

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS SUSTENTABLES
DE ELECTROLITOS EUTÉCTICOS ACUOSOS PARA
BATERÍAS DE ION LITIO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

RUBEN DARIO VELASQUEZ ARBIETO

ASESOR

Dr. ADOLFO LA ROSA-TORO GÓMEZ

CO-ASESORA

Dra. LYDA LA TORRE RIVEROS

LIMA – PERÚ

2025

Dedico este trabajo de investigación a mi
mamá y a mis hermanos por su apoyo
incondicional y a mi novia por siempre creer
en mí durante el desarrollo de esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

La culminación de esta tesis fue gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en mí, por lo cual dedico estas líneas en forma de gratitud.

- A mi mamá por su apoyo incondicional y por sus consejos de vida.
- A mis hermanos por motivarme a seguir avanzando en mis metas.
- A mi novia por ser mi soporte y apoyarme durante el transcurso de la maestría.
- Al Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez por ser mi asesor y apoyarme durante el desarrollo de la tesis.
- A la Dra. Lyda la Torre Riveros por su confianza y por darme la oportunidad de ser parte del proyecto de investigación “Investigación teórico-experimental de nuevos electrolitos eutécticos acuosos para baterías de ion litio sustentables”. Además, por ser mi co-asesora en el presente trabajo de investigación y apoyarme durante el desarrollo de la tesis.
- Al Mg. Victor Jauja Ccana por su apoyo en la parte experimental.
- Al Dr. Rojo y a la Dra. Verónica por acogerme en sus laboratorios en la Universidad del País Vasco para preparar muestras y realizar ensayos de carga y descarga galvanostática en baterías.
- A todos mis compañeros del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada por su amabilidad y por la motivación para culminar la tesis con éxito.

FUENTE DE FINANCIAMIENTO

El desarrollo de la presente tesis ha sido posible gracias a PROCENCIA y por medio del financiamiento del Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) y el Consejo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC). La tesis surge a partir de la línea de investigación del proyecto “Investigación teórico-experimental de nuevos electrolitos eutécticos acuosos para baterías de ion litio sustentables” bajo el contrato PE501078037-2022-PROCENCIA

Índice de contenido

Resumen	xii
Abstract.....	xiii
Capítulo I. Introducción.....	1
1.1 Planteamiento y formulación del problema.....	3
1.2 Estado del Arte	4
1.3 Justificación	9
1.4 Hipótesis	10
1.5 Objetivos	10
1.5.1 Objetivo General	10
1.5.2 Objetivos Específicos	11
Capítulo II. Marco teórico	12
2.1. Baterías de ion litio	12
2.2 Principio de trabajo de las baterías de ion litio	12
2.3 Fundamentos electroquímicos	13
2.3.1. Principio termodinámico	14
2.3.2 Principio cinético.....	15
2.4 Conceptos fundamentales acerca de las baterías.....	19
2.4.1. Energía específica	19
2.4.2. Densidad de energía	19
2.4.3. Potencial de circuito abierto	20
2.4.4. Capacidad	20
2.4.5. Capacidad de retención.....	21
2.4.6. Tasa de corriente (tasa C).....	21

2.4.7. Ciclo de carga y descarga.....	22
2.4.8. Eficiencia coulombica	23
Capítulo III. Parte experimental	24
3.1 Materiales	24
3.2 Preparación y caracterización del electrolito eutéctico	25
3.2.1. Preparación de los electrolitos eutécticos acuosos.....	25
3.2.2. Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso	27
3.2.3. Análisis estructural y térmico del electrolito eutéctico acuoso	27
3.2.4. Mediciones de conductividad iónica de los electrolitos eutécticos acuosos	29
3.3 Evaluación de colectores de corriente	29
3.4 Preparación de electrodos positivos.....	29
3.5 Pre-tratamiento al electrodo negativo.....	29
3.6 Preparación electrodo negativo	30
3.7 Evaluación electroquímica mediante voltamperometría cíclica en una semi-celda ...	30
3.8 Ensamblaje de una batería de ion litio acuosa.....	32
3.9 Ensayos de carga y descarga galvanostática.....	32
Capítulo IV. Discusión de resultados	34
4.1. Estabilidad electroquímica de los electrolitos eutécticos acuosos.....	34
4.2. Análisis estructural del electrolito eutéctico acuoso mediante espectroscopía vibracional	38
4.3. Estabilidad térmica del electrolito eutéctico acuoso	42
4.4. Conductividad iónica de electrolitos eutécticos acuosos	44
4.5. Evaluación de colector catódico para baterías de ion litio	45
4.6 Evaluación de cátodos mediante voltamperometría cíclica.....	46
4.7 Evaluación de colector anódico para baterías de ion litio.....	47

4.8	Estudios de optimización del ánodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	48
4.9	Evaluación electroquímica en una batería de ion litio CR2032.....	49
	Conclusiones.....	53
	Trabajos futuros.....	54
	Referencias	55
	Anexos.....	61

Índice de Tablas

Tabla 1.	Estudios de diferentes electrolitos acuosos en baterías de ion litio.....	7
Tabla 2.	Estudios de la interfase electrolito-sólido en baterías de ion litio acuosa.	9
Tabla 3.	Materiales.	24
Tabla 4.	Reactivos.	24
Tabla 5.	Equipos.	25
Tabla 6.	Mezcla de diferentes electrolitos eutécticos acuosos.	27
Tabla 7.	Sistemas electroquímicos a evaluar en la celda Swagelok.....	30
Tabla 8.	Valores de ventanas de estabilidades electroquímicas de diferentes electrolitos eutécticos.	37
Tabla 9.	Valores de las temperaturas de descomposición a una pérdida de masa del 90% y la primera derivada de los diferentes electrolitos eutécticos acuosos.	43

Índice de Figuras

Figura 1.	Esquema representativo de los componentes de una celda de ion litio y descripción de la trayectoria de especies dentro de la misma.	13
Figura 2.	<i>Polarización de la celda en función de la corriente de operación.</i>	18
Figura 3.	<i>Preparación del electrolito eutéctico acuoso.</i>	26
Figura 4.	<i>Espectro infrarrojo de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ y de los electrolitos 4.1 m, 4.5 m y 5.1 m.</i>	28
Figura 5.	<i>A) Representación de la celda Swagelok de tres electrodos adaptada para el estudio de baterías de ion litio acuosas: i) celda completa, ii) magnificación de contacto del electrodo de referencia, y iii) zona de los electrodos. B) Fotografía de la celda Swagelok.</i>	31
Figura 6.	<i>Ensamblaje de una batería de ion litio CR2032.</i>	32
Figure 7.	<i>Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso basado en LiCl: A) 4.5 LU B) 4.5 LM C) 3.6 LM D) 10 m LiCl en agua. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1}. Electrodo de trabajo: Carbono vítreo (GCE). Electrodo de referencia: $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{saturado})}$.</i> .35	
Figure 8.	<i>Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso basado en LiClO_4: A) 4.5 LOU B) 4.1 LOU C) 4.5 LOM y D) 2.1 LOD. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1}. Electrodo de trabajo: Carbono vítreo (GCE). Electrodo de referencia: $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{saturado})}$.</i> .36	
Figura 9.	<i>Espectro NIR del A) electrolito eutéctico acuoso basado en LiCl, electrolito agua en sal y agua ultrapura. B) electrolito eutéctico acuoso basado en LiClO_4 y agua ultrapura.</i>	39
Figura 10.	<i>Estudios FTIR de varios electrolitos eutécticos acuosos: A) 4.5 LU B) 4.1 LOU C) 3.6 LM D) 4.5 LOM E) 2.1 LOD.</i>	41
Figura 11.	<i>Espectros FTIR del agua, agua-urea, agua-metilurea y agua-dimetilurea.</i>	42
Figura 12.	<i>A) TGA del electrolito eutéctico acuoso en investigación. DTA del electrolito eutéctico acuoso en investigación: B) 2.1 LOD, C) 4.5 LOM, D) 3.6 LM, E) 4.1 LOU y F) 4.5 LU.</i> 43	
Figura 13.	<i>DTA/DSC del electrolito eutéctico acuoso 4.1 LOU.</i>	44
Figura 14.	<i>Voltamperometría de barrido lineal de diferentes colectores de corriente para cátodo. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1}. Electrolito: 4.1 LOU.</i>	46

Figura 15.	<i>Voltamperometría cíclica dos cátodos comerciales, LiFePO_4 (LFP) y LiMn_2O_4 (LMO). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}. Electrolito: 4.1 LOU.....</i>	47
Figura 16.	<i>Voltamperometría de barrido lineal de diferentes colectores de corriente para ánodo. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1}. Electrolito: 4.1 LOU.</i>	48
Figura 17.	<i>Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 20 % de recubrimiento de grafeno (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1}. Electrolito: 4.1 LOU.</i>	49
Figura 18.	<i>Perfil de carga y descarga de una batería de ion litio LTO_G20 LFP. Electrolito eutéctico acuoso: 4.1 LOU.....</i>	50
Figura 19.	<i>Perfil de potencial vs capacidad específica de una batería de ion litio LTO_G20 LFP. Electrolito eutéctico acuoso: 4.1 LOU.</i>	51
Figura 20.	<i>Eficiencia coulombica de una batería de ion litio LTO_G20 LFP. Electrolito eutéctico acuoso: 4.1 LOU.....</i>	52

Abreviaturas

PC	Carbonato de etileno
EC	Carbonato de etileno
C-Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (C-LTO)	Titanato de litio recubierto con película de carbón
LiPF ₆	Hexafluorofosfato de litio
LiTFSI	Bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
OER	Reacción de evolución de oxígeno
DES	Solvente eutéctico profundo
VEE	Ventana de estabilidad electroquímica
SEI	Interfase electrolito sólido
LSV	Voltamperometría de barrido lineal
VC	Voltamperometría cíclica
WE	Electrodo de trabajo
CE	Contraelectrodo
RE	Electrodo de referencia
ALIBs	Baterías de ion litio acuosas
LIBs	Baterías de ion litio

Resumen

Las baterías de ion litio (LIBs) emplean en su mayoría solventes orgánicos a base de carbonatos alquílicos (por ejemplo: carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), etc); sin embargo, presentan problemas concernientes a su baja seguridad tales como su elevada inflamabilidad y toxicidad e inclusive inestabilidad electroquímica, es decir, se descomponen y generan reacciones indeseables cuando trabajan a altas temperaturas. Es por ello que surge la iniciativa de emplear el agua como una alternativa prometedora para reemplazar a los solventes convencionales debido a que es más seguro, más asequible y eco-amigable; no obstante, su limitada ventana de estabilidad electroquímica ($VEE_{\text{agua}} = 1.23 \text{ V}$) lo hace menos competitivo que los solventes actualmente empleados en LIBs. Por tal motivo, surge la necesidad de emplear electrolitos eutécticos como una estrategia para ampliar la VEE. La estrecha VEE del electrolito está relacionada a la formación de clústeres de agua en el electrolito. En la presente tesis, se empleó la espectroscopía de infrarrojo cercano y medio con transformada de Fourier para evaluar las interacciones de los clústeres de agua. El electrolito eutéctico acuoso $4.1 \text{ m LiClO}_4\text{:U:H}_2\text{O}$ mostró una elevada estabilidad térmica a un amplio rango de temperatura a 191°C y una alta conductividad iónica de 3.6 mS cm^{-1} . Asimismo, el electrolito presentó una VEE de 4.4 V . Posteriormente, se ensambló una batería de ion litio CR2032 con LTO_G20 como ánodo, LFP como cátodo, un separador Whatman y el electrolito eutéctico $4.1 \text{ m LiClO}_4\text{:U:H}_2\text{O}$. Los ensayos de carga y descarga galvanostática demostraron que la celda presenta una eficiencia coulombica superior al 90% , así como también los procesos de intercalación y des-intercalación de iones litio en la batería. El empleo de este tipo de electrolito hace que la batería sea más segura, estable y menos tóxica que las baterías comerciales.

Palabras clave: Baterías de ion litio acuosas, electrolito eutéctico acuoso, ventana de estabilidad electroquímica y conductividad iónica.

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) mostly use organic solvents based on alkyl carbonates (e.g. ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), etc.); however, they present problems concerning their low safety such as their high flammability and toxicity and even electrochemical instability, that is, they decompose and generate undesirable reactions when working at high temperatures. This is why the initiative to use water arises as a promising alternative to replace conventional solvents because it is safer, more affordable, and eco-friendly; however, its limited electrochemical stability window ($ESW_{\text{water}} = 1.23 \text{ V}$) makes it less competitive than the solvents currently used in LIBs. For this reason, the need to use eutectic electrolytes arises as a strategy to expand the VEE. The narrow VEE of the electrolyte is related to the formation of water clusters in the electrolyte. In this thesis, near- and mid-infrared spectroscopy with Fourier transform was used to evaluate the water cluster interactions. The 4.1 m $\text{LiClO}_4\text{:U:H}_2\text{O}$ eutectic water-electrolyte showed high thermal stability over a wide temperature range up to 191°C and a high ionic conductivity of 3.6 mS cm^{-1} . Furthermore, the electrolyte presented an ESW of 4.4 V. Subsequently, a CR2032 lithium-ion battery was assembled with LTO_G20 as an anode, LFP as a cathode, a Whatman separator, and the 4.1 m $\text{LiClO}_4\text{:U:H}_2\text{O}$ eutectic electrolyte. Galvanostatic charge and discharge tests demonstrated that the cell exhibits a Coulombic efficiency greater than 90 %, as well as the intercalation and de-intercalation processes of lithium ions in the battery. This type of electrolyte makes the battery safer, more stable, and less toxic than commercial batteries.

Keywords: Aqueous lithium ion battery, aqueous eutectic electrolyte, electrochemical stability window and ionic conductivity.

Capítulo I. Introducción

En búsqueda de reemplazar el uso de combustibles fósiles como fuentes principales de energía y disminuir el impacto del calentamiento global, la comunidad científica se ha enmarcado en investigar nuevas fuentes de energía renovables. Las baterías de ion litio (LIBs) se han vuelto una alternativa clave como sistema de almacenamiento de energía debido a la variedad de aplicaciones que presentan desde pequeña escala (Ej: tablets, celulares, laptops) a elevada escala (Ej: vehículos eléctricos y vehículos híbridos) (Francis *et al.*, 2020 & Larcher & Tarascon, 2015).

En comparación con otras tecnologías de baterías recargables, como las de plomo-ácido, níquel-cadmio y sulfuro de sodio, las baterías de ion litio (LIBs) destacan por su superior densidad energética, elevada densidad de potencia, alta eficiencia por ciclo, mayor estabilidad térmica y otras ventajas significativas en términos de rendimiento electroquímico (Hannan *et al.*, 2018). Al pasar de los años, las LIBs se han ido optimizando de acuerdo a las diferentes aplicaciones, ya sea en mejorar la densidad de energía, el tiempo de vida, entre otros; sin embargo, la seguridad sigue siendo un problema para aplicaciones a gran escala. Es por ello que surge un nuevo tipo de baterías, las baterías de ion litio acuosas recargables (*Aqueous Rechargeable Lithium Ion Battery*, ARLIBs), el cual reemplazan los solventes orgánicos por solventes acuosos no inflamables (Chao & Qiao, 2020).

El agua ha sido seleccionada para reemplazar a los solventes orgánicos comúnmente empleados en las LIBs (Ejemplo: etilencarbonato (EC) y dimetilcarbonato (DMC)) debido a que es abundante, segura y eco-amigable, sin embargo, presenta limitaciones termodinámicas a causa de su limitada ESW (*Electrochemical Stability Window*) de ~ 1.23 V. Estudios demuestran que aumentar la concentración de la sal en agua permite extender la ESW. Lux *et al.* introdujeron la idea de emplear LiTFSI en soluciones acuosas y lograron expandir la ESW a 2.25 V a pH neutro (Lux *et al.*, 2013). Otros electrolitos han sido estudiados como candidatos para electrolitos en ARLIBs tales como LiNO_3 y Li_2SO_4 cuyos productos de reducción en agua son NH_2OH , NH_3 , NO y N_2 , y SO_2 SO_3^{2-} , H_2S (Çirimi *et al.*, 2015 & Habashi *et al.*, 1976), respectivamente; sin embargo, ninguno de ellos puede formar la capa SEI sobre la superficie de los electrodos negativos que típicamente se emplean en ARLIBs. La capa SEI es una película

delgada y pasiva que se forma en la superficie del ánodo de una batería de ion litio durante los primeros ciclos de carga y descarga.

En cambio, se ha reportado que el LiTFSI en elevadas concentraciones en agua forma una rica capa en base a fluoruro de litio (LiF) sobre la superficie del ánodo en ARLIBs (von Wald Cresce & Xu, 2021). Otra manera de abordar el problema de la capa SEI es mediante el empleo de electrolitos de tipo eutécticos profundos (*deep eutectic solvent*, DES). Tanto la urea como la metilurea son sales prometedoras para formar electrolitos tipo DES con las sales de litio (Ejemplo: LiClO₄, LiTFSI). Estudios demuestran que este tipo de electrolitos pueden extender la ESW por encima de los 3.0 V (Xueqian Zhang *et al.*, 2020, Zhang *et al.*, 2022, Lin *et al.*, 2022) asimismo, al introducir un compuesto orgánico con contenido de carbón en su estructura (Ejemplo: urea), permite formar una capa rica en Li₂CO₃.

El cátodo se encuentra entre los materiales clave para las ARLIBs, ya que al ofrecer altos potenciales puede maximizar la densidad de energía de la batería. En general, los cátodos están compuestos por un exceso de litio con la finalidad de maximizar la capacidad de las LIBs (Chen *et al.*, 2022). El cátodo por excelencia empleado en ARLIBs es el LiMn₂O₄ (LMO) debido a su alta conductividad iónica y elevada capacidad teórica (148 mA h g⁻¹) atribuida a la rápida tasa de difusión del ion litio. Se han reportado otros cátodos como el LiCoO₂ (LCO) debido a su facilidad en su preparación, el LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) y el LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NCM-333) los cuales son cátodos de alto voltaje, entre otros (L. Liu *et al.*, 2012, Chen *et al.*, 2021 & Yamada *et al.*, 201).

El ánodo es el otro material medular para las ARLIBs, ya que es el que se encarga de almacenar o liberar iones litio y, por ende, obtener la máxima capacidad de la batería. El grafito es un ánodo que se emplea convencionalmente en LIBs; sin embargo, para ARLIBs al ser un ánodo de bajo potencial se ve limitada debido a la ventana de estabilidad electroquímica (ESW) del electrolito. Se han reportado ánodos tales como LiV₃O₈, NbO₂, Li₄Ti₅O₁₂, LiTi₂(PO₄)₃ y Mo₆S₈, y entre ellos, los ánodos de NbO₂ y Li₄Ti₅O₁₂ son los que presentan mejor ciclabilidad debido a que pueden formar SEI, y por ende extender la ESW (Chen *et al.*, 2022).

En este trabajo de investigación se preparó un nuevo tipo de electrolito eutéctico-agua, con la capacidad de expandir la ESW a más de 3.0 V y con una elevada conductividad iónica.

Posteriormente, se realizarán ensayos electroquímicos en una celda tipo moneda con la finalidad de obtener una batería con una alta capacidad de delitiación y litiación, estable, segura y menos tóxica que las baterías convencionales.

1.1 Planteamiento y formulación del problema

Las baterías de ion litio acuosas (*Aqueous Lithium Ion Battery*, ALIBs) han surgido como un sistema de almacenamiento de energía prometedor para mejorar la seguridad de las baterías y minimizar el impacto ambiental dado al riesgo significativo que representa la inflamabilidad del electrolito orgánico, que comúnmente está compuesto por una sal de litio (ejemplo: hexafluorofosfato de litio, LiPF_6) y carbonatos orgánicos volátiles e inflamables (ejemplo: dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etc), lo que conlleva a una fuga térmica, humo, fuego y la explosión de la batería (Chen *et al.*, 2021 & Den *et al.*, 2020). Sin embargo, el problema relacionado a la estrecha ventana de estabilidad electroquímica (*Electrochemical Stability Window*, ESW) del agua las vuelve menos competitivas que las baterías de ion litio convencionales dado que a un elevado potencial puede generarse la reacción de evolución de oxígeno (*Oxygen Evolution Reaction*, OER) y a bajo potencial, la reacción de evolución de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER), lo cual afecta directamente a la densidad de energía de la batería. Por ello, los electrolitos acuosos presentan un desafío al momento de seleccionar el electrodo a causa de la reducida ESW del agua (1.23 V) (Ahn *et al.*, 2023). Las ALIBs presentan una densidad de energía alrededor de los 100 W h kg^{-1} (Wang *et al.*, 2022); mientras que las baterías de ion litio (*Lithium Ion Batteries*, LIBs) superiores de 250 W h kg^{-1} (Balducci *et al.*, 2017), lo que muestra una brecha considerable entre LIBs convencionales y ALIBs en densidad de energía.

Se han desarrollado investigaciones en las cuales emplean electrolitos acuosos del tipo agua en sal (*Water-in-Salt Electrolyte*, WiSE), electrolitos eutécticos y electrolitos de agregación molecular, y han logrado ampliar la ESW del agua $>1.23 \text{ V}$ (Suo *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2019; Kong *et al.*, 2022); no obstante, la concentración de la sal de litio empleada comúnmente bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) sigue siendo elevada. Un caso en particular es el electrolito eutéctico a base de LiClO_4 :urea, el cual presenta

una ventana de estabilidad electroquímica alrededor de 3.2 V. Por lo tanto, una manera de minimizar la cantidad de sal de litio LiTFSI es agregando otra sal de litio (cloruro de litio, perclorato de litio, etc) (Zhang *et al.*, 2022). Por lo tanto, se plantea la siguiente pregunta: ¿De qué manera, reemplazar con otras sales de litio al LiTFSI, con urea o sus derivados y agua al sistema electrolítico convencional afectará en la ventana de estabilidad electroquímica?

1.2 Estado del Arte

Las LIBs se han logrado posicionar en el mercado mundial, ya que son superiores en términos de densidad de energía y densidad de potencia en comparación con otros tipos de baterías, asimismo presenta una baja tasa de autodescarga, una capacidad de carga rápida, un largo tiempo de vida, entre otros (Hannan *et al.*, 2018). Debido a las ventajas que presentan las LIBs muestran una amplia variedad de aplicaciones que van desde teléfonos portátiles a automóviles eléctricos (Francis *et al.*, 2020). Las LIBs con electrolitos orgánicos siguen siendo empleados en diferentes sectores dado a las principales ventajas que ofrecen como elevada densidad de energía, densidad de potencial, mayor eficiencia por ciclo, entre otros (Hannan *et al.*, 2018). Sin embargo, estos electrolitos presentan limitaciones significativas, como su alta inflamabilidad, elevada toxicidad e inestabilidad electroquímica, lo que resulta en su descomposición y la generación de reacciones indeseadas (Pan *et al.*, 2017), por ello se han realizado investigaciones empleando electrolitos acuosos con la finalidad de disminuir el impacto ambiental.

