

Compuestos de organosilicio para almacenamiento de energía

Adrián Peña-Hueso*, Robert West**

RESUMEN

Las pilas recargables de ion litio han tenido un considerable desarrollo en los últimos años y son ampliamente utilizadas en dispositivos electrónicos. Los derivados de organosilicio enlazados a unidades de etilenglicol están siendo estudiados como una opción atractiva para sustituir a los disolventes convencionales en la preparación de electrolitos, pues poseen altos puntos de inflamación, buena conductividad, baja toxicidad y buena estabilidad electroquímica. Aunado a eso, la síntesis de estos compuestos a partir de materias primas sencillas y económicas los convierte en buenos candidatos para su uso en pilas de ion litio a nivel comercial. En este artículo se hace una revisión de los aspectos más sobresalientes del trabajo con electrolitos de organosilanos que ha realizado el Dr. Robert West.

ABSTRACT

There has been a large development of Li-ion batteries during last years and they are widely used in consumer electronic devices. Organosilicon compounds coupled to ethylene glycol chains are being studied as a good option to substitute conventional solvents in the preparation of electrolytes, because they have high flash points, good conductivities, low toxicity and good electrochemical stability. These compounds are prepared from simple and cheap reagents, which also makes them attractive for their industrial application in Li-ion batteries. This paper is a review of the most important results obtained by Professor Robert West in the field of organosilicon electrolytes.

Recibido: 31 de mayo de 2011

Aceptado: 27 de julio de 2011

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas se han realizado numerosos esfuerzos por desarrollar nuevos materiales para electrodos y electrolitos con la finalidad de mejorar el funcionamiento y la seguridad de las baterías de ion litio. El uso de los disolventes altamente polares como carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC) (figura 1) en los electrolitos líquidos de las pilas de litio disponibles comercialmente se debe a su alta constante dieléctrica, baja viscosidad y su buen comportamiento como disolventes de las sales de litio comunes. Sin embargo, estas pequeñas moléculas son altamente inflamables, por lo que existe una gran preocupación acerca de la seguridad de los electrolitos convencionales en los productos electrónicos comunes en el mercado (Rossi *et al.*, 2010; Amine *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010). Con la finalidad de mejorar la seguridad de los dispositivos de almacenamiento de energía se ha dedicado mucho esfuerzo en desarrollar electrolitos más seguros, tales como los electrolitos sólidos y los líquidos iónicos.

Palabras clave:

Electrolito; organosilicio; pila de ion litio.

Keywords:

Electrolyte; organosilicon, Li-ion battery.

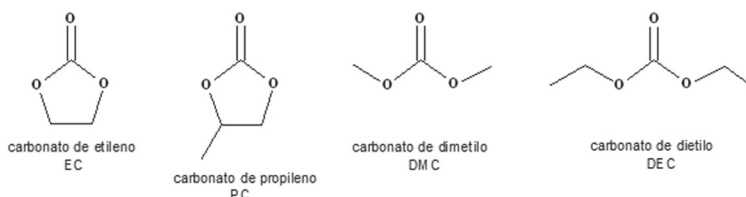


Figura 1: Disolventes comúnmente usados en pilas de ion litio.

* Silatronix, Inc., 3587 Anderson Street, Suite 108, Madison, WI 53704, USA.

**Organosilicon Research Center, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, 1101 University Avenue, Madison, WI 53706, USA. Email: west@chem.wisc.edu

Los polímeros primariamente de carbono que contienen unidades de polietilenglicol (PEG), han sido estudiados por más de 30 años como materiales para producir electrolitos iónicamente conductores. Desafortunadamente, estos polímeros no son suficientemente flexibles para favorecer el transporte veloz de los iones de litio, como sucede con los disolventes EC y PC que son moléculas pequeñas, además, sus altas temperaturas de transición vítrea (Tg) incrementan la cristalinidad del polímero, por lo que disminuye la conductividad iónica a temperatura ambiente (Gray 1991, Hooper *et al.*, 1999; Rossi and West 2009). Una Tg baja es necesaria para facilitar el movimiento en los segmentos del polímero, lo cual permite una transferencia iónica más rápida. Los derivados de PEG tienen también la desventaja de ser disolventes más viscosos, lo cual disminuye la conductividad iónica.

