

Saltillo, Coahuila a 13 de diciembre de 2024

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por BRAYAN GILBERTO QUIRIARTE VILLEGAS titulado Polímeros Conjugados Benzoato-Benzoditiofeno para su Implementación en Electrolitos Compuestos Sólidos de Baterías de Ion-Litio el cual fue presentado el día 06 de diciembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Presidente



Dra. Maiby Valle Orta
Secretario

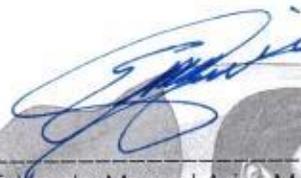


Dr. Arian Espinosa Roa
Vocal

ASESORES



Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera



Dr. Eduardo Manuel Arias Marín



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: BRAYAN GILBERTO QUIRIARTE VILLEGAS

FIRMA



TITULO: Polímeros Conjugados Benzoato-Benzoditiofeno para su Implementación en Electrolitos Compuestos Sólidos de Baterías de Ion-Litio

ASESORES: Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera

FIRMA



Dr. Eduardo Manuel Arias Marín

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

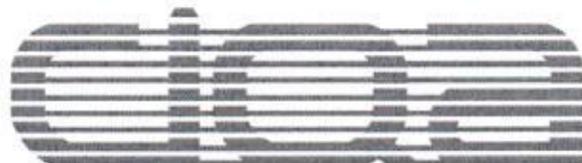
Saltillo, Coahuila, a 06 de Diciembre de 2024



Sello de la Institución



Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Polímeros Conjugados Benzoato-Benzoditiofeno para su Implementación en
Electrolitos Compuestos Sólidos de Baterías de Ion-Litio**

Presentada por:

BRAYAN GILBERTO QUIRIARTE VILLEGAS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera
Dr. Eduardo Manuel Arias Marín

Saltillo, Coahuila. México.

Diciembre, 2024

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Polímeros Conjugados Benzoato-Benzoditiofeno para su Implementación en
Electrolitos Compuestos Sólidos de Baterías de Ion-Litio**

Presentada por:

BRAYAN GILBERTO QUIRIARTE VILLEGAS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera
Dr. Eduardo Manuel Arias Marín**

SINODALES



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Presidente



Dra. Malby Valle Orta
Secretario



Dr. Arián Espinosa Roa
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a los 6 días del mes de diciembre de 2024



BRAYAN GILBERTO QUIRIARTE VILLEGAS

Nombre y Firma



Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

**POLÍMEROS CONJUGADOS BENZOATO-BENZODITIOFENO
PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN ELECTROLITOS COMPUESTOS
SÓLIDOS DE BATERÍAS DE ION-LITIO**

Presentada por:

Brayan Gilberto Quiriarte Villegas

Para obtener el grado de:

Maestría en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera

Dr. Eduardo M. Arias Marín

Saltillo, Coahuila

Octubre del 2024

Agradecimientos:

Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada y, particularmente, al Laboratorio de Optoelectrónica y Química Supramolecular del Departamento de Materiales Avanzados y al Departamento de Química Macromolecular y Nanomateriales, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. También agradezco por aceptarme en su plan de estudios y el apoyo brindado en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, por la beca (1230895) otorgada para la realización de mis estudios de maestría en este centro de investigación. Al Consejo Estatal en Ciencia y Tecnología por el financiamiento otorgado a través el proyecto FONCYT 2022-C19. Adicionalmente, agradezco a la oficina de investigación científica de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos mediante el proyecto: “Optimizing the space ruggedization of organic-inorganic hybrids as versatile NLO supramolecular architectures through hybrid interface manipulation” (FA9550-23-1-0271) por su contribución al financiamiento de esta investigación.

Me gustaría agradecer a mis asesores, la Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera y el Dr. Eduardo Arias Marín, por su valioso e imprescindible apoyo durante el transcurso de este proyecto, así como por su paciencia y conocimientos brindados para la conclusión de este trabajo.

A los sinodales, el Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera, la Dra. Maiby Valle Orta y el Dr. Arian Espinosa Roa, por su importante contribución realizada durante mi formación.

A la Dra. Geraldina Rodríguez Riojas, la Dra. Ivana Moggio y la Dra. Raquel Ledezma y a mis compañeros de laboratorio, el Dr. Erick Alfonso y el Dr. Celín Lozano, por el tiempo y conocimiento que me compartieron durante el desarrollo experimental de este proyecto.

Agradezco también por el constante apoyo técnico en el laboratorio a la L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, L.C.Q. Miriam Lozano Estrada, L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar, M.C. María Teresa Rodríguez Hernández, Lic. Jesús Ángel Cepeda Gara y Dr. Enrique Díaz Barriga; por su tiempo, asesoría y asistencia técnica en el uso y ejecución de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

Además, agradezco a la coordinación de posgrado: a la M.C. Gladys de los Santos, a la M.C. Aída Esmeralda García Valdez y a la Lic. Nancy Guadalupe Espinoza, por su apoyo en procesos administrativos.

Al Dr. Gregorio Guzmán González y a su equipo de trabajo, como Leonel y Pavel, por su asesoría durante mi estancia en el departamento de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (Iztapalapa, Ciudad de México), así como su apoyo para la caracterización de los polímeros como electrolitos en baterías ion-litio.

Gracias a todos mis compañeros que me apoyaron incondicionalmente durante mi estancia en CIQA: Ariadna González, Eleazar Damián, Iván Toledo, Mitzy de la Rosa y Karla Dávila.

A todos mis amigos, sabiendo que tengo tiempo lejos de ellos, nunca han dejado de apoyarme: Mario Acosta, Mauricio Sayavedra, Jared Marrero, Richie Rentería, Luis Valles, Emilio Ontiveros, Karen Palomares, Xochilt López, Nelly González y Ana Maldonado. Incluyendo a todos los integrantes de la familia Rodríguez Saucedo que me apoyó desde el día uno aquí en Saltillo.

A mi familia, a mi abuelita, a mis tíos, a mis hermanos Arath y Vivian y a mis padres Gilberto y María Guadalupe, que sin su apoyo y su amor incondicional no sería la persona que soy hoy en día. Sin importar la distancia, siempre encontramos una manera de sentirnos cerca.

A todos ustedes, muchas gracias.

1	Contenido	
2	Índice de figuras	7
3	Índice de tablas.....	9
4	Abreviaturas	9
5	Lista de moléculas sintetizadas	10
6	Resumen.....	12
7	Introducción	13
8	Antecedentes	15
8.1	Baterías ion-litio	15
8.1.1	Componentes	16
8.1.2	Funcionamiento	20
8.2	Polímeros conjugados.....	21
8.2.1	Sistemas <i>Push-Pull</i>	23
8.2.2	Conductividad iónica y electrónica	24
8.3	Estado del arte.....	27
8.3.1	Electrolitos compuestos sólidos	27
8.3.2	Rellenos inorgánicos	28
8.3.3	Interfaz cerámico-polímero	30
8.3.4	Rutas de conducción iónica del litio.....	31
9	Marco de referencia.....	33
9.1	Hipótesis	33
9.2	Objetivo general.....	34
9.3	Objetivos específicos	34
9.4	Justificación	35
10	Desarrollo experimental	36
10.1	Reactivos y disolventes.....	36
10.2	Procedimiento general para las esterificaciones empleando el protocolo DCC/DMAP ..	37
10.3	Procedimiento general para las reacciones de acoplamiento de Stille.....	38
10.4	Ruta de síntesis	38
10.4.1	Síntesis de (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (2).....	41
10.4.2	Síntesis de (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (3)	42
10.4.3	Síntesis de 3,4,5-trihidroximetilbenzoato (5).....	43
10.4.4	Síntesis de 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)metilbenzoato (6)	44
10.4.5	Síntesis del ácido 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benzoico (7).....	45

10.4.6	Síntesis de (2-(2-(2-((2,5-dibromobencil)oxi)etoxi)etoxi)etil) 3,4,5-tri(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi) benzoato (8).....	46
10.4.7	Síntesis de 2,5-dibromometilbenzoato (9)	47
10.4.8	Síntesis del polímero GlyBz-BDT	48
10.4.9	Síntesis del polímero ClGlyBz-BDT	49
10.4.10	Síntesis del polímero 3GlyBz-BDT	50
10.4.11	Síntesis del polímero Bz-BDT	51
10.5	Recubrimiento de las partículas LLZTO con los polímeros conjugados (LLZTO@PC)	51
10.6	Preparación de los electrolitos compuestos sólidos (SCE)	52
11	Técnicas de caracterización.....	53
11.1	Resonancia magnética nuclear (RMN)	53
11.2	Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis).....	53
11.3	Fluorescencia	54
11.4	Voltametría cíclica (CV)	56
11.5	Difracción de Rayos X (DRX).....	56
11.6	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	57
11.7	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	58
11.8	Cromatografía en Permeación en Gel (GPC).....	58
11.9	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	59
11.10	Microscopía Láser Confocal de Barrido (LSCM).....	60
11.11	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	60
11.12	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	61
12	Discusión de resultados.....	64
12.1	Monómeros	64
12.1.1	Síntesis de los monómeros (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)-etil) 2,5-dibromobenzoato (2) y (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)-etil) 2,5-dibromobenzoato (3).....	66
12.1.2	Síntesis del monómero (2-(2-(2-((2,5-dibromobencil)oxi)etoxi)etoxi)etil) 3,4,5-tri(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi) benzoato (8)	68
12.1.3	Síntesis del monómero 2,5-dibromometilbenzoato (9)	73
12.1.4	Caracterización de los monómeros por espectrometría de masas MALDI-TOF	74
12.2	Polímeros conjugados	77
12.2.1	Síntesis de los polímeros: GlyBz-BDT, ClGlyBz-BDT, 3GlyBz-BDT y Bz-BDT.	77
12.2.2	Caracterización de los polímeros por GPC	81
12.2.3	Caracterización de los polímeros por espectroscopia UV-Vis y fluorescencia	82
12.2.4	Análisis térmico de los polímeros por DSC y TGA	85

12.2.5	Caracterización de los polímeros por voltametría cíclica (CV) en solución	89
12.3	Sistemas LLZTO@PC	91
12.3.1	Caracterización de los sistemas LLZTO@PC por SEM y microscopía confocal ...	92
12.3.2	Caracterización de los sistemas LLZTO@PC por DRX.....	96
12.3.3	Caracterización de los sistemas LLZTO@PC por TEM.....	98
12.4	Electrolitos compuestos sólidos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI	99
12.4.1	Caracterización de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por SEM	100
12.4.2	Caracterización de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por DRX.....	101
12.4.3	Análisis térmico de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por DSC y TGA 102	
12.4.4	Caracterización de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por EIS.....	106
13	Conclusiones	110
14	Referencias.....	114
15	Apéndice	118
15.1	Espectros de Resonancia Magnética Nuclear ¹ H, ¹³ C y COSY	118
15.1.1	RMN ¹ H y ¹³ C de (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (2).....	118
15.1.2	RMN ¹ H, ¹³ C y COSY de (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi) etil) 2,5-dibromobenzoato (3) 119	
15.1.3	RMN ¹ H de 3,4,5-trihidroximetilbenzoato (5).....	120
15.1.4	RMN ¹ H y ¹³ C de 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)metilbenzoato (6) ..	121
15.1.5	RMN ¹ H y ¹³ C de 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benzoico (7)	122
15.1.6	RMN ¹ H y ¹³ C de (2-(2- (2-((2,5-dibromobencil)oxi)etoxi)etoxi)etil)3,4,5-tri(2-(2- (2metoxietoxi)etoxi)etoxi) benzoato (8)	122
15.1.7	RMN ¹ H de 2,5-dibromometilbenzoato (9).....	123
15.2	Decaimiento de fluorescencia de los polímeros en cloroformo	123
15.3	Voltagrama de la unidad BDT en CH ₂ Cl ₂	124
15.4	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) de LLZTO.....	125
15.5	Patrón de difracción de rayos X de LLZTO	126
15.6	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) LLZTO@ClGlyBz-BDT/PEO 127	
15.7	Termograma DSC de los sistemas LLZTO@PC	128
15.8	Termograma TGA con derivada del peso (DTGA) de los sistemas LLZTO@PC+PEO+LiTFSI.....	128

2 Índice de figuras

Figura 8.1. Comparación gravimétrica y de densidad de energía volumétrica de diferentes sistemas de baterías recargables	16
Figura 8.2. Componentes de una celda electroquímica recargable de ion-litio.....	17
Figura 8.3. Comparaciones de rendimiento de los SPE, los ICE y los SCE	19
Figura 8.4. Esquema del proceso de carga/descarga en una celda donde existe el fenómeno de inserción del litio entre el ánodo y el cátodo.....	21
Figura 8.5. Estructura de algunos ejemplos de polímeros conjugados.....	22
Figura 8.6. Esquema de hibridación de una estructura <i>Push-Pull</i>	23
Figura 8.7 Polímeros conjugados implementados dentro de componentes de baterías con conductividad dual	25
Figura 8.8 Capacidad de descarga durante 10 ciclos, para celdas: Li ⁰ / (LiPF ₆ 1M en DMC: PC:EC 1:1:1 v/v)/(Polímero-CSP). a) HPBz, b) CPAIBz y c) CPSBz.....	26
Figura 8.9 Voltagrama del a) Homopolímero Gly, donde el potencial a -0.10 V corresponde a la presencia de agua por lo hidrofílico del material, b) Copolímero DiGlyBDT correspondiente a los ciclos 1, 5 y 8	27
Figura 8.10. Configuración de batería ion-litio con distintos tipos de electrolitos sólidos	28
Figura 8.11. Estructura cristalina de: a) tetragonal, t-LLZO y b) cúbica c-LLZO	30
Figura 8.12. Diferencia en la dispersión de LLZTO en PEO con y sin recubrimiento de PDA	31
Figura 8.13. Rutas de conducción iónica del litio en electrolitos poliméricos compuestos (CPE). ..	32
Figura 8.14. Espectros de RMN en estado sólido en sistemas LLZO/PEO a diferentes concentraciones y los posibles caminos de conducción iónica del litio en la matriz PEO.....	33
Esquema 1. Ruta de síntesis de los monómeros 2, 3, 8 y 9	39
Esquema 2. Ruta de síntesis de polímeros GlyBz-BDT, ClGlyBz-BDT, 3GlyBz-BDT y Bz-BDT .	40
Figura 10.1. Representación esquemática del recubrimiento por inmersión de las partículas LLZTO con los polímeros conjugados (LLZTO@PC).	52
Esquema 3. Ruta de síntesis para obtener los polímeros Gly Bz-BDT, ClBz-BDT, 3GlyBz-BDT y Bz-BDT: (h) Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /Tol, 90°C, 72 h.....	65
Figura 12.1. Mecanismo de reacción general de la esterificación de Steglich.....	66
Figura 12.2. Estructuras, asignación de señales en los espectros RMN ¹ H de los monómeros 2 y 3 en CDCl ₃	68
Figura 12.3. Mecanismo de reacción general de la esterificación de Fisher.	69
Figura 12.4. Mecanismo de reacción general de la alquilación de Williamson de una cadena a manera de ejemplo de las 3 cadenas.....	70
Figura 12.5. Mecanismo de reacción general de la hidrólisis de ésteres.....	70
Figura 12.6. Mecanismo de reacción general de esterificación con DBU	71
Figura 12.7. Estructuras, asignación y espectros RMN ¹ H del precursor 7 y monómero 8 en CDCl ₃	73

Figura 12.8. Estructura, asignación y espectro RMN ¹ H del monómero 9 en CDCl ₃	74
Figura 12.9. Espectros de masas MALDI-TOF de los monómeros con diferente unidad glicólica..	77
Figura 12.10. Mecanismo de reacción general de la reacción de acoplamiento de Stille.	79
Figura 12.11. Espectros de RMN ¹ H de las macromoléculas benzoato-benzoditiofeno en CDCl ₃ ...	80
Figura 12.12. Espectros de absorción UV-Vis.....	82
Figura 12.13. Termogramas de DSC de los polímeros Bz-BDT, GlyBz-BDT, ClGlyBz-BDT y 3GlyBz-BDT	87
Figura 12.14. Termogramas de TGA de las macromoléculas Bz-BDT, GlyBz-BDT, ClGlyBz-BDT y 3GlyBz-BDT	88
De la Tabla 4, se puede constatar que los polímeros tienen valores de los orbitales frontera HOMO y LUMO y de brecha energética muy similares, lo cual tiene sentido porque las cadenas π-conjugadas tienen la misma estructura, mientras que las cadenas glicólicas no participan en el proceso redox por tener enlaces σ. No obstante, todos los polímeros caen dentro de la clasificación de materiales semiconductores.....	90
Figura 12.15. Voltagramas de los polímeros Bz-BDT, GlyBz-BDT, ClGlyBz-BDT y 3GlyBz-BDT en CH ₂ Cl ₂ , empleando como electrolito TBAPF ₆ [0.1 M].....	90
Figura 12.16. Micrografías SEM de: a) y c) LLZTO, b) LLZTO@3GlyBz-BDT y d) LLZTO@GlyBz-BDT.....	93
Figura 12.17. Micrografías de láser confocal de los sistemas LLZTO@PC, modo fluorescente (izquierda) y modo transmisión (derecha). a) LLZTO, b) LLZTO@GlyBz-BDT, c) LLZTO@ClGlyBz-BDT, d) LLZTO@3GlyBz-BDT y e) LLZTO@Bz-BDT.	95
Figura 12.18. Patrones DRX de los sistemas LLZTO@PC.....	97
Figura 12.19. Micrografías TEM de los sistemas LLZTO@3GlyBz-BDT y LLZTO@GlyBz-BDT	98
Figura 12.20. Electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI preparados en este trabajo.....	99
Figura 12.21. Micrografías SEM de los electrolitos: a) y b) LLZTO + PEO/LiTFSI y c) y d) LLZTO@GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI.	101
Figura 12.22. Patrones DRX de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI y LLZTO@GlyBzBDT + PEO/LiTFSI.	102
Figura 12.23. Termogramas de DSC de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI y LLZTO@PC + PEO/LiTFSI	104
Figura 12.24. Termogramas de TGA de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI y LLZTO@PC + PEO/LiTFSI	106
Figura 12.25. Dependencia de la conductividad en función a la temperatura de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI.....	108
Figura 12.26. Representación de la posible ruta de difusión de iones Li ⁺ en un electrolito LLZTO/PC + PEO/LiTFSI.....	109

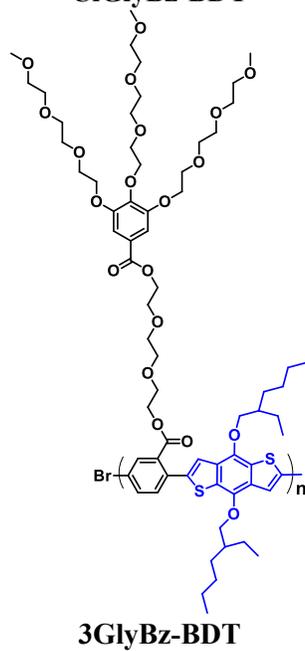
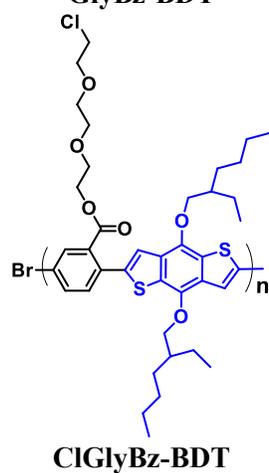
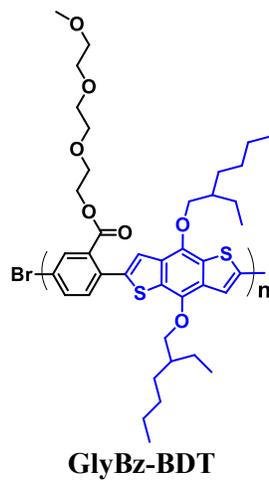
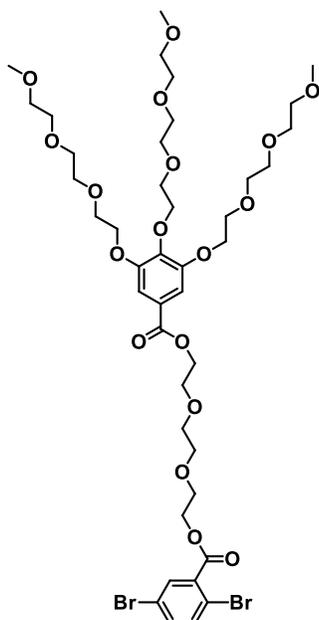
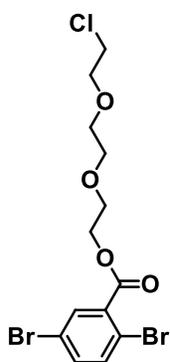
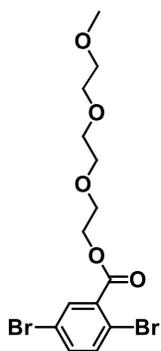
3 Índice de tablas

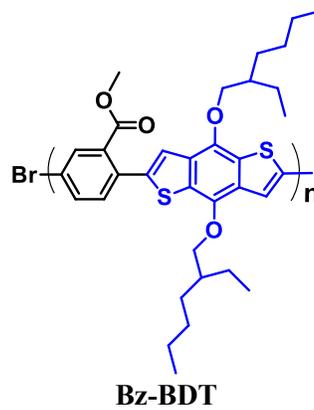
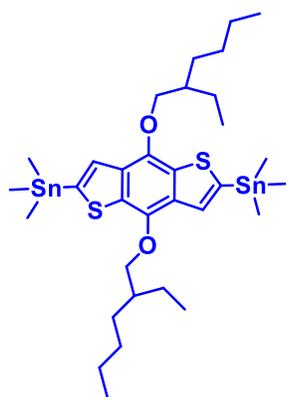
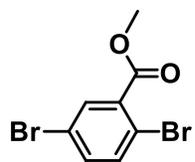
Tabla 1. Pesos moleculares experimentales y teóricos de los monómeros obtenidos por MALDI-TOF.....	74
Tabla 2. Pesos moleculares de los polímeros obtenidos por GPC.....	81
Tabla 3. Tabla de propiedades fotofísicas en CHCl ₃	84
Tabla 4. Parámetros de la evaluación electroquímica de los polímeros.	91

4 Abreviaturas

ArA	Grupo electrón aceptor
ArD	Grupo electrón donador
BDT	(4,8-di((2-etilhexil)oxi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil)bis(trimetilestanano)
Bz-BDT	Benzoato-benzoditiófen
DBU	1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
DCTB	2-[(2E)-3-(4-terc-butilfenil)-2-metilprop-2-enilideno]malononitrilo
DMAP	4-(dimetilamino)piridinaaminopiridina
DMF	N,N-dimetilformamida
GPE	Electrolito polimérico en gel
ICE	Electrolito cerámico inorgánico
LIB	Batería de ion-litio
LiTFSI	bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio
LLZTO	Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂ (LLZTO, Ta-Dopado)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PC	Polímero conjugado
SCE	Electrolito compuesto sólido
SPE	Electrolito polimérico sólido

5 Lista de moléculas sintetizadas





6 Resumen

En este trabajo de tesis se desarrollaron electrolitos compuestos, sólidos de partículas de $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) y poli(óxido de etileno) (PEO), e incorporando capas interfaciales sobre la superficie de LLZTO con diferentes polímeros conjugados (PC) para su implementación en baterías de ion-litio (LIB). Estas capas están compuestas por tres nuevos polímeros a base de poliarilos de tipo benzoato-benzoditiofeno (Bz-BDT) con unidades etilenglicol y uno sin las unidades etilenglicol a manera de referencia. La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Stille, permitiendo la alternancia entre unidades benzoato como grupo electrón aceptor (ArA) y de unidades BDT como grupo electrón donador (ArD), lo cual proporciona a los polímeros un efecto electrónico de “estira y empuja” o “*push-pull*” que promueve la movilidad de cargas a lo largo de la cadena conjugada.

Como variante en su estructura, se incluyeron tres tipos de cadenas glicólicas en el radical benzoato: una compuesta por tres cadenas glicólicas (**3GlyBz-BDT**), otra con una cadena glicólica con terminación metoxi (**GlyBz-BDT**), la otra con una cadena glicólica con terminación cloro (**CIGlyBz-BDT**), y una sin unidades glicólicas; es decir un metilbenzoato (**Bz-BDT**). La estructura química de las moléculas se confirmó empleando técnicas de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^1H y ^{13}C), además de cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) y espectroscopia de fluorescencia. La estabilidad térmica de los polímeros conjugados fue confirmada mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), mientras que la electroactividad de las moléculas se comprobó mediante voltametría cíclica (CV). Los polímeros fueron utilizados para recubrir las nanopartículas cerámicas de LLZTO, que posteriormente se introdujeron en una matriz de poli(óxido de etileno) (PEO), la cual posee una sal disuelta de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) para formar un composito electrolítico con alta conductividad iónica (LLZTO@PC/PEO). El composito fue analizado mediante difracción de rayos X (DRX) para comprobar la reducción de la cristalinidad del PEO al incorporar las nanopartículas cerámicas, cuya función también es actuar como aglutinante y difusor de los iones dentro del sistema. Por otro lado, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se evidenció que el recubrimiento con los polímeros conjugados permite una mejor incorporación de las partículas cerámicas dentro de

la matriz de PEO, reduciendo la segregación de fases. Además, mediante análisis térmico se observó que los sistemas con mayor compatibilidad también presentaban mayor resistencia a la temperatura (380 °C). Los electrolitos compuestos sólidos fueron analizados por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), donde se observó un aumento en la conductividad iónica en los sistemas en los que el recubrimiento con polímeros conjugados posee una y tres unidades glicólicas. La mejora en la conductividad iónica se debe, probablemente, a la migración de Li^+ a lo largo de la región interfacial o a través de la vía de percolación de LLZTO, y no a la incorporación de la matriz de PEO.

La investigación llevada a cabo en este trabajo de tesis representa una alternativa innovadora y prometedora para el desarrollo de nuevos sistemas de baterías ion-litio en estado sólido.

7 Introducción

El aumento del consumo energético, el incremento en los precios de los combustibles fósiles y los desafíos climáticos derivados de las emisiones de CO_2 han impulsado un interés creciente en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía más eficientes y sostenibles. Desde su introducción en 1991, las baterías ion-litio (LIB) se han establecido como una de las tecnologías más avanzadas en este campo sustituyendo a las tecnologías convencionales como las baterías de níquel-cadmio y plomo-ácido. La alta densidad energética y eficiencia de las LIB han permitido el diseño de dispositivos más ligeros y compactos, adecuados para una amplia gama de aplicaciones, que van desde dispositivos electrónicos portátiles hasta vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento estacionarios. [1]

El desempeño electroquímico de las LIB depende en gran medida de los materiales activos utilizados en los electrodos. En los últimos años, se han propuesto diversos materiales activos de naturaleza orgánica. Entre estos materiales, los polímeros conjugados (PC) han ganado atención debido a su capacidad para deslocalizar electrones a lo largo de su estructura molecular, lo que facilita el movimiento eficiente de la carga eléctrica. [2] Generalmente, durante la preparación de los electrodos, el componente electrónicamente conductor suele

ponerse en contacto con una fase iónicamente conductora (electrolito líquido), de manera que pueda llevarse a cabo el proceso reversible de las LIB.

Recientemente, diversos estudios han aprovechado la capacidad de los polímeros conjugados para modular sus propiedades, desarrollando estructuras que permiten la conducción iónica y electrónica de manera simultánea. [22] Aunque estos avances son prometedores, la investigación sobre la dualidad en la conductividad de estos polímeros y la relación entre su estructura y propiedades aún está en desarrollo, pero son de gran importancia para continuar mejorando el desempeño de las baterías de iones de litio.

Por otro lado, es común que los dispositivos utilicen un líquido orgánico inflamable o corrosivo como electrolito, el cual representa riesgos de incendio durante la sobrecarga o el abuso de operaciones, especialmente en aplicaciones a gran escala. Por lo tanto, es crucial desarrollar electrolitos sólidos que puedan reemplazar a los electrolitos líquidos en las baterías de ion-litio para mejorar la seguridad y la estabilidad del sistema. [3]

Entre los electrolitos sólidos, los electrolitos compuestos sólidos (SCE) se destacan por combinar las ventajas de los electrolitos poliméricos sólidos (SPE) con los de los electrolitos cerámicos inorgánicos (ICE). Estos sistemas híbridos ofrecen la alta conductividad iónica y flexibilidad de la matriz polimérica, así como la estabilidad térmica y electroquímica de los rellenos inorgánicos, creando una sinergia efectiva entre ambas fases. Esto los posiciona como candidatos ideales para aplicaciones en baterías ion-litio de alto rendimiento, ofreciendo un equilibrio sobresaliente entre seguridad, eficiencia y durabilidad. Sin embargo, los SCE aún no han alcanzado su máximo potencial debido a problemas como la aglomeración de las partículas inorgánicas, que conduce a una dispersión deficiente y a un mal contacto entre las partículas y el polímero.

En este sentido, en el presente trabajo se llevó a cabo el desarrollo de electrolitos compuestos sólidos a partir de partículas $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) y poli(óxido de etileno) (PEO), incorporando capas interfaciales innovadoras sobre la superficie LLZTO basadas en diferentes polímeros conjugados para mejorar la compatibilidad entre ambos materiales. Los PC, no solo facilitan el transporte de iones de litio, sino que también proporcionan estabilidad química y térmica, contribuyendo a un mejor rendimiento electroquímico y durabilidad en el

sistema. Adicionalmente, los electrolitos obtenidos abordan los problemas de seguridad asociados a los líquidos inflamables, utilizando exclusivamente materiales sólidos.

En este sentido, en el presente trabajo se llevó a cabo el desarrollo de electrolitos compuestos sólidos a partir de partículas $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) y poli(óxido de etileno) (PEO), incorporando capas interfaciales innovadoras sobre la superficie LLZTO basadas en diferentes polímeros conjugados para mejorar la compatibilidad entre LLZTO y PEO, así como entre el electrolito y el electrodo. Los PC, no solo facilitan el transporte de iones de litio y la transferencia de carga, sino que también proporcionan estabilidad química y térmica, contribuyendo a un mejor rendimiento electroquímico y durabilidad en el sistema. Adicionalmente, los electrolitos obtenidos abordan los problemas de seguridad asociados a los líquidos inflamables, utilizando exclusivamente materiales sólidos.

La investigación reportada en este documento representa una herramienta útil para el diseño de nuevos materiales con potencial para revolucionar los sistemas de almacenamiento de energía, particularmente baterías de ion-litio.

8 Antecedentes

8.1 Baterías ion-litio

Una batería es un dispositivo diseñado para almacenar energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas. Las características clave de los sistemas de almacenamiento de energía incluyen la densidad de energía (tanto gravimétrica como volumétrica), la densidad de potencia, la eficiencia energética y la calidad de la energía [6]. La tecnología de baterías de litio es particularmente atractiva debido a que el litio (Li) es el metal más ligero, con un peso molecular de 6.941 g/mol y una densidad de 0.51 g/cm³. El litio metálico posee una capacidad específica de 3860 mAh/g y el par Li^0/Li^+ tiene la electro-actividad más alta, con un potencial redox estándar de -3.04 V frente a H_2/H^+ [1]. Como resultado, las baterías de iones de litio presentan un voltaje considerablemente más alto en comparación con las baterías de plomo-ácido y níquel-metal, ya que el litio es el elemento más electropositivo disponible en la naturaleza. En la figura 8.1 se muestra que las baterías ion-litio ofrecen la mayor densidad de

energía en relación con su peso y volumen en comparación con otros tipos de baterías, lo que indica que esta tecnología es prometedora para reemplazar otros materiales.

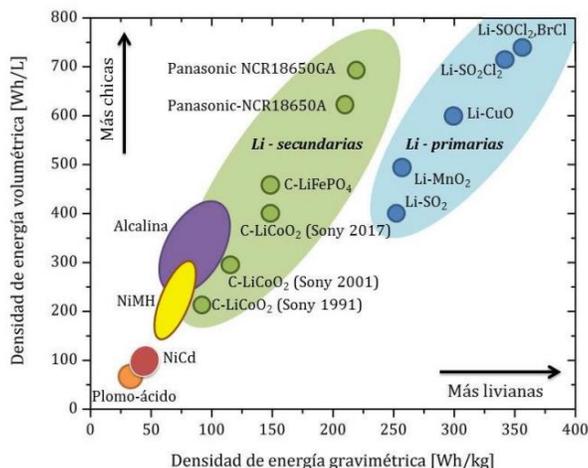


Figura 8.1. Comparación gravimétrica y de densidad de energía volumétrica de diferentes sistemas de baterías recargables. [7]

El progreso de las baterías basadas en litio se ha visto gravemente obstaculizado por los problemas de seguridad originados por los electrolitos líquidos no acuosos tradicionales. Como alternativas a los electrolitos líquidos, los electrolitos poliméricos han atraído gran atención debido a sus ventajas como baja inflamabilidad, procesabilidad flexible y mayor tolerancia a la vibración, golpes y deformación mecánica. [8] Recientemente, las aplicaciones de los electrolitos poliméricos en campos como baterías ion-litio de alto voltaje, baterías ion-litio flexibles, baterías de azufre-litio, baterías de oxígeno-litio y baterías inteligentes ion-litio han inspirado un nuevo entusiasmo en la investigación tanto en las comunidades de electroquímica como en la ciencia de materiales.

8.1.1 Componentes

Los componentes principales de una celda electroquímica son: dos electrodos (ánodo y cátodo), el electrolito, el aglutinante y los colectores de corriente. [1] La selección de materiales que constituyen estos componentes depende en gran medida de su aplicación. Sin embargo, es fundamental realizar una cuidadosa selección de materiales que, además de permitir la inserción del ion Li^+ , mantengan un voltaje aceptable de al menos 3 V y una densidad de energía razonable, sin incrementar el peso o volumen de la celda. [9] En la Figura

8.2 se muestran los componentes que conforman una celda electroquímica convencional de iones litio.

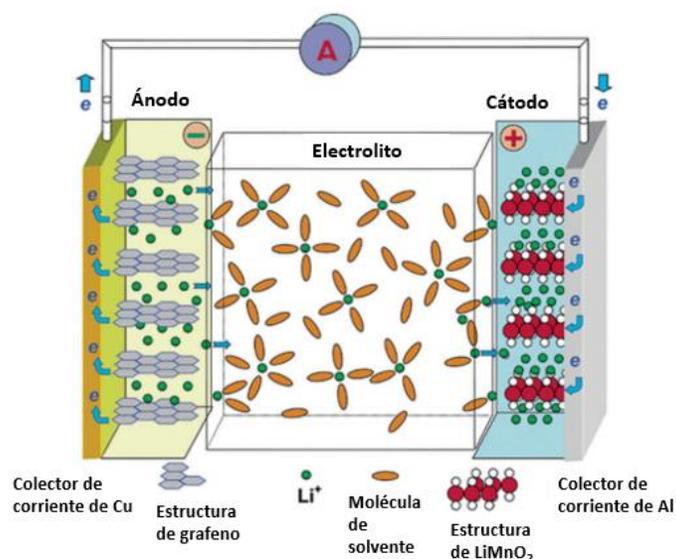


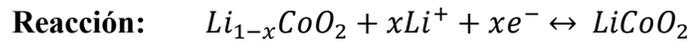
Figura 8.2. Componentes de una celda electroquímica recargable de ion-litio. [10]

A continuación, se describen cada los componentes de una celda:

a) **Cátodo**

El cátodo de una celda electroquímica es el electrodo donde ocurre la reacción de reducción. Está compuesto por un material de inserción, generalmente un compuesto de LiMO_2 , donde M es un metal de transición 3d. Ejemplos de estos compuestos incluyen LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMnO_2 , entre otros. Estos materiales se destacan por su estabilidad y seguridad durante los ciclos de carga y descarga, además de exhibir una alta densidad energética.

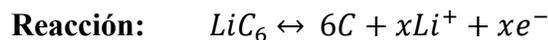
Desde que Sony introdujo las primeras baterías comerciales de iones de litio en 1991, LiCoO_2 ha sido el material preferido para la fabricación de cátodos. Esto se debe a que su voltaje es suficientemente alto para garantizar una elevada densidad de energía, pero no tan alto como para causar la descomposición de los electrolitos. La capacidad teórica de LiCoO_2 es de 274 mAh/g; sin embargo, en la práctica, su capacidad está limitada a aproximadamente 140 mAh/g para evitar la disolución del cobalto en el electrolito, lo que podría comprometer la seguridad y el rendimiento de la batería. [9]



b) **Ánodo**

El ánodo en una celda electroquímica es el electrodo donde ocurre la reacción de oxidación. El litio metálico tiene una densidad de energía significativamente mayor (3860 mAh/g) en comparación con otros materiales anódicos. Sin embargo, debido a su alta reactividad con los electrolitos no acuosos, el litio tiende a formar una película pasiva sobre el ánodo. Aunque esta película puede reducir la corrosión, también provoca un recubrimiento no uniforme durante la carga, lo que puede conducir a la formación de dendritas y, en consecuencia, a cortocircuitos, sobrecalentamiento y problemas de seguridad. [9]

Actualmente, el material anódico más utilizado en las celdas de iones de litio es el grafito. Este material actúa como un huésped de intercalación redox y es conocido por su bajo costo. Además, el grafito ofrece una excelente reversibilidad para la inserción de litio y forma una película protectora con las soluciones electrolíticas cuando el electrodo se polariza a potenciales negativos durante la intercalación del litio. La principal limitación del grafito radica en su baja capacidad teórica (372 mAh/g, LiC_6) y su limitada tasa de descarga, debido a un bajo coeficiente de difusión.



c) **Electrolito**

El electrolito es el material que facilita el transporte de los iones Li^+ entre el cátodo y el ánodo, permitiendo que ocurra la reacción electroquímica en la celda. Generalmente, los electrolitos sólidos se clasifican en electrolitos de polímero (SPE), electrolitos cerámicos inorgánicos (ICE) y electrolitos compuestos sólidos (SCE).