El electrolito juega un rol fundamental en las ALIBs, ya que puede afectar termodinámicamente la ventana de estabilidad electroquímica y la estabilidad interfacial mediante la formación de la interfase electrolito-sólido (*Solid electrolyte interface*, SEI) y cinéticamente a través de la conductividad iónica y transferencia de carga/masa interfacial. El empleo de electrolitos acuosos se ha vuelto popular debido a los problemas de seguridad que conlleva los electrolitos a base de solventes orgánicos. Se ha reportado una expansión de la ESW de 3.0 V de un electrolito acuoso acuñado “*Water-in-Salt Electrolyte*, WiSE”. La sal superconcentrada se basa en 20 m LiTFSI en agua, lo cual resulta en una formación de una interfase densa sobre la superficie del ánodo de Mo₆S₈ (Suo *et al.*, 2015).

Si bien el empleo de electrolitos WiSE aplicado en ALIBs con alto voltaje y elevada densidad de energía es una estrategia prometedora, el alto costo de la sal fluorada LiTFSI se convierte en un inconveniente para competir con las baterías de ion litio no acuosas en aplicaciones comerciales. Por ende, muchos centros de investigación están en búsqueda de reducir la concentración LiTFSI con la finalidad de reducir costos de producción de las baterías y a su vez mejorar la ESW del electrolito mediante el diseño de nuevos electrolitos acuosos (Xu *et al.*, 2022, Kong *et al.*, 2022).

Se ha investigado por primera vez el empleo de solventes eutécticos profundos (*Deep Eutectic Solvent*, DES) como electrolito para baterías recargables de ion zinc acuosas. Tras esa investigación se ha encontrado que la urea forma una mezcla eutéctica con el bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) denominado L-DES/nH₂O con una relación molar de 3:1, respectivamente. Asimismo, los investigadores han encontrado que la ESW de la mezcla L-DES/nH₂O fue >2.5 V sobre acero inoxidable no activo (Zhao *et al.*, 2019). Se ha reportado un electrolito eutéctico basado en LiClO₄:NaClO₄: urea en una relación molar de 1:1:8 (denominado electrolito 1-1-8) con una ESW de ≈3.2 V. Una celda completa tipo moneda se ha ensamblado con un ánodo de NaTi₂(PO₄)₃ (NTP), un cátodo de LiMn₂O₄ (LMO) y el electrolito eutéctico “electrolito 1-1-8”, el cual ha mostrado una alta capacidad de retención de 80% con 1000 ciclos de carga y descarga a 0.1 C y una eficiencia coulombica de ≈100% (Zhang *et al.*, 2020). En otro estudio, se ha investigado la composición eutéctica LiClO₄.3H₂O: urea en relación molar de 1:2 y se ha reportado una expansión de la ESW de ≈3.2 V. Una batería con ánodo de Li₄Ti₅O₁₂ (LTO), cátodo de LMO y con el electrolito eutéctico propuesto reportó un alto voltaje de trabajo de 2.2 V y una densidad energética de 135 W h kg⁻¹ por >1000 ciclos (Zhang *et al.*, 2022). Ese mismo año, se ha reportado otro estudio con un electrolito eutéctico ternario basado en 4.5 m LiTFSI:KOH:urea:H₂O con una ESW >3.3 V. Con una celda tipo bolsa con ánodo de LTO y cátodo Li_{1.5}Mn₂O₄ y con el electrolito eutéctico se ha obtenido un voltaje de salida de 2.5 V; asimismo, empleando el electrolito eutéctico en la celda tipo bolsa se ha logrado una eficiencia coulombica de 99.96% y una capacidad de retención de 92% después de 470 ciclos a una tasa de carga y descarga de 1 C (Xu *et al.*, 2022). Similarmente, en otro estudio se ha desarrollado un nuevo electrolito eutéctico a base de LiTFSI y metilurea (MU) asimétrica, este último presenta

interacciones mediante puente de hidrógeno con las moléculas de agua y anión TFSI, lo que conlleva a una disminución de clúster de agua, y, por ende, a la expansión de la ESW. A partir de la relación molar LiTFSI:H₂O:MU_{0.27} (0.41:0.32:0.27) lograron expandir la ESW a 4.5 V, además se ha ensamblado una batería de NbO₂|LMO con el electrolito eutéctico de LiTFSI:H₂O:MU_{0.27} obteniendo una densidad de energía de 175 W h kg⁻¹ durante 300 ciclos de carga y descarga a 0.7 C (Lin *et al.*, 2022). En la tabla 1 se resumen los diferentes estudios de electrolitos acuosos en ALIBs.

La trifluoroacetamida (TFA) se ha empleado en una mezcla eutéctica con el LiTFSI en una proporción molar de 4 a 1, respectivamente. El electrolito LiTFSI:TFA (1:4) con 10% EC ha mostrado una ventana de potencial de 3.2– 4.5 vs Li⁺/Li y una capacidad de descarga de 102 mA h g⁻¹ (primer ciclo) (Dinh *et al.*, 2020).

Una nueva clase de electrolito se ha reportado el cual consta de un componente acuoso y otro no acuoso. El electrolito LiTFSI:DMC:H₂O presenta una amplia ESW de 4.1 V, asimismo, se desarrollado una celda completa de ion litio LTO/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) que permite un alto voltaje de trabajo de 3.2 V, una densidad de energía de 165 W h kg⁻¹ a 0.5 C y una estabilidad cíclica de más de 1000 ciclos a 6 C (Wang *et al.*, 2018).

La estrategia para expandir la ESW radica en disminuir las redes de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua. Tras ello, el empleo de agentes aglomerantes moleculares rentables y ecoamigables que formen puentes de hidrógeno con el agua, y, por ende, supriman su descomposición, se ha convertido en una idea prometedora para reemplazar/disminuir las sales altamente concentradas empleadas en ALIBs (Dong *et al.*, 2022). Se ha reportado una ESW de 3.2 V cuando se emplea 2 m LiTFSI:94%PEG:6%H₂O sobre nanocables de plata, reduciendo de esta manera el uso de la sal orgánica. El PEG es empleado porque reduce la actividad del agua, y por ende puede expandir la ESW (Kong *et al.*, 2022).

En la tabla 1 se resumen los diferentes estudios de electrolitos eutécticos acuosos para baterías de ion litio.

Tabla 1.*Estudios de diferentes electrolitos acuosos en baterías de ion litio.*

#	Componentes del electrolito	Ventana electroquímica (V)	Voltaje de Salida (V)	Ánodo	Cátodo	Referencia
1	Urea + LiClO ₄ + NaClO ₄	3.2	-	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	LiMn ₂ O ₄	(Zhang <i>et al.</i> , 2020)
2	Urea + LiClO ₄	3.2	2.2	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiMn ₂ O ₄	(Zhang <i>et al.</i> , 2022)
3	4,5 m LiTFSI + KOH + Urea + H ₂ O	>3.3	2.5	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1,5} Mn ₂ O ₄	(Xu <i>et al.</i> , 2022)
4	LiTFSI + metilurea + H ₂ O	4.5	-	NbO ₂	LiMn ₂ O ₄	(Lin <i>et al.</i> , 2022)
5	2 m LiTFSI + 94% PEG + 6% H ₂ O	3.8	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiMn ₂ O ₄	(Kong <i>et al.</i> , 2022)
6	LiTFSI: TFA (4:1) + 10 %wt EC	3.2– 4.5 vs Li	-	Li	LiMn ₂ O ₄	(Dinh <i>et al.</i> , 2020)

A través de los estudios realizados en baterías de ion litio convencionales, conocemos el papel clave que desempeña la SEI para obtener una buena ciclabilidad de la batería. Tras ello, se ha investigado el efecto de cubrir con una película de carbón el ánodo de TiO₂ y se ha determinado que el nuevo material C-TiO₂ puede suprimir la actividad catalítica con el agua (Subramanya *et al.*, 2020). Por estudios previos, se conoce los componentes que

normalmente forman la capa SEI sobre la superficie del ánodo, tales como LiF, Li₂O, LiOH, y Li₂CO₃ (Suo *et al.*, 2017 & Dubouis *et al.*, 2018). La película carbonosa puede ser fuente de formación de Li₂O, LiOH, y Li₂CO₃, mientras que los aniones TFSI⁻ de LiF (Subramanya *et al.*, 2019).

Se ha comparado el efecto de suprimir la reacción de evolución de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER) empleando electrolitos de aglomeración molecular con LiTFSI y LiClO₄ (Xie *et al.*, 2022). Su trabajo ha demostrado el rol principal que juega el LiF para formar una SEI estable y suprimir la HER en electrolitos de aglomeración molecular. El LiTFSI desempeña un rol importante en la formación del LiF y por ende en la supresión de HER, mientras que LiClO₄ forma una capa a base de LiCl que no provoca el efecto esperado.

Se ha encontrado que introducir CO₂ en electrolito acuoso que contiene LiTFSI permite expandir la ESW sobre la superficie del ánodo. Hay una interacción fuerte entre el anión TFSI⁻ y CO₂, el cual forma una capa rica en Li₂CO₃ y LiF (Yue *et al.*, 2021).

Otra manera de formar una capa SEI es mediante la adición de un aditivo, tal como la urea o metilurea (Lin *et al.*, 2022 & Zhang *et al.*, 2022). En una sección anterior, se reportaron los efectos de ambos aditivos para expandir la ESW mediante la formación de DES. Al tener carbón ambos aditivos en su composición, va a permitir formar una capa rica en Li₂CO₃, el cual es clave para mejorar la ciclabilidad de las ALIBs (Zhang *et al.*, 2020).

En la tabla 2 se resumen los diferentes estudios de la interfase electrolito-sólido en ALIBs.

Tabla 2.*Estudios de la interfase electrolito-sólido en baterías de ion litio acuosa.*

#	Estrategia	Interfase	Referencia
1	Recubrir la superficie del TiO_2 con una película carbonosa	La película carbonosa puede ser fuente de formación de Li_2O , LiOH , y Li_2CO_3 .	(Subramanya <i>et al.</i> , 2019)
2	Efecto de las sales de litio LiTFSI y LiClO_4	LiTFSI permite la formación del LiF , por ende, en la supresión de HER, mientras que LiClO_4 forma una capa a base de LiCl	(Xie <i>et al.</i> , 2022)
3	Introducir CO_2 en electrolito acuoso que contiene LiTFSI	Interacción fuerte entre el anión TFSI^- y CO_2 , el cual forma una capa rica en Li_2CO_3 y LiF	(Yue <i>et al.</i> , 2021)
4	Agregar urea o metilurea	formar una capa rica en Li_2CO_3 , el cual es clave para mejorar la ciclabilidad de la ALIBs	(Zhang <i>et al.</i> , 2020)

1.3 Justificación

El empleo de compuestos fósiles como suministro principal de energía conllevan problemas ambientales, por ello su reemplazo con otros sistemas de generación de energía son imprescindibles. Los sistemas fotovoltaicos para la generación de energía a partir de la radiación solar requieren de un sistema de almacenamiento de energía en las que las baterías recargables, son necesarias. En la actualidad, las baterías de ion litio son las que dominan el mercado mundial. El litio se ha convertido en un recurso sustancial en el mundo de las

baterías por su empleo en materiales activos ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiFePO_4 , entre otros) y electrolitos (LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI , etc) (Xie *et al.*, 2022 & Zhang *et al.*, 2022). El Perú cuenta con una reserva de 2.5 millones de toneladas de litio en la región de Puno, según Osinergmin (Osinergmin, 2018). La creciente demanda de carbonato de litio en el mundo alcanzó un nuevo récord en China en octubre de 2022, siendo el precio del carbonato de litio de grado batería de 74 475 dólares por tonelada (Lucas, 2022). Por ello, es de suma importancia realizar investigaciones en baterías de ion litio con la finalidad de darle un valor agregado al litio. Por otro lado, minimizar el impacto ambiental con el reemplazo de los electrolitos convencionales, disminuir la cantidad de sal de litio (LiTFSI), asimismo disminuir su coste de manufactura es de interés social, ya que las baterías de ion litio serían más asequibles a la población.

Si bien las baterías ion litio han alcanzado un alto nivel de comercialización, estas no han dejado de ser inseguras y contaminantes del medio ambiente debido al solvente orgánico tóxico e inflamable que utiliza. Por ello, es de interés científico diseñar nuevos electrolitos eutécticos, basados en agua que permitirían proponer una nueva generación de baterías no tóxicas ni inflamables, el nuevo electrolito eutéctico permitiría ampliar su ESW elevando así la densidad de energía; asimismo, posibilitará reemplazar la sal de litio LiTFSI para bajar costos de fabricación

1.4 Hipótesis

El diseño de un nuevo electrolito basado en sales de litio y solventes eutécticos como urea, sus derivados y agua permitirá lograr un dispositivo con ventana de estabilidad electroquímica superior a los 3.0 V que posibilitaría obtener una batería con alta capacidad energética, estable, segura y menos tóxica que las actuales baterías comerciales.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

- Desarrollar una batería ion litio tipo moneda (*coin cell*) con un electrolito eutéctico acuoso a base de LiCl o LiClO_4 :urea y sus derivados.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Formular una serie de electrolitos eutécticos a base de LiCl:urea:agua, LiCl:N-metilurea:agua, LiCl:dimetilurea:agua, LiClO₄:urea:agua, LiClO₄:metilurea:agua y LiClO₄:dimetilurea:agua.
- Caracterizar estructuralmente los electrolitos eutécticos acuosos preparados mediante espectroscopia infrarroja cercano y medio con transformada de Fourier.
- Caracterizar térmicamente los diferentes electrolitos eutécticos acuosos mediante un análisis termogravimétrico y análisis termogravimétrico diferencial.
- Evaluar la conductividad iónica de los diferentes electrolitos eutécticos acuosos mediante conductimetría.
- Caracterizar electroquímicamente los electrolitos eutécticos acuosos preparados mediante voltamperometría de barrido lineal.
- Evaluar las propiedades electroquímicas de los electrodos comerciales Li₄Ti₅O₁₂ (LTO), LiFePO₄ (LFP) y LiMn₂O₄ (LMO) mediante voltamperometría cíclica.
- Ensamblar una celda tipo moneda CR2032 con el electrolito eutéctico optimizado, ánodo de LTO y el mejor cátodo (LMO o LFP) mediante ensayos de carga y descarga galvanostática.

Capítulo II. Marco teórico

2.1. Baterías de ion litio

Las baterías de ion litio son dispositivos que almacenan/entregan energía mediante la conversión de la energía eléctrica en energía química o viceversa (Warner, 2019). Una LIBs consiste en un ánodo, un cátodo, un separador que previene el contacto eléctrico entre los electrodos y un electrolito (Fernandez Pulido, 2020). Los procesos de oxidación y reducción ocurren en las interfaces de los electrodos y el electrolito; la oxidación se da en el ánodo, mientras que la reducción en el cátodo. Por convención, a los sobrepotenciales y corrientes de oxidación se le definen como positivos, por el contrario, a los sobrepotenciales y corrientes de reducción como negativos. Para que ocurra el almacenamiento/liberación de energía es crucial que ocurran las reacciones redox, lo cual implica la transferencia de electrones entre los materiales activos mediante un circuito externo (Fernandez Pulido, 2020).

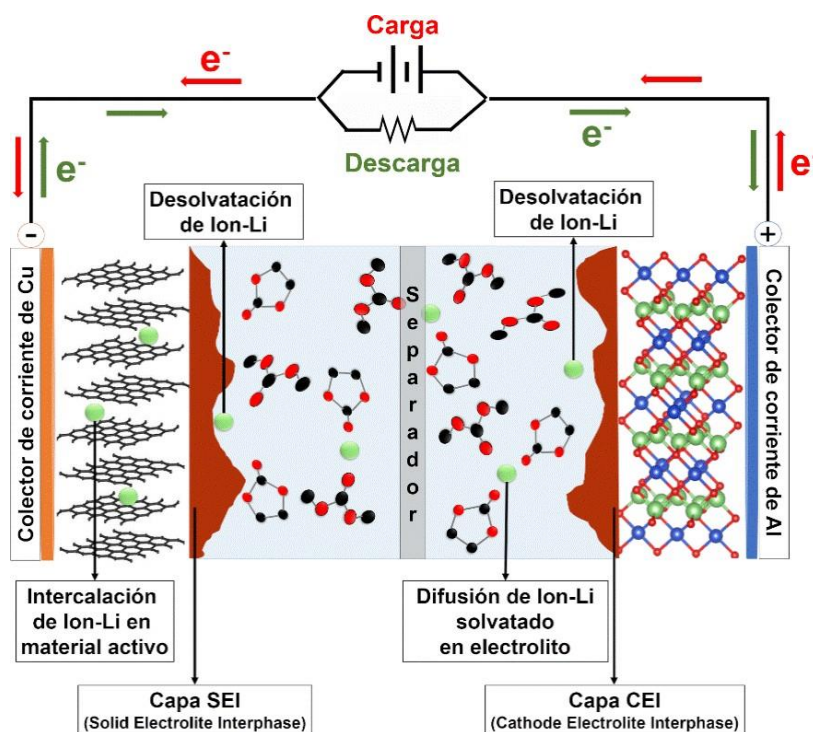
2.2 Principio de trabajo de las baterías de ion litio

Las LIBs almacenan/liberan energía a través de los procesos de litación/deslitación de litio o procesos de carga/descarga. Una LIBs es una celda recargable que durante el proceso de carga es alimentada mediante una fuente externa de energía, mientras que en el proceso de descarga la batería alimenta a otro dispositivo. En la **Figura 1** se muestra el principio de trabajo de las LIBs, teniendo como materiales activos al grafito (ánodo) y a la cobaltita de litio (cátodo). Durante el proceso de descarga, ocurre la desintercalación de los iones de litio desde el ánodo, acompañado de la liberación de electrones, los cuales fluyen a través de un circuito externo hacia el dispositivo conectado (ver ecuación 1) (Ke *et al.*, 2015). El ion litio se desplaza a través del electrolito por difusión, atravesando el separador hasta alcanzar el cátodo. Durante el proceso de carga, los iones de litio se intercalan en el ánodo de grafito mientras los electrones son aceptados simultáneamente (ver ecuación 2) (Yapa Abeywardana, 2018).



Figura 1.

Esquema representativo de los componentes de una celda de ion litio y descripción de la trayectoria de especies dentro de la misma.



Nota: La figura muestra el principio de trabajo de las baterías de ion litio.

Fuente: Extraído del “Premio Nobel de Química 2019: baterías Ion-Li” (González, 2020).

2.3 Fundamentos electroquímicos

Se ha descrito la composición y el funcionamiento de las LIBs; sin embargo, aún no se ha tratado por qué la celda electroquímica muestra un potencial entre sus terminales. En equilibrio termodinámico, es decir a corriente cero, la tensión de la celda puede ser explicada mediante los principios termodinámicos; mientras que si circula corriente en la celda se puede explicar mediante los principios cinéticos (Fernandez Pulido, 2020).

2.3.1. Principio termodinámico

En equilibrio termodinámico ($I = 0$) existe una diferencia de potencial entre los electrodos que puede ser medida con un voltímetro (ver ecuación 3) (Fernandez Pulido, 2020).

$$E_{\text{celda}} = (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}})_{I=0} \quad (3)$$

Asimismo, el potencial de celda (E_{celda}) se relaciona con el trabajo o energía eléctrica teórica (ver ecuación 4) que se generaría si la celda completa se descarga a velocidad infinitamente lenta o corriente casi nula ($I \rightarrow 0$) (Fernandez Pulido, 2020).

$$W_{\text{máx}} = nFE_{\text{celda}} \quad (4)$$

Donde:

$W_{\text{máx}}$ = Trabajo eléctrico máximo

n = número de moles

F = Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

La variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) también corresponde al trabajo eléctrico máximo resultante de una reacción electroquímica en una celda (ver ecuación 5).

$$\Delta G = - nFE_{\text{celda}} \quad (5)$$

Por lo tanto, la siguiente expresión matemática refleja la transformación de la energía química en energía eléctrica realizada por una batería en una descarga espontánea (ver ecuación 6).

$$W_{\text{máx}} = - \Delta G = nFE_{\text{celda}} \quad (6)$$

Determinar el potencial de celda (E_{celda}) es de suma importancia para estudiar la resistencia o los mecanismos de envejecimiento de la batería. La aproximación más cercana al E_{celda} es cuando se mide el voltaje de circuito abierto tras mantener a una celda en reposo por lo menos dos horas a temperatura ambiente. (Dubarry *et al.*, 2006)

2.3.2 Principio cinético

Cuando hay una corriente suficientemente grande que circula por la batería ($I \neq 0$) la tensión de la celda se ve modificada y su relación requiere un análisis con conceptos cinéticos, ya que la ecuación de Nerst solo predice el voltaje de una celda cuando las reacciones de transferencia de electrones y el movimiento de los portadores de carga ocurren de manera infinitamente lenta o reversible. Durante el proceso de descarga, la batería sufre una variedad de polarizaciones (ejemplo: polarización óhmica, por transferencia de carga y de difusión) (ver **Figura 2**), por lo cual no toda la energía almacenada dentro de la batería se va a convertir completamente en energía eléctrica útil. Asimismo, para cargar una batería se requiere de una energía adicional que la predicha termodinámicamente. Por tanto, el voltaje de la batería durante el proceso de carga aumenta y disminuye durante la descarga.

a) Polarización óhmica

Es la caída de potencial asociada a la resistencia óhmica que es solo una parte de la resistencia interna, asimismo, al ser esta resistencia de naturaleza óhmica es independiente de la corriente (ver ecuación 7) (Bard et al., F, 2022). Entre los tipos de resistencia óhmica se encuentran las asociadas a la resistencia iónica del electrolito (dentro del separador y de los electrodos), las resistencias electrónicas de los materiales activos, las conexiones eléctricas de ambos electrodos, entre otros (Warner, 2019).

$$\eta_{\text{óhmica}} = I.R_{\text{óhmica}} \quad (7)$$

Donde:

η_{ohmica} = polarización óhmica

I = intensidad de corriente

R_{ohmica} = resistencia óhmica

b) Polarización por transferencia de carga o activación

En una batería, la polarización de transferencia de carga se refiere a la acumulación de carga en los electrodos debido a la transferencia de electrones entre los electrodos y el electrolito (Fernandez Pulido, 2020). Esta polarización puede ocurrir durante la carga o descarga de la batería y afecta el voltaje y el rendimiento de la batería.

Durante la carga, el electrodo positivo (cátodo) acepta electrones del electrodo negativo (ánodo), y esto provoca una acumulación de carga positiva en el cátodo y carga negativa en el ánodo. Esta acumulación de carga crea un campo eléctrico que se opone a una mayor transferencia de electrones y reduce la corriente de carga. La diferencia de voltaje resultante entre los electrodos se conoce como sobrepotencial y es una medida de la resistencia a la transferencia de carga en la batería. Durante la descarga, ocurre el proceso opuesto, los electrones fluyen del ánodo al cátodo y se produce una acumulación de carga similar, lo que genera un sobrepotencial que reduce la corriente de descarga.