La introducción del MEEP (poli[bis(2-(2-metoxietoxi)etoxi)fosfazeno]) en 1984 por Allcock y colaboradores, proporcionó un electrolito sólido con un esqueleto inorgánico flexible conteniendo cadenas laterales de polietilenglicol. El polímero resultante tiene una Tg muy baja (-84 °C), siendo amorfo en un amplio intervalo de temperaturas, por lo que presenta una conductividad aproximadamente 3 órdenes de magnitud mayor que la correspondiente al PEG (Blonsky *et al.*, 1984; Lemer *et al.*, 1989). Este resultado motivó el estudio de polímeros con esqueleto de siloxano como base para electrolitos poliméricos en estado sólido. Los polisiloxanos que contienen grupos oligoetilenglicol han recibido considerable interés como electrolitos, pues tienen muchas ventajas sobre los productos usados comercialmente: no son tóxicos, no son volátiles, ni inflamables, son resistentes a la oxidación, son biocompatibles, tienen grandes volúmenes libres que parecen ser adecuados para promover el transporte de iones y Tg bajas, esto último debido a la flexibilidad de la cadena de siloxano. Estas propiedades facilitan el transporte de iones mientras que el fragmento de oligoetilenglicol provee la habilidad de coordinar los iones de litio (Hooper *et al.*, 1999; Lyons *et al.*, 1996; Hooper *et al.*, 2001).

Sin embargo existe una relación inversa muy conocida entre la viscosidad y la conductividad, por lo que, con el fin de tener mayor conductividad se prepararon nuevos compuestos de bajo peso molecular y baja viscosidad. Estos compuestos mostraron conductividades cercanas a 10^{-3} Scm^{-1} a temperatura ambiente en presencia de sales de litio, suficiente como para ser considerados para aplicación comercial (Rossi *et al.*, 2006). Aún más, estos electrolitos basados en compuestos de organosilicio tienen buena estabilidad térmica y electroquímica, así como un desempeño sobresaliente en los ciclos de carga y descarga eléctrica cuando se usan en pilas de litio y supercapacitores. Por lo anterior, se considera que estos materiales son muy prometedores como electrolitos en los dispositivos

de almacenamiento de energía mencionados, ya sea para su aplicación en medios de transporte, medicina o electrónicos para el consumo (Zhang *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2005; Amine *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2010).

Síntesis de los organosilanos

Los polisiloxanos se sintetizan comúnmente vía polimerización por apertura de ciclos de hexametiltrisiloxano (D3) y octametiltetrasiloxano (D4), usando hexametildisiloxano (MM) como terminador de la polimerización (Amine *et al.*, 2003). De manera similar se pueden preparar polisiloxanos funcionales conteniendo unidades Si-H a lo largo del polímero a partir del 2, 4, 6, 8-tetrametilciclotetrasiloxano (D4H), figura 2. La longitud de la cadena puede ser controlada por la proporción de D4H a MM. También se pueden preparar copolímeros con unidades Si-H ubicadas aleatoriamente combinando D4 y D4H en la mezcla de reacción. También se encuentran disponibles comercialmente polisiloxanos con diferentes pesos moleculares que pueden ser utilizados como materia prima para la síntesis de polímeros conductores. Existen múltiples reacciones disponibles para unir el PEG al siloxano, puede hacerse a través de una hidrosililación catalizada por platino de alil-PEG (figura 2) o por acoplamiento deshidrogenativo catalizado por ácido de PEG con grupos hidroxilo terminales (HO-PEG) (West *et al.*, 2003). Usando las mismas reacciones de funcionalización, se pueden unir también otros grupos funcionales al esqueleto de polisiloxano para incrementar la conductividad, tales como carbonatos cíclicos (Zhang *et al.*, 2005). En el caso de los polímeros lineales con estructura de peine que tienen las cadenas de PEG unidas, los compuestos resultantes son líquidos viscosos. Por otra parte, también se pueden preparar polímeros entrecruzados que pueden ser rígidos o suaves, dependiendo del grado de entrecruzamiento y de la longitud de las cadenas de los PEG utilizados (Zhang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2004). Para prepararlos se deja una cierta cantidad de grupos Si-H sin reaccionar en el polímero lineal, los cuales se usan en el siguiente paso para reaccionar con dialil-PEG en una segunda hidrosililación, figura 3.

