En ese caso, al lavar el material con jabón Extran® y ultrasonido se eliminó el ensamble cátodo-electrolito y se expuso una corrosión uniforme en el acero, causada por las reacciones de oxidación del hierro y el níquel con las especies cloradas (lado inferior izquierdo del esquema), cuyos productos se disuelven en el electrolito como lo sugirió el bucle en los resultados de impedancia electroquímica con densidades de corriente altas. Por el contrario, en las pruebas *EIS* para corrientes bajas no se evidenció la corrosión y el número de interfaces se ve reducido, lo que concuerda con el lado derecho del Esquema 4-2 donde la membrana se desprendió con facilidad del cátodo sin ninguna coloración, mientras el grafeno se adhirió fuertemente al acero.



Esquema 4-2. Imágenes para el colector de carga catódico.

Sometido a una velocidad de carga rápida (izquierda) y carga lenta (derecha).

Elaboración propia

Finalmente, la aparición de picaduras en las orillas del colector catódico expone la importancia de no fracturar el papel de grafeno durante el ensamble de la celda de prueba, dado que genera zonas en las cuales se concentra el proceso de corrosión.

5. Conclusiones y recomendaciones

El presente capítulo presenta las conclusiones y recomendaciones obtenidas a través del desarrollo de esta investigación.

5.1 Conclusiones

La metodología de síntesis logró un electrolito tipo gel polimérico altamente amorfo, como se observó en las imágenes del microscopio confocal del espectrómetro Raman, pero el proceso presentó problemas en cuanto a la homogenización y el secado del material, dado que existen agregados no uniformes en la membrana y en el TGA se apreció la evaporación del diclorometano.

En cuanto a la determinación de la relación de precursores que logra una conductividad óptima en el gel, se encontró que el contenido de sal de aluminio es el factor determinante de dicha variable, mientras el contenido de líquido iónico funciona como apoyo para lograr el movimiento de las moléculas cargadas de manera más efectiva, al coordinarse con los iones que lo componen, adicionalmente proporciona mayor estabilidad mecánica, logrando un valor óptimo entre un 70 % a 80% en peso.

Por otro lado, el electrolito con la relación de precursores óptima presenta una baja estabilidad térmica correspondiente a la formación de enlaces de coordinación transiente entre la matriz polimérica y los iones en el plastificante lo que genera la producción de cationes cloroaluminato y la liberación de cloro; por lo tanto, el empleo de un plastificante libre de haluros puede mejorar de forma radical el comportamiento térmico del dispositivo electroquímico.

Análogamente el gel optimizado exhibió que el empleo de un polímero rico en grupos éster no ha generado una pérdida en las especies y mecanismos asociados al líquido iónico, puesto que los análisis por espectroscopia Raman mostró la presencia de la totalidad de

los iones cloroaluminato que se consideran altamente reactivos para los grupos funcionales con características polares, como el grupo carboxilo.

De igual manera se encontró que el gel polimérico es altamente corrosivo, de modo que ejecutar el ensamble adecuadamente define la vida útil del dispositivo; en cuanto a la reacción anódica se determinó que el rango de potencial en el que se realiza la depositación se encuentra desplazado $\sim 0,7V$ a potenciales negativos, atribuido a la presencia de Cl_2 en el gel, además de que posiblemente el catión coordinado en la matriz polimérica interviene en la reacción de depositación. Asimismo, la reacción catódica presentó un mecanismo irreversible entre 0,5-1,5 V debido a la intervención de la matriz con los iones que son desintercalados del grafeno, por lo demás el comportamiento del cátodo es similar al obtenido solo con el plastificante. De lo anterior, los mecanismos generan pérdidas de la carga que se pretende almacenar y cambios fisicoquímicos en los componentes de la batería reduciendo la eficiencia al 60%.

Por otra parte, los estudios de impedancia electroquímica revelaron que durante la operación del dispositivo se producen múltiples interfases las cuales pueden modificarse con un correcto mecanismo de ensamble, pero tomó especial interés que el proceso de expansión de las capas de grafeno controla los primeros ciclos impidiendo el ingreso de aniones al material durante la carga y mostrando una baja retención durante la descarga, proceso que a bajas velocidades de carga requiere de un periodo de estabilización prolongado.

El dispositivo construido mostró una capacidad de carga-descarga cercana al 25% de la registrada en electrolitos de líquido iónico ácido, dicho valor no se afecta en gran manera al aumentar la velocidad de carga-descarga, por lo anterior el electrolito se puede considerar viable para dispositivos de carga rápida.

5.2 Recomendaciones

- Ejecutar la totalidad de la síntesis y el ensamble en una cámara de guantes con atmosfera controlada para determinar a plenitud si las disminuciones y aumentos repentinos en la curva de carga-descarga, se asocian a la aparición de reacciones parásitas por el contenido de agua y oxígeno.
- Puesto que la conductividad del electrolito es proporcionada principalmente por la sal de aluminio es de interés cambiar el plastificante por uno libre de haluros con el objetivo de evitar la corrosión en el colector de carga y mejorar la estabilidad térmica del material, en dicho caso se requeriría evaluar nuevamente el material catódico, pero dada la baja capacidad lograda en este trabajo se considera evaluar en su lugar sulfuros metálicos como la pirita de hierro.
- Dado que la prueba de carga-descarga cíclica se realizó con electrodos de igual área geométrica sin un análisis profundo de las proporciones en área o peso de catalizador en cuanto a cinética controlante, se encontró que la batería evidencia ambas cinéticas reflejada en las curvas de Diferencia de Potencial vs. Capacidad específica de Carga/Descarga; por tal motivo, es necesario establecer un montaje con electrodo de trabajo (Ánodo o Cátodo) de un tamaño inferior en comparación con el electrodo auxiliar (lamina de aluminio) y la misma referencia para realizar el experimento de carga-descarga, comparando las capacidades alcanzadas para cada material.
- Es de interés emplear la espectroscopia XPS sobre el polímero funcionalizado con la sal de aluminio para corroborar mediante los números de oxidación, la forma como el ion de aluminio que se supone de carga positiva se coordina con la matriz polimérica; si lo hace mediante el grupo éster entrecruzado en la matriz polimérica o como lo hacen los iones litio, al coordinarse con el grupo carboxilo; lo anterior, permite tener bases más sólidas para determinar un mecanismo de reacción.
- Se requiere del empleo de un sistema de tintas y prensa para la preparación del ensamble de ánodo – electrolito – cátodo (soportado sobre el ánodo), esto con el objetivo de disminuir la resistencia de contacto que está generando un aumento en la diferencia de potencial en circuito abierto, este fenómeno ha ocasionado

dificultades con el potencióstato-galvanostato *GAMRY – Serie 1000*, generando la necesidad de emplear corrientes bajas para contrarrestar dicho problema.

- Es necesario el empleo del modo electroquímico de la espectroscopia Raman, para determinar las moléculas presentes durante la reacción, y detectar si continúa la polimerización, así como proponer un mecanismo de reacción para el electrolito polimérico. De modo que se propone el uso de un montaje similar al observado en la Figura S J. El estudio debe enfocarse en las especies asociadas al proceso de descarga, dado que con una pequeña reducción de la carga almacenada disminuye el voltaje de forma radical y esto puede afectar la aplicación del dispositivo.
- Con el objetivo de lograr películas más delgadas (menor distancia entre los electrodos) es aconsejable emplear la técnica de *Electrospinning* sobre el material catódico y proceder con los ensambles por el método de *Wet Coating*, dado que dichas técnicas permiten reducir la resistencia eléctrica del electrolito, las resistencias de contacto involucradas, así como lograr membranas más homogéneas que permitan estudiar cuál es el grosor adecuado para emplear la membrana como electrolito y separador sin los problemas asociados a corto circuito, para lograrlo hay que recordar que al menos con el presente gel polimérico se requiere de una atmósfera inerte para ejecutar el ensamble.

A. Anexo A: Trabajos científicos desarrollados en materiales para AIB

En el presente anexo se presentan resumidas las principales investigaciones en materiales catódicos (TablaS A y

TablaS B) y de electrolito (TablaS C) desarrollados a lo largo de la última década.

TablaS A. Trabajos científicos en cuanto a materiales catódicos.

Cátodo	Descripción	Referencias
V ₂ O ₅	Capacidad de 270mAh/g y un ciclo de vida de 20 ciclos, al optimizar la estructura del V ₂ O ₅ con nanohilos (V ₂ O ₅ /C) capacidad de carga de 200mAh/g, con un electrolito de electrolito líquido iónico con una mezcla de AlCl ₃ , dipropilsulfona y tolueno (proporción molar 1: 10: 5), pero requiere velocidad de carga lenta.	[24], [96], [97]
TiO ₂	En un electrolito acuoso, pero no puede trabajarse como una batería secundaria, ya que en medio acuoso la reacción anódica es la reducción de hidrógeno y no la depositación del Aluminio	[24]
MoO ₃ +Grafeno	En un electrolito acuoso de <i>diglyme</i> +AlCl ₃ presentó una capacidad estable de 160mAh/g durante 100 ciclos con una eficiencia superior al 80%, mostrando que logra mayores capacidades al incluir grafeno como aditivo al electrodo	[37]
Int.Bi ₂ O ₃ /Exp. Grafito	Un electrodo de trabajo de óxido de bismuto integrado con grafito expandido, contraelectrodo y referencia de aluminio metálico y un electrolito acuoso de AlCl ₃ , el mecanismo de reacción es altamente reversible, posiblemente produciendo alúmina y bismuto metálico, la batería logra una capacidad especifica de 103mAh/g a una densidad de corriente de 1.5A/g durante 70 ciclos.	[38]
WO _{3-x}	Las nano barras (ordenadas) preparadas por el mecanismo hidrotermal con Na ₂ CO ₃ como surfactante, mostrando que un aumento en las vacancias de oxígeno mejora la capacidad específica del material de 68.1 a 118.9 mAh/g con 4h de reducción térmica, pero con menor estabilidad durante las pruebas de ciclabilidad.	[98]
Grafito Fluorado	Una gran capacidad de descarga 225mAh/g pero su ciclo de vida es muy bajo	[96]
Polímero conductor	Se ha encontrado que el polímero cambia de neutro a positivo y es dopado con los aniones del electrolito para mantener la electroneutralidad; estos dispositivos han presentado capacidad de carga en el rango de 30-100 mAh/g y ciclos de vida de 400 ciclos. Con mejor comportamiento si son polímeros electrodepositados.	[24], [99]

