



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

Desarrollo de materiales de bajo impacto ambiental para el
ensamblado de baterías secundarias de litio de estado sólido

Luis Ancizar Hernández García

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2020

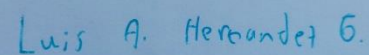
PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur durante el período comprendido entre el 01 de abril del 2016 y el 12 de Noviembre de 2020, bajo la dirección de la Prof. Dra. Marisa A. Frechero, del área de Fisicoquímica del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional del Sur por recibirme en sus aulas para formarme profesionalmente y crecer en lo personal. Un inmenso agradecimiento al CONICET por la beca que me permitió vivir cómodamente estos años de tesis. A mi directora Marisa que me brindó su conocimiento y generosidad con esta grandiosa oportunidad de recurrir a su experiencia y capacidad científica y por la libertad de trabajar en el marco de las ideas libres que fueron fundamentales para este trabajo. Debo recordar a mis compañeros de laboratorio: Mariela, Evangelina, Soledad y Pablo por su inmenso compañerismo, charlas tan interesantes y excelentes consejos. También agradezco a Patricia Rodríguez de recursos humanos del CONICET por su inmensa amabilidad. Desde estas palabras va un saludo también a los profesores de la UNS que me han brindado su asesoría a lo largo del doctorado. Agradezco a la Universidad del Quindío por la pasantía realizada allí, lugar de trabajo de los profesores José y Diego quienes me brindaron sus conocimientos, asesoría y compañerismo incondicional, también al profesor Ivan de la Universidad del Valle por brindarme sus conocimientos y asesorías. Respecto a mis colegas de viaje agradezco a Manuel por su hospitalidad, a Andrés por todos los buenos momentos, cervezas y grandes charlas los cuales pude disfrutar durante el doctorado. Agradezco con amor total a la Argentina y su cultura de amabilidad y por vivir por primera vez las cuatro estaciones, qué frío tan berraco en invierno! y qué calor tan agradable en verano!. Infinito agradecimiento a mis padres por siempre creer en mí, por tolerarme, por aceptar mis sueños y aceptar la lejanía durante tanto tiempo, mis viejos los amo totalmente.

¡GRACIAS TOTALES! a todos.



Luis Ancizar Hernández García

12/11/2020

~ III ~

***“El amor es el significado último
de todo lo que nos rodea.
No es un simple sentimiento;
es la verdad,
es la alegría que está
en el origen de toda creación”***

. Rabindranath Tagore



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 12/03/2021 mereciendo la calificación de 10 (sobresaliente).

RESUMEN

En este trabajo se estudió la respuesta eléctrica de vidrios con matrices de óxidos de fósforo-bismuto, boro, vanadio y telurio en relación a sus propiedades estructurales. Se utilizó fundamentalmente espectroscopia de impedancia para el estudio de la respuesta eléctrica y un conjunto de diversas técnicas (DRX, DSC, FTIR, UVvis, densidad) para resolver las características estructurales de las matrices vítreas.

Específicamente, la composición química nominal para las matriz de fosfato es: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{BaO} \cdot [33\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3]$, la que fue elegida por ser de bajo costo, bajo impacto ambiental y más importante, por ser un buen conductor de iones litio. Este electrolito vítreo permitió identificar y explicar los fenómenos de transporte de carga eléctrica en función de la frecuencia y de la temperatura y su relación con la arquitectura de esta matriz sobre la movilidad iónica. También, mediante el estudio amplio de los cambios causados por la temperatura, se alcanzó una explicación del fenómeno de desvitrificación observado y, del estudio de la respuesta eléctrica del vitro-cerámico resultante se formuló una hipótesis a partir de una simplificación con la distribución de Gauss para interpretar las energías involucradas en el fenómeno de nucleación y crecimiento homogéneo tomando como referencia las suposiciones de Avrami. Finalmente, demostramos su aplicabilidad como electrolito sólido en un amplio rango de temperaturas.

Por otra parte, la composición química nominal para la matriz de borato está dada por: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{MgO} \cdot [37\text{B}_2\text{O}_3]$ la cual contiene una cantidad análoga de modificadores en una matriz con una arquitectura completamente diferente a la de fosfato, permitió demostrar la fuerte influencia de ésta en la respuesta eléctrica. De los resultados se pudo concluir que su potencial aplicabilidad como electrolito sólido es pobre a baja temperatura y debe ser modificada para alcanzar una mejor respuesta considerando que estas matrices vítreas son más livianas y económicas.

Finalmente, estudiamos tres familias de vidrio cuyas fórmulas nominales son:

A) $xJO(1-x)[0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3] \cdot 2TeO_2$ con J : Na, Cu y Mg; B) $0.8[xBaO(1-x)MgO][0.2Nb_2O_5 \cdot 2TeO_2]$ y C) $xMoO_3(1-x)[0.25Li_2O \cdot 0.75B_2O_3]$. Del análisis eléctrico demostramos que la mayoría de ellos presenta conducción mixta y, analizamos en profundidad el efecto de la concentración iónica en la conductividad polariónica. Mostramos que en todos estos vidrios el fenómeno es no adiabático. Este análisis es de fundamental interés en el desarrollo de materiales para electrodos donde tanto la conductividad iónica como electrónica son fundamentales.

Abstract

In this work, the electrical response of glasses based on phosphorus-bismuth, boron, vanadium or tellurium oxides was studied in relation to their structural properties. Impedance spectroscopy was mainly used to study the electrical response and a set of techniques (XRD, DSC, FTIR, UVvis, density) were applied to resolve the structural features of such matrices.

Specifically, the nominal chemical composition: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{BaO} \cdot [33\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3]$ was chosen for being a low cost, environmentally friendly and, more important, a good lithium ion conductor glass system. This glassy electrolyte made it possible to explain the electric charge transport phenomena as a function of frequency and temperature and their relationship between the architecture of this matrix with the ionic mobility. Also, through a thoroughly study of the changes caused by the temperature, an explanation of the observed devitrification phenomenon was reached and, from the study of the electrical response of the resulting glass-ceramic, a hypothesis was formulated based on a simplification with the Gaussian distribution of the energies involved in the phenomenon of nucleation and homogeneous crystalline growth taking as reference Avrami's assumptions. Finally, we demonstrate its applicability as a solid electrolyte over a wide range of temperatures.

On the other hand, the borate matrix nominal chemical composition: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{MgO} \cdot [37\text{B}_2\text{O}_3]$, which contains the same amount of modifier oxides but, in a completely different architecture from the previous studied phosphate allowed us to evidence the strong influence of the structure on the electrical response. From our results it was possible to conclude that the potential applicability of this borate as a solid electrolyte is poor at low temperature and, it has to be modified to achieve a better response considering that these glassy matrices are lighter and cheaper, two important characteristics for technological applications.

Finally, we studied three families of glasses with the following nominal formulas:

- a) $x\text{JO} \cdot (1-x) \cdot [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3] \cdot 2\text{TeO}_2$ with J: Na, Cu and Mg;
- b) $0.8 \cdot [x\text{BaO} \cdot (1-x) \cdot \text{MgO}] \cdot [0.2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{TeO}_2]$ and
- c) $x\text{MoO}_3 \cdot (1-x) \cdot [0.25 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3]$.

From the electrical analysis we showed that most of them are mixed conductors and, we analyzed in detail the effect of the ionic concentration on the polarionic conductivity. We also showed that, in all these glasses, the phenomenon is non-adiabatic. This analysis is of fundamental interest to develop materials for electrodes in solid state batteries where both ionic and electronic conductivity are fundamental.