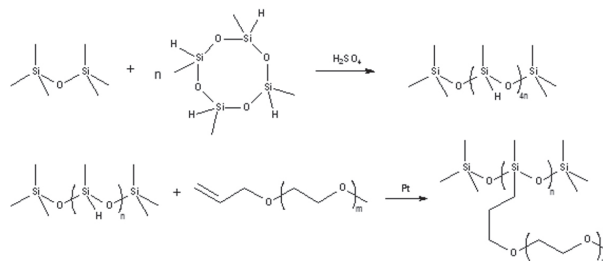


Figura 2: Síntesis de polisiloxanos con grupos PEG.

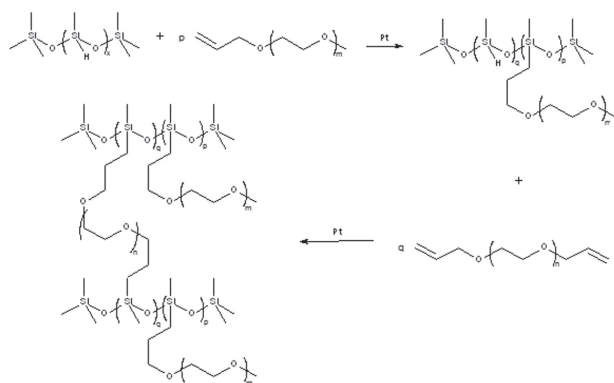


Figura 3: Síntesis de un polímero entrecruzado.

Empleando el mismo método de síntesis se prepararon derivados de oligosiloxanos, comenzando con oligosiloxanos comerciales (di-, tri- y tetrasiloxanos) que se conjugaron con unidades de PEG (2–7 unidades), figura 4. Los compuestos resultantes son líquidos en los cuales se pueden disolver fácilmente diversas sales de litio para producir electrolitos que poseen buena conductividad (Rossi *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2010).

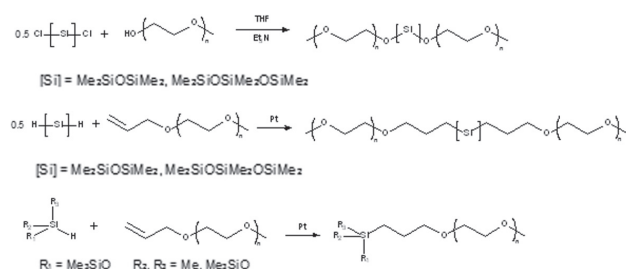


Figura 4: Síntesis de oligosiloxanos con grupos PEG.

Las mejores conductividades se obtuvieron con las moléculas más pequeñas, como era de esperarse dada su menor viscosidad, por lo que se prepararon cadenas de PEG con sólo un átomo de silicio a través de reacciones con clorosilanos en presencia de trietilamina, para obtener silanos mono-, di y trisustituidos (Zhang *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010; Amine *et al.*, 2006). Los compuestos que contienen un dimetilsilicio disustituido se pueden preparar a partir de dimetildiclorosilano o hexametildiclosilazano (figura 5), y aquellos con grupos trimetilsilano fueron preparados a partir de clortrimetilsilano o de hexametildisilazano. Las reacciones con silazanos tienen la ventaja de que no necesitan disolventes o bases, (figura 6), sin embargo requieren tiempos más largos y temperaturas más altas.

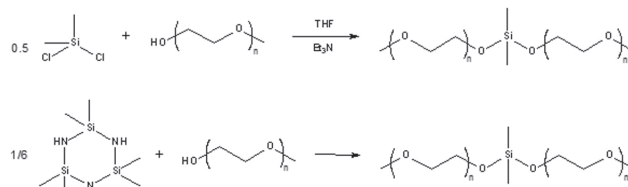


Figura 5: Síntesis de compuestos con grupos dimetilsilicio disustituidos.