Para minimizar la polarización de la transferencia de carga y mejorar el rendimiento de la batería, se pueden emplear varias estrategias, como el uso de electrolitos de alta conductividad, la optimización de los materiales (emplear un electrodo que tenga un área de superficie más grande o usar materiales que puedan facilitar mejor la transferencia de cargas entre el electrodo y el electrolito) y el control de las condiciones de funcionamiento de la batería.

c) Polarización de difusión

La polarización por difusión es un fenómeno que ocurre en las baterías y se refiere a la ralentización de la reacción electroquímica debido a la difusión limitada de iones a través del electrolito (Fernandez Pulido, 2020). Cuando una batería está en uso, el movimiento de iones de

un electrodo a otro es necesario para que ocurra la reacción electroquímica que produce la corriente eléctrica.

Sin embargo, la difusión de iones no siempre es eficiente, especialmente a altas corrientes, lo que puede resultar en la acumulación de iones cerca de la superficie del electrodo, creando un gradiente de concentración. Este gradiente de concentración puede crear un efecto de polarización, conocido como polarización por difusión, que puede limitar el rendimiento de la batería.

La polarización por difusión se puede reducir aumentando el área superficial de los electrodos o aumentando la concentración del electrolito (Fernandez Pulido, 2020). Además, optimizar la porosidad del material del electrodo también puede mejorar la difusión de iones y reducir la polarización.

En resumen, cuando fluye corriente a través de la batería, el voltaje real de la batería ($V(I)$) se ve afectada por la suma de todos los efectos de polarización ($\eta_{\text{celda}}(I)$) (ver ecuación 8 y 9), teniendo en cuenta esta contribución cinética la ecuación final sería:

$$\eta_{\text{celda}}(I) = \eta_{\text{ohmica}} + \eta_{\text{ChTr}}(I) + \eta_{\text{dif}}(I) = I \cdot R_{\text{ohmica}} + I \cdot R_{\text{ChTr}}(I) + I \cdot R_{\text{dif}}(I)$$

$$\eta_{\text{celda}}(I) = I \cdot R_{\text{celda}}(I) \quad (8)$$

Donde:

η_{celda} = polarización de la celda

η_{ChTr} = polarización por transferencia de carga

R_{ChTr} = resistencia por transferencia de carga

η_{Dif} = polarización de difusión

R_{dif} = resistencia de difusión

$$V(I) = E_{\text{celda}} - \eta_{\text{celda}}(I) = E_{\text{celda}} - I \cdot R_{\text{celda}}(I)_{\text{descarga}} \quad (9)$$

Donde:

$V(I)$ = potencial de la celda cuando circula corriente ($I \neq 0$)

E_{celda} = potencial de celda que considera el efecto termodinámico

$\eta_{\text{celda}}(I)$ = polarización de la celda que considera el efecto cinético ($I \neq 0$)

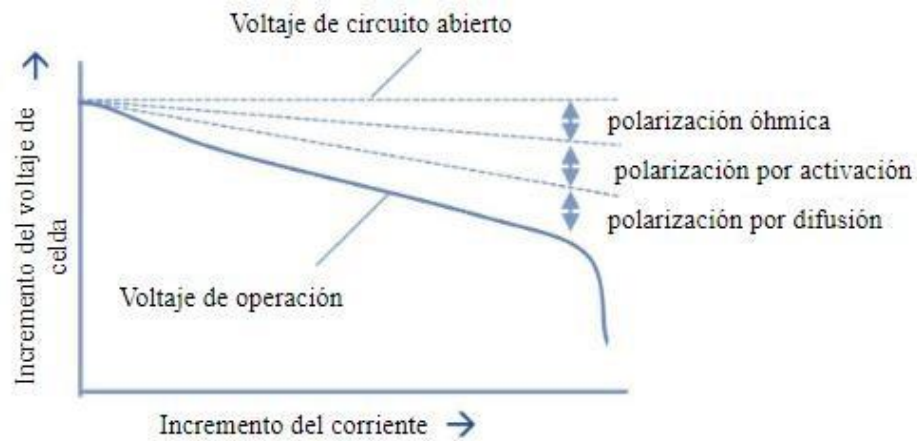
R_{celda} = resistencia de la celda

Durante el proceso de carga de la batería, el voltaje real de la celda sigue una expresión similar (ver ecuación 10); pero ahora las pérdidas internas por polarización se suman al potencial de celda generado por el efecto termodinámico ($E_{\text{celda}} (I \rightarrow 0)$).

$$V(I) = E_{\text{celda}} + I.R_{\text{celda}}(I)_{\text{Carga}} \quad (10)$$

Figura 2.

Polarización de la celda en función de la corriente de operación.



Nota: La figura muestra la polarización óhmica, por activación y de difusión.

Fuente: Extraído del “Manual de baterías” (Reddy T., 2010).

2.4 Conceptos fundamentales acerca de las baterías

2.4.1. *Energía específica*

La energía específica de una batería es una medida de su capacidad de almacenamiento de energía por unidad de masa. Por lo general, se expresa en unidades de vatios-hora por kilogramo (W h kg^{-1}).

Por ejemplo: Para el caso de una celda de Zn/Cl_2 con un potencial estándar de 2.12 V y con una capacidad teórica de 394 W h kg^{-1} (Reddy, 2010).

$$\text{Energía específica} = 2.12 \text{ V} \times 394 \text{ A h kg}^{-1} = 835.28 \text{ W h kg}^{-1}$$

La energía específica de una batería es un parámetro importante para determinar su idoneidad para una aplicación particular. Por lo general, se prefieren las baterías con una energía específica más alta para los dispositivos portátiles porque pueden almacenar más energía por unidad de masa o volumen, lo que se traduce en tiempos de funcionamiento más prolongados. Por otro lado, las baterías con menor energía específica pueden ser más adecuadas para aplicaciones estacionarias donde el espacio y el peso no son tan críticos, pero el costo y la durabilidad son factores más importantes.

2.4.2. *Densidad de energía*

La densidad de energía de una batería es una medida de la cantidad de energía que puede almacenar por unidad de volumen y generalmente se mide en unidades de vatios-hora por litro (W h L^{-1}) (Turner, 2020; Borah et al., 2020). Una batería con una mayor densidad de energía puede almacenar más energía en un paquete más pequeño o liviano, lo que puede ser deseable para aplicaciones donde el espacio o el peso son una preocupación.

Por ejemplo, las baterías de iones de litio, que se usan comúnmente en dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos, suelen tener densidades de energía más altas en comparación con otros tipos de baterías, como las baterías de plomo-ácido (Hannan, 2018).

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la densidad de energía de una batería no es el único factor que considerar al elegir una batería para una aplicación específica.

También se deben tener en cuenta otros factores, como la densidad de potencia de la batería, el ciclo de vida, la seguridad y el costo.

2.4.3. Potencial de circuito abierto

El potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP) de una batería es el voltaje que produce la batería cuando no está conectada a ningún circuito externo (corriente cero) (Bard *et al.*, 2022). Este voltaje también se conoce como voltaje sin carga o voltaje terminal.

El OCP de una batería está determinado por su química y el número de celdas en la batería. En general, el OCP de una batería de una sola celda oscila entre 1.2 y 1.5 V, según el tipo de química utilizada. Por ejemplo, una batería de plomo-ácido tiene un OCP de alrededor de 2.1 V por celda, mientras que una batería de iones de litio tiene un OCP de alrededor de 3.7 V por celda.

Es importante tener en cuenta que el OCP de una batería no indica su capacidad o su habilidad para entregar corriente. Esto se debe a que el OCP se mide cuando no fluye corriente a través de la batería. Para determinar la capacidad y las capacidades de entrega de corriente de una batería, es necesario medir su voltaje bajo carga, lo que se conoce como voltaje de carga.

2.4.4. Capacidad

La capacidad de una batería se refiere a la cantidad de energía eléctrica que puede almacenar y proporcionar (Reddy, 2010 & Turner, 2020). Por lo general, se mide en unidades de amperios-hora (A h) o miliamperios-hora (mA h).

La capacidad de una batería está determinada por su composición química, tamaño físico y construcción. Una batería más grande generalmente tendrá una mayor capacidad que una más pequeña, y las baterías fabricadas con materiales con densidades de energía más altas (como las baterías de iones de litio) pueden almacenar más energía por unidad de volumen o peso que las fabricadas con materiales menos eficientes. Es importante tener en cuenta que la capacidad real de una batería puede verse afectada por factores como la temperatura, la tasa de descarga y la edad. Con el tiempo, la capacidad de una batería puede disminuir como resultado de

reacciones químicas que ocurren dentro de la batería durante su uso o almacenamiento.

2.4.5. Capacidad de retención

La retención de capacidad se refiere a la capacidad de un sistema o dispositivo para mantener su capacidad de almacenar o suministrar energía a lo largo del tiempo. En otras palabras, se refiere a qué tan bien una batería u otro dispositivo de almacenamiento de energía puede retener y liberar su carga.

La retención de capacidad es un factor importante que considerar al evaluar el rendimiento y la longevidad de los sistemas de almacenamiento de energía. Una batería u otro dispositivo de almacenamiento con buena retención de capacidad podrá mantener una carga durante períodos de tiempo más prolongados y podrá brindar energía constante durante una vida útil más prolongada. Por otro lado, es posible que un dispositivo con poca retención de capacidad deba reemplazarse o recargarse con más frecuencia, lo que genera mayores costos y menor confiabilidad.

La retención de capacidad puede verse afectada por una variedad de factores, incluido el tipo de química de la batería utilizada, el diseño del sistema de almacenamiento, las condiciones de funcionamiento del dispositivo y la frecuencia de uso. Los fabricantes pueden proporcionar información sobre la retención de capacidad esperada de sus productos, y es importante tener en cuenta esta información al seleccionar una solución de almacenamiento de energía para una aplicación en particular.

2.4.6. Tasa de corriente (tasa C)

En el contexto de las baterías, la tasa C se refiere a la tasa a la que se carga o descarga una batería, en relación con su capacidad (Turner, 2020). Específicamente, es la relación entre la corriente de carga o descarga y la capacidad de la batería, expresada en unidades de C. Un C-rate tal como C/n representa la corriente en amperios que descargaría la capacidad nominal en n horas (ver ecuación 11).

$$C\text{-rate} = \frac{\text{Capacidad Nominal (A h)}}{\text{Tiempo (h)}} \quad (11)$$

La tasa C es un parámetro importante para tener en cuenta al diseñar sistemas de baterías, ya que puede afectar el rendimiento, la vida útil y la seguridad de la batería. Las baterías suelen tener tasas C máximas recomendadas para carga y descarga, que dependen de factores como la química, el tamaño y la temperatura de la batería. Superar estas tasas C máximas puede conducir a un rendimiento reducido, una mayor degradación o incluso riesgos de seguridad, como sobrecalentamiento o explosión.

2.4.7. Ciclo de carga y descarga

Los ciclos de carga y descarga se refieren al proceso de almacenamiento y liberación de energía eléctrica en una batería recargable (Borah et al., 2020). Durante el ciclo de carga, se suministra energía eléctrica a la batería, lo que provoca reacciones químicas dentro de la batería para almacenar energía eléctrica en forma de energía química. Durante el ciclo de descarga, la energía química almacenada se convierte nuevamente en energía eléctrica y se libera para alimentar un dispositivo.

La cantidad de ciclos de carga y descarga que puede sufrir una batería depende de una serie de factores, incluido el tipo de batería, la calidad de la batería y las condiciones en las que se utiliza la batería. La mayoría de las baterías recargables tienen un número limitado de ciclos de carga y descarga, y la capacidad de la batería puede disminuir con el tiempo a medida que pasa por estos ciclos.

Por ejemplo, una batería típica de iones de litio puede sufrir varios cientos de ciclos de carga y descarga antes de que su capacidad comience a degradarse. Con el tiempo, la capacidad de la batería continuará degradándose hasta que ya no pueda mantener la carga, momento en el cual será necesario reemplazarla. Es importante seguir las recomendaciones del fabricante para cargar y descargar la batería para prolongar su vida útil y garantizar un funcionamiento seguro.

2.4.8. Eficiencia coulombica

La eficiencia de Coulomb es una medida del rendimiento de una batería en términos de cuántas partículas cargadas, o culombios, que ingresan a la batería están realmente disponibles para su uso cuando la batería se descarga.

En otras palabras, es una medida de la relación entre la cantidad real de carga que se puede retirar de una batería durante la descarga y la cantidad teórica de carga que se almacenó originalmente durante la carga (Borah *et al.*, 2020).

La eficiencia coulombica de una batería se expresa como un porcentaje y se puede calcular dividiendo la cantidad de carga que se descarga de la batería por la cantidad de carga que se almacenó inicialmente durante la carga (ver ecuación 12) (Fernandez Pulido, 2020).

$$\text{Eficiencia coulombica} = \frac{\text{Carga extraída}}{\text{Carga almacenada}} \times 100 \quad (12)$$

Capítulo III. Parte experimental

3.1 Materiales

Tabla 3.

Materiales.

Materiales de laboratorio	
Celda de tres electrodos	Celda Swagelok
Vaso de precipitados de 10 mL	Cortador de discos de 12 mm
Agitadores magnéticos	Espaciador para la coin cell CR2032
Espátula	Tapa positiva y negativa de la coin cell CR2032
Micropipetas de 100 µL	Resorte para la coin cell CR2032

Tabla 4.

Reactivos.

Nombre del reactivo	Grado de pureza	Casa comercial
Cloruro de litio (LiCl)	99 %	Santa Cruz Biotechnology
Perclorato de litio (LiClO ₄)	≥ 99 %	XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY
bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI)	grado batería	Sigma-Aldrich
Urea	98 %	Sigma-Aldrich
Metilurea	97 %	Santa Cruz Biotechnology
Dimetilurea	99 %	Santa Cruz Biotechnology
Fosfato hierro litio (LiFePO ₄)	grado batería	XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY
Titanato de litio (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	grado batería	XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY
Óxido de manganeso litio (LiMn ₂ O ₄)	grado batería	XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY

Tabla 5.*Equipos.*

Nombre del equipo	Marca	Ubicación
Potenciostato galvanostato PGSTAT302N	Autolab	GIEA
Probador de baterías para <i>coin cell</i> CR2032 de 5 V y 20 mA	Neware	GIEA
Espectrofotómetro IR, Tracer-100	Shimadzu	UNI
Analizador termogravimétrico	PerkinElmer	TecMARA
Conductímetro EC700 Benchtop	APERA Instruments	GIEA
Espectrofotómetro AvaSpec UV-Vis-NIR	Avantes	GIEA
Máquina de recubrimiento de baterías de ion litio (Doctor blade)	XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY	GIEA
Máquina de prensado	XIAMEN TOB NEW ENERGY TECHNOLOGY	GIEA
Dispensador de Agua ultrapura	MILLIPORE	GIEA

Nota: GIEA = Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.2 Preparación y caracterización del electrolito eutéctico

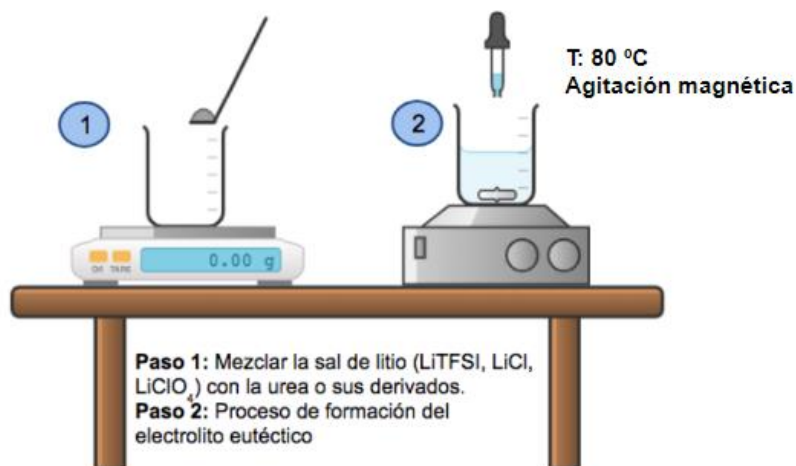
3.2.1. Preparación de los electrolitos eutécticos acuosos

La preparación de los electrolitos siguió un procedimiento similar al utilizado por Zhang et al., 2022, y Xu et al., 2022. Todos los reactivos, incluidos cloruro de litio, perclorato de litio, urea, N-metilurea y N,N'-dimetilurea se secaron previamente en la estufa a 80°C durante 24 h. Además, todas las soluciones se prepararon utilizando agua ultrapura ($18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) obtenida de un sistema de agua Millipore Milli-Q para evitar cualquier tipo de impureza. Los electrolitos eutécticos acuosos se prepararon mezclando la sal de litio, los derivados de carbamida y el agua, mediante calentamiento a 80°C y agitación magnética hasta obtener una solución homogénea. Finalmente, la solución se dejó reposar durante 24 h para permitir la completa estabilización del electrolito, asegurando que permaneciera

estable en forma líquida a temperatura ambiente. La preparación de los electrolitos eutécticos acuosos se puede observar en la **figura 3**.

Figura 3.

Preparación del electrolito eutéctico acuoso.



Se prepararon varios electrolitos eutécticos acuosos mezclando sales de litio (como LiCl y LiClO_4), derivados de carbamida (urea, metilurea, dimetilurea) y agua ultrapura. Información detallada sobre estos electrolitos se describe en la **Tabla 6**. La mezcla de componentes LiCl: DMU: H_2O a concentraciones de 4.5, 4.0, 3.0, 2.0 y 1.0 m en relación con la sal de litio no produjo un electrolito eutéctico acuoso a temperatura ambiente; por lo tanto, esta formulación se excluyó de análisis posteriores. La mezcla LiClO_4 : DMU: H_2O se preparó comenzando con una concentración de 4.5 m (en relación con LiClO_4), aumentando la concentración de DMU hasta obtener el electrolito eutéctico acuoso 2.1 m LiClO_4 : DMU: H_2O ; las mezclas de 4.5, 4.0 y 3.0 m no produjeron electrolitos eutécticos acuosos. Varias de estas formulaciones permanecieron estables en forma líquida a temperatura ambiente. Además, se varió la concentración del solvente eutéctico (urea, metilurea y dimetilurea) (información complementaria, **Tabla S1**), ya que estudios previos han informado que incrementar la concentración de urea o metilurea puede expandir el rango de estabilidad electroquímica del electrolito acuoso.

Tabla 6.*Mezcla de diferentes electrolitos eutécticos acuosos.*

Electrolitos eutécticos basados en LiCl	Formulación	Forma eutéctico	Electrolitos eutécticos basados en LiClO ₄	Formulación	Forma eutéctico
4.5 m LiCl:U:H ₂ O	4.5 LU	Si	4.5 m LiClO ₄ :U:H ₂ O	4.5 LOU	Si
4.5 m LiCl:MU:H ₂ O	4.5 LM	Si	4.1 m LiClO ₄ :U:H ₂ O	4.1 LOU	Si
3.6 m LiCl:MU:H ₂ O	3.5 LM	Si	4.5 m LiClO ₄ :MU:H ₂ O	4.5 LOM	Si
4.5 m LiCl:DMU:H ₂ O	4.5 LD	No	4.5 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	4.5 LOD	No
4 m LiCl:DMU:H ₂ O	4.0 LD	No	4 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	4.0 LOD	No
3 m LiCl:DMU:H ₂ O	3.0 LD	No	3 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	3.0 LOD	No
2 m LiCl:DMU:H ₂ O	2.0 LD	No	2.1 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	2.1 LOD	Si
1 m LiCl:DMU:H ₂ O	1.0 LD	No			

3.2.2. Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso

La ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso se determinó mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) utilizando un potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Autolab, Suiza). El experimento se realizó en una celda de tres electrodos (electrodo de trabajo: carbono vítreo; electrodo de referencia: Ag/AgCl_(saturado); contraelectrodo: electrodo de grafito) con una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹.

3.2.3. Análisis estructural y térmico del electrolito eutéctico acuoso

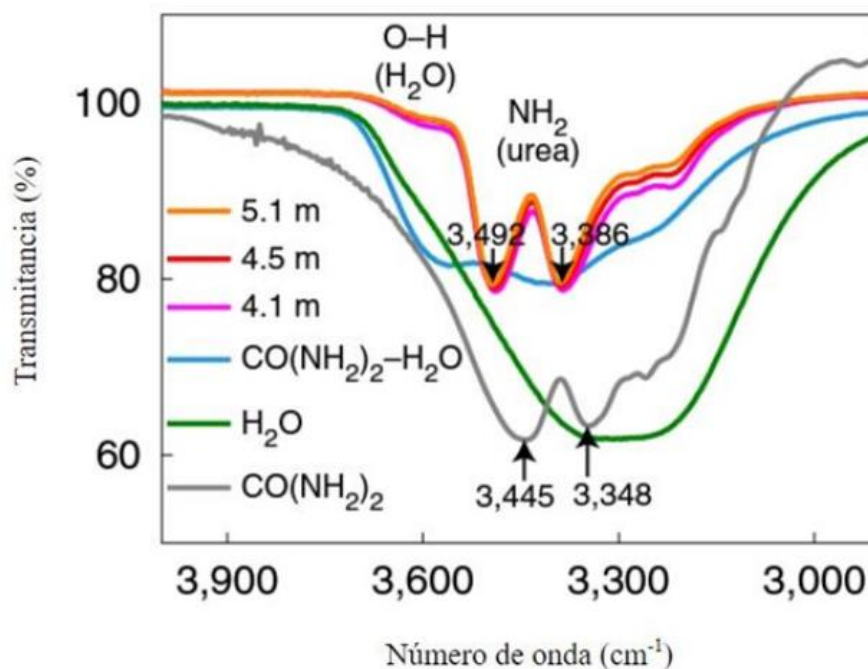
Los electrolitos eutécticos fueron caracterizados estructuralmente mediante espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) utilizando un espectrofotómetro AvaSpec UV-Vis-NIR (Avantes, Países Bajos) para evaluar la interacción entre el agua y las redes del electrolito. Para el análisis del electrolito eutéctico acuoso, se utilizó una cubeta de cuarzo con una longitud de trayectoria óptica de 1 mm.

Se empleó un espectrofotómetro de transformada de Fourier FTIR-8400S Prestige-21 (Shimadzu, Japón) para obtener espectros de infrarrojo en el rango de 4000 a 650 cm⁻¹, con una resolución nominal de 4.0 cm⁻¹ y un total de 32 escaneos por muestra. Mediante análisis IR se observó el cambio en la banda del grupo OH del agua (ver **Figura 4**), debido a la nueva

interacción entre las moléculas de agua y los derivados de la urea.

Figura 4.

Espectro infrarrojo de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ y de los electrolitos 4.1 m, 4.5 m y 5.1 m.



Nota: La figura muestra la reducción de la banda ancha del grupo OH del agua.