- Microhojuelas de un composite Ni ₃ S ₂ /Grafeno	Capacidad de 350mAh/g (que disminuye a un valor cercano a 50mA/g luego de 30 ciclos), posee baja ciclabilidad.	[100]
- Pirita de hierro (FeS ₂)	Capacidad de 379mAh/g para el primer ciclo. Las pruebas presentan que a medida que se reduce el azufre, la fase FeS ₂ original se transforma en FeS (de baja cristalinidad), junto con la formación de fases amorfas de Al ₂ S ₃ . Las fases FeS y Al ₂ S ₃ vuelven a FeS ₂ después de la carga, lo que indica que la reacción es reversible.	[101]
Nano Hojuelas con híbridos de FeS ₂ @C	Se emplea una capa delgada de carbón sobre la superficie del cátodo de pirita de hierro, con el objetivo de mejorar la conductividad y fortalecer mecánicamente durante la expansión volumétrica generada después de 0.8V, en la batería construida con electrolito de EMImAlCl ₄ se logró una capacidad de 95mAh/g a 5A/g sin degradación por 1000 ciclos.	[102]
Nano Fibras de Carbón cubiertas con sulfuro de cobalto encapsulado en nanotubos de carbón	Con una capacidad de 315 mAh/g en el primer ciclo y 87 mAh/g después de 6000 ciclos lo que permite estabilidad a largo plazo con alta capacidad específica y densidad de potencia, debido a la matriz de carbón nanoporoso que permite mantener la difusión de los iones y un mayor número de sitios activos, mientras mantiene la integridad estructural posterior al proceso de ciclado	[42]
- <i>Nanohojas 2D</i> Co ₉ S ₈	Capacidad específica de 120mAh/g a 200mA/g de densidad de corriente y 250 ciclos de carga-descarga. Las pruebas presentaron una estabilidad electroquímica superior en el rango de temperaturas de (-10;50)°C, mejorando la capacidad al aumentar la temperatura, y al aumentar y disminuir la velocidad de carga se encuentra que la capacidad de carga-descarga se recupera.	[103]
Composite de VS ₄ /óxido de grafeno reducido	Mediante la síntesis por proceso hidrotermal se obtiene una nanoestructura similar a una flor que en su primer ciclo logra una capacidad de descarga de 406.94mAh/g a una densidad de corriente de 100mA/g con una pérdida cercana a 320mAh/g en los primeros 100ciclos.	[104]
Basados en carbón	Intercalación del Al ³⁺ , para este tipo de electrodos los trabajos difieren en cuál es la especie que se intercala en el cátodo entre el Cl ⁻ , Al ⁺³ y AlCl ₄ ⁻ . La relación óptima entre AlCl ₃ /[EMIm]Cl es 1.3-1.5 Según el tipo de estructura catódica se puede comportar como un pseudocapacitor. Un espacio entre hojas de grafeno de 6.025Å mejora la difusión; mediante un electrolito de líquido iónico Se han recomendado Tántalo y Molibdeno como colectores de carga para las baterías o el empleo de otros materiales carbonosos en presencia de compuestos básicos que coordinen los iones de cloroaluminato impidiendo la intercalación en los colectores (baterías dual-ion). Si las láminas de grafeno están ubicadas perpendicular al colector de carga y al electrolito mejoraba el comportamiento de la batería; por lo cual, realizo un método que incluye expansión térmica y aumento de la porosidad a partir de una reacción de evolución de hidrógeno Variando la estructura del sustrato de Ni en la CVD se puede cambiar las capacidades de carga y ciclabilidad del sistema	[19], [22], [44], [86], [105]–[108]

	<p>Lastimosamente los cátodos microestructurados presentan un voltaje de corte ligeramente superior al de descomposición del electrolito, lo que puede dar lugar a reacciones secundarias y bajas capacidades específicas de carga descarga, por ello un cátodo de grafeno en que emplea un ataque (grabado) con plasma de argón para formar nanocintas 3D, cuyo procedimiento proporciona un tamaño nano y alta porosidad; con lo cual se obtuvo un voltaje de corte de 2,3 V (ver TablaS B, para más información en cátodos de carbón).</p> <p>Por otro lado, se ha encontrado que estructuras nanométricas de grafeno altamente orientadas permite mejorar el ciclo de vida y lograr una capacidad de carga superior, con mejor estabilidad mecánica y térmica.</p>	
--	---	--

TablaS B. relación obtenida a partir de cátodos de materiales derivados del carbón, con electrolito de líquido iónico ácido.

Cátodo	Densidad de potencia(W/kg)	Capacidad específica (mAh/g)	Densidad de Corriente carga/descarga (mA/g)	Ciclo de vida
Grafito con expansión térmica	7 000	60	12 000	4 000
Espuma de grafeno	3 000	60	5 000	7 500
Malla de grafeno	---	56	3 000	200
Polvo de grafito natural	1 200	75	500	200
Grafito natural	---	~100	1000	50 000
Carbón comercial mesoporoso CMK-3	---	32	980	>36 000
Nanocintas de grafeno 3D	---	123	5 000	10 000
Hojuelas de grafito	4 363	142	500	200
Grafeno libre de defectos (aerogel)	---	100	5 000	25 000
Grafeno tri-continuo 3H3C	175 000	111	400 000	250 000
Micro-flor de grafeno	---	100	5 000	> 5 000

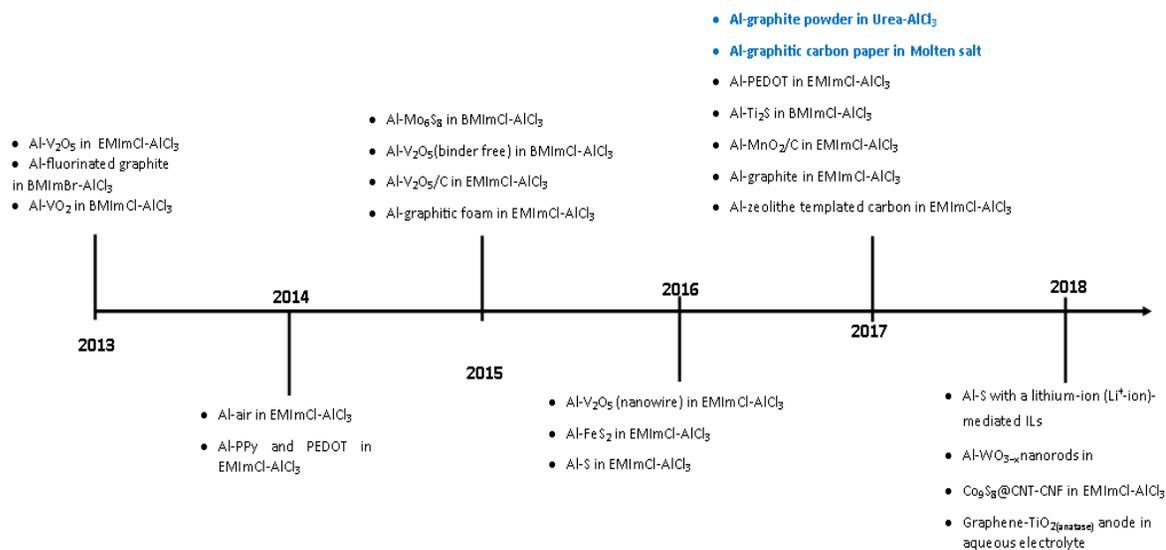
Adaptado de [22], [41], [45], [71], [109]–[111]

TablaS C. Principales trabajos científicos en electrolitos empleables en AIB

Electrolito	Descripción	Referencias
AlCl ₃ y Urea en una relación molar de 1.3:1	Capacidad específica de ~73mAh/g a una densidad de corriente de 100mA/g. La eficiencia Coulómbica es (97-98%) y logra estabilidad en el proceso de carga por encima de ~150-200 ciclos; se observa que el mecanismo empleado es intercalación/desintercalación de aniones cloroaluminatos. El proceso de electrodeposición se realiza en dos vías, una involucra el anión Al ₂ Cl ₇ ⁻ y otra el catión [AlCl ₂ (urea) _n] ⁺ , pero la viscosidad del electrolito parece estar ocasionando que el proceso catódico este cinéticamente impedido.	[87], [112].
AlCl ₃ -Urea-[EMIm]Cl en relación 13.5: 9: 0.8	Capacidad específica de ~60mAh/g a una densidad de corriente de 100mA/g, durante más de 150 ciclos de carga-descarga con una eficiencia de ~96%, mientras al eliminar el líquido iónico la capacidad es de 45mAh/g, por otro lado pruebas de XRD in-situ, XPS y Raman	[53]

	corroboran la intercalación de iones cloroaluminato entre las capas de grafeno del cátodo de papel de grafito, mientras el ánodo presenta la reacción de Al con AlCl_4^- y/o urea para producir el complejo $[\text{AlCl}_2(\text{urea})_2]^+$ o Al_2Cl_7^- .	
Gel polimérico usando acrilamida acomplejada con AlCl_3 , empleando ILs de EMImCl y AlCl_3 (1:1.5) como plastificante	Reducir la sensibilidad del electrolito es remojarlo en una matriz polimérica, que actúa como un escudo protector, al igual que da propiedades de flexibilidad y soporte mecánico. En una batería con cátodo de grafito, colector de carga catódico de tantalio y ánodo de aluminio, se obtuvo una capacidad específica de ~120 mAh/g a 60mA/g y una eficiencia Coulómbica de 90% luego de 100 ciclos	[33], [60]
Gel polimérico usando óxido de polietileno como matriz funcionalizada con cloruro de aluminio y plastificada con un líquido iónico libre de haluros y nanopartículas de SiO_2	Se emplea un líquido iónico libre de haluros para permitir otro tipo de matriz polimérica y solvente que no altere el comportamiento electroquímico del electrolito, del mismo modo, al adicionar nanopartículas se logra contrarrestar la menor actividad del líquido iónico, cual ha mostrado una conductividad en el rango de 10^{-4} S/cm y una amplia ventana de estabilidad electroquímica, mientras se hace uso de materiales menos nocivos para el medio ambiente durante la síntesis.	[59]
Gel polimérico acuoso de polivinil alcohol como matriz polimérica y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como sal electrolítica	Se emplea un electrolito polimérico con matriz polimérica de PVA, sal electroquímica de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y agua como plastificante, cátodo de hexacianoferrato de cobre ($\text{Cu}(\text{CN})_6$) y Óxido de molibdeno recubierto de polipirrol (MoO_3 -Ppy) como ánodo, soportados en colectores de carga de tela de carbón. La capacidad del material catódico fue de 50mAh/g a 500mA/g, mientras el ánodo fue 136mAh/g a la misma densidad de corriente de carga. La batería construida logró una capacidad de 31mAh/g a esa densidad de corriente con un porcentaje de retención del 83.2% luego de 100 ciclos.	[113]
$\text{Al}[\text{TfO}]_3/\text{NMA}/\text{urea}$	Alta estabilidad electroquímica (superior al AlCl_3 : [EMIm]Cl) pero no es completamente satisfactorio para la reacción presente en el ánodo, lo que reduce la actividad electroquímica aun cuando el electrolito es más reactivo.	[24]
$[\text{Al}(\text{BIm})_6][\text{TFSI}]_3$	Presentan corrientes tanto catódicas como anódicas atribuibles a la deposición y disolución del metal Al, con una eficiencia Coulómbica de 15%, lo que sugiere una cinética lenta y depósitos de granos irregulares, con tamaño submicrométrico.	[114]
([BMIm] OTF) con la correspondiente sal de aluminio ($\text{Al}(\text{OTF})_3$)	Líquido iónico no corrosivo e impermeable al agua. Tiene un alto voltaje de oxidación (3.25V vs Al^{3+}/Al) y una alta conductividad iónica, también se logra un buen rendimiento electroquímico. Se empleó un cátodo de nanohilos de V_2O_5 durante las pruebas de carga-descarga, logrando una capacidad inicial de carga de 87mAh/g y eficiencia Coulómbica de 70%.	[54]
Electrolito de sal fundido inorgánico	Cloroaluminato sódico de bajo costo y cloruro de sodio no inflamable que opera a 120°C; la batería suministró una capacidad de descarga de 60 mA h / g de capacidad después de 5000 ciclos con densidad de corriente de 4A/g.	[56]
Electrolito de AlCl_3 /Hidrocloreto de Imidazolio	Se empleó AlCl_3 y Imidazol(HCl) como electrolito en una batería con ánodo de aluminio, cátodo de grafito comercial y colector catódico de molibdeno en la cual se obtuvo una capacidad específica de	[85]

	105mAh/g con una eficiencia Coulómbica de 99% a una densidad de corriente de 4A/g después de 1000ciclos de carga-descarga, a través de un mecanismo de intercalación de aniones color aluminato	
Electrolito de $AlCl_3$ /Hidrocloruro de trietilamina	Empleando un electrolito económico con líquido iónico de $AlCl_3/Et_3NHCl$ se construyó una batería con ánodo de aluminio, cátodo de grafito natural y colector catódico de molibdeno, la cual logró 64mA/g a una densidad de corriente de carga de 1A/g durante 1000ciclos, mediante un mecanismo catódico de intercalación-desintercalación de aniones cloroaluminato.	[115]



Esquema S A. Últimos prototipos escala laboratorio de AIB.

