

Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de ion-litio

por

Manuel Otero

Presentado ante la Facultad de Matemáticas, Astronomía, Física y
Computación como parte de los requerimientos para la obtención del
grado de

Doctor en Física

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



©FaMAF – UNC 2018

Director: Ezequiel Pedro Marcos Leiva

Codirector: Jorge Trincavelli



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución – No Comercial – Sin Obra Derivada 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

A mi familia

*“¿Para quién canto yo entonces
si los humildes nunca me entienden,
si los hermanos se cansan
de oír las palabras que oyeron siempre.
Si los que saben no necesitan que les enseñen,
si quien yo quiero todavía está dentro de tu vientre?*

*Yo canto para la gente
porque también soy uno de ellos.
Ellos escriben las cosas
y yo les pongo melodía y verso.
Si cuando gritan vienen los otros
y entonces callan.
Si sólo puedo ser más honesto que mi guitarra.*

INDICE

Resumen	1
1. Introducción	3
1.1. Matriz energética actual	3
1.2. Baterías como vectores energéticos	4
1.2.1. Desarrollo histórico	5
1.2.2. Definiciones básicas y funcionamiento	7
1.2.3. Baterías de litio recargables	11
1.3. Objetivos y estructura de la tesis	15
1.4. Referencias	16
2. Métodos experimentales, teóricos y computacionales	19
2.1. Métodos experimentales	19
2.1.1. Caja de guantes de atmósfera controlada	19
2.1.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	20
2.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
2.1.4. Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)	24
2.1.5. Celdas electroquímicas	25
2.1.6. Preparación de electrodos	26
2.1.7. Separadores y electrolitos	27
2.1.8. Métodos electroquímicos	27
2.1.9. Dispersión inelástica de rayos X (IXS)	29
2.2. Métodos teóricos/computacionales	31
2.2.1. Simulación Monte Carlo para transporte de partículas	31
2.2.2. Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT)	33
2.3. Referencias	37
3. Litio metálico, manejo y potencial uso en baterías	39
3.1. Oxidación Espontánea de litio metálico en aire	40
3.1.1. Desarrollo de un método de medición	41
3.1.2. Análisis cinético	45
3.2. Conclusiones e implicancias en el uso en baterías	48
3.3. Referencias	49
4. El ánodo de grafito	51
4.1. Características del almacenamiento de iones litio en grafito	51
4.1.1. Formación de fases	53
4.1.2. Interfase sólido-electrolito	58
4.2. Mecánica estadística de las transiciones de fases	59
4.2.1. Modelado del sistema	61
4.2.2. Discusión de los resultados	63

4.3. Estudio de la configuración electrónica de las fases	68
4.3.1. Preparación de pastillas de grafito en diferentes fases	69
4.3.2. Dispersión inelástica de rayos X de las fases	71
4.4. Conclusiones y perspectivas del estudio de ánodos de grafito	76
4.5. Referencias	77
5. Electroodos compuestos	83
5.1. Densidad, porosidad, capacidad gravimétrica y volumétrica	84
5.1.1. Caso 1: ánodo sin expansión $E=0$	86
5.1.2. Caso 2: ánodo de porosidad constante y expansión libre	89
5.2. Potencial y densidad de energía volumétrica	91
5.3. Búsqueda de un comportamiento cinético universal del silicio	97
5.4. Conclusiones y perspectivas de electrodos compuestos	101
5.5. Referencias	102
6. Nuevas alternativas de ánodo	104
6.1. Óxido de grafito reducido	104
6.1.1. Modelado del óxido de grafito reducido	105
6.1.2. Simulación del proceso de litación	106
6.2. Grafeno decorado con silicio	108
6.2.1. Modelado de la adsorción de silicio en grafeno	109
6.2.2. Litación del grafeno decorado con silicio	112
6.3. Dióxido de silicio	113
6.3.1. Estructuras formadas en la litación de silicio.....	114
6.4. Material nanoestructurado de dióxido de silicio y carbono	116
6.4.1. Síntesis y caracterización del material	117
6.4.2. Caracterización del proceso de litación	118
6.5. Conclusiones de nuevos materiales	121
6.6. Referencias	122
7. Comentarios finales	127

El presente trabajo de Tesis Doctoral se enmarca en el proceso de transformación actual de la matriz energética mundial. El notorio avance en el uso de fuentes renovables para la producción de energía y el camino hacia una red más sustentable requieren del desarrollo de los sistemas de acumulación de energía. Al presente, la mejor opción viene dada por el uso de baterías a base de litio y aparentemente seguirá siéndolo en el futuro mediante diferentes modificaciones que logren mejorar su rendimiento. Argentina se encuentra en una posición privilegiada en este aspecto debido a la abundancia de sus recursos naturales, tanto para la explotación de fuentes renovables de energía como por poseer una de las mayores reservas mundiales de litio de fácil extracción en salares.

El objetivo central de los estudios presentados es el análisis de algunos de los materiales activos que componen los ánodos de las baterías de litio y sus potenciales variantes futuras. Entre ellos se encuentran el litio metálico, el grafito, el silicio, materiales derivados a partir de los últimos dos y los ánodos compuestos por más de un material activo. Se implementaron diferentes metodologías para indagar sobre las características de dichos materiales que se pueden agrupar en técnicas espectroscópicas, estructurales, electroquímicas y métodos teóricos. Los procedimientos utilizados para abordar cada sistema en particular se caracterizan por la combinación de diferentes metodologías, haciendo énfasis en la sinergia positiva obtenida por los estudios teórico-experimentales.

Se presentan resultados sobre cada uno de los materiales analizados, buscando ampliar la comprensión de su funcionamiento, explorar sus limitaciones y potenciar su rendimiento. Las metodologías desarrolladas para cada estudio abren las puertas hacia nuevas investigaciones, ya sea variando el material analizado con la misma metodología o perfeccionando los modelos y técnicas para estudiar el mismo material. A modo general, es interesante resaltar cómo partiendo de estudios básicos sobre los materiales se obtienen conclusiones generales que luego son aplicadas en el desarrollo de nuevos materiales de interés práctico.

ABSTRACT

This doctoral thesis is focused on the study and development of materials for energy storage systems. The world is undergoing an energetic revolution driven by the inclusion of “clean energy” into the grid. The use of renewable energy sources such as solar photovoltaics, wind turbines and hydroelectric systems among others, is rapidly increasing, aiming to supersede the use of fossil fuels. The drawback of these systems is given by the intermittence in the energy production, which depends on climatic factors associated to each source. This feature makes the coupling of the energy production to storage systems mandatory. At the same time, the replacement of fuel vehicles by electric vehicles (enabled to be charged by renewable sources) greatly depends on the development of smaller and lighter energy storage systems. During the last decades, rechargeable lithium batteries have driven a technological revolution by powering portable electronic devices and emerge as the preferred energy storage system in the near future.

The studies presented here are mainly focus on active anode materials for lithium batteries, aiming to characterize their operational behavior and performances. The analyzed materials can be summarized in: metallic lithium, graphite, silicon, materials made by physical or chemical variations of the last two, and composite electrodes having more than one active material. Different methodologies were implemented to study each material. The characterizations carried out by spectroscopic, structural, and electrochemical techniques were combined with theoretical calculations to make a better description of the systems.

The methodologies developed in each study open the possibility of new investigations, through their implementation in other materials, or by their own improvement applied to the same system. As a general conclusion, it is interesting to point out that starting from basic studies it was possible to obtain relevant information and apply it in the development of new materials with practical interest.

1

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

El estudio de la energía, tanto en lo concerniente a su transformación como a su transporte, siempre fue un pilar fundamental en el avance de la sociedad. El manejo de la misma en forma controlada permitió progresos hoy naturalizados, pero en su momento inimaginables para la humanidad. Algunos ejemplos destacables son el uso del fuego para cocinar y calentarse, los molinos de viento e hidráulicos para la producción de harinas, el carbón en la llamada revolución industrial y, más recientemente, la invención de los automóviles a combustión interna. El empleo de la energía en la industria, en el transporte y en sus usos domésticos ha tenido un gran crecimiento, exigiendo cada año una mayor producción. La contraparte de este crecimiento es su efecto en el medio ambiente, que se genera tanto en la obtención como en el uso de la energía. Los combustibles fósiles, que hoy representan la principal fuente de generación, requieren de grandes labores de minería afectando las zonas explotadas y en su uso llevan a la producción de CO₂, contaminando la atmósfera [1]. Además, este recurso no es sustentable, debido a que su consumo es mucho más rápido que su producción, la cual requirió de millones de años.

El avance de la matriz energética actual hacia una más sustentable, con el uso de fuentes renovables, es necesario y está impulsado por factores ambientales, económicos y políticos. Esta transformación es inviable sin el uso de acumuladores y transportadores de energía. Actualmente las baterías basadas en litio se presentan como la mejor opción para lograr este objetivo. Además el uso del litio es de particular interés económico, social, industrial y tecnológico para Argentina debido a que el 70% de las reservas mundiales de este mineral se encuentran en el llamado triángulo ABC [2], ubicado en la zona de salares que comparten Argentina, Bolivia y Chile.

En la presente tesis se realizaron estudios teóricos y experimentales sobre materiales con aplicación en baterías a base de litio. Se consideraron los materiales utilizados actualmente en las baterías comerciales y luego se estudiaron materiales que se plantean como potenciales reemplazos de los actuales en búsqueda de mejorar el rendimiento del sistema. Son de especial interés las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos estudiados.

1.1. MATRIZ ENERGÉTICA ACTUAL

Actualmente existen diversas fuentes de energía, lo que genera una matriz compleja de producción y distribución. Las centrales nucleares, sumadas a los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas), forman el grupo de las fuentes no renovables. Las fuentes renovables, por su parte, tienen una mayor diversidad; entre ellas se encuentran la solar, eólica, mareomotriz, geotérmica, hidráulica y biomasa. Sin embargo el 85% de la producción mundial de energía sigue estando basada en fuentes no renovables [3]. El impacto ambiental, sumado al aumento en los costos de producción y la búsqueda de una independencia energética, lleva a que los países intenten mudarse a fuentes renovables. Por ejemplo, en el año 2011 Alemania anunció el cierre de todas sus centrales nucleares para el año 2022 [4] y Holanda planteó prohibir la venta de vehículos a combustión interna para el año 2035 [5], seguido por Francia y Gran Bretaña con su meta para el 2040 [6]. En menor medida pero en la misma dirección, Argentina está fomentando la instalación de fuentes renovables de energía, por ejemplo mediante el programa GENREN iniciado en 2009 [7].

En el sector industrial y doméstico uno de los principales desafíos en el uso de fuentes renovables es la intermitencia en su producción. La energía que se obtiene con un panel solar varía según la ubicación geográfica, la fecha, la hora y el clima. Lo mismo sucede para las demás fuentes renovables, con diferentes períodos. Y esta variación en la producción no está acompañada por una variación en el consumo, generando etapas de mayor demanda que oferta y viceversa. Este

inconveniente no afecta a las fuentes no renovables, las cuales pueden proveer energía en forma constante o a demanda. En el caso del transporte, la gran ventaja de los combustibles fósiles es su alta densidad de energía y la facilidad de su almacenamiento. La densidad de energía viene dada por la cantidad de energía aprovechable que puede ser acumulada por unidad de volumen o masa. Un vehículo a combustión interna puede recorrer más de 500 *km* con un tanque lleno, dándole gran autonomía, y la recarga requiere de pocos minutos. Esta es una meta que todavía no se logra cumplir con los vehículos eléctricos.

El desarrollo de una matriz energética sustentable a largo plazo, mediante el uso de fuentes renovables, demanda la utilización de “vectores” energéticos. Los mismos son sistemas que permiten almacenar y transportar la energía producida para ser utilizada cuando y donde sea necesaria. Los vectores energéticos con buena eficiencia (relación entre la energía entregada en su descarga y la invertida en su carga) permiten enmendar el problema de intermitencia de las fuentes renovables, almacenando energía en los momentos de mayor producción y entregándola en momentos de demanda. Un vector energético con alta densidad de energía y carga rápida puede ser utilizado para el abastecimiento de un vehículo proporcionándole autonomía.

1.2. BATERÍAS COMO VECTORES ENERGÉTICOS

Existen muchas variantes de vectores energéticos como el hidrógeno, el aire comprimido, los capacitores, diferentes tipos de pilas y baterías, entre otros. Todos ellos poseen la propiedad de almacenar energía para poder usarla luego en forma controlada. Las baterías se destacan por su gran densidad de energía, su seguridad operacional y la posibilidad de fabricar unidades de tamaño pequeño. Estas tuvieron un lugar fundamental en el gran desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles de las últimas décadas, permitiendo la fabricación y comercialización de radios, relojes, celulares, notebooks, marcapasos, etc. con una gran autonomía energética. Los sistemas que componen las baterías actuales han sido optimizados hasta llegar a valores cercanos a su máximo rendimiento teórico.

El siguiente desafío tecnológico para los productores de baterías es su implementación en los vehículos eléctricos. Estos vehículos funcionan con motores eléctricos que no contaminan el ambiente durante su funcionamiento y presentan una eficiencia hasta tres veces mayor que los motores a combustión [8]. Sumado a esto, la utilización de electricidad como fuerza impulsora permite independizarse de los combustibles fósiles y recurrir a fuentes renovables de energía, disminuyendo notablemente el impacto ambiental generado por el transporte. El mayor limitante de los vehículos eléctricos es su autonomía, que viene determinada por la densidad de energía del vector energético utilizado.