Los SPE consisten en una matriz polimérica mezclada con sales de litio, lo que les otorga excelente flexibilidad, buen rendimiento de términos de seguridad e interfaz de contacto adecuada con los electrodos. Sin embargo, presentan baja conductividad iónica ($<10^{-4} S cm^{-1}$) y un desempeño insatisfactorio en la supresión del crecimiento de dendritas de litio

(Li^o). [4] Por otro lado, los ICE ofrecen una mayor conductividad iónica (10^{-3} - 10^{-2} S cm⁻¹), una amplia ventana electroquímica y alta resistencia mecánica, pero presentan una mala interfaz de contacto con los electrodos. [5]

Estas desventajas en los SPE y los ICE limitan severamente su aplicación comercial en las baterías de litio. Por ello, los SCE, que combinan SPE con rellenos inorgánicos, buscan aprovechar las ventajas de ambos: alta conductividad iónica ($>10^{-4}$ Scm⁻¹), buena flexibilidad y contacto íntimo con los electrodos. En la figura 8.3 resume las comparaciones de rendimiento entre SPE, ICE y SCE.



Figura 8.3. Comparaciones de rendimiento de los SPE, los ICE y los SCE. [11].

d) Colector de corriente

Las funciones del colector de corriente en una batería de iones de litio son cruciales para su rendimiento. Principalmente, el colector de corriente se encarga de transferir de manera uniforme la corriente a través de la celda hacia el material activo. Además, proporciona soporte mecánico al material activo y sirve como punto de conexión para transferir la corriente hacia el exterior de la celda.

Los colectores de corriente más comunes son láminas delgadas de cobre (para el ánodo) y de aluminio (para el cátodo). Uno de los mayores desafíos es optimizar el contacto

entre el metal y el material activo mientras se minimiza la resistencia interna, lo que permitiría manejar corrientes más altas.

El cortocircuito interno a través de colectores de corriente es mucho más peligroso que a través de capas de material activo, ya que el colector de corriente representa más del 90% de la conductividad eléctrica y el 90% de la resistencia mecánica del electrodo. Dado que los colectores de corriente también pueden ser bandas metálicas porosas, esto incrementa la superficie de contacto entre el material químico y el colector, aumentando las tasas de carga. Esto ofrece la oportunidad de reducir las compensaciones entre la velocidad de carga y la autonomía de la batería. [12]

8.1.2 Funcionamiento

Como se mencionó anteriormente, el material del electrodo positivo es típicamente un óxido metálico con una estructura en capas como el óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) o un material con una estructura tipo túnel como óxido de litio-manganeso (LiMn_2O_4). El material del electrodo negativo comúnmente es carbono grafitico, el cual es también un material en capas. Estos materiales se recubren sobre un colector de corriente de lámina metálica (aluminio para el cátodo y cobre para el ánodo) con un aglutinante, que generalmente es un polímero fluorado como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o de sus copolímeros con hexafluoropropileno (PVDF-HFP) y un potenciador de conductividad electrónica con gran área superficial como el negro de humo. [13] En la mayoría de las baterías ion-Li, el electrolito es un líquido hecho a base de una sal de Li disuelta en un disolvente orgánico, por su parte los electrodos (positivo y negativo) son aislados eléctricamente con una película separadora de polietileno o polipropileno microporosa empapada por el electrolito líquido. Cuando se carga la celda, se aplica una fuerza electroquímica externa provocando que el material positivo se oxide y el material negativo se reduzca. En este proceso, los iones de litio se desintercalan del material positivo e intercalan con el material negativo. Seguido de este proceso, los electrones compensadores viajan en el circuito externo y son aceptados por el anfitrión para equilibrar la reacción. La descarga invierte este proceso y los electrones pasan a través del circuito externo para alimentar varios sistemas. En la Figura 8.4 se puede apreciar gráficamente el mecanismo de carga/descarga en una celda ion-Li así como el proceso de inserción del litio dentro de los electrodos.

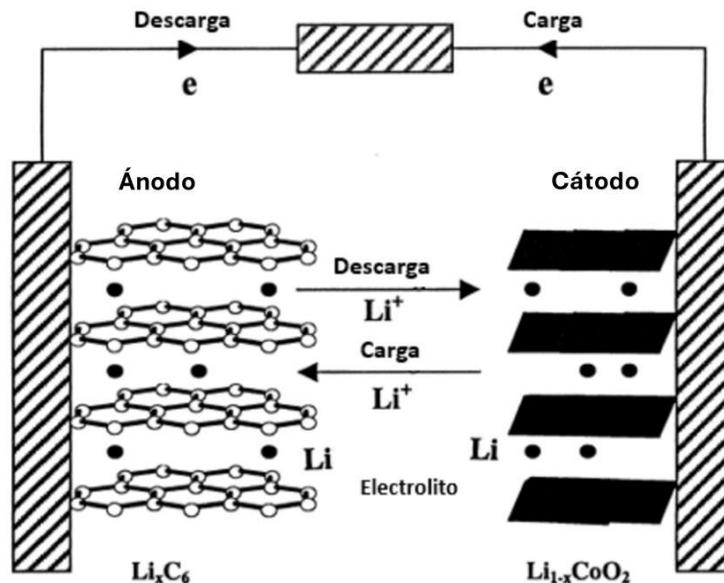


Figura 8.4. Esquema del proceso de carga/descarga en una celda donde existe el fenómeno de inserción del litio entre el ánodo y el cátodo.[13]

8.2 Polímeros conjugados

Los polímeros conjugados se diferencian de los polímeros convencionales por sus notables propiedades electrónicas que se deben a la presencia de sistemas de electrones π que se extienden o deslocalizan a lo largo de la cadena polimérica. En estos polímeros, los átomos de carbono están hibridados en una configuración sp^2 , lo que les permite formar enlaces σ fuertes en el plano de la molécula, mientras que los electrones no enlazantes ocupan orbitales π perpendiculares al plano. Estos orbitales π se solapan a lo largo de la cadena, creando un sistema conjugado que facilita el movimiento de electrones y, por lo tanto, la conductividad eléctrica. A diferencia de los enlaces σ , los enlaces π son más débiles y se encuentran en niveles de energía más altos, lo que facilita la excitación de los electrones y confiere a los polímeros conjugados sus propiedades electrónicas únicas.

La energía requerida para excitar un electrón desde un orbital enlazante π a uno anti enlazante es relativamente baja, lo que resulta en una brecha de energía (band gap) menor en comparación con polímeros no conjugados como el polietileno. En los polímeros conjugados, esta brecha energética típicamente se encuentra en el rango de 1-3 eV, similar a los semiconductores cristalinos convencionales. Por lo tanto, los polímeros conjugados se

comportan como semiconductores, combinando propiedades electrónicas útiles con las propiedades mecánicas de los plásticos. [14]

Estos polímeros suelen contener en su estructura principal anillos aromáticos como fenilos, antracenos, piridinas, carbazoles, tiofenos y pirroles, alternados con enlaces dobles y/o triples. La presencia de electrones π en estos sistemas restringe los grados de libertad rotacionales de las moléculas, otorgándoles rigidez y dando lugar a estructuras moleculares lineales. Esta rigidez y la conjugación de los electrones π son responsables de las propiedades electrónicas y ópticas únicas de los polímeros conjugados. [14]

En la Figura 8.5 se ilustran algunas de las estructuras más comunes de los polímeros conjugados, destacando cómo la alternancia de enlaces dobles y triples, junto con los anillos aromáticos, se crea una red de conjugación que facilita la movilidad electrónica a través de la cadena polimérica. Esta disposición estructural no solo es crucial para sus propiedades semiconductoras, sino también para su uso en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas que incluyen desde celdas solares y transistores hasta diodos emisores de luz (OLEDs) y sensores.

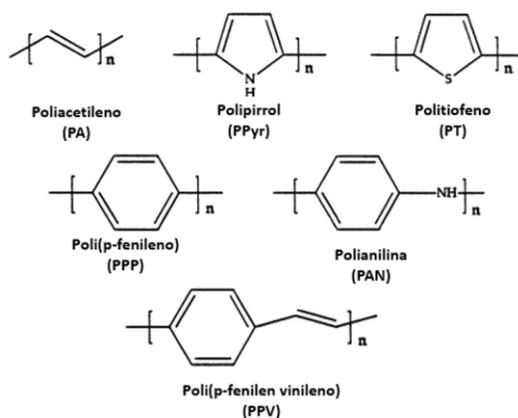


Figura 8.5. Estructura de algunos ejemplos de polímeros conjugados. [15]

8.2.1 Sistemas *Push-Pull*

Los polímeros conjugados "*Push-Pull*" también conocidos como polímeros Donador-Aceptor (D-A) o "estira y empuja", son macromoléculas que presentan una estructura alternante entre unidades electrón-donadoras (D) y electrón-aceptoras (A). Esta disposición única les confiere propiedades electrónicas y ópticas destacadas, haciéndolos muy atractivos para diversas aplicaciones tecnológicas, como celdas solares, dispositivos optoelectrónicos y sensores químicos. Una de las principales razones de su creciente relevancia es su capacidad para exhibir altos coeficientes de extinción molar (ϵ), lo que indica una elevada eficiencia en la absorción de luz. [15] Este atributo es particularmente beneficioso en aplicaciones fotovoltaicas, donde una mayor absorción de luz se traduce en una mayor generación de energía eléctrica.

La modulación de la brecha energética entre los orbitales HOMO y LUMO se logra mediante la hibridación de los niveles moleculares del donador y el aceptor. En los polímeros *Push-Pull*, las interacciones entre las unidades donadoras y aceptoras facilitan la transferencia de electrones, lo cual es crucial para su funcionamiento en dispositivos electrónicos. Esta hibridación resulta en la formación de niveles HOMO y LUMO, que determinan las propiedades electrónicas y ópticas del material. [17]

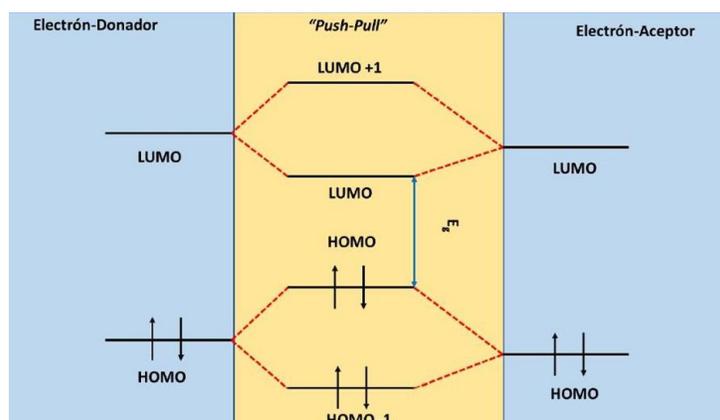


Figura 8.6. Esquema de hibridación de una estructura *Push-Pull*. [17]

Como se puede observar en la Figura 8.6, los niveles moleculares, de ambas moléculas, donadora y aceptora, poseen una diferencia energética, siendo la parte aceptora el material con una mayor profundidad, es decir, con un carácter más electronegativo. Además, cada uno de los materiales posee una brecha energética propia. Cuando se enlazan en una sola

estructura y ocurre la hibridación molecular, se genera una nueva brecha energética característica del material *Push-Pull*, la cual será menor que la de sus precursores.

8.2.2 Conductividad iónica y electrónica

Una idea innovadora que se ha recientemente estudiado es el desarrollo de polímeros conjugados que contengan estructuras capaces de permitir la conductividad mixta (iónica y eléctrica) [23]. La dualidad en el comportamiento electrónico y iónico de estos polímeros, así como el estudio de la relación entre estructura y propiedad, son temas de gran relevancia para comprender y mejorar el desempeño de las baterías de ion-litio.

Los polímeros conjugados neutros (no dopados) generalmente presentan baja conductividad electrónica, en el rango de 10^{-10} a 10^{-5} S cm^{-1} . Sin embargo, estos valores pueden aumentar significativamente mediante dopaje electroquímico o químico. Aunque una alta conductividad eléctrica en los polímeros conjugados depende de niveles suficientes de dopaje, la conductividad iónica está determinada por el movimiento de iones solvatados o intercalados en la matriz polimérica, lo cual se ve favorecido por un menor grado de cristalinidad y una mayor porosidad o bien por el arreglo supramolecular que pueden tomar las cadenas conjugadas en forma de lamelas. A pesar de que muchos polímeros conjugados dopados muestran una excelente conductividad electrónica, es crucial también mejorar la conductividad iónica, que a menudo es significativamente menor. [24]

Por su parte Das et al. [24] sintetizaron el poli(3,4-(2',2'-dietiltridecano)dioxitiofeno) sustituido con un dihexil (PProDOT-Hx2) (figura 8.7 a), el cual logró ciclar hasta +4.5 V (frente a Li/Li^+) sin cambios notables en la reversibilidad electroquímica, además de exhibir una excelente conductividad electrónica de 0.1 S cm^{-1} . En contraste, Wang et al. [25] sintetizaron un polímero portador de escuaraina-antraquinona (PSQ, figura 8.7 b) con una vida útil ultra larga de hasta 30,000 ciclos a 2,000 mA/g, mostrando un desvanecimiento de capacidad muy bajo, del 0.0017%, lo que lo sitúa entre los mejores resultados de baterías totalmente orgánicas.

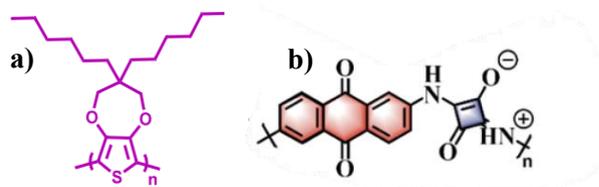


Figura 8.7 Polímeros conjugados implementados dentro de componentes de baterías con conductividad dual: a) PProDOT-Hx2 [24] y b) PSQ [25].

En el grupo de trabajo, se han obtenido una serie de PPEs portadores de unidades dietilenglicol-cloro (HPBz, CPAIBz y CPSBz) para su uso como material activo y aglutinante en electrodos de baterías ion-Li. [54] En el análisis preliminar del desempeño electroquímico encontrado fue que los electrodos elaborados con los polímeros HPBz y CPAIBz presentaron un comportamiento típico de cátodo, además de exhibir alta capacidad inicial intrínseca de 240 y 160 mAhg^{-1} , respectivamente (Fig. 8.8). Estos valores son mayores a los reportados para LiCoO_2 . (150mAhg^{-1}), el cual es el material catódico más utilizado en las baterías ion-Li. Por otra parte, aunque el valor de capacidad de CPSBz es más bajo (110mAhg^{-1}), este valor aún se encuentra dentro del margen de la capacidad específica de algunos materiales comerciales como el LiMn_2O_4 (120mAhg^{-1}).

A pesar de los buenos resultados obtenidos, estos polímeros están aún lejos de alcanzar su máximo potencial, al presentar una pobre solubilidad y degradación durante las pruebas galvanostáticas.

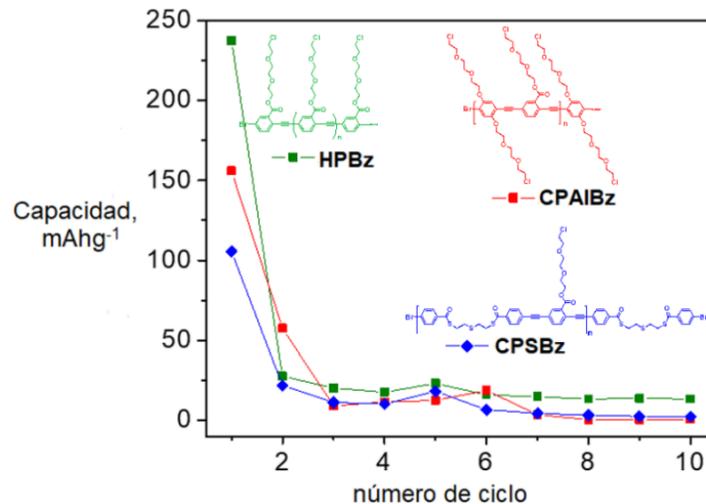


Figura 8.8 Capacidad de descarga durante 10 ciclos, para celdas: $\text{Li}^0 / (\text{LiPF}_6 \text{ 1M en DMC: PC:EC } 1:1:1 \text{ v/v}) / (\text{Polímero-CSP})$. a) HPBz, b) CPAIBz y c) CPSBz. [54]

Por otra parte, también se han obtenido polímeros del tipo PPE portadores de unidades dietilenglicol (Homopolímero Gly) y polímeros conjugados del tipo benzoato-benzoditiofeno (Copolímero DiGly-BDT) donde los resultados de voltametría indican que los polímeros presentan actividad electroquímica con tendencia a un comportamiento catódico. Además, las pruebas de carga/descarga mostraron que los polímeros son electroquímicamente estables en una ventana de trabajo de -2 a 2 V vs Ag/AgCl hasta por 8 ciclos de carga y descarga, siendo el Homopolímero Gly el material más estable electroquímicamente bajo estas condiciones, lo que promueve su uso potencial para el desarrollo de baterías ion-Li. [55]

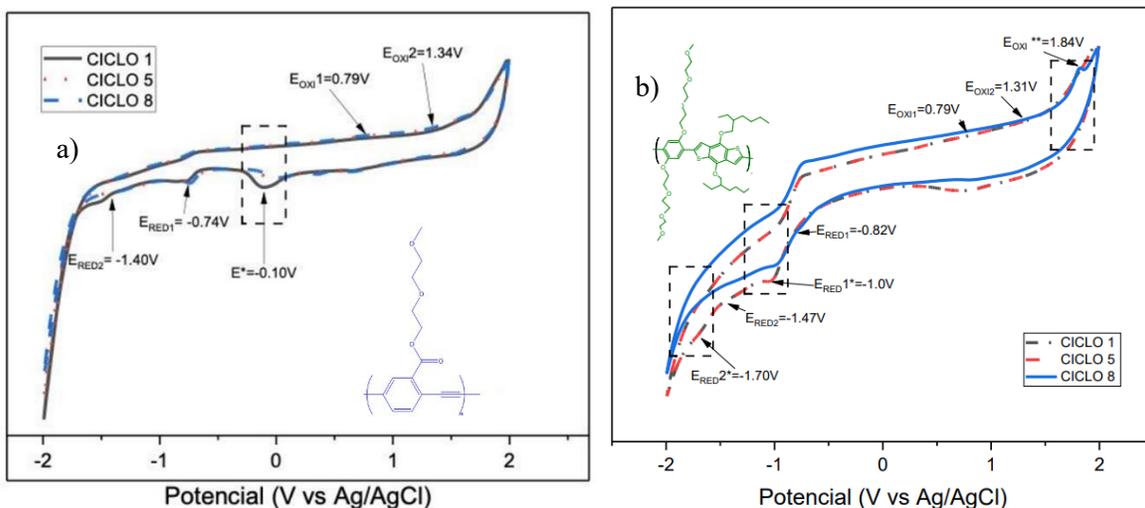


Figura 8.9 Voltagrama del a) Homopolímero Gly, donde el potencial a -0.10 V corresponde a la presencia de agua por lo hidrofílico del material, b) Copolímero DiGlyBDT correspondiente a los ciclos 1, 5 y 8. [55]

8.3 Estado del arte

8.3.1 Electrolitos compuestos sólidos

Reemplazar los electrolitos líquidos convencionales con electrolitos poliméricos ha demostrado ser un método prometedor para abordar los problemas de seguridad en las baterías basadas en litio. Los electrolitos poliméricos para estas baterías se dividen en tres categorías principales: electrolitos poliméricos sin disolventes (SPE), electrolitos poliméricos en gel (GPE) y electrolitos poliméricos compuestos (CPE). En la figura 8.10 se presentan las configuraciones de las baterías ion-litio con distintos tipos de electrolitos sólidos. El concepto de electrolito polimérico se introdujo en 1973 cuando Fenton et al. informaron que las sales de metales alcalinos pueden disolverse en poli(óxido de etileno) (PEO) para formar complejos conductores. [12] En 1978, Armand et al. propusieron un SPE de sal de PEO-Li con una conductividad iónica de 10^{-4} S cm^{-1} a $40\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para baterías de litio. [26] Más tarde, en 1988, Skaarup et al. incorporaron partículas conductoras iónicas rápidas, como Li_3N (con alta conductividad iónica a temperatura ambiente de 10^{-3} S cm^{-1}), como rellenos en la matriz de PEO- LiCF_3SO_3 . [27] Además, Wiczorek et al. descubrieron que la adición de rellenos no iónicos como Al_2O_3 , podría mejorar la conductividad iónica de

los electrolitos basados en PEO en al menos un orden de magnitud, principalmente debido al aumento de la fase amorfa con alta movilidad iónica. [28]

Desde estos trabajos pioneros, los electrolitos poliméricos han experimentado un progreso rápido debido a sus destacadas ventajas, como baja inflamabilidad, fácil procesabilidad, mayor tolerancia a vibraciones, golpes y deformaciones mecánicas en comparación con los electrolitos líquidos, y mejor contacto interfacial y compatibilidad con los electrodos en comparación con los electrolitos sólidos inorgánicos. [12] Un electrolito polimérico ideal para baterías basadas en litio debe cumplir simultáneamente con los requisitos de alta conductividad iónica cercana a la de los electrolitos líquidos (10^{-4} - 10^{-3} S cm^{-1} a temperatura ambiente), alto número de transferencia de iones de litio, baja resistencia interfacial, excelente estabilidad térmica y electroquímica, y suficiente resistencia mecánica. [18] Además, una alta estabilidad electroquímica (al menos 4 V frente a Li/Li^+ , preferiblemente ≥ 4.5 V frente a Li/Li^+) permitiría la aplicación de estos materiales como cátodos con potenciales redox más altos.

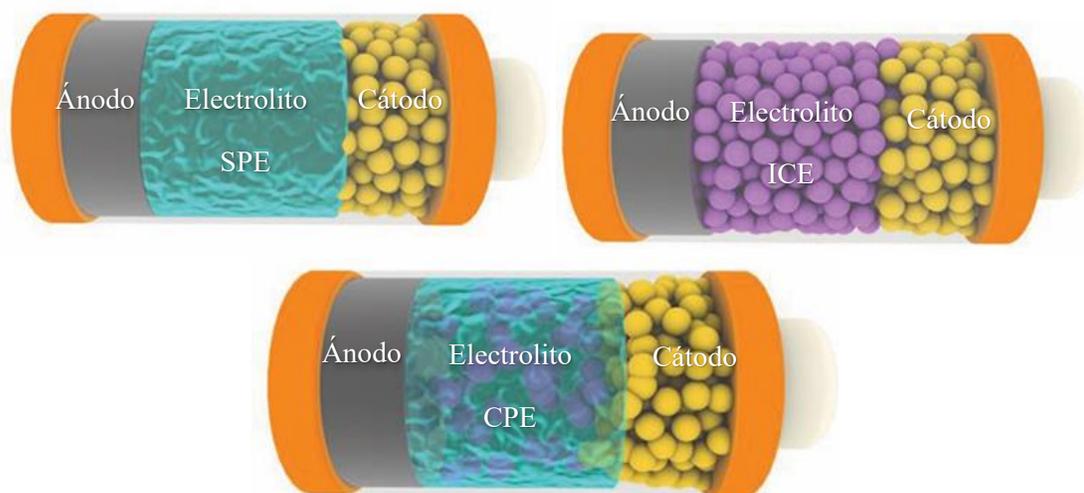


Figura 8.10. Configuración de batería ion-litio con distintos tipos de electrolitos sólidos. [12]

8.3.2 Rellenos inorgánicos

Los rellenos inorgánicos pueden clasificarse en rellenos activos y rellenos pasivos según su comportamiento en la conducción iónica. Los rellenos pasivos generalmente incluyen óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc.), minerales (como montmorillonita y halloysita), estructuras metal-orgánicas (MOFs), entre otros. Por otro lado, los rellenos activos abarcan todos los

materiales conductores de iones de litio, como los de tipo LISICON, NASICON, tipo perovskita (LLTO), tipo granate (LLZO), y sitios de dopaje como: Ca, Sr, Ba, K, etc., y Zr: Ta, Nb, etc., así como algunas otras cerámicas (LiPON, Li₃N, etc.). [20] Tanto los rellenos inactivos como los activos en la matriz polimérica pueden actuar como plastificantes, desordenando la cristalización de las matrices poliméricas, lo que aumenta la conductividad iónica de los electrolitos compuestos y facilitar la disociación de las sales de litio. Además, los rellenos activos pueden proporcionar una vía altamente eficiente para el transporte de iones de litio.

Los electrolitos de óxido, especialmente el tipo granate Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO), presentan ventajas en términos de estabilidad al aire, compatibilidad con materiales de cátodo y ánodo de metal de litio, y una amplia ventana electroquímica (>5 V vs Li/Li⁺). LLZO tiene dos fases cristalinas: la fase cúbica (c-LLZO) a alta temperatura y la fase tetragonal (t-LLZO) a baja temperatura, véase figura 8.11 para una representación detallada de las fases cristalinas. La conductividad iónica de c-LLZO es dos órdenes de magnitud mayor que la de t-LLZO, por lo que c-LLZO es más deseable en aplicaciones prácticas. [21] Para estabilizar c-LLZO y mejorar la conductividad iónica, se ha utilizado el dopaje con cationes multivalentes en los sitios de Li (Ga, Al, etc.) y Zr (Nb, Ta, etc.). La conductividad iónica puede alcanzar 10⁻⁴ a 10⁻³ S cm⁻¹ después del dopaje, lo que se acerca a la del electrolito líquido (~10⁻² S cm⁻¹) y puede cumplir con el requisito básico para las baterías. Entre los materiales obtenidos por dopaje de LLZO con varios elementos, el LLZO dopado con Ta (LLZTO) se considera el más prometedor debido a combinación de alta conductividad iónica y estabilidad frente al metal de litio en comparación con otros materiales dopados con LLZO. Además de la alta conductividad iónica, es crucial obtener LLZTO con menos defectos y alta resistencia mecánica, ya que estudios recientes han reportado la posibilidad de que las dendritas de Li^o pueden crecer dentro de LLZO y penetrar en el electrolito, lo que podría llevar a un cortocircuito interno. [22]

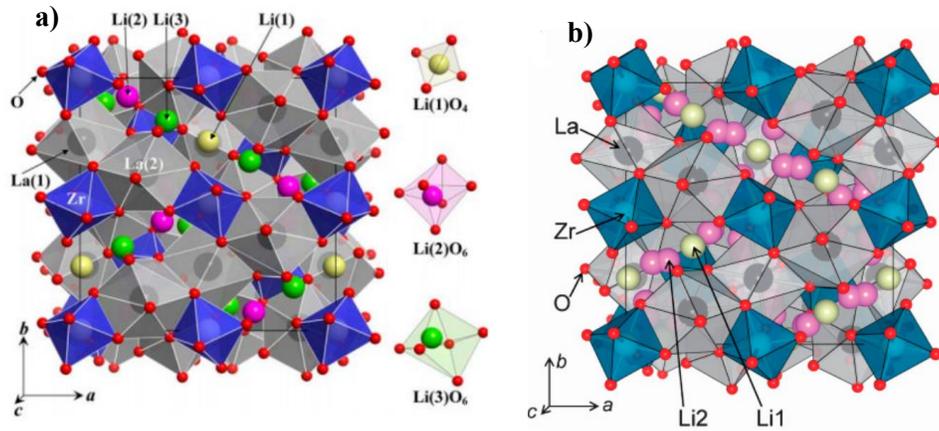


Figura 8.11. Estructura cristalina de: a) tetragonal, t-LLZO y b) cúbica c-LLZO. [22]

8.3.3 Interfaz cerámico-polímero

Los ICE presentan desafíos para el funcionamiento de las baterías debido al contacto deficiente con los electrodos y a la electrodeposición no homogénea de Li^+ . El mal contacto del interfaz combinado con la fragilidad de la cerámica provoca una alta resistencia interfacial, fallas mecánicas, crecimiento de dendritas y cortocircuitos. En contraste, los SPE pueden proporcionar una mejor interfaz, contacto con los electrodos y estabilidad mecánica durante el funcionamiento de la batería. Sin embargo, los SCE no logran prevenir la formación de dendritas, especialmente a altas densidades de corriente, lo que puede provocar cortocircuitos en las celdas y fallos en la batería. [29]

Se ha especulado que la presencia de una interfaz inadecuada entre LLZO y PEO es resistiva para la conducción de iones Li^+ . La adición de nanopartículas cerámicas mejora la conductividad iónica en SPE al reducir la cristalinidad de la matriz polimérica y promover una interacción favorable entre los grupos superficiales cerámicos, los iones Li^+ y el polímero. Sin embargo, la conductividad del ion Li^+ en los SPE sigue siendo menor que en los electrolitos cerámicos. Por lo tanto, en un electrolito compuesto con alto contenido iónico, la mayoría de la conducción de iones Li^+ debe ocurrir en la fase LLZO. [30] En un compuesto con partículas homogéneamente dispersas, el ion Li^+ necesita cruzar la interfaz SPE/LLZO; por lo tanto, una baja conductividad iónica indica una interfaz resistiva SPE/LLZO.

En trabajos recientes, se ha reducido el valor de la resistencia interfacial introduciendo una capa de polímero sobre las partículas cerámicas, lo que permite una mejor distribución dentro

del PEO debido a la compatibilidad de la interfaz polímero/polímero y aumenta la conductividad iónica del sistema. Por ejemplo, Li *et al.* [31] prepararon rellenos de polidopamina hueca (HPDA) utilizando sílice hueca como plantilla, recubierta con una capa de polidopamina (PDA). Esta capa facilitó la dispersión de HPDA en PEO, mejorando la compatibilidad con la matriz de PEO. La conductividad iónica de los CPE HPDA-PEO fue de $0.19 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Por su parte, Huang *et al.*, [32] recubrieron LLZTO con PDA, lo que permitió una dispersión uniforme del 80% en SPE y aumentó la conductividad iónica a $1.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. En la figura 8.12 se representa las diferencias en la dispersión de las partículas LLZTO en PEO con y sin recubrimiento de PDA.

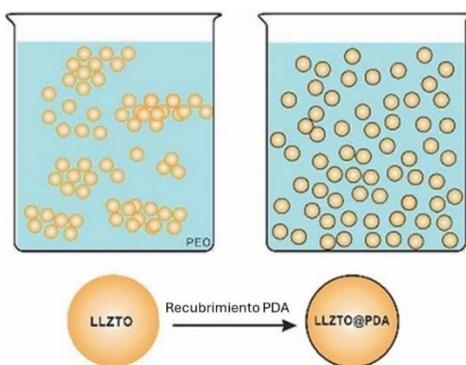


Figura 8.12. Diferencia en la dispersión de LLZTO en PEO con y sin recubrimiento de PDA. [32]

8.3.4 Rutas de conducción iónica del litio

Los detalles de las vías de conducción iónica siguen siendo poco claros. En primer lugar, las cadenas de polímero se anclan a los sitios superficiales de los rellenos inorgánicos mediante interacciones físicas y/o químicas, creando áreas amorfas en los polímeros que facilitan el transporte rápido de iones de litio. En segundo lugar, las fuertes interacciones ácido-base de Lewis y el efecto de carga espacial inducido por los rellenos inorgánicos y las especies iónicas en la matriz polimérica aumentan la concentración de iones de litio libres, generando subestructuras conductoras de iones de litio en las interfaces. Finalmente, los rellenos conductores de iones de litio actúan como canales de conducción.[33] En la figura 8.13 se ilustran las rutas de conducción de los iones de litio en electrolitos poliméricos compuestos.

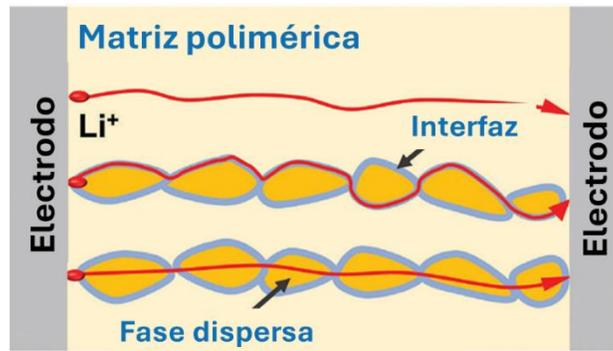


Figura 8.13. Rutas de conducción iónica del litio en electrolitos poliméricos compuestos (CPE).[33]

Hu *et al.* [34] emplearon RMN en estado sólido para investigar la ruta de transporte de iones en electrolitos compuestos de LLZO-PEO. Encontraron que el transporte de iones se transportaba gradualmente desde el PEO hacia las interfaces y, posteriormente, hacia las partículas de LLZO débilmente conectadas (figura 8.14). Este fenómeno también fue observado por Nan *et al.* [35], quienes sintetizaron electrolitos compuestos en diferentes configuraciones, desde “cerámica en polímero” (CIP) hasta “polímero en cerámica” (PIC) con diferentes contenidos de partículas de granate. Los electrolitos CIP exhibieron mayores conductividades iónicas que los electrolitos PIC, aunque estos últimos presentaron una menor energía de activación en comparación con los primeros.

Estas diferencias se deben principalmente a las diferentes rutas de transporte de iones de litio. En casos de bajo contenido de LLZO, la conducción era principalmente mediada por el PEO. Sin embargo, al aumentar el contenido de LLZO, tanto las interfaces LLZO/PEO como el propio cuerpo de LLZO influyeron en el transporte de iones.

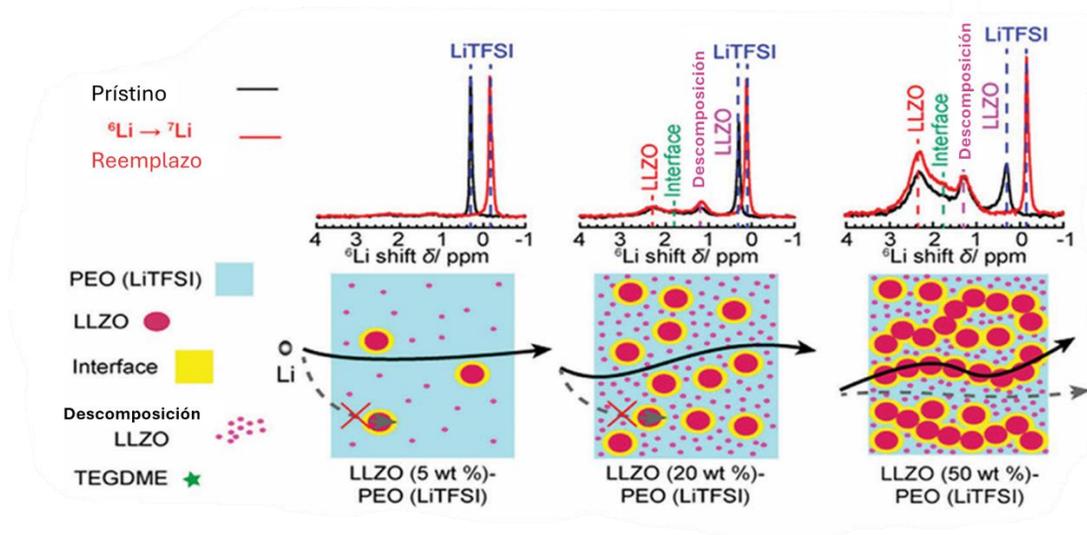


Figura 8.14. Espectros de RMN en estado sólido en sistemas LLZO/PEO a diferentes concentraciones y los posibles caminos de conducción iónica del litio en la matriz PEO. [34]

9 Marco de referencia

9.1 Hipótesis

El desarrollo de nuevos materiales a partir de polímeros conjugados tipo benzoato-benzoditiofeno (Bz-BDT) que incorporen unidades de etilenglicol permitirá una mejora significativa en el desempeño electroquímico de los electrolitos compuestos sólidos para baterías de iones de litio. El recubrimiento de partículas cerámicas del tipo $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) con estos polímeros conjugados optimizará la compatibilidad entre el LLZTO y la matriz de poli(óxido de etileno) (PEO), facilitando una mejor interacción entre las fases cerámico-polímero. Este recubrimiento mejorará la conducción iónica y electrónica, al tiempo que proporcionará estabilidad química y térmica al sistema. Así, el desarrollo de materiales electrolíticos sólidos en lugar de los líquidos inflamables se aborda problemas de seguridad, ofreciendo un sistema de almacenamiento de energía más seguro y duradero para baterías de iones de litio.

9.2 Objetivo general

Desarrollar nuevos materiales a partir de polímeros conjugados tipo benzoato-benzoditiofeno (Bz-BDT) que incorporen unidades laterales de etilenglicol para su aplicación en la formulación de electrolitos compuestos sólidos en de baterías de iones de litio.

9.3 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar polímeros conjugados de tipo Bz-BDT con cadenas etilenglicol mediante reacciones de acoplamiento cruzado con catalizadores de paladio.
- Modificar las partículas cerámicas de LLZTO por medio del recubrimiento por inmersión con los polímeros conjugados obtenidos.
- Establecer una metodología para la preparación de electrolitos compuestos sólidos utilizando las partículas cerámicas LLZTO recubiertas como relleno activo inorgánico en una matriz de poli(óxido de etileno) (PEO).
- Preparar y caracterizar los electrolitos compuestos, sólidos para su posterior implementación en celdas electroquímicas de iones de litio.
- Evaluar el desempeño electroquímico de los electrolitos compuestos sólidos utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).
- Correlacionar la influencia de la estructura de los polímeros conjugados sobre las propiedades electroquímicas de los electrolitos.
- Analizar el potencial de los materiales obtenidos como electrolitos en sistemas de almacenamiento de energía basados en baterías de iones de litio.

9.4 Justificación

La investigación propuesta en este proyecto ofrece una alternativa innovadora a los materiales convencionales utilizados como electrolitos para su implementación en baterías de iones de litio. Estos nuevos sistemas podrían permitir la construcción de electrolitos compuestos sólidos de próxima generación, proporcionando una conductividad iónica eficiente. Esto resultaría en sistemas con mayor durabilidad y estabilidad electroquímica, térmica y dimensional.