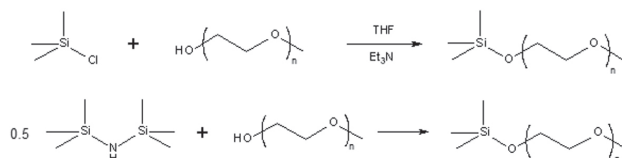


Figura 6: Síntesis de oligómeros de EG trimetilsilil sustituidos.

Propiedades físicas y electroquímicas de los organosilanos

Se encontró que los oligómeros de EG más pequeños pueden disolver las sales de litio fácilmente, presentando conductividades del orden de 10^{-3} Scm^{-1} , siendo mayores que las de los compuestos con oligosiloxanos. Por ejemplo, el trietilenglicol metil trimetilsilil éter mostró una conductividad iónica de $1.18 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente, un valor comparable a las conductividades de los electrolitos convencionales basados en carbonatos orgánicos con la sal LiPF_6 (Zhang *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010; Rossi and West 2009). Nuestros materiales de organosilicio tienen alta conductividad iónica, gran estabilidad electroquímica y buen desempeño cuando se usan en pilas de ion litio. Con excepción del compuesto que tiene sólo una unidad de etilenglicol, la conductividad de los compuestos de trimetilsilil se incrementa a medida que la cadena de PEG se hace más corta. Cabe señalar que las cadenas de PEG con grupos trimetilsilil en ambos extremos fueron menos conductoras que los compuestos con un solo grupo, presumiblemente debido a su mayor viscosidad.

Los compuestos PEG-organosilicio más pequeños mostraron la misma estabilidad y propiedades de seguridad que los polisiloxanos, además, las sales bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) y bis(trifluorometansulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) se disolvieron fácilmente en estos oligómeros. Las propiedades térmicas de estos compuestos se estudiaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para los compuestos con menos de tres unidades de EG, la curva DSC muestra solo una inflexión de fase de segundo orden para T_g , indicando que estos compuestos están en un estado completamente amorfo dentro del intervalo de temperatura estudiado. Esto

es deseable para aplicaciones a baja temperatura, así que la naturaleza amorfa normalmente asociada a los polisiloxanos se puede conseguir al tener de una a tres unidades de siloxano conectadas a la cadena más cristalina del PEG. Por otro lado, para los compuestos con más de tres unidades de EG, además de la inflexión provocada por la T_g se observaron tres picos de fusión de primer orden que indican un aumento en la cristalinidad de los compuestos. Afortunadamente estas transiciones de primer orden observadas en los disolventes puros disminuyen significativamente en los electrolitos debido a la coordinación de los iones litio presentes. En concordancia con observaciones previas, los siloxanos unidos a las cadenas de PEG a través de “separadores” de propilo muestran valores de la T_g aproximadamente 10 °C mayores a los encontrados en los siloxanos correspondientes “sin separador”, en los cuales el silicio se encuentra unido directamente al PEG a través de enlaces Si-O-C. Esto sugiere que los compuestos sin separador son ligeramente más flexibles que los compuestos con separador y como consecuencia, los compuestos sin separador presentan las conductividades más altas, que son $5.75 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, $3.9 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ y $7.24 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, para los electrolitos tetra-, tri- y disiloxanos respectivamente. Adicionalmente, las viscosidades de estos compuestos fueron relativamente bajas, mayormente entre 1 cP. y 10 cP.

Las conductividades de los oligómeros después de añadir LiTFSI se midieron como función de la temperatura en el intervalo de 25 °C a 70 °C y se encontró que tanto el movimiento de los iones entre las moléculas de disolvente como el movimiento de los fragmentos del polímero contribuyen a la conductividad iónica.

