

PLAN DE INVESTIGACIÓN (PI) ¹

Título:

Gel-Polymer Electrolytes for Energy Storage Systems

Doctorando

Nombre:

Diana Elena Ciurduc

e-mail:

diana.ciurduc@imdea.org

Director

Nombre:

Rebeca Marcilla García

Institución:

Imdea Energía

Co-Director

Nombre:

Institución:

Tutor

Nombre:

Pilar Ocón Esteban

Fecha de Matrícula:

06/2020

Fecha:

23/10/2020

Tesis en cotutela: ☐ SI ☒ NO

Universidad:

Universidad Autónoma de Madrid

Doctorado Industrial: ☐ SI ☒ NO

Empresa en que el doctorado está contratado:

Imdea Energía

¹ Este documento deberá tener una extensión orientativa de entre cinco y diez páginas, anexos aparte. No será necesaria la cumplimentación de los subapartados 3.1 y 3.2 en aquellos programas en los que las comisiones académicas así lo establezcan.

1. Antecedentes y estado actual del tema

Indicar en líneas generales los antecedentes y el contexto en que se propone el PI, incluyendo hipótesis y objetivo/s generales que se persiguen. Justificar la novedad del trabajo que se propone, dentro del marco descrito.

Los electrolitos líquidos han tenido mucho éxito entre los dispositivos electroquímicos de almacenamiento energético en las últimas décadas. Esto es debido a sus altas conductividades iónicas ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) y óptimo contacto con los electrodos. Sin embargo, los electrolitos líquidos presentan dos problemas principales que son i) el riesgo de fuga de los líquidos requiriendo un sellado hermético de las baterías y ii) problemas de seguridad asociados a la inflamabilidad de los disolventes orgánicos. Si tal electrolito viene usado en las baterías de litio se añade el riesgo de formación de dendritas de litio que pueden atravesar la membrana y provocar cortocircuito en la celda. Para mitigar estos problemas, los electrolitos sólidos poliméricos compuestos de una sal de litio disuelta en una matriz polimérica resultan ser una buena alternativa. Sin embargo, estos electrolitos sólidos presentan baja conductividad iónica a temperatura ambiente ($10^{-8} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) y ha de aumentarse la temperatura de las baterías para lograr resultados satisfactorios. Por estas razones, combinando las ventajas de los electrolitos líquidos y sólidos, los electrolitos poliméricos gelificados, que incorporaran líquidos en su composición, presentan mayor conductividad iónica que los electrolitos totalmente sólidos y son una interesante alternativa para operar las baterías a temperatura ambiente. Por sus propiedades mecánicas el electrolito polimérico gelificado puede tener formas ajustables y gran flexibilidad, lo hace un óptimo candidato para dispositivo flexibles. Además, siendo flexible es propenso a tolerar el cambio en volumen de los electrodos y las dendritas durante los procesos de carga y descarga.

En los últimos años se ha acuñado el concepto de electrolitos superconcentrados para aquellos electrolitos líquidos en los que la concentración de la sal es significativamente mayor que la convencional 1 mol dm^{-3} . En estos electrolitos disminuye la conductividad iónica e incrementa la viscosidad siendo desfavorable para los dispositivos en términos de prestaciones. Sin embargo, incrementando la concentración de sal, casi no se quedan moléculas de solvente libres disminuyendo su inflamabilidad y retardando la corrosión del colector de corriente, por ejemplo, la corrosión del aluminio es suprimida ad altos voltajes. Además, en algunos casos se ha demostrado que electrolitos altamente concentrados pueden suprimir efectivamente las dendritas de litio convertido en una alternativa más segura a los electrolitos líquidos convencionales.