Esta propuesta es original e innovadora, ya que no se ha reportado en la literatura el uso de este tipo de familia de polímeros (benzoato-benzoditiofeno) como materiales para electrolitos sólidos en sistemas de iones de litio. Igualmente, no se ha investigado la influencia de la modificación estructural en la modulación simultánea de la conductividad iónica y electrónica. En este contexto, la propuesta contribuirá significativamente a profundizar en el entendimiento de los mecanismos de transferencia iónica y de carga electrónica, así como en el comportamiento de las fases e interfaces que entre las macromoléculas conjugadas basadas en un sistema “push-pull” Bz-BDT. Los materiales desarrollados contribuirán a la innovación mediante la mejora del desempeño electroquímico de las baterías de iones de litio. Los electrolitos fabricados a partir de estos materiales impulsarán el desarrollo de nuevas tecnologías para el aprovechamiento de energías limpias y renovables. Estos sistemas serán más eficientes, con mayor capacidad de almacenamiento, vida útil prolongada y seguridad mejorada, lo que permitirá extender su aplicación a dispositivos con mayores demandas energéticas y bajo condiciones climáticas más extremas.

10 Desarrollo experimental

10.1 Reactivos y disolventes

A continuación, se presentan los reactivos utilizados en la etapa de síntesis de este trabajo. Todos los reactivos fueron adquiridos a través de la compañía Sigma-Aldrich, TCI y, en la mayoría de los casos, se emplearon sin purificación previa. Sin embargo, algunas sustancias recibieron tratamientos específicos antes de su uso, los cuales se describen de manera detallada en la sección correspondiente.

Ácido 2,5-dibromobenzoico, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etan-1-ol, 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etan-1-ol, cloruro de 4-metilbencensulfonil, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), *p*-toluensulfonato de 4-dimetilaminopiridinio, 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), (4,8-di((2-etilhexil)oxi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(trimetilestanano) (BDT), dicloro-bis(trifenilfosfina)paladio (II), fluoruro de tetrabutil amonio (TBAF), carbonato de potasio, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, zirconato de lantano y litio, dopado con tantalio (LLZTO), poli(óxido de etileno) ($M_w = 4\,000\,000$ g/mol) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI).

Se emplearon como solventes: Hexano, tolueno, cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, etanol, acetona, y *N,N*-dimetilformamida (DMF), todos de la marca comercial J.T Baker. Estos solventes fueron sometidos a tratamientos adicionales de purificación como destilación, secado, y extracciones líquido-líquido a excepción de aquellos utilizados en la caracterización de las propiedades fotofísicas, los cuales fueron adquiridos de Aldrich y Chemical y se usaron directamente por ser de grado espectroscópico. Para la caracterización espectroscópica y el análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC), se utilizaron disolventes de grado espectroscópico (Sigma-Aldrich). Para la caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN) se emplearon cloroformo y metanol deuterados (Sigma-Aldrich).

A continuación, se describen los tratamientos adicionales realizados a algunos de los solventes para antes de ser utilizados en la síntesis:

Cloruro de metileno/cloroformo empleado como co-solvente en las reacciones: Se realizaron tres extracciones líquido-líquido en un embudo de separación, utilizando una parte de agua por cada parte de solvente, con el objetivo de eliminar el metanol que trae como agente estabilizante. Al finalizar esta etapa, el solvente se almacena en cloruro de calcio anhidro (CaCl_2).

Al momento de requerirse, se lleva a cabo la destilación utilizando pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente secante. Para ello, el solvente (CHCl_3 o CH_2Cl_2) se trasfiere vía cánula a un matraz de destilación que contenga polvo de P_2O_5 . El proceso se realiza en una atmósfera inerte, con el objetivo de crear una presión interna adicional a la presión de vapor del solvente en destilación, evitando así que la humedad relativa del aire interfiera en el proceso de eliminación del agua contenida en el solvente. La destilación a reflujo se lleva a cabo durante al menos 2 horas. Finalmente, el solvente se colecta y se transfiere mediante cánula al matraz de reacción.

10.2 Procedimiento general para las esterificaciones empleando el protocolo DCC/DMAP

Este procedimiento se utiliza en la síntesis de los precursores de los monómeros: (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (2) y (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (3). En un matraz de dos bocas “A” de 250 mL, se colocan un agitador magnético y las cantidades correspondientes del alcohol y del ácido, generalmente en una proporción de 2.2:1 eq alcohol/ácido. Posteriormente se conecta una válvula y un septum al matraz, y se satura el sistema con argón durante 2 minutos.

En un matraz bola “B” de 100 mL, sumergido en un baño con hielo se añaden las cantidades correspondientes de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), se introduce un agitador magnético, se sella con septum, y se satura con N_2 durante 2 minutos. Como disolvente, se emplean *N,N*-dimetilformamida (DMF) y cloruro de metileno (CH_2Cl_2) secos o recién destilados en relación 1:1 v/v. Una vez solubilizadas las materias primas, el contenido del matraz “B” se transfiere al matraz “A” mediante cánula. Finalmente, se añade *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) disuelta en CH_2Cl_2 a la mezcla de reacción en el matraz “A” utilizando una cánula. El matraz de reacción se mantiene a aproximadamente $0\text{ }^\circ\text{C}$ en un baño

de hielo. El sistema se agita hasta alcanzar la temperatura ambiente y se calienta a 60 °C durante 24-48 horas.

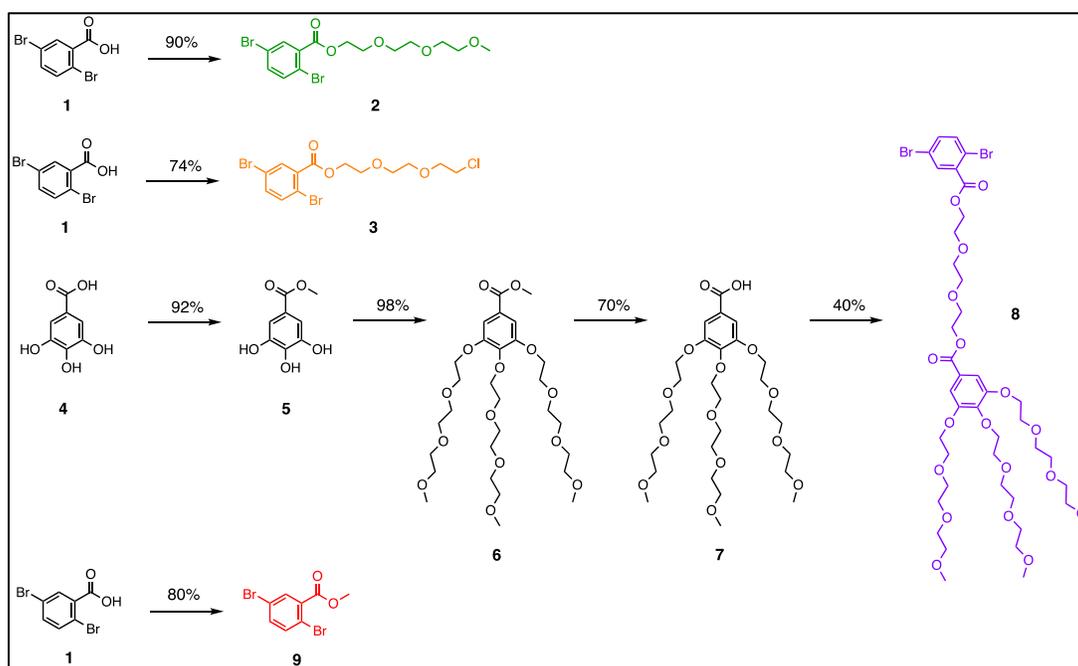
10.3 Procedimiento general para las reacciones de acoplamiento de Stille

En un matraz “A de dos bocas, equipado con un agitador magnético y una válvula de vidrio, previamente purgado con argón (Ar), se colocan el compuesto halogenado, el reactivo (4,8-di((2-etilhexil)oxi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil)bis(trimetilestanano) (benzoditiófen, BDT) y el catalizador dicloro-bis(trifenilfosfina)paladio (II), (Pd(PPh₃)Cl₂). En un matraz “B”, también equipado con una válvula y un agitador magnético, se transfiere mediante cánula tolueno previamente destilado, que luego se desgasifica mediante ciclos lentos de vacío/Ar. Finalmente, el sistema se deja bajo atmósfera inerte y se transfiere el contenido del matraz “B” al matraz “A” mediante cánula. La mezcla de reacción se mantiene en agitación y calentamiento a 80 °C durante 72 horas, realizando un ciclo de desgasificación por cada día transcurrido.

10.4 Ruta de síntesis

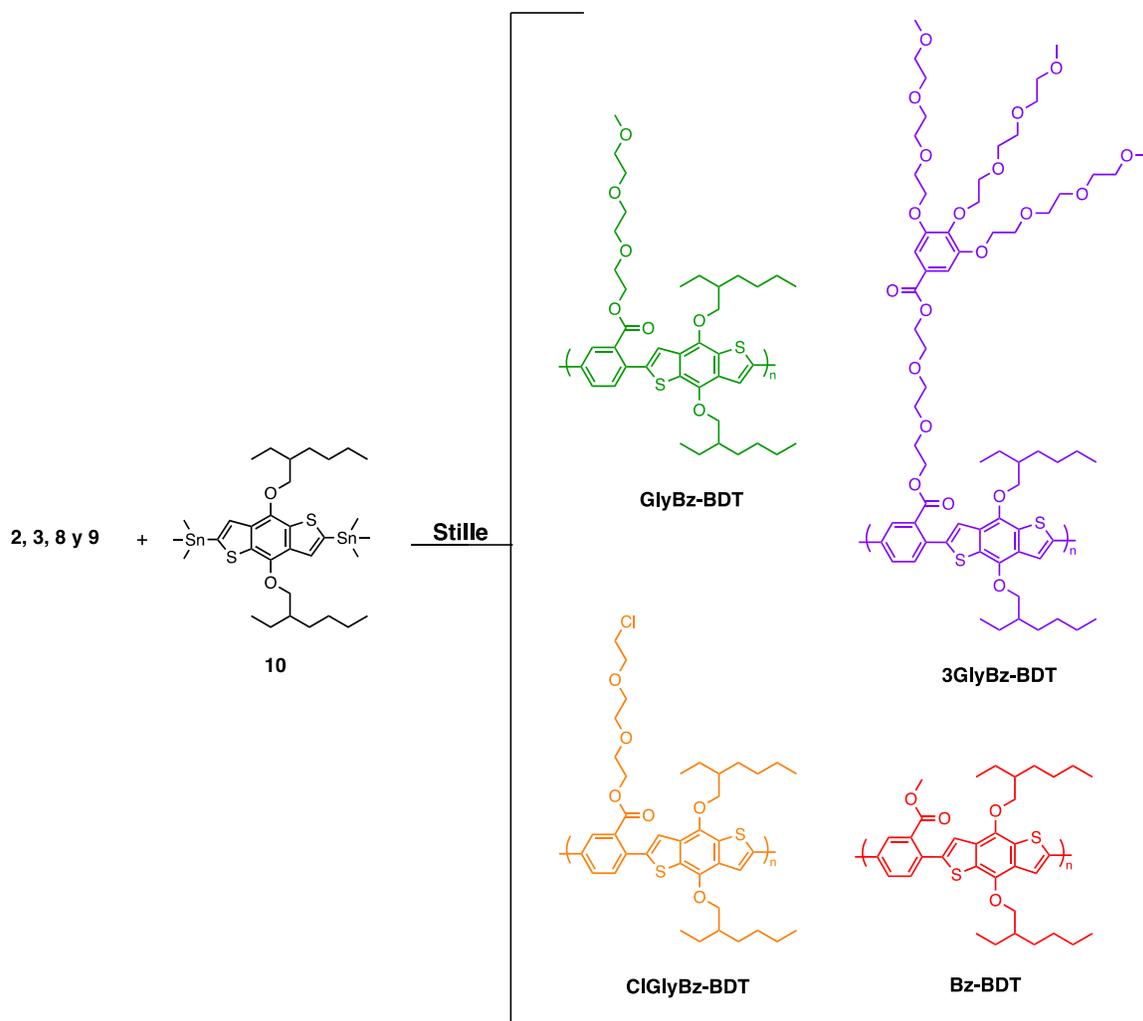
En este apartado se describe la estrategia implementada para la síntesis de las macromoléculas benzoato-BDT portadores de unidades etilenglicol (identificadas en secciones posteriores como: **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT**) y un sistema sin unidades etilenglicol (**Bz-BDT**) mediante la reacción de policondensación cruzada de Stille por el efecto catalítico del paladio (0). En los Esquemas 1 y 2 se describen las rutas de síntesis para la obtención de los monómeros y polímeros, respectivamente. Dado que la reacción de polimerización involucra el acoplamiento de un arilo con terminaciones estánicas y un arilo con terminaciones halogenadas, la estrategia consistió en sintetizar una serie de monómeros 2,5-dibromados con diferentes sustituyentes, ya sea con grupos benzoato o alcoxi, y portadores de diferentes números de cadenas de unidades etilenglicol para estudiar el efecto del número de cadenas dietilenglicol sobre la conductividad iónica en los electrolitos compuestos sólidos.

Los monómeros **2** y **3** fueron sintetizados partiendo de la esterificación tipo Steglich del compuesto comercial el ácido 2,5-dibromo benzoico **1** con 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol y con 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol, respectivamente, en presencia de DCC y DMAP a 40 °C por 16 h. Por su parte, el monómero **8** se sintetizó partiendo del ácido gálico **4**, el cual fue sometido a una reacción de esterificación de Fischer-Speier con una mezcla de MeOH/H₂SO₄ a 40 °C por 16 h para obtener **5**, el cual a su vez, se sometió a una alquilación de Williamson con (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 4-metilbencensulfonato (3 eq) en presencia de K₂CO₃ y DMF a 70 °C por 48 h para así introducir tres cadenas etilenglicol **6**. Después, se realizó una reacción de desprotección del ácido con una mezcla de KOH/MeOH a 50 °C por 24 h para obtener el compuesto **7**. Posteriormente, **7** se esterificó con el monómero **3** en presencia de DBU, en tolueno, a 90 °C por 18 h para generar el nuevo monómero **8**. Por último, se obtuvo el monómero 2,5-dibromometilbenzoato **9**, siendo el sistema que no contiene cadenas glicólicas, a partir de una reacción de Fischer-Speier del ácido 2,5-dibromobenzoico **1** con MeOH/H₂SO₄ a 80 °C por 4 h. En el **Esquema 1** se describe la ruta de síntesis para la obtención de los monómeros **2**, **3**, **8** y **9**.



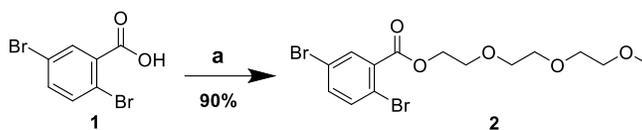
Esquema 1. Ruta de síntesis de los monómeros **2**, **3**, **8** y **9**.

Tras obtener los monómeros, los polímeros fueron sintetizados mediante reacciones de acoplamiento de Stille entre los monómeros dibromados **2**, **3**, **8** y **9** con el organoestannano BDT **10** para obtener los polímeros identificados como **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT**, **3GlyBz-BDT** y **Bz-BDT** (Esquema 2). Todas las policondensaciones fueron llevadas a cabo empleando el catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ en tolueno a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h.



Esquema 2. Ruta de síntesis de polímeros **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT**, **3GlyBz-BDT** y **Bz-BDT**.

10.4.1 Síntesis de (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (2)



a: 2-[2-(2 metoxietoxi)etoxi]etanol/DMAP/DCC/CH₂Cl₂/DMF, 40 °C, 16 h

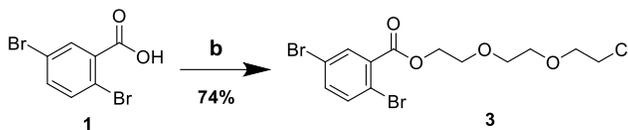
En un matraz de fondo redondo de dos bocas (250 mL), provisto de un agitador magnético, se colocan 0.5 g (1.79 mmol) de ácido 2,5-dibromobenzoico (1), 0.65 g (3.94 mmol) de 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etan-1-ol, 0.386 g (1.88 mmol) de DCC y 0.05 g (0.4 mmol) de DMAP. A continuación, se sellan las bocas del matraz utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos antes de agregar el solvente. Posteriormente, se transfieren 10 mL de DMF y 10 mL de CH₂Cl₂ como solventes (tratados según los procedimientos descritos en la Sección 8.1) mediante cánula. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 24 horas a 60 °C. Finalmente, se obtienen 0.45 g (90%) de un líquido amarillo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.92 (d, J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (dd, J = 2.5, 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.48 (t, J = 4.9 Hz, 2H, CH₂-α-O-C=O), 3.82 (t, J = 4.8 Hz, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.66 (m, 6H, CH₂), 3.52 (t, J = 4.9 Hz, 2H, CH₂-O-CH₃), 3.35 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.69 (C=O), 135.70 (C_{Ar}C_{Ar}), 135.51 (C_{Ar}C_{Ar}), 134.19 (C_{Ar}C_{Ar}), 133.59 (C_{Ar}C_{Ar}), 120.96 (C_{Ar}C_{Ar}-Br), 120.50 (C_{Ar}-Br), 71.93 (CH₂-O-CH₃), 70.65 (CH₂), 70.60 (CH₂), 68.86 (CH₂-β-O-C=O), 64.92 (CH₂CH₂-α-O-C=O), 59.02 (CH₃).

Para una ilustración más detallada de la asignación de los protones y carbonos de la estructura, refiérase a los espectros del Apéndice 15.1.1.

10.4.2 Síntesis de (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (3)



b: 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etanol/DMAP/DCC/CH₂Cl₂/DMF, 40 °C, 16 h

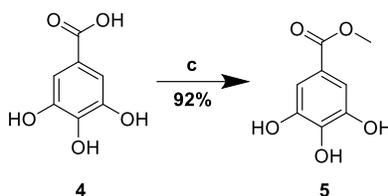
En un matraz de fondo redondo de dos bocas (250 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.5 g (1.79 mmol) de ácido 2,5-dibromobenzoico (1), 0.65 g (3.94 mmol) de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etan-1-ol, 0.386 g (1.88 mmol) de DCC y 0.05 g (0.4 mmol) de DMAP. A continuación, se sellan las bocas del matraz utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos antes de agregar el solvente. Finalmente, se transfieren 10 mL de DMF y 10 mL de CH₂Cl₂ como solventes (tratados según los procedimientos descritos en la Sección 8.1) mediante cánula. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 24 horas a 60 °C. Finalmente se obtienen 0.37 g (74%) de un líquido naranja.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.91 (d, J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (dd, 1H, J = 2.5, 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.47 (t, J = 4.9 Hz, 2H, CH₂-α-O-C=O), 3.82 (t, J = 4.7 Hz, 2H, CH₂-β-O-C=O), 3.74 (t, J = 6.0 Hz, 2H, CH₂-β-Cl), 3.67 (m, 4H, CH₂-γ-O-C=O y CH₂-δ-O-C=O), 3.60 (t, J = 6.00 Hz, 2H, CH₂-α-Cl).

RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.69 (C=O), 135.71 (C_{Ar}), 135.69 (C_{Ar}), 134.18 (C_{Ar}), 133.55 (C_{Ar}), 120.97 (C-Br), 120.48 (C-Br), 71.40 (CH₂), 70.67 (CH₂), 70.61 (CH₂), 64.86 (CH₂-β-O-C=O), 61.73 (CH₂-α-O-C=O), 42.74 (C-Cl).

Para una ilustración más detallada de la asignación de los protones y carbonos de la estructura, refiérase a los espectros del Apéndice 15.1.2.

10.4.3 Síntesis de 3,4,5-trihidroximetilbenzoato (5)



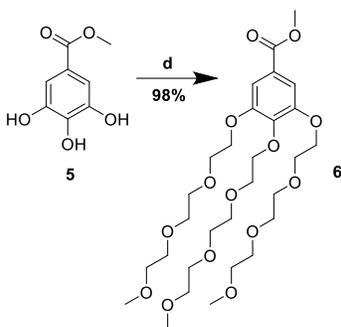
c: MeOH/H₂SO₄, 80 °C, 4 h

En un matraz de fondo redondo de dos bocas (250 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 5 g (29.39 mmol) de ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (4), 50 mL de metanol y 0.62 mL de ácido sulfúrico. A continuación, se sellan las bocas utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 4 horas a 80 °C. Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente, y se evapora el metanol restante utilizando un rotavapor. Luego, se ajusta el pH del sistema al intervalo de 4-5. Finalmente, se obtienen 5 g (92.38 %) de un sólido verde.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 6.92 (s, 2H, Ar-H), 3.74 (s, 3H, -CH₃).

Para una ilustración más detallada de la asignación de los protones de la estructura, refiérase a los espectros del Apéndice 15.1.3.

10.4.4 Síntesis de 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)etilmetilbenzoato (6)



d: K₂CO₃/DMF, 70 °C, 48 h

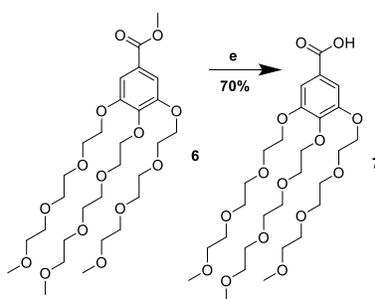
En un matraz de fondo redondo de dos bocas (250 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 2 g (10.86 mmol) de 3,4,5-trihidroximetilbenzoato (5), 10.37 g (32.58 mmol) de [2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil] 4-metilbencensulfonato y 6.75 g (48.87 mmol) de carbonato de potasio. A continuación, se sellan las bocas utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos antes de agregar el solvente. Posteriormente, se transfieren (mediante cánula) 10 mL de DMF. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 48 horas a 70 °C. Para la recuperación del producto, se realizó una extracción líquido-líquido con agua y cloroformo, recuperándose solamente la fase orgánica. Finalmente, se obtienen 6.65 g (98.33%) de un líquido café.

RMN ¹H (400 MHz, MeOD) δ (ppm) 7.36 (s, 2H, Ar-H), 4.28-4.19 (m, 6H, CH₂- α -OAr), 3.90 (s, 3H, CH₃-O-C=O), 3.89-3.86 (m, 4H, CH₂), 3.84-3.79 (m, 2H, CH₂), 3.75-3.68 (m, 6H, CH₂), 3.69-3.60 (m, 6H, CH₂), 3.56-3.51 (m, 6H, CH₂- α -O-CH₃), 3.36 (s, 9H, CH₃).

RMN ¹³C (101 MHz, MeOD) δ (ppm) 166.62 (C=O), 152.38 (2C, C_{Ar}-O), 142.51 (C_{Ar}-O), 124.85 (C_{Ar}-COOH), 108.56 (2C, CH_{Ar}), 72.26 (CH₂), 71.60 (CH₂), 70.41 (CH₂), 70.28 (CH₂), 70.20 (CH₂), 70.03 (CH₂), 69.43 (CH₂), 68.76 (CH₂), 57.73 (3C, CH₃-O), 51.42 (CH₃-O-C=O).

Para una ilustración más detallada de la asignación de los protones y carbonos de la estructura, refiérase a los espectros del Apéndice 15.1.4.

10.4.5 Síntesis del ácido 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benzoico (7)



e: KOH/MeOH, 50 °C, 24 h

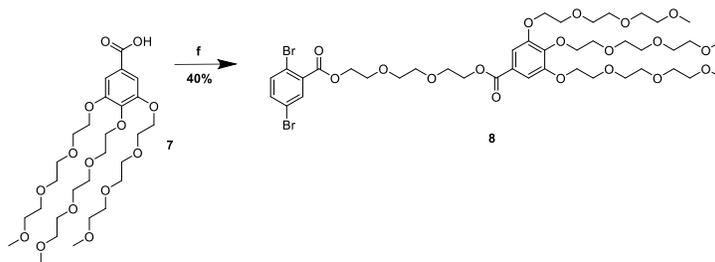
En un matraz de fondo redondo de dos bocas (250 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.57 g (0.92 mmol) de 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)metilbenzoato (6), 0.20 g (3.66 mmol) de hidróxido de potasio en una concentración de 0.48 M, y 15 mL de metanol. A continuación, se sellan las bocas del matraz utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos. Una vez que las materias primas están completamente solubilizadas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 24 horas a 80 °C.

Al término de la reacción, se ajusta el pH del medio a 4 utilizando una solución de ácido clorhídrico 0.1M. Para la recuperación del producto, se realiza una extracción líquido-líquido con agua y cloroformo, recuperándose solamente la fase orgánica. Posteriormente, se ajusta nuevamente el pH del medio a 2 con una solución de ácido clorhídrico 0.1M y se lleva a cabo una segunda extracción líquido-líquido con agua y acetato de etilo, recuperándose únicamente la fase orgánica. Finalmente, se obtienen 0.39 g (70%) de un líquido rojo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.36 (s, 2H, Ar-H), 4.26-4.16 (m, 6H, CH₂-α-OAr), 3.88-3.84 (m, 4H, CH₂), 3.82-3.78 (m, 2H, CH₂), 3.76-3.71 (m, 6H, CH₂), 3.69-3.60 (m, 6H, CH₂), 3.58-3.52 (m, 6H, CH₂-α-O-CH₃), 3.39 (s, 9H, CH₃).

Para una ilustración más detallada de la asignación de los protones de la estructura, refiérase a los espectros del Apéndice 15.1.5.

10.4.6 Síntesis de (2-(2-(2-((2,5-dibromobencil)oxi)etoxi)etoxi)etil) 3,4,5-tri(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi) benzoato (8)



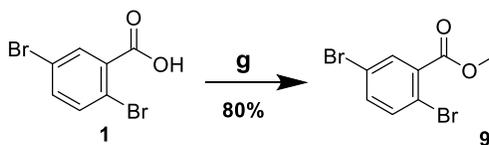
f: DBU/Tol, 90 °C, 18 h

En un matraz de fondo redondo de dos bocas (250 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.24 g (0.00040 mmol) de 3,4,5-tri(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benzoico (7), 0.17 g (0.00040 mmol) de (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (3) y 0.06 g de DBU (0.00040 mmol). A continuación, se sellan las bocas utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos. En un matraz “B” equipado con una válvula y un agitador magnético, se transfiere tolueno previamente destilado mediante cánula. Una vez que las materias primas están completamente solubilizadas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 18 horas a 90 °C. Trascurrido el tiempo, la solución se filtra para eliminar las sales de amonio, se concentra y se obtienen 0.16 g (40%) de un líquido café.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.93 (d, J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H, COO-C-CH), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H, CH-C-Br), 7.44 (dd, J = 2.5, 8.6 Hz, 1H, Ar-H, CH-C-Br), 7.30 (s, 2H, Ar-H), 4.51-4.41 (m, 4H, CH₂-α-O-C=O), 4.26-4.15 (m, 6H, CH₂-α-OAr), 3.91-3.78 (m, 10H, CH₂), 3.77-3.69 (m, 16H, CH₂), 3.69-3.60 (m, 6H, CH₂), 3.58-3.52 (m, 6H, CH₂), 3.37 (s, 9H, CH₃).

Para una ilustración más detallada de la asignación de los protones de la estructura, refiérase a los espectros del Apéndice 15.1.6.

10.4.7 Síntesis de 2,5-dibromometilbenzoato (9)



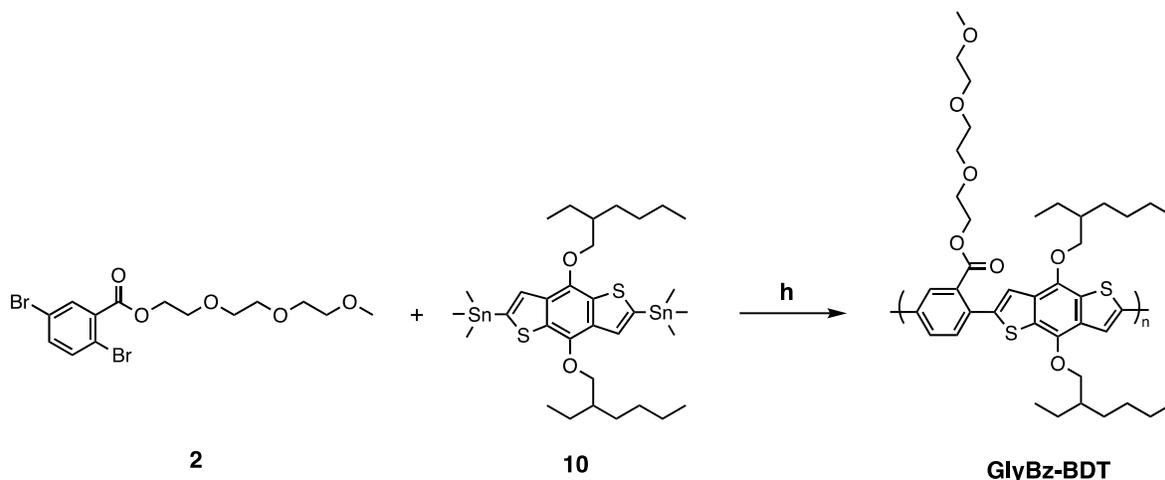
g: MeOH/H₂SO₄, 80 °C, 4 h

En un matraz de fondo redondo de dos bocas (250 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.7 g (29.39 mmol) de ácido 2,5-dibromobenzoico (1), 50 mL (29.39 mmol) de metanol y 0.62 mL de ácido sulfúrico. A continuación, se sellan las bocas utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos. Una vez que las materias primas están completamente solubilizadas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 4 horas a 80 °C. Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente y se evapora el metanol restante utilizando un rotavapor. Luego, se ajusta el pH del sistema al intervalo de 4-5. Finalmente, se obtienen 0.56 g (80%) de un sólido café.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.91 (s, 1H, Ar-H), 7.50 (m, 1H, Ar-H- α -C-Br), 7.47 (m, 1H, Ar-H- α -C-Br), 3.93 (s, 3H, CH₃).

Para una ilustración más detallada de la asignación de los protones de la estructura, refiérase a los espectros del Apéndice 15.1.7.

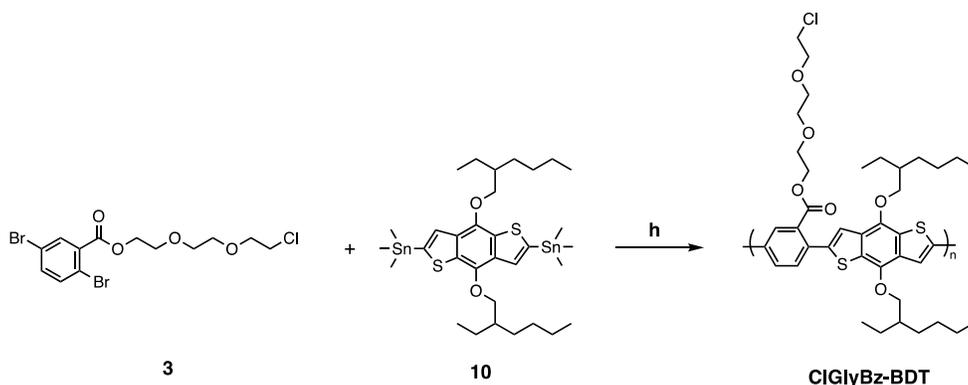
10.4.8 Síntesis del polímero GlyBz-BDT



h: Pd(PPh₃)₂Cl₂/Tol, 90 °C, 72 h

En un matraz Schlenk (20 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.2 g (0.47 mmol) de monómero **2**, 0.005g (0.0079 mmol) de Pd (0), 0.302 g (0.40 mmol) de BDT (**10**). A continuación, se sellan las bocas del matraz utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos antes de agregar el solvente. Finalmente, se transfieren 5 mL de tolueno anhidro mediante cánula y se hacen ciclos de vacío-argón. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 72 horas a 80 °C. Al terminar la reacción, la mezcla se filtró y se lavó con CHCl₃. Se destiló en el rotavapor para eliminar el exceso de disolvente y se re-disolvió con CHCl₃. Por último, se realizó la precipitación del polímero en MeOH con EDTA. Posteriormente, se centrifugo el sobrenadante se volvió a disolver con CHCl₃. Se obtiene un líquido viscoso color ámbar correspondiente al producto (**GlyBz-BDT**).

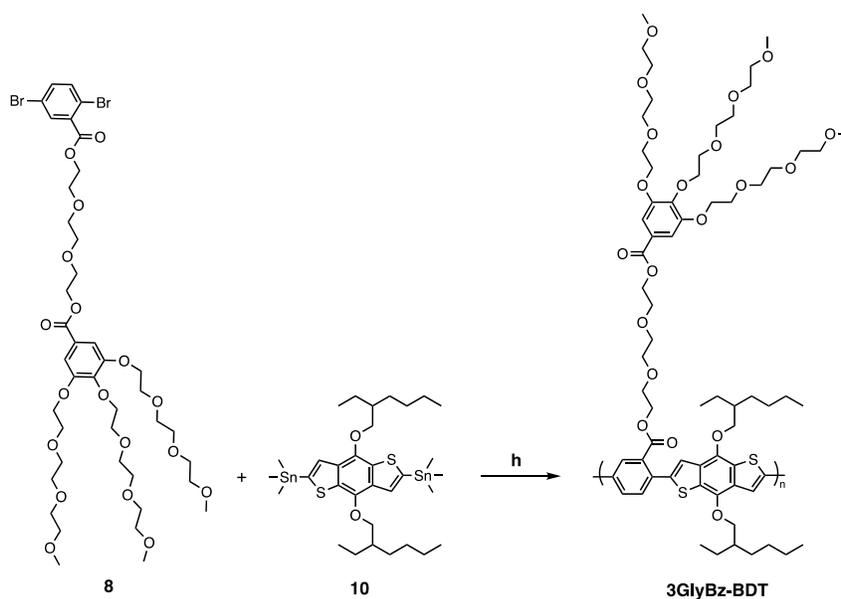
10.4.9 Síntesis del polímero ClGlyBz-BDT



h: Pd(PPh₃)₂Cl₂/Tol, 90 °C, 72 h

En un matraz Schlenk (20 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.2 g (0.47 mmol) de monómero **3**, 0.005g (0.0079 mmol) de Pd (0), 0.302 g (0.40 mmol) de BDT (**10**). A continuación, se sellan las bocas del matraz utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos antes de agregar el solvente. Finalmente, se transfieren 5 mL de tolueno anhidro mediante cánula y se hacen ciclos de vacío-argón. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 72 horas a 80 °C. Al terminar la reacción, la mezcla se filtró y se lavó con CHCl₃. Se destiló en el rotavapor para eliminar el exceso de disolvente y se re-disolvió con CHCl₃. Por último, se realizó precipitación del polímero en MeOH con EDTA. Posteriormente, se centrifugo el sobrenadante, se volvió a disolver con CHCl₃. Se obtiene un líquido viscoso color ámbar correspondiente al producto (**ClGlyBz-BDT**).

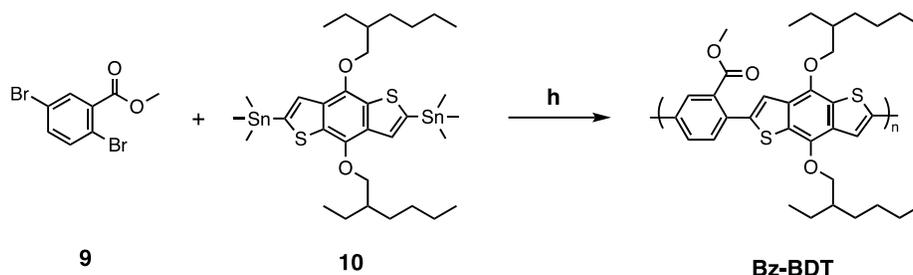
10.4.10 Síntesis del polímero 3GlyBz-BDT



h: Pd(PPh₃)₂Cl₂/Tol, 90 °C, 72 h

En un matraz Schlenk (20 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.2 g (0.47 mmol) de monómero 8, 0.005g (0.0079 mmol) de Pd (0), 0.302 g (0.40 mmol) de BDT (10). A continuación, se sellan las bocas del matraz utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos antes de agregar el solvente. Finalmente, se transfieren 5 mL de tolueno anhidro mediante cánula y se hacen ciclos de vacío-argón. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 72 horas a 80 °C. Al terminar la reacción, la mezcla se filtró y se lavó con CHCl₃. Se destiló en el rotavapor para eliminar el exceso de disolvente y se re-disolvió con CHCl₃. Por último, se realizó precipitación del polímero en MeOH con EDTA. Posteriormente, se centrifugó el sobrenadante se volvió a disolver con CHCl₃. Se obtiene un líquido viscoso color ámbar correspondiente al producto (**3GlyBz-BDT**).

10.4.11 Síntesis del polímero Bz-BDT



h: Pd(PPh₃)₂Cl₂/Tol, 90 °C, 72 h

En un matraz Schlenk (20 mL), provisto de agitador magnético, se colocan 0.2 g (0.47 mmol) de monómero 9, 0.005 g (0.0079 mmol) de Pd (0), 0.302 g (0.40 mmol) de BDT (10). A continuación, se sellan las bocas del matraz utilizando un tapón y una válvula, y se satura el sistema con gas inerte durante 5 minutos antes de agregar el solvente. Finalmente, se transfieren 5 mL de tolueno anhidro mediante cánula y se hacen ciclos de vacío-argón. Una vez solubilizadas las materias primas, se coloca el matraz en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 72 horas a 80 °C. Al terminar la reacción, la mezcla se filtró y se lavó con CHCl₃. Se destiló en el rotavapor para eliminar el exceso de disolvente y se re-disolvió con CHCl₃. Por último, se realizó precipitación del polímero en MeOH con EDTA. Posteriormente, se centrifugó el sobrenadante se volvió a disolver con CHCl₃. Se obtiene un líquido viscoso color ámbar correspondiente al producto (**Bz-BDT**).