Adaptado de [116].

B. Anexo B: Criterios de Selección de los componentes del ionogel

El presente anexo expone los criterios requeridos para la selección de los reactivos empleados en la síntesis de ionogel para aplicaciones en dispositivos electroquímicos y la selección de un mecanismo de síntesis adecuada para dicho tipo de material.

Criterios para la selección de la matriz polimérica

En general la matriz polimérica opera como un huésped que debe proporcionar integridad mecánica, de modo que debe cumplir con:

- (i) Rápido movimiento segmentario de la cadena polimérica.
- (ii) Grupos funcionales especiales que promuevan la disolución de las sales, de modo que la difusión de ion depende de la concentración de los grupos funcionales de interés en el polímero (selectivos para el anión(restringir su movilidad) y el catión) [117]
- (iii) Baja temperatura de transición vítrea
- (iv) Alto peso molecular promedio
- (v) Amplia ventana de potencial
- (vi) Presentar la capacidad de absorber una gran cantidad de electrolito líquido para mejorar sus propiedades electroquímicas (baja cristalinidad)
- (vii) Alta temperatura de degradación [58], [118]

De lo anterior debido a las características de electrodeposición del aluminio se requiere de moléculas polares acomplejadas con ácidos de Lewis, pero los monómeros deben favorecer la integridad química de la sal durante largos periodos de carga-descarga, por lo cual es seleccionado un éster (polimetilmetacrilato), dado que los grupos éter obtenidos durante la reticulación de la matriz polimérica se asemeja a los poliéteres que han mostrado actividad con la sal de aluminio más empleada, del mismo modo se ha

encontrado que dicho polímero es de gran interés en baterías ion litio poliméricas, dado la alta actividad de los acrilatos en el movimiento de cationes y a que la poliacrilamida, empleada por Sun et al. con resultados de interés [33], presenta serios problemas de solubilidad con solvente orgánicos y el monómero es altamente peligroso, lo que requeriría buscar que en la batería se logre polimerizar el monómero restante para la disposición final [57].

Criterios para la selección de la sal electrolítica

La sal electrolítica funciona como portador de carga, generalmente se requiere que tengan aniones grandes y baja energía de disociación para facilitar la disociación de iones libres, por tanto, debe cumplir que posea buena disociación sin la formación de parejas iónicas o agregaciones de iones, alta estabilidad térmica, química y electroquímica, además de una alta conductividad iónica [58], [118], dichas condiciones son características de los electrolitos de líquido iónico empleados tradicionalmente en las baterías ion-aluminio, por lo cual es la opción seleccionada.

Criterios para la selección del solvente

El solvente seleccionado debe mantener la integridad fisicoquímica de cada uno de los compuestos que se mezclan durante la síntesis y ser fácil de evaporar, de manera que debe tener la capacidad de disolver el monómero, sal de aluminio, iniciador de polimerización y líquido iónico sin alterar sus características fisicoquímicas, por lo anterior según el trabajo desarrollado por Song *et al.* se obtuvo que solventes orgánicos como el tolueno y el diclorometano son adecuados para mantener el funcionamiento del líquido iónico, en cuanto a la sal de aluminio se conoce que los solventes clorados poseen la capacidad de disolver el compuesto y es altamente empleado en la reacción de alquilación de Friedel-Crafts, en cuanto al monómero es soluble en agua, alcoholes, dimetilformamida, diclorometano entre otros solventes, pero el polímero es insoluble en la mayoría de ellos a medida que la matriz polimérica crece, por lo anterior la plastificación in-situ es la mejor opción para lograr una adecuada agregación del líquido ionio a la matriz polimérica.

Preparación de la mezcla de huésped polimérico, solvente y sal electrolítica

Los métodos de preparación de electrolitos tipo gel polimérico se basan en la mezcla de los componentes mediante solución o proceso de fusión, como el *casting*, la polimerización *in-situ*, método de extracción-activación o método de inversión de fases, presentados en el EsquemaS B.

Entre los tipos de preparación la polimerización *In-situ* permite un mayor control de la composición del electrolito obtenido y con ello se puede optimizar sus propiedades mecánicas y electroquímicas del electrolito[66], mientras los métodos mecano-químicos permiten una incorporación más adecuada de los líquidos iónicos en comparación con el método *solvent-casting* mejorando las características de mezclado entre el polímero y el plastificante[59].

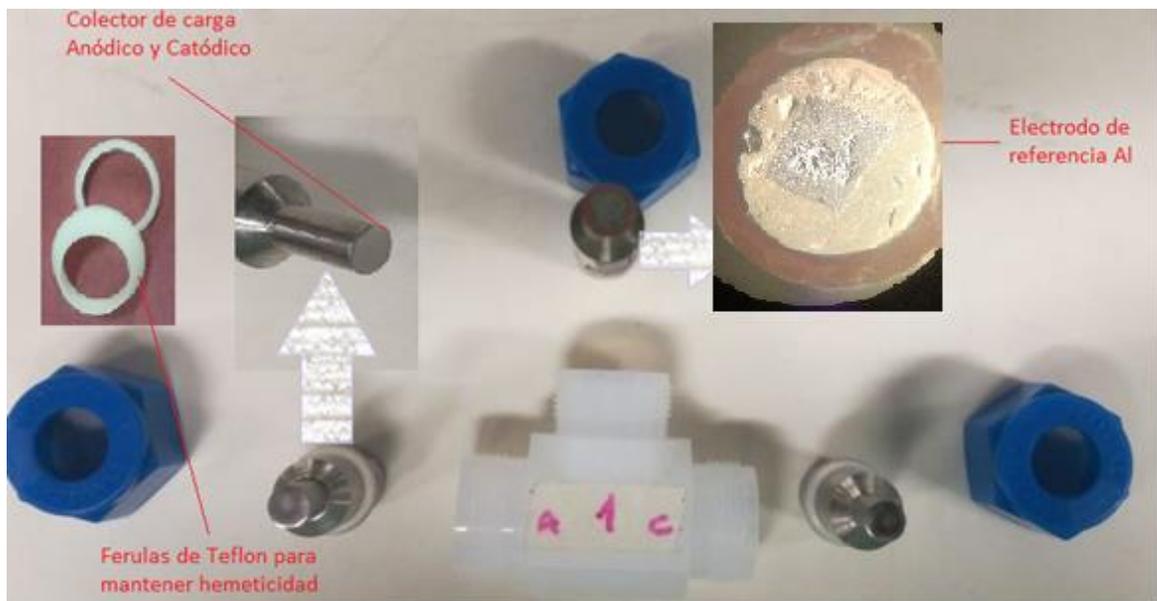
Solvent-casting	<ul style="list-style-type: none"> • Se disuelve el polímero en un solvente a una temperatura de ~50°C y se agrega el plastificante a la solución, posteriormente la solución es llevada a una placa de Petri donde se deja secar a diferentes temperaturas hasta obtener una membrana flexible del espesor deseado.
Plastificación en caliente sin solvente	<ul style="list-style-type: none"> • Tras funcionalizar la matriz polimérica con la sal electrolítica se disuelve el resultante en el plastificante caliente ~150°C y luego se enfría a temperatura ambiente en un recipiente que mantenga el espesor deseado
Extracción-Activación	<ul style="list-style-type: none"> • Usa un solvente para extraer el plastificante (otros aditivos del polímero) de la matriz polimérica mientras conserva la estructura porosa que mejora la adsorción de la solución electrolítica en la que es sumergido.
Mecano-Química	<ul style="list-style-type: none"> • Los reactivos de partida (sólidos y alguna fase líquida) se colocan en un molino donde los cambios químicos inducidos mecánicamente tienen lugar, finalmente la mezcla se lleva a una placa de teflón y se deja secar hasta el espesor y consistencia deseada.
Inversión de fases e Inmersión en el electrolito	<ul style="list-style-type: none"> • El polímero se combina con un solvente y un agente precipitante, dando lugar a una mezcla viscosa, la cual es moldeada en forma de film, posteriormente el disolvente es parcialmente evaporado, por lo cual se separa en dos fases con diferente concentración del polímero.
Polimerización <i>In-Situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Se puede sintetizar directamente adicionando el monómero en el electrolito líquido y permitiendo que la red polimérica crezca.

EsquemaS B. Técnicas de preparación del electrolito tipo gel polimérico.

Elaborado a partir de [59], [66], [118]–[123]

C. Anexo C: Diseño de la batería de prueba

En el presente anexo se presentan imágenes de la batería de prueba empleada para evaluar la conductividad y las características de funcionamiento del dispositivo empleando electrodos comerciales de aluminio y grafeno y el electrolito polimérico sintetizado en el trabajo, adicionalmente se expone la forma de los terminales de acero inoxidable 316 y del electrodo de referencia construido con una lámina de aluminio de alta pureza.

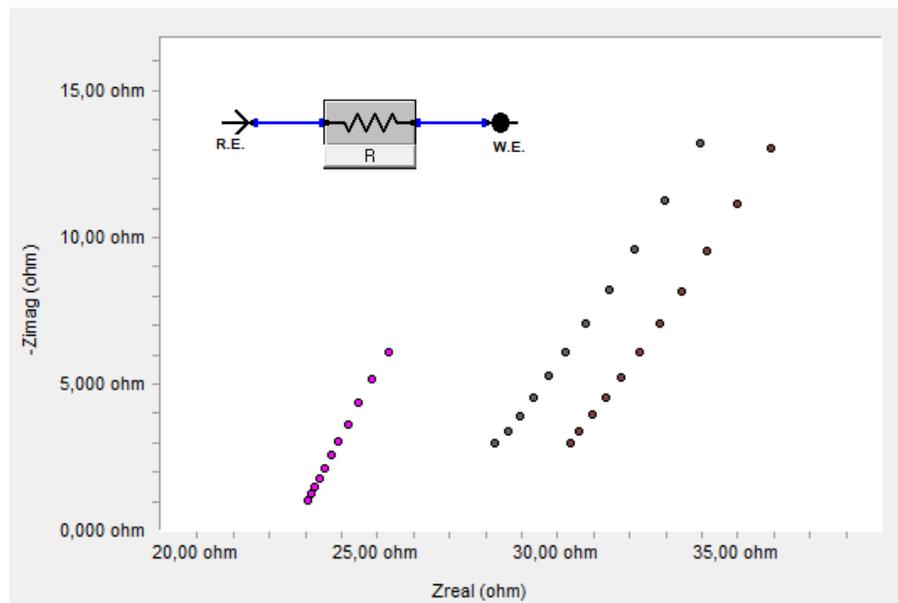


FiguraS A. Secciones requeridas para el ensamble de la batería sólida.