Si bien los primeros vehículos eléctricos surgieron en la década de 1880 [9], los mismos fueron reemplazados rápidamente por los vehículos a combustión interna debido al bajo costo de producción de estos últimos. Con el aumento del precio del combustible y el notorio efecto negativo que tiene su uso en el medio ambiente, los vehículos eléctricos volvieron a ser de interés para el mercado. Hace ya más de dos décadas se empezaron a producir en serie los vehículos híbridos¹, que combinan un motor a combustión interna con uno o más motores eléctricos. Los mismos presentan mayores eficiencias y permiten la implementación de sistemas de retroalimentación, por ejemplo recargando sus baterías durante el frenado. Estos vehículos son ambientalmente menos nocivos y

¹ En 1997 Toyota, con su modelo Prius, introdujo al mercado el primer automóvil híbrido de producción en serie.

han logrado una buena inserción en el mercado pero siguen dependiendo fundamentalmente de los combustibles fósiles para su funcionamiento. Más recientemente se han comenzado a comercializar vehículos completamente eléctricos donde su única fuente de energía son baterías recargables [10], pero todos enfrentan la problemática de una baja autonomía y un alto costo, comparado con los vehículos a combustión.

Cabe destacar que la ventaja ambiental en la utilización de vehículos eléctricos está directamente ligada a las fuentes mediante las cuales se obtiene la energía eléctrica, empleada para cargar las baterías de dichos vehículos. Es decir, es fundamental tomar en cuenta el impacto ambiental y la eficiencia, no sólo del motor del vehículo, sino de todo el proceso de extracción, transporte y uso de la energía. Un estudio reciente [11] sobre el impacto ambiental del uso de colectivos con diferentes tipos de propulsión (diésel, híbridos, a GNC-hidrógeno, con celdas de combustible y a baterías) en Argentina reveló que el sistema ambientalmente más favorable viene dado por los vehículos híbridos, considerando la matriz energética actual. El mismo estudio resalta que para que los colectivos a hidrógeno y/o eléctricos resulten ser la opción más favorable a futuro, es necesario que al menos el 47% de la matriz eléctrica y toda la producción de hidrógeno sean obtenidos mediante fuentes limpias.

1.2.1. DESARROLLO HISTÓRICO

La primera batería de la historia fue presentada en 1800 por *Alessandro Volta*, su funcionamiento se basa en la combinación de zinc-cobre y se transformó en una nueva herramienta para investigaciones científicas de todo tipo. Este sistema permitió el control en el uso de la electricidad abriendo muchas posibilidades experimentales. Muchos años después, en 1866, *Georges Leclanché* inventó su pila homónima de zinc-dióxido de manganeso, que tuvo una gran aplicación práctica en las redes de telégrafos de la época. Ambos sistemas se encuentran en el grupo de las baterías primarias, esto significa que pueden ser utilizadas una sola vez, agotada la energía acumulada deben ser desechadas y reemplazadas por una nueva. La batería de plomo-ácido, presentada en 1859 por *Gaston Planté*, es considerada la primera batería recargable. Las baterías pertenecientes a este tipo se denominan secundarias y permiten, una vez agotada la energía acumulada, ser recargadas para su reutilización. La ventaja presentada por su posibilidad de recargado viene acompañada por una menor densidad de energía en comparación con las baterías primarias. Modificaciones subsiguientes de la batería de plomo-ácido tuvieron un gran éxito en los primeros automóviles eléctricos. Estas impulsaron en 1899 el primer automóvil de la historia en superar el récord de velocidad de 100 *km/h*, un vehículo completamente eléctrico llamado "*La Jamais Contente*". En este mismo año Waldemar Jungner presentó la batería recargable de níquel-cadmio, físicamente más robusta que la de plomo-ácido. Rápidamente los modelos subsiguientes de estas baterías lograron mejorar su densidad de energía hasta llegar a aproximadamente la mitad de la de las baterías primarias y superar significativamente a los demás modelos de baterías secundarias. Así comenzó un camino de desarrollos tecnológicos, buscando optimizar los sistemas existentes e inventar nuevos para obtener baterías de mejor rendimiento. Cabe destacar que tanto las baterías de níquel-cadmio como las de plomo-ácido y zinc-dióxido de manganeso, con modificaciones de diseño, siguen siendo comercializadas en la actualidad. La gran mayoría de los autos a combustión interna dependen de una batería de plomo-ácido para su encendido y la alimentación de sus luces. Debido a su bajo costo de producción una variante de las baterías de zinc-dióxido de manganeso todavía es utilizada en los dispositivos electrónicos de bajo consumo. Por su parte, las baterías de níquel-cadmio pueden brindar corrientes altas debido a su baja resistencia interna y encuentran su aplicación en cámaras fotográficas (flash) y juguetes a control remoto, entre otros.

La utilización de litio en las baterías permitió dar un salto hacia densidades de energía mucho mayores. Como se observa en la Figura 0-1, las baterías a base de litio permiten almacenar la misma energía en sistemas más pequeños y livianos.

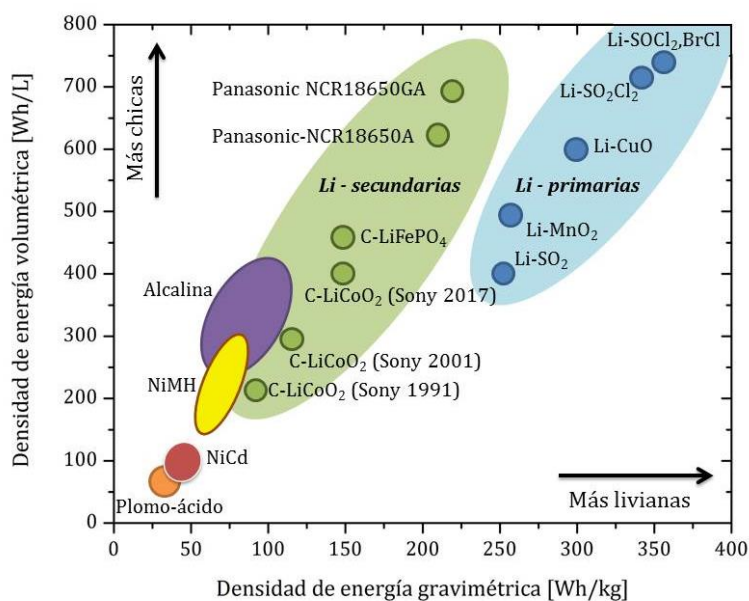


Figura 0-1: Densidad de energía por unidad de volumen (Wh/L) y unidad de masa (Wh/kg) para distintos tipos de baterías primarias y secundarias (recargables)[12,13].

Los primeros modelos comerciales usando litio fueron baterías primarias y utilizaban el mismo en forma de litio metálico. Estas presentaron una densidad de energía gravimétrica 3 veces mayor que las baterías ya existentes permitiendo una expansión en la utilización de dispositivos electrónicos portátiles. Las mismas tienen además pocas fallas operacionales, pero la utilización de litio metálico hace que las celdas tengan un alto costo comparativo. Esto llevó a que en la actualidad se utilicen principalmente en dispositivos médicos, como marcapasos, donde la fiabilidad es de mayor relevancia que el costo. La búsqueda tecnológica por producir baterías recargables a base de litio tuvo muchos inconvenientes al principio. Si bien teóricamente la recarga de las baterías a base de litio metálico parecía posible, en la práctica se observaba que la capacidad disminuía rápidamente con el ciclado, se producían cortocircuitos y fallas de seguridad que podían hasta terminar en llamas. Se probaron muchos materiales para acompañar al litio metálico buscando algún sistema que no presentara estos problemas. Los estudios terminaron revelando que el litio metálico durante la recarga no vuelve a su estado inicial, modificando el estado de la batería en cada ciclo y produciendo las complicaciones nombradas.

El avance tecnológico más importante en la utilización de baterías a base de litio se produjo en 1991 cuando Sony introdujo al mercado las baterías de ion-litio recargables. En las mismas se utiliza un grafito con iones litio intercalados en su estructura en lugar del litio metálico. Este nuevo sistema permitió operar durante cientos de ciclos sin problemas de seguridad y manteniendo una alta densidad de energía. Los dispositivos portátiles actuales no podrían existir de no ser por las baterías de ion-litio. La producción no ha dejado de aumentar desde entonces y encuentra cada vez más aplicaciones. La Figura 0-2 refleja el aumento en las ventas de los distintos tipos de baterías recargables en función del tiempo. En la misma se destaca el notable aumento de las baterías de ion-litio, que tuvo un incremento anual promedio del 14% desde el 2005.

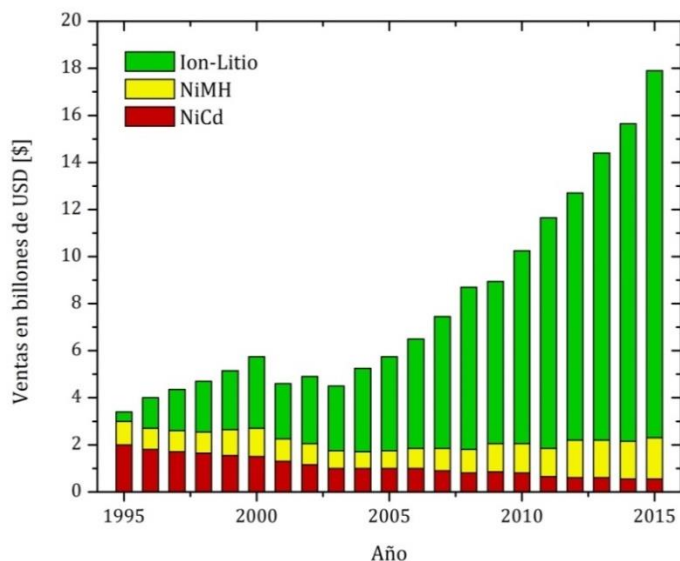


Figura 0-2: Avance de las ventas de baterías recargables en el período 1995-2015. En rojo se grafican las de níquel-cadmio (NiCd), en amarillo las de níquel-hidruros metálicos (NiMH) y en verde las basadas en litio (Ion-Li). Fuente: <http://www.enovix.com/2016/08/10/li-ion-battery-market> [14]

Las baterías a base de litio se presentan como la mejor opción actual para los vehículos eléctricos, pero requieren de un aumento notable en su densidad de energía para su aplicación masiva. La optimización del sistema actual se encuentra prácticamente en su límite teórico y esto lleva a pensar en nuevos sistemas. Entre los mismos se destacan por su potencialidad los sistemas que incluyen titanatos de litio, silicio, estaño y se ha retomado incluso la idea de utilizar el litio metálico. Esto último requiere de nuevos estudios para buscar maneras de evitar su nombrada degradación con el ciclado. Los casos más estudiados son las baterías de litio-azufre (Li-S) y litio-oxígeno (Li-O₂, también llamadas litio-aire) que presentan densidades de energía teórica entre 6 y 9 veces mayores que las baterías actuales [15,16].

1.2.2. DEFINICIONES BÁSICAS Y FUNCIONAMIENTO

El nombre de batería se asigna a un conjunto de celdas electroquímicas que son la unidad fundamental de almacenamiento de energía. Dependiendo de las propiedades particulares de las celdas utilizadas y cómo estas están unidas (en serie o en paralelo), se obtendrá un potencial y una capacidad particular para la batería. Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas y viceversa. En la Figura 0-3 se puede observar un esquema básico de una celda durante los procesos de descarga (a) y carga (b). El funcionamiento de una celda está basado en el proceso de reducción-oxidación, también llamado redox. En el mismo, uno de los componentes pierde electrones (se oxida) mientras que el otro componente gana electrones (se reduce). Este proceso sucede de forma espontánea durante la descarga y los electrones, que fluyen de un componente a otro por un circuito externo, son aprovechados en forma de corriente eléctrica. A su vez un equivalente de iones positivos es intercambiado entre los componentes para mantener la neutralidad de carga. La diferencia de potencial y la corriente dependerán de los componentes que se estén oxidando y reduciendo. Sobre el mismo sistema se puede aplicar una corriente externa inversa para producir la reacción opuesta y volver al estado inicial, en este caso se dice que se está recargando la celda.

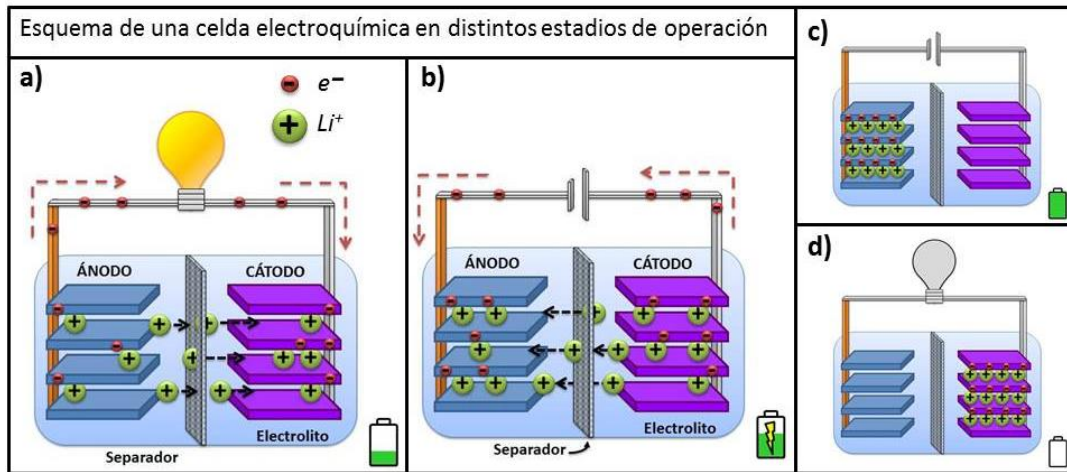


Figura 0-3: Esquema de una celda electroquímica en distintos estadios de operación: descarga (a), carga (b), completamente cargada (c), completamente descargada (d). En los primeros 2 esquemas se destacan los componentes principales de una celda: ánodo, cátodo, electrolito y separador.

