

## DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS PARA SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES

*A. del Bosque, B. K. Muñoz, M. Sánchez, A. Ureña*

Área de Ciencia e Ingeniería de los materiales, Universidad Rey Juan Carlos, ESCET, C/Tulipán s/n. Móstoles, Madrid, 28933, España. [a.delbosque@alumnos.urjc.es](mailto:a.delbosque@alumnos.urjc.es)

**Resumen:** El desarrollo de dispositivos eléctricos de almacenamiento de energía es una alternativa más eficiente para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en la movilidad urbana. Así, se propone el empleo de supercondensadores multifuncionales basados en materiales compuestos que cumplirían las funciones estructurales (mecánicas y de reducción de peso) y de almacenamiento de energía. El desafío más complejo de estos dispositivos y objeto de la presente investigación es diseñar electrolitos sólidos poliméricos (SPE) que permitan altas propiedades mecánicas, temperatura de transición vítrea y conductividad iónica. En este trabajo se desarrollan SPE a base de resinas epoxi y sus endurecedores, líquido iónico y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los SPE optimizados muestran una multifuncionalidad superior a las indicadas en el estado del arte, donde uno de ellos muestra propiedades prometedoras ( $E'$  a  $30^\circ\text{C} > 1,2\text{ GPa}$ ,  $T_g > 80^\circ\text{C}$  y  $\sigma = 7 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ ).

**Palabras clave:** electrolito sólido polimérico, supercondensador, material compuesto multifuncional.

### 1.- INTRODUCCIÓN

El transporte urbano es el principal responsable de la emisión de gases de efecto invernadero en las ciudades y, por ello, las administraciones públicas apuestan por el concepto de *smart mobility*, que es una forma revolucionaria de transporte más limpia, segura y eficiente. Concretamente, la Organización de las Naciones Unidas aprobó la Agenda 2030 sobre el desarrollo sostenible, donde 3 de los 17 objetivos que conforman dicha agenda, tratan de temas relacionados con la reducción de emisiones y el transporte sostenible, que son el objetivo 7 “Energía asequible y no contaminante”, el 11 “Ciudades y comunidades sostenibles” y el 13 “Acción por el clima”.

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

En este escenario, se propone el empleo de supercondensadores multifuncionales basados en materiales compuestos que cumplirían las funciones estructurales y de almacenamiento de energía. Los laminados de materiales compuestos estructurales tienen una arquitectura similar a los supercondensadores eléctricos de doble capa, por ello, se puede construir un laminado formado por dos láminas externas de fibra de carbono activadas que actúan como electrodos, una lámina de fibra de vidrio intercalada en las láminas de fibra de carbono que cumple la función de separador y

una matriz sólida conductora iónica que embebe al refuerzo actuando como electrolito.

El empleo de estos supercondensadores multifuncionales en los vehículos que integran la *smart mobility* pueden reemplazar las partes de la carrocería o estructura de los vehículos de acero o aluminio, lo que permitiría aumentar la autonomía del vehículo por la reducción del peso.

El desafío más complejo de estos dispositivos y objeto de la presente investigación es diseñar electrolitos sólidos poliméricos (SPE, de inglés *Solid Polymer Electrolyte*) que permitan altas propiedades mecánicas, temperatura de transición vítrea y conductividad iónica.

### 2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los SPE se desarrollan a partir de las resinas epoxi base *Araldite® LY 556/XB 3473* -en proporción 100:23 en peso- (L) y poli(etilenglicol) diglicidil éter con el endurecedor 4,4'-diamino-difenilsulfona -en proporción 100:35- (P), el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida (ILE, del inglés *Ionic Liquid EMITSFI*) y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Ti) con tamaño menor a 25 nm o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al) con tamaño menor a 13 nm.

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

### 2.1. Fabricación de los SPE

Se prepara un total de 30 g para la fabricación de cada SPE, que es la cantidad suficiente para que ocupe el molde y no sobre en exceso. En primer lugar, se introducen las resinas base (L y P) y el ILE en un tarro de cristal, donde la mezcla se desgasifica y se homogeneiza durante 30 min a una temperatura de 80 °C mediante el uso de una bomba de vacío, una base calefactable y un agitador magnético. De este modo, al aumentar la temperatura se favorece la disminución de la viscosidad, y con ello, la liberación de los gases ocluidos.