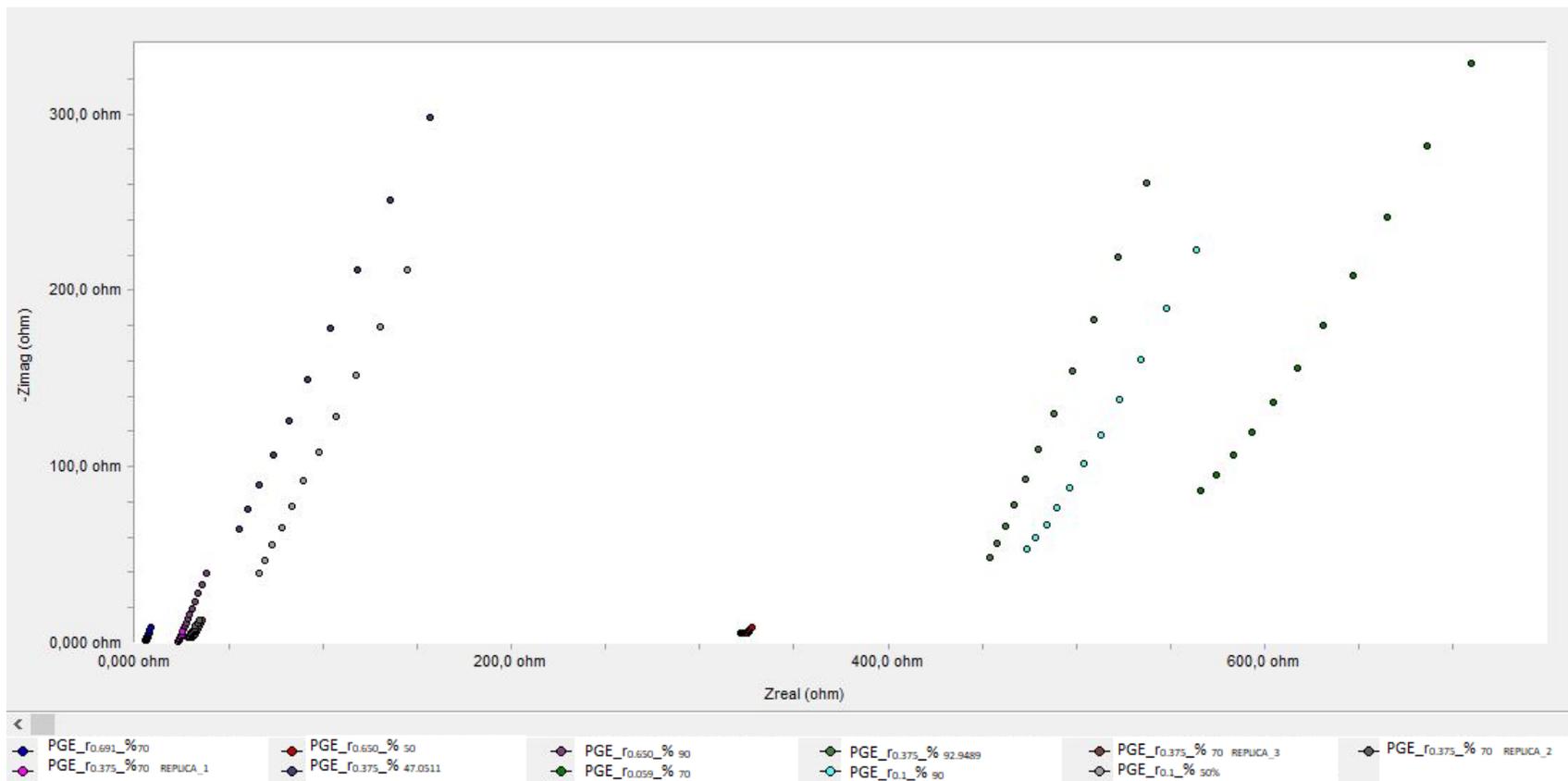
En la FiguraS A se presenta el electrodo de referencia y cuál fue construido con una pieza de aluminio de alta pureza adquirido de Sigma dicha pieza se cortó y se unió por contacto (presión) a los terminales de acero inoxidable posteriormente se soportó con resina epóxica con el objetivo de brindar firmeza estructural al aluminio que se caracteriza por ser dúctil y requiere mantener el contacto con la membrana de manera adecuada.

D. Anexo D: Resultados del diseño experimental

La FiguraS C presenta los resultados de impedancia electroquímica obtenidos durante la ejecución del diseño experimental, con el objetivo de calcular la resistencia eléctrica del material y con ello la conductividad del mismo, por otro lado la FiguraS B presenta los diagramas para las membranas producto de réplica, donde se observa que la pendiente posee el mismo rango de magnitud pese a que la réplica 1 es de menor espesor lo que ocasiona que el valor de la resistencia se observe en órdenes de magnitud inferior.



FiguraS B. Diagramas de impedancia electroquímica de las membranas replicadas durante el *ED*
Rango de frecuencias de 100 000-10 000 Hz



FiguraS C. Diagramas de impedancia electroquímica para la medición de la conductividad de las membranas en el *ED*
 Rango de frecuencias de 100 000-10 000 Hz

En la Tabla S D se presentan los efectos y las interacciones entre la relación de sal de aluminio: matriz polimérica y el porcentaje de líquido iónico sobre la conductividad del electrolito sólido sintetizado mediante *Solvent-casting*, acompañados de los datos de error estándar y V.I.F (factor de inflación de varianza) para cada uno de los efectos, el cual presenta un valor de 1 en cada uno de los factores lo cual es típico de un diseño perfectamente ortogonal.

Tabla S D. Efectos estimados para Conductividad [mS/cm]

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	3,53719	0,350766	
A: Relación AICl₃/PMMA	2,52672	0,496743	1,0
B: % ILs	1,39023	0,496743	1,0
AA	-1,51838	0,687097	1,0
AB	1,7278	0,639684	1,0
BB	-3,34347	0,687096	1,0

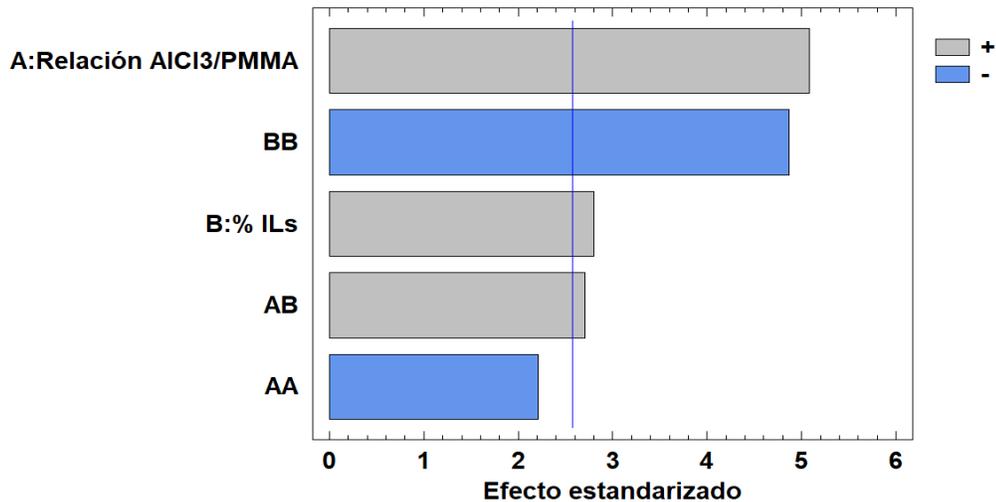
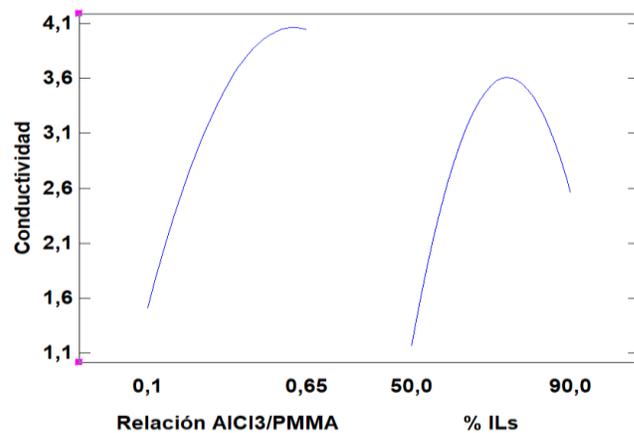


Figura S D. Diagrama de Pareto estandarizada para la Conductividad.

En la Figura S D, se pueden apreciar los efectos individuales y los efectos combinados entre la relación de sal de aluminio: polímero y porcentaje de líquido iónico. La línea azul indica los efectos significativos para el sistema (positivos y/o negativos), por ejemplo en este caso podemos observar que el efecto los efectos individuales y combinados de las variables afectan positivamente la conductividad de la membrana, mientras que el factor cuadrático de la concentración afecta negativamente la conductividad, dado que la

magnitud en el efecto del primer factor posee un efecto más significativo en la conductividad del gel; se sugiere que es fundamental mantener la temperatura de la atmósfera en temperaturas inferiores a 20 grados durante la adición de la solución de tricloruro de aluminio, lo anterior para asegurar que la concentración adicionada a la mezcla de polimerización es la adecuada, en cuanto al porcentaje del líquido iónico se ha observado que a medida que aumenta también lo hace la conductividad del polímero pero la relación depende significativamente de la cantidad de sal de aluminio en solución, dado que una cantidad baja genera una disminución en el pH de la solución y con ello una disminución en porcentaje de grupos $Al_2Cl_7^-$, ion encargado de la depositación reversible de aluminio; del mismo modo el porcentaje de líquido iónico mantiene el polímero como gel dando estructura mecánica y flexibilidad del mismo, lo que permite manipulación más sencilla en ciertos porcentajes dado que para porcentajes superiores al 80 por ciento se ha mostrado una consistencia líquida lo cual hace necesario el empleo de empaques en el diseño final de la batería mientras porcentajes inferiores al 40 por ciento la película es muy delgada y frágil lo que puede ocasionar cortocircuitos por razones mecánicas.



FiguraS E. Grafica de efectos principales para conductividad.

La FiguraS E presenta los principales efectos para la conductividad con los factores evaluados en cuanto a la relación de sal de aluminio polímero se encuentra que cerca de 0.65 se estabiliza el valor de la conductividad en cuyo caso no es necesario aumentar dicha concentración en especial dado que la solución de cloruro de aluminio ha presentado problemas en la solubilidad lo que requiere en mayor volumen de solvente el cual puede afectar la cámara de anaerobiosis utilizada para la síntesis y dado que no se cuenta con un horno al vacío mantener el volumen de solvente bajo permite realizar la síntesis de

manera exitosa; en cuanto al porcentaje del líquido iónico se encontró que entre 70 y 80 por ciento se encuentra la máxima conductividad para el gel polimérico. Adicionalmente en dicho rango se encuentra una consistencia adecuada para lograr membranas poliméricas estables mecánicamente lo cual se evalúa de forma más adecuada en los análisis termo gravimétrico y de calorimetría para determinar si la fijación del líquido iónico fue adecuada por el método de síntesis y la plastificación fue efectiva.

TablaS E. Análisis de Varianza para conductividad.

Fuente	Suma de Cuadrados	de GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación AlCl₃/PMMA	10,5872	1	10,5872	25,87	0,0038
B: % ILs	3,20511	1	3,20511	7,83	0,0381
AA	1,99829	1	1,99829	4,88	0,0781
AB	2,98528	1	2,98528	7,30	0,0427
BB	9,68928	1	9,68928	23,68	0,0046
Error total	2,04598	5	0,409195		
Total (corr.)	30,5111	10			

R-cuadrada = 93,2943 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 86,5886 porciento

Error estándar del est. = 0,639684

Error absoluto medio = 0,355391

Estadístico Durbin-Watson = 1,75581 (P=0,5769)

En la TablaS E, se muestra el análisis de varianza para la conductividad del polímero, evaluado en una celda con electrodos de acero inoxidable de 1 cm de diámetro

E. Anexo E: Resultados de Caracterización Química

Resultados De Convolución en Raman

La Tabla S F y la Figura S F presentan la deconvolución de las bandas que se identificaron en el espectro Raman del gel polimérico con una potencia de 785 en el rango de 250-400 cm^{-1} , empleando el modelo *Person VII* y una tolerancia de $1\text{E-}4$ del software *Origin Pro 9*, en el trabajo se empleó esta información para filtrar el ruido y diferenciar cuáles bandas corresponden a la matriz polimérica y cuáles a las especies con las que se funcionaliza.

En ese sentido se le prestó especial atención a los picos resaltados en violeta en las figuras, puesto que se lograron identificar a cabalidad, a partir de la literatura, por lo anterior se realizaron las comparaciones posteriores empleando dicha información.