Las celdas están formadas por 4 componentes fundamentales:

- **Ánodo o electrodo negativo:** Es el componente donde se produce la oxidación (pérdida de electrones) durante la descarga de la celda. Durante la carga o recarga se aplica una fuente externa para provocar el proceso de reducción (ganancia de electrones).
- **Cátodo o electrodo positivo:** Es el componente donde se produce la reducción (ganancia de electrones) durante la descarga de la celda. Durante la carga o recarga se da el proceso de oxidación (pérdida de electrones).
- **Electrolito:** Es un líquido (y en algunos casos un sólido) aislante electrónico pero con conducción iónica. Éste permite el intercambio iónico entre los electrodos durante el proceso de carga y descarga pero evita el paso de electrones.
- **Separador:** Es una barrera física que evita el contacto directo entre los electrodos de modo que los electrones siempre circulen por el circuito externo. Al igual que en el caso del electrolito, debe permitir el paso de los iones.

Las diferentes variantes de celdas electroquímicas emplean diferentes materiales como ánodo y cátodo. En función de estos materiales se modifica el ion intercambiado, los posibles electrolitos y separadores a utilizar. A continuación se detallan algunos de los conceptos fundamentales para comprender las diferentes propiedades de las celdas:

Potencial de celda (U): Las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en los electrodos de la celda suceden a diferentes potenciales, dependiendo de los materiales empleados. La diferencia entre estos potenciales impulsará los electrones por el circuito externo produciendo una corriente eléctrica:

$$U = U_+ - U_- \quad (0-1)$$

donde U_+ y U_- hacen referencia a los potenciales de cátodo y ánodo, respectivamente. El potencial de celda determina cuáles son los electrolitos que se pueden utilizar, porque es necesario que los electrolitos sean químicamente estables (no se descompongan completamente) en el rango del potencial de operación. Este valor de potencial puede calcularse teóricamente conociendo cuáles son las reacciones que se dan en los electrodos en el proceso redox. Su valor experimental es siempre menor en la descarga debido a resistencias internas de la celda, lo opuesto ocurre en la carga donde el potencial aplicado debe ser mayor. En los casos en que el potencial de la celda no sea

constante durante la descarga se considera el potencial promedio. Estos casos suceden cuando existe más de un proceso redox en algún electrodo o cuando alguno de los componentes sufre modificaciones durante la descarga. En forma general se puede usar la definición siguiente:

$$U = U_+^{promedio} - U_-^{promedio} \quad (0-2)$$

donde $U_{\pm}^{promedio}$ hacen referencia a los potenciales promedios de cátodo y ánodo (según el signo). Los mismos se pueden calcular según:

$$U_{\pm}^{promedio} = \frac{1}{x_f} \int_0^{x_f} U_{\pm}(x) dx \quad (0-3)$$

donde x es un parámetro que describe el estado de carga como puede ser el número de electrones transferidos y x_f representa su valor extremo. Si bien es posible realizar el cálculo matemático para cualquier función $U_{\pm}(x)$ desde un punto de vista práctico es necesario que los potenciales sean lo más constantes posibles. Una batería comercial requiere que el potencial de salida sea estable debido a que la electrónica de los dispositivos que las utilizan sólo puede manejar pequeñas variaciones del mismo.

Capacidad gravimétrica (G): Es la cantidad total de carga útil (electrones que forman parte del proceso redox) por unidad de masa. La unidad utilizada habitualmente en la literatura es mAh/g . La carga considerada es la que puede ser aprovechada para hacer un trabajo cuando, en la descarga de la celda, genera una corriente por el circuito externo. La masa considerada cuando se está describiendo una celda completa debe ser la suma de las masas de todos sus componentes: electrodos, electrolito, separador, empaquetado, contactos eléctricos, etc. En los estudios básicos se suele utilizar este mismo parámetro para describir sólo uno de los electrodos, en este caso sólo se considera la masa de este electrodo particular. La capacidad gravimétrica puede ser descripta por la siguiente relación:

$$G = \frac{Q_{max}}{masa} \quad (0-4)$$

Cabe destacar que la capacidad observada experimentalmente en un electrodo es siempre menor que la teórica y depende de la preparación particular del electrodo, la corriente de operación, la temperatura del sistema, etc.

Capacidad volumétrica (V): Es el equivalente a la capacidad gravimétrica pero considerando el volumen en lugar de la masa; es decir, es la cantidad total de carga útil (electrones que forman parte del proceso redox) por unidad de volumen. La unidad utilizada habitualmente es mAh/cm^3 . Dado que algunos materiales cambian su volumen durante la operación de la celda (esto no sucede con la masa), hay que tener especial cuidado en la definición del volumen. La forma correcta de hacerlo es considerar el volumen en su máximo valor, ya sea durante la carga o descarga de la celda. La capacidad volumétrica puede obtenerse directamente o a partir de la capacidad gravimétrica y la densidad (ρ) mediante:

$$V = \frac{Q_{max}}{volumen} = G \cdot \rho \quad (0-5)$$

donde las precauciones en la definición del volumen se trasladan a la densidad.

Densidad de energía gravimétrica (ED): Es la cantidad de energía utilizable almacenada por unidad de masa. Este parámetro permite la comparación directa no sólo entre diferentes baterías, sino también entre diferentes vectores energéticos. Se puede calcular en función del potencial de la celda (U) y la capacidad gravimétrica (G) según:

$$ED = \frac{\text{energía}}{\text{masa}} = \frac{Q_{max} \cdot U}{\text{masa}} = G \cdot U \quad (0-6)$$

Dado que para una celda particular U y G varían dependiendo de la temperatura y corriente de operación, lo mismo sucederá con la cantidad de energía utilizable.

Densidad de energía volumétrica (ED_{vol}): Es el equivalente a la densidad de energía gravimétrica pero considerando el volumen en lugar de la masa. Es la cantidad de energía útil almacenada por unidad de volumen. La misma se puede calcular como el producto entre el potencial de la celda y la capacidad volumétrica:

$$ED_{vol} = \frac{\text{energía}}{\text{volumen}} = \frac{Q_{max} \cdot U}{\text{volumen}} = V \cdot U \quad (0-7)$$

Este parámetro es fundamental en la industria de vehículos eléctricos porque el volumen es el principal limitante en la cantidad de celdas que pueden incluirse, influyendo directamente en la autonomía.

Interfase sólido-electrolito (SEI): Debido a los potenciales de operación de los electrodos, algunos de los electrolitos sufren una descomposición al entrar en contacto directo con el electrodo, formando una capa depositada sobre el mismo. Esta capa es llamada SEI por sus siglas en inglés, "Solid-Electrolyte Interphase". Una vez formada, si esta capa es suficientemente estable, impide el contacto entre electrodo y electrolito deteniendo la reacción de descomposición. En los casos en que la reacción electrolito-electrodo no se detiene, el electrolito termina por consumirse completamente interrumpiendo el funcionamiento de la celda. La SEI debe ser además conductora iónica para permitir que los iones pasen del electrodo al electrolito (y viceversa) y así la celda pueda operar.

Los parámetros descriptos son esenciales en la caracterización de las baterías o celdas electroquímicas. Los estudios en búsqueda de nuevas baterías se basan en modificar las estructuras y/o los materiales que componen los electrodos, variar el electrolito utilizado o agregarle aditivos e incluso cambiar el separador o modificarlo químicamente.

El estudio de los sistemas de baterías como vectores energéticos presenta una gran complejidad debido principalmente a la cantidad de requerimientos simultáneos que deben considerarse. A continuación se listan algunas de las principales propiedades que se buscan mejorar en el desarrollo de nuevas tecnologías para baterías. Se requiere que las mismas tengan:

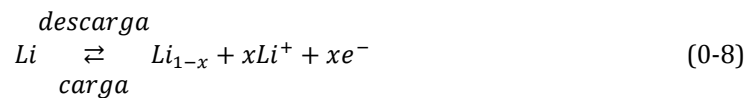
- Altas densidades de energía gravimétrica y volumétrica.
- Altas capacidades y potenciales de celda.
- Seguridad de operación.
- Estabilidad térmica en amplios rangos de temperatura.
- Bajo costo de los materiales y la producción.
- Bajo impacto ambiental.

- Baja toxicidad de los materiales.
- Uso de materiales abundantes.
- Alta eficiencia en la entrega de la energía almacenada.
- Funcionamiento estable durante muchos ciclos de carga/descarga.
- Entrega de energía a corrientes altas.
- Alta velocidad de recarga.
- Baja autodescarga durante prolongados tiempos de almacenamiento.

Encontrar sistemas que cumplan simultáneamente todas estas propiedades es el foco de muchas investigaciones a nivel mundial tanto en el ámbito científico como tecnológico e industrial.

1.2.3. BATERÍAS DE LITIO RECARGABLES

El litio tiene un especial atractivo para los sistemas de baterías debido a dos factores que permiten aumentar notablemente la densidad de energía. El litio metálico es el más liviano de todos los metales, lo cual le confiere una gran capacidad gravimétrica. Además posee el más alto de todos los potenciales de reducción, permitiendo la fabricación de celdas con potenciales de más de 3 V. El lado negativo de la gran reactividad del litio es que descompone muy rápidamente los electrolitos a base de agua, generando hidrógeno. Esto demoró la posibilidad de su implementación en celdas hasta la invención de los primeros electrolitos no acuosos [17]. Las primeras baterías a base de litio fueron sistemas primarios donde el ánodo estaba formado por litio metálico y el cátodo por diferentes materiales según el fabricante (SO_2 , $(\text{CF}_x)_n$, MnO_2 , CuO , I_2). Durante su único ciclo de operación el ánodo de litio metálico se oxida cediendo electrones al circuito externo siguiendo la reacción:

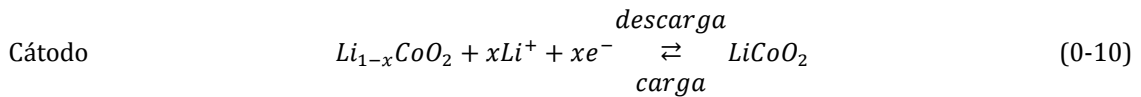
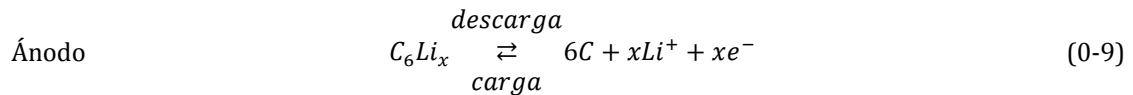


los iones litio formados atraviesan el separador por medio del electrolito hasta reaccionar en el cátodo (ver Figura 0-3-a para visualizar el proceso). Este proceso no permitía la recarga dado que la reacción de los iones litio en el cátodo modificaba de forma irreversible su estructura. En particular las celdas con iodo como cátodo (Li-I_2), introducidas en 1972, constituyen todavía las baterías de mayor fiabilidad operacional y rendimiento. Debido a esto han sido utilizadas como fuente de energía en más de 4 millones de marcapasos [18].

Los primeros modelos de baterías recargables a base de litio fueron introducidos comercialmente por Exxon (Li-TiS_2) y Moli Energy (Li-MoS_2) durante los años 70' [19]. Estos sistemas basan su funcionamiento en los llamados materiales de intercalación para el cátodo. Los mismos tienen la propiedad de intercalar iones litio sin modificar su orden estructural permitiendo su desintercalación y volviendo al estado inicial al aplicar un potencial externo en el proceso de recarga (ver Figura 0-3 para visualizar el proceso). Estos primeros sistemas presentaron un gran avance con densidades de energía mucho mayores que las baterías recargables existentes (3 veces mayor que las de níquel). Sin embargo, las mismas seguían utilizando el litio metálico como ánodo, lo cual derivó en grandes problemas operacionales. Las baterías permitían la recarga pero su capacidad disminuía rápidamente con el ciclado y existían fallas abruptas que comprometían la seguridad. Durante la descarga, parte del litio metálico es transferido al cátodo en forma de iones y durante su recarga el mismo debe depositarse nuevamente en el ánodo volviendo al estado inicial. Se observó que el depósito de litio en la recarga no se desarrolla de manera uniforme en toda la

superficie del ánodo. Una vez iniciada la nucleación en algunos puntos, los mismos se vuelven sitios preferenciales de deposición, generando zonas de rápido crecimiento. Esto crea una superficie no uniforme que lleva a la ruptura de la SEI protectora y a la formación de estructuras puntiagudas, llamadas dendritas. Este proceso consume el electrolito debido a la continua producción de nueva SEI y el crecimiento de las dendritas puede generar un contacto eléctrico entre ánodo y cátodo cortocircuitando la celda. Ambos procedimientos llevan al mal funcionamiento de la celda y su eventual ruptura.