10.5 Recubrimiento de las partículas LLZTO con los polímeros conjugados (LLZTO@PC)

Las partículas tipo granate Li₇La₃Zr₂O₁₂ dopado con Ta (LLZTO) fueron modificadas por medio del recubrimiento por inmersión con los polímeros conjugados **Bz-BDT**, **GlyBz-BDT**, **CIGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT** en una solución de cloroformo (figura 10.1). Para cada uno de los sistemas, denominados LLZTO@PC, se disolvieron 32 mg del polímero conjugado en 20 mL de cloroformo (CHCl₃). Luego, se agregaron 768 mg de polvo de LLZTO a la solución de cloroformo bajo agitación constante y temperatura controlada (80 °C). Después de 2 h de agitación continua y la evaporación del disolvente, la mezcla se secó durante la noche en un

horno a vacío. Tras la modificación con los polímeros conjugados, el color del LLZTO cambió de blanco a naranja. La proporción en porcentaje peso de este sistema (% en peso, wt%) es de 96% LLZTO y 4% polímero conjugado.

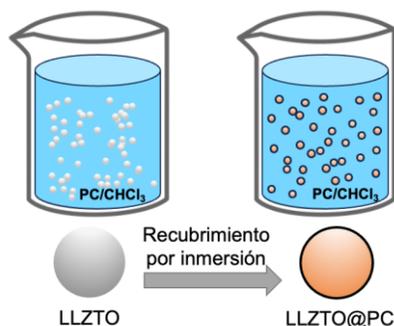


Figura 10.1. Representación esquemática del recubrimiento por inmersión de las partículas LLZTO con los polímeros conjugados (LLZTO@PC).

10.6 Preparación de los electrolitos compuestos sólidos (SCE)

La preparación de los electrolitos compuestos sólidos (SCE) de LLZTO@PC + PEO/LiTFSI se realizó mediante el método de volatilización de solventes. Las proporciones de materiales para el sistema fueron PEO/LiTFSI (70/30 % en peso). Se agregaron 240 mg de LiTFSI a 560 mg de PEO (Mw 4,000,000 g/mol) en acetonitrilo anhidro, bajo agitación constante. La mezcla se dejó agitar durante 2 horas, formándose una suspensión homogénea.

La suspensión homogénea se vertió en un vaso de precipitados y se colocó en un horno de vacío a 60 °C durante 24 h. Después del secado, para la generación del electrolito compuesto, se realizó la disolución del sistema LLZTO@PC con el PEO/LiTFSI en una relación de 80/20 wt%. Primero se solubilizaron 100 mg del sistema PEO/LiTFSI en acetonitrilo anhidro, y luego se incorporaron 400 mg de polvo de LLZTO@PC bajo agitación y temperatura constante (80 °C). La mezcla se dejó agitar durante 2 horas, formándose nuevamente una suspensión homogénea. Esta suspensión homogénea se vertió en un molde de vidrio y se colocó en un horno de vacío a 60 °C durante 24 h para garantizar la eliminación de cualquier solvente residual (Figura 10.2). Las proporciones de materiales para el electrolito compuesto fueron LLZTO/PEO (70/30 wt%).

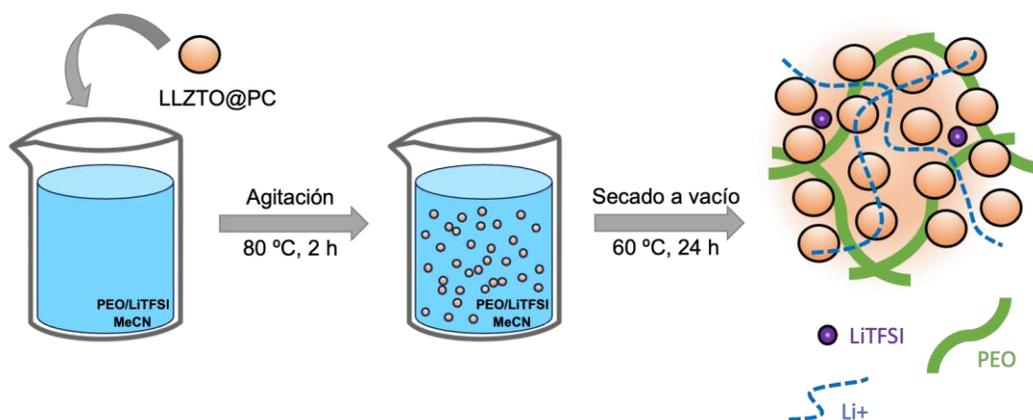


Figura 10.2. Representación del método de preparación del electrolito compuesto sólido.

11 Técnicas de caracterización

A continuación, se presenta una breve descripción de los procedimientos, los equipos empleados, el tratamiento previo de las muestras y las condiciones de caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo de tesis.

11.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Las estructuras químicas de los productos obtenidos se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y COSY. Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker modelo AVANCE III HD, a temperatura ambiente, utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3), metanol deuterado (MeOD) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d) como solventes. Se empleó una intensidad de campo de 400 MHz para RMN ^1H y 101 o 126 para RMN ^{13}C . Como referencia interna se utilizó tetrametilsilano (TMS).

11.2 Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)

Las propiedades fotofísicas de absorción UV-Vis de las macromoléculas se midieron en un espectrofotómetro Agilent Cary 60 y utilizando cloroformo (CHCl_3) de grado espectroscópico como disolvente y una celda de cuarzo con dos caras transparentes y de un paso óptico de 1 cm. Los parámetros obtenidos a partir de los espectros de absorción fueron:

coeficiente de extinción molar (ϵ), calculado a partir de la pendiente de la absorbancia (Abs) leída a la longitud de onda máxima λ_{abs} vs la concentración molar de 3 soluciones diferentes preparadas para cada molécula. La banda prohibida óptica o band gap se calculó mediante la siguiente ecuación de Planck:

$$E_g^{opt} = \frac{hc}{\lambda}$$

En donde E_g^{opt} es la banda prohibida óptica en eV, h es la constante de Planck, con un valor de 4.136×10^{-15} eVs, C es la velocidad de la luz, igual a 2.998×10^8 m/s y λ es la longitud de onda de inicio de absorción. El valor se determina a partir de la intersección con el eje de longitud de onda (en energía) y la tangente del espectro de absorción normalizado en el punto donde la de absorbancia es $Abs = 0.1$.

11.3 Fluorescencia

Para el estudio de fluorescencia estática y dinámica, se prepararon disoluciones en cloroformo de grado espectroscópico, con una absorbancia menor a 0.1 A.U. a la longitud de onda de excitación. Esta última se estableció 10 nm antes del máximo de absorción de la macromolécula, con el fin de evitar fenómenos de reabsorción. Las muestras se analizaron en un espectrofluorímetro Horiba PTI Quantamaster equipado con una esfera integradora K-Petit. Para la determinación del rendimiento cuántico (ϕ), se utilizaron filtros y una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico con 4 caras transparentes.

Los espectros fueron corregidos automáticamente por el software utilizando una curva de calibración que ajusta la sensibilidad del detector según la longitud de onda de lectura. Las ventanas (slits) de excitación y emisión se establecieron de manera que las curvas espectrales, antes de la corrección, fueran menores a 10^6 cuentas, correspondiente al límite del rango de respuesta lineal del detector. Las ventanas también se mantuvieron constantes en todos los barridos.

El rendimiento cuántico de fluorescencia se calculó con el software FelixGX a partir de los espectros obtenidos. Para ello, se determinaron el espectro de fluorescencia de la muestra (*sample*, Em_s) y del solvente (*reference*, Em_{ref}), así como el espectro de dispersión de luz

(*scattering spectrum*), es decir un barrido alrededor de la longitud de onda, lo que permite determinar los fotones de excitación de la muestra y del solvente (E_{x_s} y $E_{x_{ref}}$). Para esta medición, se utilizó un filtro de excitación para atenuar la intensidad; por consiguiente, se realizaron otras dos mediciones con el solvente puro, con y sin filtro, para encontrar el factor de corrección o escalamiento (*scaling factor, s.f.*). El rendimiento cuántico se calculó como:

$$f = \left(\frac{Em_s - Em_{ref}}{Ex_s - Ex_{ref}} \right) * s.f.$$

Siendo ϕ el rendimiento cuántico, Em_s/Em_{ref} el área bajo la curva espectral de los barridos de fluorescencia de la muestra y del solvente, respectivamente; Ex_s/Ex_{ref} la integración de la curva espectral de excitación de la muestra y del solvente, respectivamente; y s.f. el factor de corrección obtenido de la resta entre lecturas de fotones del solvente puro con y sin filtro. Se analizaron al menos tres soluciones y se realizó un promedio estadístico, obteniendo una desviación estándar menor al 10% del valor promedio.

Para calcular el valor del desplazamiento de Stokes $\Delta\nu$, se transformaron los valores de longitud de onda (nm) a número de onda (cm^{-1}) de los espectros de absorción y de emisión, y se efectuó la resta. El valor del primer estado excitado $E_{1,0}$ se obtuvo de la intersección de los espectros normalizados de absorción y emisión, expresado en eV.

Para el estudio de fluorescencia dinámica, se utilizó el módulo cinético del mismo equipo, con láseres nanoLED de longitud de onda cercana a la de excitación utilizada para el rendimiento cuántico. La determinación se realizó en una de las soluciones previamente analizadas, fijando como longitud de onda de lectura el máximo de emisión. La señal del láser se determinó mediante una suspensión coloidal de sílice Ludox al 0.01% en agua. El tiempo de vida (τ) se obtuvo utilizando el software Felix a partir del ajuste (fit) realizado a la curva de decaimiento experimental, siendo este ajuste mono o bi-exponencial, según el caso, hasta alcanzar un error de correlación indicado con el parámetro $\chi^2 < 1.2$.

Una vez calculados los tiempos de vida (τ) y el rendimiento cuántico, ϕ fue posible determinar los valores de la constante radiativa (K_r) y la constante no radiativa (K_{nr}) mediante las ecuaciones:

$$K_r = \phi / \tau$$

$$K_{nr} = (1 - \phi) / \tau$$

donde ϕ se toma como un valor absoluto, no porcentaje.

11.4 Voltametría cíclica (CV)

Para analizar las propiedades electroquímicas y determinar los niveles energéticos de las macromoléculas obtenidas se calcularon los potenciales de oxidación y reducción mediante voltametría cíclica utilizando un potenciostato/galvanostato Squidstat Plus de Admiral Instruments acoplado a una caja Faraday de BASI. Cada uno de los análisis se realizaron a temperatura ambiente ($T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando diclorometano anhidro y se utilizó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio Bu_4NPF_6 [0.1 M] como electrolito de soporte. El análisis se realizó utilizando una celda con 3 electrodos: uno de trabajo de carbón vítreo, un contra electrodo que consta de un alambre de platino, y un electrodo de referencia, en esta caracterización se utilizó el de Ag/AgCl en NaCl 3M.

La velocidad de barrido a la que se hizo el análisis fue de 100 mV/s, utilizando una ventana electroquímica de -3 a 3 V vs el electrodo de referencia. Se corrigieron los potenciales obtenidos utilizando el potencial del ferroceno (Fc) que se calculó utilizando voltametría cíclica. A los potenciales obtenidos vs Ag/AgCl se les restó el potencial formal de oxidación obtenido para el ferroceno ($E^0_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} = 0.469 \text{ V}$).

11.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica crucial para identificar y caracterizar las estructuras cristalinas en materiales como los polímeros y cerámicos. Esta técnica se basa en el análisis de los patrones de difracción producidos cuando los rayos X interactúan con la estructura cristalina del material. En el caso de un compuesto como el cerámico LLZTO, la XRD es fundamental para determinar su estructura cristalina, la cual influye directamente en sus propiedades de conducción iónica. En polímeros como el PEO (polietilenglicol), la difracción de rayos X también juega un papel importante, especialmente para evaluar su

grado de cristalinidad. Además, es posible calcular los parámetros de celda unitaria y determinar el orden estructural dentro del material.

Este análisis es esencial para entender la relación entre la estructura cristalina del PEO y el LLZTO, y cómo esta relación afecta las propiedades del material compuesto, como la conductividad iónica en aplicaciones de baterías de estado sólido.

A través de la ecuación de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

en donde d es la separación de los planos (espesor de las capas cristalinas), θ es el ángulo del haz incidente, n es un entero y λ es la longitud de onda (típicamente $\lambda = 0.154$ nm). En este trabajo, las muestras analizadas por difracción de rayos-X fueron preparadas en capilares de vidrio Lendemann de 1mm de diámetro y 15mm de longitud. El equipo de difracción utilizado fue un generador de rayos-X Rigaku Ultima IV equipado con un sistema de calentamiento controlado. La intensidad de radiación continua fue de 30 mA emitida por el filamento y una longitud de onda de la línea de $\text{CuK}\alpha$ (1.542 Å).

11.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se basa en la medición cuantitativa del calor absorbido o liberado en una muestra cuando se le aplica calor, al enfriarse o al mantener una temperatura constante. Los resultados de esta técnica se expresan mediante termogramas, graficando en las ordenadas el flujo de calor por unidad de masa contra la temperatura de calentamiento en función del tiempo. La prueba se realizó bajo condiciones no isotérmicas con la finalidad de identificar las modificaciones en la temperatura de transición vítrea y fusión de los polímeros conjugados sintetizados y de los electrolitos sintetizados que contienen PEO+PC, procesado bajo diferentes condiciones, en un calorímetro de barrido diferencial (TA Instruments modelo Q200). Se llevó a cabo un calentamiento con 13 mg del polímero puro en un intervalo de temperatura de -70 a 180 °C. Los análisis se hicieron bajo atmósferas de nitrógeno a una velocidad de 10 °C/min.

11.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) mide los cambios en la masa de un material en función de la temperatura, midiendo el cambio del peso de una muestra bajo condiciones isotérmicas o durante el enfriamiento o el calentamiento lineal. La caracterización se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico marca Thermal Analysis (TA Instruments modelo Q200) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en una atmósfera combinada de nitrógeno, desde 20 °C hasta 800 °C. Para cada caso se utilizaron 20 mg de muestra para cada análisis. Con esta prueba se pudo analizar el comportamiento de la descomposición térmica de los polímeros conjugados sintetizados, las partículas cerámicas recubiertas y los electrolitos realizados en este trabajo y corroborar la sinergia entre las fases de los diferentes sistemas elaborados en este trabajo.

11.8 Cromatografía en Permeación en Gel (GPC)

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC; Gel Permeation Chromatography), se trata de la filtración de una solución diluida de un polímero a través de una columna empacada con esferas de Poliestireno (PS) entrecruzado con diferentes tamaños de poro. Las moléculas pasan a través de la columna por transporte combinado dentro y a través de las esferas, en donde las cadenas del polímero de menor tamaño penetran todas las esferas de la columna, debido a que el tamaño de las moléculas es menor que el tamaño de los poros, mientras que las moléculas de mayor tamaño no lo hacen. Por GPC se pudo determinar el peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w), así como la distribución de pesos moleculares de polímeros conjugados sintetizados. Lo anterior con la finalidad de determinar el efecto de las variables empleadas durante el procesamiento del poliuretano en el peso molecular del mismo. El equipo empleado fue un cromatógrafo Waters 150C, columna Styregel 103, 105 y 106 Å. Las muestras se pasaron previamente por un filtro de teflón $\varnothing = 0.45 \mu\text{m}$. Se inyectaron 100 μL de muestra en THF a una concentración de 5 mg/mL a una velocidad de 1 mL/min a 30 °C.

11.9 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de SEM implica un barrido de la muestra con un haz de electrones de alta energía obtenidos de un filamento de tungsteno, cuando el haz de electrones interactúa con la muestra produce una emisión de diferentes electrones (retrodispersos, secundarios, absorbidos, Augers, transmitidos y de rayos X), permitiendo obtener una imagen topográfica y proporcionar información de los elementos químicos de los materiales analizados. Con la finalidad de determinar la dispersión y compatibilidad de partículas cerámicas dentro de la fase polimérica de los electrolitos, se realizó un análisis de imágenes de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio FEI Quanta 300 3D, con un voltaje de 15 Kv y 10x.

Así mismo, el equipo fue acoplado con un detector de análisis elemental (SEM-EDX) para determinar experimentalmente los contenidos de las partículas cerámicas recubiertas. El modo barrido/transmisión utiliza un detector de electrones de alto ángulo en campo oscuro (HAADF) para coleccionar las imágenes. Los electrones registrados bajo este modo son sensibles al peso atómico de los elementos que forman al material, produciendo diferencias en contraste dependiendo del peso atómico. Tales imágenes son conocidas como imágenes de contraste-Z. La relación del peso atómico (elemento) con el contraste de la imagen está relacionada de la siguiente manera: entre mayor sea el peso atómico, mayor será la brillantez relativa en la imagen. Sin embargo, se puede obtener también un contraste relativo debido al grosor de la muestra, por tanto, si la muestra es gruesa, existirá una mayor brillantez en la zona de inspección, sin ser indicativo de una diferencia de peso atómico. Esta información se corrobora mediante el análisis de dispersión de rayos-X, el cual determina la composición química específica de la zona en cuestión. La resolución del microscopio en modo STEM depende básicamente de la corriente del haz, el voltaje de aceleración del microscopio, el ángulo de convergencia y la punta del filamento.

11.10 Microscopía Láser Confocal de Barrido (LSCM)

Se utilizó el Microscopio Láser Confocal de Barrido (LSCM) para visualizar el recubrimiento de polímero conjugado sobre partículas cerámicas, aprovechando la fluorescencia del material polimérico. El análisis se llevó a cabo en un microscopio LSCM Zeiss modelo Pascal 6, configurado en modo de dos canales: uno de fluorescencia para observar el material orgánico y otro de transmisión que permitía visualizar la muestra completa (cerámica y polímero conjugado). Como fuente de excitación se empleó un láser de argón con una longitud de onda de excitación de 488 nm al 100% de potencia. Para separar los haces de luz, se utilizó el filtro dichroico HFT 488, mientras que el filtro neutro NFT 490 dirigía la luz superior a 490 nm al canal de fluorescencia. En este canal, se colocó un filtro de emisión de paso largo (LP505 nm) para evitar la reabsorción de fluorescencia. La apertura del pinhole se fijó en 79 μm para capturar imágenes unidamente desde el plano focal, lo cual incrementa la resolución de la imagen.

11.11 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La información morfológica de las nanopartículas puede obtenerse mediante la técnica de CTEM, las imágenes obtenidas con esta técnica son: campo claro (BF) y campo oscuro (DF) dependiendo la distribución de la intensidad en el plano focal posterior de la lente objetiva. En el TEM Convencional, la resolución de la imagen utiliza una apertura objetivo-pequeña que está definida por el límite de difracción, y se expresa en la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\lambda L}{2A_r}$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones, L es la distancia focal del objetivo, A es el radio de apertura. La resolución angular está definida por el ángulo mínimo entre dos aperturas adyacentes que pueden ser eficazmente seleccionadas y la resolución angular θ está dada por la siguiente ecuación:

$$\theta = c_2 \frac{A_r}{L}$$

donde c_2 es la constante para cerrar la apertura del ángulo, se puede observar claramente que a mayor resolución angular se consigue una mejor resolución de la imagen.

Asimismo, A través de la difracción de electrones es posible determinar diferentes estructuras cristalográficas. En el microscopio es posible insertar una apertura que delimita la zona de difracción, obteniendo así patrones de zonas bien delimitadas del material. Los patrones de difracción obtenidos sobre las zonas seleccionadas por la apertura del microscopio se denominan patrones de difracción de área selecta (SAED).

La difracción de electrones de área selecta (SAED), es decir, el patrón de difracción es una imagen que consta de un haz central muy intenso (haz transmitido) y varios haces menos intensos (haces difractados) que tienen un ordenamiento simétrico. El área en la muestra que contribuye al patrón de difracción se define mediante la apertura de área selecta que depende del tamaño que se desee. La figura 3 muestra el diagrama del haz de electrones (a) para un SAED tradicional y (b) usando un ángulo convergente para definir el área seleccionada. Un mapa de patrón de difracción está hecho por muchos patrones de difracción con diferentes ejes de zona, lo que constituye una proyección estereográfica. El método de mapas de patrones de difracción ha sido ampliamente usado para la identificación de fases.

11.12 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La conductividad eléctrica y muchas otras características de los SCE se miden mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se aplica una señal sinusoidal de pequeña amplitud a través de los SCE y se monitorea la respuesta resultante en corriente, voltaje y otras señales de interés.

La señal de voltaje sinusoidal ($\Delta E \cdot \sin\omega t$) se superpone a un voltaje de polarización (E_0). Esto se hace porque, si solo se realizan mediciones en sistemas de electrolitos sólidos o en gel, el flujo unidireccional de corriente puede dar como resultado la formación de nubes de polarización en los electrodos, lo que genera un gradiente de concentración dentro del electrolito que se opone al efecto de la señal de polarización aplicada.

El voltaje de señal aplicado produce una respuesta de corriente de onda sinusoidal ($\Delta i \cdot \sin(\omega t + \varphi)$) superpuesta a una corriente continua (i_0). Esto provoca un cambio de fase en la respuesta de corriente en comparación con el potencial aplicado.

La relación entre el voltaje y la corriente se expresa como:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \cdot \sin \omega t$$

$$i(t) = i_0 + \Delta i \cdot \sin(\omega t + \varphi)$$

La expansión de la serie de Taylor de la respuesta de corriente es:

$$\Delta i = \left(\frac{di}{dE} \right) E_0 i_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 i}{dE^2} \right) E_0 i_0 \Delta E^2 + \dots$$

Si ΔE es lo suficientemente pequeña, la expresión puede aproximarse al primer orden, y la respuesta de corriente puede considerarse lineal, ignorando los términos de orden superior en la serie. Por lo tanto, una señal de amplitud elevada violará esta condición de linealidad, mientras que una señal extremadamente pequeña resultará en una mala relación señal/ruido. Generalmente, se utiliza una señal de 10 mV en la mayoría de los sistemas.

La impedancia se calcula a partir de las ecuaciones de la ley de Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)}$$

Donde $Z(\omega)$ es una cantidad compleja que se expresa como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j \cdot Z''(\omega)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$. Las partes reales (Z') e imaginaria ($-Z''$) de la impedancia se representan en un diagrama de Nyquist. Si se consideraran iguales los rangos de la parte real e imaginaria de la impedancia, la forma del diagrama de Nyquist proporciona una interpretación cualitativa de los datos. Una desventaja del diagrama de Nyquist es que pierde información sobre la frecuencia, aunque las frecuencias siempre se pueden etiquetar en la curva.

La conductividad iónica (σ) se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{R_b} \cdot \frac{l}{A}$$

Donde l es el espesor, A es el área de la sección transversal de la muestra, y R_b es la resistencia volumétrica obtenida a partir de los diagramas de Nyquist. Idealmente, la intersección de la curva de Nyquist y el eje real (Z') representa la resistencia volumétrica (R_b). Sin embargo, en la experimentación práctica, la curva de Nyquist puede o no tocar el eje real. En la práctica, se determina la intersección de la curva ajustada y extrapolada con el eje Z' , y se toma este valor de intersección como R_b .

Es importante conocer algunos elementos de circuito para las mediciones EIS de nuestros sistemas. Algunos de estos elementos son pasivos por naturaleza, como la resistencia y la capacitancia, mientras que otros son elementos distribuidos, como el elemento de fase constante o el coeficiente de Warburg.

Resistores (R): Los resistores son elementos del circuito cuya impedancia se define como $Z_R=R$. No tiene parte imaginaria, y la corriente a través de un resistor siempre está en fase con el voltaje de la señal aplicada. Dependiendo del sistema, puede haber resistencia en masa o resistencia óhmica (R_b), resistencia SEI (R_{SEI}), y resistencia de polarización (R_p).

Capacitor (C): La impedancia de un capacitor $Z_C=1/j\omega C$. Solo tiene una parte imaginaria, y la corriente a través del capacitor C está desfasada -90° en comparación con el voltaje de señal. En la interfaz electrodo/electrolito, puede existir capacitancia de doble capa (C_{dl}). Esta capacitancia de doble capa se forma cuando las cargas en los electrolitos están separadas de las cargas del electrodo por una distancia del orden de angstroms.

Elemento de fase constante (CPE): El CPE se modela cuando la superficie bajo investigación no es homogénea. La impedancia del CPE se expresa como $Z_{CPE}=1/(Y_0(j\omega)^n)$ donde Y_0 es la admitancia y n es una constante empírica ($0 \leq n \leq 1$). Para $n = 0, 0,5$ y 1 , el CPE se comporta como una resistencia pura, un elemento de Warburg y una capacitancia pura, respectivamente.

Impedancia de Warburg (W): La impedancia de Warburg se modela para describir la difusión de iones en la superficie del electrodo/electrolito. Su impedancia se define como $Z_W = 1/Y_0 \sqrt{j\omega}$, donde Y_0 es nuevamente la admitancia. Un Warburg se modela con partes reales e imaginarias iguales, que presentan un ángulo de fase de 45° .

12 Discusión de resultados

12.1 Monómeros

A continuación, se describe paso a paso la síntesis y los mecanismos de reacción de los precursores necesarios para la obtención de los monómeros portadores de unidades etilenglicol, siguiendo la estrategia descrita en el esquema 1 de la sección anterior de este documento. Además, se corrobora la estructura química de los productos mediante análisis de RMN.

12.1.1 Síntesis de los monómeros (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (2) y (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (3)

La síntesis de los monómeros **2** y **3** se realizó mediante dos reacciones separadas utilizando el método de esterificación de Steglich. En la primera reacción, el ácido 2,5-dibromobenzoico **1** se trató con 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etan-1-ol para obtener el éster (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato **2**, con un rendimiento del 90%. En la segunda reacción, el ácido 2,5-dibromobenzoico **1** se trató con 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etan-1-ol, resultando en el éster (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato **3**, con un rendimiento del 74%. Ambas reacciones se llevaron a cabo en presencia de DMAP como catalizador y DCC como agente de esterificación, en una solución de CH₂Cl₂ (1:1). La Figura 12.1 muestra el mecanismo de reacción general de la esterificación de Steglich.

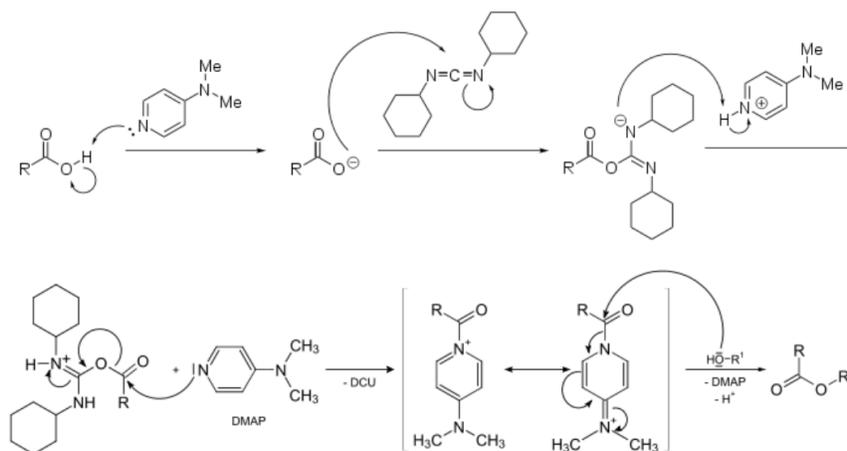


Figura 12.1. Mecanismo de reacción general de la esterificación de Steglich. [34]

Como se observa en la Figura 12.1, el DMAP comparte el par de electrones libres del protón del ácido carboxílico, permitiendo que la DCC y el carboxilato formen un intermediario *O*-acilisourea, cuya reactividad es similar a la del anhídrido del ácido carboxílico. El DMAP, siendo un nucleófilo fuerte, reacciona con la *O*-acilisourea para producir una amida reactiva o “éster reactivo”. Este intermediario, aunque no puede formar productos secundarios intramoleculares, reacciona rápidamente al nucleófilo –OH de los grupos alcohol. Por lo tanto, el DMAP actúa como un reactivo de transferencia, y en una reacción subsecuente con el alcohol, se produce el éster deseado. [34]

12.1.1.1 Caracterización de los monómeros 2 y 3 mediante RMN ¹H

En la Figura 12.2 se presentan los espectros RMN ¹H de los monómeros 2 y 3. En ambos casos, a campo bajo, se observan las señales aromáticas correspondientes a los protones en las posiciones 3 y 4 (b, c) del anillo aromático. Estas señales aparecen como un doblete (b) y doble doblete (c) entre $\delta = 7.42-7.50$ ppm, debido al acoplamiento a larga distancia con el protón del grupo ácido. Por otro lado, el protón en posición 6 (a) en el anillo aromático aparece como un doblete en un desplazamiento $\delta = 7.91$ ppm.

Además, en ambos espectros se observan los desplazamientos químicos asociados a los protones de la cadena que porta las unidades de etilenglicol en el rango de $\delta = 3.45-4.54$ ppm. Esto incluye los protones del C α al oxígeno y al cloro (i); los protones de los C γ y δ al éster (f, g); los protones del C β al oxígeno y al cloro (h); los protones del C β al éster (e); y los protones del C α al éster (d). Esta última señal (triplete) confirma la sustitución de la cadena con unidades glicólicas y la formación del éster. Por último, para el monómero 2, se observa a campo alto, la señal referente al metilo (j) en $\delta = 3.35$ ppm.

Como era de esperarse, la mayoría de las señales glicólicas no presentan variaciones significativas en cuanto a los desplazamientos químicos entre las moléculas, excepto las correspondientes a los protones del C β al oxígeno y al cloro (h). En este caso, la presencia del cloro altera el campo magnético local, desplazando la señal hacia campos bajos debido a la desprotección de los protones. [36], esto también fue corroborado mediante un espectro COSY, que se muestra en la sección de Apéndice 15.1.2.

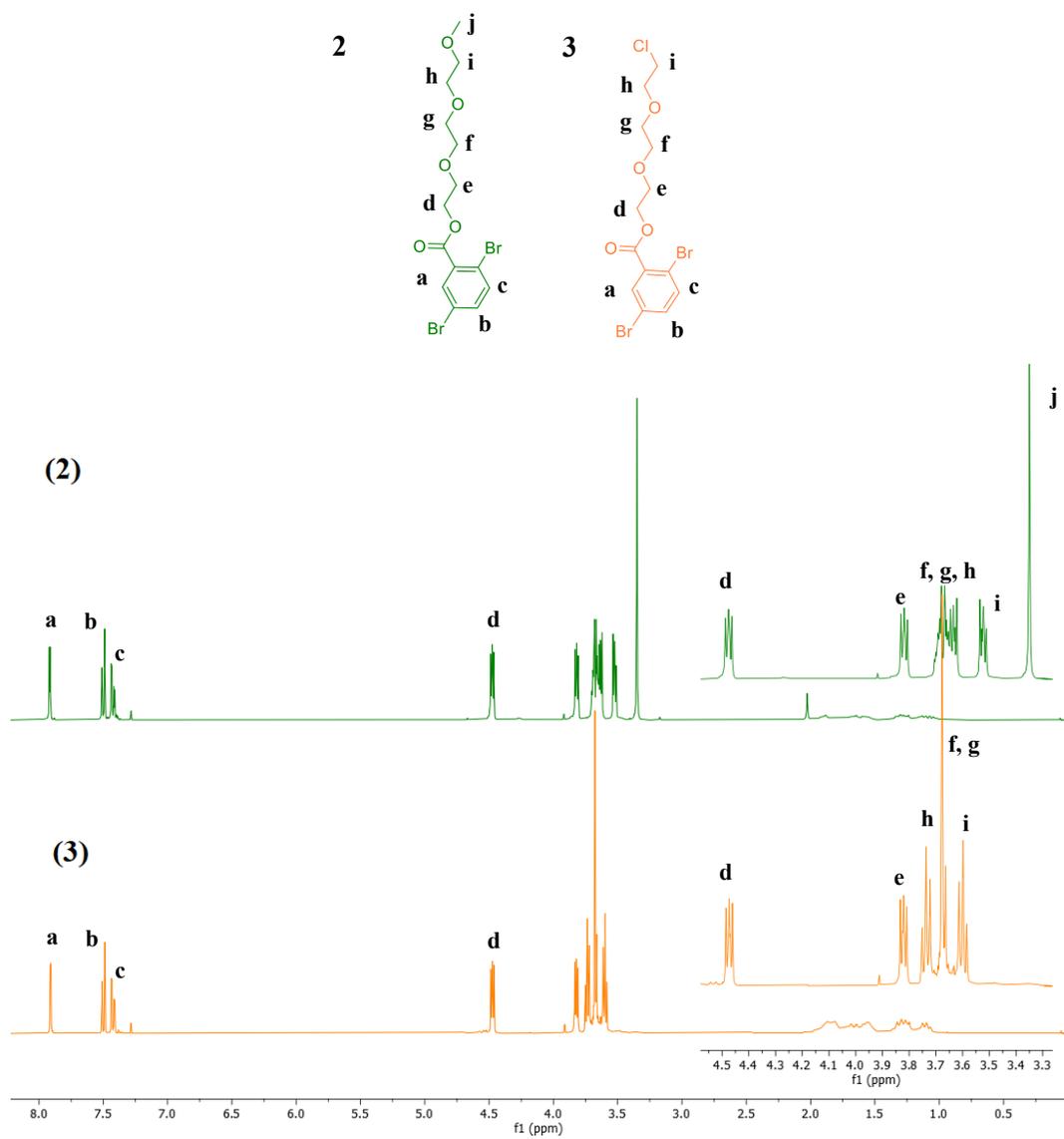


Figura 12.2. Estructuras, asignación de señales en los espectros RMN ^1H de los monómeros **2** y **3** en CDCl_3 .

12.1.2 Síntesis del monómero (2-(2-(2-((2,5-dibromobencil)oxi)etoxi)etoxi)etil) 3,4,5-tri(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi) benzoato (**8**)

Con el fin de estudiar el efecto y la contribución del número de cadenas de etilenglicol, se procedió a la síntesis del monómero **8**, que porta tres cadenas con unidades etilenglicol. La ruta general de síntesis para la obtención del monómero se lleva a cabo en 4 pasos, comenzando con el método de esterificación de Fisher (ver Figura 12.3). Este método permite la esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un catalizador ácido;

en este caso, se utiliza ácido sulfúrico para tratar el ácido 2,5-dibromobenzoico **1** con metanol.

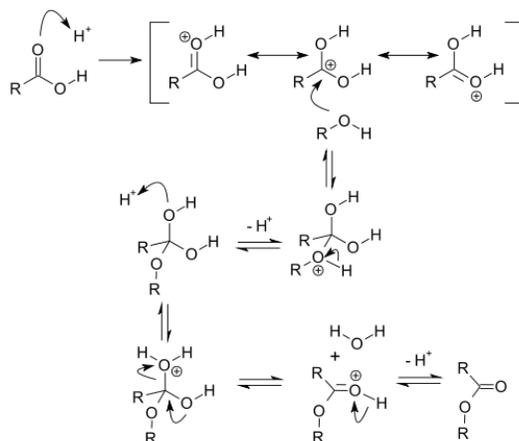


Figura 12.3. Mecanismo de reacción general de la esterificación de Fisher. [37]

De forma general, el primer paso es la protonación del grupo carbonilo del ácido carboxílico por el ácido catalizador, en este caso, ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esta protonación aumenta la electrofilicidad del carbono carbonílico, haciéndolo más susceptible al ataque nucleofílico. El alcohol actúa como nucleófilo y ataca el carbono carbonílico protonado, formando un intermediario tetraédrico. La formación del intermediario tetraédrico produce una especie cargada positivamente. Esta carga positiva en el oxígeno aumenta la energía del intermediario y contribuye a su inestabilidad, lo que provoca una transferencia de protones interna en el intermediario tetraédrico para facilitar la eliminación de una molécula de agua, resultando en la formación de un ion oxonio. El ion oxonio se desprotona para formar el éster final (3,4,5-trihidroximetilbenzoato **5**) y regenerar el ácido catalizador. [37]

Durante el segundo paso, se llevó a cabo una reacción de alquilación del 3,4,5-trihidroximetilbenzoato **5** previamente sintetizado, utilizando 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil 4-metilbencensulfonato. El 4-metilbencensulfonato actúa como buen grupo saliente y auxiliar en la alquilación. Este compuesto, sintetizado previamente por el grupo de trabajo, es estable en condiciones básicas y ligeramente en ácidas. La alquilación se realiza mediante una reacción de Williamson en medio básico con K_2CO_3 y DMF como disolvente polar aprótico, obteniéndose el producto con un rendimiento del 98%. La alquilación de Williamson consta de dos etapas: (1) formación de fenolatos mediante tratamiento con K_2CO_3 , y (2) alquilación a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica $\text{S}_{\text{N}}2$. [38]

La necesidad de generar el compuesto **5** se debe a que el benzoato no es capaz de generar fenolatos, producto de la etapa (1) de la alquilación, lo que favorece los sitios de reacción para el compuesto 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)metilbenzoato (**6**).

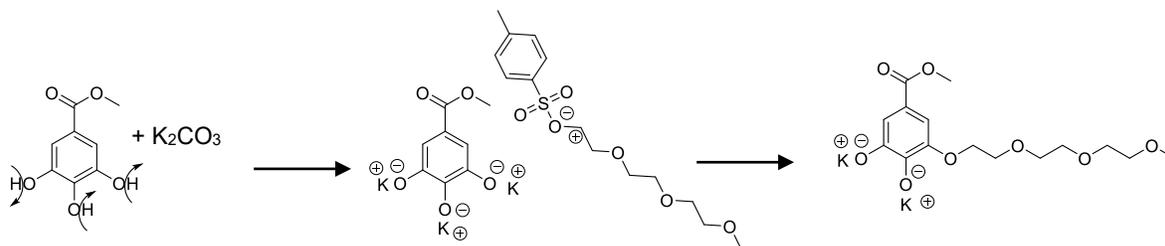


Figura 12.4. Mecanismo de reacción general de la alquilación de Williamson de una cadena a manera de ejemplo de las 3 cadenas.