Tabla S F. Información de las deconvoluciones obtenidas para el Polímero comercial.

Grupo asociado	Center Max	Area Fit	Max Height	FWHM
	264	0,260	0,004	10,198
	281	0,052	0,008	5,771
	294	0,387	0,021	16,684
	303	0,220	0,018	11,377
	317	0,011	0,003	3,598
	343	1,444	0,014	18,173
	354	0,323	0,021	12,519
$\nu(\text{CCOO})$	365	1,715	0,055	22,915
	378	0,207	0,014	14,022
$\delta(\text{COC})$	396	0,368	0,021	15,930
	406	0,559	0,005	16,196
	421	0,029	0,004	6,345
	420	0,674	0,008	12,298
	434	0,350	0,004	11,505
	445	0,278	0,003	11,135
	459	0,177	0,010	15,574

	470	0,082	0,005	11,156
	475	0,114	0,007	12,027
	483	0,070	0,003	3,667
$\nu(\text{C}^-\text{C}^+\text{OO}^-)$	484	0,524	0,033	15,049
	727	0,246	0,008	26,712
$\nu(\text{C} - \text{C})$	734	0,165	0,009	7,449
	740	0,112	0,005	8,820
	756	0,041	0,005	7,797
	761	0,190	0,010	9,563
	770	0,186	0,013	9,646
	778	0,301	0,00715	6,845
	783	0,167	0,01632	9,051
	789	0,083	0,01275	6,074
	796	0,166	0,0201	7,757
	805	0,767	0,0668	8,854
$\nu_s(\text{C} - \text{O} - \text{C})$	812	2,921	0,37635	6,942
	822	0,213	0,02044	8,822
	841	0,167	0,00375	4,912
$r(\text{CH}_2)$	847	0,603	0,04309	11,993
	871	0,407	0,01548	24,666

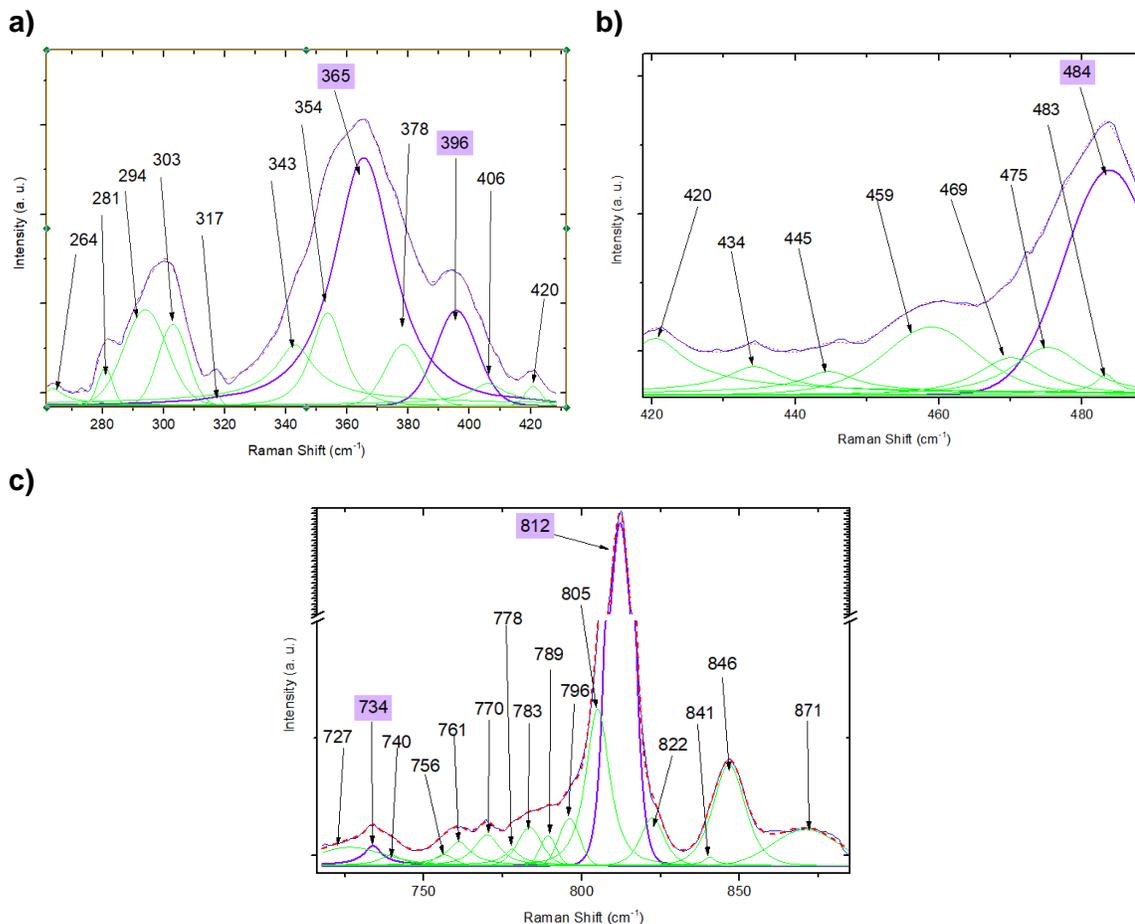


Figura S F. Deconvoluciones obtenidas en *Origin Pro-9* para el Polímero Método Person VII y una tolerancia de $1E-4$, Rangos a) $(250-430)cm^{-1}$, b) $(400-500) cm^{-1}$ y c) $(700-900) cm^{-1}$

Análogamente las Tabla S G y Tabla S H presentan los resultados de las deconvoluciones obtenidas para el polímero funcionalizado (sólido) y posterior a la plastificación (ionogel) en donde se identificaron las bandas asociadas a la matriz polimérica en relación con lo obtenido en el análisis del polímero comercial, del mismo modo la Figura S G y Figura S H presentan los resultados de los respectivos materiales, donde se resalta en color violeta los picos identificados en la literatura como procedentes de la matriz polimérica, en naranja los de la sal de aluminio, en magenta los del solvente y cian los asociados al catión orgánico del plastificante.

Tabla S G Información de las deconvoluciones obtenidas para el Polímero+sal de aluminio.

Grupo asociado	Center Max	Area Fit	Max Height	FWHM
	247	0,099	0,008	5,119
	260	0,246	0,015	13,852
$\delta(CCl_2)$	274	0,011	0,002	4,290
	280	0,122	0,008	12,147
$Al_2Cl_7^-$	287	0,012	0,003	3,362
	296	0,213	0,005	6,186
	304	0,340	0,014	11,004
	312	0,053	0,008	6,554
$\delta(AlO_2)$	319	0,383	0,007	12,379
$\nu(CCOO)$	332	0,392	0,020	12,218
$AlCl_4^-$	345	0,287	0,013	10,580
	364	0,878	0,018	22,827
$\delta(COC)$	375	0,045	0,001	3,794
	383	0,088	0,007	11,407
	401	0,282	0,014	10,129
	406	0,024	0,002	6,875
	408	0,005	0,001	3,558
	414	0,008	0,002	3,231
$Al_2Cl_7^-$	419	0,015	0,002	6,712
	422	0,059	0,005	5,675
	426	0,036	0,003	4,666
$\nu_s(Al - O)$	433	0,007	0,002	3,155
	436	0,078	0,009	6,220
$g(= C - Cl)$	440	0,115	0,004	6,446
	445	0,005	0,001	2,199
$\nu(C^- C^+ OO^-)$	450	0,071	0,006	10,393
	701	0,091	0,010	8,510
	710	0,047	0,005	8,334
$\nu(C - C)$	719	0,151	0,003	6,053
	726	0,031	0,005	5,950
	735	0,085	0,007	11,058
	747	0,013	0,003	4,592
	759	0,200	0,006	11,127
	767	0,030	0,002	7,608
	776	0,077	0,006	7,247
	791	0,027	0,004	6,011
	796	0,081	0,006	6,885
$\nu_s(C - O - C)$	805	0,137	0,008	12,713
	811	0,042	0,003	5,864

$\nu_a(Al - O)$	819	0,056	0,005	8,415
	827	0,015	0,003	4,395
$r(CH_2)$	838	0,082	0,008	9,026
$AlCl_2(G_2)_2^+$	855	0,131	0,009	13,589

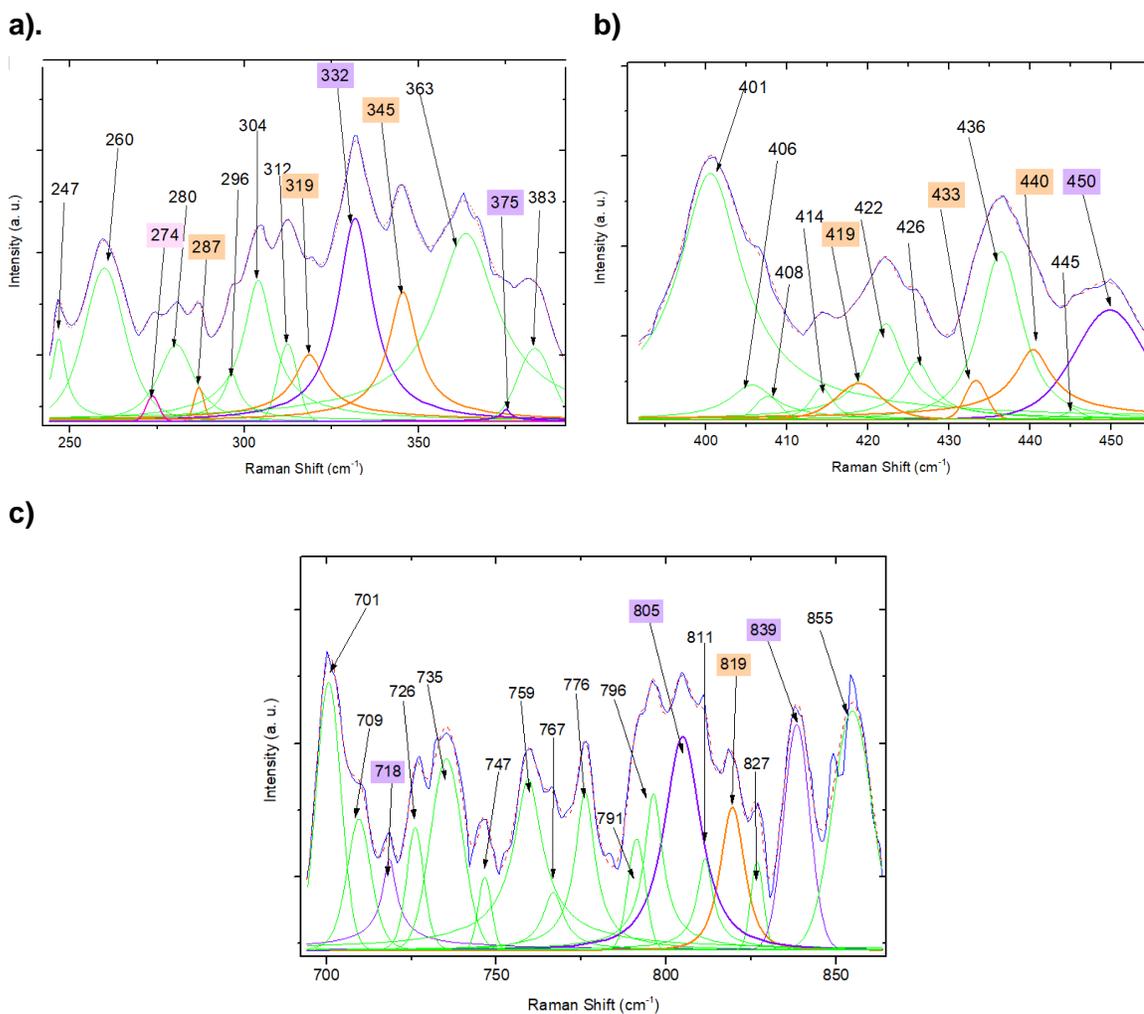
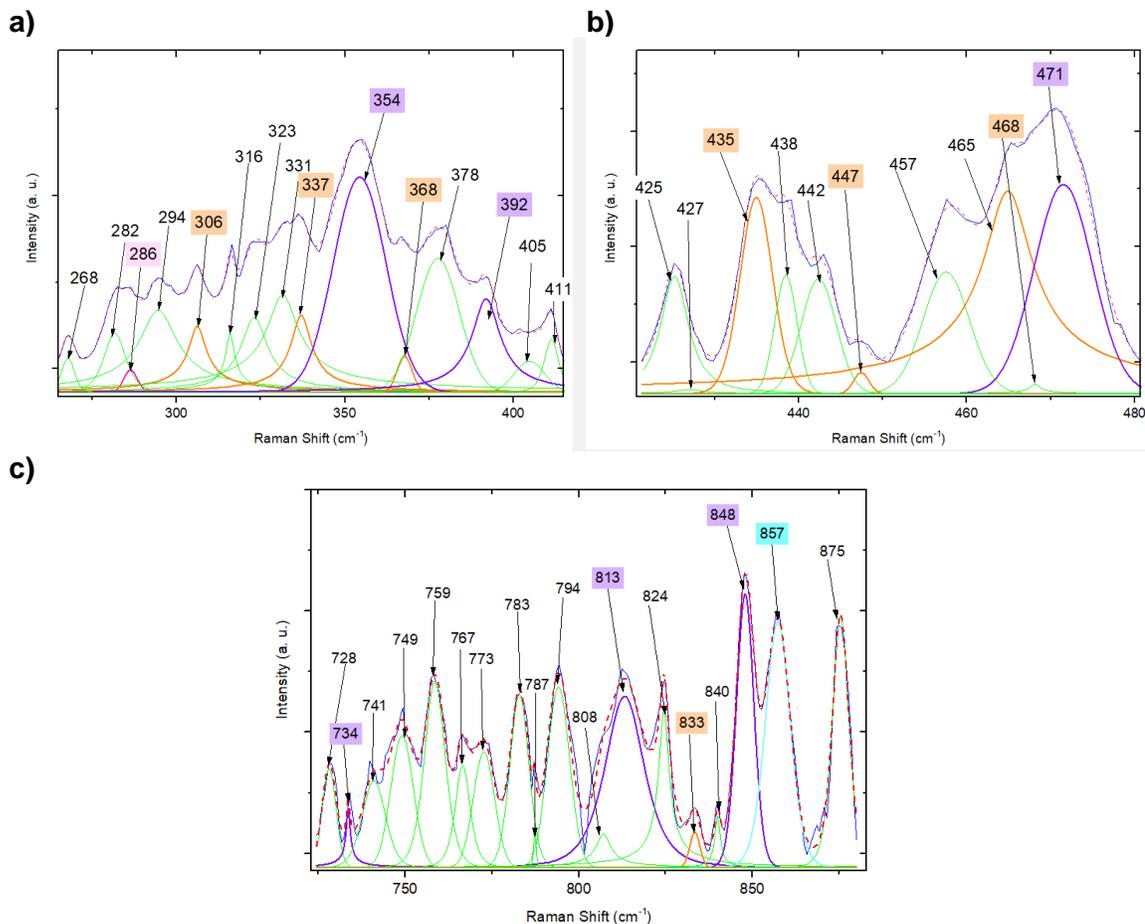