La invención que impulsó la existencia de las actuales baterías recargables a base de litio fue el uso de materiales carbonosos para el ánodo. La primera batería recargable de litio con este diseño particular fue comercializada por Sony en 1991, donde el cátodo estaba formado por óxido de cobalto (LiCoO_2), el ánodo utilizado era un material de intercalación a base de carbono y como electrolito se usaba una solución de propilen-carbonato y dimetil-carbonato con una alta concentración de LiPF_6 disuelto [20]. El uso del LiCoO_2 como material de intercalación de litio para cátodo fue reportado por primera vez por Goodenough et al. en 1979 [21] y los primeros trabajos que demostraron la posibilidad de intercalar y desintercalar litio en grafito fueron hechos por Yazami et al. en 1982 [22]. Sin embargo, no fue hasta 1987 que se realizó la primera patente de invención combinando ambos materiales para formar una celda recargable a base de litio [23]. Los procesos electroquímicos involucrados en el funcionamiento de este diseño se resumen en las siguientes ecuaciones:



Los potenciales a los cuales suceden esas reacciones determinan el potencial de la celda. Considerando como referencia la oxidación del litio (0-8) los potenciales de operación en el ánodo y el cátodo son 0,1 V y 3,8 V, respectivamente [24]. Utilizando la ecuación (0-1) se encuentra que el potencial de operación de este sistema es 3,7 V. Como se observa en las ecuaciones (0-9) y (0-10) el litio nunca se presenta en su estado metálico dentro de la celda, a diferencia de todas las celdas anteriores a base de litio. En este sistema el litio se encuentra como iones litio intercalados en alguno de los electrodos o viajando de uno a otro. Debido a la ausencia de litio metálico, este tipo de baterías se denomina batería de ion-litio.

A partir de las relaciones (0-9) y (0-10) se puede calcular teóricamente la capacidad gravimétrica de cada material. Dado que cada átomo de litio al ser ionizado libera un electrón, en la ecuación (0-4) la carga viene dada por la cantidad de iones litio (o electrones) involucrados en la reacción (x) y la masa puede obtenerse mediante el cálculo del peso molecular del material de intercalación:

$$G_{LiC_6} = \frac{x \cdot e[C] \cdot N_A [1/mol]}{(\#C \cdot m_C [g/mol])} \frac{1[mAh]}{3,6[C]} = \frac{1 \cdot e \cdot N_A}{(6 \cdot 12,0107) \cdot 3,6} = 372 \frac{mAh}{g} \quad (0-11)$$

donde e es la carga del electrón, N_A el número de Avogadro, m_C la masa atómica del carbono (en las unidades señaladas entre corchetes) y $\#C$ la cantidad de átomos de carbono en la fórmula. Para

definir la capacidad en la unidad usada habitualmente en bibliografía (mAh/g) se utiliza la equivalencia $1 mAh = 3,6 C$. Del mismo modo, se puede realizar el cálculo para el cátodo donde hay que tener en cuenta que no todos los átomos de litio son ionizados en la recarga ($x = 0,5$), debido a la existencia de átomos de litio estructurales:

$$G_{LiCoO_2} = \frac{x \cdot e \cdot N_A}{(\#Li \cdot m_{Li} + \#Co \cdot m_{Co} + \#O \cdot m_O) \cdot 3,6} = \frac{0,5 \cdot e \cdot N_A}{(1 \cdot 6,94 + 1 \cdot 58,93 + 2 \cdot 16) \cdot 3,6} = 137 \frac{mAh}{g} \quad (0-12)$$

donde $\#Li$, $\#Co$ y $\#O$ representan la cantidad de átomos de cada elemento en la fórmula estructural descargada y m_{Li} , m_{Co} , m_O las masas atómicas respectivas.

La búsqueda por optimizar las características de las celdas ha tomado varios caminos. Debido a la limitada capacidad de almacenamiento del $LiCoO_2$ en comparación con el grafito, su baja estabilidad térmica, el costo del cobalto y su toxicidad, se han propuesto muchos materiales para reemplazar el cátodo. El problema de la estabilidad térmica es de gran preocupación en la aplicación de las baterías. Un ejemplo de su importancia se dio el 16 de junio de 2013 cuando todos los aviones del modelo Boeing 787 tuvieron que ser sacados de funcionamiento debido a fallas técnicas en las baterías asociadas a problemas térmicos del cátodo [25]. Entre las nuevas variantes de cátodo se encuentran el $Li(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O_2$ comercializado por Panasonic y utilizado en algunos de los modelos de autos eléctricos de Tesla, este tiene una menor autodescarga pero mantiene los problemas térmicos. El $LiMnO_2$ con estructura de espinela es un material prometedor dado que el Mn es un material más abundante, barato, estable térmicamente y menos tóxico que el Co o Ni, pero su baja ciclabilidad ha limitado su comercialización [26]. La olivina $LiFePO_4$, introducida como material para cátodo por Goodenough et al. [27], presenta una gran estabilidad además de utilizar materiales que son abundantes y no son tóxicos. La desventaja de este último material es su bajo potencial de litación ($3,4 V$ vs. Li/Li^+) y el hecho de que al no ser conductor requiere del uso de aditivos que disminuyen la capacidad. Existe una gran variedad de materiales utilizados comercialmente en cátodos, entre los que se destacan los óxidos con estructura laminar $LiMO_2$ ($M = Mn, Co$ y Ni) [12,28] y los fosfatos con estructura de olivina $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn, Co$ y Ni) [29,30]. Recientemente ha tomado gran interés el estudio de cátodos de alto potencial (*high-voltage cathode*) entre los que se destacan $LiCoPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, Li_2CoPO_4F y $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ [31]. Estos cátodos presentan potenciales de litación de $\sim 5 V$ (vs. Li/Li^+), lo que permite aumentar notablemente la densidad de energía. Uno de los principales problemas que encuentran estos nuevos sistemas es la necesidad de desarrollar nuevos electrolitos que puedan operar a esos potenciales sin descomponerse.

En cuanto al ánodo, el grafito sigue siendo el principal material en todas las baterías comerciales debido a sus excepcionales propiedades. Presenta mayor capacidad que los materiales de cátodo, un potencial de operación bajo (incrementando el potencial de celda) pero suficientemente alto como para evitar el depósito de litio metálico y la formación de dendritas, buena estabilidad térmica, pequeña variación volumétrica durante la carga/descarga (10%), alta conductividad, buena eficiencia y es un material abundante, barato y no tóxico [32]. Todas estas propiedades lo vuelven ideal para ánodo de baterías de ion-litio. De todos modos, la aplicación de las baterías de ion-litio en vehículos eléctricos demanda mayores densidades de energía y mayores corrientes de operación, por lo que existen muchos estudios donde se buscan nuevos materiales para ánodo. Entre los más destacados se puede encontrar al titanato de litio ($Li_4Ti_5O_{12}$), que tiene la posibilidad de intercalar/desintercalar iones litio (en la carga/descarga) a corrientes muy altas sin disminuir la capacidad debido a sus cambios estructurales casi nulos (0,2%). La desventaja de este

material es su baja capacidad gravimétrica (175 mAh/g) y su alto potencial de operación (1,5 V vs Li/Li⁺), lo cual disminuye notablemente la densidad de energía. Para obtener celdas con mayor densidad de energía se empezaron a estudiar materiales que en lugar de intercalar iones litio formen aleaciones con el litio. Entre ellos se destacan el silicio y el estaño, con capacidades mucho mayores que el grafito (3579 mAh/g y 960 mAh/g respectivamente) y potenciales de operación levemente mayores (0,4 V y 0,65 V). La desventaja en la implementación de estos materiales viene dada por los grandes cambios de volumen (>250%) sufridos durante la carga/descarga, que llevan a daños estructurales y a la caída de su capacidad en pocos ciclos. De todos modos, estos materiales se están implementando comercialmente mezclados con grafito y en pequeñas proporciones [33]. Existen muchos estudios buscando soluciones para que estos cambios de volumen no afecten la ciclabilidad y estos materiales puedan ser los nuevos ánodos de baterías de ion-litio.

En la Figura 0-4 se observa el incremento de las publicaciones científicas relacionadas con el área de baterías de litio por año. Un análisis de los datos presentados permite notar que desde el 2005 las publicaciones han aumentado, en promedio, un 20 % anual. Cabe destacar además que en los últimos 4 años se publicaron, en promedio, más de 50 artículos por día. Estos números demuestran la pluralidad de enfoques y la gran dedicación de la comunidad científica al estudio de estos temas.

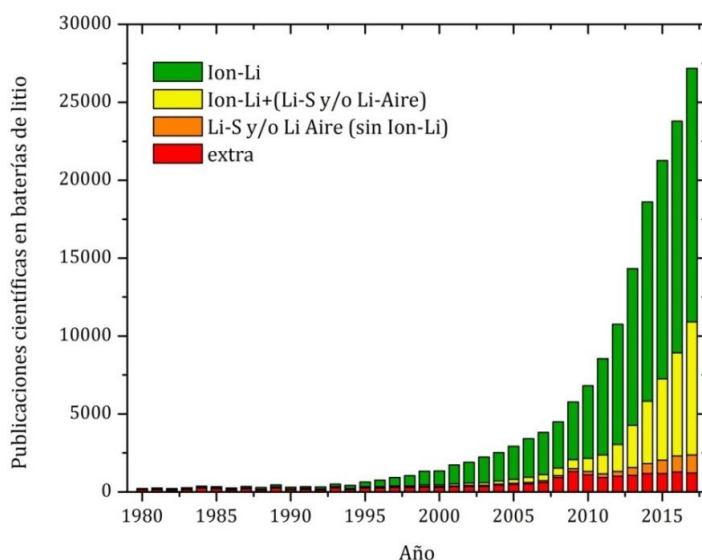


Figura 0-4: Publicaciones científicas por año (no acumulativo) nombrando "baterías de litio" y discriminadas por nombrar además "ion" (verde), "ion" y "azufre" y/o "aire" (amarillo), "azufre" y/o "aire" sin "ion" (naranja), remanente (rojo). Fuente: base de datos de Scopus.

Finalmente, se encuentran en etapa de investigación y producción los primeros prototipos y celdas comerciales, de sistemas recargables, donde se vuelve a utilizar el litio metálico como ánodo. Con este fin, existen muchas alternativas prometedoras pero todavía no definitivas para evitar la formación de dendritas, deterioro del electrolito y mal funcionamiento del litio metálico. En estos sistemas se busca acompañar al litio metálico con cátodos de gran capacidad gravimétrica. El material para cátodo de mayor interés es el azufre, dado que es un material abundante y posee una capacidad teórica 10 veces mayor (1675 mAh/g) que los cátodos actuales [34]. La implementación de este material está limitada por su baja conductividad y la caída de su capacidad con el ciclado. En la Figura 0-4 puede observar que si bien las llamadas baterías de ion-litio siguen siendo las que poseen mayor interés, los nuevos tipos de baterías de litio están aumentando notablemente su importancia.

1.3. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

El desarrollo de una matriz energética más sustentable requiere tanto del estudio de los sistemas de aprovechamiento de fuentes renovables (celdas solares, generadores eólicos, etc.), como de los vectores energéticos para poder utilizar esta energía. Esta necesidad y la tendencia mundial hacia lo sustentable [35,36], abre para Argentina una gran posibilidad al poseer (junto con Bolivia y Chile) grandes reservas de litio. El litio es hoy el material fundamental en el desarrollo de vectores energéticos y se postula como el conductor de esta transformación energética en las próximas décadas.

El objetivo propuesto para la presente tesis es el desarrollo de nuevos materiales que formen parte de los vectores energéticos buscando mejorar sus propiedades e impulsando así su aplicabilidad. En particular, se realizaron estudios teóricos y experimentales sobre los materiales utilizados actualmente como ánodos de baterías de ion-litio y diferentes variantes de interés para suplantarlos. Se utilizaron variadas técnicas teóricas como los cálculos usando DFT, Monte Carlo, mecánica estadística, etc. y experimentales como SEM, EPMA, XPS, IXS, voltametrías, etc., las cuales se detallan en el capítulo 2. Los restantes capítulos siguen el desarrollo histórico del estudio de ánodos de baterías de litio. Cada uno de ellos cuenta con una introducción y conclusiones parciales sobre el tema específico. En el capítulo 3 se plantean los desafíos de trabajar con litio metálico y un estudio sobre la reactividad del mismo con el oxígeno y la humedad ambiente [37]. El capítulo 4 presenta estudios básicos sobre las estructuras que se forman en el ánodo de grafito durante la intercalación/desintercalación de iones litio para entender su funcionamiento [38,39]. El capítulo 5 plantea los desafíos de diseño que se presentan en la utilización de ánodos que combinen grafito con alguno de los materiales que forman aleaciones al litiarse (Si y Sn) y cómo optimizar las mezclas para obtener mejores ánodos [40]. En el capítulo 6 se estudian diferentes variantes al ánodo de grafito y cómo son las características de cada una. Entre ellas se encuentran: modificaciones sobre el grafito como el grafito oxidado [41], grafeno con defectos y/o decorado con silicio [42] y alternativas al silicio como el dióxido de silicio [43,44]. Finalmente en el último capítulo se hace un resumen de los temas tratados y se plantean comentarios finales sobre la tesis.

