

FISICOQUÍMICA DE CONDUCTORES IÓNICOS: SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS MATERIALES AMIGABLES CON EL MEDIO AMBIENTE PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA LÍMPIA.

E. Cardillo¹, P. di Prátula², S.Terny³, L. Hernandez⁴, M. Sola⁵ y M.A. Frechero⁶.

Electrolitos vítreos con matriz de composición basada en $[P_2O_5/Bi_2O_3]$:

Los vidrios de fosfatos se están aplicando en tecnologías emergentes. Son conocidos por sus propiedades físicas superiores, tales como, alto coeficiente de expansión térmica, bajo punto de fusión, bajas temperaturas de reblandecimiento y alta conductividad eléctrica. Esto es útil para materiales de rápida conducción iónica, dispositivos de almacenamiento de energía y baterías de estado sólido. Sin embargo, poseen desventajas como la poca durabilidad química, alta higroscopicidad y la naturaleza volátil que impidió su aplicación y sustitución en los vidrios comerciales. Muchos estudios reportan que la durabilidad y las propiedades físicas de los vidrios de fosfatos pueden mejorarse con la adición de diferentes óxidos de metales pesados, como por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , etc. Las propiedades físicas de los vidrios de fosfatos que contienen Bi_2O_3 exhiben cambios discontinuos cuando el rol en la estructura del catión Bi^{3+} es sustituido por un enlace muy estable (P-O-Bi). La presencia de estos enlaces pueden mejorar la durabilidad química, conductividad y otras propiedades físicas.

Resultados:

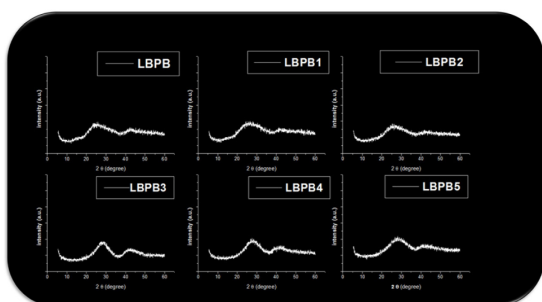


Fig. 1- Los patrones de difracción de Rayos X muestran deformación de la línea de base y ausencia de señales agudas e intensas. Por lo que es posible descartar la formación de estructuras cristalinas y confirmar el carácter amorfo de los sólidos obtenidos.

¹ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, CIC Bs. As - evangelina.cardillo@uns.edu.ar

² Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, INQUISUR-CONICET - pablo.dipratula@uns.edu.ar

³ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, INQUISUR-CONICET - soledad.terny@uns.edu.ar

⁴ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, INQUISUR-CONICET.

⁵ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, INQUISUR-CONICET - mariela.sola@uns.edu.ar

⁶ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, INQUISUR-CONICET - frechero@uns.edu.ar

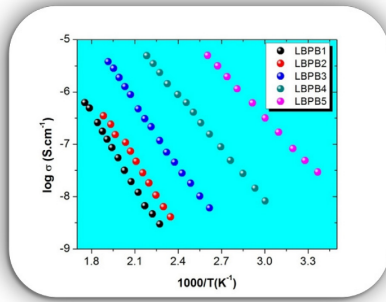


Fig. 2- En la gráfica de Arrhenius se puede observar el aumento de la conductividad a medida que aumenta el porcentaje de Li^+ .

Fig. 3- Los diagramas de Nyquist muestran su centro por debajo del eje real, lo que sugiere que la relajación de iones es de naturaleza no Debye.