Como penúltima etapa, se realizó la generación del ácido carboxílico a partir de la hidrólisis del metilbenzoato del compuesto **6**. Las hidrólisis de ésteres en medio básico ocurren a través de un mecanismo típico de sustitución nucleofílica sobre el carbón del carbonilo, en el cual el ion hidróxido actúa como nucleófilo y ataca el grupo carbonilo del éster que por efectos de resonancia queda deficiente en electrones, etapa que queda formando un intermediario tetraédrico. Este intermediario, también conocido como estado tetraédrico o estado de transición, alcanza la estabilidad mediante la pérdida del ion alcóxido, lo que permite la formación del ácido carboxílico (ácido 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benzoico **7**). [37] El mecanismo de reacción se presenta en la Figura 12.5.

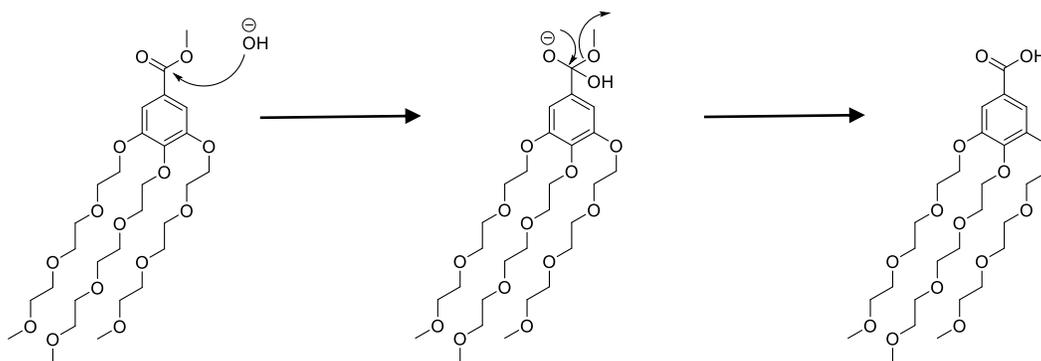


Figura 12.5. Mecanismo de reacción general de la hidrólisis de ésteres. [37]

En la etapa final para generar el monómero **8**, se realizó una reacción de esterificación en presencia de la amidina DBU, la cual permite la generación de ésteres a partir de ácidos carboxílicos (intermediario **7**) y un haluro de alquilo (intermediario **3**). Este procedimiento implica la formación de un puente de hidrógeno entre el protón del ácido carboxílico y el N de la amidina. La ventaja de este procedimiento es que proporciona condiciones suaves para la esterificación, sin necesidad de preparar el anión carboxilato por separado y evitando reacciones secundarias, como la deshidrohalogenación. El mecanismo completo de tipo S_N2 , donde el DBU reacciona con un protón del ácido carboxílico, formando un enlace de hidrógeno y aumentando el carácter nucleofílico del ion carboxilato. Posteriormente, el ion carboxilato ataca el átomo de carbono del (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato **3**. El cloro y el protón del ácido carboxílico son atrapados por el DBU, precipitándose en forma de una sal de amonio. [39]

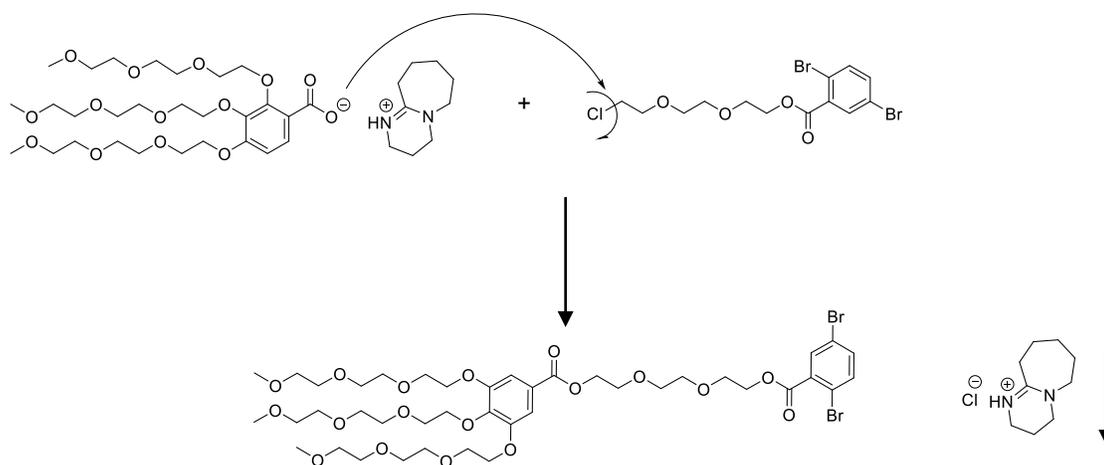


Figura 12.6. Mecanismo de reacción general de esterificación con DBU. [39]

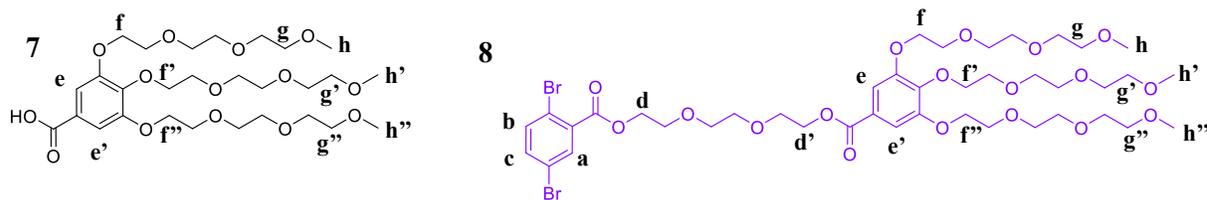
12.1.2.1 Caracterización del precursor **7** y monómero **8** mediante RMN 1H

En la Figura 12.7 se presentan los espectros RMN 1H del precursor **7** y del monómero dibromado **8**. Como podemos observar, la estructura química del monómero **8** es la combinación de los precursores (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato **3** y ácido 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi) benzoico **7**, por lo que se observan las señales características de ambos compuestos sintetizados. En cuanto a las señales aromáticas, los protones en las posiciones 3 y 4 (b, c) del anillo aromático del compuesto **3** continúan apareciendo como un doblete (b) y doble doblete (c) entre $\delta = 7.42-7.50$ ppm, mientras que

el protón en posición 6 (a) aparece como un doblete en $\delta = 7.91$ ppm. De la contribución del precursor **7**, se observa un singulete en $\delta = 7.30$ ppm, correspondiente a los protones del segundo anillo aromático (e y e').

En ambos casos se observan los desplazamientos químicos asociados a los protones de la cadena que porta unidades glicólicas en el rango de $\delta = 3.45$ - 4.54 ppm. Los protones en posición C α al éter (f, f' y f'') confirman la adición de las unidades glicólicas en el precursor **7**, apareciendo en $\delta = 4.24$ ppm, mientras que los protones en posición C α al éster (d y d') del precursor **3** aparecen en $\delta = 4.47$ ppm. La aparición y la integración de esta señal (4 protones) confirman que la reacción de esterificación entre ambos precursores se llevó a cabo.

Debido al aumento de protones con un entorno químico similar, se observa un ensanchamiento de las señales, lo que dificulta la asignación de las señales de los protones en las posiciones C β , C δ y C γ al éter y al éster. Las señales que aún pueden apreciarse con claridad son las correspondientes a los protones en la posición C α al último oxígeno de las cadenas glicólicas del precursor **7**, así como los metilos en $\delta = 3.35$ ppm.



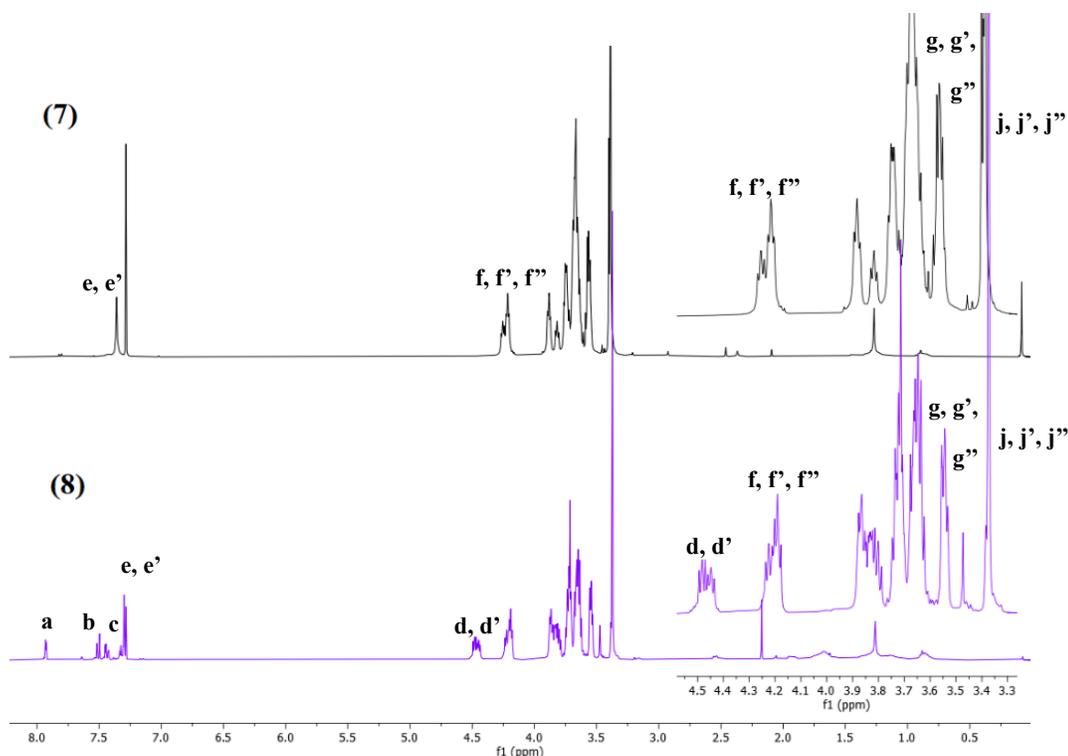


Figura 12.7. Estructuras, asignación y espectros RMN ^1H del precursor **7** y monómero **8** en CDCl_3 .

12.1.3 Síntesis del monómero 2,5-dibromometilbenzoato (**9**)

Para comprender el efecto que tiene las cadenas glicólicas sobre la conductividad iónica del electrolito es indispensable comparar con un sistema donde no existan unidades glicólicas. Por ello, se realizó la síntesis del monómero **9** partiendo del compuesto comercial ácido 2,5-dibromobenzoico **1**, bajo las condiciones de una esterificación de Fisher para obtener el benzoato dibromado. El esquema general del mecanismo de reacción se muestra en la Figura 11.3.

12.1.3.1 Caracterización del monómero **9** mediante RMN ^1H

Como se ha observado en los productos sintetizados a partir del compuesto comercial **1** mediante una reacción de esterificación, los protones aromáticos de las posiciones 3 y 4 (b y c) se encuentran en el rango de $\delta = 7.42\text{-}7.50$ ppm, mientras que el protón en posición 6 (a) aparece como un singulete en $\delta = 7.91$ ppm. Por último, se puede observar un singulete correspondiente al grupo metilo, producto de la reacción de esterificación (d), ubicado en $\delta = 3.93$ ppm.

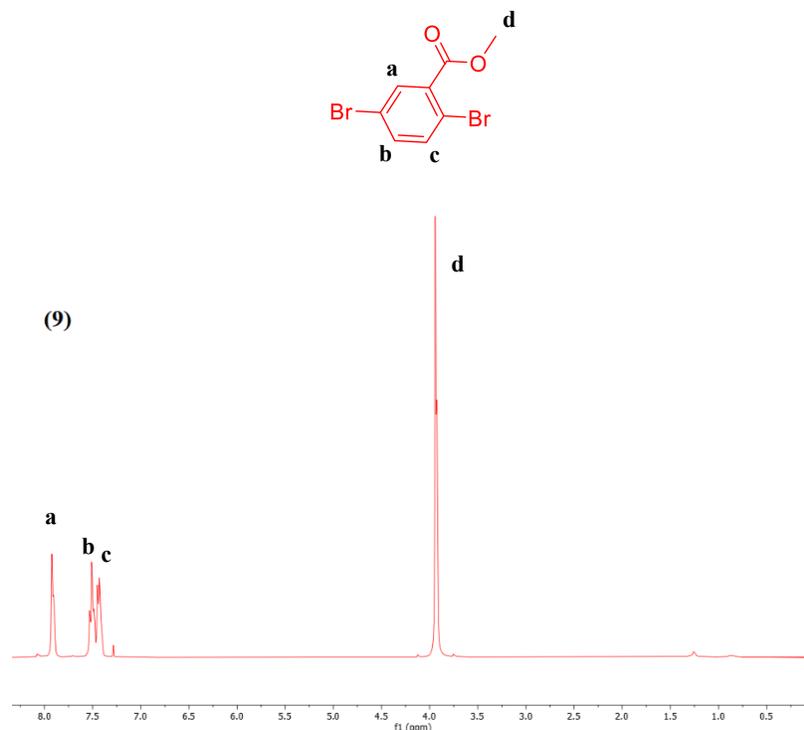


Figura 12.8. Estructura, asignación y espectro RMN ^1H del monómero **9** en CDCl_3 .

12.1.4 Caracterización de los monómeros por espectrometría de masas MALDI-TOF

La caracterización de los monómeros con unidades glicólicas (**2**, **3**, **7** y **8**) se realizó mediante espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida por matriz con tiempo de vuelo (MALDI-TOF) para confirmar sus estructuras. Se utilizó 2-[(2E)-3-(4-terc-butilfenil)-2-metilprop-2-enilideno]malononitrilo (DCTB) como matriz. Los espectros obtenidos mostraron iones bien definidos, detectándose fragmentos en modo positivo y en modo reflectante, como se observa en la Figura 12.9. Todos los monómeros presentaron el ion correspondiente a su masa molecular teórica, lo cual se resume en la tabla a continuación:

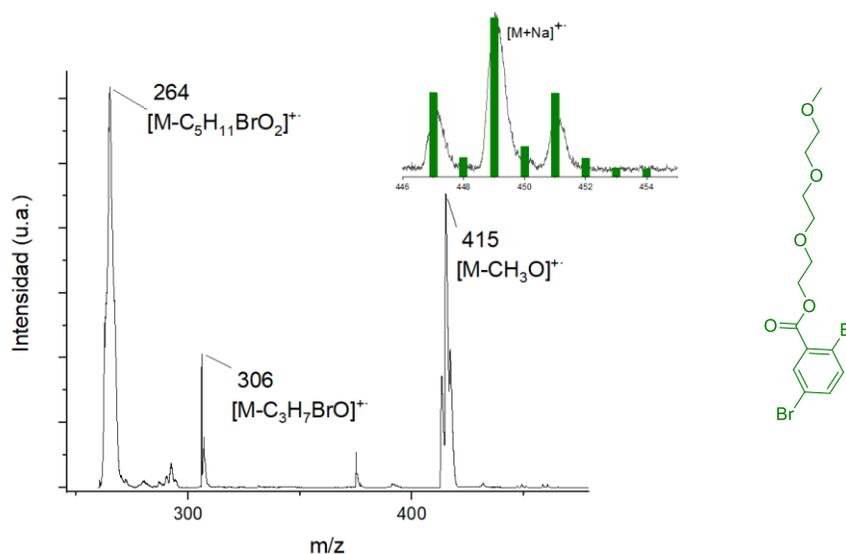
Tabla 1. Pesos moleculares experimentales y teóricos de los monómeros obtenidos por MALDI-TOF.

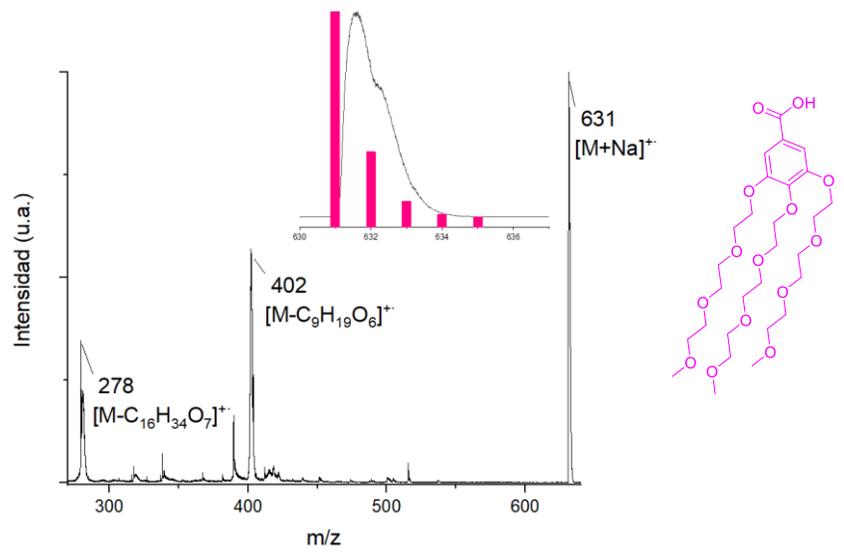
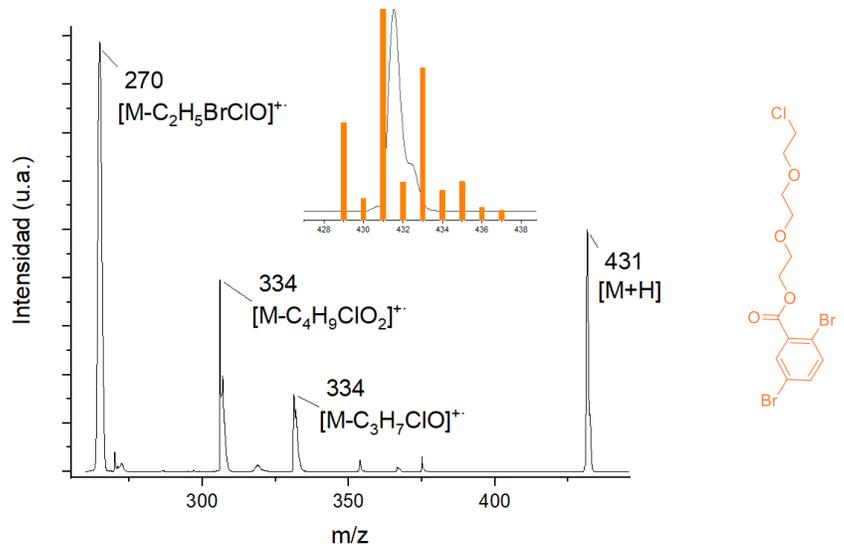
Monómero	m/z teórico	m/z experimental
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_5$ (2)	426.10	426.08
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{ClO}_4$ (3)	430.52	430.54
$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_{14}$ (7)	608.68	608.60
$\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{O}_{18}$ (8)	1002.74	1002.26

En general, observamos que el ion molecular coincide con la masa molecular teórica de los monómeros sintetizados. Otra evidencia importante proviene de los fragmentos generados a partir de cada monómero. Las tres estructuras son muy estables en sus regiones aromáticas, mientras que los fragmentos detectados se derivan principalmente de la fragmentación de las cadenas glicólicas, donde predominan los éteres alifáticos como grupos funcionales.

Los éteres tienden a mostrar señales muy débiles para sus iones moleculares, mientras que sus fragmentos suelen exhibir mayor intensidad. La fragmentación de los éteres es especialmente propensa a la escisión, con una tendencia significativa a ruptura en el sitio de carga, como era de esperarse debido a la retirada inductiva de electrones por parte del oxígeno. Por lo tanto, los fragmentos siguen la serie $C_nH_{2n+1}O^+$ ($m/z = 31, 45, 59$), originados por la escisión del enlace C-O, lo que resulta en carbocationes y las pérdidas del grupo alcoxi. [52]

Es importante mencionar que los espectros presentan la pérdida de los fragmentos $C_3H_7O^+$ y $C_5H_{11}O_2^+$ con picos muy intensos. Esto se debe a la existencia reacciones iniciadas en el sitio de carga, que provocan un proceso de reordenamiento que evita la formación de carbocationes primarios, los cuales son energéticamente desfavorables. Además, en todos los espectros se observa la contribución isotópica de los halógenos bromo y cloro presentes en la estructura de los monómeros sintetizados.





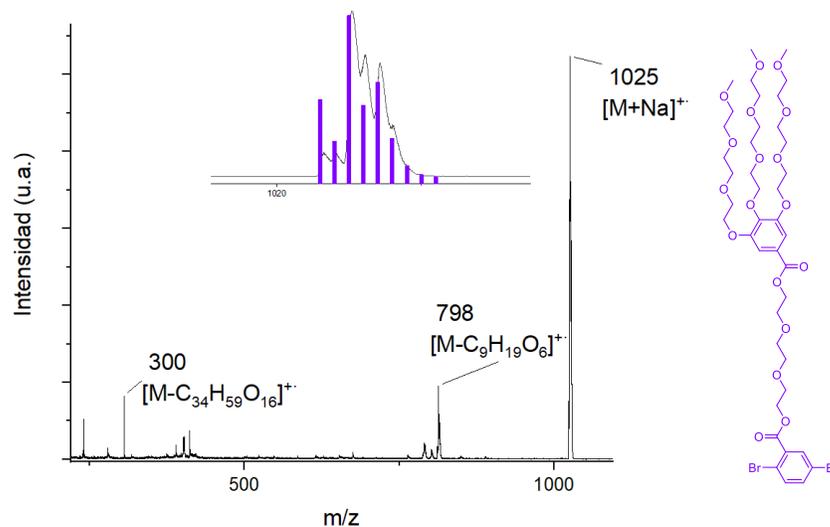


Figura 12.9. Espectros de masas MALDI-TOF de los monómeros con diferente unidad glicólica.

12.2 Polímeros conjugados

A continuación, se describe paso a paso la síntesis y el mecanismo de reacción del acoplamiento cruzado de Stille para la obtención de los polímeros conjugados de tipo benzoato-benzoditiofeno portadores de unidades etilenglicol, siguiendo la estrategia descrita en la sección anterior de este documento. Además, se corrobora la estructura química de los productos mediante análisis de RMN.

12.2.1 Síntesis de los polímeros: GlyBz-BDT, ClGlyBz-BDT, 3GlyBz-BDT y Bz-BDT

Una vez sintetizados los co-monómeros anteriormente mencionados (**2**, **3**, **8** y **9**), se llevó a cabo la polimerización, obteniendo las macromoléculas **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT**, que contienen unidades de etilenglicol, y la macromolécula **Bz-BDT**, que no contiene unidades de etilenglicol. Esta polimerización condensada se realizó mediante la reacción de acoplamiento de Stille [75] (Esquema 3). Este tipo de reacción consiste en hacer reaccionar 1 equivalente del monómero benzoditiofeno (BDT) **10** con 1.1 equivalentes del correspondiente co-monómero dibromado **2**, **3**, **8** y **9**, utilizando el catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ como fuente de paladio(0). La descripción del procedimiento general de esta reacción se encuentra en la sección 10.3.

El control de los equivalentes de los precursores es crucial para garantizar que las macromoléculas generadas tengan terminaciones bromo y no estánicas, ya que, de tener este tipo de terminaciones, podría producirse un entrecruzamiento no controlado debido a la reactividad de este grupo funcional. [40]

En una reacción de Stille, los halogenuros de arilo reaccionan con estanatos de arilo utilizando complejos de Pd (II), que al reducirse forman el catalizador activo: un complejo de paladio (0) de 14 electrones, típicamente $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. El ciclo catalítico de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio implica tres etapas clave: adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva, figura 12.10.

La reacción de acoplamiento cruzado comienza con la selección de dos reactivos esenciales. El primero es un compuesto aromático que contiene un halógeno (I, Br o Cl), que en nuestro caso corresponde a los monómeros dibromados (**2**, **3**, **8** y **9**). El segundo es un compuesto aromático que lleva dos grupos aril-estaño, el 2,6-bis(trimetilestaño)-4,8-bis(2-etilhexiloxi)benzo[1,2-b']ditiófeno (BDT).

La primera etapa del ciclo catalítico es la adición oxidativa, donde el halogenuro de arilo se añade al complejo de Pd(0). Este proceso transforma el Pd(0) en un complejo de paladio(II), que contiene dos ligandos arilo y un halógeno. En la etapa de transmetalación, el organoestano (un compuesto que contiene un átomo de estaño unido a un grupo arilo) se adiciona al complejo de paladio. La formación de este compuesto involucra uno de los enlaces dobles del organoestano, formando una especie pentavalente que cuenta con 18 electrones. Posteriormente, se produce una eliminación de ligando que da lugar a un complejo plano con geometría cuadrada. Aunque la coordinación ocurre a través del grupo R_2 , éste se sustituye al paladio, desplazando el grupo X, que se elimina junto con el estaño, completando así la etapa de transmetalación.

La última etapa del ciclo catalítico es la eliminación reductora, que ocurre cuando los arilos están en isomería *cis*. En esta etapa, el complejo tetravalente de 16 electrones resultante de la transmetalación sufre una eliminación que regenera el complejo de paladio en su estado de oxidación cero, Pd(0). Durante esta eliminación, los arilos en isomería *cis* se acoplan para formar el producto deseado con enlace $\text{R}_1\text{-R}_2$. Este proceso no solo regenera el catalizador, sino que también produce el compuesto acoplado final. [40]

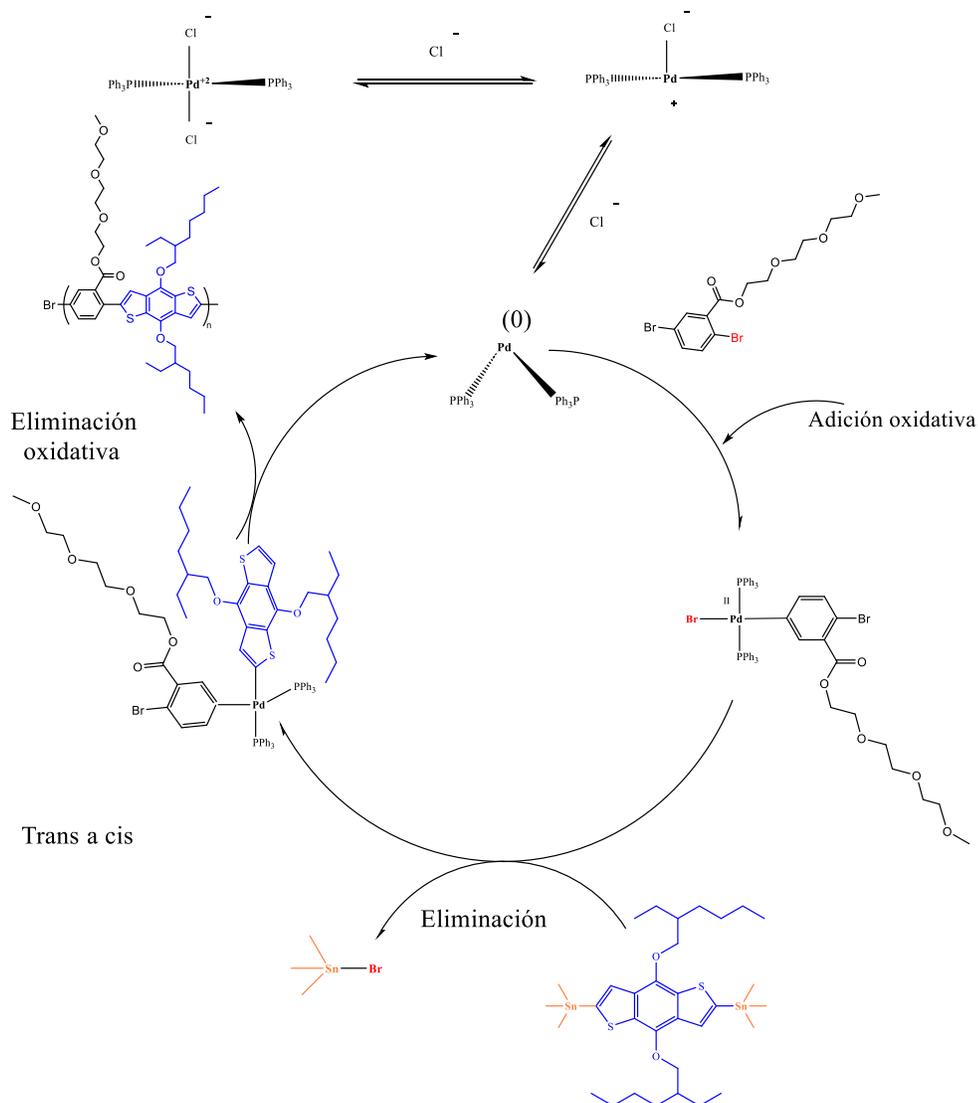


Figura 12.10. Mecanismo de reacción general de la reacción de acoplamiento de Stille.

12.2.1.1 Caracterización de los polímeros mediante RMN ¹H

En la Figura 12.11 se muestran los espectros de RMN ¹H de todas las macromoléculas sintetizadas (**Bz-BDT**, **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT**). Todos los espectros presentan la suma de señales de los monómeros de partida, como los protones correspondientes a los anillos aromáticos (H-Ar) del benzoato y del BDT en el rango de $\delta = 7.2-8.1$ ppm. Las unidades etilenglicol (Gly) se observan en el rango de $\delta = 3.45-4.50$ ppm, junto con los portones en posición α al éster y éter entre $\delta = 4.15-4.45$ ppm, provenientes del co-monómero tipo benzoato, así como los protones en posición α al oxígeno de las cadenas

del alcoxi del co-monómero BDT. Otra señal claramente observable es la correspondiente a los metilos de las macromoléculas **GlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT** en $\delta = 3.2$ ppm. La ausencia de señales pertenecientes a los metilos enlazados al estaño a $\delta = 0.45$ ppm en todos los espectros confirmando la terminación en bromo de las macromoléculas. Además, entre $\delta = 1.25$ - 1.30 ppm, se pueden observar las señales correspondientes a los metilos de las cadenas alifáticas del BDT. Cabe mencionar que en la región de $\delta = 1.5$ - 2.0 ppm se encuentran algunas señales de cadenas alifáticas, probablemente resto de disolventes atrapados entre las macromoléculas durante el proceso de purificación. [41] Sin embargo, en todos los casos, los espectros muestran señales anchas y poco definidas en cuanto a su multiplicidad, lo cual es característico de los polímeros debido tanto al tamaño de las macromoléculas como a sus altas dispersidades.

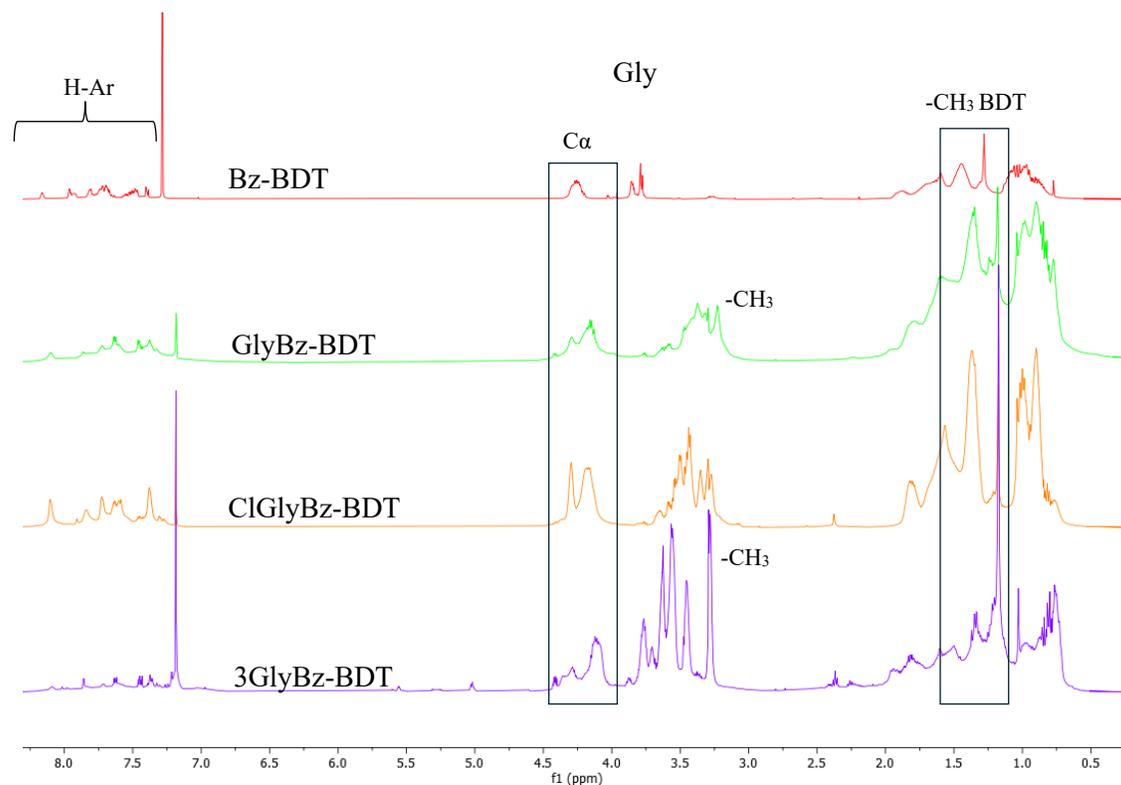


Figura 12.11. Espectros de RMN ¹H de las macromoléculas benzoato-benzoditiofeno en CDCl₃.

12.2.2 Caracterización de los polímeros por GPC

Para la curva de calibración, se utilizó un estándar de poli(estireno) monodisperso. Es importante mencionar que, antes de realizar la determinación por cromatografía de permeación en gel (GPC), fue necesario filtrar la muestra y pasarla por una columna de GPC preparativa para eliminar agentes precipitantes y monómeros no reaccionados. En la Tabla 2 se presentan los pesos moleculares obtenidos por GPC para cada uno de los polímeros conjugados sintetizados en este trabajo.

Se observó que todos los copolímeros presentan altos grados de dispersión (\mathcal{D}), lo cual es coherente con los valores reportados para polimerizaciones por policondensación. En el caso de **Bz-BDT**, se calcularon 5 unidades repetitivas aproximadamente y una $\mathcal{D} = 1.91$, mientras que para **GlyBz-BDT** se calcularon 18 unidades repetitivas y una $\mathcal{D} = 1.94$. El polímero **ClGlyBz-BDT** presentó 32 unidades repetitivas y una $\mathcal{D} = 2.5$. Para el polímero **3GlyBz-BDT** se calcularon 16 unidades repetitivas y una $\mathcal{D} = 1.95$.

El polímero que menos unidades repetitivas fue **Bz-BDT**, lo cual era previsible dado que el benzoato tiende a ser más polar que las cadenas glicólicas, lo que limitó su crecimiento en un medio completamente no polar (tolueno). Es bien sabido que los polímeros conjugados suelen considerarse como materiales con cierta rigidez estructural e incluso con características altamente anisotrópicas. La determinación del peso molecular obtenida mediante GPC utiliza poliestireno (una espiral flexible) como estándar, lo que normalmente subestima los pesos moleculares. Grupos de investigación como los de Tour y Mullen han investigado este fenómeno, descubriendo que efectivamente el GPC subestima los pesos moleculares en un factor de 2-3. [35]

Tabla 2. Pesos moleculares de los polímeros obtenidos por GPC.

Polímero	Mp (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Dispersidad (\mathcal{D})	Grado de polimerización	Unidades repetitivas
Bz-BDT	2 136	1 663	3 178	1.91	3	~ 6
GlyBz-BDT	12 185	6 794	13 154	1.94	9	~18
ClGlyBz-BDT	16 275	9 497	23 757	2.50	13	~32
3GlyBz-BDT	16980	10 753	20 985	1.95	8	~16

12.2.3 Caracterización de los polímeros por espectroscopia UV-Vis y fluorescencia

Los polímeros se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia. En la Figura 11.12 se presentan los espectros de absorción, fluorescencia y excitación en cloroformo de todas las macromoléculas sintetizadas en este trabajo. En general, todos los materiales muestran una banda de absorción intensa y definida ubicada alrededor de 440 nm, y otra menos pronunciada aproximadamente a 370 nm.

El pico de mayor longitud de onda se atribuye a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de todo el sistema conjugado (HOMO \rightarrow LUMO), mientras que la banda menos intensa a 370 nm se asocia con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas en la unidad BDT, como se confirma por comparación con el espectro de este compuesto incluido en la Figura. Cabe mencionar que la alternancia de la unidad BDT donadora de electrones con la unidad aceptora de electrones de benzoato podría conferir carácter de transferencia de carga al pico principal, tal como se ha reportado para otros polímeros basados en BDT [42].

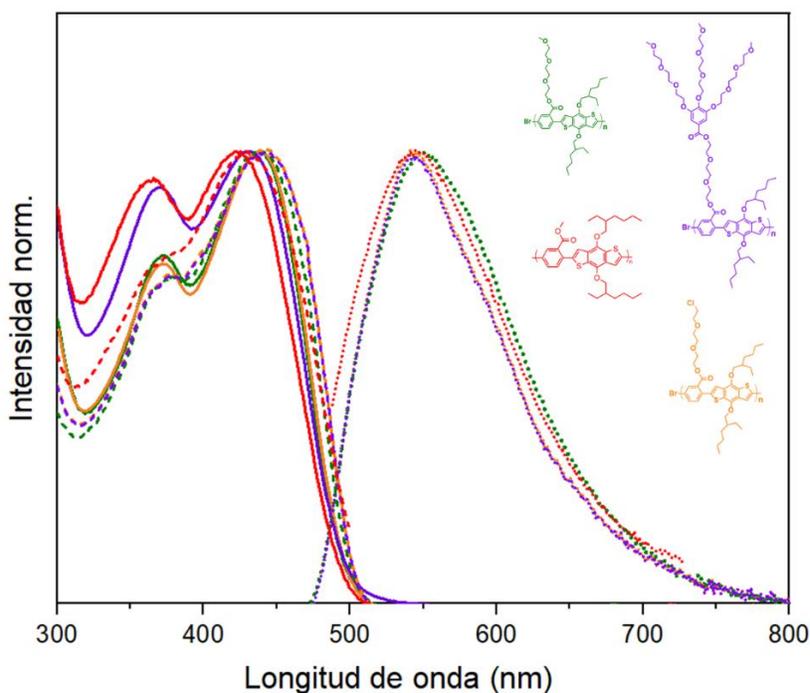


Figura 12.12. Espectros de absorción UV-Vis (líneas continuas), de fluorescencia (líneas punteadas) y de excitación (líneas punteadas), normalizados al pico máximo, en CHCl_3 de los polímeros **Bz-BDT** (rojo), **GlyBz-BDT** (verde), **ClGlyBz-BDT** (naranja) y **3GlyBz-BDT** (morado).