Fuente: Extraído del artículo “*Aqueous electrolyte design for super-stable 2.5 V LiMn_2O_4 || $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pouch cells*” (Xu et al., 2022)

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron utilizando un instrumento TA STA 6000 (PerkinElmer, EE.UU.). Se tomó una alícuota de 15 mg del electrolito eutéctico acuoso de cada muestra y se calentó de 30 a 500 °C con una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹, bajo un flujo dinámico de N_2 a 50 mL min⁻¹. El análisis se llevó a cabo para evaluar la estabilidad térmica del electrolito eutéctico acuoso. El calentamiento se limitó a 500 °C para prevenir la degradación del soporte de muestra de aluminio.

3.2.4. Mediciones de conductividad iónica de los electrolitos eutécticos acuosos

Las medidas de conductividad iónica se tomaron con un conductímetro EC700 Benchtop (APERA Instruments, China). El conductímetro se calibró con soluciones patrón de $84 \mu\text{S cm}^{-1}$, $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ y 12.88 mS cm^{-1} .

3.3 Evaluación de colectores de corriente

Se evaluó la estabilidad electroquímica de diferentes colectores de corriente para baterías de ion litio tales como aluminio, titanio y acero inoxidable mediante voltamperometría de barrido lineal en un potenciostato galvanostato PGSTAT302N (Autolab, Switzerland), se realizó en una celda de tres electrodos (electrodo de trabajo: colector de aluminio, titanio o acero inoxidable; electrodo de referencia: $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{saturado})}$; contraelectrodo: electrodo de grafito) con el electrolito eutéctico acuoso: $4.1 \text{ m LiClO}_4\text{:U:H}_2\text{O}$ y a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

3.4 Preparación de electrodos positivos

Se preparó el electrodo positivo a base de LiMn_2O_4 o LiFePO_4 como material activo, negro de carbón (super P) como material conductor, fluoruro de poli vinilideno (PVDF) como aglutinante. El electrodo consistió en 80% de material activo, 10% de super P y 10% de PVDF (Xu *et al.*, 2022). El electrodo se preparó haciendo una suspensión con n-metil-2-pirrolidina (NMP) y se realizó un recubrimiento empleando el doctor Blade sobre una lámina de acero inoxidable. Luego, se evaporó el NMP en una estufa a vacío a 80°C durante toda la noche.

3.5 Pre-tratamiento al electrodo negativo

Se realizó un recubrimiento al electrodo negativo ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) con grafeno a diferentes relaciones en porcentaje en peso (5, 10, 15, 20 y 25 % de grafeno con respecto al LTO). Para ello, se pesaron ambas muestras, luego se mezclaron con ayuda de 2-propanol y con agitación magnética. Luego, se sonicó durante 20 minutos y se llevó a la estufa a 80°C para evaporar el solvente durante toda la noche. Las muestras preparadas se denominaron LTO_G5, LTO_G10, LTO_G15, LTO_G20 y LTO_G25.

3.6 Preparación electrodo negativo

El electrodo negativo se preparó a base de LTO_Gx (x: 0, 5, 10, 15, 20 y 25) como material activo, super P y PVDF. La pasta consistió en 80% de material activo, 10% de super P y 10% de PVDF. El electrodo se preparó haciendo una suspensión con n-metil-2-pirrolidina (NMP) y se realizó un recubrimiento empleando el doctor Blade sobre una lámina de acero inoxidable. Luego, se evaporó el NMP en una estufa a vacío a 80°C durante toda la noche.

En la **tabla 7**, se resumen los sistemas que se evaluaron en la presente tesis.

Tabla 7.

Sistemas electroquímicos a evaluar en la celda Swagelok.

Sistema electroquímico	Cátodos	Ánodos	Electrolitos
Evaluación de los cátodos	LiMn ₂ O ₄		Electrolito eutéctico acuoso con mejor ESW
	LiFePO ₄		Electrolito eutéctico acuoso con mejor ESW
Evaluación del ánodo		Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Electrolito eutéctico acuoso con mejor ESW
	Mejor cátodo		
Evaluación de la batería		Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Electrolito eutéctico acuoso con mejor ESW

Nota: El electrodo de negro de carbón se preparará de manera similar al electrodo negativo.

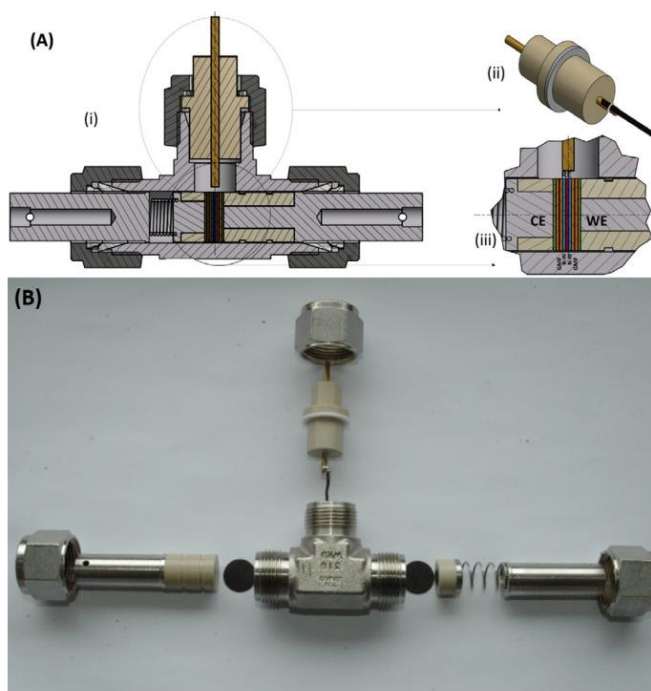
3.7 Evaluación electroquímica mediante voltamperometría cíclica en una semi-celda

La voltamperometría cíclica es una técnica que se utilizó para entender la cinética y termodinámica de una reacción electroquímica. En ella se estudia la respuesta en corriente a un potencial que varía con el tiempo, los picos observados en la respuesta de corriente contienen información acerca de reacciones electroquímicas. Esta técnica se lleva a cabo en una típica celda de 3 electrodos Swagelok (ver **Figura 5**), un electrodo de trabajo (WE), un contraelectrodo

(CE), un electrodo de referencia (RE), electrolito eutéctico con mejor ESW y un separador de fibra de vidrio. Con esta técnica se observó la formación de la capa SEI (observada generalmente en los 3 primeros ciclos tras la descomposición del electrolito) y los picos de intercalación y des-intercalación de los iones litio en el material activo. Este ensayo se realizó en una celda Swagelok de tres electrodos (material activo colocado sobre una lámina de acero inoxidable (WE), acero inoxidable (CE) y un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{saturado})}$ (RE)) y se realizó la voltamperometría cíclica en un potenciostato galvanostato PGSTAT302N (Autolab, Switzerland) y a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

Figura 5.

A) Representación de la celda Swagelok de tres electrodos adaptada para el estudio de baterías de ion litio acuosas: i) celda completa, ii) magnificación de contacto del electrodo de referencia, y iii) zona de los electrodos. B) Fotografía de la celda Swagelok.



Nota: La figura muestra el ensamblaje y las partes de una celda Swagelok

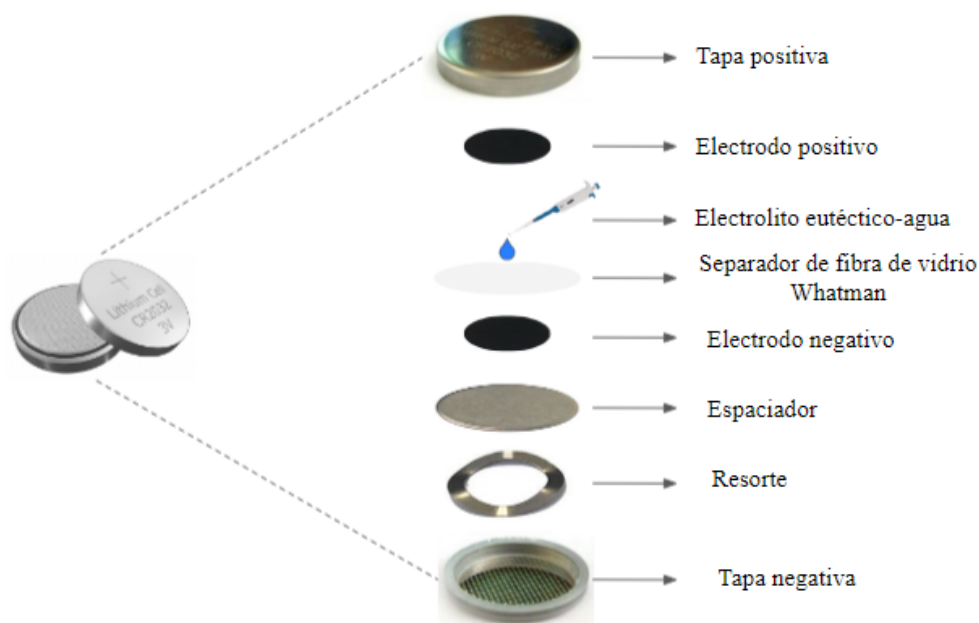
Fuente: Extraído del artículo “Three-Electrode, Battery-Type Swagelok Cell for the Evaluation of Secondary Alkaline Batteries: The Case of the Ni–Zn Battery”

3.8 Ensamblaje de una batería de ion litio acuosa

Para el ensamblado de la celda tipo moneda CR2032, se empleó los siguientes componentes principales: materiales activos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ánodo comercial) y LiFePO_4 (cátodo comercial), separador de fibra de vidrio Whatman GF/D (separador comercial) y el electrolito eutéctico acuoso. La **figura 6** contiene el procedimiento para ensamblar una celda tipo moneda.

Figura 6.

Ensamblaje de una batería de ion litio CR2032.



3.9 Ensayos de carga y descarga galvanostática

Los ensayos de carga y descarga (C-D) galvanostática serán utilizados para simular el uso de una batería en condiciones cercanas a lo real. En este análisis se regula una corriente entre dos electrodos y se mide una respuesta en voltaje. Con estos análisis se observará el comportamiento de la batería durante los procesos de carga y descarga, así como los diferentes tipos de polarización sufrida por los electrodos (activación, óhmica y por concentración). Esto nos permitió plantear un mecanismo de intercalación y des-intercalación de los iones litio en el electrodo o si este proceso no se da. Esta técnica nos permitió calcular la eficiencia coulombica

de la batería, el cual es un parámetro utilizado como un indicador cuantificable de la reversibilidad de una batería, asimismo, se calculó la capacidad de almacenamiento de la batería.

El protocolo para cargar y descargar la batería es el siguiente: la batería se deja en reposo 12 h, luego se testearon a 0.1 C durante 100 ciclos de carga y descarga. Para ello, se empleó un probador de baterías Neware y con el software BTS-8000.

Capítulo IV. Discusión de resultados

4.1. Estabilidad electroquímica de los electrolitos eutécticos acuosos

Una de las principales propiedades a considerar durante el desarrollo de nuevos electrolitos es la ventana de estabilidad electroquímica (ESW, por sus siglas en inglés). Esta propiedad es aún más crucial en electrolitos acuosos para decidir los ánodos y cátodos adecuados a utilizar. Por lo tanto, se evaluó la ESW de los diferentes electrolitos acuosos preparados mediante voltamperometría lineal de barrido (LSV).

En este trabajo, reportamos la ESW de diferentes electrolitos eutécticos acuosos basados en LiCl, donde los electrolitos 4.5 LU, 4.5 LM y 3.6 LM (**Figura 7A-C**) presentan ESWs de 3.1, 3.1 y 3.7 V vs Ag/AgCl_(saturado), respectivamente. Se preparó un electrolito 10 m LiCl: H₂O (*water-in-salt electrolyte*) con fines comparativos, mostrando una ESW de 3.035 V (**Figura 7D**). La evolución de O₂ y H₂ ha sido suprimida debido a la disminución de agua libre, lo cual está relacionado con los resultados obtenidos en las caracterizaciones por NIR y FTIR.

Se observa un pico a -2.041 V para el electrolito 4.5 LU (**Figura 7A**), que podría atribuirse a la reducción de la urea; por lo tanto, se proponen las ecuaciones electroquímicas 13 y 14. Tanto 4.5 LM (**Figura 7B**) como 3.6 LM (**Figura 7C**) presentan bandas a 1.60711 y 1.60413 V, respectivamente, los cuales podrían estar relacionados con la oxidación de la metilurea; de ahí que se proponga la ecuación electroquímica 15.

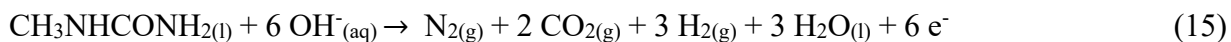
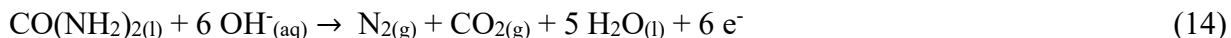
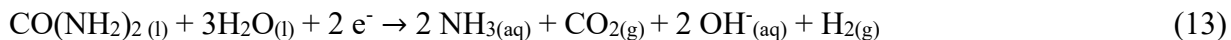
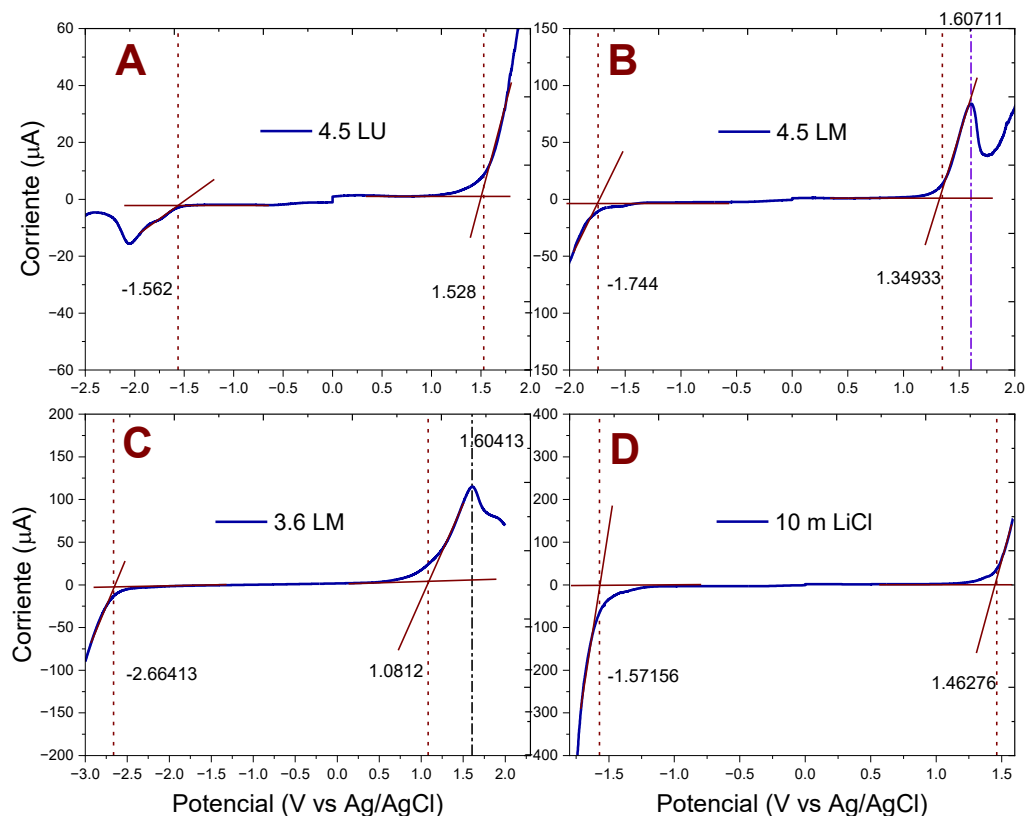


Figure 7.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso basado en LiCl: A) 4.5 LU B) 4.5 LM C) 3.6 LM D) 10 m LiCl en agua. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Electrodo de trabajo: Carbono vítreo (GCE). Electrodo de referencia: $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{saturado})}$.



En la **Figura 8** se muestran las LSVs de diferentes electrolitos eutécticos acuosos basados en LiClO_4 , como 4.5 LOU, 4.1 LOU, 4.5 LOM y 2.1 LOD, que exhiben ESWs de 3.7, 4.5, 3.4 y 3.8 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{saturado})}$, respectivamente. Los electrolitos 4.5 LOU (**Figura 8A**) y 4.1 LOU (**Figura 8B**) presentan bandas de corriente a -1.95 y -2.71 V, respectivamente, que pueden estar relacionados con el proceso de reducción de la urea.

Por otro lado, tanto 4.5 LOM (**Figura 8C**) como 2.1 LOD (**Figura 8D**) presentan bandas de corriente a 1.651 y 1.568 V, respectivamente, que podrían atribuirse a la descomposición de metilurea y dimetilurea; por lo tanto, se proponen reacciones electroquímicas (ecuaciones 15 y 16).

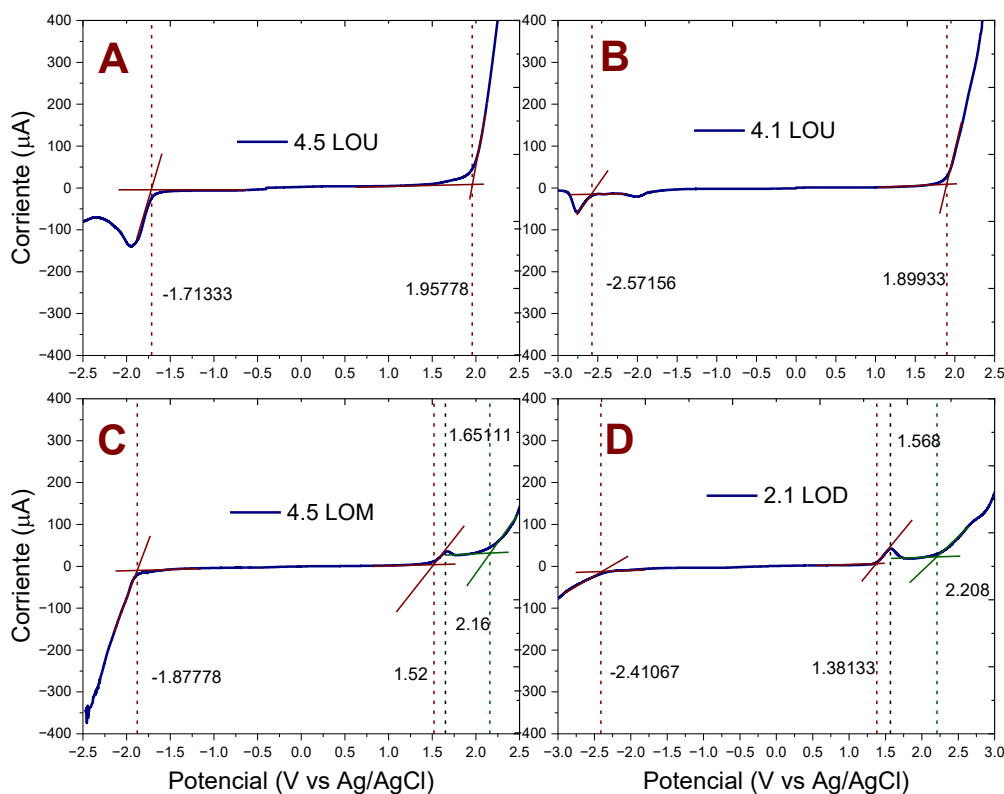
Además, se puede observar que para ambos electrolitos (4.5 LOM y 2.1 LOD), la evolución de O₂ comienza a partir de potenciales superiores a 2.16 y 2.208 V vs Ag/AgCl_(saturado).

La reacción de oxidación electroquímica de la metilurea (ecuación 3) y de la dimetilurea (ecuación 16) puede ser similar a la reacción de oxidación electroquímica de la urea (ecuación 14), como se describe en la literatura (Boggs *et al.*, 2009; Vedharathinam & Botte, 2012 & Sun *et al.*, 2022).



Figure 8.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso basado en LiClO₄: A) 4.5 LOU B) 4.1 LOU C) 4.5 LOM y D) 2.1 LOD. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo: Carbono vítreo (GCE). Electrodo de referencia: Ag/AgCl_(saturado).



Zhang y sus colaboradores observaron que añadir urea o metilurea al sistema de electrolitos puede mejorar la estabilidad de ciclo de las baterías de iones de litio, ya que se forma

una capa rica en Li_2CO_3 (X. Zhang *et al.*, 2020), que es uno de los principales componentes de la capa de interfase sólido-electrolito (SEI, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, se proponen las ecuaciones químicas 17 y 18 para la formación de carbonato de litio a partir del dióxido de carbono producido durante la reducción de la urea.



Como se muestra en la **Tabla 8**, la mayoría de los electrolitos eutécticos acuosos preparados exhiben ventanas de estabilidad electroquímica similares o mayores a las reportadas en la literatura. Los resultados de las repeticiones de las pruebas de LSV para los electrolitos eutécticos acuosos se pueden encontrar en la información suplementaria (**Figuras S1-S7**).

Tabla 8.

Valores de ventanas de estabilidades electroquímicas de diferentes electrolitos eutécticos.

Electrolitos eutécticos acuosos	Ventana de estabilidad electroquímica (V)	Referencia
$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{Urea}$ (1:2)	3.2	(Zhang <i>et al.</i> , 2022)
$\text{LiClO}_4:\text{NaClO}_4:\text{Urea}$ (1:1:8)	3.2	(Zhang <i>et al.</i> , 2020)
4,5 m $\text{LiTFSI}:\text{KOH}:\text{Urea}:\text{H}_2\text{O}$	>3.3	(Xu <i>et al.</i> , 2022)
4.5 LU	3.1	Este trabajo
4.5 LM	3.1	Este trabajo
3.6 LM	3.7	Este trabajo
4.5 LOU	3.7	Este trabajo
4.1 LOU	4.5	Este trabajo
4.5 LOM	3.4	Este trabajo
2.1 LOD	3.8	Este trabajo

4.2. Análisis estructural del electrolito eutéctico acuoso mediante espectroscopía vibracional

Las técnicas espectroscópicas vibracionales, como FTIR, NIR o Raman, se utilizan como herramientas para identificar cambios en la estructura de solvatación de los electrolitos. Estos cambios se observan a través de variaciones en la forma de la banda de absorción correspondiente a los modos vibracionales de flexión o estiramiento de los enlaces químicos dentro de las redes moleculares formadas por los componentes del electrolito, las cuales están estrechamente relacionadas con la ventana de estabilidad electroquímica de los electrolitos eutécticos (Xu *et al.*, 2022; Lin *et al.*, 2022 & Chen *et al.*, 2020). Los modos vibracionales del agua, específicamente el modo de vibración de estiramiento O-H, se han utilizado para describir dos tipos de moléculas de agua en sistemas acuosos superconcentrados: (i) moléculas de agua "libres" que forman la red de agua a granel, donde cada molécula de agua dona dos enlaces de hidrógeno a otras moléculas de agua, y (ii) moléculas de agua que donan solo uno o ningún enlace de hidrógeno a otras moléculas de agua. Este tipo de moléculas de agua forman pequeños grupos auto-asociados de agua-agua, cuyo tamaño disminuye con el aumento de la concentración de sales de litio (Zhang *et al.*, 2021).