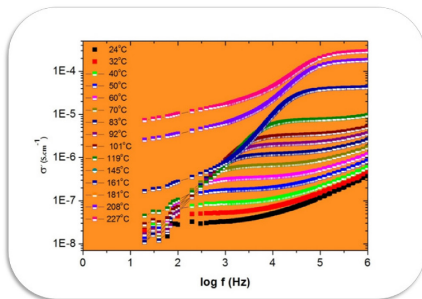
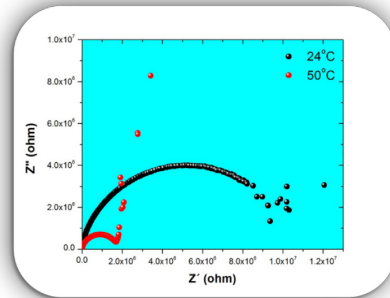


Fig. 4

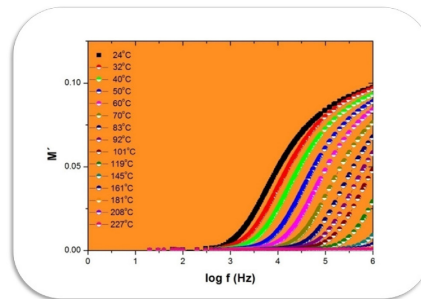


Fig. 5

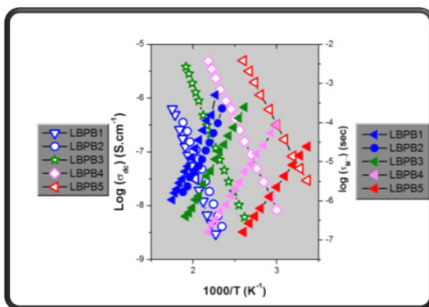


Fig. 6

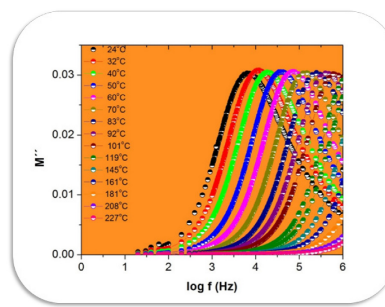


Fig. 7

De las fig. 6-7 se obtiene la energía de activación (E_t) del tiempo de relajación y la energía de activación de la conductividad (E_s). No se observa una diferencia significativa, lo que indicaría que los iones tienen que superar la misma barrera mientras conduce al igual que cuando se están relajando.

Conclusiones:

-Se sintetizaron diferentes electrolitos con una matriz de composición basada en $[\text{P}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3]$ con cantidades crecientes de Litio.

-Se midió la impedancia y se analizaron los resultados de la respuesta eléctrica: resultado un excelente conductor iónico.

-Mediante estudios de SEM-EDX y TEM se pueden observar regiones esféricas que indicarían un cambio en la densidad del material.

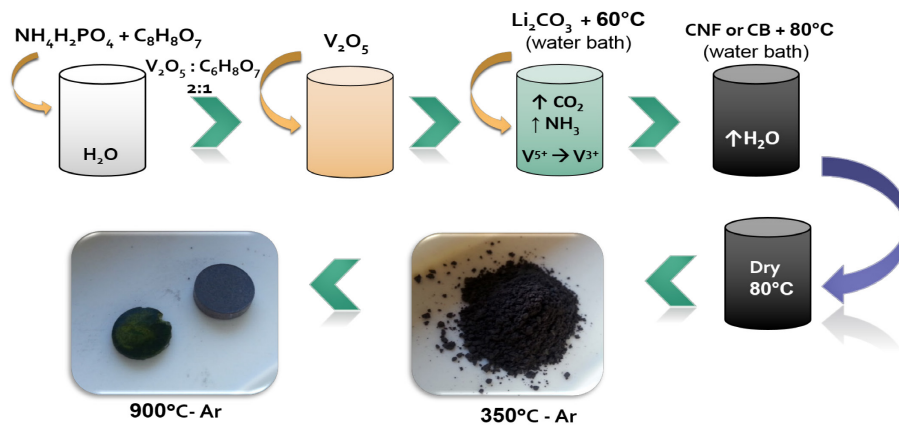
Electrodos positivos para baterías de ion Litio de fórmula: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ - C: CB/CNF

Existe un creciente interés en desarrollar cátodos de materiales de alta capacidad para potenciar sistemas a gran escala. Los cátodos tienen un gran impacto sobre el voltaje de la celda, la cinética de la transferencia de carga, seguridad y costo. Por consiguiente, el desarrollo de materiales catódicos se ha vuelto extremadamente importante.