Todos los polímeros presentan una brecha energética (E_g) de 2.4 eV, ubicándolos en el rango de los materiales semiconductores. La ausencia de diferencias significativas en las propiedades ópticas de absorción entre los cuatro polímeros puede explicarse considerando que las modificaciones estructurales se encuentran en la parte final de la cadena lateral glicólica, es decir, muy alejadas del esqueleto conjugado. También se observa que, debido a que el polímero Bz-BDT no posee el mismo peso molecular que los otros sistemas, sus propiedades ópticas se ven afectadas en comparación,

De forma similar, las propiedades ópticas de fluorescencia en cloroformo no presentan cambios significativos entre los polímeros. En todos los casos, los espectros de fluorescencia muestran una banda ancha con máximo de emisión (λ_{emis}) alrededor de 545 nm y tiempos de vida medios (τ), obtenidos de decaimientos bi-exponenciales (Apéndice 14.2), del orden de 1 ns. Los espectros de excitación coinciden con los de absorción, lo que indica la presencia de un único estado excitado. Los desplazamientos de Stokes ($\Delta\nu$), calculados como la diferencia entre los máximos de absorción y de emisión convertidos a cm^{-1} , son bastantes grandes ($>4000\text{ cm}^{-1}$), lo que sugiere un cambio importante en la geometría al pasar del estado basal al primer estado excitado. Esto podría confirmar la naturaleza de transferencia de carga de los estados excitados en estos polímeros. En concordancia con esto, también se puede justificar el bajo valor del rendimiento cuántico (ϕ) obtenido para todos los polímeros. [43] Entre los diferentes polímeros, la tendencia del valor de ϕ es: ClGlyBzBDT \approx GlyBz-BDT $>$ Bz-BDT $>$ 3GlyBz-BDT. En acuerdo con esto, la radiativa k_{rad} sigue la misma tendencia. Sin embargo, la constante no radiativa es alta en todos los casos y el Bz-BDT desvía de la tendencia esperada: es decir la opuesta a la k_{rad} , teniendo el valor más bajo. Esto sugiere que el rendimiento cuántico es influenciado no solo por las pérdidas no radiativas de conversión interna que derivan de la formación del estado de transferencia de carga. Otros factores que pueden disminuir la fluorescencia son la absorción de fotones por parte de los átomos de oxígeno. Este “quenching” es menor precisamente para el Bz-BDT que no tiene cadenas glicólicas.

Tabla 3. Tabla de propiedades fotofísicas en CHCl₃.

Polímero	λ_{abs} [nm]	ϵ [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	E_g [eV]	λ_{emis} [nm]	ϕ [%]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	τ [ns]	k_{rad} [ns ⁻¹]	K_{nr} [ns ⁻¹]
GlyBz-BDT	438	1.4	2.4	548	25.2	4583	0.9	0.28	0.83
ClGlyBz-BDT	440	3.1	2.4	544	26.6	4345	0.9	0.29	0.81
3GlyBz-BDT	431	2.4	2.4	544	13.7	4819	1.0	0.14	0.86
Bz-BDT	422	1.0	2.5	541	18.2	5212	1.1	0.16	0.74

El recubrimiento de partículas de LLZTO con un polímero que posea conductividad electrónica puede mitigar desafíos críticos en las baterías de iones de litio de estado sólido. La inestabilidad de los electrolitos sólidos debida a la formación de Li neutro y la consiguiente falla catastrófica es un problema significativo y de interés tecnológico. Esta inestabilidad surge de la conductividad electrónica tipo n, donde los electrones inducen la reducción de Li⁺ a Li⁰ en regiones de potencial bajo. Los cálculos teóricos muestran que, aunque la conductividad electrónica en LLZTO es generalmente baja debido a la alta energía de formación de pequeños polarones electrónicos. Se hipotetiza que el mecanismo de conductividad electrónica ocurre mediante el salto de estos "pequeños" polarones electrónicos donde el reordenamiento estructural de los iones de litio está directamente asociado con la formación y migración del polarón, de ahí la importancia de conocer la fase predominante del LLZTO. [43] El recubrimiento del LLZTO con polímeros que conducen electrónicamente puede ayudar a controlar la concentración de vacantes de oxígeno, así como de otros efectos no deseados, mejorando así la estabilidad a largo plazo del electrolito. Además, puede aliviar tensiones en la red del LLZTO, reduciendo la energía de formación de Li⁰ y evitando la acumulación de tensiones que pueden llevar a la degradación del material.

12.2.4 Análisis térmico de los polímeros por DSC y TGA

En la Figura 12.13 se presentan los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las macromoléculas sintetizadas, donde se destaca la contribución de las cadenas glicólicas en su comportamiento térmico durante el primer calentamiento. Como las macromoléculas solo difieren en la cantidad y naturaleza de las cadenas laterales, el polímero con más cadenas laterales experimenta un aumento en el volumen libre y la entropía configuracional, lo que disminuye la temperatura de transición vítrea (T_g) [44]. Este fenómeno es evidente en el polímero con el mayor número de cadenas glicólicas (**3GlyBz-BDT**), cuya $T_g = -28$ °C.

Los polímeros **GlyBz-BDT** y **ClGlyBz-BDT** son estructuralmente similares, con la única diferencia de un átomo de cloro en el segundo, lo que no induce cambios significativos en el comportamiento térmico; ambos presentan una $T_g = 22$ °C y temperatura de fusión (T_m) de 70 °C y 85 °C, respectivamente. En contraste, los polímeros **Bz-BDT** y **3GlyBz-BDT** muestran un comportamiento exotérmico similar, con una temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) alrededor de 75°C, probablemente ocasionado por el ordenamiento de las cadenas poliméricas.

A pesar de los resultados obtenidos, en los termogramas de los PC no se observan transiciones de primer orden definidas, lo que sugiere que los polímeros son amorfos o la interacción π - π entre cadenas conjugadas es muy fuerte evitando su estado isotrópico, pero para comprobar esta aseveración hace falta hacer difracción o reflexión de rayos X en bajo ángulo. Sin embargo, la ausencia de una estructura cristalina rígida favorece la movilidad segmentaria de las cadenas laterales poliméricas, lo que facilita la conducción iónica de litio. Esta movilidad permite una reorientación eficiente y la formación de caminos transitorios para el transporte iónico, mejorando así la conductividad iónica.

Aunque la fracción de cadenas glicólicas es considerablemente menor en comparación con la región conjugada, el comportamiento térmico está determinado principalmente por las interacciones no covalentes entre las fracciones aromáticas, comúnmente denominadas interacciones de apilamiento π - π . [47] Estas interacciones confieren rigidez y orientación molecular que atenúa la intensidad de la señal de T_g en las macromoléculas sintetizadas y se esperaría que tuvieran un orden lamelar y posiblemente propiedades de cristal líquido.

Para aplicaciones en baterías, es crucial que los polímeros tengan una T_g baja. Esto se debe a que, durante los ciclos de carga y descarga, los polímeros experimentan deformaciones y expansiones. Una T_g baja sugiere que el material es capaz de manejar mejor estas deformaciones sin comprometer sus propiedades mecánicas, además de favorecer una mayor movilidad de los iones a temperatura ambiente. Este comportamiento es fundamental para mejorar la conductividad iónica en electrolitos poliméricos, lo que se traduce en un mejor rendimiento general del sistema.

Es importante señalar que, a pesar de la presencia de cadenas glicólicas flexibles, los polímeros conjugados en su conjunto son considerados materiales rígidos por la parte conjugada. Los materiales sintetizados son pastosos, lo que sugiere la existencia de mesomorfismo. Resaltando que el oxígeno de las cadenas glicólicas laterales produce suficiente rotación libre para generar un aumento del volumen molar, fenómeno observado claramente en el comportamiento térmico de 3GlyBz-BDT y que de acuerdo con otros estudios sobre poli(p-fenilenos) sustituidos con cadenas laterales de oxietileno, el orden de la cadena principal, debido a la interacción π - π , facilita la cristalización de la cadena lateral generando el fenómeno de mesomorfismo. [45]

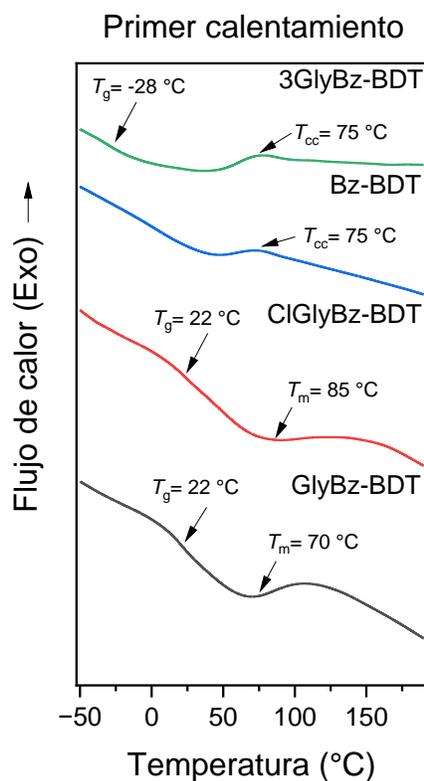


Figura 12.13. Termogramas de DSC de los polímeros **Bz-BDT**, **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT**.

El análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros **Bz-BDT**, **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT** se muestra en la Figura 12.14. En general, se identificaron tres etapas principales de degradación en todos los polímeros. La primera pérdida de peso observada en **GlyBz-BDT** (10%) y **ClGlyBz-BDT** (3%) fue registrada alrededor de los 60°C, y se atribuye a la evaporación de solvente atrapado en la matriz polimérica. En el caso de **3GlyBz-BDT**, la primera degradación se produjo a los ~120 °C, con una pérdida de peso cercana al 20%, probablemente por la presencia de agua ya que son polímeros muy hidrofílicos, de hecho, se ve que el polímero con más cadenas glicólicas, esta pérdida es muy pronunciada, lo cual sugiere que las cadenas glicólicas laterales sustituidas en el segmento del ácido gálico son susceptibles a la degradación. Por otro lado, el polímero sin cadenas glicólicas (**Bz-BDT**) mostro una mayor resistencia a la degradación térmica, comenzando su descomposición a

partir de los 180°C, lo que era esperado, ya que la ausencia de las cadenas glicólicas confiere mayor estabilidad al polímero.

Una pérdida de peso significativa se observó alrededor de los 340 °C en todos los PC, lo que puede atribuirse a la descomposición de las cadenas alifáticas del BDT y las cadenas laterales de óxido de etileno [48], **CIGlyBz-BDT** fue el polímero con la menor pérdida de peso en esta etapa, mientras que **3GlyBz-BDT** mostró la mayor pérdida, lo cual es consistente con su mayor contenido de cadenas laterales, que incrementan el grado de pérdida de masa.

Finalmente, la tercera etapa de pérdida de peso, correspondiente a una disminución del 7-14%, ocurrió entre los 400 °C y 550 °C en todos los polímeros. Esta pérdida se asocia con la descomposición de la cadena principal aromática de los PC.

En conclusión, todos los PC presentaron una buena estabilidad térmica y se pueden emplear en el rango de trabajo requerido en los dispositivos electroquímicos.

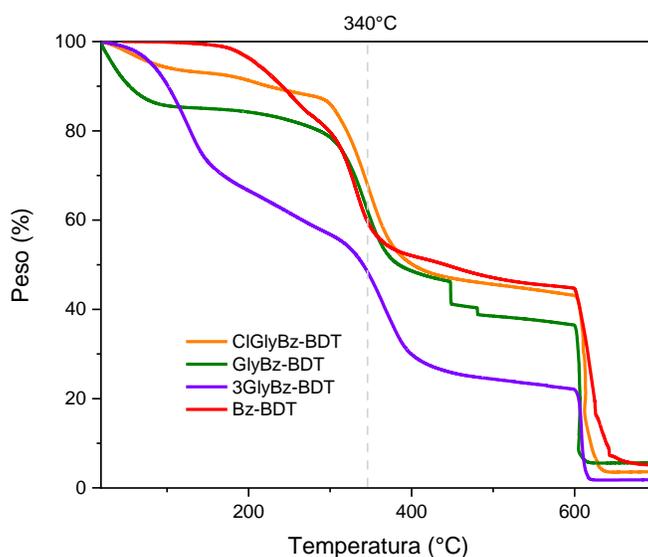


Figura 12.14. Termogramas de TGA de las macromoléculas **Bz-BDT**, **GlyBz-BDT**, **CIGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT**.

12.2.5 Caracterización de los polímeros por voltametría cíclica (CV) en solución

En general, el análisis por voltametría cíclica (CV) reveló que los polímeros exhiben actividad electroquímica, en un proceso redox irreversible. En la región anódica, se observan picos apenas perceptibles para todos los polímeros. La intensidad de corriente de las señales en una curva de CV está relacionada con la difusión de carga entre el electrolito, el segmento conjugado y los electrodos durante los procesos de oxidación y reducción. En los voltagramas se puede observar un ensanchamiento de las curvas durante el proceso de oxidación a reducción (entre 2.5 -0.5 V), lo cual indica que también hay un proceso de adsorción, es decir los polímeros se depositan en sobre el electrodo de trabajo. Estructuralmente, los polímeros tienen como grupos susceptibles a procesos oxido-reducción, el triple enlace, los grupos alcoxi, los arilos, los tiofenos del BDT, y los ésteres. Sin embargo, lo que más sobresale es en su conjunto el segmento conjugado de las cadenas. Entre más cadenas glicólicas, menos intensidad de corriente se observa en las señales oxido-reducción.

En la región catódica, los picos son más intensos en comparación con la región anódica. En polímeros altamente ricos en electrones, es común que sean menos sensibles a meterle electrones a la parte conjugada; es decir los picos de la reducción son poco o nada intensos, mientras que son más a la oxidación, es decir a quitarle electrones, generando polarones, bipolarones, etc.

La irreversibilidad observada sugiere que los radicales catiónicos y aniónicos generados son inestables electroquímicamente, lo cual tiene sentido ya que, por ejemplo, al quitarle un electrón a la cadena, el otro electrón se deslocaliza todo a lo largo del segmento conjugado. Dado que el pico de oxidación es muy intenso en los voltagramas de todos los polímeros, estos podrían clasificarse como materiales tipo p, es decir donadores de electrones. Se observó que la intensidad de las señales de oxidación disminuye a medida que aumenta la cantidad de grupos con unidades etilenglicol unidas a la cadena principal, lo cual puede estar asociado con un efecto capacitivo, precisamente por la naturaleza electrolíticas de las cadenas glicólicas, sin embargo, esta caracterización no se llevó a cabo para corroborarla. El polímero **Bz-BDT**, siendo el de menor peso molecular, mostró claramente la aportación de la unidad donadora de electrones BDT, evidenciando dos picos de oxidación reversibles a $E_{oxi1} = 0.72$ V vs Ag/Cl y $E_{oxi2} = 1.17$ V (Apéndice 14.3). Todas las macromoléculas fueron analizadas

en concentraciones de 0.1 y 0.2 mMol y se ajustó el rango de potencial del análisis a -2 a 2 V para mejorar la resolución. Sin embargo, no se observó una mejora en la resolución de las señales al aumentar la concentración del electrolito ni al reducir el intervalo de potencial, lo cual no es un proceso que se pueda considerar que siga la ley de Nerst.

De la Tabla 4, se puede constatar que los polímeros tienen valores de los orbitales frontera HOMO y LUMO y de brecha energética muy similares, lo cual tiene sentido porque las cadenas π -conjugadas tienen la misma estructura, mientras que las cadenas glicólicas no participan en el proceso redox por tener enlaces σ . No obstante, todos los polímeros caen dentro de la clasificación de materiales semiconductores.

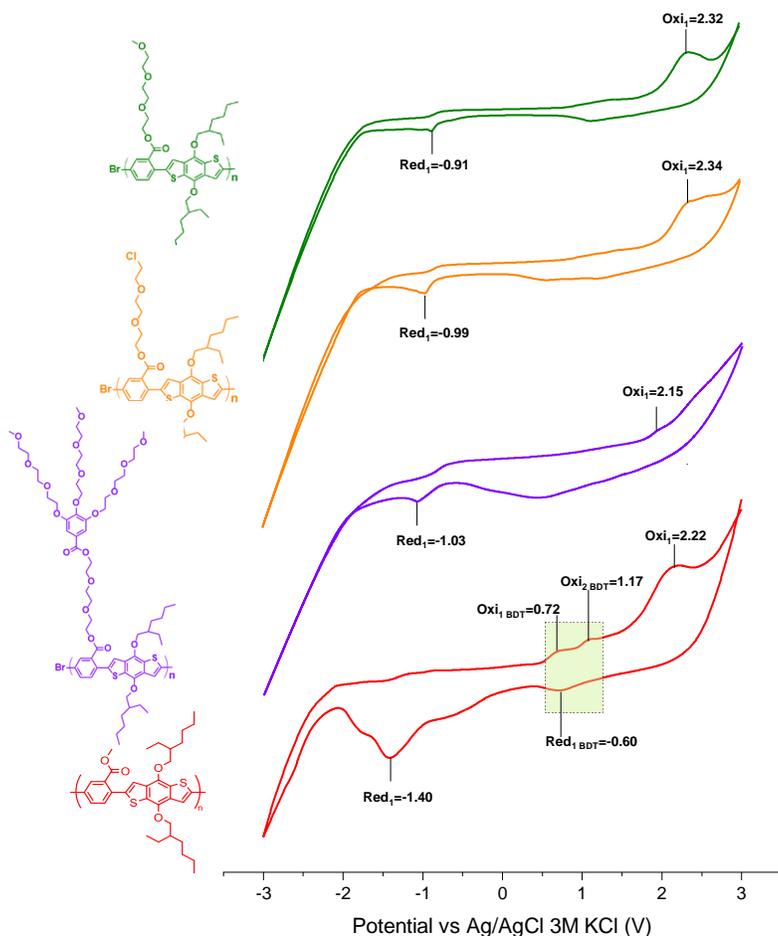


Figura 12.15. Voltagramas de los polímeros **Bz-BDT**, **GlyBz-BDT**, **ClGlyBz-BDT** y **3GlyBz-BDT** en CH_2Cl_2 , empleando como electrolito TBAPF_6 [0.1 M].

Tabla 4. Parámetros de la evaluación electroquímica de los polímeros.

	E_{RedI} (V)	E_{OxII} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
GlyBz-BDT	-0.91	2.32	-6.66	-3.42	3.24
ClGlyBz-BDT	-0.99	2.34	-6.67	-3.34	3.33
3GlyBz-BDT	-1.03	2.15	-6.49	-3.29	3.20
Bz-BDT	-1.40	2.22	-6.55	-2.93	3.62

12.3 Sistemas LLZTO@PC

Como se describió en la sección 9.5, se realizó una modificación de las partículas cerámicas de LLZTO con un recubrimiento con los polímeros conjugados sintetizados. En este sistema, la proporción en porcentaje de peso (%wt) es de 96% LLZTO y 4% de polímero conjugado. El LLZTO es conductor prometedor debido a su excelente estabilidad química y electroquímica con el metal de litio, así como su alta conductividad iónica a temperatura ambiente. Este material cerámico posee un elevado módulo de corte (~55 GPa) y un número de transferencia de Li cercano a 1, lo que lo hace ideal para inhibir el crecimiento de dendritas de litio. Sin embargo, numerosos estudios han reportado que los electrolitos de tipo granate, como el LLZO, sufren de una penetración severa de dendritas a través de los límites de grano, poros e incluso a través de cristales individuales. [49]

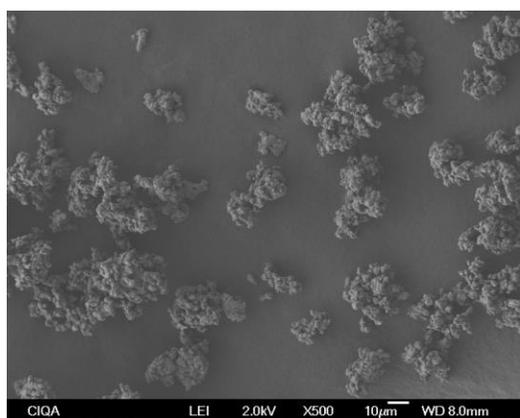
Se han propuesto varias estrategias para mejorar el contacto interfacial entre el LLZO y los electrodos, como la introducción de capas intermedias. No obstante, la mayoría de las capas intermedias forman aleaciones con el litio metálico que son conductoras electrónicamente, o bien, si son conductoras iónicas, suelen ser aislantes electrónicamente y presentan una alta resistencia interfacial. En este contexto, la incorporación de una capa intermedia que posea tanto conductividad iónica como electrónica, como es el caso de los polímeros conjugados sintetizados, puede mejorar significativamente la humectabilidad interfacial y garantizar una distribución uniforme del campo eléctrico.

12.3.1 Caracterización de los sistemas LLZTO@PC por SEM y microscopia confocal

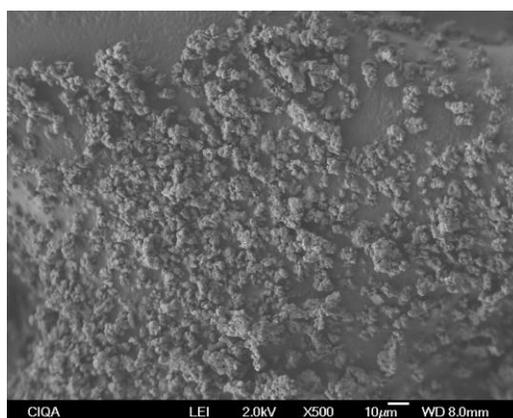
La morfología y las interacciones superficiales de los sistemas LLZTO@PC fueron analizados utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Durante el análisis por SEM, es necesario tomar en cuenta que: el haz de electrones enfocado sobre la superficie de LLZO dopado con Ta (LLZTO) puede inducir la expulsión de iones de litio (Li^+) para mantener la neutralidad de carga. Esta expulsión es particularmente notable en regiones donde el transporte de iones Li^+ es heterogéneo dentro del electrolito, lo que genera diferencias locales en la concentración de litio. En consecuencia, el litio tiende a acumularse en defectos cristalinos y vacantes, donde puede reaccionar con los electrones libres emitidos por el haz de SEM, así como con contaminantes superficiales como el CO_2 presente en el ambiente. Estas reacciones dan lugar a la formación de litio metálico (Li^0) y carbonato de litio (Li_2CO_3), lo que contribuye a la aparición de una superficie cerámica rugosa y no homogénea en el LLZTO. Este proceso es clave para comprender la evolución superficial bajo condiciones de análisis. En el Apéndice 15.4, se presenta un análisis complementario por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF). Sin embargo, debido a que el litio tiende a migrar y concentrarse en áreas muy localizadas y en formas químicas que están en baja concentración, su detección mediante EDXRF es limitada, ya que esta técnica no es suficientemente sensible para elementos ligeros y dispersos como el litio.

Al comparar las partículas de LLZTO sin recubrimiento (figura 12.16a) con aquellas recubiertas con el polímero **3GlyBz-BDT** (LLZTO@3GlyBz-BDT, figura b), se observa una reducción significativa en el tamaño de partícula, junto con una distribución de tamaños más uniforme en las partículas recubiertas. Esta uniformidad en el tamaño de partícula sugiere una cobertura superficial más eficiente y controlada. Además, la topografía superficial de las partículas recubiertas con el polímero **CIGlyBz-BDT** (LLZTO@GlyBz-BDT, Figura 12.16d) muestra una notable disminución en la cantidad de huecos y una reducción en la rugosidad superficial, acompañada de una mayor proporción de zonas aglutinadas. El recubrimiento polimérico parece actuar como una barrera protectora, limitando la exposición directa de la superficie cerámica al haz de electrones y al ambiente, lo que reduce la tendencia a la formación de litio metálico y carbonato de litio. Encontramos que este recubrimiento no solo homogeniza la superficie, sino que también mejora la estabilidad química del material, mitigando la degradación que podría ocurrir en la interfaz cerámica-polímero durante el

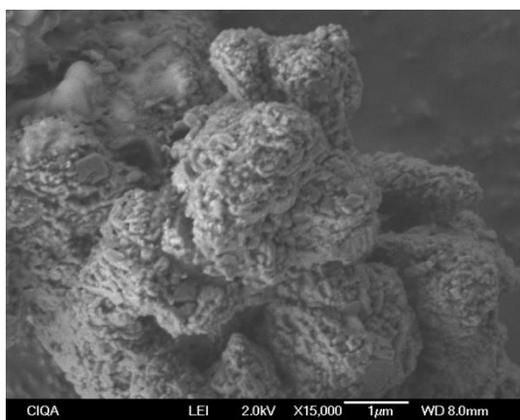
análisis SEM. En consecuencia, las partículas recubiertas muestran una mayor integridad superficial en comparación con las partículas LLZTO sin recubrimiento (figura 12.16c). Estas diferencias en la morfología y topografía superficial son cruciales para mejorar el rendimiento electroquímico de los electrolitos sólidos, ya que una superficie más homogénea y menos rugosa podría facilitar un transporte iónico más eficiente y reducir la resistencia interfacial.



a)



b)



c)



d)

Figura 12.16. Micrografías SEM de: a) y c) LLZTO, b) LLZTO@3GlyBz-BDT y d) LLZTO@GlyBz-BDT.

El recubrimiento de las partículas de LLZTO con polímeros conjugados se presenta como una estrategia efectiva para mejorar tanto la conductividad iónica como la estabilidad del electrolito sólido. Estos polímeros, gracias a su estructura conjugada, no solo crean una matriz conductora, sino que también exhiben propiedades fluorescentes, lo que facilita su caracterización. La fluorescencia intrínseca de los polímeros conjugados permite una observación detallada de la distribución y uniformidad del recubrimiento mediante microscopía confocal. En la figura 12.17, se muestran micrografías de los sistemas LLZTO@PC y LLZTO prístino para fines de comparación. Los resultados obtenidos a través de esta técnica revelan que los polímeros conjugados se adhieren de manera uniforme a las partículas de LLZTO, formando una capa continua y homogénea que optimiza la transferencia de iones de litio. Además, esta capa mejora la interacción interfacial entre la superficie cerámica y la polimérica sin comprometer la conductividad iónica, lo que contribuye a una mayor eficiencia en la operación del electrolito sólido. Esta combinación de propiedades convierte a los polímeros conjugados en componentes clave para el diseño de electrolitos sólidos avanzados.

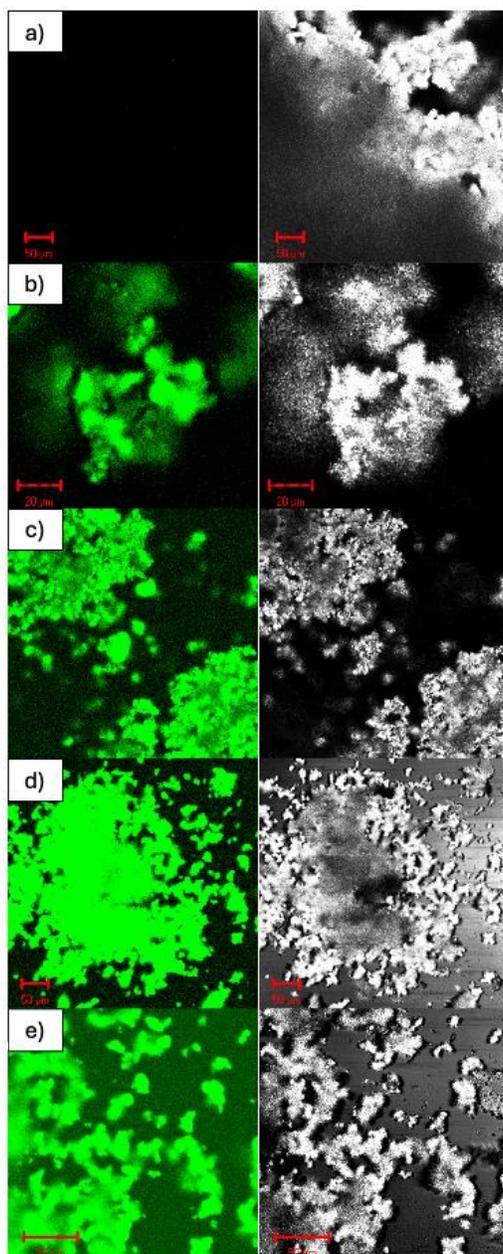


Figura 12.17. Micrografías de láser confocal de los sistemas LLZTO@PC, modo fluorescente (izquierda) y modo transmisión (derecha). a) LLZTO, b) LLZTO@GlyBz-BDT, c) LLZTO@ClGlyBz-BDT, d) LLZTO@3GlyBz-BDT y e) LLZTO@Bz-BDT.

12.3.2 Caracterización de los sistemas LLZTO@PC por DRX

Los estudios de difracción de rayos X (DRX) revelaron que la estructura cristalina del LLZTO no sufre cambios después de la incorporación del recubrimiento polimérico. En todos los casos, se observan las reflexiones en $2\theta = 16.9^\circ$ (211), 19.5° (220), 25.7° (321), 27.5° (400), 30.8° (420), 32.2° (332), 33.9° (422), 35.3° (431), 38.0° (521), 43.0° (532), 44.1° (620), 47.4° (631), 48.5° (444), 50.7° (640), 51.7° (633), 52.7° (642), 55.7° (732), 56.7° (800), correspondientes con la fase cúbica LLZO (PDF-450109, Apéndice 15.5). Este hallazgo es fundamental, ya que nos confirma que las propiedades intrínsecas del material, como su alta conductividad iónica y estabilidad estructural, pueden permanecer intactas, lo que es crucial para un desempeño óptimo en aplicaciones de baterías de estado sólido. La conservación de la estructura cristalina tras el recubrimiento con polímeros conjugados se atribuye a la baja concentración que se requiere para su recubrimiento, ya que tienen una alta adherencia a la superficie de LLZTO sin infiltrarse en su red cristalina. Este aspecto es vital, dado que cualquier alteración significativa en la estructura cristalina podría comprometer las propiedades electroquímicas del material. Las cadenas glicólicas de los polímeros además permiten la intercalación y difusión de los iones de litio comportándose como un material poroso. Por lo tanto, la capacidad de los polímeros conjugados para mejorar la interfase y facilitar la transferencia de iones de litio, sin perturbar la estructura cristalina, representa una ventaja significativa, que garantiza la funcionalidad y eficiencia de las partículas de LLZTO.

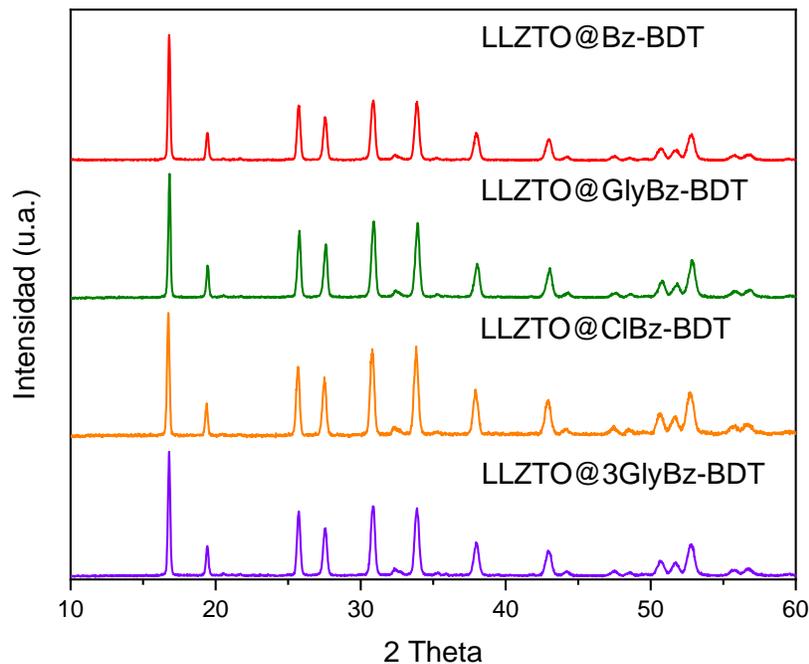


Figura 12.18. Patrones DRX de los sistemas LLZTO@PC.

Otra manera eficiente de corroborar la presencia de los polímeros conjugados en el recubrimiento de las partículas de LLZTO es mediante el análisis térmico. Se adjunta en el Apéndice 15.7, el comportamiento térmico de los sistemas LLZTO@PC, donde se confirma la presencia de los polímeros por las dos bandas de fusión T_{m1} y T_{m2} con entalpías muy bajas, lo cual está en acorde de que lo que funde son los segmentos de muy bajo peso molecular. De hecho, otra ventaja de estos polímeros es que una vez secos y depositados sobre cualquier superficie, éstos se vuelven insolubles. En los termogramas se observa una ligera transición endotérmica en el rango de 0 a 50 °C, lo cual es indicativo de un proceso de transición de orden a desorden.

Cabe destacar que esta señal endotérmica es tan pequeña que no genera ninguna variación apreciable entre las muestras analizadas, lo que reafirma la presencia del recubrimiento polimérico. Al enfriar, se detecta una transición exotérmica en el mismo rango de temperatura, probablemente relacionada con el reordenamiento de las cadenas poliméricas principales. La incorporación del recubrimiento polimérico en un 4% en peso no introduce

diferencias térmicas notables entre los distintos sistemas estudiados. Tanto los polímeros con una sola cadena glicólica (LLZTO@GlyBz-BDT y LLZTO@ClGlyBz-BDT), como aquellos con múltiples cadenas o sin glicoles (LLZTO@3GlyBz-BDT y LLZTO@Bz-BDT), presentaron un comportamiento térmico consistente, sin cambios importantes que pudieran comprometer su estabilidad en función de la temperatura.

12.3.3 Caracterización de los sistemas LLZTO@PC por TEM

Con el apoyo de microscopía electrónica de transmisión (TEM), observamos las partículas de LLZTO y la capa de recubrimiento con los polímeros conjugados. Por ejemplo, en las figuras 12.19 a) y b), se muestran las capas uniformes de **3GlyBz-BDT** y **GlyBz-BDT**, respectivamente, sobre la superficie de partículas de LLZTO. Específicamente, en la figura 12.19 a), se presenta una imagen TEM de alta resolución, donde se pueden observar franjas reticulares en la partícula de LLZTO, junto con una capa superficial en principio amorfa a los kV aplicados y que corresponde al recubrimiento de **3GlyBz-BDT**. El espaciado de las franjas reticulares se calculó de 0.32 nm, lo que indica que el plano reticular observado corresponde al (400) del LLZTO (Apéndice 15.5). El espesor de la capa de recubrimiento de ambos polímeros conjugados es de aproximadamente 15 nm.

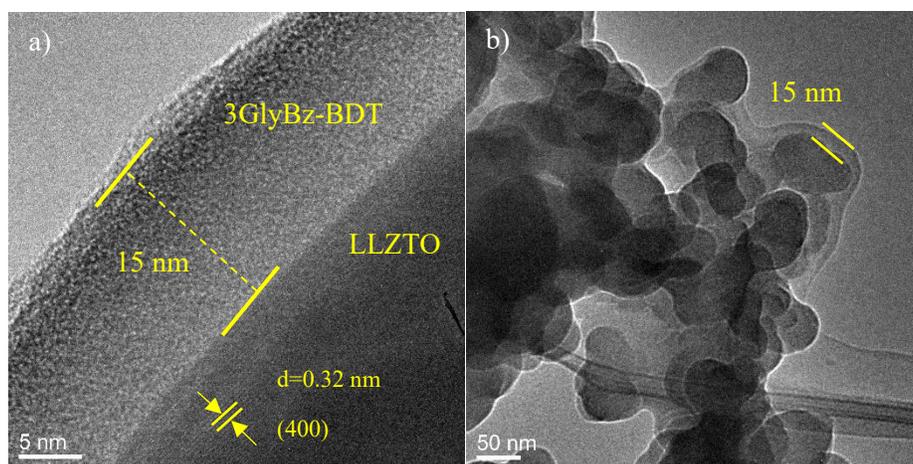


Figura 12.19. Micrografías TEM de los sistemas LLZTO@3GlyBz-BDT y LLZTO@GlyBz-BDT.

12.4 Electrolitos compuestos sólidos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI

Después de caracterizar los sistemas LLZTO@PC, éstos se incorporaron en una matriz de PEO/LiTFSI para generar electrolitos compuestos sólidos (SCE). La figura 12.20 muestra algunos de los electrolitos poliméricos preparados en este estudio, siguiendo el procedimiento detallado de la sección 10.6.

Durante la preparación del electrolito, se observó un proceso de agregación de partículas de LLZTO. Esto se debe a la gran diferencia en la energía superficial entre los materiales involucrados: la energía superficial del LLZTO, medida mediante la indentación Vickers, es de aproximadamente 3 J/m^2 , mientras que la del PEO es de típicamente 44 mJ/m^2 . [50] Esta discrepancia significativa en la energía superficial hace que las partículas de LLZTO sean propensas a la agregación, especialmente durante el proceso de volatilización del solvente.

La alta fracción volumétrica de la cerámica en el sistema también contribuye a la agregación, lo que interrumpe la homogeneidad del electrolito compuesto y provoca la formación de vacíos o “aperturas” en el material. En este contexto, la incorporación de una capa intermedia de PC puede desempeñar un papel crucial. Estos polímeros ayudan a mejorar la zona interfacial entre la cerámica y el polímero, reduciendo la resistencia interfacial y mejorando la cohesión del electrolito compuesto, en particular porque tanto los polímeros como el PEO tienen cadenas glicólicas.