A continuación, se añaden las nanopartículas y se dispersan con el sonicador *Hielscher Ultrasonic Processor UP400St* durante 45 minutos, en condiciones de 0,5 ciclos y 50 % de amplitud. Además, se utiliza agua para refrigerar el sistema debido a la alta temperatura producida por la acción de los ultrasonidos. En este punto, es destacable que la elevada energía de los pulsos ultrasónicos que se producen es la razón por la que este método resulta tan efectivo a la hora de romper los aglomerados. Si no se añaden nanopartículas, este paso no se realiza. Debido a la naturaleza del proceso de sonicación se introducen gases a la mezcla y, por tanto, es necesario realizar una segunda desgasificación durante 10 min.

Finalmente, se añaden los entrecruzantes, la mezcla se agita durante unos segundos, se vierte en el molde y se realiza su curado a 140 °C durante 8 horas. Se han utilizado dos tipos de moldeo, dependiendo de si el SPE contiene nanopartículas o no: molde convencional en el caso de no contener nanopartículas y molde rotatorio si el SPE las tuviera.

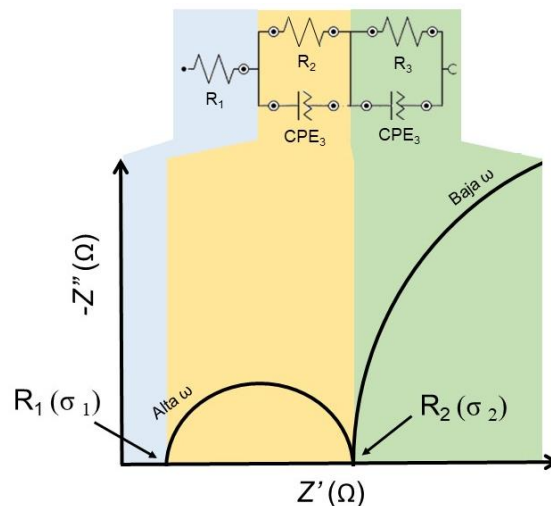
### 2.2. Análisis térmico dinámico (DMTA)

Los ensayos de DMTA se han realizado bajo la norma ASTM D5418 “*Standard test method for plastics: Dynamic mechanical properties: In flexure*”. Se han realizado 3 ensayos por SPE desde temperatura ambiente o desde -50 °C hasta 180 °C, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de carga de 1 Hz. Para ello, se ha utilizado el equipo *DMA Q800 (TA)* con la mordaza de voladizo sencillo que permite que el movimiento sinusoidal se aplique en uno de los extremos de la probeta, estando el otro extremo fijo. Así, se ha obtenido el módulo elástico ( $E'$ ) a 30 °C y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) con el valor máximo de la curva de la tangente del desfase ( $\tan \delta$ ).

### 2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los espectros de impedancia se han registrado desde 1 MHz (alta frecuencia) a 0,1 Hz (baja frecuencia), con una amplitud de corriente alterna sinusoidal de 30 mV y con 10 valores de frecuencia por década. La celda electroquímica se configura en forma de sándwich: electrodo/material/electrodo. Los electrodos que se utilizan son de acero inoxidable y tienen las mismas dimensiones de la probeta a ensayar (29 mm x 19 mm).

En la Figura 1 se muestra la forma de las gráficas de Nyquist de las probetas susceptibles de poseer conductividad iónica y, también, se indica el circuito equivalente que se ajusta a los valores experimentales de EIS ( $R_1$  ( $CPE_2$   $R_2$ ) ( $CPE_3$   $R_3$ )), donde cada parte del circuito simula determinadas zonas del diagrama de Nyquist, señalado en la figura con distintos colores.



**Figura 1:** Diagrama de Nyquist característico de un electrolito sólido y su circuito equivalente.

La conductividad iónica ( $\sigma$ ) de un electrolito polimérico se calcula utilizando la ecuación 1:

$$\sigma = \frac{t}{R \cdot A} \quad (1)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad iónica (S/cm),  $R$  es la resistencia óhmica ( $\Omega$ ) tomada en la intersección de la curva con el eje real (parte real de la impedancia),  $t$  es el espesor de la probeta (cm) y  $A$  es la sección transversal de la probeta (cm<sup>2</sup>).