El $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ en fase monoclinica posee la capacidad teórica más grande (197 mA.h g^{-1}) y es particularmente atractivo debido a la abundancia de recursos, seguridad y rápida difusión iónica. Dicho material tiene características muy importantes como estabilidad durante los ciclos, bajo costo cinético, mejoradas características de seguridad y bajo impacto medio ambiental.

Nuestro objetivo es la síntesis y caracterización de nuevos materiales catódicos para la nueva generación de baterías de ion Litio (LiBs), de formula general: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ donde C: recubrimiento de carbono. El recubrimiento con fuentes extra de carbono tiende a mejorar la conductividad electrónica, actuando también como agente reductor para la cupla $\text{V}^{5+}/\text{V}^{3+}$. En este caso, vamos a estudiar al material que ha sido dopado con dos fuente de carbono extra como: *CB* (carbon black) y *NFC* (Nano-fibras de C).

Síntesis: Método Sol-gel



Resultados

La Fig.1 muestra los patrones de DRX de ambas muestras. A partir de los mismos se puede identificar la fase monoclinica del $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Se puede observar que ambos patrones son similares lo que sugiere que la fase es monoclinica independientemente del recubrimiento de carbón que se use. La Fig. 2 muestra la curva de TG del precursor de LVP/CNF.

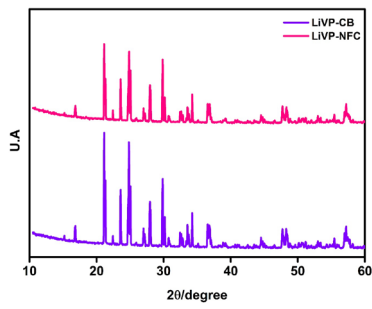


Fig. 1

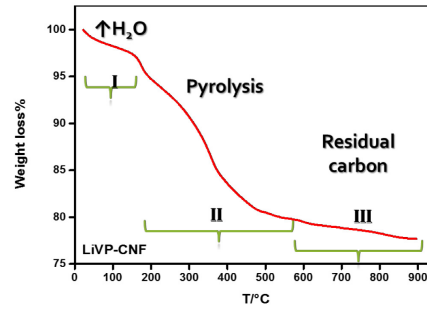


Fig. 2

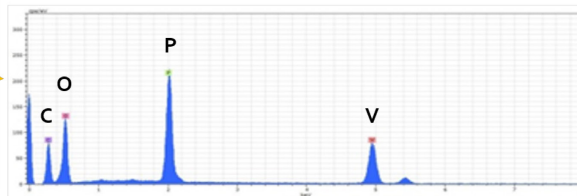
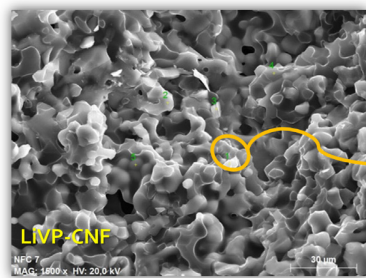
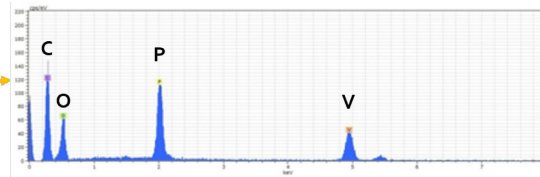
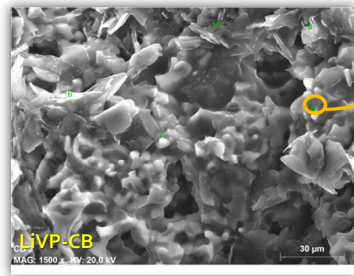
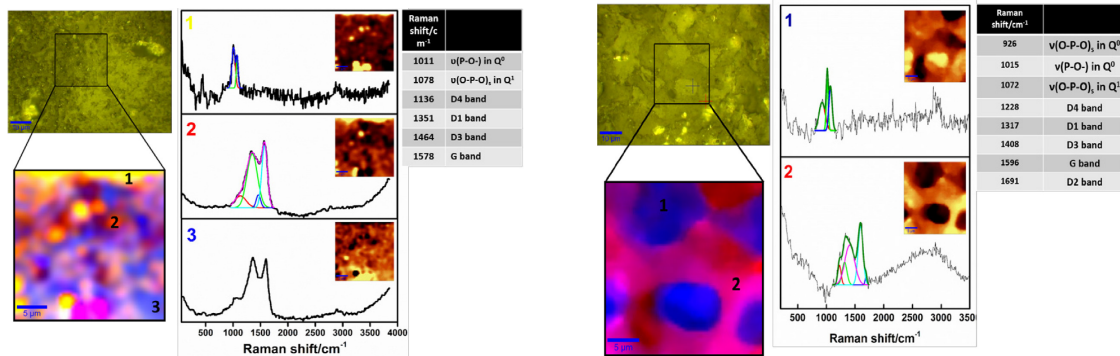