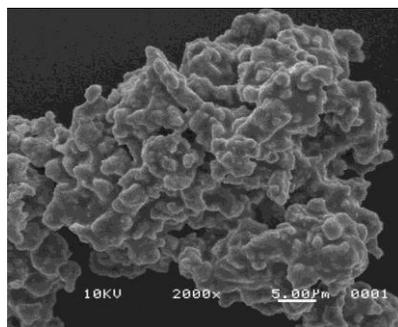


Figura 12.20. Electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI preparados en este trabajo.

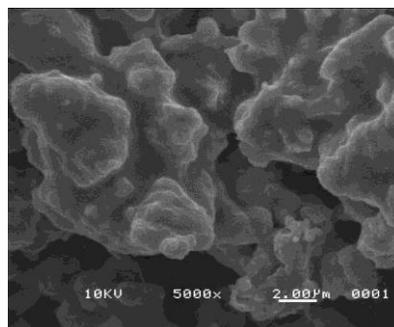
12.4.1 Caracterización de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por SEM

Los electrolitos compuestos sólidos, con y sin recubrimiento de los polímeros conjugados, fueron analizados mediante SEM. Al comparar el sistema sin recubrimiento (LLZTO + PEO/LiTFSI, figuras 12.21 a) y b) con el sistema recubierto con el polímero **GlyBz-BDT** (LLZTO@GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI, figuras 12.21 c) y d), se observa una disminución significativa de las zonas gomosas de la matriz de PEO en el sistema recubierto. En su lugar, se aprecia más uniforme y homogénea. Esto sugiere que el recubrimiento con polímeros conjugados mejora la compatibilidad entre la fase cerámica y la matriz polimérica, promoviendo una mejor dispersión del PEO y evitando la formación de agregados o zonas desordenadas. Estos resultados indican que la adición del recubrimiento en los electrolitos compuestos sólidos no solo optimiza la interacción interfacial, sino que también contribuye a una distribución más equilibrada de los componentes, lo cual es crucial para mejorar el rendimiento electroquímico del sistema.

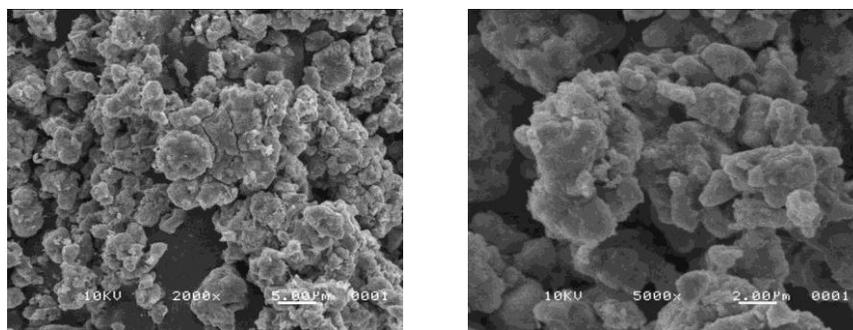
En el Apéndice 15.6 se incluye el análisis EDXRF del sistema LLZTO@ClGlyBz-BDT + PEO/LiTFSI, donde se confirma la presencia de elementos como cloro y azufre, característicos del recubrimiento polimérico intermedio. Estos resultados demuestran que el recubrimiento sigue intacto y bien adherido en los electrolitos compuestos sólidos generados, lo que respalda la efectividad del recubrimiento en mantener su integridad dentro de la matriz del electrolito. La persistencia de estos elementos clave indica que el recubrimiento no solo mejora la interacción interfacial entre el cerámico y el polímero, sino que también contribuye a la estabilidad estructural del sistema a lo largo del tiempo.



a)



b)



c) d)
 Figura 12.21. Micrografías SEM de los electrolitos: a) y b) LLZTO + PEO/LiTFSI y c) y d) LLZTO@GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI.

12.4.2 Caracterización de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por DRX

Los resultados obtenidos en los difractogramas de rayos X revelan que la fase cerámica LLZTO es dominante en todos los sistemas analizados, mostrando reflexiones que coinciden con las de la carta PDF-450109 de LLZO (Apéndice 15.5). A pesar de la adición de PEO de alto peso molecular (4,000,000 g/mol) al electrolito, la cristalización de este polímero se encuentra suprimida tanto en los sistemas con LLZTO prístino (LLZTO + PEO/LiTFSI) como en aquellos sistemas con LLZTO recubiertos con polímero conjugado (LLZTO@PC + PEO/LiTFSI), como se observa en los patrones DRX mostrados en la figura 12.22. Esta inhibición se atribuye a la alta proporción de material cerámico LLZTO en el electrolito (70/30 wt%) y a la presencia de la sal de litio (LiTFSI), que actúan como barreras para la formación de estructuras cristalinas en el PEO. Este hallazgo es relevante, ya que, si la cristalización del PEO se hubiera producido, se esperaría una reducción en la conductividad iónica debido a que las regiones cristalinas restringen el transporte de iones.

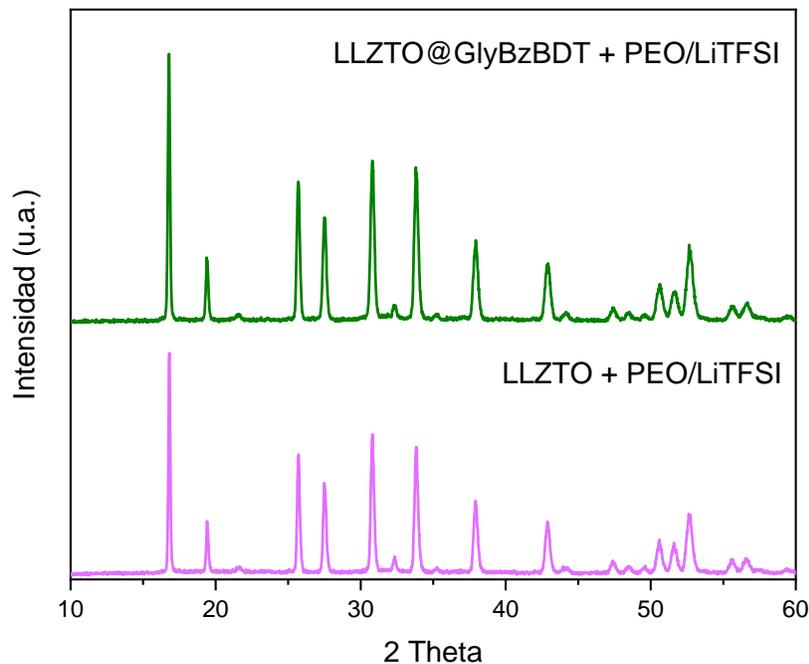


Figura 12.22. Patrones DRX de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI y LLZTO@GlyBzBDT + PEO/LiTFSI.

12.4.3 Análisis térmico de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por DSC y TGA

La incorporación de PEO en los electrolitos sólidos compuestos afecta significativamente su comportamiento térmico. Aunque los resultados de DRX sugieren que la cristalización del PEO está parcialmente inhibida debido a la alta fracción de material cerámico y la presencia de LiTFSI, el análisis térmico revela detalles más específicos sobre las transiciones de fase en el material (véase figura 12.23).

En el sistema base LLZO + PEO/LiTFSI, la T_g del PEO puro se esperaría alrededor de -66.2 °C. Sin embargo, debido a la coordinación del catión Li^+ con los grupos éter del PEO, la T_g se incrementa a -41.2 °C, lo que indica una disminución en la flexibilidad de las cadenas poliméricas. Esta interacción también afecta el punto de fusión (T_m) del PEO, que normalmente estaría en 71.3 °C, pero se reduce a 66.9 °C al disolver la sal de litio. En el sistema LLZTO + PEO/LiTFSI, se observa una mayor reducción de la T_m hasta 19.42 °C, lo cual puede atribuirse a las fuertes interacciones entre los cationes de litio y las cadenas de

PEO, así como al gran tamaño del anión TFSI, que restringen la posibilidad de organización cristalina a partir del estado amorfo. [51]

Al comparar con otros sistemas recubiertos con polímeros conjugados, se observa un comportamiento térmico variable. En sistemas con un mayor número de unidades glicólicas (LLZTO@3GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI), así como en el sistema sin unidades glicólicas (LLZTO@Bz-BDT + PEO/LiTFSI), se registra un incremento en la T_g , lo que sugiere que la presencia de estas unidades puede favorecer la reorganización de las cadenas de PEO y/o actuar como núcleos de cristalización, lo cual se puede observar por la presencia de una exoterma alrededor de los 0°C; en particular para el polímero que tienen un cloro (curva naranja) y el otro con un metoxi (curva verde) y su efecto como es de esperarse también se hace visible tanto en: en la i) la T_g que permanece constante, lo que indica una menor influencia en la movilidad de las cadenas del PEO, como en la T_m en comparación con el sistema base (LLZTO + PEO/LiTFSI). Este aumento sugiere que las interacciones entre el recubrimiento y el PEO facilitan un cierto grado de reordenamiento (núcleos e cristales) entre ambas fases, aunque mejorando la estabilidad térmica del sistema. Estos resultados resaltan la importancia de tener un buen control de las interacciones interfaciales en la modulación del comportamiento térmico-estructural de los electrolitos compuestos sólidos, ya que como se mencionó anteriormente, esto podría tener implicaciones significativas para su rendimiento electroquímico y su estabilidad a largo plazo.

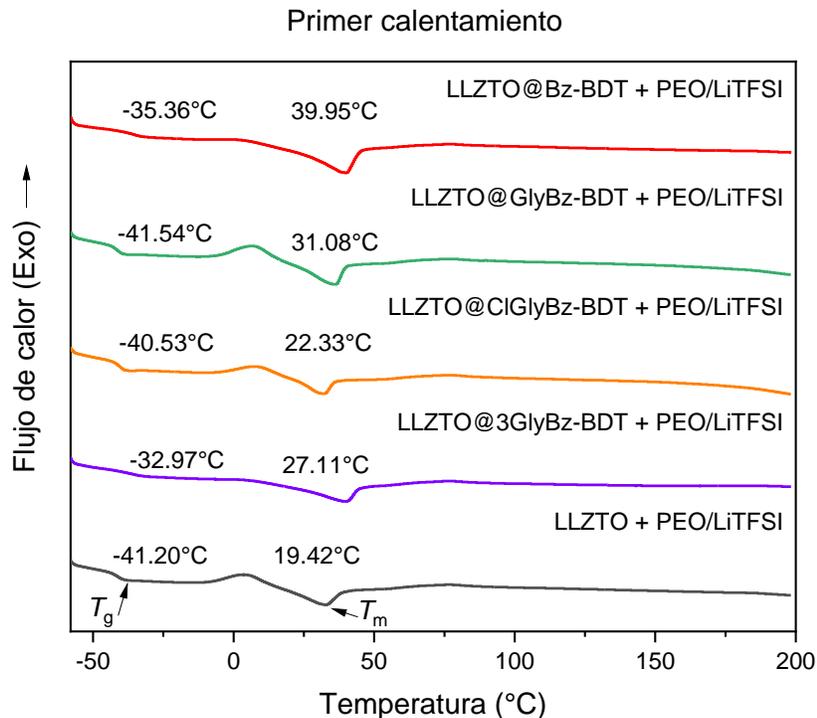


Figura 12.23. Termogramas de DSC de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI y LLZTO@PC + PEO/LiTFSI.

La estabilidad térmica de los electrolitos compuestos-sólidos se evaluó mediante TGA, cuyos resultados se muestran en la figura 12.24. Según la literatura, el PEO puro es térmicamente estable hasta aproximadamente 334 °C. Sin embargo, cuando se combina con un 20% en peso de LiTFSI, su estabilidad térmica disminuye a 309 °C. Esta reducción se atribuye a alta disociación de la sal de LiTFSI y al gran tamaño molecular que posee el anión de la sal de litio, lo que introduce impedimentos a la cristalización del sistema. [51]

En el presente estudio, el análisis TGA confirmó la composición 70/30 wt% de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI, lo que permitió observar un aumento en la temperatura de descomposición hasta 380 °C. Este incremento se debe a la estabilidad térmica superior del material cerámico LLZTO, que actúa como una barrera térmica más efectiva en comparación con el sistema PEO/LiTFSI.

Se observó una pérdida de peso en el rango de 40-150 °C, correspondiente al 2-4% del peso total, atribuida a trazas de solventes y agua atrapados. El sistema de referencia LLZTO + PEO/LiTFSI, muestra una temperatura de descomposición de 384 °C, mientras que, en los sistemas con recubrimiento, como el sistema LLZTO@ClGlyBz-BDT + PEO/LiTFSI disminuyó la temperatura de descomposición a 371°C, y el sistema LLZTO@Bz-BDT + PEO/LiTFSI la incrementó hasta 394 °C. La disminución observada con el recubrimiento ClGlyBz-BDT podría explicarse por la competencia entre las interacciones del cloro y con el anión TFSI por el litio disuelto, siendo esta competencia la que termina favoreciendo la separación de fases y resultando en un proceso de descomposición en múltiples etapas. Por otro lado, el recubrimiento Bz-BDT, al no tener unidades glicólicas y ser más rígido debido a los anillos aromáticos en su estructura, proporciona una mayor estabilidad térmica.

Por su parte, el sistema recubierto con GlyBz-BDT (LLZTO@GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI) mostró un proceso de descomposición del PEO en dos etapas (Apéndice 15.6), identificadas como Td1 (relacionado con el polímero no complejado) y Td2 (relacionado con el polímero complejado) [52]. Este comportamiento dual podría impactar significativamente la conducción de iones de litio, ya que las distintas fases de descomposición sugieren la presencia de microambientes con diferentes grados de complejación, lo que podría afectar tanto la movilidad iónica como la eficiencia del electrolito en condiciones operativas. Lo mismo ocurre para el caso del sistema con 3 cadenas glicólicas (LLZTO@3GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI), donde la descomposición se lleva a cabo en dos etapas, sin embargo, la pérdida de peso es más pronunciada para este último sistema.

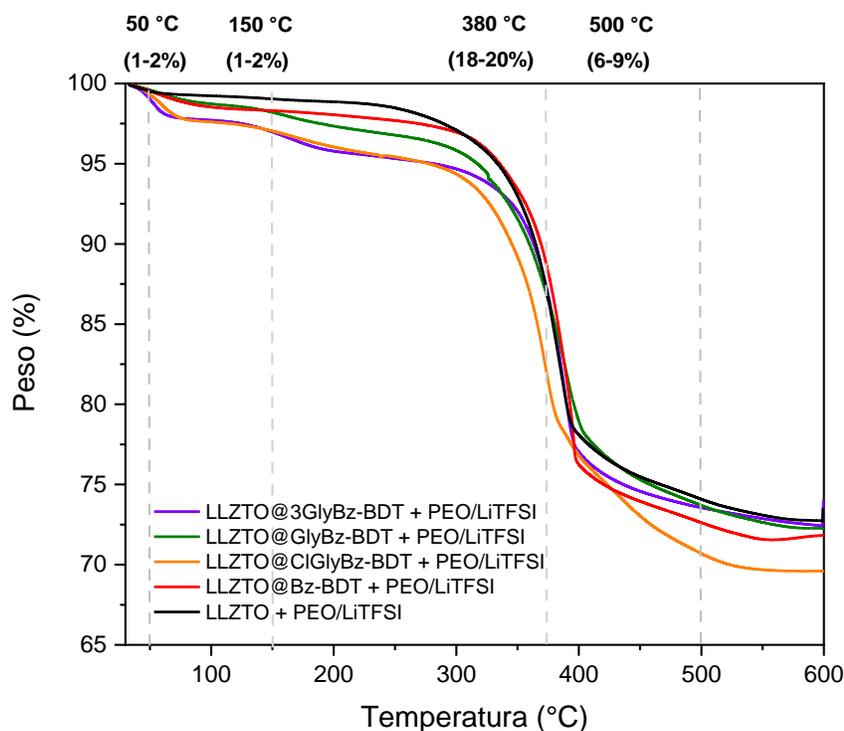


Figura 12.24. Termogramas de TGA de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI y LLZTO@PC + PEO/LiTFSI.

12.4.4 Caracterización de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI por EIS

La caracterización electroquímica de los electrolitos compuestos (LLZTO@PC + PEO/LiTFSI) se realizó mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En este estudio, mostrado en la Figura 12.25, se aplicó una señal de 10 mV de CA a los electrolitos, variando la frecuencia de 40 MHz a 1 Hz. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de temperatura de 25 °C a 95 °C, con incrementos de 5 °C, y cada muestra se mantuvo a la temperatura deseada durante 20 minutos antes de realizar la medición EIS.

Se observó que la conductividad iónica de los electrolitos compuestos aumentaba con la temperatura. Este comportamiento se debe al incremento de la flexibilidad de las cadenas poliméricas y sigue un mecanismo de activación térmica tipo Arrhenius. Según este modelo, la conductividad (σ_0) está dada por la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

donde σ_0 es el factor preexponencial, E_a es la energía de activación, K es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura. El aumento lineal de la conductividad con la temperatura indica que el volumen libre en los electrolitos incrementa, lo que mejora el movimiento segmentario de las cadenas poliméricas y, en consecuencia, aumenta la movilidad iónica, promoviendo la conductividad de los electrolitos.

Este fenómeno fue observado en todos los sistemas LLZTO@PC + PEO/LiTFSI, tanto con recubrimiento como sin él. En particular, el sistema LLZTO + PEO/LiTFSI que no tiene recubrimiento, mostró una conductividad de 5.4×10^{-3} S/cm a temperatura ambiente. Los sistemas con recubrimiento LLZTO@GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI y LLZTO@3GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI mostraron conductividades altas, de 7.26×10^{-3} S/cm y 7.40×10^{-3} S/cm, respectivamente. A altas temperaturas, el sistema con una sola cadena glicólica (LLZTO@GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI) mostró una conductividad aún mayor, lo cual era previsible dado que estos sistemas presentaron una buena estabilidad térmica y mejoraron el contacto interfacial entre las capas cerámico/polímero, característica que favorecen la conductividad iónica.

Por otro lado, el sistema LLZTO@ClGlyBz-BDT + PEO/LiTFSI mostró una conductividad inferior a la del sistema de referencia (5.0×10^{-3} S/cm), incluso a altas temperaturas. Esto sugiere que la incorporación de halógenos en las cadenas glicólicas aumenta la resistencia al movimiento iónico, afectando negativamente la conductividad. Por último, el sistema LLZTO@Bz-BDT + PEO/LiTFSI presentó la menor conductividad en comparación con los demás sistemas (4.25×10^{-3} S/cm), resaltando que a pesar de tener un mejor comportamiento térmico que los sistemas con cadenas glicólicas, reduce considerablemente su capacidad de conducción, dejando en evidencia que la incorporación de cadenas glicólicas en la interfaz promueve la migración de iones Li^+ en los SCE.

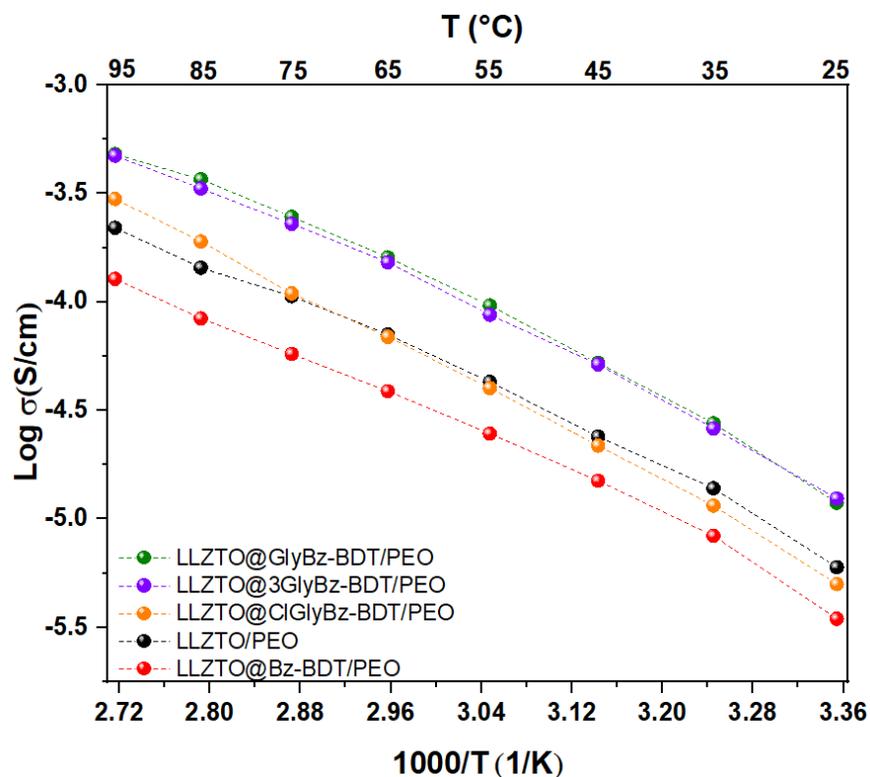


Figura 12.25. Dependencia de la conductividad en función a la temperatura de los electrolitos LLZTO@PC + PEO/LiTFSI.

Es bien conocido que la adición de un relleno cerámico al electrolito de PEO puede alterar la cristalización de las cadenas de PEO, aumentando así la región amorfa y, en consecuencia, la conductividad iónica. Los patrones DRX obtenidos para los sistemas tanto LLZTO + PEO/LiTFSI como LLZTO@PC + PEO/LiTFSI no muestran diferencias significativas. Los picos asociados con el PEO cristalino no se detectaron en estos espectros, lo que sugiere que la incorporación de un 70 % en peso de cerámico recubierto con polímeros conjugados es suficiente para inhibir la cristalización del PEO.

Por lo tanto, la cantidad de PEO cristalino no parece ser el factor crítico en la determinación de las conductividades iónicas en estos sistemas.

De acuerdo con la literatura, existen tres posibles vías de difusión para los iones de Li^+ en un electrolito compuesto que contiene el polímero PEO amorfo y un conductor iónico: 1) a través de la fase polimérica, 2) a lo largo de la región interfacial entre el polímero y la cerámica, y 3) a través de una vía de percolación que requiere conducción a través de la

interfaz cerámica (figura 12.26). [31] Si los iones de Li^+ se movieran exclusivamente a través de la fase de PEO, no debería haber una diferencia significativa en las conductividades entre los sistemas $\text{LLZTO} + \text{PEO/LiTFSI}$ y $\text{LLZTO@PC} + \text{PEO/LiTFSI}$, dado que ambos contienen la misma proporción de PEO y LiTFSI. Este comportamiento resalta la importancia de la interfaz cerámica/PC en la mejora de la conductividad iónica más allá de una simple modificación de la cristalinidad del PEO.

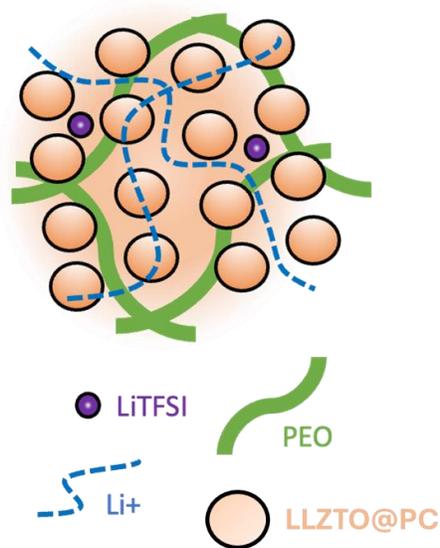


Figura 12.26. Representación de la posible ruta de difusión de iones Li^+ en un electrolito $\text{LLZTO/PC} + \text{PEO/LiTFSI}$.

Por lo tanto, la mejora en la conductividad iónica observada en los sistemas con recubrimiento debe atribuirse a la migración de Li^+ a lo largo de la región interfacial entre el polímero PEO y la cerámica recubierta con PC, o a la conducción a través de la vía de percolación facilitada por el LLZTO.

13 Conclusiones

En este trabajo de tesis se desarrollaron electrolitos compuestos sólidos (ECS) a partir de partículas $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) y poli(óxido de etileno) (PEO), incorporando capas interfaciales de diferentes polímeros conjugados (PC) sobre la superficie del LLZTO para su implementación en baterías de ion-litio (LIB). Las capas interfaciales se basaron en polímeros de tipo benzoato-benzoditiofeno (Bz-BDT).

La caracterización estructural de los intermediarios, monómeros y macromoléculas Bz-BDT se realizó mediante técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y espectroscopía 2D-COSY (correlación heteronuclear) para las estructuras más complejas.

El análisis espectroscópico de los polímeros Bz-BDT mediante UV-Vis y fluorescencia reveló que todos los materiales exhiben una banda de absorción intensa y bien definida alrededor de 440 nm, atribuida a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ en el sistema conjugado (HOMO \rightarrow LUMO). También se observó una banda menos pronunciada alrededor de los 370 nm, asociada con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas en la unidad BDT (HOMO-LUMO-1). Además, los polímeros presentan una brecha energética (E_g) de 2.4 eV, ubicándolos dentro del rango de materiales semiconductores.

Durante la evaluación del comportamiento electroquímico, se observó que todos los sistemas exhiben actividad electroquímica con procesos redox irreversibles. Además, los materiales sintetizados se clasificaron como semiconductores, con una brecha energética en el rango de 3.2-3.6 eV. Dado que los polímeros son ricos en electrones, es común que no sean sensibles a la reducción, pero sí a la oxidación. Los voltagramas de todos los polímeros mostraron picos de oxidación muy intensos, lo que sugiere que estos materiales podrían clasificarse como de tipo p.

Dado que las macromoléculas solo difieren en la cantidad y naturaleza de las cadenas laterales, el polímero con más cadenas experimenta un aumento en el volumen libre y la entropía configuracional, lo que resulta en una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g). En los sistemas con una sola cadena lateral o con un metilbenzoato, la contribución al volumen libre no es lo suficientemente significativa como observar claramente la T_g . A pesar de los resultados obtenidos, los termogramas no muestran

transiciones de primer orden definidas en los PC, lo que sugiere una fuerte interacción π - π entre cadenas conjugadas, como se ha reportado en estudios previos. En conclusión, todos los PC demostraron una buena estabilidad térmica, lo cual los hace adecuados para su aplicación en dispositivos electroquímicos.

Luego de la caracterización de los polímeros conjugados (PC), se procedió a modificar las partículas cerámicas de LLZTO mediante un recubrimiento con los polímeros sintetizados. Este sistema, con una proporción en peso de 96% LLZTO y 4% de polímero conjugado, se denominó LLZTO@PC. El análisis morfológico y de las interacciones superficiales de LLZTO@PC se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), evidenciando una reducción significativa en el tamaño de las partículas y una distribución más uniforme de los tamaños en los sistemas recubiertos. Además, la topografía superficial de las partículas recubiertas mostró una disminución en la cantidad de huecos y en la rugosidad superficial, junto con una mayor proporción de zonas aglutinadas. El recubrimiento polimérico actúa como una barrera protectora que reduce la exposición directa de la superficie cerámica al haz de electrones y al ambiente.

Gracias a la estructura conjugada del recubrimiento, este no solo crea una matriz conductora, sino que también exhibe propiedades fluorescentes. La fluorescencia intrínseca de los PC permitió una observación detallada de la uniformidad y distribución del recubrimiento mediante microscopía confocal, revelando que los PC se adhieren de forma homogénea a las partículas de LLZTO, formando una capa continua que optimiza la transferencia de iones de litio. Además, esta capa mejora la interacción interfacial entre las superficies cerámica y polimérica sin comprometer la conductividad iónica.

Los estudios de difracción de rayos X (DRX) revelaron que la estructura cristalina del LLZTO se mantiene intacta tras la incorporación del recubrimiento polimérico. Esta conservación de la estructura cristalina se atribuye a la naturaleza amorfa de los PC, los cuales se adhieren a la superficie de LLZTO sin alterar su red cristalina.

La preparación de los SCE de LLZTO@PC + PEO/LiTFSI se realizó con éxito mediante el método de volatilización de solventes. Las proporciones de los materiales para el sistema fueron PEO/LiTFSI (70/30 % en peso). En este sistema, el PEO contiene una sal disuelta de litio (LiTFSI) en proporción (80/20 % en peso). La alta fracción volumétrica de la cerámica

en el sistema contribuye a la agregación, lo que afecta la homogeneidad del electrolito compuesto y favorece la formación de vacíos o “aperturas” en el material.

Los ECS, con y sin recubrimiento de polímeros conjugados, fueron analizados mediante SEM. Al comparar ambos sistemas, se observa una disminución significativa de las zonas gomosas de la matriz de PEO en el sistema recubierto. En su lugar, la estructura aparece más uniforme y homogénea. Esto sugiere que el recubrimiento con PC mejora la compatibilidad entre la fase cerámica y la matriz polimérica, promoviendo una mejor dispersión del PEO y evitando la formación de agregados o zonas desordenadas. Estos resultados indican que la adición del recubrimiento en los ECS no solo optimiza la interacción interfacial, sino que también contribuye a una distribución más equilibrada de los componentes.

Los resultados obtenidos en los difractogramas de rayos X revelan que la fase cerámica LLZTO es dominante en todos los sistemas analizados. A pesar de la adición de PEO de alto peso molecular (4,000,000 g/mol) al electrolito, la cristalización de este polímero se encuentra significativamente suprimida en los sistemas con LLZTO prístino (LLZTO + PEO/LiTFSI) como en aquellos sistemas con LLZTO recubierto con polímero conjugado (LLZTO@PC + PEO/LiTFSI). Esta supresión de la cristalinidad se atribuye a la alta proporción de material cerámico LLZTO en el electrolito y a la presencia de la sal de litio (LiTFSI), que actúan como barreras para la formación de núcleos con estructuras cristalinas en el PEO.

El análisis TGA reveló que el PEO puro es térmicamente estable hasta aproximadamente 334 °C. Sin embargo, cuando se combina con un 20% en peso de LiTFSI, su estabilidad térmica disminuye a 309 °C. Esta reducción se atribuye a la alta disociación de la sal de LiTFSI, que introduce fragilidades térmicas en el sistema. El análisis también confirmó la composición 70/30 wt% de los electrolitos LLZTO + PEO/LiTFSI, observándose un aumento en la temperatura de descomposición hasta 380 °C. Este incremento se debe a la mayor estabilidad térmica del material cerámico LLZTO, que actúa como una barrera térmica más efectiva en comparación con el sistema PEO/LiTFSI.

La conductividad iónica de los electrolitos compuestos muestra un aumento consistente con la temperatura, un comportamiento que se explica por la mayor flexibilidad de las cadenas poliméricas, siguiendo un mecanismo de activación térmica tipo Arrhenius. El incremento

lineal de la conductividad con la temperatura refleja un aumento en el volumen libre en los electrolitos, lo que facilita el movimiento segmentario de las cadenas poliméricas y, en consecuencia, mejora la movilidad iónica. En particular, el sistema LLZTO + PEO/LiTFSI sin recubrimiento exhibió una conductividad de 5.4×10^{-3} S/cm a temperatura ambiente, mientras que los sistemas recubiertos LLZTO@GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI y LLZTO@3GlyBz-BDT + PEO/LiTFSI alcanzaron conductividades superiores, de 7.26×10^{-3} S/cm y 7.40×10^{-3} S/cm, respectivamente. En contraste, el sistema LLZTO@ClGlyBz-BDT + PEO/LiTFSI mostró una conductividad más baja, de 5.0×10^{-3} S/cm, incluso a altas temperaturas, lo que sugiere que la incorporación de halógenos en las cadenas glicólicas puede incrementar la resistencia al movimiento iónico y afectar negativamente la conductividad. Por último, el sistema LLZTO@Bz-BDT + PEO/LiTFSI presentó la menor conductividad (4.25×10^{-3} S/cm), lo que indica que, a pesar de su comportamiento térmico superior, su capacidad de conducción se ve comprometida en comparación con los sistemas glicólicos.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los sistemas LLZTO + PEO/LiTFSI y LLZTO@PC + PEO/LiTFSI indican que la cantidad de material cerámico es suficiente para inhibir la cristalización del PEO. Sin embargo, la cantidad de PEO cristalino no parece ser factor principal que determina la conductividad iónica. La clave para la mejora de la conductividad radica en la interacción en la interfaz cerámica/polímero. Las rutas de difusión de los iones Li^+ incluyen tanto la fase amorfa del polímero como las regiones interfaciales entre el polímero y la cerámica, siendo estas últimas esenciales para optimizar el rendimiento de estos electrolitos compuestos, más allá de la simple modificación de la cristalinidad del PEO.

14 Referencias

- [1] Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., & Zaghbi, K. (2016). *c: science and technology*. Springer.
- [2] Saldívar-Guerra, E., & Vivaldo Lima, E. (2013). *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. Wiley.
- [3] Shi Y, Tan D, Li M, Chen Z. (2019) Nanohybrid electrolytes for high-energy lithium-ion batteries: recent advances and future challenges. *Nanotechnology*.
- [4] Zhou, D., Shanmukaraj, D., Tkacheva, A., Armand, M., & Wang, G. (2019). Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects. *Chem*, 5(9), 2326-2352.
- [5] Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D. P., & Zhang, J. (2017). Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 33, 363-386.
- [6] Julien C, Nazri GA (1994) *Solid state batteries: materials design and optimization*. Kluwer, Boston.
- [7] Mauger, A., Armand, M., Julien, C. M., & Zaghbi, K. (2017). Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 353, 333–342.
- [8] Zhou, D., Shanmukaraj, D., Tkacheva, A., Armand, M., & Wang, G. (2019). Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects. *Chem*, 5(9), 2326-2352.
- [9] Nazri, G.-A., & Pistoia, G. (2003). *Lithium Batteries: Science and Technology* (1st ed. 2003.). Springer US.
- [10] Das, P., & Thompson, B. C. (2023). Development of design strategies for conjugated polymer binders in lithium-ion batteries. *Polymer Journal*, 55(4), 317-341.
- [11] Li, S., Zhang, S., Shen, L., Liu, Q., Ma, J., Lv, W., ... & Yang, Q. (2020). Progress and Perspective of Ceramic/Polymer Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Advanced Science*, Article 1903088.
- [12] Qiao, Y. [Department of S. E. U. of C. D. L. J. C. 92093-0085, U. P. of M. S. and E. U. of C. D. L. J. C. 92093, U. (2017). Heterogeneous current collector in lithium-ion battery for thermal-runaway mitigation. *Applied Physics Letters*; 110; 8; *Other Information: CHORUS Timestamp: 2018-02-14 23:31:51*.
- [13] van Schalkwijk, W., & Scrosati, B. (2002). *Advances in Lithium-Ion Batteries* (1st ed. 2002.). Springer US
- [14] Farchioni, R., & Grosso, G. (2001). *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids* (1st ed. 2001.). Springer Berlin Heidelberg.
- [15] Brédas, J. L., & Silbey, R. (1991). *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials* (1st ed. 1991.). Springer Netherlands.
- [16] Nayak, A., Sreekanth, P. S. R., Sahu, S. K., & Sahu, D. (2017). Structural Tuning of Low Band Gap Intermolecular Push / Pull Side-chain Polymers for Organic Photovoltaic Applications *, 35(9), 1073–1085.

- [17] Chem, J. M., Duan, C., Huang, F., & Cao, Y. (2012). Recent development of push–pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures, 10416–10434.
- [18] Zhou, D., Shanmukaraj, D., Tkacheva, A., Armand, M., & Wang, G. (2019). Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects. *Chem*, 5(9), 2326-2352.
- [19] Mauger, A., & Julien, C. M. (2022). Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries: A Tribute to Michel Armand. *Inorganics*, 10(110).
- [20] Li, S., Zhang, S.-Q., Shen, L., Liu, Q., Ma, J.-B., Lv, W., He, Y.-B., & Yang, Q.-H. (2020). Progress and Perspective of Ceramic/Polymer Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Advanced Science*, 7(5), 20003088.
- [21] Shen, F., Guo, W., Zeng, D., Sun, Z., Gao, J., Li, J., Zhao, B., He, B., & Han, X. (2020). A Simple and Highly Efficient Method toward High-Density Garnet-Type LLZTO Solid-State Electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(27), 30313-30319.
- [22] Raju, M. M., Altayran, F., Johnson, M., Wang, D., & Zhang, Q. (2021). Crystal Structure and Preparation of Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) Solid-State Electrolyte and Doping Impacts on the Conductivity: An Overview. *Electrochem*, 2(3), 390-414.}
- [23] Lauter U, et al. Supramolecular structures of poly (p-phenylenes) with oxyethylene side chains and their mixtures with lithium salts. *Macromol. Chem. Phys.* 1998;199(10):2129.
- [24] Das, P., Zayat, B., Wei, Q., Salamat, C. Z., Magdău, I. B., Elizalde-Segovia, R., Rawlings, D., Lee, D., Pace, G., Irshad, A., Ye, L., Schmitt, A., Segalman, R. A., Miller, T. F. III, Tolbert, S. H., Dunn, B. S., Narayan, S. R., & Thompson, B. C. (2020). Dihexyl-Substituted Poly(3,4-Propylenedioxythiophene) as a Dual Ionic and Electronic Conductive Cathode Binder for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 32(21), 9176-9189.
- [25] Wang, J., Liu, H., Du, C., Liu, Y., Liu, B., Guan, H., Guan, S., Sun, Z., & Yao, H. (2022). Molecular structure design of planar zwitterionic polymer electrode materials for all-organic symmetric batteries. *Chemical Science*, 13(39), 11614 11622.
- [26] Mauger, A., & Julien, C. M. (2022). Solid polymer electrolytes for lithium batteries: A tribute to Michel Armand. *Inorganics*, 10(8), 110.
- [27] Langer, F., Bardenhagen, I., Glenneberg, J., & Kun, R. (2016). Microstructure and temperature dependent lithium-ion transport of ceramic–polymer composite electrolyte for solid-state lithium ion batteries based on garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Solid State Ionics*, 291, 8–13.
- [28] Tambelli, C. C., Bloise, A. C., Rosario, A. V., Pereira, E. C., Magon, C. J., & Donoso, J. P. (2002). Characterisation of PEO-Al₂O₃ composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 47(11), 1677–1682.
- [29] Zagórski, J., López Del Amo, J. M., Aguesse, F., Buannic, L., Llordés, A., & Cordill, M. J. (2019). Garnet-Polymer Composite Electrolytes: New Insights on Local Li-Ion Dynamics and Electrodeposition Stability with Li Metal Anodes. *ACS Applied Energy Materials*, 2(3), 1734-1746–1746.

