

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2016/2017

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Débora Ruiz Martínez	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 48640339-P	Correu electrònic / Correo electrónico Debora.rm@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica, ciencia y tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electroquímica aplicada: Acumulación de energía, corrosión, electrosíntesis, dispositivos electroquímicos (UAM, UA, UB, UPCT)	
Títol de la tesi / Título de la tesis Estudio de nuevos electrolitos inorgánicos para su uso en baterías recargables basadas en sodio.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA

MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

Durante los últimos años, los sistemas de almacenamiento y conversión de energía desde fuentes renovables han recibido gran atención por parte de la comunidad científica, siendo especialmente importantes los procesos de electrificación que no impliquen la emisión de CO₂. Además, estos sistemas son también de vital interés para nuestro futuro debido a que pueden facilitar o proporcionar soluciones a la crisis energética. En este contexto, es necesario el desarrollo de una batería recargable que sea económica y eficiente para este fin [1].

Durante las últimas décadas, las baterías de ion litio han dominado el mercado de los dispositivos portátiles y aplicaciones destinadas a vehículos eléctricos. Esto se debe a que el litio presenta dos características importantes que lo hacen ser el candidato número uno para estas aplicaciones. El litio posee un potencial redox muy negativo (-3 V vs electrodo estándar de hidrógeno) y además, el pequeño tamaño del ion Li⁺ (0.076 nm) permite que se inserte fácilmente en la estructura del material activo durante los procesos de carga y descarga de la batería, proporcionando dispositivos con una vida útil de cientos de ciclos y elevada capacidad. Sin embargo, el coste de estos dispositivos va en aumento con el paso del tiempo por dos razones: el litio es muy metal poco abundante en la corteza terrestre y además, se encuentra en áreas políticamente conflictivas. Es por esto que en los últimos años la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en la búsqueda de nuevas alternativas a las baterías de litio que ofrezcan una alta densidad de energía y un bajo coste. Por esta razón, el desarrollo de baterías recargables basadas en sodio ha ido en aumento. En efecto, el sodio presenta muy buenas características para ser una alternativa a las baterías de litio. Es decir, el sodio presenta

una química muy similar a la química del litio y además, tiene una capacidad específica de $1165 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ junto con un potencial rédox lo suficientemente negativo (-2.7 V vs electrodo estándar de hidrógeno) que permite el diseño de baterías con elevada densidad de energía. Asimismo, el sodio es un elemento muy abundante que constituye más del 2 % de la corteza terrestre y está distribuido homogéneamente por toda ella, lo cual es una ventaja añadida para proporcionar dispositivos a más bajo coste [2,3].

Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades que presenta el sodio todavía no se ha conseguido desarrollar un dispositivo con elevada capacidad y ciclabilidad a temperatura ambiente. En lo que respecta a las baterías de ion sodio, diferentes materiales han sido estudiados como candidatos a ánodo, pero debido al tamaño relativamente grande que posee el ion Na^+ (0.102 nm), los materiales sufren grandes cambios de volumen durante los procesos de inserción y desinserción, provocando grandes cambios estructurales en el interior del electrodo, así como inestabilidad mecánica en el mismo, lo cual conduce a dispositivos con baja ciclabilidad [4]. No obstante, en los últimos años, el dióxido de titanio (TiO_2) ha recibido una atención especial ya que éste presenta múltiples ventajas que lo hacen ser un candidato prometedor para los procesos de inserción de sodio. El TiO_2 es un material económico, estable, abundante y que sufre pequeños cambios de volumen durante los procesos de inserción ($< 4\%$). A día de hoy se encuentran en la literatura diversos estudios sobre diferentes morfologías del TiO_2 dentro del contexto de las baterías de ion sodio. Durante los primeros meses de mi formación doctoral hemos caracterizado electroquímicamente electrodos de nanotubos de TiO_2 en estado amorfo que se sintetizaron por anodizado [5]. Éstos presentan una cinética de inserción y desinserción de sodio rápida durante los procesos de carga-descarga en dos electrolitos orgánicos comúnmente empleados: 1 M de NaClO_4 en propilencarbonato y 1 M NaCF_3SO_3 en 1,2-dimetoxietano. La optimización y estudio de este material es uno de los objetivos a abordar durante la tesis [6].