Los valores de conductividad iónica de los compuestos trimetilsilil sustituidos, a las concentraciones óptimas de sal de litio, se listan en la tabla 1. Las concentraciones óptimas se determinaron a partir de gráficas de conductividad como función concentración para cada compuesto. El compuesto 1NM2 (proporción EG:Li de 7.5:1) presenta la conductividad más alta a temperatura ambiente, 2.5 mScm^{-1} . A pesar de que los derivados de trimetilsilicio tienen conductividades ligeramente menores a los electrolitos convencionales (e.g. LiTFSI en carbonato de propileno tiene una conductividad de 5.1 mScm^{-1}) aún son viables comercialmente. Para los compuestos de monotrimetilsilil, excepto 1NM1, la conductividad disminuye al incrementar la longitud de la cadena de EG, lo cual es consistente con lo encontrado en los análogos de carbono, conocidos como glimas. Esto puede ser ocasionado porque el grupo trimetilsilil disminuye la capacidad coordinante del átomo de oxígeno adyacente o por la menor concentración de átomos de oxígeno disponibles para coordinar el litio, como resultado, el 1NM1 tiene la menor conductividad a pesar de ser el compuesto con la menor viscosidad en esta serie. Entre los compuestos bis(trimetilsilil), la conductividad de 2NM4N1 es casi el doble que la de 2NM3N1 a pesar de tener una mayor viscosidad que 2NM4N1, tal vez por el mayor número de oxígenos coordinantes en 2NM4N1, tabla 1. (Zhang *et al.*, 2008)

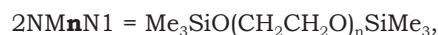


Tabla 1.
Datos físicos y conductividad de compuestos de trimetilsilil

Compuesto	EO: Li ⁺	$\sigma/\text{mS cm}^{-1}$ a 25 °C	$\sigma/\text{mS cm}^{-1}$ a 37 °C	η/cP	ϵ	T _g /°C	T ₀ /°C	Ea/kJ mol ⁻¹	$\sigma_0/\text{S cm}^{-1}$
1NM1	7 : 1	1.4	1.7	0.50	3.87	-148	-134	3.1	0.0015
1NM2	7.5 : 1	2.5	2.9	0.90	4.68	-129	-97.2	2.7	0.035
1NM3	10.1 : 1	1.8	1.9	1.40	5.13	-116	-67.2	2.1	0.027
1NM4	10 : 1	1.4	2.0	3.75	5.60	-110	-82.2	3.4	0.066
1NM5	10 : 1	1.2	1.4	5.40	5.93	-106	-80.2	3.7	0.082
1NM7.2	10 : 1	0.94	1.5	8.60	6.25	-100	-74.2	3.6	0.070
2NM3N1	12.9 : 1	0.42	0.54	2.60	4.17	-114	-71.2	1.9	0.0047
2NM4N1	10.1 : 1	0.78	1.1	4.10	4.42	-90.2	-75.2	3.0	0.029
1NGeM2	—	—	—	1.00	5.70	-126	—	—	—
1NTBM2	—	—	—	1.40	4.81	na ^a	—	—	—

Una vez encontrado que el compuesto 1NM2 es el que presenta la mayor conductividad, se ensamblaron celdas con 1NM2, 1NGeM2 y 1NTBM2 y se sometieron a un análisis de voltametría cíclica a 50 mVs^{-1} , con el fin de comparar la estabilidad electroquímica de compuestos análogos con átomos de C, Si y Ge. Los voltamogramas resultantes se muestran en la figura 7. El compuesto 1NM2 tiene una ventana electroquímica grande de hasta 4.4 V, mientras que los análogos de germanio (1NGeM2) y carbono (1NTBM2) empiezan a degradarse a 2.4 V y 2.0 V, respectivamente (Zhang *et al.*, 2008).

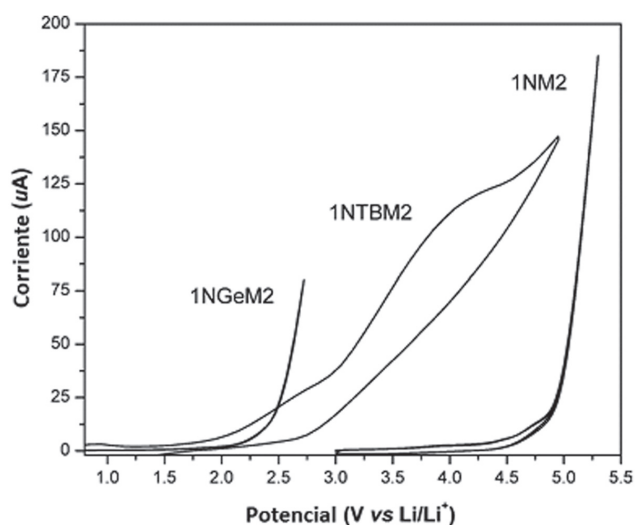


Figura 7: Análisis de voltametría cíclica de 1NM2, 1NGeM2 y 1NTBM2.