Fig. 3

En la Fig.3 se muestra un estudio comparativo mediante imágenes de SEM y espectros de EDX de ambas muestras: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ con CB y NFC. Se observa en ambos casos una gran distribución de tamaños de partícula. Además, se pueden observar partículas de forma más esféricas para el caso del recubrimiento con NFC.



La Fig. 4 muestra los espectros Raman de la superficie de cada una de las muestras LiVP-CB y LiVP-CNF con su correspondiente mapping. Ambas muestras presentan las bandas **D** y **G** del Carbono y se encuentran detalladas en la tabla. I_{D1}/I_G es 0.9 para CB y 0.4 para CNF. Luego, el recubrimiento con CB es más amorfo que el de CNF.

De las imágenes del mapping podemos sugerir que el recubrimiento es más homogéneo para las muestras con NFC que para las que tienen CB.

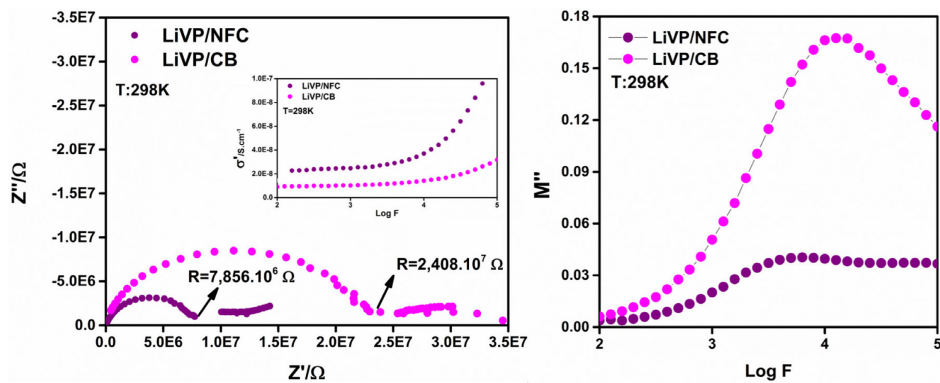


Fig. 5

La Fig.5 muestra los Nyquist, los espectros de conductividad y M'' de las muestras LVP-CB y LVP-CNF a 298 K. El valor de R para LVP-CNF es aproximadamente un orden de magnitud menor que para LVP-CB. Luego, a pesar de haber seguido la misma síntesis, la estructura se ve afectada al cambiar la fuente de C de tal manera que induce diferentes respuestas del campo eléctrico dentro del material lo cual va a ser relevante a la hora de ser utilizado como electrodo.

Conclusiones:

-Se han sintetizado dos muestras: LVP-CB y LVP-CNF.

-A partir de las imágenes de SEM y del uso del micro-Raman Confocal se ha podido ver que el recubrimiento con NFC es mucho mejor que con CB, lo cual se confirma a partir de los valores de conductividad.