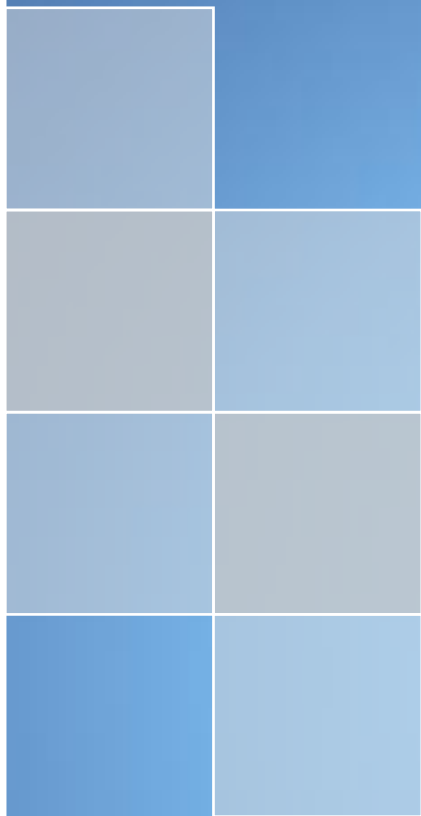
1.4. REFERENCIAS

- [1] A. Agudelo, A. Valero, S. Usón, The fossil trace of CO₂ emissions in multi-fuel energy systems, *Energy*. 58 (2013) 236–246. doi:10.1016/j.energy.2013.06.036.
- [2] B. Fornillo, Geopolítica del litio: industria, ciencia y energía en Argentina, Colectivo, Buenos Aires, 2015.
- [3] S. Sen, S. Ganguly, Opportunities, barriers and issues with renewable energy development – A discussion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69 (2017) 1170–1181. doi:10.1016/j.rser.2016.09.137.
- [4] C. Jorant, The implications of Fukushima: The European perspective, *Bull. At. Sci.* 67 (2011) 14–17. doi:10.1177/0096340211414842.
- [5] A. Hoekstra, A. Vijayashankar, V.L. Sundrani, Modelling the total cost of ownership of electric vehicles in the netherlands, in: *EVS30 Symp.*, 2017: pp. 1–13.
- [6] M. Schneider, The road ahead for electric vehicles, in: *ICCG Reflect.*, 2017: pp. 1–8.
- [7] P. Schaube, W. Ortiz, M. Recalde, Status and future dynamics of decentralised renewable energy niche, *Energy Res. Soc. Sci.* 35 (2018) 57–67. doi:10.1016/j.erss.2017.10.037.
- [8] A. Poullikkas, Sustainable options for electric vehicle technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 1277–1287. doi:10.1016/j.rser.2014.09.016.
- [9] M. Guarnieri, Looking back to electric cars, in: *3rd Reg. IEEE Hist. Electro - Technol. Conf. Orig. Electrotechnol. HISTELCON 2012 - Conf. Proc.*, 2012. doi:10.1109/HISTELCON.2012.6487583.
- [10] B. Nykvist, M. Nilsson, Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles, *Nat. Clim. Chang.* 5 (2015) 329–332. doi:10.1038/nclimate2564.
- [11] G. Correa, P. Muñoz, T. Falaguerra, C.R. Rodríguez, Performance comparison of conventional, hybrid, hydrogen and electric urban buses using well to wheel analysis, *Energy*. 141 (2017) 537–549. doi:10.1016/j.energy.2017.09.066.
- [12] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [13] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 1939–1964. doi:10.1007/s10008-017-3610-7.
- [14] C. Pilot, Battery Market Development for Consumer Electronics , Automotive , and Industrial : Materials Requirements and Trends, in: *5th Isr. Power Sources Conf.*, 2015: pp. 1–39.
- [15] J.P. Zheng, R.Y. Liang, M. Hendrickson, E.J. Plichta, Theoretical energy density of Li-air batteries, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A432. doi:10.1149/1.2901961.
- [16] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19–29. doi:10.1038/nmat3191.
- [17] J.O. Besenhard, G. Eichinger, High energy density lithium cells. Part I. Electrolytes and anodes, *J. Electroanal. Chem.* 68 (1976) 1–18. doi:10.1016/S0022-0728(76)80298-7.
- [18] C. Julien, Design considerations for lithium batteries, Springer, Dordrecht, 2000. doi:https://doi.org/10.1007/978-94-011-4333-2_1.
- [19] N.J. M. Stanley Whittingham, Fanwood, Preparation of stoichiometric titanium disulfide,

- 4,007,055, 1977.
- [20] K. Ozawa, Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system, *Solid State Ionics*. 69 (1994) 212–221. doi:10.1016/0167-2738(94)90411-1.
- [21] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics*. 3–4 (1981) 171–174. doi:10.1016/0167-2738(81)90077-1.
- [22] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources*. 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [23] F. Akira, S. Kenichi, N. Takayuki, Secondary battery, 4,668,595, 1987.
- [24] G.E. Blomgren, The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A5019–A5025. doi:10.1149/2.0251701jes.
- [25] N. Williard, W. He, C. Hendricks, M. Pecht, Lessons learned from the 787 dreamliner issue on Lithium-Ion Battery reliability, *Energies*. 6 (2013) 4682–4695. doi:10.3390/en6094682.
- [26] M.M. Thackeray, Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.* 25 (1997) 1–71. doi:10.1016/S0079-6786(97)81003-5.
- [27] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188–1194. doi:10.1684/agr.2014.0700.
- [28] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [29] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, et al., Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 6709–6732. doi:10.1039/C5TA00361J.
- [30] Y. Huang, Y.-C. Lin, D.M. Jenkins, N.A. Chernova, Y. Chung, B. Radhakrishnan, et al., Thermal stability and reactivity of cathode materials for Li-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 7013–7021. doi:10.1021/acsami.5b12081.
- [31] M. Hu, X. Pang, Z. Zhou, Review Recent progress in high-voltage lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 237 (2013) 229–242. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.024.
- [32] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11444–11502. doi:10.1021/cr500207g.
- [33] Green Car Congress, Panasonic develops new higher-capacity 18650 Li-ion cells; application of silicon-based alloy in anode, [Http://Www.Greencarcongress.Com/](http://www.greencarcongress.com/). (2009) 3–4.
- [34] P.P.R.M.L. Harks, C.B. Robledo, T.W. Verhallen, P.H.L. Notten, F.M. Mulder, The significance of elemental sulfur dissolution in liquid electrolyte lithium sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601635. doi:10.1002/aenm.201601635.
- [35] B. Obama, The irreversible momentum of clean energy, *Science*. 355 (2017) 126–129. doi:10.1126/science.aam6284.
- [36] A.A. Fawcett, G.C. Iyer, L.E. Clarke, J.A. Edmonds, N.E. Hultman, M. HaewonC., et al., Can Paris pledges avert severe climate change?, *Science*. 350 (2015) 1168–1169. doi:10.5194/acp-11-1417-2011.
- [37] M. Otero, G. Lener, J. Trincavelli, D. Barraco, M.S. Nazzarro, O. Furlong, et al., New kinetic insight into the spontaneous oxidation process of lithium in air by EPMA, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 64–70. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.060.

- [38] M. Otero, A. Sigal, E.M. Perassi, D. Barraco, E.P.M. Leiva, Statistical mechanical modeling of the transition Stage II \rightarrow Stage I of Li-ion storage in graphite. A priori vs induced heterogeneity, *Electrochim. Acta.* 245 (2017) 569–574. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.128.
- [39] G.E. Stutz, M. Otero, S.A. Ceppi, C.B. Robledo, G. Luque, E. Leiva, et al., Intercalation stage dependence of core electronic excitations in Li-intercalated graphite from inelastic X-ray scattering, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 253901. doi:10.1063/1.4986922.
- [40] M. Otero, C. Heim, E.P.M. Leiva, N. Wagner, A. Friedrich, Design-Considerations regarding Silicon/Graphite and Tin/Graphite Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries, (2018) 1–10. doi:10.1038/s41598-018-33405-y.
- [41] C.B. Robledo, M. Otero, G. Luque, O. Cámara, D. Barraco, M.I. Rojas, et al., First-principles studies of lithium storage in reduced graphite oxide, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 232–237. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.013.
- [42] M.L. Urquiza, M. Otero, G.L. Luque, D. Barraco, E.P.M. Leiva, First-Principles studies of silicon underpotential deposition on defective graphene and its relevance for lithium-ion battery materials, *Electrochim. Acta.* 208 (2016) 92–101. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.001.
- [43] G. Lener, M. Otero, E. Leiva, D. Barraco, Ánodo de SBA15/C para almacenamiento electroquímico de energía eléctrica, Patente Argentina (20170103340) y Estados Unidos (15/827276), 2017.
- [44] G. Lener, M. Otero, D.E. Barraco, E.P.M. Leiva, Energetics of silica lithiation and its applications to lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 259 (2017) e16–e17. doi:10.1016/j.electacta.2017.10.126.

2



**MÉTODOS EXPERIMENTALES,
TEÓRICOS Y COMPUTACIONALES**



2. MÉTODOS EXPERIMENTALES, TEÓRICOS Y COMPUTACIONALES

La presente tesis se focaliza en el estudio de sistemas de almacenamiento de litio que funcionan como ánodo en una batería. Con el objetivo de analizar dichos sistemas se implementó un variado y amplio conjunto de métodos experimentales, teóricos y computacionales. Los mismos se emplearon para obtener una descripción detallada de las propiedades y de los diferentes procesos que ocurren en estos materiales durante la operación de la batería. A continuación se detallan los métodos utilizados con una descripción general en cuanto a su principio de funcionamiento y un detalle específico, haciendo énfasis en el caso particular para el que fueron implementados. Los mismos están divididos en dos sub-secciones (experimentales y teóricos/computacionales) por una cuestión meramente organizativa, aunque en la mayoría de los estudios presentados se utilizaron estos métodos de forma combinada. Dentro de cada sub-sección las técnicas son presentadas en el orden en que fueron empleadas por primera vez a lo largo de la tesis.

2.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los métodos experimentales empleados se focalizaron principalmente en la preparación de las muestras, el estudio electroquímico durante su funcionamiento (*in operando*) en una celda y su análisis espectroscópico al ser retiradas de la celda en distintos estadios (*ex-situ*).

2.1.1. CAJA DE GUANTES DE ATMÓSFERA CONTROLADA

El litio, debido a su gran reactividad, se deteriora al encontrarse en contacto con el aire ambiente¹. Por lo tanto, el mismo se debe manipular dentro de sistemas con niveles muy bajos de agua y oxígeno. Para tal fin se utilizan las llamadas “cajas de guantes”, la Figura 2-1 presenta una imagen de la misma.



Figura 2-1: Imagen de una caja de guantes marca M-Braun, modelo MB10 compact.

Dicha caja se encuentra herméticamente cerrada y los niveles de agua y oxígeno son monitoreados constantemente; la caja presenta un sistema de circulación y filtrado que mantiene a

¹ Este fenómeno es objeto de estudio del capítulo 3.

los mismos por debajo de 1 *p.p.m.* El gas de su interior está compuesto principalmente por argón y presenta una presión positiva en relación a la presión atmosférica para minimizar la posibilidad de entrada de aire exterior.

Previo a introducir cualquier material o equipamiento dentro de la caja de guantes se requiere que el mismo sea secado en un horno durante 12 *hs* y pase por un proceso de vacío en la pre-cámara. De este modo, se evita la contaminación de la atmósfera dentro de la caja de guantes.

Toda manipulación de litio metálico se realizó dentro de la caja de guantes. El armado de las celdas para probar y estudiar diferentes materiales también se realizó dentro de la caja. Una vez armadas, las celdas son cerradas herméticamente y pueden ser retiradas para su posterior estudio.

2.1.2. ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

Esta técnica permite realizar un análisis composicional cuantitativo de la superficie de un material y es conocida como XPS por sus siglas en inglés (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). La Figura 2-2 presenta un esquema de su funcionamiento. La técnica se basa en detectar los electrones emitidos por una muestra mientras la misma es irradiada con rayos X [1].

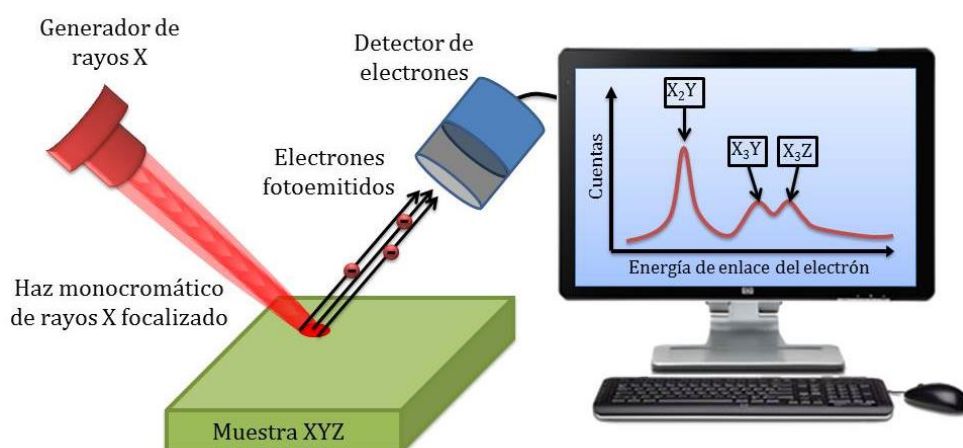


Figura 2-2: Esquema del proceso de medición por XPS. Un haz monocromático de rayos X incide sobre la superficie de la muestra y al interactuar con los átomos se producen electrones por fotoemisión. La detección de dichos electrones permite estudiar las distintas especies presentes, debido a que su energía cinética depende del tipo de átomo del cual fue liberado y su entorno químico.

La muestra es irradiada con un haz de fotones que interactúa con los átomos de la superficie por medio de los siguientes mecanismos, ilustrados en la Figura 2-3:

- **Interacción elástica:** al interactuar con un átomo el fotón cambia la dirección de su movimiento pero no su energía y el átomo se mantiene en el mismo estado inicial.
- **Interacción inelástica (Compton):** el fotón interactúa eyectando un electrón del átomo, transfiriéndole parte de su energía, y continúa su camino con diferente energía y dirección.
- **Absorción fotoeléctrica:** el fotón es completamente absorbido por el átomo, en este proceso un electrón es eyectado consumiendo toda la energía del fotón, parte para escapar del átomo (energía de enlace) y el resto de la energía se conserva como energía cinética.
- **Producción de pares:** Cuando un fotón de alta energía interactúa con un núcleo atómico, se puede dar la producción de un par electrón-positrón. Este proceso se nombra por completitud, pero debido a que la energía necesaria es mucho mayor que la energía de los rayos X, no sucederá en los experimentos de XPS.