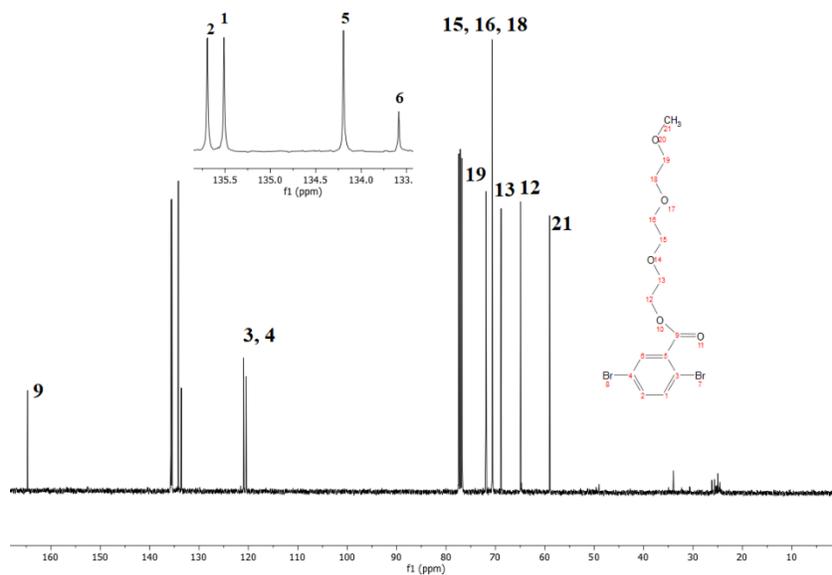
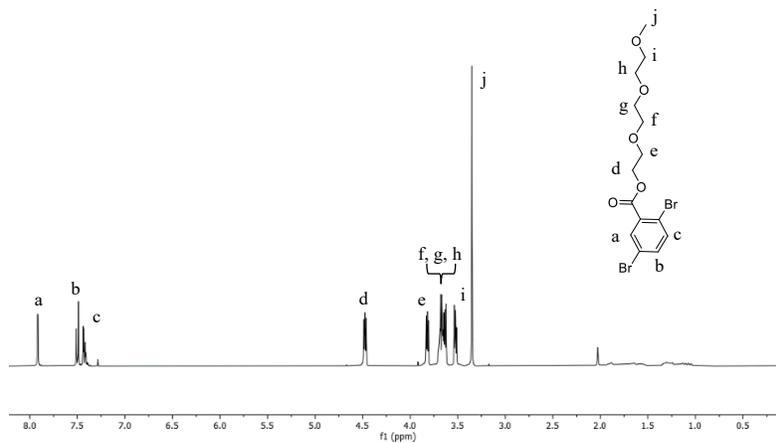
- [30] Brogioli, D., Langer, F., Kun, R., & La Mantia, F. (2019). Space-Charge Effects at the Li₇La₃Zr₂O₁₂/Poly(ethylene oxide) Interface. *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, *11*(12), 11999–12007.
- [31] Li, Y., Qin, Y., Zhao, J., Ma, M., Zhang, M., et al. (2022). Boosting the ion mobility in solid polymer electrolytes using hollow polymer nanospheres as an additive. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *14*(16), 18360–18372.
- [32] Huang, Z., Pang, W., Liang, P., Jin, Z., Grundish, N., et al. (2019). A dopamine modified Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂/PEO solid-state electrolyte: enhanced thermal and electrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry A*, *7*(27), 16425–16436.
- [33] Li, Z., Fu, J., Zhou, X., Gui, S., Wei, L., Yang, H., Li, H., & Guo, X. (2023). Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes. *Advanced Science*, *10*(2201718).
- [34] Neises, B., & Steglich, W. (1978). Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *17*, 553(7), 12–14.
- [35] Uwe H. F. Bunz. (2000). Poly(aryleneethynylene): Syntheses, Properties, Structures, and Applications. *Chemical Reviews*, *100*, 1605–1644
- [36] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2014). *Introduction to Spectroscopy* (5th ed.). Cengage Learning.
- [37] McMurry, J. (2015). *Química orgánica* (7th ed.). Cengage Learning.
- [38] David A. Shirley, & Joseph R. Zeitz. (1953). Alkylation with long chain p-Toluenesulfonates. V. Anionic Displacement Reactions of n-Octadecyl p-Toluenesulfonate. *The Journal of Organic Chemistry*, *18*, 1591–1593.
- [39] Boddu, S. K., Ur Rehman, N., Mohanta, T. K., Majhi, A., Avula, S. K., & Al-Harrasi, A. (2022). A review on DBU-mediated organic transformations. *Green Chemistry Letters and Reviews*, *15*(3), 765–795.
- [40] Molnár, Á. (2011). Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon–Carbon Coupling Reactions. *Chemical Reviews*, *111*(3), 2251–2320.
- [41] Nathaniel H. Sherden, Hugo E. Gottlieb, John E. Bercaw, Brian M. Stoltz, Karen I. Goldberg, Gregory R. Fulmer, Abraham Nudelman, & Alexander J. M. Miller. (2010). NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist.
- [42] Peng, Qiang, Liu, Xiangju Su, Dan, Fu, Guanwen, Xu, Jun and Dai, Liming (2011). Novel Benzo[1,2- b :4,5- b ']dithiophene–Benzothiadiazole Derivatives with Variable Side Chains for High-Performance Solar Cells. *Adv. Mater.*, *23*, 4554–4558.
- [43] Lei Hou, Adhikari, S., Yuxi Tian, Scheblykin, I. G., & Orrit, M. (2017). Absorption and Quantum Yield of Single Conjugated Polymer Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4 phenylenevinylene] (MEH-PPV) Molecules. *Nano Letters*, *17*(3), 1575–1581.
- [44] Demir, S., Tekin, A., Chan, Y.-T., Scheurer, C., Reuter, K., Luntz, A. C., & Voss, J. (2024). Factors affecting the electron conductivity in single crystal Li₇La₃Zr₂O₁₂ and Li₇P₃S₁₁. *ACS Applied Energy Materials*, *7*(6), 2392–2404.

- [45] Meza, D., Arias, E., Moggio, I., Romero, J., Mata, J. M., Jiménez-Barrera, R. M., Ziolo, R. F., Rodríguez, O., & Ottonelli, M. (2015). Synthesis and photophysical and supramolecular study of π -conjugated (diethylene glycol methyl ether) benzoateethynylene oligomers and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(9), 1639–1648.
- [46] Mena-Osteritz, E.; Meyer, A.; Langeveld-Voss, B.M.; Janssen, R.A.; Meijer, E.; Bäuerle, P. Two-dimensional crystals of poly(3-alkyl-thiophene)s: Direct visualization of polymer folds in submolecular resolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 2679–2684.
- [47] Chen, T., Li, M., & Liu, J. (2018). π - π Stacking Interaction: A Nondestructive and Facile Means in Material Engineering for Bioapplications. *Crystal Growth & Design*, 18(5), 2765-2783.
- [48] Patric Jannasch, & Hannes Nederstedt. (2020). Poly(p-phenylene)s tethered with oligo(ethylene oxide): synthesis by Yamamoto polymerization and properties as solid polymer electrolytes. *Polymer Chemistry*, 11, 2418–2429.
- [49] Huo, H., Gao, J., Zhao, N., & et al. (2021). A flexible electron-blocking interfacial shield for dendrite-free solid lithium metal batteries. *Nature Communications*, 12, 176.
- [50] Yutao Li, Peng Liang, Nicholas S. Grundish, Zeya Huang, Wanying Pang, Chang-An Wang, & Zhehui Jin. (2019). A dopamine modified Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂/PEO solid-state electrolyte: enhanced thermal and electrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 16425–16436.
- [51] Vallée, A., Besner, S., & Prud'Homme, J. (1992). Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with LiN(CF₃SO₂)₂, LiCF₃SO₃ and LiClO₄: Thermal properties and conductivity behaviour. *Electrochimica Acta*, 37(9), 1579-1583.
- [52] Dipika Meghnani, Rajendra Kumar Singh, Himani Gupta, Raghvendra Raman Mishra, Anurag Tiwari, Nitin Srivastava, Anupam Patel, Rupesh K. Tiwari, & Shishir Kumar Singh. (2020). Fabrication and electrochemical characterization of lithium metal battery using IL-based polymer electrolyte and Ni-rich NCA cathode. *Ionics*, 26, 4835–4851.
- [53] Nibbering, N. M. (1994). Interpretation of Mass Spectra, Fourth Edition: Fred W. McLafferty and František Tureček University Science Books, 20 Edgehill Road, Mill Valley, CA 94941 [Fax: (415)383-3167], 371 pp., ISBN #0-935702-25-3, 1993, \$27.00. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 5(10), 949.
- [54] Morales Galaviz, J. A. (2020). Desarrollo de electrodos orgánicos a base de polímeros fenilnitenileno portadores de unidades etilenglicol para baterías de iones de litio. [Tesis de maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada]. Repositorio Institucional del CIQA.
- [55] Morales Galaviz, J. A. (2024). Síntesis de polímeros conjugados con conductividad iónica y electrónica para el desarrollo de electrodos orgánicos de baterías ion litio. [Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila]. Repositorio Institucional de la UA de C.

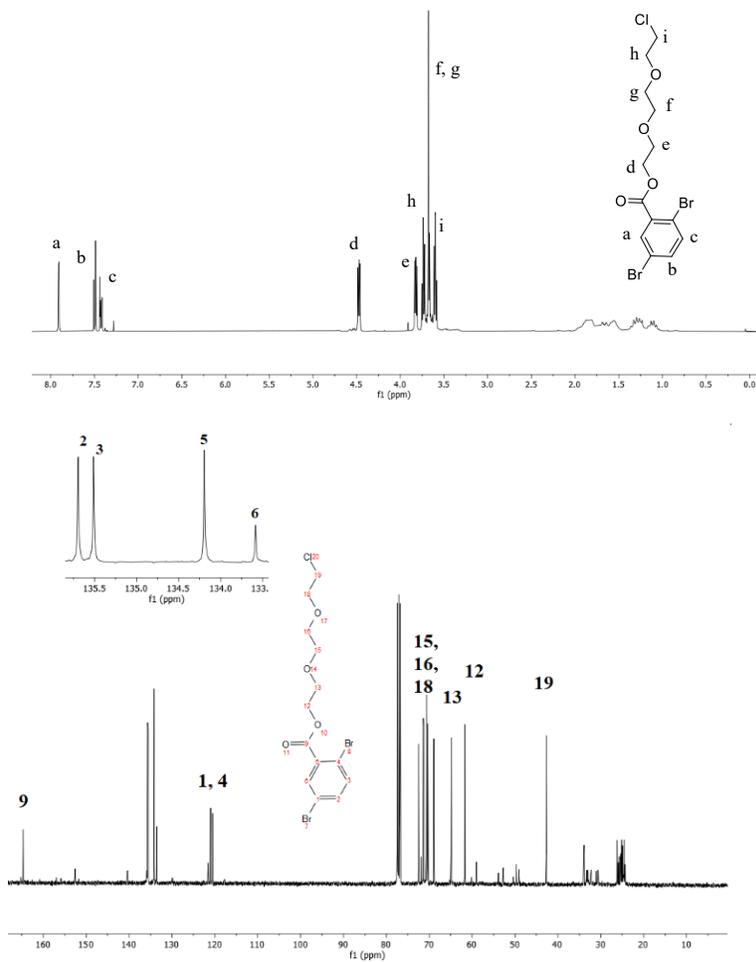
15 Apéndice

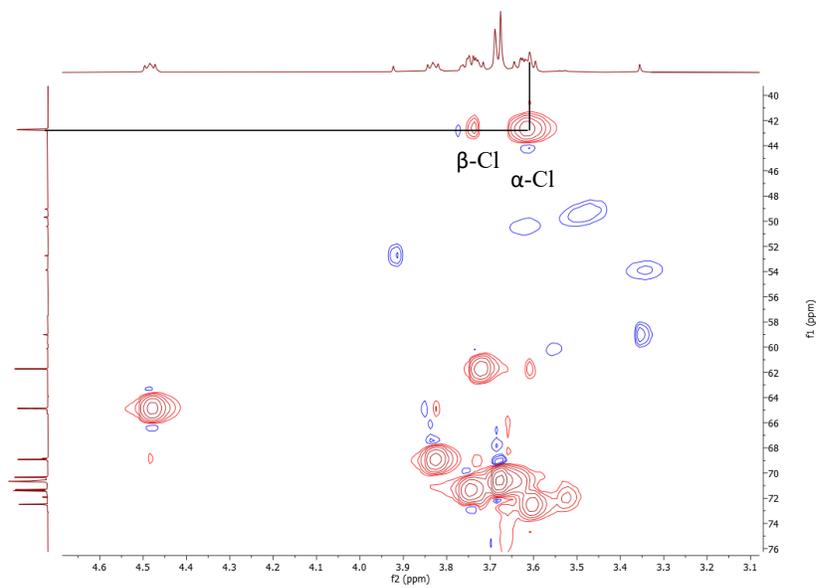
15.1 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear ^1H , ^{13}C y COSY

15.1.1 RMN ^1H y ^{13}C de (2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato (2)

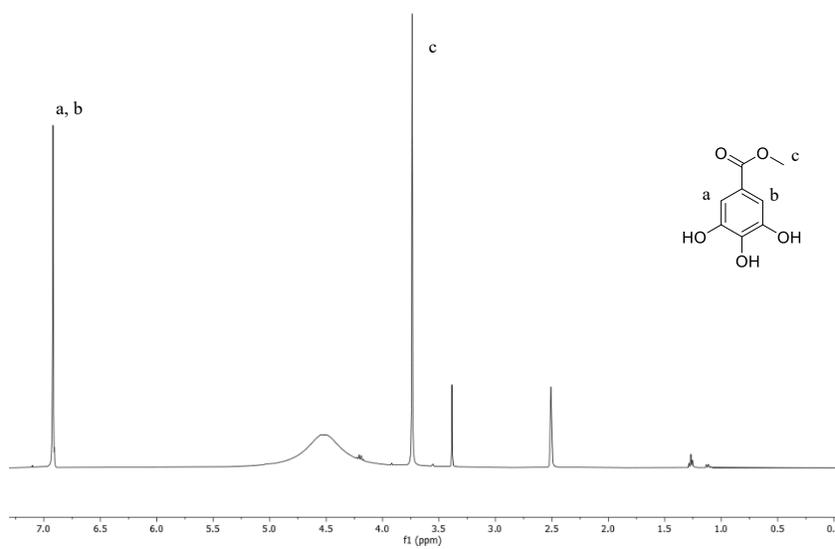


15.1.2 RMN ^1H , ^{13}C y COSY de (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 2,5-dibromobenzoato
(3)

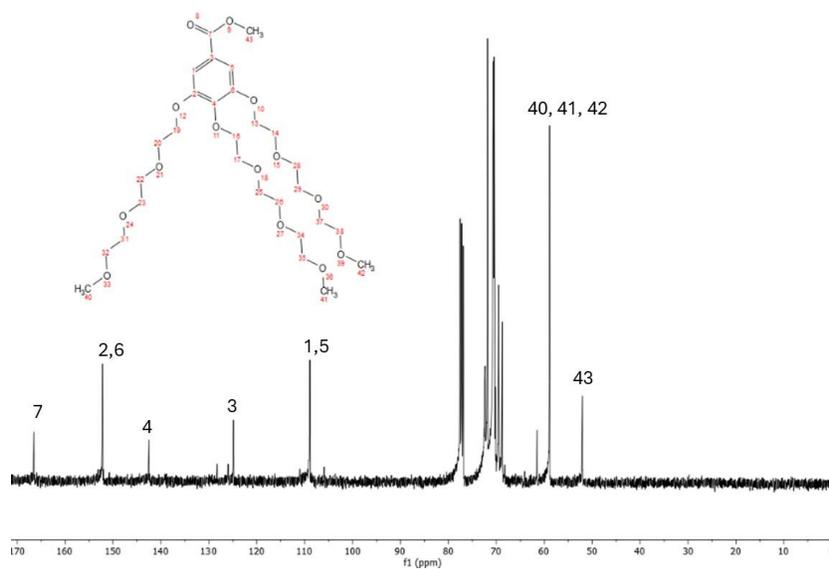
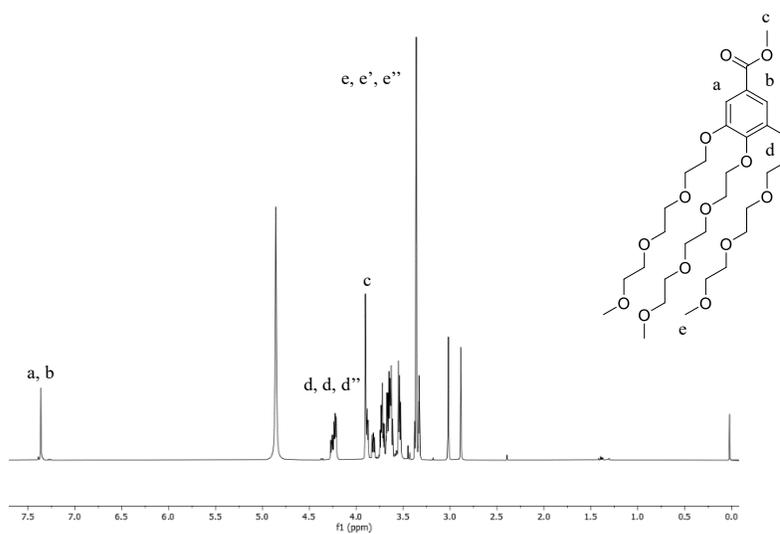




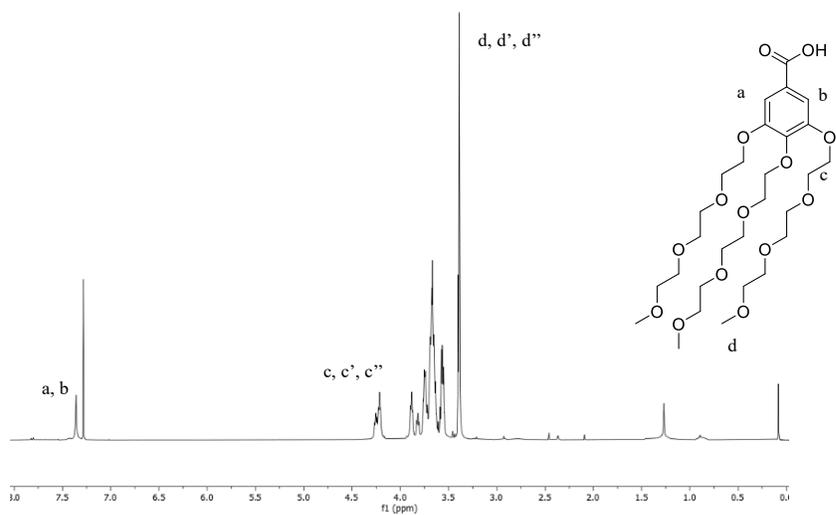
15.1.3 RMN ^1H de 3,4,5-trihidroximetilbenzoato (5)



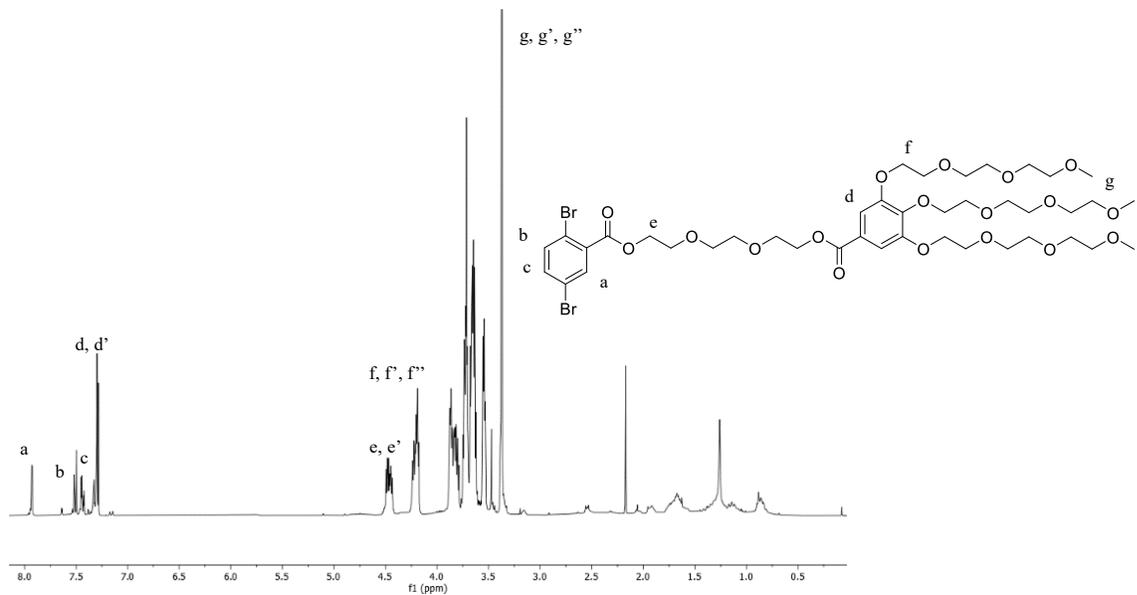
15.1.4 RMN ^1H y ^{13}C de 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)etilbenzoato (6)



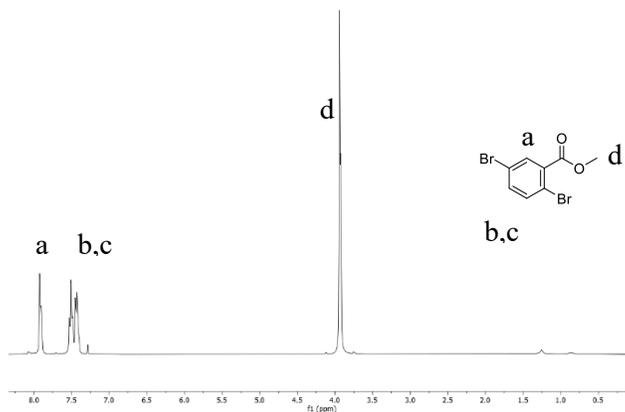
15.1.5 RMN ^1H y ^{13}C de 3,4,5-tri-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benzoico (7)



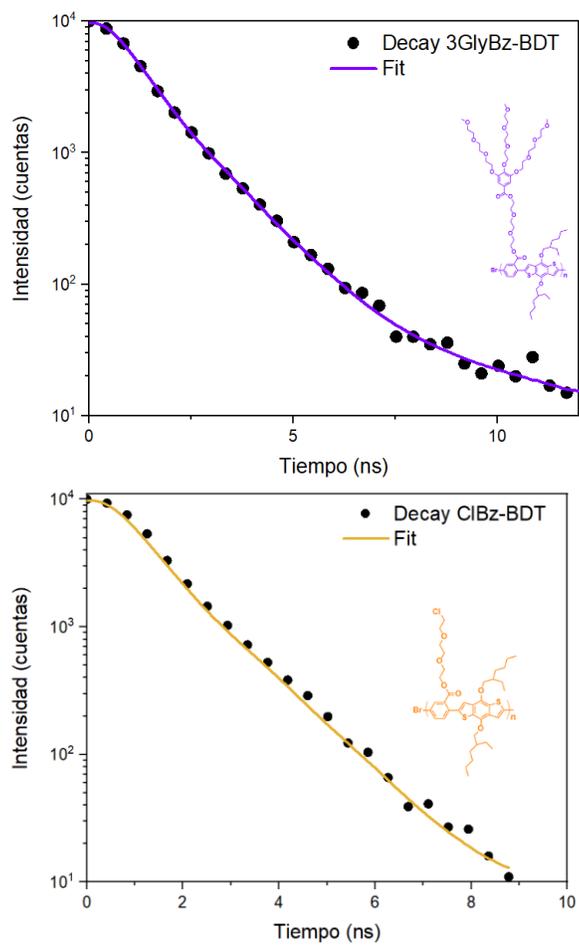
15.1.6 RMN ^1H y ^{13}C de (2-(2-(2-((2,5-dibromobencil)oxi)etoxi)etoxi)etil)3,4,5-tri-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi) benzoato (8)

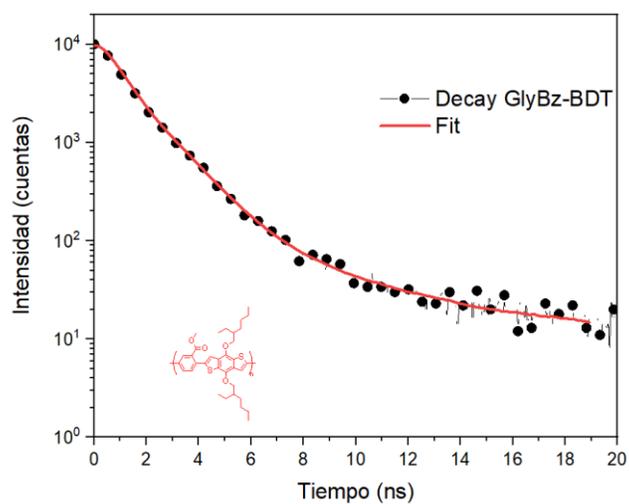
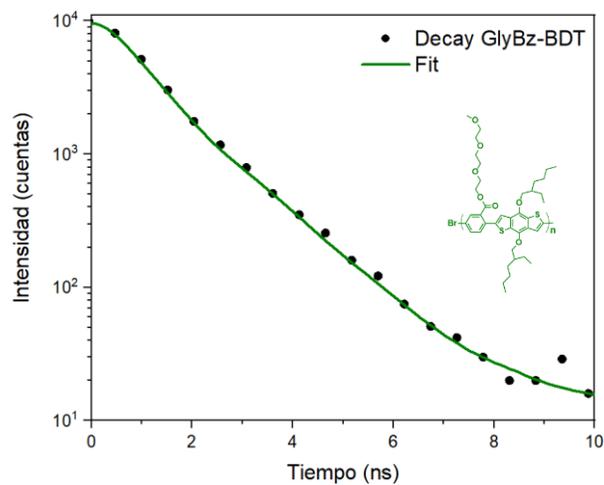


15.1.7 RMN ^1H de 2,5-dibromometilbenzoato (9)



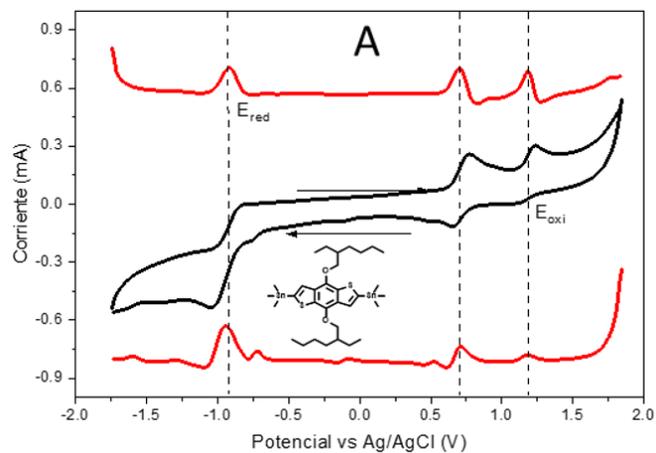
15.2 Decaimiento de fluorescencia de los polímeros en cloroformo



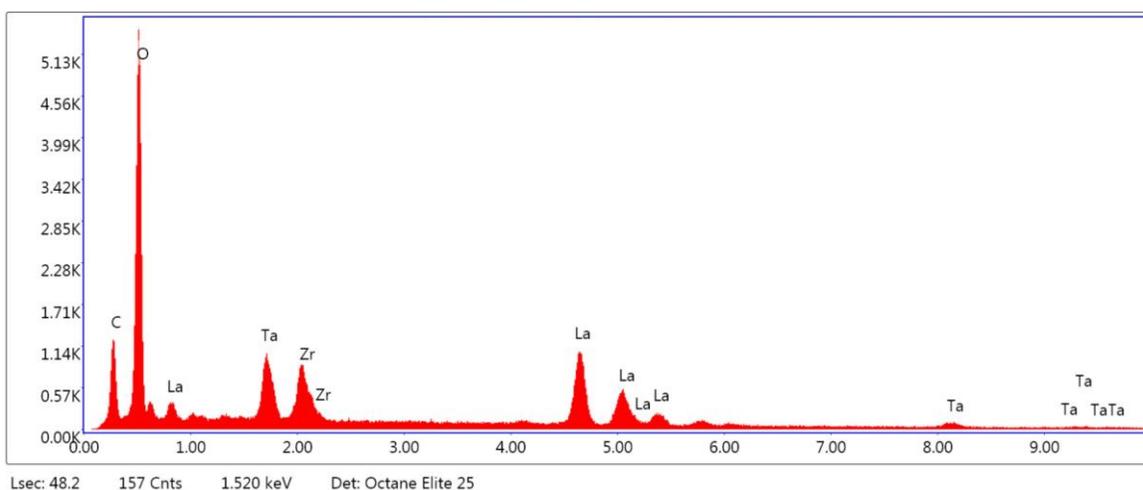
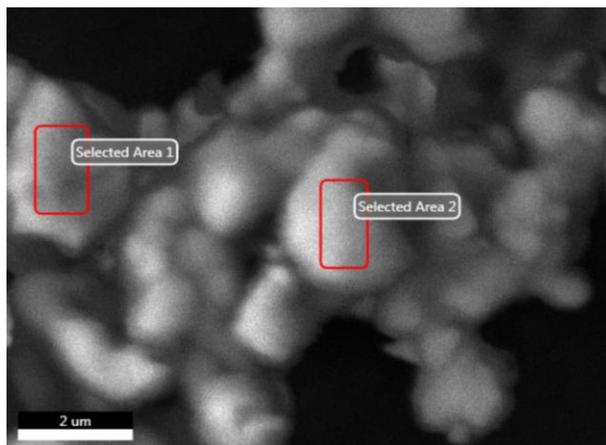


15.3 Voltagrama de la unidad BDT en CH_2Cl_2

Empleando como electrolito TBAPF_6 [0.1M]



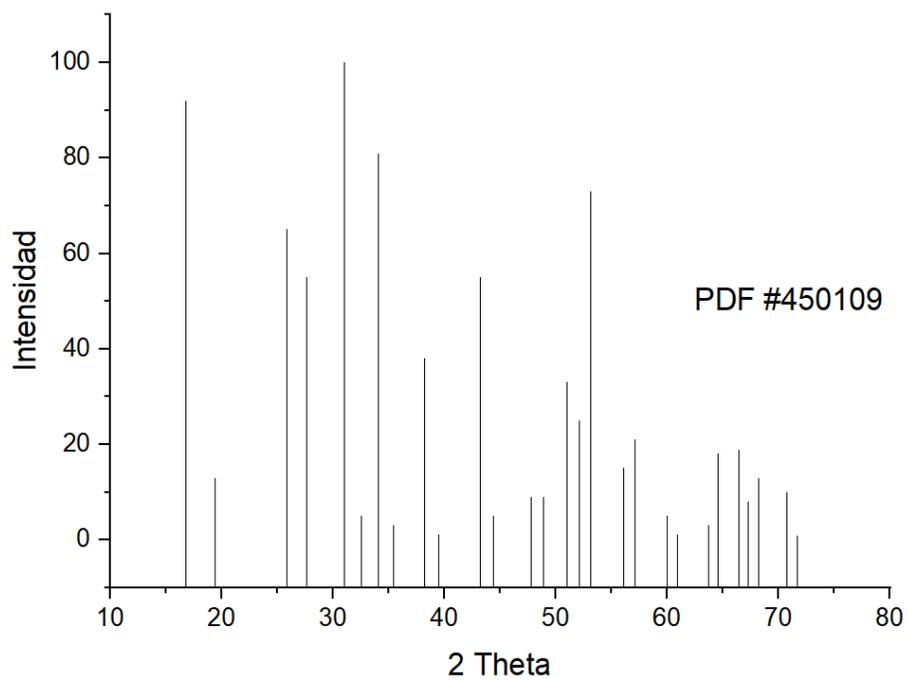
15.4 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) de LLZTO



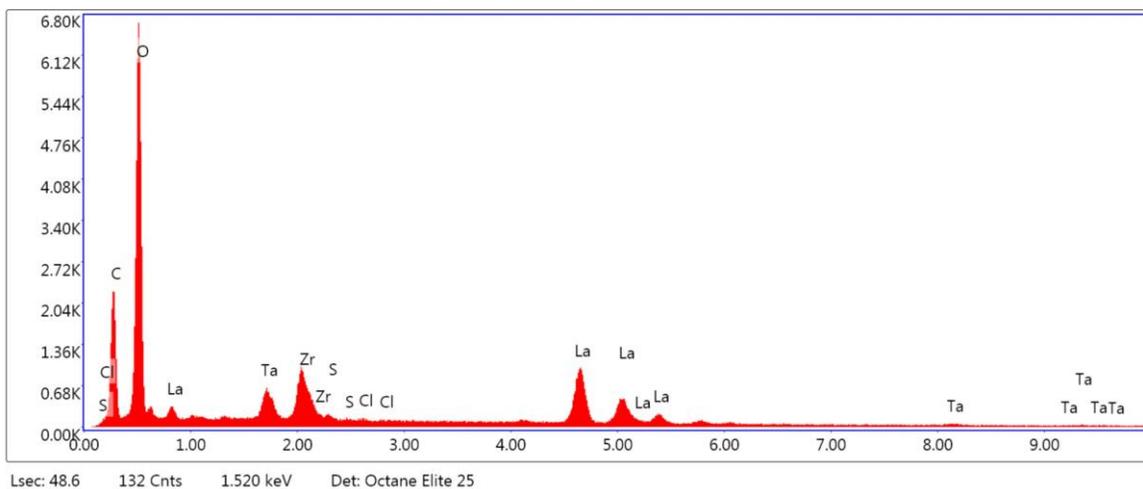
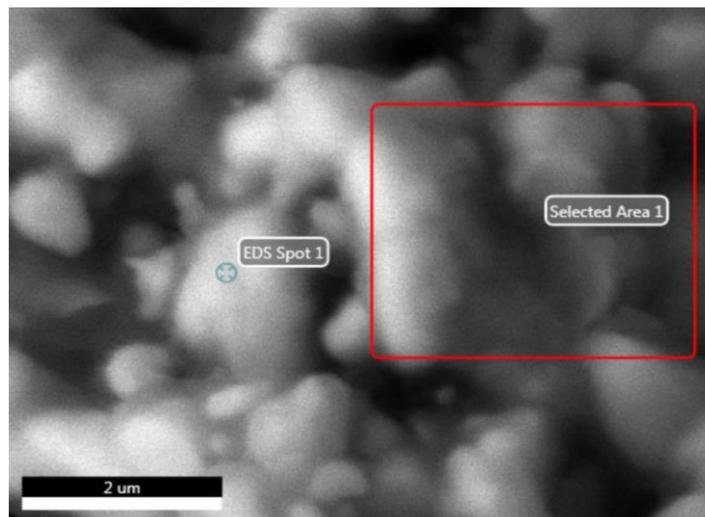
Element Weight % Atomic %

C K	15.02	33.65
O K	33.29	56.00
TaM	9.05	1.35
ZrL	7.37	2.17
LaL	35.28	6.83

15.5 Patrón de difracción de rayos X de LLZTO



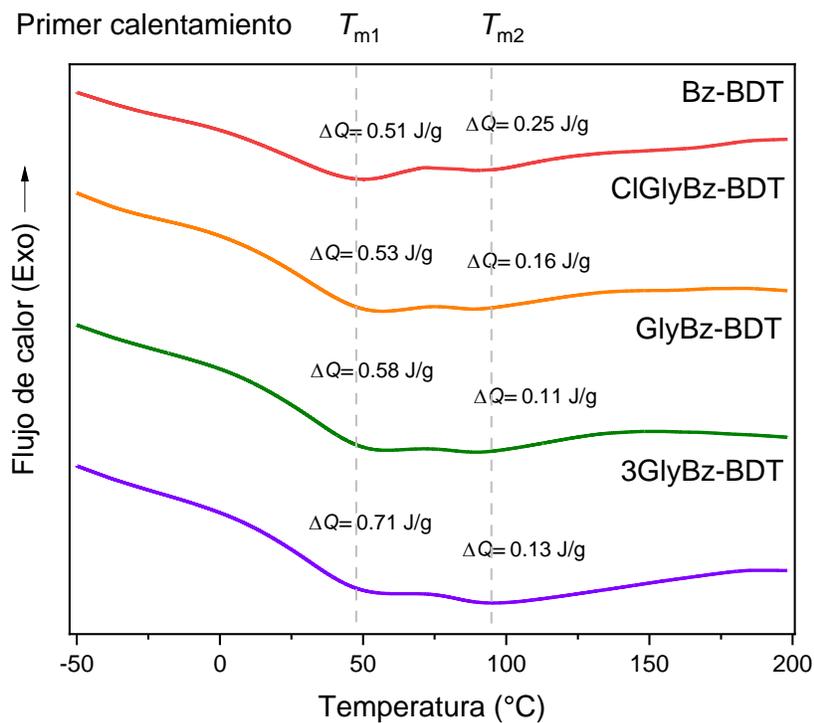
15.6 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) LLZTO@ClGlyBz-BDT/PEO



Element Weight % Atomic %

Element	Weight %	Atomic %
C K	21.46	39.83
O K	38.09	53.07
TaM	3.90	0.48
ZrL	7.35	1.80
S K	0.17	0.12
ClK	0.09	0.06
LaL	28.93	4.64

15.7 Termograma DSC de los sistemas LLZTO@PC



15.8 Termograma TGA con derivada del peso (DTGA) de los sistemas LLZTO@PC+PEO+LiTFSI