Síntesis de nanopartículas metálicas en silicatos/borosilicatos comerciales modificados

Entre los desafíos de la nanociencia y en especial de la ciencia de materiales la preparación de vidrios nanoestructurados reviste cada vez más importancia debido a sus aplicaciones en biomateriales, tecnologías solares, plasmónica, catálisis y sensores. Hemos modificado desechos de vidrios silicatos comerciales y luego los utilizamos para la preparación de nanopartículas (NPs) metálicas "ancladas" en la matriz vítrea.

Los materiales se prepararon por el método de fusión seguido de enfriamiento rápido. La optimización del material se consiguió con el agregado de modificadores al silicato comercial logrando que disminuya la temperatura de fusión y que aumente la fluidez. Adicionalmente se incorporaron cenizas como fuente de Fe^{2+} necesario en la síntesis de las NPs. Obtenidos estos nuevos materiales vítreos se prepararon NPs metálicas utilizando una celda de estado sólido formada por electrolitos cristalinos y amorfos.

Modificación del vidrio comercial

Para este proceso primero se realizó un tratamiento previo a los vidrios comerciales para eliminar el polímero que poseía entre sus láminas y se lo molió hasta obtener un polvo blanco al que llamamos "Materia Limpia".

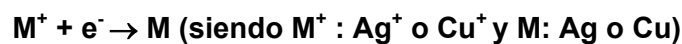
A la materia limpia se le agregaron distintos agentes fundentes y fluidizantes a fin de obtener mejores propiedades (reducir su temperatura de fusión y aumentar su fluidez), y cenizas para aumentar la concentración de Fe^{2+} en el nuevo material para facilitar la producción de las NPs. Durante el desarrollo de este trabajo se utilizaron los siguientes agentes fundentes y fluidizantes: CaF_2 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaCO_3$ y B_2O_3 .

Generación de nano partículas metálicas

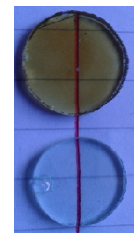
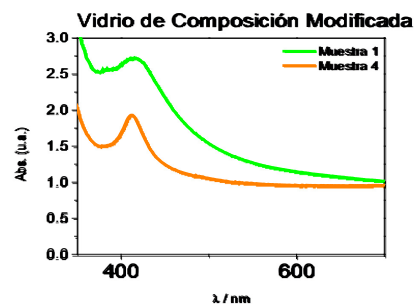
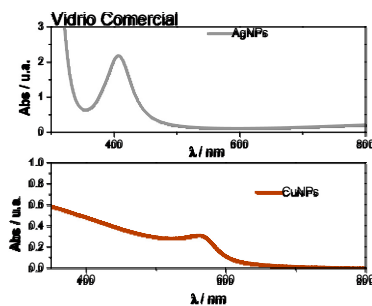
Obtenidos estos nuevos materiales vítreos se prepararon nano partículas metálicas utilizando una celda de estado sólido formada por electrolitos cristalinos y amorfos:



siendo **EC**: electrolito cristalino (AgI o CuI) y **EA**: electrolito amorfo (vidrio silicato modificado). La celda se dispuso en un horno para generar las NPs de plata (AgNPs) o de cobre (CuNPs) ya sea aplicando escalones de potencial o dejando el tiempo adecuado el EA en contacto con el EC. El EA no contiene Ag^+ o Cu^+ previo al tratamiento y el EC actúa como fuente y sumidero de iones Ag^+ o Cu^+ . En presencia de Fe^{2+} la reducción de los cationes Ag^+ o Cu^+ se produce se acuerdo con la siguiente reacción:



Espectro UV-Vis de las distintas muestras



Vidrio Comercial con NPs de Ag

La presencia de AgNPs y de CuNPs se determinó por espectroscopia UV-Vis y se evidenció por las bandas en 400 nm y 560 nm respectivamente.

Determinación de la permitividad ϵ_∞

Con el fin de determinar la permitividad del vidrio con nanopartículas de plata y sin ellas se utilizó la técnica Espectroscopia de Impedancia.

El aumento de permitividad con la incorporación de las NPs de Ag marca una mejora importante en los procesos de transporte de calor del material.