Todos estos mecanismos tienen diferentes probabilidades de ocurrencia dependiendo de la energía del haz incidente y la muestra estudiada [2].

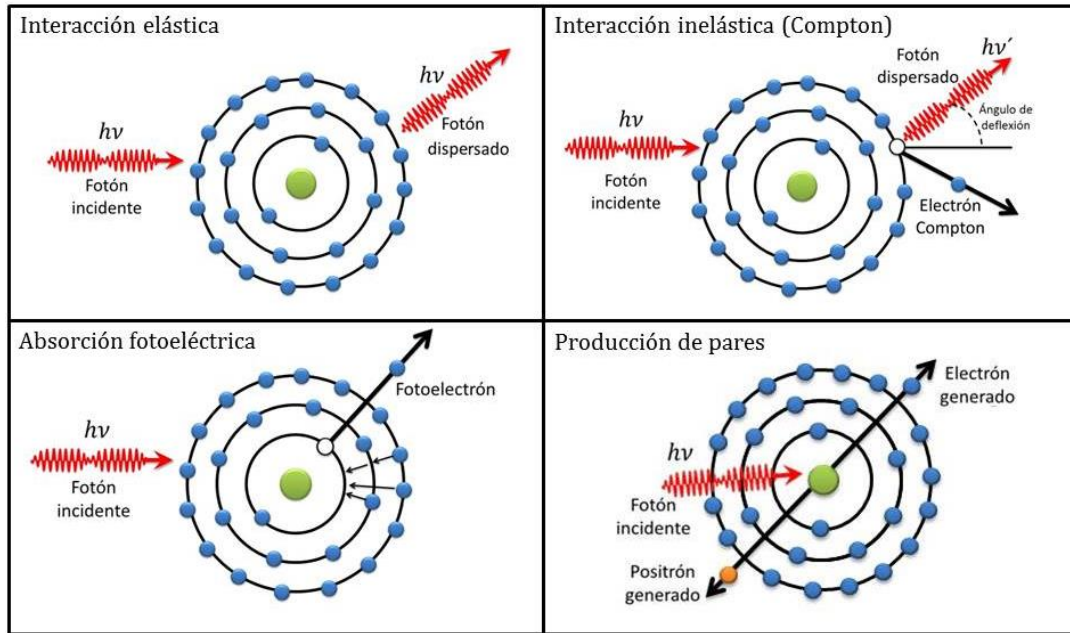


Figura 2-3: Esquema de los principales mecanismos de interacción de un fotón al incidir sobre un átomo.

El haz de rayos X, entonces, ingresa en la muestra ionizando los átomos de la misma, por interacción inelástica y absorción fotoeléctrica. Los electrones que son producidos cerca de la superficie de la muestra (profundidades menores que $\sim 10 \text{ nm}$) pueden salir del material, mientras que los que son producidos a mayores profundidades tienen una probabilidad muy alta de volver a interactuar con otros átomos y nunca abandonar la muestra. Para lograr que los electrones que salen de la muestra lleguen hasta el detector todo el sistema se encuentra en alto vacío. Esto obliga que las muestras medidas sean sólidas. El detector recolecta los electrones emitidos y mide su energía cinética. Los fotones incidentes tienen una energía constante dada por su fuente, la fuente más común es la línea $K\alpha$ del aluminio ($\text{Al-K}\alpha$) de $1486,7 \text{ eV}$. Por lo tanto la energía de los electrones detectados cumplirá la siguiente ecuación de conservación de la energía:

$$E_{\text{enlace}} = E_{\text{fotón}} - (E_{\text{cinética}} + \phi) \quad (2-1)$$

donde $E_{\text{fotón}}$ es la energía constante de los fotones de rayos X incidentes y ϕ está asociada a la función trabajo del detector. La energía cinética de los electrones detectados $E_{\text{cinética}}$ es medida y se obtiene como resultado la energía de enlace E_{enlace} que tenían en su configuración atómica inicial. La E_{enlace} depende del tipo de átomo y el espectro presentará un pico particular correspondiente a los niveles de energía de los átomos presentes en la muestra, pudiendo conocerse así su composición superficial. La posición de estos picos además varía con el entorno del átomo, de este modo se puede obtener información sobre los enlaces entre átomos y estudiar las estructuras formadas en la superficie.

Este método fue utilizado en el trabajo presentado en el capítulo 3, en el cual se realizaron estudios de las estructuras formadas en la superficie de litio metálico al ser expuesto al aire ambiente. Se utilizó un espectrómetro VG Microtech ESCA con una fuente de radiación $\text{Al-K}\alpha$ (300 W , 15 kV , $E_{\text{fotón}} = 1486,7 \text{ eV}$), combinado con un analizador hemisférico VG-100-AX operando con una energía de paso de 25 eV . La resolución instrumental obtenida fue de $0,1 \text{ eV}$. Todos los espectros de XPS fueron calibrados usando como referencia el pico del carbono $1s$ a $284,8 \text{ eV}$, para

descartar cualquier posible corrimiento de las mediciones debido a un cargado de la muestra. Además, la cámara del equipo fue mantenida a una presión menor que 10^{-9} Torr durante las mediciones para evitar que los electrones sufran interacciones en el camino entre la muestra y el detector.

2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, SEM, por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*), es una de las herramientas más versátiles para el estudio topográfico de muestras sólidas [3]. La misma se basa en el estudio de la superficie mediante la incidencia de un haz de electrones focalizados. Cuando un electrón con una energía cinética dada incide sobre un material, puede sufrir diferentes interacciones entre las que se encuentran:

- **Dispersión elástica:** El electrón interactúa con un átomo, en particular con el núcleo, sin una transferencia de energía. La dirección de salida del electrón tiende a mantener su rumbo a medida que aumenta la energía.
- **Dispersión inelástica:** En estas interacciones el electrón incidente pierde una cantidad apreciable de su energía. Puede ocurrir con los núcleos o con los electrones ligados.
 - a) **con núcleos atómicos:** Al acelerar/desacelerar una carga (electrón) en presencia del campo del núcleo se produce la emisión de un fotón, este fenómeno es conocido como *Bremsstrahlung*. Esto sucede cuando la dirección de movimiento de un electrón varía al ser dispersado por un átomo, perdiendo así parte de su energía.
 - b) **con electrones ligados:** Existen diversos mecanismos de interacción inelástica con electrones ligados; entre ellos, los más importantes son la excitación de plasmones, la excitación de fonones, la emisión de electrones secundarios y la ionización del átomo.

Al entrar al material, el electrón sufre sucesivas interacciones con los átomos, perdiendo energía cinética. Este proceso continúa hasta que la energía del electrón incidente equipara la de los electrones de la muestra, suponiendo que la muestra es lo suficientemente ancha (del orden de $1\ \mu\text{m}$ para electrones con energía incidente menor a $10\ \text{keV}$). La Figura 2-4 (a) presenta un esquema del proceso. Una vez alcanzada dicha energía se dice que el electrón está termalizado. Dependiendo de la energía del electrón incidente, los tipos de átomos que componen el material y su densidad, el electrón tendrá una profundidad media de penetración llamada rango del electrón (Figura 2-4 (a)). Si se considera la incidencia de muchos electrones y teniendo en cuenta la distribución angular de salida luego de cada interacción, se observa que la zona de interacción dentro del material tiene la forma de una gota. La misma lleva el nombre de “volumen de interacción”, esquematizada en la Figura 2-4 (b). La probabilidad de cada proceso variará con la profundidad debido a que depende de la energía del electrón, que va disminuyendo con las sucesivas interacciones. Estos factores derivan en que el volumen de interacción parcial de cada proceso tenga diferentes tamaños. Sumado a esto, la detección del efecto resultante de cada interacción requiere que la partícula secundaria generada escape de la muestra (por ejemplo un electrón secundario o un fotón de *Bremsstrahlung*) y cada cual tiene diferentes probabilidades de escape (un fotón tiene menor probabilidad de interacción que un electrón y esto aumenta su probabilidad de escape). Por ejemplo, el escape de electrones secundarios sucede cuando estos son generados cerca de la superficie de la muestra, mientras que la emisión de fotones producidos por el frenado (*Bremsstrahlung*) puede provenir de mayores profundidades como se observa en la Figura 2-4 (b).

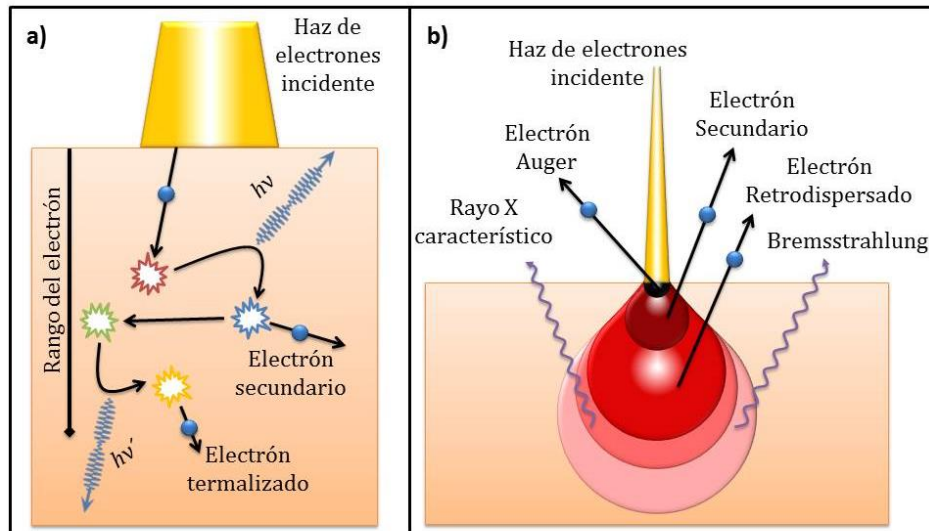


Figura 2-4- Esquema del proceso de interacción de un haz de electrones al incidir en una muestra. (a) Camino que puede recorrer un electrón dentro de la muestra, donde se producen diferentes interacciones en las que pierde energía hasta termalizarse. (b) Diferentes efectos producidos por la interacción del haz de electrones con la muestra. Cada una de estas señales emitidas puede ser detectada para estudiar el material. Es importante destacar que a cada señal le corresponde un "volumen de interacción" de diferente volumen.

La técnica SEM se basa en el barrido de un haz de electrones en la superficie de una muestra y la detección de los electrones secundarios producidos que escapan del material llegando al detector. Cabe destacar que también se puede realizar un análisis similar con los electrones retrodispersados, es decir, aquéllos que proviniendo del haz incidente, son dispersados hacia la superficie de la muestra y la abandonan. Sin embargo, dado que el volumen de interacción de los electrones retrodispersados es mayor que la de los electrones secundarios, la información que aportan los electrones secundarios tiene una mayor componente superficial. El SEM presenta una gran resolución espacial en comparación con los microscopios ópticos convencionales (que usan luz visible). Debido a la menor longitud de onda de los electrones, su uso permite superar la máxima resolución óptica impuesta por el límite de difracción para los fotones. El haz de electrones es focalizado mediante un sistema de lentes magnéticas y se barre por la superficie de la muestra. Los electrones secundarios (o retrodispersados) son colectados por un detector y su conteo para cada punto genera una imagen en dos dimensiones (2D) de la muestra. Si bien la imagen es 2D, acarrea información tridimensional (3D), dado que la cantidad de electrones emitidos depende de la inclinación de la superficie respecto de la dirección de incidencia de los electrones y de este modo se logran notar los cambios de topografía.

Finalmente es importante tener en cuenta que es necesario que todo el camino de los electrones fuera de la muestra se encuentre en vacío, para evitar interacciones que generen ruido en la imagen. Además, como una parte de los electrones incidentes es absorbida por la muestra, la misma debe ser conductora para poder descargarse, de no ser así la carga acumulada interactuará con los electrones entrantes impidiendo una medición correcta. Para los casos donde la muestra no es conductora se recurre a un proceso de recubrimiento superficial con una delgada capa de material conductor.

Las mediciones de SEM fueron implementadas en los estudios presentados en los capítulos 3 y 6 para observar las estructuras formadas. En ambos casos el equipamiento utilizado fue un SEM-FEG de marca Zeiss-instrument, modelo Sigma.

2.1.4. MICROANÁLISIS CON SONDA DE ELECTRONES (EPMA)

Esta técnica de medición está directamente relacionada con la microscopía SEM y la espectroscopía XPS, analizadas en las secciones previas. El montaje experimental es equivalente al de SEM y de hecho ambos métodos se suelen encontrar en el mismo equipamiento. El nombre de EPMA viene de sus siglas en inglés (*Electron Probe Micro-Analysis*). Al igual que en el caso del SEM, la medición se basa en la incidencia de un haz de electrones mono-energéticos sobre la muestra. La diferencia radica en que en este caso, en lugar de detectar los electrones que escapan de la muestra, se miden los rayos X característicos emitidos. La interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra puede llevar a que alguno de los átomos pierda uno de sus electrones de las capas más profundas, quedando así ionizado. Luego, un electrón de una capa superior de dicho átomo decae para ocupar el lugar vacante, al tiempo que se emite un fotón característico o un electrón Auger satisfaciendo la conservación de la energía. Si se emite un fotón, la energía de la radiación emitida es característica del átomo, dado que la misma viene dictada por la diferencia entre los niveles energéticos de ese átomo en particular. La intensidad de estos rayos X característicos emitidos por la muestra, luego de ser irradiada con el haz de electrones, está relacionada con la concentración de átomos de cada especie. De este modo la detección y análisis de los rayos X emitidos permite caracterizar cuantitativamente la composición de la muestra en la zona del volumen de interacción. Es importante resaltar que el volumen de interacción de los rayos X característicos tiene un volumen mayor que la de los electrones medidos por SEM, como se esquematiza en la Figura 2-4 (b). La Figura 2-5 presenta un esquema del proceso de medición de EPMA.