Por otro lado, las baterías recargables de metal sodio ofrecen mayor densidad de energía que las de ion sodio y, aunque algunas ya han sido comercializadas, como por ejemplo las baterías sodio-azufre (Na-S) o las baterías de sodio y cloruro de níquel (Na-NiCl_2), comúnmente conocidas como baterías ZEBRA, éstas operan a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ de manera que el sodio metálico es líquido y, es más reactivo y más corrosivo que en su estado sólido, lo que conlleva serios problemas en la seguridad y manejo de la batería. Existe, por tanto, un interés creciente en el desarrollo de baterías de sodio a temperatura ambiente. Sin embargo, este camino no está siendo fácil debido a que existe una elevada reactividad del sodio metálico con la mayoría de los electrolitos orgánicos descritos. A consecuencia de esto, se forma una capa pasivante sobre la superficie del sodio conocida como SEI (*solid electrolyte interphase*), que disminuye de manera considerable la ciclabilidad y la eficiencia culómbica de la batería. Es, por tanto, necesario el diseño de nuevos electrolitos donde el sodio metal sea químicamente estable y el depósito y disolución de éste sea homogéneo y reversible. Durante el transcurso de mi investigación doctoral he estudiado nuevos electrolitos inorgánicos capaces de proporcionar elevada estabilidad química al sodio metálico, así como una elevada reversibilidad en el proceso de depósito y disolución del mismo. Nuestro punto de partida comenzó en un artículo publicado en el año 1988, en el cual J. Badoz-Lambing y colaboradores [7] describieron el uso de un electrolito inorgánico basado en amoniaco líquido, cuya formulación viene dada por $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ (líquido de Divers). Este grupo empleó el amoniato citado para la descarga de baterías primarias de óxido de manganeso. Años más tarde, mi grupo de investigación en colaboración con la empresa Broadbit, desarrolló nuevos electrolitos inorgánicos siguiendo una formulación similar con otras sales de sodio;

así pues, los electrolitos $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$ y $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ fueron descubiertos y vienen recogidos en una patente finlandesa que está en proceso de ser expandida a internacional [8].

Estos electrolitos se caracterizan por tener una elevada concentración de iones Na^+ por encima de 7 M, lo cual supone unas siete veces más iones Na^+ que los electrolitos orgánicos con una concentración de 1 M, además presentan una elevada conductividad iónica por encima de $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. En realidad, podríamos decir que estos electrolitos se comportan como líquidos iónicos o solvatos pero, con la ventaja añadida de que presentan mucha menos viscosidad y elevada conductividad. Además, el sodio metálico es altamente estable en estas disoluciones y el proceso de depósito y disolución del mismo es muy reversible, manteniendo una eficiencia culombica cercana al 100 % durante cientos de ciclos [9]. La Figura 1 muestra un ejemplo del comportamiento electroquímico del sodio en estos electrolitos. Sin embargo, estos solvatos presentan una temperatura de ebullición no demasiado alta (alrededor de 10°C para $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$, 4°C para $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ y 40°C para $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$) lo cual dificulta el manejo de los mismos a temperatura ambiente y limita en este sentido su aplicabilidad. Así pues, la estabilización de estos amoniatos forma parte de los objetivos de la investigación doctoral.

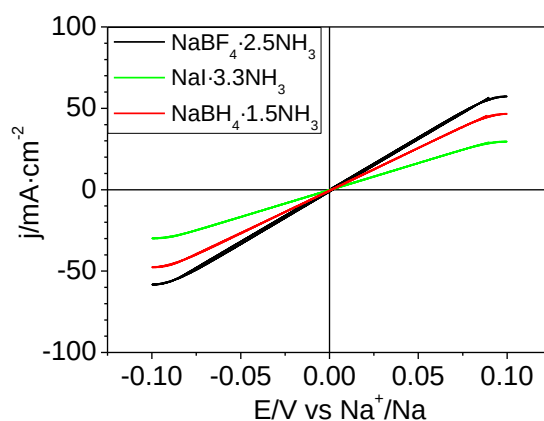


Figura 1. Voltaograma para el depósito y disolución de sodio en los tres electrolitos inorgánicos descritos.