La **Figura 9** muestra los espectros NIR de los electrolitos eutécticos acuosos basados en LiCl y LiClO₄. Se incluyen los espectros del electrolito *water-in-salt* (10 m LiCl:H₂O) y del agua ultrapura para mostrar los efectos de la urea, metilurea y dimetilurea.

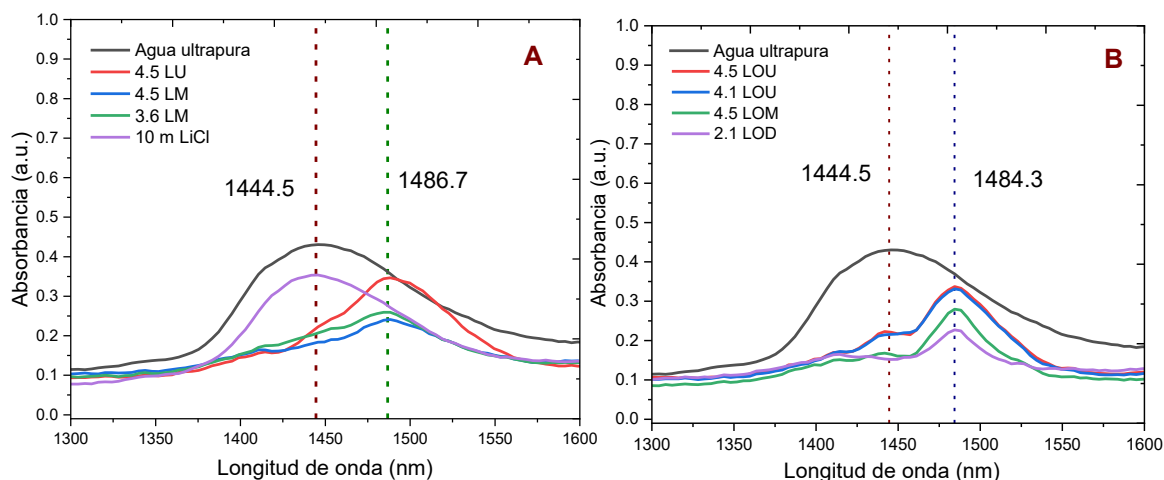
Como se muestra en la **Figura 9A**, el agua ultrapura y el electrolito *water-in-salt* presentan una banda ancha a 1444.5 nm, mientras que los electrolitos 4.5 LU, 4.5 LM y 3.5 LM exhibieron un desplazamiento positivo en la banda de absorción de 1444.5 a 1486.7 nm. Además, se observó un cambio hacia una forma más definida en esta banda, atribuida a la disminución de la red agua-agua como resultado de interacciones con U, MU y DMU.

Un comportamiento similar se observa en la **Figura 9B**, donde los electrolitos 4.5 LOU, 4.1 LOU, 4.5 LOM y 2.1 LOD muestran un desplazamiento positivo de la banda de absorción de 1444.5 a 1484.3 nm. Este desplazamiento positivo indica que la vibración de las moléculas de agua está confinada debido a la presencia del solvente eutéctico.

En la espectroscopía NIR, la presencia de una banda ancha de agua se atribuye a la interacción entre moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno, mientras que una banda de absorción más estrecha se atribuye a moléculas de agua libres que no interactúan entre sí. En NIR se observaron dos bandas anchas de agua a 1430 y 1900 nm, las cuales se atribuyen a interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas de agua (*Water in solvents*, 2023).

Figura 9.

Espectro NIR del A) electrolito eutéctico acuoso basado en LiCl, electrolito agua en sal y agua ultrapura. B) electrolito eutéctico acuoso basado en LiClO₄ y agua ultrapura.



La espectroscopía FTIR nos permite entender cómo los grupos funcionales de la urea, metilurea y dimetilurea (grupo amino y carbonilo) interactúan dentro de los diferentes electrolitos eutécticos acuosos. La **Figura 10A** muestra el electrolito eutéctico acuoso 4.5 LU, que exhibe bandas de transmitancia relacionados con las vibraciones de estiramiento asimétrico (3439.07 cm^{-1}), simétrico (3334.70 cm^{-1}) y de sobretonos (3207.62 cm^{-1}) del enlace N-H en el grupo NH_2 de la urea. En la **Figura 10B**, el electrolito eutéctico acuoso 4.1 LOU muestra bandas de absorbancia a 3477.65 , 3373.39 y 3213.40 cm^{-1} . Los espectros FTIR de los electrolitos eutécticos acuosos 4.5 LU y 4.1 LOU no exhiben los modos vibracionales bien definidos del enlace N-H de la urea pura. El cambio en la forma de las bandas de ambos espectros FTIR se atribuyó a la interacción entre el grupo NH_2 de la urea y el agua. Además, la vibración simétrica causa un cambio más significativo en el momento dipolar de la urea. Los análisis del electrolito

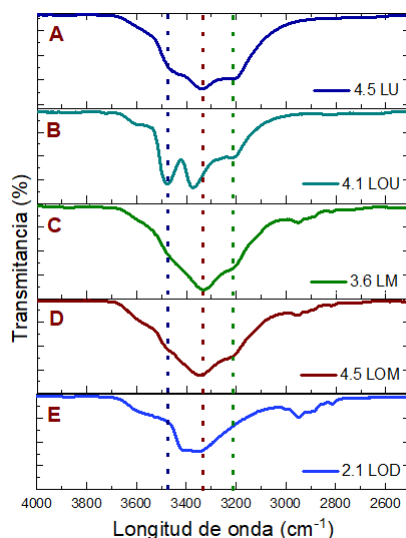
eutéctico acuoso 4.5 LOU fueron excluidos porque presenta los mismos componentes: LiClO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O , y una ventana de estabilidad electroquímica más alta. La urea pura exhibe modos vibracionales del enlace N-H bien definidos en forma de bandas (*Urea(57-13-6) IR Spectrum*, s/f), además la vibración asimétrica presenta una mayor intensidad que la vibración simétrica; sin embargo, esto no se observa en los espectros FTIR de los electrolitos 4.5 LU y 4.1 m LOU.

El electrolito eutéctico acuoso 3.6 LM (**Figura 10C**) y 4.5 LOM (**Figura 10D**) muestran una sola banda a 3331.06 y 3346.49 cm^{-1} , respectivamente, que se atribuyen a la vibración del estiramiento N-H de los grupos NH_2 . El agua incorporada limita la vibración asimétrica N-H debido a la posible interacción por enlaces de hidrógeno entre el grupo amino y el agua, confirmando la interacción entre las dos moléculas. El electrolito eutéctico acuoso 4.5 LM fue excluido de este análisis porque tiene una ventana de estabilidad electroquímica inferior a la del electrolito eutéctico acuoso 3.6 LM; además, ambos electrolitos contienen los mismos componentes: LiCl , $\text{CH}_3\text{NHCONH}_2$ y H_2O . La metilurea pura presenta los dos bandas característicos del estiramiento vibracional N-H del grupo NH_2 en 3421 y 3332 cm^{-1} (*Methylurea(598-50-5) IR Spectrum*, s/f), los cuales están relacionados al estiramiento asimétrico y simétrico del N-H del grupo amino; sin embargo, en la **Figura 10C-D**, los electrolitos eutécticos acuosos 3.6 LM y 4.5 LOM solo presentan un banda en la cual se aprecia un cambio en la banda IR.

El electrolito eutéctico acuoso 2.1 m LOD (**Figura 10E**) exhibe bandas IR a 3332 y 3342 cm^{-1} , respectivamente, en lugar de una banda bien definido. Este cambio en la forma de la banda IR puede deberse a la interacción del grupo N-H con las moléculas de agua.

Figura 10.

Estudios FTIR de varios electrolitos eutécticos acuosos: A) 4.5 LU B) 4.1 LOU C) 3.6 LM D) 4.5 LOM E) 2.1 LOD.

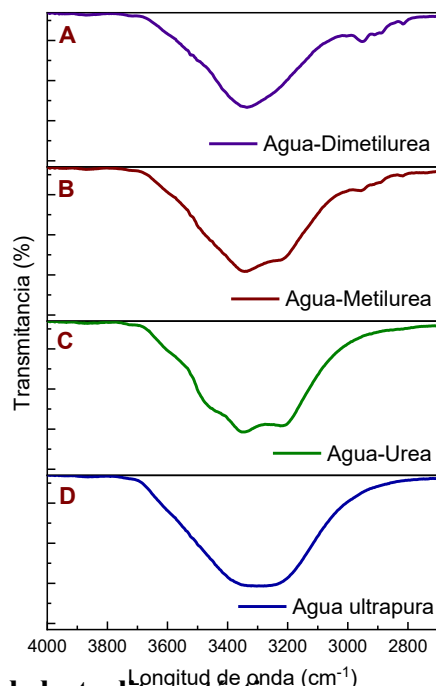


Diferentes estudios se han enfocado en comprender el estiramiento vibracional del agua pura, el cual presenta una banda ancha entre $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ y compararlo cuando el agua se encuentra mezclada en un electrolito superconcentrado (Zhang et al., 2022, Chen et al., 2020 & Xu *et al.*, 2022), con la finalidad de relacionarlo con la expansión de la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito.

En la **Figura 11** se muestra el espectro FTIR del agua y de las mezclas de agua con urea, metilurea y dimetilurea. La amplia banda de agua (**Figura 11D**) entre 2700 y 3700 cm^{-1} se puede atribuir a la mezcla de agua y urea (**Figura 11C**), en la cual aparecen tres bandas no bien definidas correspondientes a las vibraciones asimétrica, simétrica y de sobretono del estiramiento N-H en el grupo NH_2 de la urea. Mientras tanto, la mezcla de agua y metilurea (**Figura 11B**) muestra dos bandas asociadas con el estiramiento simétrico N-H y el sobretono de la metilurea. Por último, la mezcla de agua y dimetilurea (**Figura 11A**) muestra un cambio a una forma de banda más definida, asociada con la vibración simétrica N-H en la dimetilurea. Estos resultados evidencian un cambio estructural en las bandas de absorción del grupo amino, lo que podría influir en las propiedades electroquímicas del electrolito eutéctico.

Figura 11.

Espectros FTIR del agua, agua-urea, agua-metilurea y agua-dimetilurea.

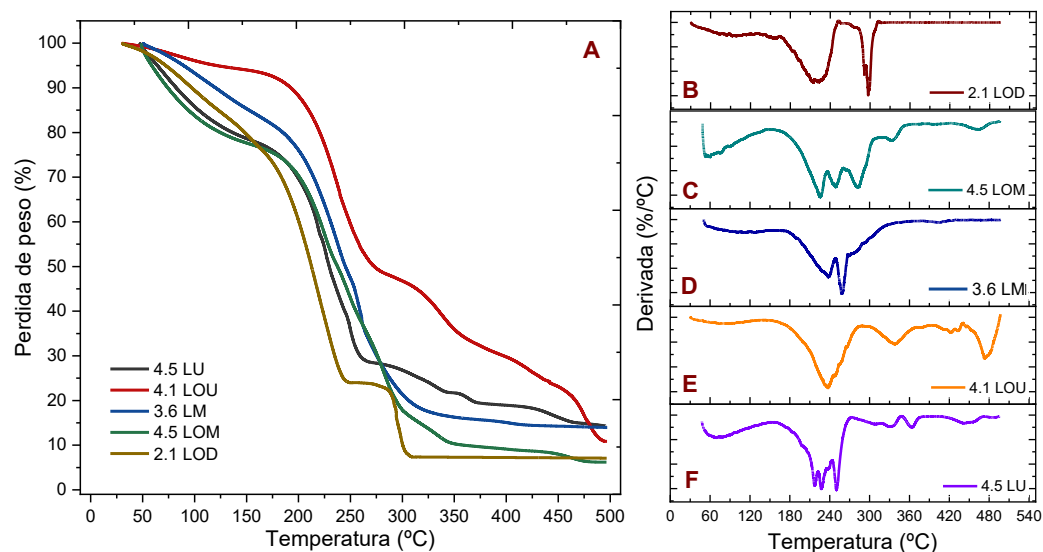


4.3. Estabilidad térmica del electrolito eutéctico acuoso

La pérdida de masa y la degradación térmica del electrolito eutéctico acuoso fueron investigadas a través de un análisis TGA/DTA. La **Figura 12A** ilustra los resultados de TGA/DTA para los electrolitos eutécticos acuosos 4.5 LU, 3.5 LM, 4.5 LOM y 2.1 LOD, donde se alcanza una pérdida de masa del 10% a 82.4, 120.5, 73.8 y 141.8 °C, respectivamente. Esta pérdida de masa está correlacionada con la evaporación del agua ultrapura incorporada al electrolito. En el gráfico de DTA, los electrolitos eutécticos acuosos 4.5 LU (**Figura 12F**) y 4.5 LOM (**Figura 12C**) muestran bandas de descomposición a temperaturas de 70.97 y 61.2 °C, respectivamente, relacionados con la pérdida de agua. Por otro lado, al comparar el gráfico de TGA, se puede ver que los electrolitos eutécticos acuosos 3.6 LM y 2.1 LOD exhiben una estabilidad térmica menor en comparación con el electrolito 4.1 LOU. Además, al comparar los picos de DTA entre diferentes electrolitos, es posible evaluar qué muestra tiene mayor estabilidad térmica, siendo el electrolito 4.1 LOU el más estable, ya que muestra el banda de descomposición a una temperatura más alta que los otros electrolitos eutécticos acuosos. Adicionalmente, el electrolito eutéctico acuoso 4.1 LOU demostró alta estabilidad térmica en un amplio rango de temperaturas, con una pérdida de masa del 10% registrada a 191.4 °C.

Figura 12.

A) TGA del electrolito eutéctico acuoso en investigación. DTA del electrolito eutéctico acuoso en investigación: B) 2.1 LOD, C) 4.5 LOM, D) 3.6 LM, E) 4.1 LOU y F) 4.5 LU.



Los valores de las temperaturas de descomposición de los diferentes electrolitos eutécticos acuosos a varios porcentajes de pérdida de masa hasta el 90% se resumen en la **Tabla 9**. También se muestran los valores de las temperaturas de descomposición calculando la primera derivada de la pérdida de masa porcentual con respecto a la temperatura.

Tabla 9.

Valores de las temperaturas de descomposición a una pérdida de masa del 90% y la primera derivada de los diferentes electrolitos eutécticos acuosos.

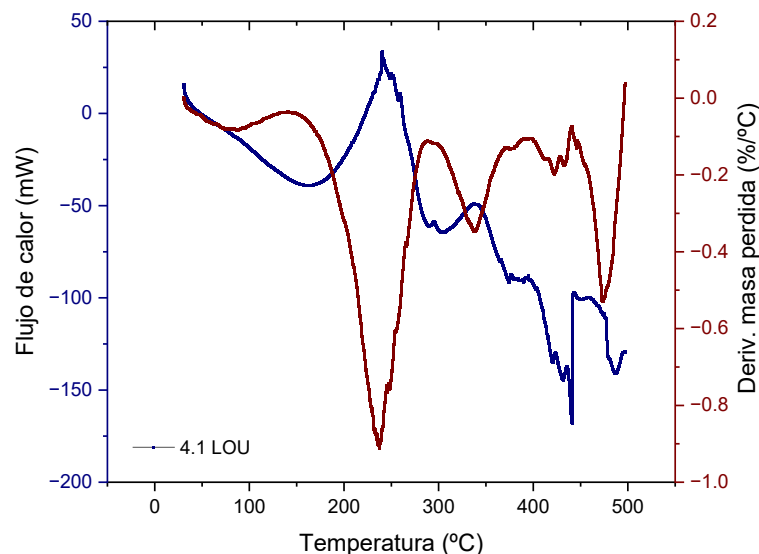
Electrolitos eutécticos acuoso	Perdidas de masa al 90 % (T, °C)	1 ^{ra} derivada masa perdida (T, °C)
4.5 LU	82.4	70.97
4.1 LOU	191.4	237.1
3.6 LM	120.5	238.2
4.5 LOM	73.8	61.2
2.1 LOD	141.8	212.8

La **Figura 13** muestra el comportamiento DTA/DSC del electrolito eutéctico acuoso (4.1 LOU), que exhibe la mejor estabilidad térmica en comparación con los otros electrolitos.

Las bandas mostradas en el gráfico DTA/DSC ayudan a determinar el número de etapas o procesos de descomposición del electrolito, indicando la presencia de diferentes compuestos o cambios de fase a una temperatura específica. A temperaturas $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa una banda relacionada con la descomposición del agua. La descomposición de la urea comienza alrededor de los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zhu *et al.*, 2021); el proceso de fusión del $\text{LiClO}_{4(s)}$ se observa a $247\text{ }^{\circ}\text{C}$, y finalmente, el proceso de descomposición térmica del $\text{LiClO}_{4(l)}$ aparece entre aproximadamente 440 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Markowitz *et al.*, 1964).

Figura 13.

DTA/DSC del electrolito eutéctico acuoso 4.1 LOU.



4.4. Conductividad iónica de electrolitos eutécticos acuosos

Las conductividades iónicas de diferentes electrolitos eutécticos acuosos se presentan en la información suplementaria de la **Tabla S2**, donde la mayoría de los electrolitos exhiben conductividades iónicas mayores a 1 mS cm^{-1} . Xu y sus colegas reportaron el electrolito eutéctico $4.5\text{ m LiTFSI-KOH-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ con una conductividad iónica de 1 mS cm^{-1} a temperatura ambiente (Xu *et al.*, 2022). Aunque el electrolito eutéctico ofrece una alta conductividad iónica, incorporar LiTFSI en las baterías podría aumentar los costos de fabricación y restringir su uso comercial, además de presentar riesgos potenciales de toxicidad ambiental. Por otro lado, los electrolitos convencionales 1 M LiPF_6 en EC/PC (50%/50%, v/v) y EC/DEC (33%/67%, v/v) exhiben conductividades iónicas de 6.56 y 7.00 mS cm^{-1} a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,

respectivamente (Linden & Reddy, 2001). Si bien la alta conductividad iónica de los electrolitos convencionales permite una rápida transferencia de iones de litio entre el ánodo y el cátodo durante los ciclos de carga y descarga galvanostáticos, el uso de compuestos orgánicos inflamables como el EC o el PC genera preocupaciones de seguridad para la batería.

El electrolito eutéctico acuoso 4.1 LOU mostró un alto valor de conductividad iónica de 3.6 mS cm^{-1} , lo cual es un valor aceptable para su aplicación en baterías de iones de litio ($>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) (Linden & Reddy, 2001). Aunque el electrolito eutéctico 4.1 LOU tiene una conductividad iónica inferior a la de los electrolitos convencionales, ofrece beneficios notables ya que no contiene compuestos inflamables ni dañinos para el medio ambiente.

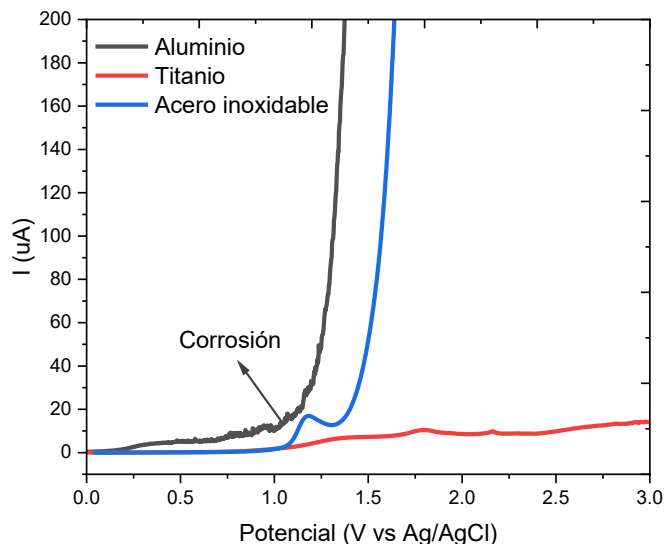
4.5. Evaluación de colector catódico para baterías de ion litio

En la **figura 14** se aprecia que el aluminio es susceptible a la corrosión a potenciales inferiores a 1.1 V, lo cual es perjudicial, ya que genera una capa resistiva resultando en la disminución en la conductividad electrónica entre el material activo y el colector. El colector de acero inoxidable se mantiene estable a potenciales inferiores a 1.4 V y el colector de titanio se mantiene estable a potenciales inferiores a 3.0 V. El colector de titanio es un buen candidato para ser empleado para cátodos de alto voltaje; tales como $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\sim 4.7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) (Lu *et al.*, 2013), LiMnPO_4 ($\sim 4.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$) (Pivko *et al.*, 2012), LiCoPO_4 ($\sim 4.8 \text{ V vs. Li/Li}^+$) (Bramnik *et al.*, 2007) y LiNiPO_4 ($\sim 5.2 \text{ V vs. Li/Li}^+$) (Wolfenstine & Allen, 2005); sin embargo, en la presente tesis se evaluaron cátodos comerciales de LiFePO_4 ($\sim 3.4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) (Carriazo *et al.*, 2012) y LiMn_2O_4 ($\sim 4.0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) (Tang *et al.*, 2013), para los cuales es conveniente utilizar acero inoxidable como colector corriente para cátodo por ser más económico y ligero; además es electroquímicamente estable a los potenciales de oxidación y reducción de los cátodos comerciales a emplear (LFP y LMO).

Figura 14.

Voltamperometría de barrido lineal de diferentes colectores de corriente para cátodo.

Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



4.6 Evaluación de cátodos mediante voltamperometría cíclica

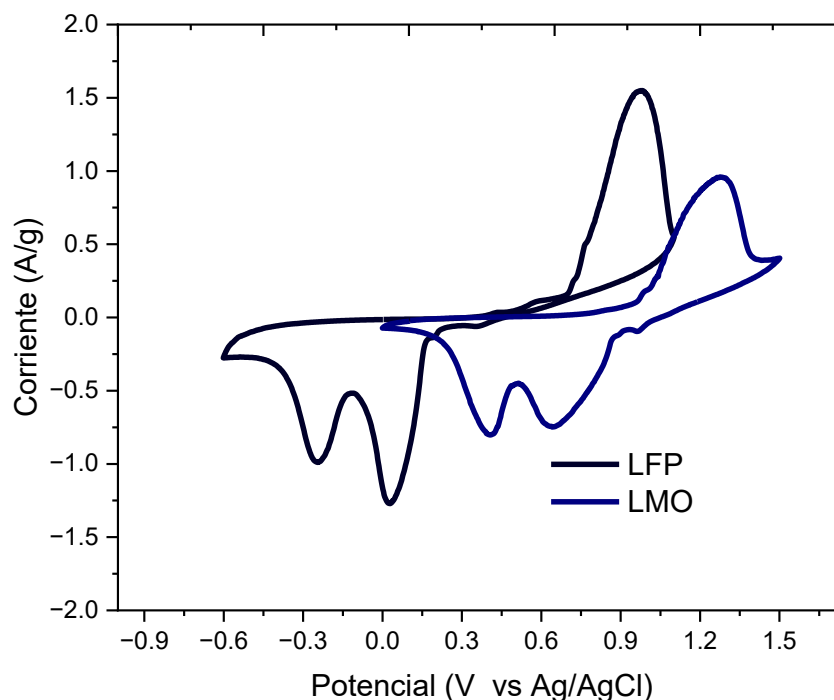
En la **figura 15**, se observa el comportamiento de dos cátodos comerciales basados en LiFePO_4 (LFP) y LiMn_2O_4 (LMO) con el electrolito eutéctico acuoso 4.1 LOU, en donde se observa que en ambos materiales se da el proceso de des-intercalación (proceso anódico) e intercalación (proceso catódico) de iones litio. Para el LFP, el proceso de des-intercalación de iones litio se da a potencial de oxidación de $0.98 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{saturado})}$, mientras que el proceso de intercalación de iones litio se da a potenciales de reducción de 0.03 y $-0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{saturado})}$. Por otro lado, el proceso de des-intercalación de iones litio para el LMO se da a potenciales de oxidación de $1.28 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{saturado})}$, mientras que el proceso de intercalación se da a potenciales de reducción de 0.65 y $0.40 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{saturado})}$. Estos resultados guardan relación con los potenciales reportados en la literatura (Zhang *et al.*, 2022).

Asimismo, se ha normalizado las corrientes con respecto a la masa de material activo y a partir de estos resultados se infiere que el LFP presenta una mayor capacidad para la des-intercalación e intercalación de iones litio con respecto al LMO. La capacidad específica teórica para el LFP es de $\sim 170 \text{ mA h g}^{-1}$ y del LMO de 147 mA h g^{-1} (Bouguern *et al.*, 2024), lo cual es comparable con los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica. Los resultados

de las repeticiones de las pruebas de voltamperometría cíclica para los diferentes electrodos de LFP y LMO se pueden encontrar en la información suplementaria (**Figuras S12-S13**).

Figura 15.

*Voltamperometría cíclica dos cátodos comerciales, LiFePO_4 (LFP) y LiMn_2O_4 (LMO).
Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.*



4.7 Evaluación de colector anódico para baterías de ion litio

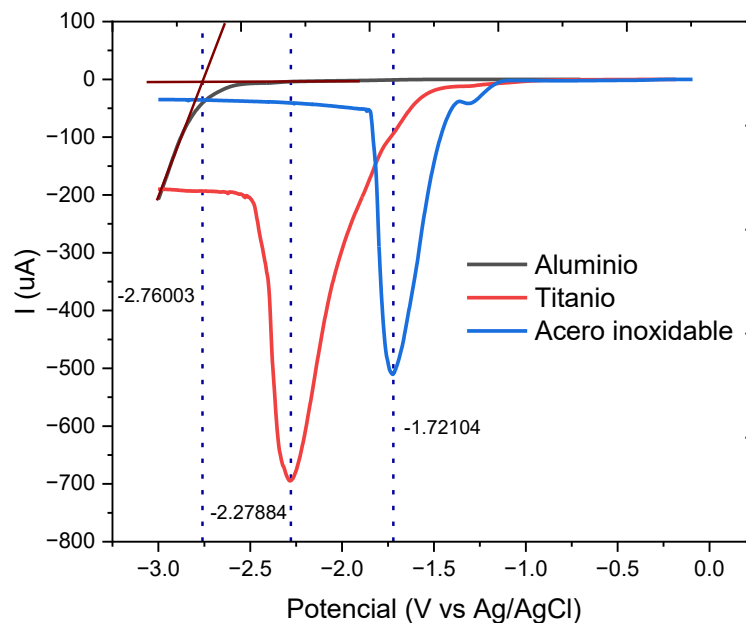
En la **figura 16** se aprecia que el aluminio se mantiene estable a potenciales inferiores de $-2.76 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{saturado})}$; mientras que el titanio y el acero inoxidable son catalíticos para la reducción de la urea a -2.28 V y a -1.72 V , respectivamente. La reducción de la urea produce CO_2 , el cual va a interaccionar con la sal de litio para formar una capa estable a base de Li_2CO_3 .

Es por ello, que emplear acero inoxidable como colector para el ánodo es estratégico para fomentar la formación de la capa SEI sobre el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Figura 16.

Voltamperometría de barrido lineal de diferentes colectores de corriente para ánodo.

Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



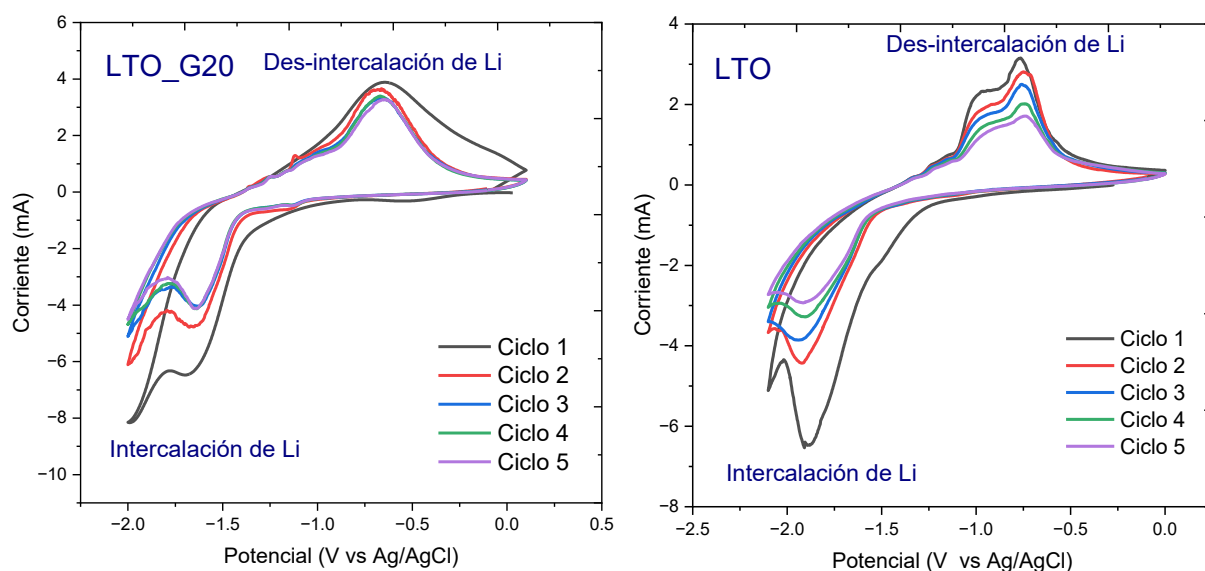
4.8 Estudios de optimización del ánodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Se puede ver en la **figura 17** que las intensidades de banda del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) sin recubrir se reducen en los ciclos subsecuentes. Con el aumento del número de ciclos 1-5 los procesos de inserción y des-inserción de iones litio disminuye significativamente. Esto probablemente se deba a la interacción de LTO con el agua, lo que genera la degradación del material activo. El grafeno es un compuesto de naturaleza hidrofóbica, ya que no contiene grupos polares en su superficie, y por ende, su interacción con moléculas de agua se verá suprimida. En comparación con los bandas del LTO sin recubrir, el LTO recubierto con 20 % de grafeno presenta una mejora significativa tanto en la retención de la capacidad durante los primeros 5 ciclos como en la cinética de la reacción. El LTO_G20 presenta bandas bien definidos relacionados a los procesos de intercalación ($-1.64 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{saturado})}$) y des-intercalación de iones litio ($-0.66 \text{ V vs Ag/AgCl}_{(\text{saturado})}$). La formación de la capa SEI se puede observar durante los primeros ciclos de la voltamperometría cíclica, la cual consiste en la degradación de una pequeña porción del electrolito para formar una capa formada de carbonato de litio (Bouguern *et al.*, 2024). Esta capa es de suma importancia para mejorar la ciclabilidad

de la batería. Por otro lado, los electrodos LTO_G5, LTO_G10 y LTO_G15 no presentan mejoría en la retención de la capacidad para el proceso de intercalación y des-intercalación de iones litio; mientras que el electrodo LTO_G25 sí puede retener la capacidad y esos resultados se pueden observar en la información suplementaria de la **figura S8-11** comparando las corrientes anódicas. Los resultados de las repeticiones de las pruebas de voltamperometría cíclica para los diferentes electrodos de LTO sin y con recubrimiento con grafeno se pueden encontrar en la información suplementaria (**Figuras S14-S19**).

Figura 17.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 20 % de recubrimiento de grafeno (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



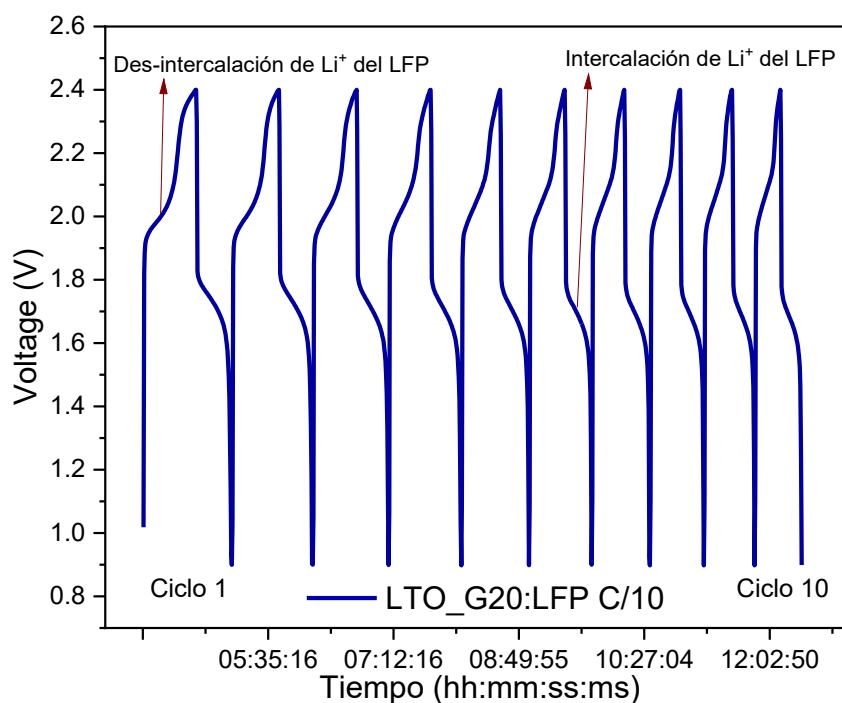
4.9 Evaluación electroquímica en una batería de ion litio CR2032

La curva voltaje en función del tiempo permite visualizar claramente los límites de voltaje superior e inferior, así como el tiempo de ciclo (**Figura 18**). Con esta curva de tiempo, todos los ciclos son identificables y las etapas de carga/descarga tienen generalmente un aspecto simétrico si los procesos son reversibles. A partir de esta gráfica se puede apreciar los procesos de intercalación y des-intercalación de iones litio en la batería LTO_G20/LFP, asimismo se observa una caída drástica de potencial de 2.40 a 1.79 V el cual puede ser relacionado a problemas de polarización debido a la viscosidad del electrolito eutéctico acuoso. En los análisis de voltamperometría cíclica (**figura 15**) de las semiceldas se observaron separaciones de bandas

para los procesos de inserción y des-inserción de iones litio de 0.94 V (LFP) y este fenómeno puede ser observado mediante los ensayos de carga y descarga.

Figura 18.

Perfil de carga y descarga de una batería de ion litio LTO_G20 LFP. Electrolito eutéctico acuoso: 4.1 LOU.



Nota: Los parámetros a emplear son los siguientes: rango de voltaje de 0.9 – 2.4 V. Tasa de carga y descarga 0.1 C durante 100 ciclos. Reposo de 12 h.

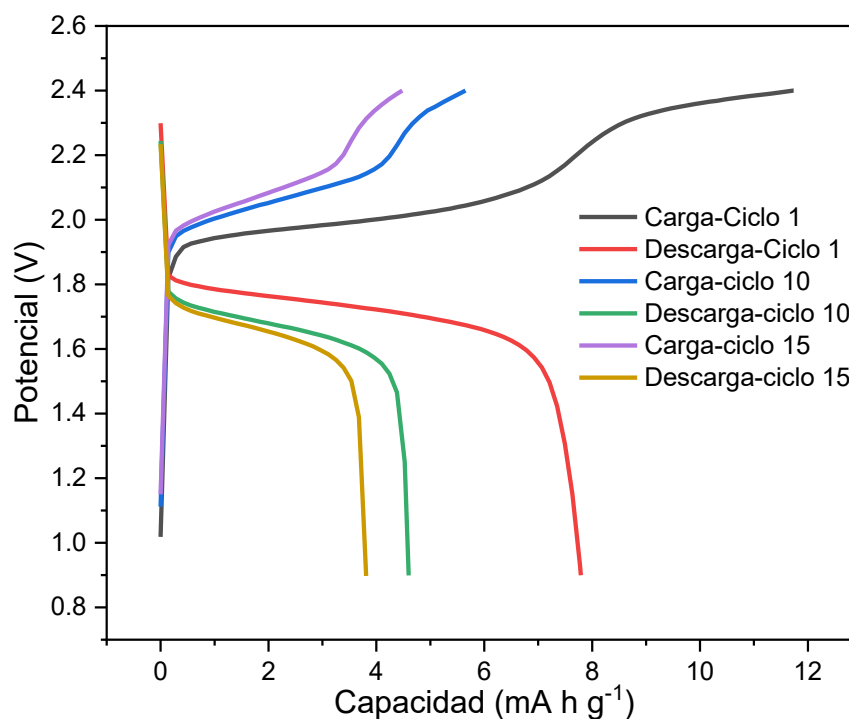
La capacidad de una batería se determinó mediante los análisis de carga y descarga galvanostática. La **figura 19** muestra la capacidad que presenta la batería LTO_G20/LFP alrededor de 8 mA h g⁻¹. La poca capacidad obtenida puede deberse a los fenómenos de polarización que ocurren en la batería, así como también a la relación electrodo positivo/electrodo negativo incorrecta. Por otro lado, se observa que la capacidad de la batería se pierde al transcurso de los ciclos y esto es congruente con otros estudios en baterías de ion litio acuosas (Luo & Xia, 2007 & Zhang *et al.*, 2022). Este fenómeno se puede deber a varios

factores que abarcan desde la degradación del electrolito, formación de una capa SEI inestable, degradación de los electrodos, entre otros.

Figura 19.

Perfil de potencial vs capacidad específica de una batería de ion litio LTO_G20 LFP.

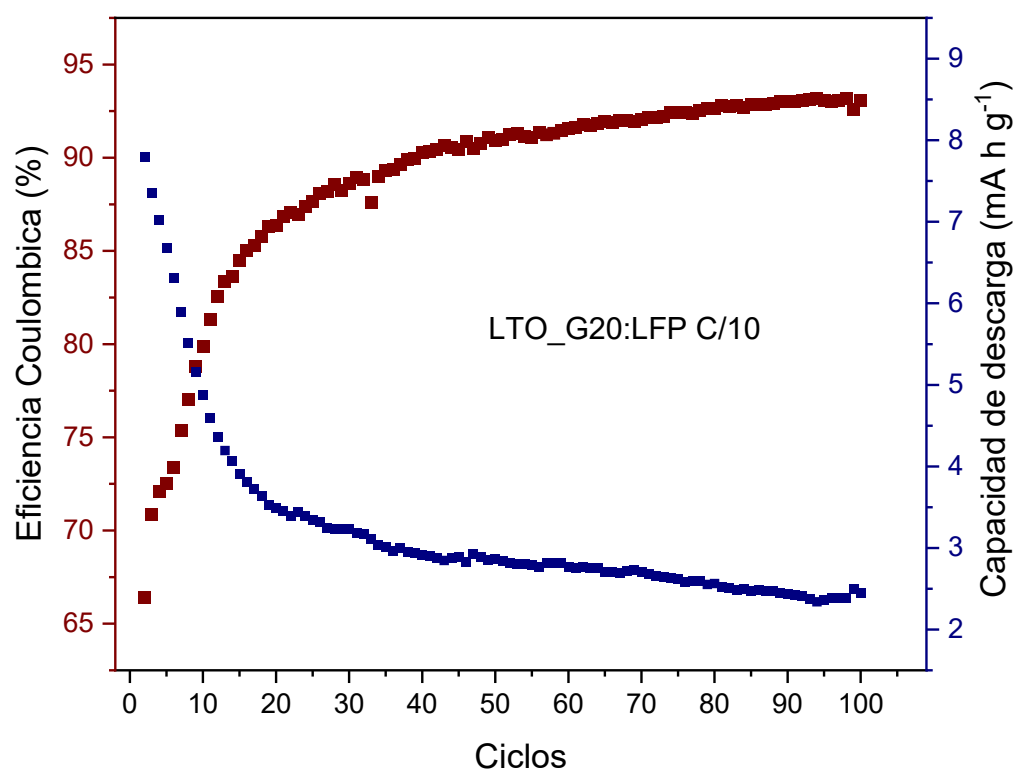
Electrolito eutéctico acuoso: 4.1 LOU.



Los estudios de carga y descarga galvanostática también nos permite calcular el rendimiento de una batería en términos de eficiencia coulombica. La **figura 20** muestra que durante los primeros 30 ciclos de carga y descarga se estabiliza la batería, posterior a ello se aprecia que la batería LTO_G20/LFP presenta una eficiencia coulombica superior al 90 %. La baja eficiencia coulombica puede deberse a los problemas de polarización presentes en la batería.

Figura 20.

Eficiencia coulombica de una batería de ion litio LTO_G20 LFP. Electrolito eutéctico acuoso: 4.1 LOU.



Conclusiones

Los electrolitos eutécticos acuosos luego de ser preparados permanecieron estables a temperatura ambiente y en fase líquida. Los estudios mediante espectroscopia de infrarrojo cercano y medio permiten detectar el cambio en la banda ancha del agua, indicando que los electrolitos eutécticos acuosos I y II presentaron una menor cantidad de agua libre, debido a la presencia de la urea, metilurea y dimetilurea, los cuales interaccionan con el agua, rompiendo el enlace entre moléculas de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

Mediante estudios de análisis termogravimétrico se encontró que el 4.1 LOU mostró una elevada estabilidad térmica a un amplio rango de temperatura a 191 °C y una alta conductividad iónica de 3.6 mS cm^{-1} .

Los ensayos de LSV muestran que la ventana de estabilidad electroquímica de los electrolitos eutécticos acuosos I y II son superiores a 3,0 V lo cual permite abarcar una mayor cantidad de electrodos comerciales, asimismo, el electrolito 4.1 LOU presenta una amplia ESW de 4.47 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{saturado})}$, lo cual resulta atractivo para ser empleado en baterías de ion litio.

Se evaluaron distintos colectores para baterías de ion litio, en donde el acero inoxidable presenta una mejor compatibilidad con el electrolito 4.1 LOU. Asimismo, se determinó que el electrolito 4.1 LOU permite la intercalación y des-intercalación de iones litio en cátodos comerciales LFP y LMO.

El pre-tratamiento realizado al ánodo de LTO mediante recubrimiento con grafeno mejoro la estabilidad y la conductividad electrónica del material activo.

Los ensayos de carga y descarga galvanostática de la batería LTO_G20/LFP nos permitió interpretar los procesos de intercalación y des-intercalación de iones litio, obtener la capacidad específica de la batería de alrededor de 8 mA h g^{-1} y con una eficiencia coulombica superior a 90 %.

Trabajos futuros

- Realizar estudios computacionales que puedan respaldar estos valores de la ventana de estabilidad electroquímica.
- Evaluar otros compuestos aceptores/receptores de puentes de hidrógeno que permitan interactuar con el agua libre y de esa manera disminuir la actividad catalítica del agua.
- Estudios de los electrolitos eutécticos obtenidos con cátodos de alto voltaje y elevada capacidad específica.
- Optimización de la relación de electrodo positivo y negativo para mejorar la capacidad y el rendimiento de la batería.