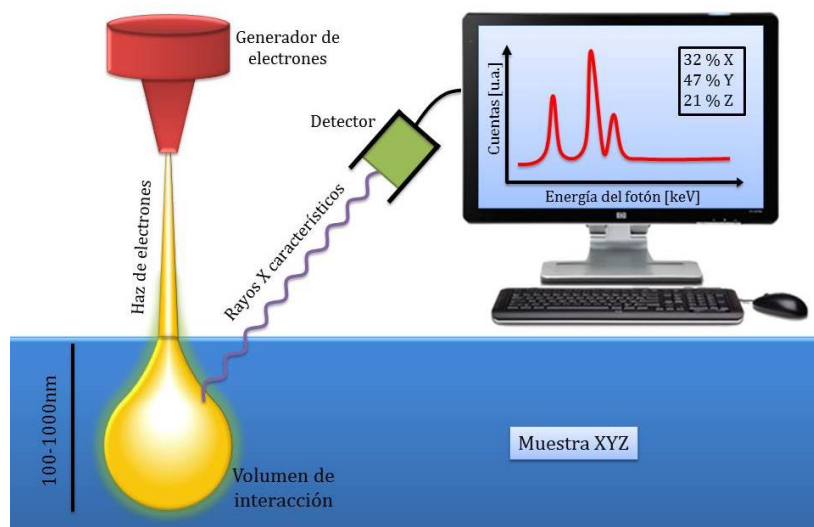


Figura 2-5: Esquema del proceso de medición por EPMA. Un haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra. Dentro del volumen de interacción se producen ionizaciones en átomos que pueden decaer mediante la emisión de rayos X característicos. La detección de los rayos X emitidos permite estudiar la composición de la muestra.

La técnica de EPMA fue utilizada en los estudios presentados en el capítulo 3 para el análisis de la capa de óxido formada sobre la superficie del litio, cuando el mismo entra en contacto con el aire ambiente. El espectro de rayos X se obtuvo mediante un espectrómetro dispersivo en energía que cuenta con un detector de silicio SDD, marca Oxford, y un sistema de caracterización Aztec. Dicho detector se encuentra adosado al microscopio SEM-FEG, descrito en la sección 2.1.3.

2.1.5. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Para realizar la caracterización del funcionamiento de los materiales estudiados se utilizaron dos tipos de celdas electroquímicas: celdas de dos electrodos y celdas de tres electrodos. La Figura 2-6 presenta un esquema de ambos tipos de celdas y sus componentes. Las celdas de dos electrodos utilizadas fueron celdas botón 2032, equivalentes a las utilizadas en los relojes de pulsera convencionales. Dentro de las mismas se ensambla el sistema electroquímico a estudiar, equivalente al presentado en la Figura 1-3 del capítulo 1. Los componentes principales son el electrodo de trabajo (donde se halla el material que se pretende estudiar), el contra-electrodo (fuente de iones litio) y el separador que se encuentra embebido en electrolito (lo que permite el paso de iones litio pero no de electrones); los mismos están rotulados como 1, 2 y 3 en la Figura 2-6. Los demás son componentes estructurales del diseño y sirven para asegurar un buen contacto: el resorte (asegura la compresión entre las partes) y uno o más separadores (llenan el espacio interior vacío, la cantidad utilizada depende del espesor de los electrodos), los mismos se rotulan como 8 y 9, respectivamente. Finalmente el sistema es ensamblado y quedan expuestos los contactos eléctricos asociados al electrodo de trabajo y al contraelectrodo, rotulados como 5 y 6. Cabe recordar que el armado y ensamblado de la celda deben realizarse dentro de la caja de guantes; una vez cerrada, la celda queda herméticamente sellada y se puede retirar de la caja. Por su parte, las celdas de tres electrodos se prepararon dentro de celdas T Swagelok®. Las mismas contienen todos los componentes descritos previamente y estos se encuentran rotulados en la Figura 2-6. La única excepción es el caso de los espaciadores, los mismos no son necesarios porque el espacio dentro de la celda se puede optimizar mediante la adecuada ubicación de los contactos eléctricos. La diferencia con las celdas de 2 electrodos es la inclusión de un segundo separador en forma horizontal (también embebido en electrolito) y un nuevo electrodo llamado electrodo de referencia, rotulado como 4. Como su nombre lo indica, dicho electrodo sirve de referencia para la medición del potencial dentro de la celda. El electrodo de referencia presenta un potencial estable, dado que sobre el mismo no pasa ninguna corriente. El uso de un electrodo de referencia permite la medición precisa de los potenciales de los demás electrodos.

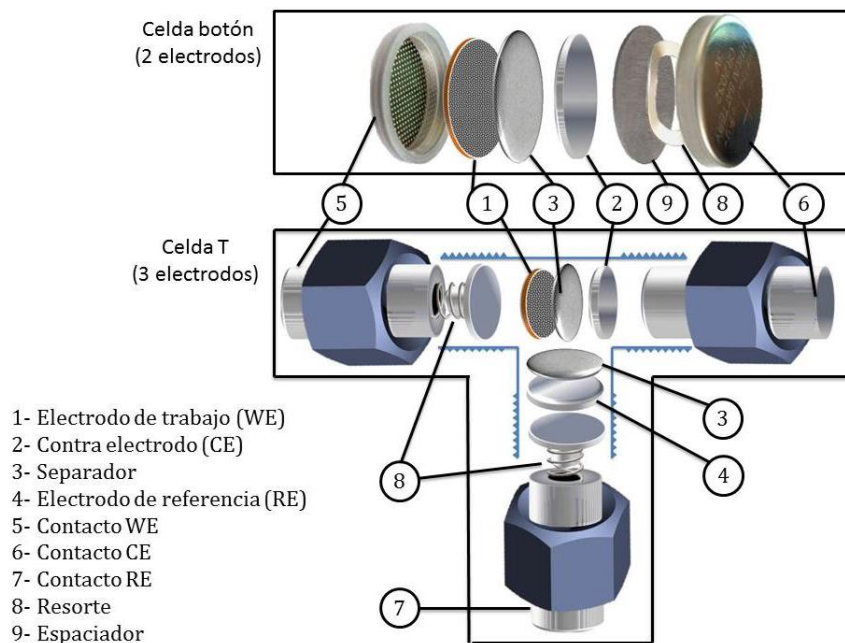


Figura 2-6: Esquema del interior de una celda electroquímica de dos electrodos (celda botón) y de otra de tres electrodos (celda T). Se señalan cada una de sus principales partes constituyentes.

Este tipo de celdas fue implementado en los experimentos electroquímicos descritos en los capítulos 4, 5 y 6 para estudiar diversos materiales. Una ventaja importante de dichas celdas es que pueden ser desarmadas luego de la realización de medidas electroquímicas y recuperar los electrodos para su estudio. Esto habilita la realización de estudios estructurales y espectroscópicos sobre muestras en diferentes estadios de carga y descarga.

2.1.6. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

En todas las celdas preparadas se utilizaron como contra electrodo y electrodo de referencia (en los casos de las celdas T) discos de litio metálico (99.9%, ALDRICH 265993). El litio metálico es una fuente prácticamente inagotable de iones litio (para las medidas realizadas), funcionando correctamente como contra electrodo, y presenta un potencial estable debido a la cupla redox Li/Li^+ (de $-3,04\text{ V}$ vs. el electrodo estándar de hidrógeno). Esta última propiedad hace que el mismo sea un buen electrodo de referencia y su uso lleva a que todos los potenciales estudiados se encuentren informados respecto a Li/Li^+ .

Los electrodos de trabajo estudiados se prepararon mediante el método estándar empleado en bibliografía para las baterías de ion-litio. El mismo consiste en mezclar (dentro un solvente) el material activo con un aglutinante y un conductor electrónico en una proporción 80:10:10, relativa en peso. Inicialmente se disuelve el aglutinante en la mínima cantidad posible de solvente y posteriormente se agregan los demás compuestos, la mezcla se deja 24 hs bajo agitación constante para obtener una dispersión homogénea. Dicha pintura es depositada mediante el método de Doctor Blade sobre una lámina de cobre, que sirve como colector de corriente. Se deja secar a temperatura ambiente y luego en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para evaporar completamente el solvente. Finalmente la lámina pintada se presiona mediante una prensa hidráulica que aplica 10 toneladas por centímetro cuadrado y se cortan discos para ser probados dentro de la celda electroquímica. Dado que la capacidad gravimétrica estudiada depende de la masa de material activo presente en el electrodo, es importante realizar una medición para conocer la cantidad de pintura depositada en el electrodo.

En el caso del electrodo de grafito, estudiado en la sección 4.1 del capítulo 4, se utilizó como material activo polvo de grafito (Sigma-Aldrich, tamaño de partículas $0,02\text{ mm}$), como aglutinante fluoruro de polivinilideno (PVDF), como conductor electrónico carbón SuperP y el solvente empleado fue N-metil-2 pirrolidona (NMP). Los mismos componentes se utilizaron en el estudio presentado en la sección 6.4.2 del capítulo 6, pero cambiando el material activo por los sintetizados en dicho caso.

El electrodo compuesto presentado en el capítulo 5 se preparó utilizando como material activo una aleación de silicio, como aglutinante ácido poliacrílico (PAA) y como conductor electrónico carbón superP. El PAA fue elegido porque presenta mejores rendimientos que el PVDF para el caso de electrodos de silicio [4]. A diferencia del PVDF, el PAA puede ser disuelto en agua y por lo tanto se utilizó esta como solvente en lugar del NMP.

El caso particular de las pastillas de grafito estudiadas en la sección 4.3.1 del capítulo 4 no sigue la metodología estándar de preparación de electrodos, dado que se omitió el uso de aglutinantes y conductores electrónicos. Los detalles de la preparación de dichas pastillas se encuentran descritos en la sección mencionada.

2.1.7. SEPARADORES Y ELECTROLITOS

Los separadores no tienen un rol activo dentro de la celda, pero su presencia es fundamental para evitar cortocircuitos eléctricos entre los electrodos y a su vez permitir el paso de iones litio durante el proceso de carga y descarga. En los estudios presentados se utilizaron discos de lana de vidrio como separadores, los cuales fueron embebidos en electrolito.

El electrolito estándar para las baterías de ion-litio es una mezcla 1:1 (en volumen) de carbonato de etileno (EC) y dimetil carbonato (DMC) con una concentración 1 M de LiPF_6 . El mismo fue utilizado en los estudios electroquímicos presentados en los capítulos 4 y 6. Para el caso particular de los electrodos compuestos, descrito en el capítulo 5, se utilizó una solución 3:6:1 (en volumen) de EC, dietil carbonato (DEC) y fluoroetilen carbonato (FEC) con una concentración 1 M de LiPF_6 . El FEC permite aumentar la ciclabilidad de los electrodos a base de silicio [5], como los estudiados en el capítulo 5.

2.1.8. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

El estudio del funcionamiento de cada material considerado dentro de una batería de litio se realizó mediante diferentes métodos electroquímicos. Los mismos permiten estudiar las propiedades de los materiales durante el almacenamiento y la liberación de iones litio. Si bien las celdas se encuentran herméticamente cerradas, es importante resaltar que todas las mediciones se realizaron en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente. A continuación se detallan las técnicas electroquímicas empleadas:

Carga y descarga

Estos estudios son fundamentales para los materiales de baterías, dado que reflejan cómo es su rendimiento para almacenar y liberar iones litio. Los mismos se basan en forzar el movimiento de los iones litio desde el contra electrodo hacia el electrodo de trabajo y viceversa. Cada vez que los iones se mueven desde un electrodo al otro se dice que el material se está cargando o descargando; la ejecución seguida de ambos procesos es considerada un ciclo de carga/descarga. El método más convencionalmente utilizado, para forzar de forma controlada el proceso de carga y descarga, es la imposición de una corriente eléctrica por el circuito externo y así producir a la migración de los iones litio por el interior de la celda. Este método se denota ciclado galvanostático (o cronopotenciometría) y mide el potencial a medida que se impone una corriente de módulo fijo, variando el signo dependiendo de si se está cargando o descargando la celda.

La Figura 2-7 presenta esquemáticamente la señal de corriente impuesta y la respuesta del potencial observada en función del tiempo del experimento. El ejemplo presentado hace referencia al caso del estudio de un material activo de ánodo, como son todos los estudiados en la presente tesis. En los casos que se pretenda estudiar un material catódico las corrientes estarán invertidas, pero el análisis conceptual de los procesos que ocurren es equivalente.

Al iniciar la medición, la corriente impuesta (i_c) fuerza a los iones litio hacia el ánodo y dicho proceso es llamado carga. El potencial observado disminuye a medida que los iones litio se almacenan a una tasa constante, pudiendo existir períodos de potencial constante como los esquematizados en la Figura 2-7. La existencia de dichos períodos es uno de los tópicos de estudio del capítulo 4. Una vez que el ánodo almacenó la cantidad máxima de iones litio posible, el potencial disminuye abruptamente. El proceso inverso sucede durante la descarga, con una corriente (i_D) de mismo módulo y signo opuesto. Los potenciales de corte superior (U_{C-Sup}) e inferior (U_{C-Inf}) delimitan la ventana de potencial de trabajo y son elegidos para permitir que el material activo se cargue/descargue completamente sin forzarlo en exceso y evitando así dañarlo. Estos experimentos son de gran interés porque permiten obtener directamente la capacidad gravimétrica

de un material mediante la ecuación (1-4). La masa del electrodo es medida durante su fabricación y dado que la carga/descarga se realiza a una corriente constante, la cantidad de carga (Q_{max}) almacenada se obtiene por el producto entre el tiempo de carga o descarga (t) y la corriente (i); $Q_{max} = t \cdot i$. Es normal que el eje de las abscisas en la Figura 2-7 se informe en unidades de capacidad gravimétrica, como será discutido en el capítulo 4.