Figura S G. Deconvoluciones obtenidas en *Origin Pro-9* para el Polímero con la sal de aluminio(Complex)

Método Person VII y una tolerancia de $1E-4$, Rangos a) $(250-430)cm^{-1}$, b) $(400-500) cm^{-1}$ y c) $(700-900) cm^{-1}$

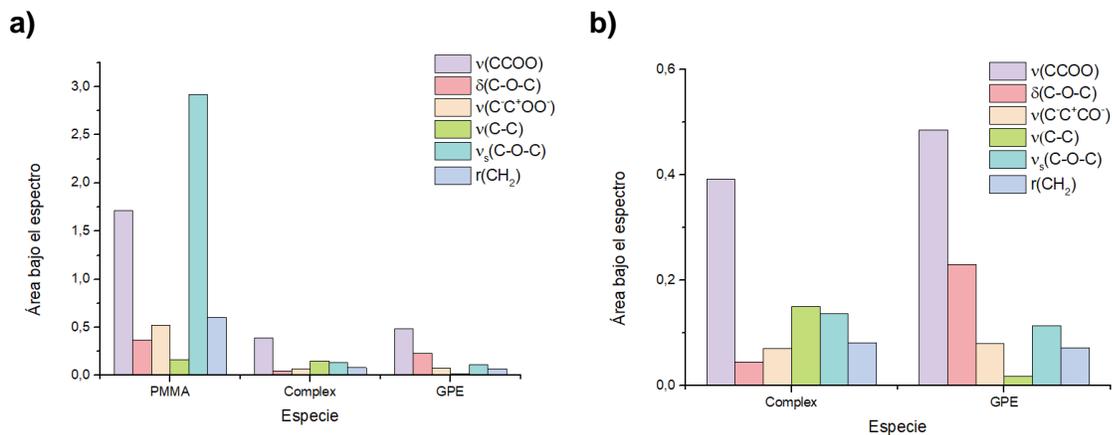
Tabla S H. Información de las deconvoluciones obtenidas para el Gel polimérico óptimo.

Grupo asociado	Center Max	Area Fit	Max Height	FWHM
	268	0,019	0,004	4,525
	282	0,063	0,007	7,580
$\delta(CCl_2)$	286	0,013	0,003	4,738
	295	0,367	0,009	15,164
$Al_2Cl_7^-$	306	0,260	0,008	7,788
	316	0,165	0,007	3,991
	323	0,195	0,009	10,398
	332	0,864	0,011	13,858
$\delta(AlO_2)$	337	0,193	0,009	8,282
$\nu(CCOO)$	354	0,485	0,025	18,288
$AlCl_4^-$	368	0,023	0,004	5,299
	378	0,246	0,015	14,955
$\delta(COC)$	392	0,230	0,011	10,748
	405	0,040	0,004	10,529
	411	0,038	0,006	5,058
	425	0,028	0,005	3,974
	427	0,003	0,000	4,600
$Al_2Cl_7^-$	435	0,042	0,009	4,542
	438	0,017	0,005	3,134
	442	0,026	0,005	4,922
$\nu_s(Al - O)$	447	0,002	0,001	2,170
	458	0,037	0,005	6,521
$g(= C - Cl)$	465	0,389	0,009	8,655
	468	0,005	0,000	1,886
$\nu(C^- C^+ OO^-)$	472	0,080	0,009	8,243
	728	0,020	0,004	4,683
$\nu(C - C)$	734	0,018	0,002	1,637
	741	0,031	0,004	7,852
	749	0,044	0,005	7,621
	759	0,062	0,008	7,078
	767	0,026	0,004	5,064
	773	0,037	0,005	7,193
	783	0,050	0,007	6,414
	787	0,001	0,001	1,000
	794	0,060	0,007	7,506
	807	0,023	0,001	5,696
$\nu_s(C - O - C)$	813	0,114	0,007	13,320
	825	0,070	0,006	4,047
$\nu_a(Al - O)$	833	0,005	0,001	3,458
	840	0,008	0,002	1,958
$r(CH_2)$	848	0,072	0,011	5,922
$EMIM^+$	857	0,094	0,010	8,389
$AlCl_2(G_2)_2^+$	875	0,066	0,010	5,532



FiguraS H. Deconvoluciones obtenidas en *Origin Pro-9* para el gel polimérico Método Person VII y una tolerancia de $1E-4$, Rangos a) $(250-430)cm^{-1}$, b) $(400-500) cm^{-1}$ y c) $(700-900) cm^{-1}$

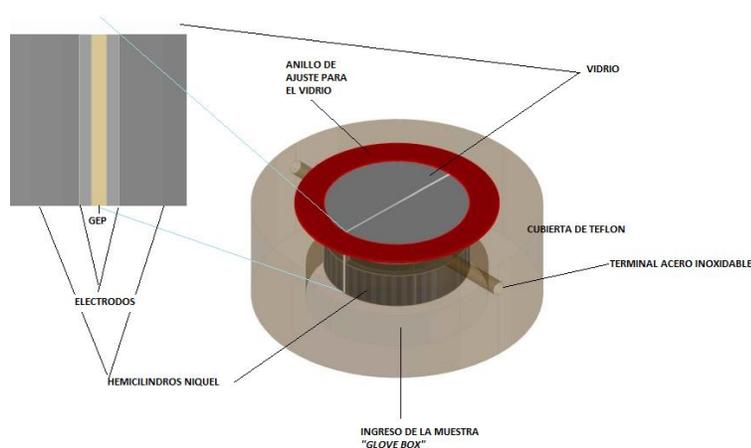
Finalmente, la FiguraS I presenta el análisis cuantitativo de los picos asociados a los grupos funcionales correspondientes a la matriz polimérica, identificados a partir de las deconvoluciones del electrolito previo y posterior a la plastificación, donde presta especial importancia la disminución de las vibraciones asociadas a los grupos funcionales oxigenados, especialmente los grupos éter, causado por la reticulación mediante cadenas poliméricas adyacentes durante la disolución del polímero en el diclorometano [77]. De igual manera se observó que posterior a la funcionalización dicho grupo funcional tomo importancia, dado que aumentó la presencia de vibraciones asociadas al grupo éster y al enlace C-C en el gel, lo cual se puede asociar a la descoordinación de iones cloroaluminato en la matriz polimérica por la presencia del catión orgánico y al rompimiento de los enlaces formados entre las cadenas adyacentes del polímero para lograr el movimiento segmentado del portador de carga [76].



FiguraS I. Análisis de grupos funcionales orgánicos.

a) Presentes en el polímero, previo y posterior a la plastificación, b) Presentes en electrolito previo y posterior a la plastificación. Elaborado con la información suministrada por la deconvolución realizada en *Origin Pro-9*

La FiguraS J presenta el montaje propuesto para evaluar el mecanismo de reacción anódico y catódico en el cual se emplea un montaje hermético que se debe ensamblar en el interior de una *Glove Box* y consiste de dos electrodos de del mismo material que emparedan el electrolito semisólido, el cual es impactado por el láser del espectrómetro Raman a través de un vidrio, mientras la conexión eléctrica se logra mediante un el contacto con dos semicilindros de níquel que funcionan como colectores de carga, de manera que a determinados potenciales se obtiene un espectro que refleja las especies producidas y empleadas en dicho valor.



FiguraS J. Propuesta de celda para análisis espectro-electroquímico Raman del polímero con análisis independiente de ánodo y cátodo.