Finalmente, otra de las partes fundamentales en una batería la constituye el cátodo. Diversos materiales han sido estudiados como material activo en el campo de las baterías recargables de sodio. Por ejemplo, se han estudiado materiales inorgánicos como la pirita, FeS_2 , óxidos de metales de transición tipo $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, nanoestructuras sulfuradas y también el Na_2S . Por otro lado, en cuanto a materiales orgánicos predominan los compuestos carbonílicos tipo quinonas y antraquinonas. En mi investigación doctoral hemos realizado algunos estudios preliminares empleando colorantes antraquinónicos como material activo. Estos compuestos se caracterizan principalmente por ser económicos y además, pueden acomodar varios átomos de sodio en su estructura, por lo que pueden proporcionar baterías con elevada capacidad. En concreto, hemos estudiado el azul de indantrona el cual presenta una capacidad teórica de más de $400 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ y puede llegar a acomodar hasta 4 átomos de sodio. Asimismo, debido a que la molécula está compuesta por anillos bencénicos, la carga queda deslocalizada, lo cual aporta estabilidad al sistema en dicho proceso.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] M.S. Whittingham, History, Evolution, and Future Status of Energy Storage, Proc. IEEE. 100 (2012) 1518–1534. doi:10.1109/JPROC.2012.2190170.
- [2] B.L. Ellis, L.F. Nazar, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 16 (2012) 168–177. doi:10.1016/j.cossms.2012.04.002.
- [3] G.A. Giffin, Ionic Liquid-based Electrolytes for “Beyond Lithium” Battery Technologies, J. Mater. Chem. A. (2016) 13378–13389. doi:10.1039/C6TA05260F.
- [4] C. Bommier, D. Leonard, Z. Jian, W.F. Stickley, P.A. Greaney, X. Ji, New Paradigms on the Nature of Solid Electrolyte Interphase Formation and Capacity Fading of Hard Carbon Anodes in Na-Ion Batteries, Adv. Mater. Interfaces. 3 (2016) 1–10. doi:10.1002/admi.201600449.
- [5] M. Jankulovska, T. Berger, S.S. Wong, R. Gómez y T. Lana-Villareal, ChemPhysChem. 2012.
Hui Xiong, Michael D. Slater, Mahalingam Balasubramanian, Christopher S. Johnson, and Tijana Rajh, J.Phys.Chem.Lett. 2011, 2, 2560.
- [6] Débora Ruiz, Roberto Gómez, “sodium iodide liquid ammoniate as an electrolyte for sodium ion batteries: the case of titanium dioxide electrode”, *enviado a chemsuschem*.
- [7] J.B. Lambling, M. Bardin, C. Bernard, B. Fahys, M. Herlem, A. Thiebault, G. Robert, new battery electrolytes for low and high temperatures: Liquid and solid ammoniates for high energy batteries, Electrochem. Soc. Act. Memb. 135 (1988) 587–591.
- [8] Andras Kovacs, ALASAARELA, Tapani, BROWN, David, D. Ruiz-Martínez, J.M. Orts-Mateo, R. Gómez-Torregrosa, Electrochemical secondary cells for high-energy or high power battery use, 2016. Referencia: P-WO99077L.
- [9] Débora Ruiz, Andras Kovacs, Roberto Gómez “Development of novel inorganic electrolytes to engineer rechargeable sodium metal batteries” *en preparación*.
- [10] A.-M. Goncalves, P. Tran-Van, G. Herlem, E. Kwa, B. Fahys, M. Herlem, New Potential Candidates for Redox Battery Using Liquid Ammoniates: Na⁺/Na and Ag⁺/Ag, Port. Electrochim. Acta. 26 (2006) 117–127.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El objetivo principal de la tesis consiste en desarrollar una batería recargable basada en ion sodio o metal sodio a temperatura ambiente con elevada capacidad y densidad de potencia cuya fabricación sea segura, económica y fácilmente escalable. Así pues, tomando los estudios previos realizados como base, se pretende llevar a cabo una optimización de cada componente de la batería con objeto de mejorar su respuesta electroquímica sin que eso suponga un aumento notable en el coste.