### 2.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)

El equipo utilizado para analizar las criofracturas de los SPE es el *Nova NanoSEM 230* y se ha trabajado a un potencial de 5 kV y a una distancia de trabajo de 5 mm.

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

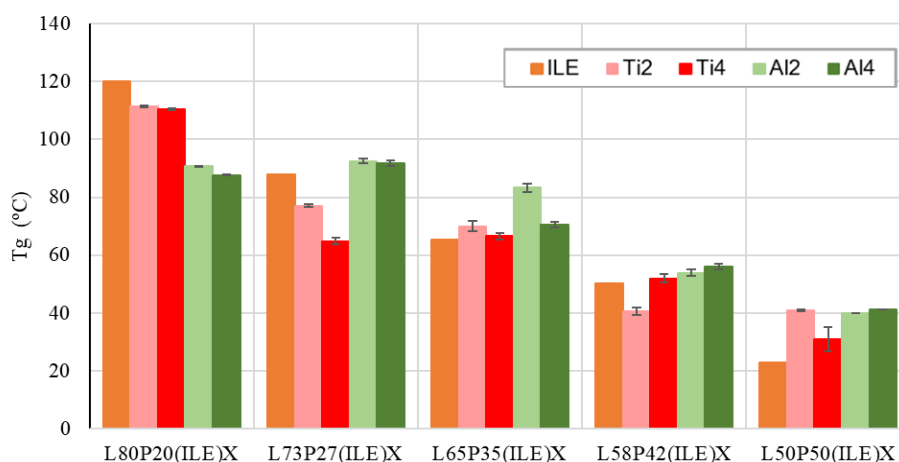
### 3.1. Comparativa del efecto de las nanopartículas en las propiedades termomecánicas y en la conductividad iónica

Con respecto a las propiedades termomecánicas, en la Figura 2 se otorga una visión resumida del efecto en la  $T_g$  con la incorporación del 2 y 4 % en peso de TiO<sub>2</sub> (colores rojizos) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (colores azulados) en cada electrolito base. Se han elegido los valores de  $T_g$  en vez de  $E'$  porque en este primer parámetro se observan tendencias más marcadas que con el segundo parámetro. En resumen, cuanto mayor es el contenido de L (o menor de P), mayores propiedades termomecánicas tiene el SPE, puesto que L es una resina epoxi estructural y P tiene una  $T_g$  sensiblemente inferior a la temperatura ambiente. Así, se puede indicar que la

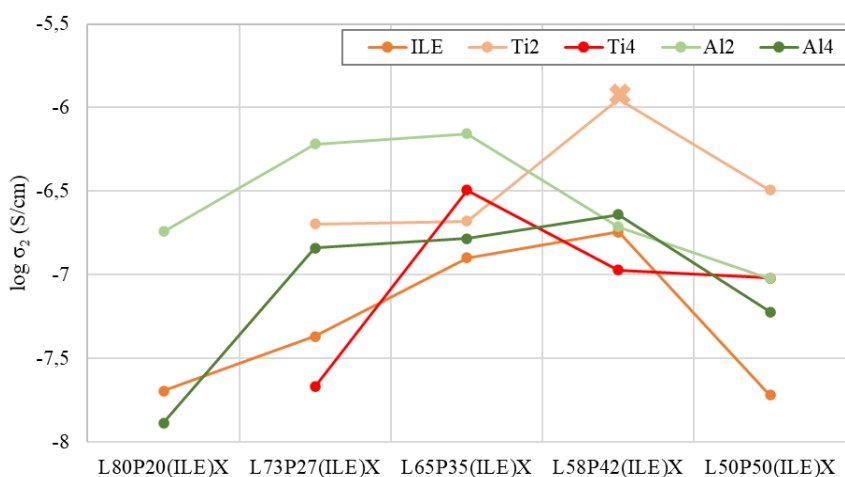
incorporación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los electrolitos L73P27(ILE), L65P35(ILE) y L58P45(ILE) garantiza propiedades significativamente superiores que si se utiliza  $\text{TiO}_2$ , mientras que la introducción de  $\text{TiO}_2$  garantiza mejores propiedades que el empleo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el electrolito L80P20(ILE). Por el contrario, la adición de las nanopartículas en L50P50(ILE) no muestra una diferencia muy significativa con respecto al electrolito base. Además, el valor máximo de las propiedades termomecánicas se encuentra para un 2 % en peso de nanopartículas, salvo en el caso de utilizarse L58P42(ILE) que se obtiene con un 4 %.