Referencias

- Ahn, H., Kim, D., Lee, M., & Nam, K. W. (2023). Challenges and possibilities for aqueous battery systems. *Communications Materials*, 4(1), 1–19. <https://doi.org/10.1038/s43246-023-00367-2>
- An introduction to online NIR water measurements in liquid samples. (2019, enero 23). AZoM. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17511>
- Balducci, A. (2017). Ionic liquids in lithium-ion batteries. *Topics in Current Chemistry (Journal)*, 375(2), 20. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0109-8>
- Boggs, B. K., King, R. L., & Botte, G. G. (2009). Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 32, 4859–4861. <https://doi.org/10.1039/b905974a>
- Borah, R., Hughson, F. R., Johnston, J., & Nann, T. (2020). On battery materials and methods. *Materials Today. Advances*, 6(100046), 100046. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046>
- Bouguern, M. D., Kumar, A., & Zaghib, K. (2024). The critical role of interfaces in advanced Li-ion battery technology: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 623(235457), 235457. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235457>
- Bramnik, N. N., Nikolowski, K., Baecht, C., Bramnik, K. G., & Ehrenberg, H. (2007). Phase transitions occurring upon lithium Insertion–Extraction of LiCoPO₄. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society*, 19(4), 908–915. <https://doi.org/10.1021/cm062246u>
- Carriazo, D., Rossell, M. D., Zeng, G., Bilecka, I., Erni, R., & Niederberger, M. (2012). Formation mechanism of LiFePO₄ sticks grown by a microwave-assisted liquid-phase process. *Small*, 8(14), 2231–2238. <https://doi.org/10.1002/smll.201102515>
- Chao, D., & Qiao, S.-Z. (2020). Toward high-voltage aqueous batteries: Super- or low-concentrated electrolyte? *Joule*, 4(9), 1846–1851. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.07.023>
- Chen, J., Vatamanu, J., Xing, L., Borodin, O., Chen, H., Guan, X., Liu, X., Xu, K., & Li, W. (2020). Improving electrochemical stability and low-temperature performance with water/acetonitrile hybrid electrolytes. *Advanced Energy Materials*, 10(3), 1902654. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902654>
- Chen, S., Jeong, S. R., & Tao, S. (2022). Key materials and future perspective for aqueous rechargeable lithium-ion batteries. *Materials Reports: Energy*, 2(2), 100096. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2022.100096>

- Chen, S., Gao, Z., & Sun, T. (2021). Safety challenges and safety measures of Li-ion batteries. *Energy Science & Engineering*, 9(9), 1647–1672. <https://doi.org/10.1002/ese3.895>
- Chen, S., Sun, P., Sun, B., Humphreys, J., Zou, P., Xie, K., & Tao, S. (2021). Nitrate-based ‘oversaturated gel electrolyte’ for high-voltage and high-stability aqueous lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 37, 598–608. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.038>
- Cirmi, D., Aydın, R., & Köleli, F. (2015). The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne, Switzerland)*, 736, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.10.024>
- Deng, K., Zeng, Q., Wang, D., Liu, Z., Wang, G., Qiu, Z., Zhang, Y., Xiao, M., & Meng, Y. (2020). Nonflammable organic electrolytes for high-safety lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 32, 425–447. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.018>
- 1,3-Dimethylurea (96-31-1) Raman. (2024). Chemicalbook.com. Recuperado el 12 de julio de 2024, de https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_96-31-1_Raman.htm
- Dinh, T. T. A., Huynh, T. T. K., Le, L. T. M., Truong, T. T. T., Nguyen, O. H., Tran, K. T. T., Tran, M. V., Tran, P. H., Kaveevivitchai, W., & Le, P. M. L. (2020). Deep eutectic solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] imide (LiTFSI) and 2,2,2-trifluoroacetamide (TFA) as a promising electrolyte for a high voltage lithium-ion battery with a LiMn_2O_4 cathode. *ACS Omega*, 5(37), 23843–23853. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03099>
- Dong, D., Xie, J., Liang, Z., & Lu, Y.-C. (2022). Tuning intermolecular interactions of molecular crowding electrolyte for high-performance aqueous batteries. *ACS Energy Letters*, 7(1), 123–130. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c02064>
- Dubouis, N., Lemaire, P., Mirvaux, B., Salager, E., Deschamps, M., & Grimaud, A. (2018). The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes. *Energy & Environmental Science*, 11(12), 3491–3499. <https://doi.org/10.1039/c8ee02456a>
- Francis, C. F. J., Kyratzis, I. L., & Best, A. S. (2020). Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: A review. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 32(18), e1904205. <https://doi.org/10.1002/adma.201904205>
- Habashi, F., Mikhail, S. A., & Van, K. V. (1976). Reduction of sulfates by hydrogen. *Canadian Journal of Chemistry*, 54(23), 3646–3650. <https://doi.org/10.1139/v76-524>
- Hannan, M. A., Hoque, M. M., Hussain, A., Yusof, Y., & Ker, P. J. (2018). State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications: Issues and recommendations. *IEEE access: practical innovations, open solutions*, 6,

- 19362–19378. <https://doi.org/10.1109/access.2018.2817655>
- Kong, J., Wang, Y., Wu, Y., Zhang, L., Gong, M., Lin, X., & Wang, D. (2022). Toward high-energy-density aqueous lithium-ion batteries using silver nanowires as current collectors. *Molecules* (Basel, Switzerland), 27(23), 8207. <https://doi.org/10.3390/molecules27238207>
- Larcher, D., & Tarascon, J.-M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry*, 7(1), 19–29. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>
- Lin, R., Ke, C., Chen, J., Liu, S., & Wang, J. (2022). Asymmetric donor acceptor molecule-regulated core-shell-solvation electrolyte for high-voltage aqueous batteries. *Joule*, 6(2), 399–417. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.01.002>
- Linden, D., & Reddy, T. (2001). *Handbook of batteries* (3a ed.). McGraw-Hill Professional. p. 34.14
- Liu, L., Tian, F., Wang, X., Yang, Z., Chen, Q., & Wang, X. (2012). Electrochemical behavior of spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry: Current Research and Development in Science and Technology*, 16(2), 491–497. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1357-0>
- Lu, Z., Rui, X., Tan, H., Zhang, W., Hng, H. H., & Yan, Q. (2013). Synthesis of single-crystalline LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Nanocrystals and their lithium storage properties. *ChemPlusChem*, 78(3), 218–221. <https://doi.org/10.1002/cplu.201200294>
- Lucas, Alec. (2022, 4 de noviembre). Lithium Market Update: Elevated Prices Are Creating Favorable Dynamics for Miners. <https://www.globalxetfs.com/>
- Luo, J.-Y., & Xia, Y.-Y. (2007). Aqueous lithium-ion battery $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with high power and energy densities as well as superior cycling stability. *Advanced Functional Materials*, 17(18), 3877–3884. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700638>
- Lux, S. F., Terborg, L., Hachmöller, O., Placke, T., Meyer, H.-W., Passerini, S., Winter, M., & Nowak, S. (2013). LiTFSI stability in water and its possible use in aqueous lithium-ion batteries: pH dependency, electrochemical window and temperature stability. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(10), A1694–A1700. <https://doi.org/10.1149/2.039310jes>
- Markowitz, M. M., Boryta, D. A., & Stewart, H., Jr. (1964). Lithium perchlorate oxygen candle. Pyrochemical source of pure oxygen. *I & EC Product Research and Development*, 3(4), 321–330. <https://doi.org/10.1021/i360012a016>
- Methylurea(598-50-5) IR Spectrum. (s/f). Chemicalbook.com. Recuperado el 8 de diciembre de 2024, de https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_598-50-5_IR1.htm

- Osinermin. (2018, 20 de julio). Conoce más sobre el litio. <https://www.gob.pe/institucion/osinermin/noticias/214031-conoce-mas-sobre-el-litio>
- Pan, X. N., Hou, J., Liu, L., Yang, P. X., Zhang, J. Q., An, M. Z., & Li, N. (2017). A piperidinium-based ester-functionalized ionic liquid as electrolytes in Li/LiFePO₄ batteries. *Ionics*, 23(11), 3151–3161. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2104-z>
- Pivko, M., Bele, M., Tchernychova, E., Logar, N. Z., Dominko, R., & Gaberscek, M. (2012). Synthesis of nanometric LiMnPO₄ via a two-step technique. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society*, 24(6), 1041–1047. <https://doi.org/10.1021/cm203095d>
- Reddy, T. (2010). *Linden's handbook of batteries* (4a ed.). McGraw-Hill Professional.
- Subramanya, U., Chua, C., He Leong, V. G., Robinson, R., Cruz Cabiltes, G. A., Singh, P., Yip, B., Bokare, A., Erogbogbo, F., & Oh, D. (2020). Carbon-based artificial SEI layers for aqueous lithium-ion battery anodes. *RSC Advances*, 10(2), 674–681. <https://doi.org/10.1039/c9ra08268a>
- Suo, L., Borodin, O., Gao, T., Olguin, M., Ho, J., Fan, X., Luo, C., Wang, C., & Xu, K. (2015). “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science (New York, N.Y.)*, 350(6263), 938–943. <https://doi.org/10.1126/science.aab1595>
- Suo, L., Oh, D., Lin, Y., Zhuo, Z., Borodin, O., Gao, T., Wang, F., Kushima, A., Wang, Z., Kim, H.-C., Qi, Y., Yang, W., Pan, F., Li, J., Xu, K., & Wang, C. (2017). How solid-electrolyte interphase forms in aqueous electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 139(51), 18670–18680. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10688>
- Sun, H., Li, L., Chen, H.-C., Duan, D., Humayun, M., Qiu, Y., Zhang, X., Ao, X., Wu, Y., Pang, Y., Huo, K., Wang, C., & Xiong, Y. (2022). Highly efficient overall urea electrolysis via single-atomically active centers on layered double hydroxide. *Science Bulletin*, 67(17), 1763–1775. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2022.08.008>
- Tang, W., Hou, Y., Wang, F., Liu, L., Wu, Y., & Zhu, K. (2013). LiMn₂O₄ nanotube as cathode material of second-level charge capability for aqueous rechargeable batteries. *Nano Letters*, 13(5), 2036–2040. <https://doi.org/10.1021/nl400199r>
- Urea(57-13-6) IR Spectrum. (s/f). Chemicalbook.com. Recuperado el 8 de noviembre de 2024, de https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_57-13-6_IR1.htm
- Vedharathinam, V., & Botte, G. G. (2012). Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 81, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.007>

- Von Wald Cresce, A., & Xu, K. (2021). Aqueous lithium-ion batteries. *Carbon Energy*, 3(5), 721–751. <https://doi.org/10.1002/cey2.106>
- Wang, F., Borodin, O., Ding, M. S., Gobet, M., Vatamanu, J., Fan, X., Gao, T., Eidson, N., Liang, Y., Sun, W., Greenbaum, S., Xu, K., & Wang, C. (2018). Hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte for safe and high-energy Li-ion batteries. *Joule*, 2(5), 927–937. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.011>
- Wang, Y., Wang, T., Dong, D., Xie, J., Guan, Y., Huang, Y., Fan, J., & Lu, Y.-C. (2022). Enabling high-energy-density aqueous batteries with hydrogen bond-anchored electrolytes. *Matter*, 5(1), 162–179. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.10.021>
- Wolfenstine, J., & Allen, J. (2005). $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ redox potential in LiNiPO_4 . *Journal of Power Sources*, 142(1–2), 389–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.11.024>
- Process Insights. (2023, febrero 17). Water in solvents. <https://www.process-insights.com/products-3/products-industrial/nir-uv-vis-process-and-lab-analyzers/water-in-solvents/>
- Xie, J., Guan, Y., Huang, Y., & Lu, Y.-C. (2022). Solid–electrolyte interphase of molecular crowding electrolytes. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society*, 34(11), 5176–5183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00722>
- Xu, J., Ji, X., Zhang, J., Yang, C., Wang, P., Liu, S., Ludwig, K., Chen, F., Kofinas, P., & Wang, C. (2022). Aqueous electrolyte design for super-stable 2.5 V $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \parallel \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pouch cells. *Nature Energy*, 7(2), 186–193. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00977-5>
- Yamada, Y., Usui, K., Sodeyama, K., Ko, S., Tateyama, Y., & Yamada, A. (2016). Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries. *Nature Energy*, 1(10). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.129>
- Yue, J., Zhang, J., Tong, Y., Chen, M., Liu, L., Jiang, L., Lv, T., Hu, Y.-S., Li, H., Huang, X., Gu, L., Feng, G., Xu, K., Suo, L., & Chen, L. (2021). Aqueous interphase formed by CO_2 brings electrolytes back to salt-in-water regime. *Nature Chemistry*, 13(11), 1061–1069. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00787-y>
- Zhang, C., Chen, B., Cai, H., Huang, R., Liu, Y., & Pan, H. (2022). Adjusting the local solvation structures and hydrogen bonding networks for stable aqueous batteries with reduced cost. *Journal of Energy Chemistry*, 68, 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.12.005>
- Zhang, X., Chen, J., Xu, Z., Dong, Q., Ao, H., Hou, Z., & Qian, Y. (2022). Aqueous electrolyte with moderate concentration enables high-energy aqueous rechargeable lithium ion battery for large scale energy storage. *Energy Storage Materials*, 46, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.009>

- Zhang, Y., Lewis, N. H. C., Mars, J., Wan, G., Weadock, N. J., Takacs, C. J., Lukatskaya, M. R., Steinrück, H.-G., Toney, M. F., Tokmakoff, A., & Maginn, E. J. (2021). Water-in-salt LiTFSI aqueous electrolytes. 1. Liquid structure from combined molecular dynamics simulation and experimental studies. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 125(17), 4501–4513. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c02189>
- Zhang, X., Dong, M., Xiong, Y., Hou, Z., Ao, H., Liu, M., Zhu, Y., & Qian, Y. (2020). Aqueous rechargeable Li^+/Na^+ hybrid ion battery with high energy density and long cycle life. *Small*, 16(41), e2003585. <https://doi.org/10.1002/sml.202003585>
- Zhao, J., Zhang, J., Yang, W., Chen, B., Zhao, Z., Qiu, H., Dong, S., Zhou, X., Cui, G., & Chen, L. (2019). “Water-in-deep eutectic solvent” electrolytes enable zinc metal anodes for rechargeable aqueous batteries. *Nano Energy*, 57, 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.086>
- Zhu, N., Qian, F., Xu, X., Wang, M., & Teng, Q. (2021). Thermogravimetric experiment of urea at constant temperatures. *Materials*, 14(20), 6190. <https://doi.org/10.3390/ma14206190>

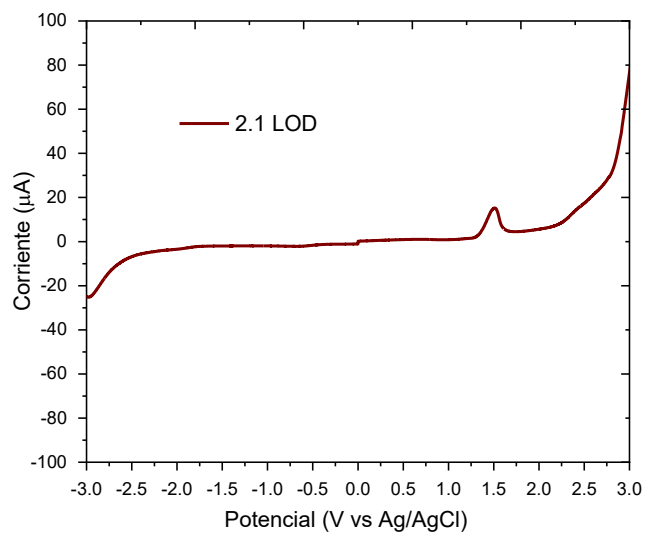
Anexos

Anexo S1.	Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 2.1 m LiClO ₄ : DMU: H ₂ O (2.1 LOD). Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl _(saturado) , respectivamente.....	1
Anexo S2.	Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiClO ₄ :MU: H ₂ O (4.5 LOM). Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl _(saturado) , respectivamente.	1
Anexo S3.	Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiClO ₄ :U: H ₂ O (4.5 LOU). Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl _(saturado) , respectivamente.....	2
Anexo S4.	Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.1 m LiClO ₄ :U: H ₂ O (4.1 LOU). Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl _(saturado) , respectivamente.....	2
Anexo S5.	Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiCl: U: H ₂ O (4.5 LU). Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl _(saturado) , respectivamente.....	3
Anexo S6.	Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiCl: MU: H ₂ O (4.5 LM). Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl _(saturado) , respectivamente.....	3
Anexo S7.	Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 3.5 m LiCl: U: H ₂ O (3.5 LM). Velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹ . Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl _(saturado) , respectivamente.....	4
Anexo S8.	Proporciones molares de electrolitos eutécticos acuosos	4
Anexo S9.	Valores de conductividad iónica de diferentes electrolitos eutécticos acuosos.	5
Anexo S10.	Estudios de voltamperometría cíclica del Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ recubierto con grafeno al 5 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s ⁻¹ . Electrolito: 4.1 LOU.	5
Anexo S11.	Estudios de voltamperometría cíclica del Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ recubierto con grafeno al 10 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s ⁻¹ . Electrolito: 4.1	

LOU.	6
Anexo S12. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con grafeno al 15 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.	6
Anexo S13. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con grafeno al 25 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.	7
Anexo S14. Voltamperometría cíclica del cátodo comercial LiMn_2O_4 (LMO). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	7
Anexo 15. Voltamperometría cíclica del cátodo comercial LiFePO_4 (LFP). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	8
Anexo S16. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	8
Anexo S17. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 5 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G5). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	9
Anexo S18. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 10 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G10). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	9
Anexo S19. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 15 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G15). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	10
Anexo S20. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 20 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G20). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	10
Anexo 21. Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 25 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G25). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.....	11

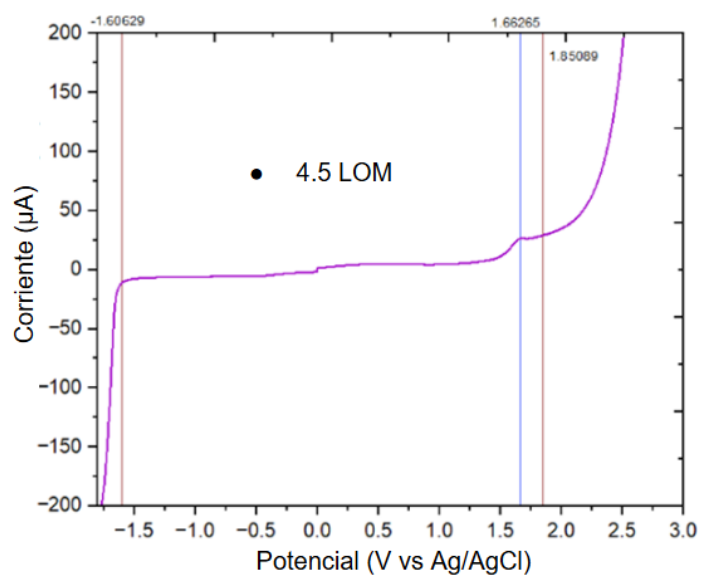
Anexo S1.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 2.1 m LiClO₄: DMU: H₂O (2.1 LOD). Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl_(saturado), respectivamente.



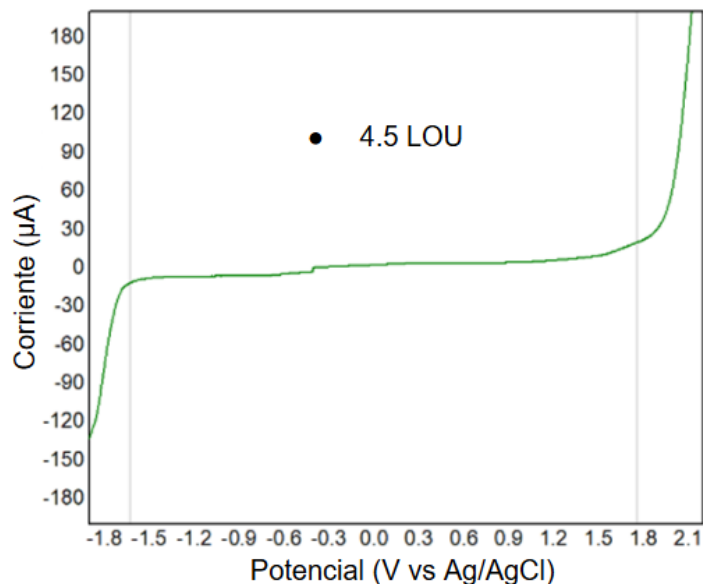
Anexo S2.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiClO₄:MU: H₂O (4.5 LOM). Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl_(saturado), respectivamente.



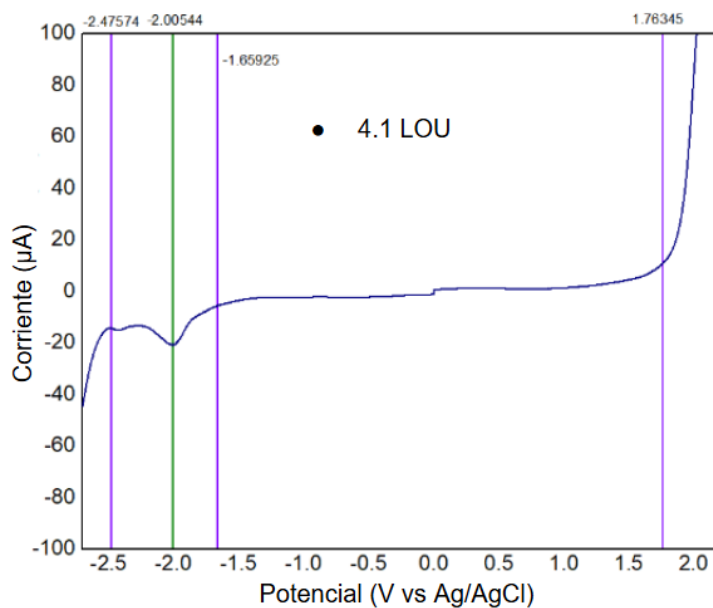
Anexo S3.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiClO₄:U: H₂O (4.5 LOU). Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl_(saturado), respectivamente.



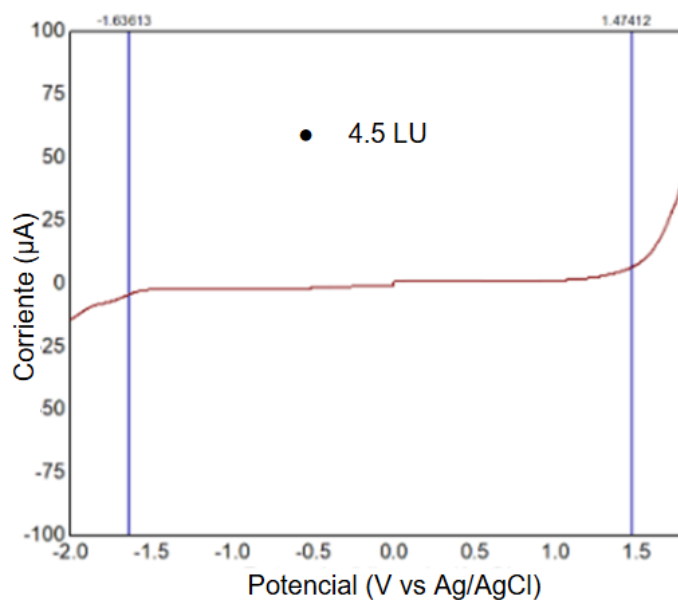
Anexo S4.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.1 m LiClO₄:U: H₂O (4.1 LOU). Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl_(saturado), respectivamente.



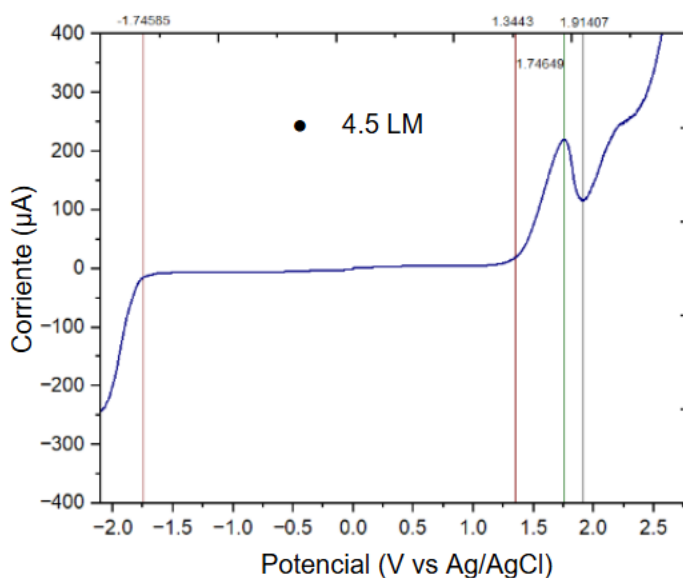
Anexo S5.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiCl: U: H₂O (4.5 LU). Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl_(saturado), respectivamente.



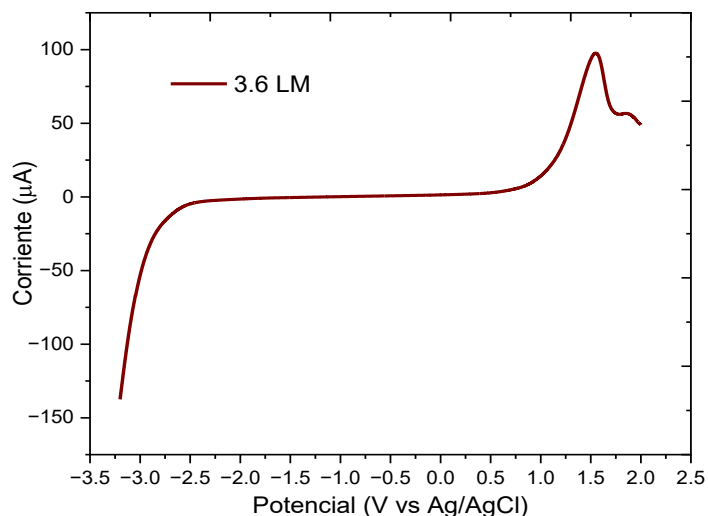
Anexo S6.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 4.5 m LiCl: MU: H₂O (4.5 LM). Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl_(saturado), respectivamente.