1) **Optimización del electrolito:** el objetivo principal en este apartado se centra en la estabilización de los electrolitos inorgánicos descritos aumentando su temperatura de ebullición. En estudios previos se prepararon mezclas de estos electrolitos con diferentes disolventes orgánicos, pero ninguna resultó en éxito. Se pretende ahora hacer uso de líquidos iónicos como aditivo en los electrolitos inorgánicos empleando un porcentaje máximo en volumen de un 10 %. Las condiciones básicas y necesarias para que la mezcla sea efectiva es que; por un lado, exista una miscibilidad completa entre ambos líquidos con el fin de evitar que aparezca un precipitado o una nueva fase en el sistema, y por otro, evitar usar líquidos iónicos que puedan ser reducidos por el sodio metálico. Es, por ello, que se ha pensado en utilizar, en primera instancia, líquidos iónicos que contengan

halogenocompuestos. Una vez se haya conseguido una mezcla homogénea y estable en el tiempo, se procederá a la caracterización electroquímica de ésta. Para ello se estudiará el proceso de depósito y disolución del sodio mediante voltametría cíclica. El criterio para aceptar la mezcla como electrolito será la medida de la resistencia a la transferencia de carga en estas nuevas disoluciones, la cual no debe diferir más de un 10 % a la obtenida en la Figura 1 correspondiente a los electrolitos inorgánicos puros.

Es importante mencionar que en el caso de que la optimización del electrolito no se pudiera realizar con éxito, bien porque la mezcla no es estable o bien porque la respuesta electroquímica del sodio se vea muy afectada, se continuará trabajando con los electrolitos en su estado puro, teniendo la precaución de realizar los experimentos a baja temperatura.

2) **Optimización del ánodo:** en este caso se pretende seguir dos líneas de trabajo; por un lado, se va a llevar a cabo la optimización de los electrodos basados en nanotubos de TiO_2 sintetizados por anodizado y, por otro, se va a estudiar la eficiencia y reversibilidad del depósito de sodio sobre otros metales como, por ejemplo, cobre o aluminio.

En cuanto a los electrodos basados en nanotubos de TiO_2 éstos se han sintetizado previamente mediante anodizado bajo las condiciones de 1h, 40 V y 0.15 M de NH_4F , y también han resultado ser cinéticamente eficientes en el proceso de inserción y desinserción de sodio en el electrolito de $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ [6]. La Figura 2 muestra el voltagrama obtenido en este electrolito. No obstante, en base a la bibliografía es conocido que las condiciones de anodizado afectan significativamente a la longitud y al espesor de pared del nanotubo, lo cual se refleja directamente en la electroquímica del electrodo. Así pues, se pretende llevar a cabo una optimización de las condiciones de síntesis con objeto de obtener unos nanotubos que presenten mejor cinética y mayor capacidad para la inserción de sodio. Además en relación con esto, se probará a aumentar el área interfacial de los nanotubos empleando estructuras organizadas jerárquicamente.

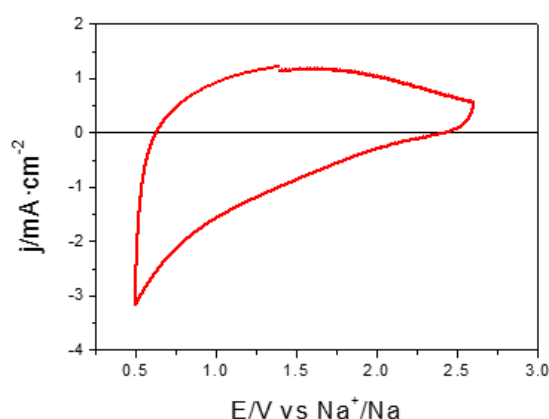


Figura 2. Voltagrama de un electrodo de nanotubos de TiO_2 sintetizado bajo las condiciones de 1 hora, 40 V y 0.15 M de NH_4F en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$.