Pruebas en pilas de botón

Estos resultados muestran que el dietilenglicol trimetilsililado (1NM2) exhibe mucha mayor estabilidad electroquímica que sus análogos de germanio y carbono. Se investigó el funcionamiento de las pilas de litio usando compuestos trimetilsililados como disolventes para los electrolitos, utilizando $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ como cátodo, y grafito en microesferas de mesocarbono (mesocarbon microbeads, MCMB) como ánodo. Se usó bis(oxalato)borato de litio como sal porque provee una capa de pasivación efectiva sobre el ánodo de carbono. El desempeño de los ciclos de carga/descarga de esta celda de litio [ánodo MCMB / 0.8M LiBOB en 1NM2 / $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cátodo] se muestra en la figura 8 (Zhang *et al.*, 2008).

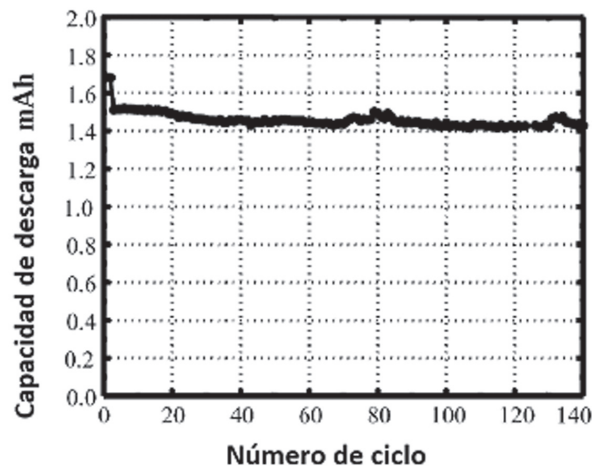


Figura 8: Desempeño en los ciclos de una pila de botón usando un disolvente de organosilicio.

El funcionamiento de los compuestos de organosilicio en las pilas de litio es comparable al de los electrolitos convencionales bajo las mismas condiciones experimentales. Aún más, estos materiales que contienen silicio son superiores a los electrolitos convencionales en términos de la seguridad de los dispositivos debido a que son mucho menos inflamables y no tóxicos. La pila fue cargada y descargada a una velocidad de C/5 y ciclada entre 3.0 V y 4.1 V a temperatura ambiente. Exhibe un excelente rendimiento en los ciclos con una pérdida de capacidad de 2 % en 140 ciclos, incluso cuando se combina con un cátodo reactivo altamente oxidante.

Actualmente el LiPF_6 es la sal de litio dominante comercialmente ya que es no tóxica, no es explosiva y es soluble en los electrolitos orgánicos, dando una buena conductividad iónica ($> 10 \text{ mS cm}^{-1}$). La única desventaja es que reacciona con los disolventes que contienen enlaces Si-O a temperaturas mayores a 90°C . Por otra parte, el LiTFSI es otra sal que no es tóxica, pero se hidroliza y puede corroer los componentes de aluminio. Recientemente se introdujo el LiBOB como una alternativa térmicamente más estable, esta sal evita la exfoliación del grafito al formar una capa de pasivación en el ánodo.

La formación de una Interfase Electrolito-Sólido (SEI) estable en el ánodo de grafito es esencial para una alta capacidad y baja pérdida en el ciclado de las pilas recargables de litio. La capa SEI se forma comúnmente durante los primeros ciclos de carga y descarga por la descomposición electroquímica de los disolventes

de carbonato y las sales de litio y es fundamental para prevenir una posterior descomposición del electrolito. Los disolventes usados comercialmente producen naturalmente la SEI aunque también se pueden añadir aditivos en baja concentración que ayuden a su formación. La formación y composición de esta capa en un electrolito basado en compuestos de organosilicio es muy diferente de los disolventes de carbonatos de las pilas tradicionales, debido a la mayor estabilidad electroquímica de los disolventes de organosilicio y a su estructura química diferente, por lo que resulta en diferentes productos de descomposición.