Adaptado de [124]

6. Bibliografía

- [1] R. Zhang and R. Montazami, “Advanced Gel Polymer Electrolyte for Lithium- ion Polymer Bateries,” Iowa State University, 2013.
- [2] Open Energy Information, “Generation: Capacity Factor,” 2017. [Online]. Available: <https://openei.org/apps/TCDB/#blank>. [Accessed: 29-Aug-2018].
- [3] U.S. Energy Information Administration, “EIA - Electricity Data,” *Electric Power Monthly Data for December 2019*, 2020. [Online]. Available: https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm_table_grapher.php?t=epmt_6_07_b. [Accessed: 23-Mar-2020].
- [4] X. Zhang, J. Xie, R. Rao, and Y. Liang, “Policy incentives for the adoption of electric vehicles across countries,” *Sustain.*, vol. 6, no. 11, pp. 8056–8078, 2014.
- [5] International Energy Agency, “CO2 Emissions from Fuel Combustion,” París, 2019.
- [6] CIEA, Contraloría General de Medellín, and Universidad Nacional de Colombia- sede Medellín, *Cuantificación física y económica del impacto de la contaminación atmosférica en la salud de la población de la ciudad de Medellín*, no. 01. Medellín, 2019.
- [7] H. Moreno Correa, “Muertes por contaminación del aire le costaron a Medellín 5 billones de pesos en solo un año,” *Semana Sostenible*, Medellín, 2019.
- [8] L. F. Rodriguez Jaramillo, “Más de 4 mil personas mueren al año en Medellín por enfermedades respiratorias,” *Opinión&Salud.com Revista Digital*, Medellín, 2019.
- [9] A. Y. Saber and G. K. Venayagamoorthy, “Plug-in vehicles and renewable energy sources for cost and emission reductions,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 58, no. 4, pp. 1229–1238, 2011.
- [10] International Energy Agency, *Global EV Outlook 2018*. IEA Publications, 2018.
- [11] B. M. Adams and J. D. Jaramillo, “A two-dimensional study on the weak-motion seismic response of the Aburra Valley, Medellín, Colombia,” *Bulletin of the New Zealand Society for Earthquake Engineering*, vol. 35, no. 1. pp. 17–41, 2002.

-
- [12] L. E. Munoz, J. C. Blanco, J. P. Barreto, N. A. Rincon, and S. D. Roa, "Conceptual design of a hybrid electric off-road vehicle," in *2012 IEEE International Electric Vehicle Conference*, 2012, pp. 1–8.
- [13] Q. Cheng, "Porous Graphene Sponge Additives for Lithium Ion Batteries with Excellent Rate Capability," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 925, 2017.
- [14] R. Kochhan, S. Fuchs, B. Reuter, P. Burda, S. Matz, and M. Lienkamp, "An Overview of Costs for Vehicle Components, Fuels and Greenhouse Gas Emissions," *researchgate*, p. February, 2014.
- [15] P. Z. Lévy, Y. Drossinos, and C. Thiel, "The effect of fiscal incentives on market penetration of electric vehicles: A pairwise comparison of total cost of ownership," *Energy Policy*, vol. 105, no. March, pp. 524–533, 2017.
- [16] L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, "Polymer electrolytes for lithium polymer batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 26, pp. 10038–10039, 2016.
- [17] Y. Kitazawa *et al.*, "Polymer Electrolytes Containing Solvate Ionic Liquids: A New Approach to Achieve High Ionic Conductivity, Thermal Stability, and a Wide Potential Window," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 252–261, 2018.
- [18] T. Leisegang *et al.*, "The Aluminum-Ion Battery: A Sustainable and Seminal Concept?," *Front. Chem.*, vol. 7, no. May, pp. 1–21, 2019.
- [19] M.-C. Lin *et al.*, "An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery," *Nature*, vol. 520, no. 7547, pp. 324–328, 2015.
- [20] A. Eftekhari *et al.*, "Electrochemical energy storage by aluminum as a lightweight and cheap anode/charge carrier," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 6, pp. 1246–1264, 2017.
- [21] Y. Li, J. Yang, and J. Song, "Design principles and energy system scale analysis technologies of new lithium-ion and aluminum-ion batteries for sustainable energy electric vehicles," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. December 2016, pp. 645–651, 2017.
- [22] H. Chen *et al.*, "Ultrafast all-weather aluminum-graphene battery with quarter-million cycle life," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 12, 2017.
- [23] H. Chen, C. Chen, Y. Liu, X. Zhao, N. Ananth, and B. Zheng, "High-Quality Graphene Microflower Design for High-Performance Li – S and Al-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 17, pp. 1–9, 2017.
- [24] G. A. Elia *et al.*, "An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries,"

- Adv. Mater.*, vol. 28, no. 35, pp. 7564–7579, 2016.
- [25] S. K. Das, S. Mahapatra, and H. Lahan, “Aluminium-ion batteries: developments and challenges,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 14, pp. 6347–6367, 2017.
- [26] L. Peng, Y. Zhu, H. Li, and G. Yu, “Chemically Integrated Inorganic-Graphene Two-Dimensional Hybrid Materials for Flexible Energy Storage Devices,” *Small*, vol. 12, no. 45, pp. 6183–6199, 2016.
- [27] F. Feng, S. Zhao, R. Liu, Z. Yang, and Q. Shen, “NiO Flowerlike porous hollow nanostructures with an enhanced interfacial storage capability for battery-to-pseudocapacitor transition,” *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 1160–1168, 2016.
- [28] M. F. El-Kady, Y. Shao, and R. B. Kaner, “Graphene for batteries, supercapacitors and beyond,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 7, p. 16033, 2016.
- [29] H. Zhang, X. Yu, and P. V Braun, “Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 277–281, 2011.
- [30] H. J. Yen *et al.*, “Structurally Defined 3D Nanographene Assemblies via Bottom-Up Chemical Synthesis for Highly Efficient Lithium Storage,” *Adv. Mater.*, 2016.
- [31] S. C. Jung, Y. J. Kang, D. J. Yoo, J. W. Choi, and Y. K. Han, “Flexible Few-Layered Graphene for the Ultrafast Rechargeable Aluminum-Ion Battery,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 25, pp. 13384–13389, 2016.
- [32] S. Wang *et al.*, “A Novel Ultrafast Rechargeable Multi-Ions Battery,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 16, 2017.
- [33] X.-G. Sun, Y. Fang, X. Jiang, K. Yoshii, T. Tsuda, and S. Dai, “Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 2, pp. 292–295, 2016.
- [34] R. Mori, “A new structured aluminium–air secondary battery with a ceramic aluminium ion conductor,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 29, p. 11547, 2013.
- [35] R. Mori, “A novel aluminium-Air rechargeable battery with Al₂O₃ as the buffer to suppress byproduct accumulation directly onto an aluminium anode and air cathode,” *Rsc Adv.*, vol. 4, no. 57, pp. 30346–30351, 2014.
- [36] J. Qiu *et al.*, “Aluminum-based materials for advanced battery systems,” *Sci. China Mater.*, vol. 60, no. 7, pp. 577–607, 2017.
- [37] H. Lahan and S. K. Das, “Graphene and diglyme assisted improved Al³⁺ ion storage in MoO₃ nanorod: steps for high-performance aqueous aluminum-ion battery,” *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 7, pp. 3493–3498, 2019.

-
- [38] S. Nandi and S. K. Das, "An electrochemical study on bismuth oxide (Bi_2O_3) as an electrode material for rechargeable aqueous aluminum-ion battery," *Solid State Ionics*, vol. 347, no. September 2019, p. 115228, 2020.
- [39] H. Lahan and S. K. Das, "An approach to improve the Al^{3+} ion intercalation in anatase TiO_2 nanoparticle for aqueous aluminum-ion battery," *Ionics (Kiel)*, pp. 1–6, 2018.
- [40] T. Schoetz, M. Ueda, A. Bund, and C. Ponce de Leon, "Preparation and characterization of a rechargeable battery based on poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) and aluminum in ionic liquids," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 11, pp. 3237–3246, 2017.
- [41] S. Wang, K. V. Kravchyk, F. Krumeich, and M. V. Kovalenko, "Kish Graphite Flakes as a Cathode Material for an Aluminum Chloride-Graphite Battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 34, pp. 28478–28485, 2017.
- [42] Y. Hu *et al.*, "A Binder-Free and Free-Standing Cobalt Sulfide@Carbon Nanotube Cathode Material for Aluminum-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 2, pp. 1–6, 2018.
- [43] Z. Li, B. Niu, J. Liu, J. Li, and F. Kang, "Rechargeable Aluminum-Ion Battery Based on MoS_2 Microsphere Cathode," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 11, pp. 9451–9459, 2018.
- [44] X. Yu, B. Wang, D. Gong, Z. Xu, and B. Lu, "Graphene Nanoribbons on Highly Porous 3D Graphene for High-Capacity and Ultrastable Al-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 1–8, 2017.
- [45] H. Chen *et al.*, "A Defect-Free Principle for Advanced Graphene Cathode of Aluminum-Ion Battery," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 12, 2017.
- [46] H. Yznaga, M. Téllez a, R. Aguirre Flores, J. Ortiz, F. Avalos, and M. Tellez, *Modelos para la simulación computacional del moldeo por inyección*. 2015.
- [47] F. Wang *et al.*, "Aqueous Rechargeable Zinc/Aluminum Ion Battery with Good Cycling Performance," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 14, pp. 9022–9029, 2016.
- [48] T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, "Review—Electrochemical Surface Finishing and Energy Storage Technology with Room-Temperature Haloaluminate Ionic Liquids and Mixtures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 8, pp. H5007–H5017, 2017.

- [49] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Second. Tokyo: Wiley-VC Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [50] T. Tsuda *et al.*, "Electrochemical Energy Storage Device with a Lewis Acidic AlBr₃-1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide Room-Temperature Ionic Liquid," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 6, pp. A908–A914, 2014.
- [51] G. A. Elia *et al.*, "Polyacrylonitrile Separator for High-Performance Aluminum Batteries with Improved Interface Stability," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 38381–38389, 2017.
- [52] S. Xia, X.-M. Zhang, K. Huang, Y.-L. Chen, and Y.-T. Wu, "Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: Influence of organic solvents," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 757, pp. 167–175, 2015.
- [53] J. Li, J. Tu, H. Jiao, C. Wang, and S. Jiao, "Ternary AlCl₃-Urea-[EMIm]Cl Ionic Liquid Electrolyte for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 13, pp. A3093–A3100, 2017.
- [54] H. Wang, S. Gu, Y. Bai, S. Chen, F. Wu, and C. Wu, "High-Voltage and Noncorrosive Ionic Liquid Electrolyte Used in Rechargeable Aluminum Battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 41, pp. 27444–27448, 2016.
- [55] Y. Yamada, "Developing New Functionalities of Superconcentrated Electrolytes for Lithium-ion Batteries," *Compr. Pap. (Invited Pap. Electrochem.)*, vol. 85, no. 9, pp. 559–565, 2017.
- [56] Y. Song *et al.*, "A long-life rechargeable Al ion battery based on molten salts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 3, pp. 1282–1291, 2017.
- [57] M. Kotobuki, L. Lu, S. V. Savilov, and S. M. Aldoshin, "Poly(vinylidene fluoride)-Based Al Ion Conductive Solid Polymer Electrolyte for Al Battery," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. A3868–A3875, 2017.
- [58] H. Peng, X. Cheng, J. Pan, Y. Zhao, and M. Liao, "Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1702184, pp. 1–16, 2017.
- [59] S. Song *et al.*, "Al conductive hybrid solid polymer electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 300, pp. 165–168, 2017.
- [60] Z. Yu *et al.*, "Flexible Stable Solid-State Al-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [61] L. Balo, Shalu, H. Gupta, V. Kumar Singh, and R. Kumar Singh, "Flexible gel polymer electrolyte based on ionic liquid EMIMTFSI for rechargeable battery