Anexo S7.

Ventana de estabilidad electroquímica del electrolito eutéctico acuoso 3.5 m LiCl: U: H₂O (3.5 LM). Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹. Electrodo de trabajo y electrodo de referencia son GCE y Ag/AgCl_(saturado), respectivamente.



Anexo S8.

Proporciones molares de electrolitos eutécticos acuosos

Electrolito eutéctico acuoso	Composición molar (mmol)	Solvente (v/v)	Forma eutéctico
4.5 m LiCl:U:H ₂ O	22:76:22	8.7:1 U: H ₂ O	Sí
4.5 m LiCl:MU:H ₂ O	6.30:14:22	2.17:1 MU:H ₂ O	Sí
3.6 m LiCl:MU:H ₂ O	5.07:14:22	2.17:1 MU:H ₂ O	Sí
4.5 m LiCl:DMU:H ₂ O	19.78:46:22	8.97:1 DMU:H ₂ O	No
4.0 m LiCl:DMU:H ₂ O	19.78:51.6:22	10.06:1 DMU:H ₂ O	No
3.0 m LiCl:DMU:H ₂ O	19.78:70.4:22	13.73:1 DMU:H ₂ O	No
2.0 m LiCl:DMU:H ₂ O	19.78:107.8:22	21.02:1 DMU:H ₂ O	No
1.0 m LiCl:DMU:H ₂ O	19.78:220.16:22	42.93:1 DMU:H ₂ O	No
4.5 m LiClO ₄ :U:H ₂ O	22:76:22	8.6:1 U: H ₂ O	Sí
4.1 m LiClO ₄ :U:H ₂ O	20:76:22	8.6:1 U: H ₂ O	Sí
4.5 m LiClO ₄ :MU:H ₂ O	22:54:22	8.4:1 MU:H ₂ O	Sí
4.5 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	9.48:19.5:22	3.8:1 DMU:H ₂ O	No
4.0 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	9.48:22:22	4.29:1 DMU:H ₂ O	No
3.0 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	9.48:31.4:22	6.12:1 DMU:H ₂ O	No
2.1 m LiClO ₄ :DMU:H ₂ O	9.48:46:22	8.97:1 DMU:H ₂ O	Sí

Nota: Las mezclas que no formaron electrolitos eutécticos en la proporción de 4.5 m con respecto a la sal de litio tuvieron aumentada la cantidad de solvente eutéctico (dimetilurea, DMU). La preparación de los electrolitos siguió un procedimiento similar al utilizado por Xu et al., 2022, y Zhang et al., 2022 [7,10].

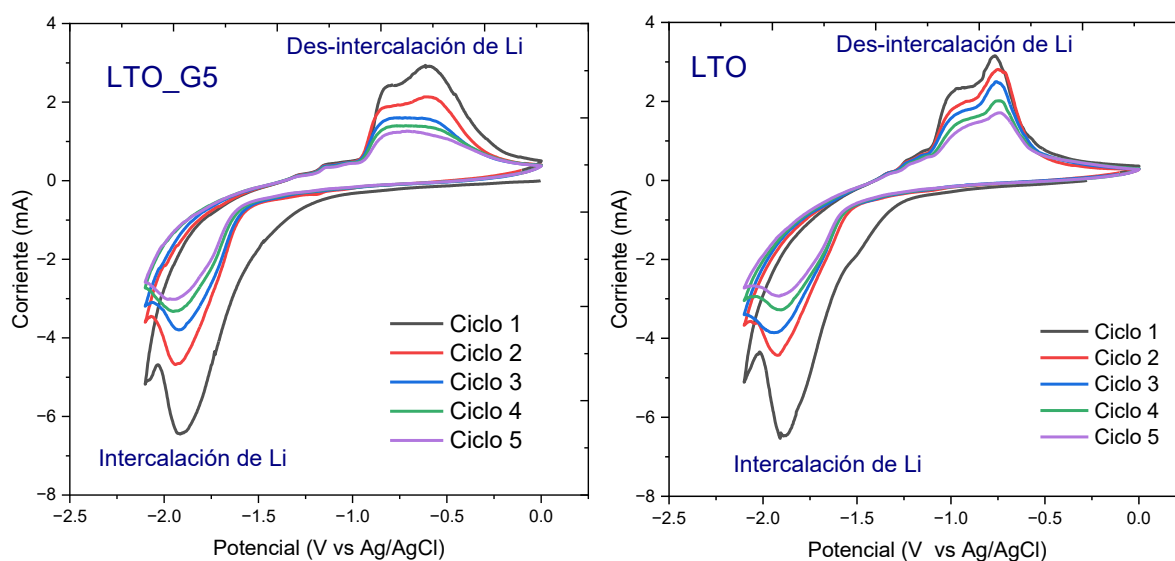
Anexo S9.

Valores de conductividad iónica de diferentes electrolitos eutécticos acuosos.

Electrolitos eutécticos acuosos	Conductividad iónica (mS cm ⁻¹)
4.5 LU	1.55
4.5 LOU	3.61
4.1 LOU	3.60
4.5 LOM	1.07
2.1 LOD	0.95

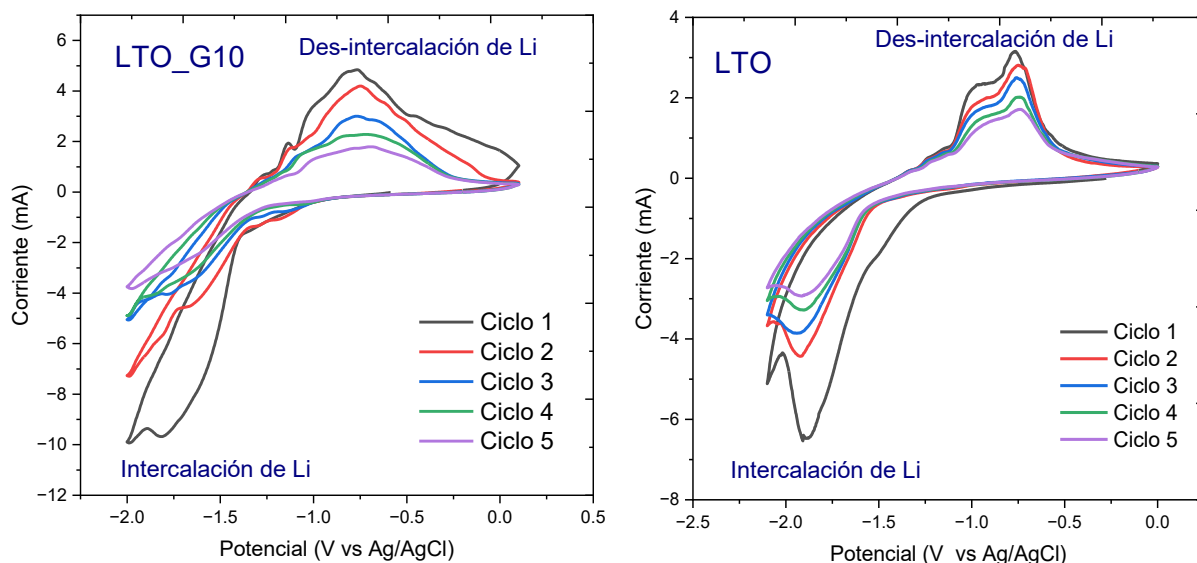
Anexo S10.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con grafeno al 5 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



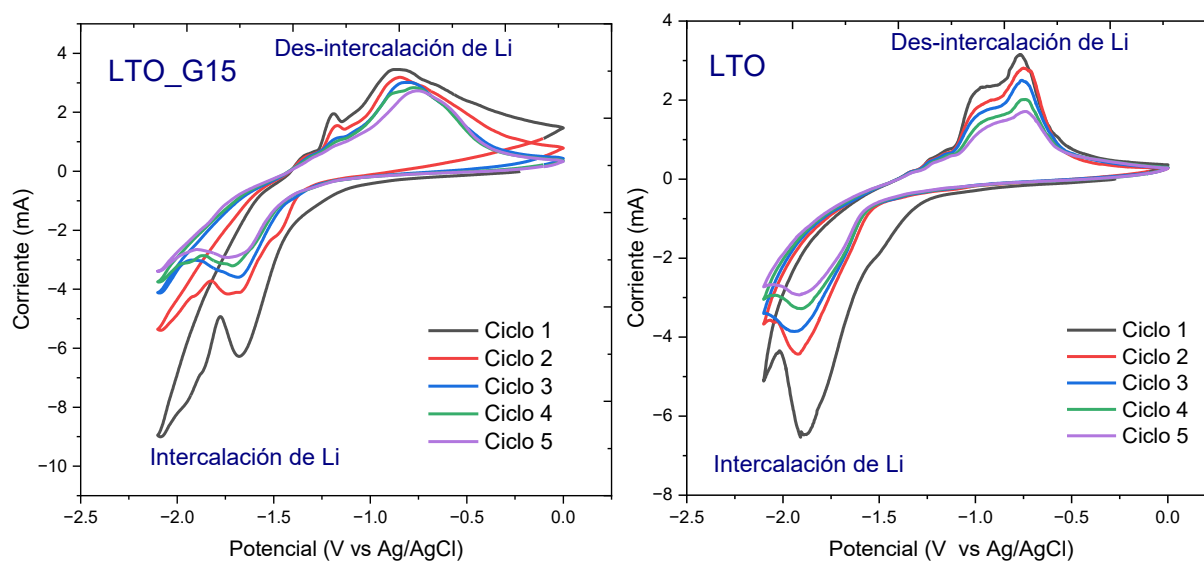
Anexo S11.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con grafeno al 10 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



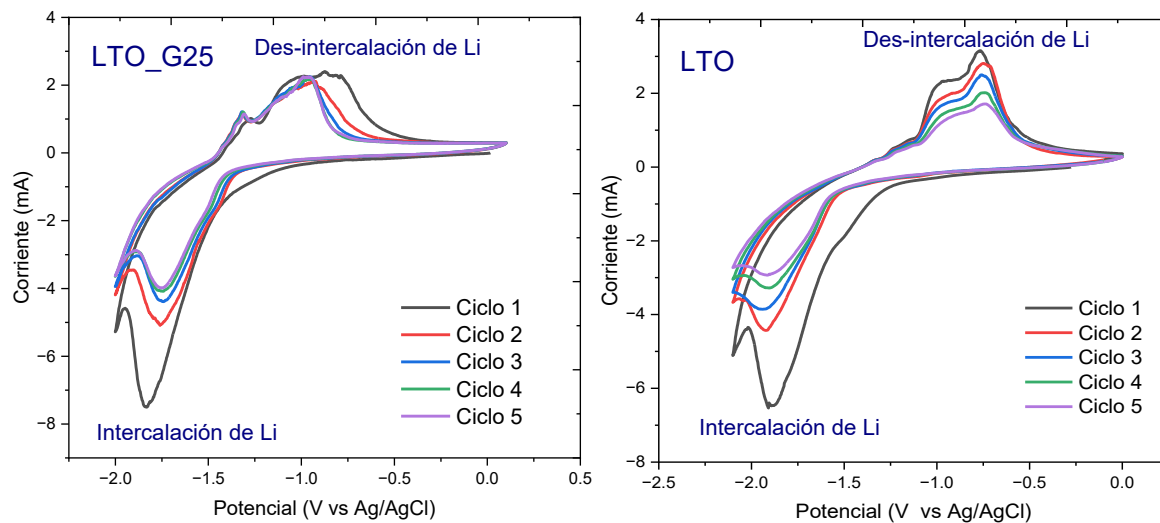
Anexo S12.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con grafeno al 15 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



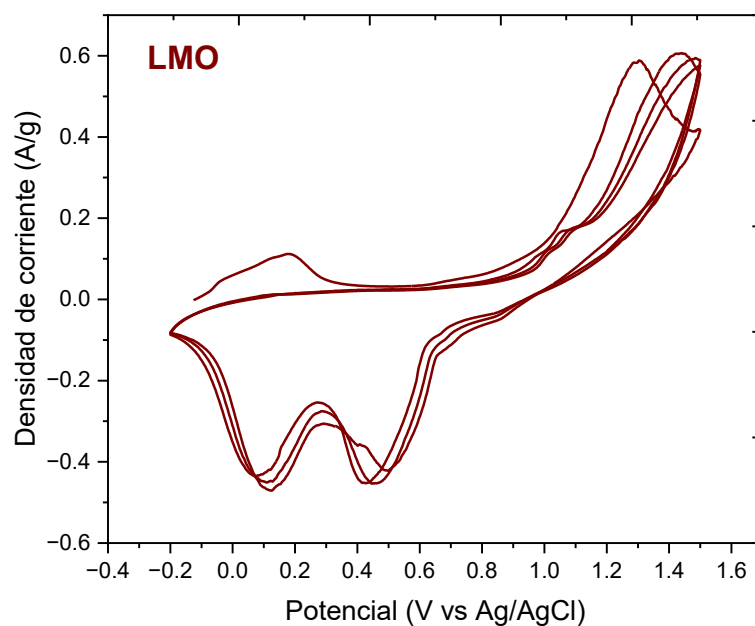
Anexo S13.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con grafeno al 25 % (izquierda) y sin grafeno (derecha). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



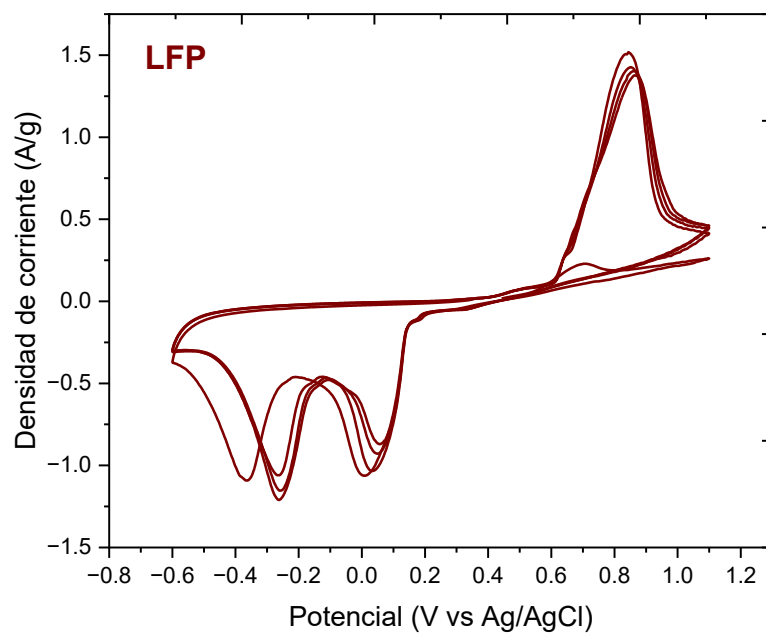
Anexo S14.

Voltamperometría cíclica del cátodo comercial LiMn_2O_4 (LMO). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



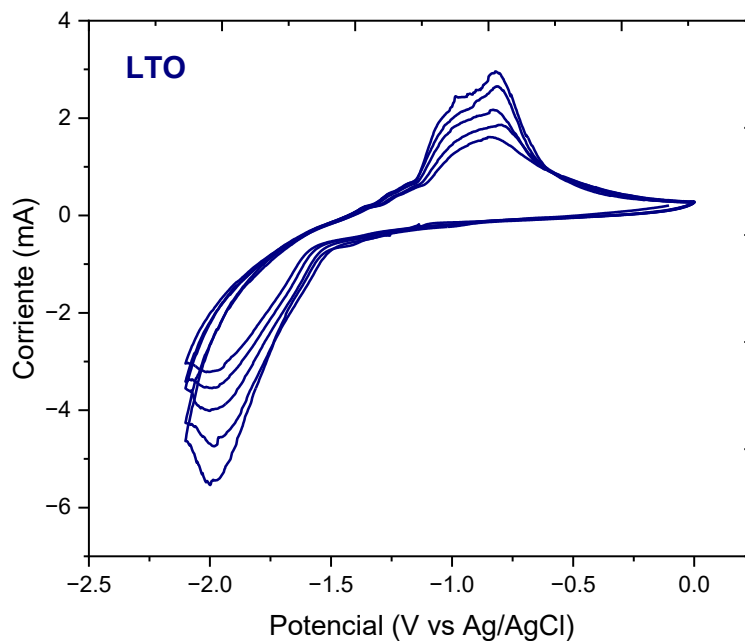
Anexo 15.

Voltamperometría cíclica del cátodo comercial LiFePO_4 (LFP). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



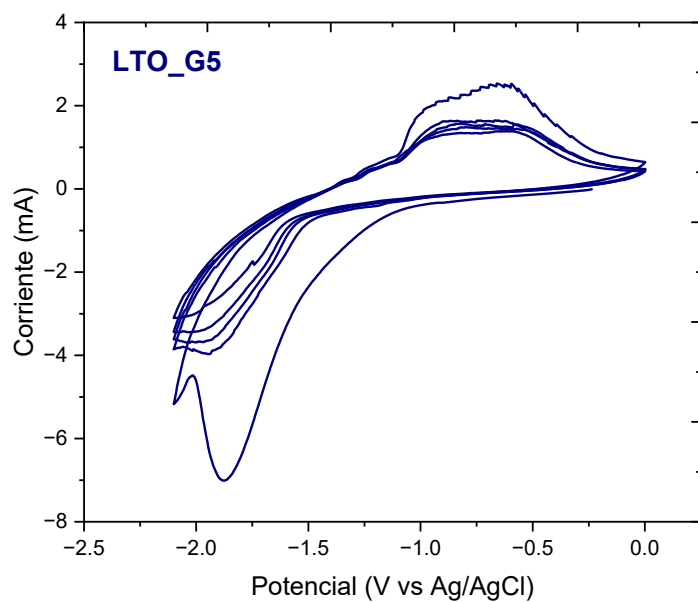
Anexo S16.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



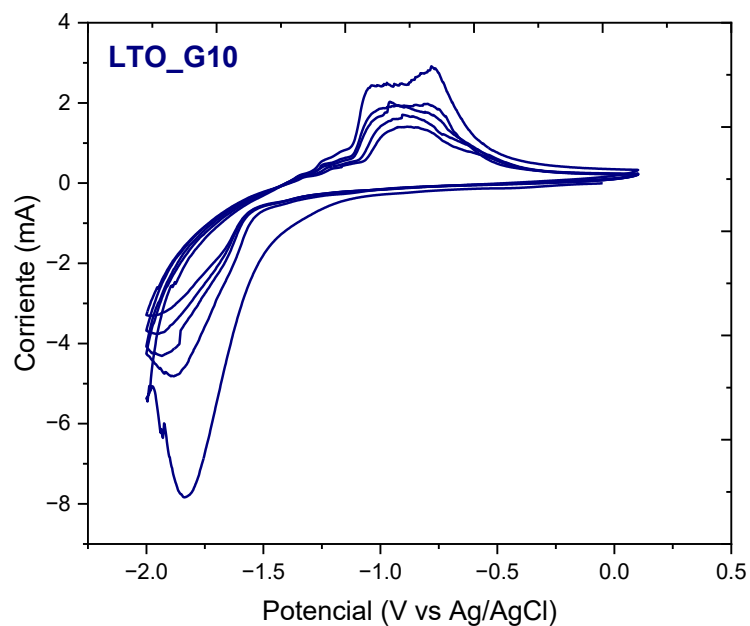
Anexo S17.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 5 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G5). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



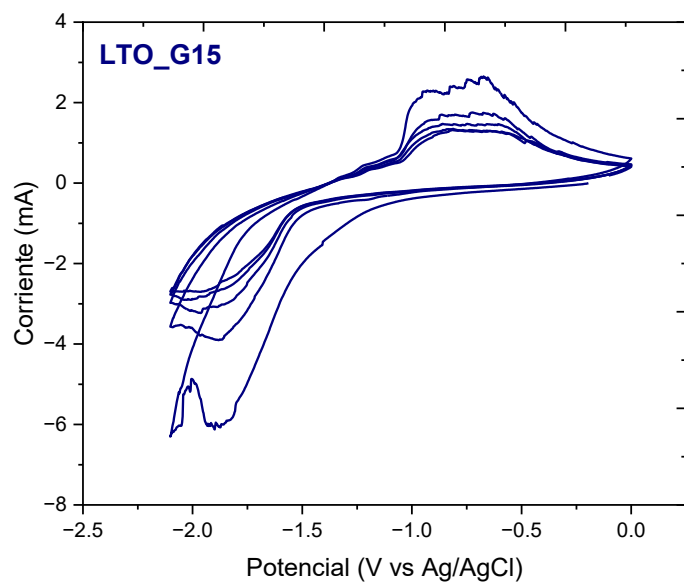
Anexo S18.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 10 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G10). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



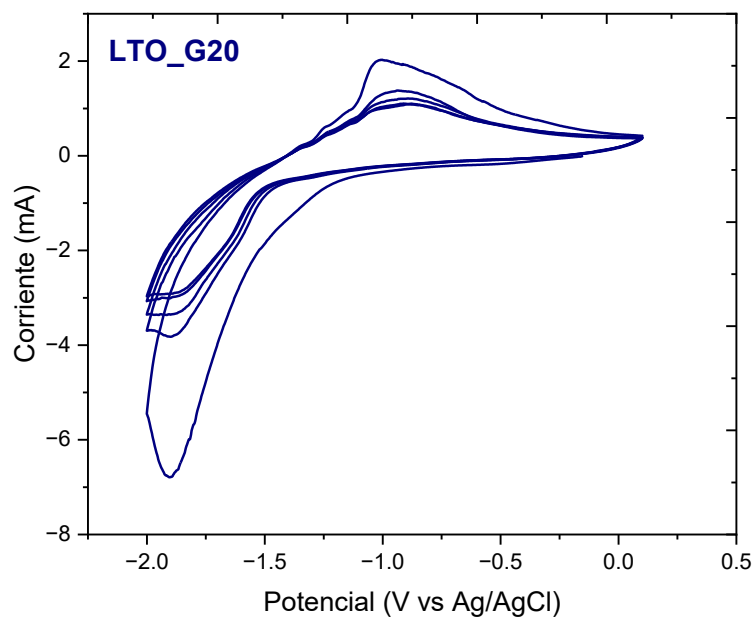
Anexo S19.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 15 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G15). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



Anexo S20.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 20 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G20). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.



Anexo 21.

Estudios de voltamperometría cíclica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con 25 % de recubrimiento de grafeno (LTO_G25). Velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} . Electrolito: 4.1 LOU.