Estudios previos se enfocaron en el diseño de una pila recargable de litio que fuera estable, usando un electrolito de organosilicio y LiPF_6 que es la sal más común en las pilas comerciales. Frecuentemente se añade carbonato de vinileno a los electrolitos como aditivo para la formación de una capa SEI en las pilas basadas en carbonatos orgánicos. La adición de uno o más aditivos a los electrolitos de organosilicio mejora su funcionamiento, mejorando su descarga específica promedio (mAh/g cátodo), disminuyendo el promedio de la pérdida de capacidad por ciclo y disminuyendo la pérdida irreversible del primer ciclo, lo que indica que la pila puede almacenar más energía, soportar más ciclos de carga y descarga y consumir menos energía durante la formación de la capa SEI.

CONCLUSIONES

Los electrolitos de organosilano enlazados a fragmentos de oligoetilenglicol han demostrado ser una alternativa muy prometedora para sustituir a los disolventes utilizados actualmente, principalmente en aplicaciones donde la seguridad es una prioridad o donde se necesitan pilas que funcionen a altas temperaturas, por lo cual se está buscando activamente su aplicación comercial.

Después de varios años de trabajo en el tema, con una biblioteca de más de 200 compuestos de organosilicio, una serie de resultados prometedores y la posibilidad de mejorar las pilas de litio comerciales, los investigadores de la Universidad de Wisconsin-Madison, Dr. Robert West y Dr. Robert Hamers fundaron Silatronix, Inc. en junio de 2007, con la finalidad de ser proveedores de materiales para electrolitos. Con recursos provenientes de varias instituciones públicas y privadas, actualmente la empresa opera un laboratorio de 150 m² ubicado en Madison, Wisconsin, en donde se realiza casi la totalidad de la investigación de los electrolitos de organosilicio.

La investigación en Silatronix se ha beneficiado de los resultados presentados previamente y se han mejorado las propiedades de los disolventes de organosilicio a través del uso de aditivos y del diseño de nuevos compuestos, casi igualando las conductividades de los disolventes comerciales pero mejorando ampliamente la seguridad de los dispositivos al ser menos inflamables, figura 9. Actualmente se realizan pruebas numerosas del funcionamiento de las pilas, usando materiales novedosos en cátodos y ánodos, en colaboración con otras empresas, por lo que se espera que los electrolitos de organosilicio puedan ser exitosamente comercializados en el corto plazo.

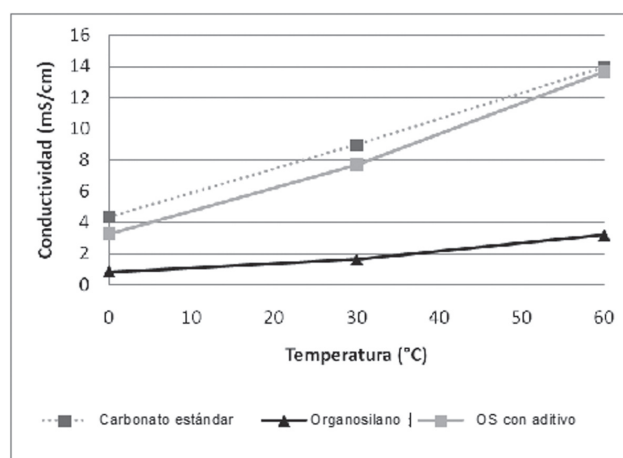


Figura 9: El disolvente de carbonato estándar tiene un punto de inflamación de 38 °C mientras que el del organosilicio con un aditivo es de 65 °C, pero su conductividad es casi la misma.

AGRADECIMIENTOS

R. West agradece el apoyo del programa WCU (R33-10082) otorgado por la Fundación Nacional para la Investigación de Corea, financiado por el ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología.