- application,” *Electrochim. Acta*, vol. 230, pp. 123–131, 2017.
- [62] C. Sequeira and D. Santos, *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications*. Woodhead Publishing, 2010.
- [63] Y. Xu, Y. Zhao, J. Ren, Y. Zhang, and H. Peng, “An All-Solid-State Fiber-Shaped Aluminum-Air Battery with Flexibility, Stretchability, and High Electrochemical Performance,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 28, pp. 7979–7982, 2016.
- [64] M. Chakir, D. Sotta, and J. Breger, “European Li-Ion Battery Advanced Manufacturing for Electric Vehicles,” 2014.
- [65] S. Thomas, G. Zaikov, and S. Valsaraj, *Recent Advances in Polymer Nanocomposites*. Boston: CRS Press, 2009.
- [66] J. J. Xu and H. Ye, “Polymer gel electrolytes based on oligomeric polyether/cross-linked PMMA blends prepared via in situ polymerization,” *Electrochem. commun.*, vol. 7, no. 8, pp. 829–835, 2005.
- [67] C. Liao, X.-G. Sun, and S. Dai, “Crosslinked gel polymer electrolytes based on polyethylene glycol methacrylate and ionic liquid for lithium ion battery applications,” *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 889–894, 2013.
- [68] H. F. Restrepo Builes and J. G. Cervera García, “Análisis de un Método para obtener un polímero con características de electrodo a partir de anilina,” Universidad Nacional de Colombia, 2004.
- [69] G. Garcia, W. Schuhmann, and E. Ventosa, “A Three-Electrode, Battery-Type Swagelok Cell for the Evaluation of Secondary Alkaline Batteries: The Case of the Ni-Zn Battery,” *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 4, pp. 592–597, 2016.
- [70] L. Nichols, *Organic Chemistry Lab Techniques*, 08/24/2020. California: Open Education Resource (OER) and LibreTexts Project, 2020.
- [71] Y. Wu *et al.*, “3D Graphitic Foams Derived from Chloroaluminate Anion Intercalation for Ultrafast Aluminum-Ion Battery,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 41, pp. 9218–9222, 2016.
- [72] X.-G. Sun, Y. Fang, X. Jiang, K. Yoshii, T. Tsuda, and S. Dai, “Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries,” *RSC ChemComm*, vol. 52, no. 2, pp. 292–295, 2015.
- [73] S. Hussan KP and M. Shahin Thayyil, *Theoretical and Spectroscopic Investigations on Ionogels*, 1st ed. Newcastle, UK: Cambridge Scholars Publishing, 2019.
- [74] W. Li, Y. Pang, J. Liu, G. Liu, Y. Wang, and Y. Xia, “A PEO-based gel polymer

- electrolyte for lithium ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 38, pp. 23494–23501, 2017.
- [75] M.-K. Song, Y.-T. Kim, Y. T. Kim, B. W. Cho, B. N. Popov, and H.-W. Rhee, “Thermally Stable Gel Polymer Electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 4, p. A439, 2003.
- [76] A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, and K. Murase, “AlCl₃-dissolved diglyme as electrolyte for room-temperature aluminum electrodeposition,” *Electrochemistry*, vol. 82, no. 11, pp. 946–948, 2014.
- [77] A. Hosseinioun, P. Nürnberg, M. Schönhoff, D. Diddens, and E. Paillard, “Improved lithium ion dynamics in crosslinked PMMA gel polymer electrolyte,” *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 9, no. 47, pp. 27574–27582, 2019.
- [78] D. Tuschel, “Selecting an excitation wavelength for raman spectroscopy,” *Spectrosc. (Santa Monica)*, vol. 31, no. 3, 2016.
- [79] L. A. Escudero Ballesteros, “Principios de fluorescencia,” Universidad Complutense, 2018.
- [80] H. A. Willis, V. J. I. Zichy, and P. J. Hendra, “The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 10, no. C, pp. 737–746, 1969.
- [81] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, and A. F. Johnson, “FT-Raman spectroscopic study of aluminium(III) chloride in acetonitrile and dichloromethane solutions containing water,” *J. Mol. Struct.*, vol. 344, no. 1–2, pp. 37–44, 1995.
- [82] A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, and K. Murase, “Electrochemically active species in aluminum electrodeposition baths of AlCl₃/glyme solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 211, pp. 561–567, Sep. 2016.
- [83] Y. Kato, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, “Effect of Supporting Electrolytes on AlCl₃/Diglyme Aluminum Electrodeposition Bath,” in *ECS Meeting Abstracts*, 2016, p. 1644.
- [84] A. Kitada, Y. Kang, K. Matsumoto, K. Fukami, R. Hagiwara, and K. Murase, “Room temperature magnesium electrodeposition from glyme-coordinated ammonium amide electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 8, pp. D389–D396, 2015.
- [85] C. Xu *et al.*, “A High Capacity Aluminum-Ion Battery Based on Imidazole Hydrochloride Electrolyte,” *ChemElectroChem*, vol. 6, no. 13, pp. 3350–3354, 2019.
- [86] D. J. Yoo, J. S. Kim, J. Shin, K. J. Kim, and J. W. Choi, “Stable Performance of

- Aluminum-Metal Battery by Incorporating Lithium-Ion Chemistry,” *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 9, pp. 2345–2351, 2017.
- [87] M. Angell *et al.*, “High Coulombic efficiency aluminum-ion battery using an AlCl_3 -urea ionic liquid analog electrolyte.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 114, no. 5, pp. 834–839, 2017.
- [88] K. Kisu, E. Iwama, W. Naoi, P. Simon, and K. Naoi, “Electrochemical kinetics of nanostructure LiFePO_4 /graphitic carbon electrodes,” *Electrochem. commun.*, vol. 72, pp. 10–14, 2016.
- [89] W. Zhang *et al.*, “Mesoporous $\text{TiO}_2/\text{TiC}@C$ Composite Membranes with Stable TiO_2 -C Interface for Robust Lithium Storage,” *iScience*, vol. 3, no. April, pp. 149–160, 2018.
- [90] M. Liu, Y. Ren, D. Zhou, H. Jiang, F. Kang, and T. Zhao, “A lithium/polysulfide battery with dual-working mode enabled by liquid fuel and acrylate-based gel polymer electrolyte,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 3, pp. 2526–2534, 2017.
- [91] U. Westerhoff, K. Kurbach, F. Lienesch, and M. Kurrat, “Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Energy Technol.*, vol. 4, no. 12, pp. 1620–1630, 2016.
- [92] D. E. L. Acide, I. Gimenez, and S. Maximovitch, “De Reduction Par Mesures D’ Impedance.”
- [93] T. Q. Nguyen and C. Breitkopf, “Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 14, pp. E826–E831, 2018.
- [94] L. Garita Arce, L. Rivolta Carvallo, and M. Vega León, “Evaluación de la corrosión por picadura en aleaciones de aluminio,” *Rev. la Univ. Costa Rica*, vol. 23, no. 1, pp. 13–25, 2013.
- [95] F. Cuesta, “Análisis Del Fenomeno De La Corrosion En Materiales De Uso Tecnico: Metales.,” 2009.
- [96] M. S. Wu, B. Xu, and C. Y. Ouyang, “Further discussions on the geometry and fast diffusion of AlCl_4 cluster intercalated in graphite,” *Electrochim. Acta*, vol. 223, pp. 137–139, 2017.
- [97] M. Chiku, H. Takeda, S. Matsumura, E. Higuchi, and H. Inoue, “Amorphous Vanadium Oxide/Carbon Composite Positive Electrode for Rechargeable

- Aluminum Battery,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 44, pp. 24385–24389, 2015.
- [98] J. Tu, H. Lei, Z. Yu, and S. Jiao, “Ordered WO_{3-x} nanorods: facile synthesis and their electrochemical properties for aluminum-ion batteries,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 11, pp. 1343–1346, 2018.
- [99] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, and H.-M. Cheng, “Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 424–428, 2011.
- [100] S. Wang *et al.*, “A Novel Aluminum-Ion Battery: Al/AlCl₃-[EMIm]Cl/Ni₃S₂@Graphene,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 13, 2016.
- [101] T. Mori *et al.*, “Discharge/charge reaction mechanisms of FeS₂ cathode material for aluminum rechargeable batteries at 55°C,” *J. Power Sources*, vol. 313, pp. 9–14, 2016.
- [102] Z. Zhao *et al.*, “Tailoring multi-layer architected FeS₂@C hybrids for superior sodium-, potassium- and aluminum-ion storage,” *Energy Storage Mater.*, vol. 22, pp. 228–234, 2019.
- [103] Z. Hu *et al.*, “Two-dimensionally porous cobalt sulfide nanosheets as a high-performance cathode for aluminum-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 440, no. September, p. 227147, 2019.
- [104] X. Zhang *et al.*, “Flower-like Vanadium Sulfide/Reduced Graphene Oxide Composite: An Energy Storage Material for Aluminum-Ion Batteries,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 4, pp. 709–715, 2018.
- [105] H. Sun, W. Wang, Z. Yu, Y. Yuan, S. Wang, and S. Jiao, “A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 59, pp. 11892–5, 2015.
- [106] Y. Wu *et al.*, “3D Graphitic Foams Derived from Chloroaluminate Anion Intercalation for Ultrafast Aluminum-Ion Battery,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 41, pp. 9218–9222, 2016.
- [107] G. Y. Yang, L. Chen, P. Jiang, Z. Y. Guo, W. Wang, and Z. P. Liu, “Fabrication of tunable 3D graphene mesh network with enhanced electrical and thermal properties for high-rate aluminum-ion battery application,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 53, pp. 47655–47660, 2016.
- [108] D.-Y. Wang *et al.*, “Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode,” *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 14283, 2017.

- [109] X.-G. Sun *et al.*, "A sodium–aluminum hybrid battery," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 14, pp. 6589–6596, 2017.
- [110] Z. A. Zafar *et al.*, "A super-long life rechargeable aluminum battery," *Solid State Ionics*, vol. 320, pp. 70–75, 2018.
- [111] G. A. Elia, N. A. Kyeremateng, K. Marquardt, and R. Hahn, "An aluminum/graphite battery with ultra-high rate capability," *Batter. Supercaps*, vol. 2, pp. 83–90, 2019.
- [112] H. M. A. Abood, A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, and K. S. Ryder, "Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[AlCl_2 \cdot nAmide]^+ AlCl_4^-$ and comparison with imidazolium based systems," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 12, pp. 3523–3525, 2011.
- [113] P. Wang *et al.*, "A flexible aqueous Al ion rechargeable full battery," *Chem. Eng. J.*, vol. 373, no. May, pp. 580–586, 2019.
- [114] T. Mandai and P. Johansson, "Haloaluminate-Free Cationic Aluminum Complexes: Structural Characterization and Physicochemical Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 38, pp. 21285–21292, 2016.
- [115] F. Gan, K. Chen, N. Li, Y. Wang, Y. Shuai, and X. He, "Low cost ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum/graphite batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 9, pp. 4243–4249, 2019.
- [116] T. Schoetz, C. P. de Leon, M. Ueda, and A. Bund, "Perspective—State of the Art of Rechargeable Aluminum Batteries in Non-Aqueous Systems," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. A3499–A3502, 2017.
- [117] Y. Saito, M. Okano, T. Sakai, and T. Kamada, "Lithium polymer gel electrolytes designed to control ionic mobility," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 12, pp. 6064–6068, 2014.
- [118] J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P. C. Warren, "Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, no. PART 1, pp. 49–54, 1996.
- [119] R. Leones, R. C. Sabadini, F. C. Sentanin, J. M. S. S. Esperança, A. Pawlicka, and M. M. Silva, "Polymer electrolytes for electrochromic devices through solvent casting and sol-gel routes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 169, no. April, pp. 98–106, 2017.
- [120] R. Dorey, "Routes to thick films," in *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, Elsevier, 2012, pp. 35–61.

-
- [121] M. A. Hernández Ramón, *Microfiltración, ultrafiltración y osmosis inversa*. Madrid: Universidad de Murcia, 1990.
- [122] A. K. Hołda and I. F. J. Vankelecom, "Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 27, pp. 1–17, 2015.
- [123] M. Watanabe, S. ichiro Yamada, and N. Ogata, "Ionic conductivity of polymer electrolytes containing room temperature molten salts based on pyridinium halide and aluminium chloride," *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 13–14, pp. 2285–2288, 1995.
- [124] I. Rey, "Raman Spectroelectrochemistry of a Lithium/Polymer Electrolyte Symmetric Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 9, p. 3034, 1998.