En el caso de la conductividad iónica, la Figura 3 muestra el efecto de la adición de nanopartículas en este parámetro. De manera similar a la apreciada en las propiedades termomecánicas, las nanopartículas de

$\text{Al}_2\text{O}_3$  garantizan mejor comportamiento que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en los electrolitos basados en L80P20(ILE), L73P27(ILE) L65P35(ILE) y L58P42(ILE). Concretamente, en las tres primeras Estas tendencias se pueden explicar con que estos SPE se basan en mezclas muy complejas por lo que la variación de la composición de estos constituyentes tiene efectos combinados sobre las propiedades, en ocasiones, difíciles de evaluar. Particularmente, se han encontrado explicaciones coherentes a la variación de estas propiedades en base al grado de dispersión de las nanopartículas, donde intervienen de manera determinante la viscosidad y las cargas electroestáticas de la muestra, tal y como se verá en el siguiente apartado.



**Figura 2:** Efecto de la adición de un 2 y 4 % de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (colores rojizos) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (colores azulados) en la Tg. Los colores más claros hacen referencia a un 2 % y los colores oscuros a un 4 % en peso de nanopartículas.



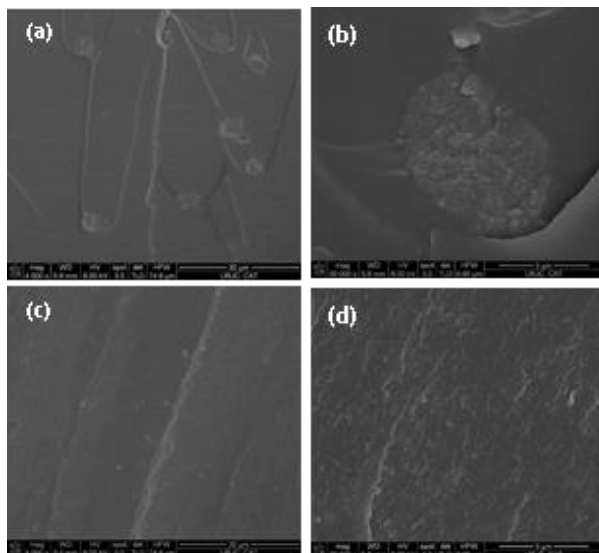
**Figura 3:** Efecto de la adición de un 2 y 4 % de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (colores rojizos) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (colores azulados) en la conductividad iónica. (X) Valor no representativo de L58P42(ILE)Ti2.

composiciones se obtiene el máximo de conductividad con un 2 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que en la última composición se alcanza con un 4 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En contra, el empleo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  supone valores más altos de conductividad en los electrolitos basados en L50P50(ILE). De nuevo, el máximo se consigue con un 2 % en peso de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2. Análisis de las criofracturas

En la muestra de L65P35(ILE)Ti2 (Figura 4a y 4b) se observa la formación de aglomerados de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de 3  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, distribuidos homogéneamente a lo largo de la muestra. Estos clústeres actúan como puntos de concentración de tensiones ya que aparecen grietas a través de las nanopartículas, lo que pone de manifiesto una pérdida de tenacidad. Por el contrario, en la fractura de L65P35(ILE)Al2 (Figura 4c y 4d) se aprecia una

distribución mucho más homogénea de las nanopartículas. A bajos aumentos, se percibe una superficie de fractura más lisa que evidencia que las nanopartículas no están acumuladas y, además, se observa una fibrilación menos marcada que refuerza el argumento de la mejor distribución del refuerzo en comparación con L65P35(ILE)Ti2.