Nuestra estrategia es la de combinar estos dos conceptos (electrolitos poliméricos tipo gel y electrolitos superconcentrados) para diseñar electrolitos poliméricos gelificados y superconcentrados. La hipótesis de partida es que gelificando los electrolitos superconcentrados las fugas van a ser eliminadas y usando el concepto de superconcentrado la estabilidad electroquímica va a ser incrementada, permitiendo de esta manera la utilización de cátodos de alto voltaje. El objetivo general es de aplicar esta estrategia para desarrollar electrolitos gelificados tanto de tipo orgánico como acuoso para poder ser aplicado a distintos tipos de baterías recargables.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

Incluir una breve descripción del historial del grupo de investigación en el tema propuesto.

En la Unidad de Procesos Electroquímicos de IMDEA Energía, que actualmente cuenta con 23 investigadores, se busca mantener un equilibrio entre investigación fundamental e investigación aplicada que facilite en primer lugar la generación del conocimiento y en segundo lugar su transferencia al tejido industrial. Las líneas de investigación actualmente abiertas y centradas en aumentar la gestionabilidad de las fuentes renovables y fomentar la electrificación del transporte son: almacenamiento de energía electroquímica, desarrollo de supercondensadores con alta densidad de energía, diseño, modelado y prototipado de baterías de flujo con o sin membrana a escalas macro y micro, aplicación de métodos de selección basados en química computacional y caracterización de pares redox novedosos, materiales, componentes y diseños para mejorar el rendimiento, la ciclabilidad y el reciclado de las baterías de ion-Litio, baterías de flujo redox y otras tecnologías post-Li y nuevas metodologías de prueba acelerada, análisis post-mortem y modelos de envejecimiento de dispositivos electroquímicos.

En estos momentos se están desarrollando 6 tesis doctorales incluyendo 2 doctorados industriales, subvencionados por la Comunidad de Madrid y en colaboración con 2 empresas: Micro Electrochemical Technologies y Zemper. La unidad está participando en proyectos tanto internacionales (ERC Consolidator Grant-MFreeB, MarieCurie ITN-Polystorage, NANOBAT) como nacionales (SUSBAT, GEOBATT) y con empresas (Iberdrola, Repsol, Sacyr y Energy Storage Solutions). Los proyectos directamente relacionados con el tema propuesto en esta tesis son el proyecto del plan nacional SUSBAT (Computer-aimed macromolecular design of redox-active polymers: promising paradigm for sustainable battery research and development) y los proyectos STRUBAT (Fire-safe structural Batteries) y BATFLEX (Desarrollo de batería de litio flexible integrable en el interior de un vehículo) financiados con fondos propios y mediante un contrato con empresa.

2. Objetivos y planteamiento

Desarrollar los objetivos específicos que persigue la investigación, describir los hitos o logros parciales que se plantean para la consecución de los objetivos generales indicados en la sección anterior.

El principal objetivo que persigue esta investigación es el desarrollo de electrolitos poliméricos tipo gel basados en electrolitos superconcentrados y su aplicación a distintos tipos de baterías con altas prestaciones.

De cara a alcanzar este objetivo se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Formulación de electrolitos poliméricos tipo gel utilizando matrices poliméricas de tipo PVdF, PEG y similares, en combinación con electrolitos superconcentrados que presentan mejores propiedades que los electrolitos líquidos convencionales.
- Obtención de adecuadas propiedades electroquímicas tales como una alta conductividad iónica a temperatura ambiente ($\sim 10^{-4}$ S/cm) y una amplia ventana de estabilidad electroquímica (~ 5 V en geles de base orgánica y de ~ 2 V en geles de base acuosa) y un número de transporte de Li^+ o Zn^{2+} adecuado.
- Análisis estructura/comportamiento de los distintos geles formulados. Para ello se determinará la evaluación del grado de disociación de los iones en el electrolito de tipo gel usando mediante espectroscopia Raman así como el comportamiento térmico de los geles (TGA, DSC) y se establecerán relaciones con los valores de conductividad iónica y número de transporte de iones seleccionados.
- Utilización los geles desarrollados en distintos tipos de baterías tanto de Li (geles orgánicos) como de Zn (geles acuosos)

3. Metodología y plan de trabajo

Planificación temporal del plan de actividades y tareas, indicando su secuencialidad y cronograma estimado en meses, teniendo en cuenta que la actual legislación promueve la finalización de la tesis en un periodo de tres años desde la primera matrícula.