Por otro lado, se va a llevar a cabo un estudio del proceso de depósito y disolución del sodio sobre otros metales, como por ejemplo cobre o aluminio, en los electrolitos inorgánicos descritos. En los estudios preliminares realizados se empleó sodio metálico como ánodo y se encontró un excelente comportamiento electroquímico así como elevada estabilidad química. Sin embargo, el manejo de sodio metálico limita en cierta medida el proceso de escalado y además, encarece el precio del dispositivo ya que al ser un metal muy reactivo, las condiciones para el manejo del sodio deben de ser muy estrictas. Así pues, la posibilidad de ensamblar el dispositivo en estado descargado, evitando con ello el uso del sodio metálico, sería una excelente alternativa para aumentar la viabilidad del producto. En este sentido, se va a llevar a cabo un estudio sobre la eficiencia del depósito de sodio sobre cobre y aluminio como sustratos en los electrolitos inorgánicos descritos. Se espera que la eficiencia coulombica del proceso esté por encima del 60 % en todos los electrolitos planteados, dada la elevada concentración de sodio disuelto y las excelentes propiedades electroquímicas que este presenta.

3) **Optimización del cátodo:** como material activo para el cátodo se va a emplear el colorante azul de indantrona [8]. Para la optimización se tendrán en cuenta varios factores como el carbón conductor, el aglomerante y el proceso de mezclado de estos dos con el material activo, ya que en estudios preliminares se observó que afecta a la respuesta electroquímica del electrodo.

En cuanto al carbón conductor se probarán nanotubos de carbono, carbón Súper P y carbón Súper C65, los cuales han sido ampliamente empleados en la bibliografía y, por el mismo razonamiento, se empleará PVDF (polifluoruro de vinilideno) y PTFE (politetrafluoroetileno) como aglomerantes. Finalmente, en cuanto al método de mezclado se van a seguir dos procedimientos: por un lado se hará una mezcla física de los tres componentes que constituyen el cátodo en un molino de bolas y, por otro lado, se procederá a un tratamiento solvothermal del azul de indantrona y el carbón conductor seleccionado en el disolvente N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Finalmente, el electrodo se preparará empleando la técnica de “drop casting” sobre un sustrato de aluminio recubierto de carbón a partir de una dispersión en NMP, la cual contiene los tres componentes para el cátodo

La obtención de la formulación final del cátodo, dependerá de la respuesta electroquímica que presente el electrodo, es decir, se seleccionará aquel aditivo que aporte mayor capacidad y mayor estabilidad al electrodo.

Una vez optimizados todos los componentes de la batería se llevará a cabo la caracterización electroquímica del dispositivo completo, empleando para ello el electrolito optimizado, el cátodo optimizado y el electrodo de nanotubos de TiO_2 para obtener una batería recargable de ion sodio o bien, un sustrato metálico de cobre o aluminio para una batería recargable de metal sodio a temperatura ambiente.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

Todas las manipulaciones referidas a la elaboración de electrodos y ensamblaje de las células, se llevan a cabo en condiciones anhidras dentro de una caja de guantes donde el nivel de oxígeno y agua

no sobrepasan los 0.5 ppm. A continuación, se describen las principales metodologías que se emplearán para la realización de este proyecto:

1. Síntesis de materiales:

a. Preparación de los electrolitos: la preparación de los electrolitos se lleva a cabo disolviendo la sal de sodio (NaI , NaBH_4 o NaBF_4) en amoníaco líquido a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo al procedimiento descrito en [10]. Una vez los electrolitos alcancen temperatura ambiente, se procede a las mezclas con líquidos iónicos preparando simultáneamente disoluciones con un 2, 5, 7 y 10 % de aditivo. Tras esto, se estudia la estabilidad de la disolución a lo largo del tiempo a temperatura ambiente. Si tras dos semanas no ha habido evolución aparente de las disoluciones, se procede a su caracterización electroquímica.