REFERENCIAS

- Amine, K., West, R., Wang, Q., Oh, B., Vissers, D. R., Tsukamoto, H. (2003). Non-aqueous Liquid Electrolyte. International Patent WO 03/083972 A1
- Amine, K., Wang, Q., Vissers, D. R., Zhang, Z., Rossi, N. A. A., West, R. (2006). Novel silane compounds as electrolyte solvents for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 8, 429-433.
- Blonsky, P. M., Shriver, D. F., Austin, P., Allcock, H. R. (1984). Polyphosphazene solid electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6854-6855.
- Gray, F. (1991). *Solid Polymer Electrolytes* (VCH. New York).

- Hooper, R., Lyons, L. J., Mapes, M. K., Schumacher, D., Moline, D. A., West, R. (2001). Highly Conductive Siloxane Polymers. *Macromolecules* 34, 931-936.
- Hooper, R., Lyons, L. J., Moline, D. A., West, R. (1999). A Highly Conductive Solid-State Polymer Electrolyte Based on a Double-Comb Polysiloxane Polymer with Oligo(ethylene oxide) Side Chains. *Organometallics* 18 (17), 3249-3251.
- Lemer, M. M., Lyons, L. J., Tonge, J. S., Shriver, D. F. (1989). Physical and Electrical Characterization of Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene] - Metal Polyiodide Complexes. *Chem. Mater.* 1, 601-606.
- Lyons, L. J., Southworth, B. A., Stam, D., Yuan, C.-H., West, R. (1996). Polymer electrolytes based on polysilane comb polymers. *Solid State Ionics* 91, 169-173.
- Rossi, N. A. A., Zhang, Z., Schneider, Y., Morcom, K., Lyons, L. J., Wang, Q., Amine, K., West, R. (2006). Synthesis and Characterization of Tetra- and Trisiloxane-Containing Oligo(ethylene glycol)s Highly Conducting Electrolytes for Lithium Batteries. *Chem. Mater.* 18, 1289-1295.
- Rossi, N. A. A., West, R. (2009). Silicon-containing liquid polymer electrolytes for application in lithium ion batteries. *Polym. Int.* 58, 267-272.
- Rossi, N. A. A., Wang, Q., Amine, K., West, R. (2010). Silicon-Containing Carbonates—Synthesis, Characterization, and Additive Effects for Silicon-Based Polymer Electrolytes, *Silicon* 2, 201-208.
- West, R., Wang, Q., Amine, K. (2003). Polymer Electrolyte for Electrochemical Cell. International Patent WO 03/083973 A1
- Zhang, Z., Sherlock, D., West, R., Amine, K., Lyons, L. J. (2003). Cross-Linked Network Polymer Electrolytes Based on a Polysiloxane Backbone with Oligo(ethylene oxide) Side Chains: Synthesis and Conductivity. *Macromolecules* 36, 9176-9180.
- Zhang, Z. C., Jin, J. J., Lyons, L. J., Shariatzadeh, N., Sherlock, D., Amine, K., West, R. (2004). Ion conductive characteristics of cross-linked network polysiloxane-based solid polymer electrolytes. *Solid State Ionics* 170, 233-238.
- Zhang, Z., Lyons, L. J., Amine, K., West, R. (2005). Network-Type Ionic Conductors Based on Oligoethyleneoxy-Functionalized Pentamethylcyclopentasiloxanes. *Macromolecules* 38, 5714-5720.
- Zhang, Z., Lyons, L. J., West, R., Amine, K., West, R. (2005). Synthesis and ionic conductivity of mixed substituted polysiloxanes with oligoethyleneoxy and cyclic carbonate substituents. *Silicon Chem.* 3, 259-266.
- Zhang, L., Zhang, Z., Haring, S., Straughan, M., Butorac, R., Chen, Z., Lyons, L., Amine, K., West, R. (2008). Highly conductive trimethylsilyl oligo(ethylene oxide) electrolytes for energy storage applications. *J. Mater. Chem.* 18, 3713-3717.
- Zhang, Z., Dong, J., West, R., Amine, K. (2010). Oligo(ethylene glycol)-functionalized disiloxanes as electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 195, 6062-6068.
- Zhang, L., Lyons, L., Newhouse, J., Zhang, Z., Straughan, M., Chen, Z., Amine, K., Hamers, R. J., West, R. (2010). Synthesis and characterization of alkylsilane ethers with oligo(ethylene oxide) substituents for safe electrolytes in lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 20, 8224-8226.