		Primer Año											
		Meses											
Objetivos Específicos	Actividades	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XI
Desarrollo de un electrolito polimérico gelificado para baterías orgánicas de Litio	Búsqueda bibliográfica												
	Formulación de electrolito tipo gel												
	Caracterización físico-química												
	Caracterización electroquímica en semi-celdas												
	Ensayos en celdas completas de LFP/Li y NMC111/Li												
	Escritura artículo												

		Segundo Año											
		Meses											
Objetivos Específicos	Actividades	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XI
Desarrollo de un electrolito polimérico gelificado a base de PEG400 para baterías acuosas de Zinc	Búsqueda bibliográfica												
	Formulación de electrolito tipo gel												
	Caracterización físico-química												
	Caracterización electroquímica en semi-celdas												
	Ensayos en celdas completas (Rocking Chair e Híbridas)												
	Escritura artículo												

		Tercer Año											
		Meses											
Objetivos Específicos	Actividades	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XI
Desarrollo de un electrolito polimérico gelificado a base de LiPAA para baterías acuosas de Litio y Zinc	Búsqueda bibliográfica												
	Formulación de electrolito tipo gel												
	Caracterización físico-química												
	Caracterización electroquímica en semi-celdas												
	Ensayos en celdas completas (Litio y Zinc)												
	Escritura artículo												

3.1. Impacto previsto

Hacer referencia a los resultados previstos y a la aplicabilidad y capacidad innovadora de los mismos, si fuese oportuno. Describir los medios que se proponen para difundir los resultados de la tesis, de acuerdo con las expectativas descritas y la actualidad del tema propuesto.

Aportar indicios objetivos de su calidad, así como referencias sobre la trayectoria previa del Director y/o Codirector. Para justificar la actualidad del tema se podrá, por ejemplo, hacer referencia a publicaciones recientes de artículos o monografías de otros autores con objetivos comparables a los del trabajo de investigación objeto de tesis.

Lo que se espera como resultado de esta investigación es la formulación de unos electrolitos poliméricos competitivos en términos de propiedades y rendimiento que se puedan usar en dispositivos de almacenamiento eléctrico.

Los medios propuestos para la difusión de los resultados de la tesis son artículos y/o comunicaciones en revistas internacionales de alto impacto. También se considera la oportunidad de participar en conferencias con poster y/o comunicaciones orales. También se suele hacer divulgación científica a un público más general mediante la página web y/o el Twitter de la unidad.

La directora de la tesis, la doctora Rebeca Marcilla, ha dirigido 10 tesis doctorales (5 defendidas y 5 en desarrollo) y 10 trabajos postdoctorales en los últimos 10 años. También es coautora de alrededor de 90 publicaciones científicas en revistas de prestigio internacional (h 35 y más de 4000 citas) y de 5 patentes. Además, ha sido investigadora principal en numerosos proyectos de investigación incluyendo proyectos europeos, proyectos nacionales y de colaboración con empresas. En 2017 fue galardonada con una ERC Consolidator Grant otorgada por la European Research Council (ERC) para desarrollar un concepto innovador de batería de flujo sin membrana (Proyecto MFreeB).

3.2. Plan de financiación y movilidad

*Indicar, basándose en datos objetivos (nota media del estudiante, curriculum investigador, historial del grupo investigador, etc.), las posibilidades de acceder a financiación para el desarrollo de la tesis doctoral. Incluir, aportando en su caso referencias sobre tesis previas dirigidas por el Director y/o Codirector, el **Plan de Movilidad** previsto para el doctorando: estancias que se prevé realizar, posibles destinos y su duración, así como las posibles fuentes de financiación para su ejecución.*

El desarrollo de esta investigación está financiado con el proyecto SUSBAT con referencia RTI2018-101049-B-I00, del Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad (Retos Investigación 2018). Está prevista una breve estancia en POLYMAT bajo la supervisión del Prof. David Mecerreyes para la síntesis y caracterización de electrolitos poliméricos acuosos.