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

Por tanto, las diferencias en las propiedades de los SPE con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden explicarse en base a la mejor dispersión de las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, además, a que la existencia de más número de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que de  $\text{TiO}_2$  para un mismo porcentaje en peso, puede originar mayor número de núcleos de polimerización y mayor reticulación.

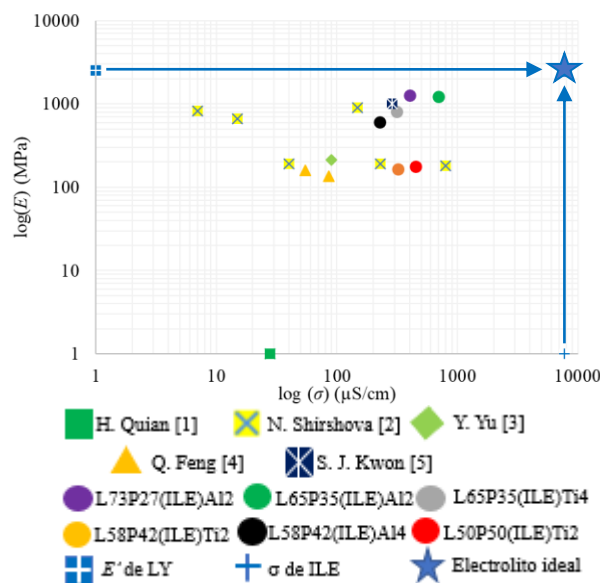
### 3.3. Comparativa de los SPE con el estado del arte

El diagrama comparativo de la Figura 5 indica los valores de  $E'$  y  $\sigma$  de los SPE más reconocidos del estado del arte [1-5] (puntos cuadrados y triangulares) y de los SPE más destacables desarrollados en este trabajo (puntos esféricos). Además, una estrella indica el SPE ideal multifuncional, que tendría el  $E'$  de la resina estructural L y la  $\sigma$  del líquido iónico. Así, los electrolitos con puntos más cercanos al ideal indican mayor multifuncionalidad.

Así, los SPE desarrollados en este trabajo se encuentran en una posición privilegiada con respecto al estado del arte, donde el L65P35(ILE)Al2 destaca por encima de los desarrollados por Shirshova [2] y Kwon [5]. El SPE óptimo tiene un  $E'$  a  $30^\circ\text{C} > 1,2\text{ GPa}$ , una  $T_g > 80^\circ\text{C}$  y una  $\sigma = 7 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ .

## 4.- CONCLUSIONES

La combinación correcta de todos los componentes en estos electrolitos representa un buen ejemplo de cómo



**Figura 5:** Diagrama comparativo del estado del arte y de los SPE destacables de esta investigación.

se puede ajustar y optimizar un SPE. El SPE denominado L65P35(ILE)Al2 mejora las propiedades y la multifuncionalidad descrita en el estado del arte, por lo que se considera óptimo para su aplicación en supercondensadores multifuncionales en vehículos que integran la *smart mobility*.

## 5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Agencia Estatal de Investigación (PID2019-107874RB-I00) por la financiación proporcionada.

## 6.- REFERENCIAS

- [1] H. Qian et al. "Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabric," ACS AMI, vol. 5 n. 13, 6113–6122, 2013.
- [2] N. Shirshova et al., "Composition as a Means To Control Morphology and Properties of Epoxy Based Dual-Phase Structural Electrolytes," J. Phys. Chem. C, vol. 118, n. 49, pp. 28377–28387, 2014
- [3] Y. Yu et al., "Co-continuous structural electrolytes based on ionic liquid, epoxy resin and organoclay: Effects of organoclay content," Mater. Des., vol. 104, pp. 126–133, 2016
- [4] Q. Feng et al., "The ionic conductivity, mechanical performance and morphology of two-phase structural electrolytes based on polyethylene glycol, epoxy resin and nano-silica," Mater. Sci. Eng. B, vol. 219, pp. 37–44, 2017.
- [5] S. J. Kwon et al. "Multifunctional Epoxy-Based Solid Polymer Electrolytes for Solid-State Supercapacitors," ACS AMI, vol. 10, no. 41, pp. 35108–35117, 2018.