b. Preparación del ánodo: en cuanto a los electrodos de nanotubos de TiO_2 se probarán las siguientes condiciones para el anodizado:

Condiciones	Tiempo de anodizado (h)	Voltaje aplicado (V)	Concentración de NH_4F (M)
A	1	20, 40 y 60	0.15
B	1	40	0.25
C	1	40	0.50
D	5	40	0.15

Cada uno de estos electrodos se caracteriza electroquímicamente empleando como electrolito de trabajo $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$. De todos ellos, el que mejor cinética y capacidad presente en el proceso de inserción y desinserción de sodio, es el que se tome como base para la síntesis de electrodos organizados en estructuras jerárquicas, es decir, combinaciones de nanotubos y nanopartículas.

En cuanto al electrodo de sodio sobre un sustrato metálico, se prepara mediante voltametría cíclica empleando cobre o aluminio como sustrato. La superficie de cobre es previamente tratada con 1 M de HCl para eliminar posibles impurezas que puedan afectar al depósito de sodio. A continuación, se da un tratamiento en ultrasonidos empleando agua, etanol y acetona a intervalos de 15 minutos cada uno. El sustrato de aluminio se trata únicamente con ultrasonidos.

c. Preparación del cátodo: la preparación del cátodo se lleva a cabo mediante dos procedimientos: 1) mezcla física de los componentes en molino de bolas, 2) tratamiento solvotermal de la mezcla de material activo y carbón conductor empleando NMP como disolvente.

1) En la mezcla física de los componentes se comienza con unas condiciones de mezclado en el molino de bolas de 1 hora a 300 revoluciones por minuto, rpm, para una proporción entre los componentes del cátodo de 60: 30: 10 (material activo: carbón conductor: aglomerante). No obstante, también se hace un mezclado durante 5 horas a 100 rpm y otro durante 1 hora a 500 rpm. El motivo

principal es conocer cuánto afecta el tratamiento mecánico al mezclado de las partículas y a su tamaño, y, por tanto, a la respuesta electroquímica del electrodo.

2) En cuanto al tratamiento solvotermal, se hace una mezcla del azul de indantrona con el carbón conductor manteniendo una proporción 7 a 5. Tras un tratamiento en autoclave, el producto se filtra y lava con abundante agua. Finalmente, el producto obtenido se seca en un horno a vacío a 100 °C durante 12 horas.

Los electrodos se preparan a partir de una dispersión de los componentes en NMP, proceda ésta de la mezcla física o del tratamiento solvotermal. Así pues, mediante la técnica “drop casting” se deposita la dispersión sobre un sustrato conductor de aluminio recubierto con carbón. A continuación, los electrodos se secan en un horno a vacío a 100 °C 12 horas.

Una vez los electrodos estén secos, se procede a su caracterización morfológica y composicional así como, el estudio electroquímico en los electrolitos inorgánicos descritos, bien estos estén en su estado puro o mezclados hasta un 10 % en volumen del líquido iónico.

2. **Caracterización óptica, morfológica y estructural:** los componentes optimizados de la batería son estudiados a diferentes niveles empleando para ello distintas metodologías:

- Nivel topográfico y morfológico: mediante Microscopía de Barrido de Fuerza Atómica (AFM), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).
- Nivel composicional: EDX, XPS.
- Nivel estructural: XRD (Difracción de Rayos X), Raman.

3. **Medidas electroquímicas**, estas se realizan simultáneamente en célula de tres y de dos electrodos “Split Cell”. En el caso de la célula de tres electrodos se emplean dos piezas de sodio metálico como electrodo de referencia y contraelectrodo. En esta célula se desarrolla principalmente el estudio del depósito de sodio sobre otros metales. En el caso de la “Split Cell”, se emplea inicialmente un ánodo de sodio metálico y como cátodo aquel que esté siendo objeto de estudio en cada caso, bien sean los nanotubos de TiO₂ o bien, el azul de indantrona. En el caso de la caracterización del dispositivo completo, se emplea como ánodo un sustrato metálico de Cu o Al, en el que mejor se deposite en sodio, y como cátodo, la formulación óptima para el azul de indantrona. Se emplean como técnicas principales la voltametría cíclica a diferente velocidad de barrido, crono amperometría y procesos de carga y descarga (potenciometría galvanostática) a diferente velocidad. La caracterización del dispositivo completo también incluye la realización de medidas de Espectroscopía de Impedancias electroquímicas.