4. Bibliografía inicial

Incluir la referencia completa de la documentación o material que se tomará como punto de partida.

- Borodin, O., Self, J., Persson, K.A., Wang, C., Xu, K., 2020. Uncharted Waters: Super-Concentrated **Electrolytes**. *Joule*. doi:10.1016/j.joule.2019.12.007
- Yamada, Y., Yamada, A., 2015. Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. doi:10.1149/2.0041514jes
- Cheng, X., Pan, J., Zhao, Y., Liao, M., Peng, H., *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1702184. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702184>
- M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. 2010.
- R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, and M. Winter, "Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries," *Nat. Energy*, vol. 3, no. 4, pp. 267–278, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0107-2.
- Y. Lu, Z. Tu, and L. A. Archer, "Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 961–969, 2014, doi: 10.1038/nmat4041.
- W. Xu et al., "Lithium metal anodes for rechargeable batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 513–537, 2014, doi: 10.1039/c3ee40795k.
- W. Li, Y. Pang, J. Liu, G. Liu, Y. Wang, and Y. Xia, "A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 38, pp. 23494–23501, 2017, doi: 10.1039/c7ra02603j.
- M. Zhu et al., "Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries," *J. Energy Chem.*, vol. 37, pp. 126–142, 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2018.12.013.
- A. Magistris, E. Quartarone, P. Mustarelli, Y. Saito, and H. Kataoka, "PVDF-based porous polymer electrolytes for lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 347–354, 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00335-1.
- K. Matsumoto, K. Inoue, K. Nakahara, R. Yuge, T. Noguchi, and K. Utsugi, "Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 231, pp. 234–238, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.028.
- Suo L, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X, Luo C, Wang C, Xu K. "Water-in-salt" electrolyte enables **high-voltage** aqueous lithium-ion chemistries. *Science*. 2015 Nov 20;350(6263):938-43. doi: 10.1126/science.aab1595.
- Chen, L., Zhang, J., Li, Q., Vatamanu, J., Ji, X., Pollard, T. P., ... Wang, C. (2020). A 63 m Superconcentrated **Aqueous** Electrolyte for High-Energy Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 5(3), 968–974. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00348>

Firma Doctorando

Vº Bº Director

Vº Bº Tutor

ANEXO I : *Curriculum vitae* del director o directores de la tesis

Adjuntar en documento aparte un *CV abreviado* del director o directores, preferentemente en el formato utilizado por el MINECO, indicando únicamente méritos de investigación y transferencia, referidos solo a los últimos 6 años.

ANEXO II: Cuestionario sobre implicaciones éticas

Indicar si la propuesta del plan de investigación contempla alguno/s de los siguientes aspectos:

- A: Investigación con seres humanos o uso de datos personales..... ☐ SI ☒ NO
- B: La investigación implica contacto habitual con menores..... ☐ SI ☒ NO
- C: Utilización de muestras biológicas humanas o información genética..... ☐ SI ☒ NO
- D: Experimentación animal..... ☐ SI ☒ NO
- E: Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para las plantas ☐ SI ☒ NO
- F: Uso de organismos modificados genéticamente (OMGs)..... ☐ SI ☒ NO

En caso de haber contestado afirmativamente a uno o más ítems, y después de que el Plan de Investigación haya sido evaluado por la Comisión Académica del Programa de Doctorado, el doctorando debe enviar copia de este anexo (junto con la documentación requerida) al Comité de Ética de la Investigación (CEI) de la UAM a la dirección de correo electrónico:

comite.eticainvestigacion@uam.es

Si el trabajo se hace dentro de un Proyecto de Investigación más amplio que cuenta con la aprobación de un Comité de Ética de la Investigación (CEI), especificar:

- Título del proyecto:
- Investigador Principal:
- Fecha y código de aprobación por el CEI-UAM²:

Si el trabajo de investigación no se enmarca en un Proyecto ya aprobado, se ha de enviar, junto al presente Anexo, el Plan de Investigación, que debe incluir las actividades a realizar, y especificar la metodología y el material –en su caso– que se va a utilizar.

Aparte del Plan de Investigación con sus anexos, se adjuntará la siguiente documentación:

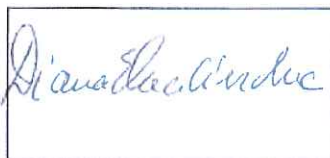
- En el **supuesto A**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** que se utilizará, donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva se deberá establecer un **compromiso de confidencialidad** sobre los posibles datos identificativos de los participantes. En cualquier caso, se detallará si los datos o el material obtenido serán **anonimizados o codificados** y cómo se custodiarán. También deberá indicarse el **modo de reclutamiento** de los participantes. Si se trata de experimentación clínica se debe adjuntar el informe del Comité de Ética del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación, señalando la extensión de esta autorización (usos restringidos al proyecto, o para otros usos relacionados).

² Que puede ser el CEI-UAM o, en su caso, el CEI de otra institución colaboradora con el Programa de Doctorado, que tendrá que especificarse y adjuntarse.

- En el supuesto B, se deberá adjuntar el documento del Registro Central de Delincuentes Sexuales.³ En el caso de estudiantes extranjeros (incluidos los nacionales de Estados miembros de la Unión Europea), este certificado deberá ser complementado con certificado equivalente expedido por el país de su nacionalidad, pudiendo aceptarse la aportación por parte del interesado del resguardo de haber solicitado el certificado a las autoridades de su país junto con una declaración responsable⁴ con carácter provisional hasta la aportación del certificado original.
- En el supuesto C, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de consentimiento informado a utilizar donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva deberá presentarse la autorización del uso de las muestras, que deberán tratarse de forma anónima, a menos que se justifique adecuadamente la necesidad del tratamiento de forma no anónima, en cuyo caso se necesitará consentimiento informado y documento de confidencialidad.
- En el supuesto D, se deberá adjuntar el Informe del Órgano Encargado del Bienestar de los Animales (OEBA) y, en su caso, del Órgano Habilitado.
- En el supuesto E, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Asimismo, se deberán enumerar los agentes biológicos a utilizar y describir las medidas de contención del laboratorio donde se van a realizar los trabajos.
- En el supuesto F, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Se debe declarar la categoría de riesgo de los OMGs empleados y su procedencia, así como los organismos receptores y donantes empleados y los vectores utilizados.

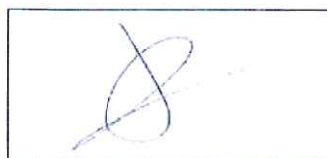
Datos necesarios para la tramitación por el CEI:

- Título de la Tesis:
- Doctorando:
- Teléfono del doctorando:
- Correo electrónico del doctorando:
- Programa de Doctorado en:
- Director:
- Tutor (si el Director es externo):



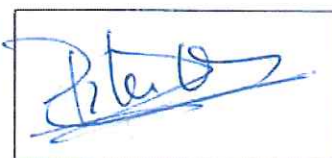
Firma Doctorando

Fecha: 23/10/2020



Vº Bº Director

(y del Codirector en su caso)



Vº Bº Tutor

(en su caso)

³ <http://www.mjusticia.gob.es/cs/Satellite/Portal/es/ciudadanos/tramites-gestiones-personales/certificado-delitos>

⁴ <http://www.uam.es/otros/ceiuam/documentCEI.htm>