Hipotesis:

Se espera que los objetivos planteados permitan avanzar en la optimización de cada uno de los componentes de la batería, cátodo, ánodo y electrolito. Se plantean las siguientes hipótesis:

- Los estudios previos realizados sirven de guía para llevar a cabo las optimizaciones señaladas.

- Las técnicas electroquímicas empleadas aportan información directa acerca de la eficiencia coulombica y la cinética en los procesos de inserción y desinserción de sodio.
- La organización en estructuras jerárquicas de los electrodos basados en nanotubos de TiO_2 , puede aumentar la capacidad específica del electrodo.
- Se espera que la combinación de líquidos iónicos junto con los electrodos basados en amoniaco líquido sea efectiva y permita formar electrolitos de trabajo con mayor punto de ebullición.

A continuación se muestra un cronograma que representa a gran escala los objetivos marcados por cada año de la tesis.

Debe tenerse en cuenta que he estado matriculada durante un curso académico en el programa de doctorado de Ciencia de Materiales, además de estar contratada trabajando en temas afines a los presentados en esta memoria. Esto significa que buena parte de las actividades se han completado, estando prevista la lectura de la tesis para los primeros meses de 2018.

Cronograma:

TAREA	AÑO 1	AÑO 2	AÑO 3
Estudio de ánodos basados en nanotubos de TiO_2			
Estudio de electrolitos inorgánicos			
Estudios preliminares de cátodo basado en colorantes antraquinónicos			
Llevar a cabo en cronograma B			
Escritura y defensa de la tesis			

A continuación, se muestra un cronograma (B) que detalla las actividades previstas para el año 2017, algunas ya iniciadas:

TAREAS		MESES DEL AÑO											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Optimización del cátodo	Molino de bolas												
	Síntesis solvothermal												
	Preparación de electrodos												
	Caracterización electroquímica												
Optimización del ánodo	Nanotubos de TiO ₂												
	Estructura jerárquica												
	Depósito de sodio sobre otros metales												
	Caracterización electroquímica												
Optimización del electrolito	Mezclas con líquidos iónicos												
Caracterización electroquímica del dispositivo completo													
Caracterización morfológica													
Escribir la tesis													

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

El presente proyecto de investigación plantea el desarrollo de dispositivos que permitan el uso y el almacenamiento de energía desde fuentes renovables, lo cual está en continuo crecimiento debido a la demanda a nivel mundial por el cambio climático. A nivel europeo y en el marco del horizonte 2020 existen diversos programas de lucha contra el cambio climático y relacionados con el desarrollo de baterías tanto para vehículos eléctricos como para acumulación de energía.

Así pues, dado que el tema objeto de estudio es uno de los más estudiados a día de hoy en la literatura, se espera que si los resultados de la investigación son positivos el impacto de la misma sea alto, aportando beneficios no sólo para la ciencia sino también para la sociedad. Los resultados obtenidos en la investigación serán publicados en diferentes revistas especializadas en la electroquímica y la química física. También, se hará difusión de los resultados mediante la presentación de los mismos en congresos nacionales o internacionales. En el caso de que los

resultados pudieran ser explotados, se tratará de proteger desde un punto de vista industrial la propiedad de los resultados mediante la elaboración de patentes, nacionales o internacionales.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguin tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano

Si ☐ No ☒

- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas

Si ☐ No ☒

- C. Assaigs clínics
Ensayos clínicos

Si ☐ No ☒

- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros

Si ☐ No ☒

- E. Experimentació animal
Experimentación animal

Si ☐ No ☒

- F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente

Si ☐ No ☒

- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)

Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)

Si ☐ No ☒

H. Alliberament d'OMG

Liberación de OMG

Si ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius ([més informació](#)). Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesis.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.