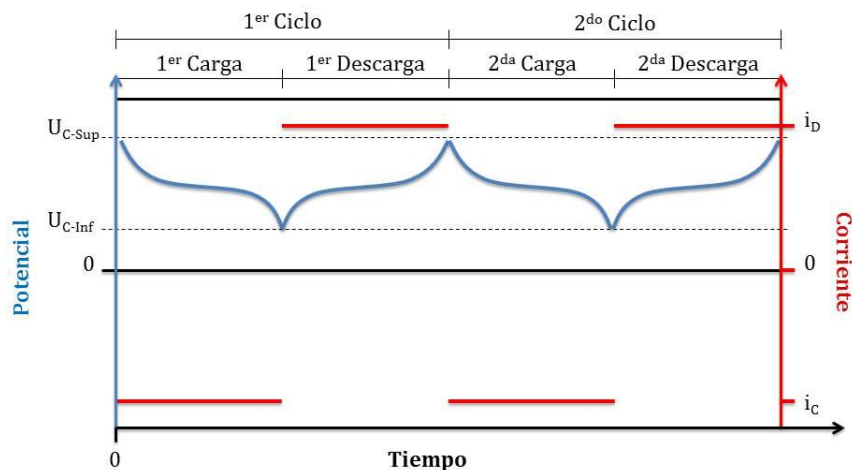


Figura 2-7: Esquema del proceso de medición de carga/descarga galvanostático. Se presenta la señal de excitación (corriente, escala derecha) y su respuesta (potencial, escala izquierda) en función del tiempo. El ejemplo presentado considera el caso del estudio de un electrodo negativo (ánodo).

Esta técnica es implementada a lo largo de los capítulos 4, 5 y 6, variando la corriente de carga/descarga y la ventana de potencial de acuerdo a lo informado en cada uno de ellos. En algunos casos la carga o descarga galvanostática suele estar seguida por un paso potencioestático. Dicho paso se caracteriza por fijar el potencial en el valor de corte (U_{C-inf} ó U_{C-sup} según sea carga o descarga) y medir la corriente, la cual disminuirá en módulo a medida que pase el tiempo. Este último paso favorece la carga o descarga completa del electrodo, disminuyendo la influencia de los efectos limitantes causados por la difusión.

Voltametría cíclica

Esta técnica es aplicada normalmente en la temática de baterías cuando existe un interés en conocer cuáles son los procesos que ocurren durante la carga y descarga del electrodo. La misma explota una forma diferente de cargar y descargar la celda respecto de los casos galvanostático y potencioestático comentados previamente. La voltametría cíclica se basa en controlar el potencial de la celda, haciendo un barrido lineal entre un potencial superior (U_{C-sup}) y un potencial inferior (U_{C-inf}) y viceversa, mientras se mide la corriente resultante. La Figura 2-8 ilustra esquemáticamente el caso de una voltametría cíclica sobre un electrodo negativo (ánodo). El caso de los electrodos positivos (cátodos) es equivalente pero las corrientes tendrán el signo opuesto.

En la Figura 2-8 (a) se presenta el comportamiento impuesto al potencial y la corriente resultante en función del tiempo. Inicialmente el potencial parte del valor máximo U_{C-sup} y disminuye linealmente. En un potencial dado ocurrirá el proceso de carga (U_p), que depende del sistema estudiado, y como se observa en la figura, la corriente crecerá en módulo. Una vez que el potencial pasa el valor U_p la corriente disminuye (en módulo). Si bien en el esquema presentado existe un único proceso de carga (al potencial U_p) es normal observar la existencia de varios procesos durante el barrido de potencial, en cuyo caso se observaría un pico al potencial de cada proceso. Una vez que el potencial llega a su valor mínimo U_{C-inf} , se inicia el proceso de descarga aumentando nuevamente el valor del potencial en forma lineal con el tiempo. Durante la descarga se observa otro pico de corriente (ahora con signo opuesto) asociado a la liberación de iones litio.

Una vez que se llega nuevamente al potencial máximo U_{C-Sup} se dice que se completó el primer ciclo y el proceso vuelve a empezar. Dado que tanto el potencial $U(t)$ como la corriente $i(t)$ son funciones del tiempo, es normal presentar los resultados en un gráfico de corriente en función del potencial $i(U)$ como el esquematizado en la Figura 2-8 (b). Es importante resaltar que el caso presentado es el más simple, donde existe un único proceso y tanto la carga como la descarga se dan al mismo potencial. Es normal observar una histéresis en los experimentos, que lleva a que el pico de corriente de carga se dé en potenciales menores que U_p y el pico de descarga en potenciales mayores que U_p . La ubicación exacta de los picos también depende de la velocidad a la cual se realiza el barrido de potencial, la resistencia interna de la celda, la difusión de los iones en el electrolito, etc. Cada una de estas propiedades posibilita diferentes tipos de estudios basados en la voltametría cíclica, volviendo a la misma una herramienta muy versátil para el análisis de procesos electroquímicos.

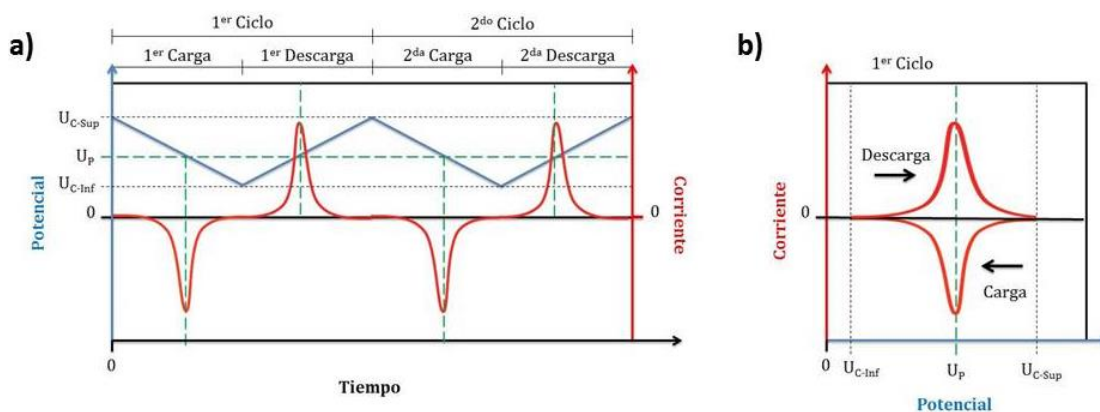


Figura 2-8: Esquema del proceso de medición de una voltametría cíclica. (a) Se presenta la señal de excitación (potencial, escala izquierda) y su respuesta (corriente, escala derecha) en función del tiempo. (b) Se presenta el gráfico típico de la respuesta (corriente) como función de la excitación (potencial). El ejemplo presentado considera el caso del estudio de un electrodo negativo (ánodo).

En los experimentos de voltametría cíclica los principales parámetros a definir son la ventana de potencial (U_{C-Sup} y U_{C-Inf}), el potencial inicial del experimento, la velocidad de barrido (que normalmente se informa en mV/s) y la cantidad de ciclos. Este tipo de estudios fue realizado en el análisis de los procesos que ocurren durante la carga y descarga del grafito, en el capítulo 4.

2.1.9. DISPERSIÓN INELÁSTICA DE RAYOS X (IXS)

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre una muestra un haz de rayos X monocromático y medir el efecto de la dispersión inelástica de los fotones. Su abreviación IXS se debe a su nombre en inglés, *Inelastic X-ray Scattering*. Debido al desarrollo de fuentes intensas de radiación de sincrotrón en las últimas décadas, el uso de la IXS se ha incrementado notablemente. Es importante destacar que este tipo de mediciones analiza el volumen de la muestra a diferencia de las técnicas de XPS, SEM y EPMA presentadas previamente, que analizan la superficie. Esta característica es fundamental en el estudio de materiales de baterías, durante (*in-operando*) y luego de su funcionamiento (*ex-situ*). Una vez en la celda, el electrodo (donde se encuentran los materiales de interés) entra en contacto con el electrolito y se forma la mencionada SEI, entre otros fenómenos superficiales². Por lo tanto, la información superficial no es representativa de toda la muestra y en este sentido las medidas de IXS son de gran importancia para el área de baterías.

² Las definiciones de electrodo, electrolito y SEI se encuentran en la sección 1.2.2

Las mediciones de IXS permiten estudiar la sección eficaz doblemente diferencial en función de la energía transferida ($\hbar\omega$) y el momento transferido (\vec{q}). Esta sección eficaz contiene información sobre la dinámica del sistema dispersor. La Figura 2-9(a) presenta un esquema del proceso. El haz incide sobre la muestra con un momento ($\hbar\vec{k}_1$) y energía ($\hbar\omega_1$), interactúa con la estructura electrónica y sale de la muestra con nuevos valores de momento ($\hbar\vec{k}_2$) y energía ($\hbar\omega_2$). Los valores de momento y energía transferidos se obtienen al comparar la información de los fotones de llegada y salida ($\vec{q} = \hbar\vec{k}_1 - \hbar\vec{k}_2$ y $\omega = \omega_1 - \omega_2$). Dependiendo de los valores de ω y \vec{q} se pueden analizar diferentes fenómenos [6]:

- Dispersión Compton, $q.a \gg 1$ y $\hbar\omega \gg E_B$ (donde a es el radio del orbital y E_B la energía de ligadura del electrón);
- Excitaciones de valencia, $q.a \sim 1$ y $\omega/\omega_P \sim 1$ (donde $\hbar\omega_P$ es la energía del plasmón)
- Excitaciones de carozo, $\hbar\omega \sim E_B$. Si además se cumple que $q.a < 1$, se puede aplicar la aproximación dipolar y relacionar la sección eficaz de dispersión con los espectros de absorción de rayos X.

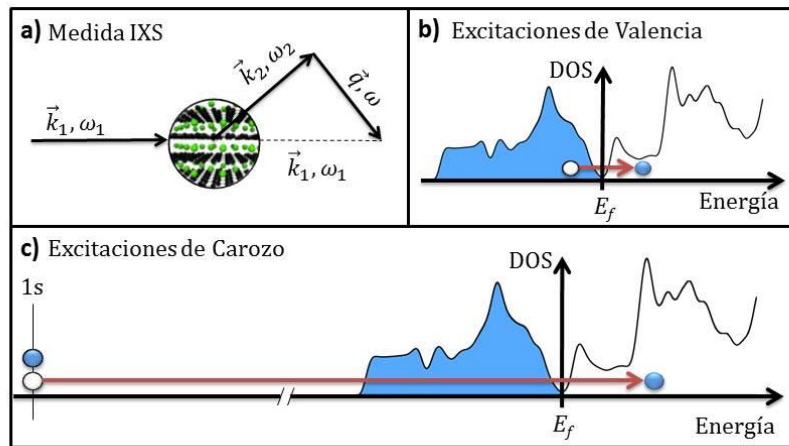


Figura 2-9: Esquemas del proceso de medición de IXS. (a) presenta la transferencia del momento ($\vec{q} = \hbar\vec{k}_1 - \hbar\vec{k}_2$) y energía ($\omega = \omega_1 - \omega_2$) dados por un fotón al interactuar inelásticamente con la muestra. (b) y (c) la excitación de electrones de valencia y carozo, respectivamente, en un gráfico de Densidad de Estados (DOS) en función de la energía.

Las Figuras 2-9 (b) y (c) presentan esquemas de las transiciones energéticas que ocurren en el átomo cuando se estudian las excitaciones de valencia y carozo respectivamente. Éstos fueron los casos estudiados que se presentan en el capítulo 4. Esta técnica fue implementada para el estudio de la densidad electrónica local del grafito en diferentes estadios de carga. Las mediciones de IXS fueron realizadas en la línea de espectroscopía de difracción de rayos X (DRX) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil. La radiación dispersada a una energía de 9,69 keV fue analizada mediante un cristal Si(660) esférico operado en un ángulo de Bragg fijo en una geometría Rowland. Los barridos de energía se realizaron mediante un monocromador de doble cristal de Si(111). La resolución en energía obtenida fue de 1,7 eV. Durante la medición las muestras se montaron en una cámara de He. El espectro 1s del carbono se midió con un momento transferido de 1,34 *u.a.* mientras que para el caso del espectro 1s del litio se utilizó un valor de 0,84 *u.a.* [7]. El valor empleado en el litio se optimizó para reducir la superposición del mismo con el espectro de valencia sin perder demasiada intensidad. A continuación se presenta el efecto de dicha superposición y cómo fue su tratamiento.

Tratamiento de datos en la obtención del espectro 1s del Li

Éste es un caso particular de análisis de datos requerido para el estudio del espectro 1s de litio en muestras de litio intercalado en grafito (LIG), estudiado en el capítulo 4. En los sistemas de

LIG la débil señal IXS 1s del Li se encuentra superpuesta con la gran señal de valencia del espectro IXS. Por lo tanto, para obtener el espectro 1s del Li con precisión, es necesaria una cuidadosa extracción de la contribución de valencia. Se adoptó el procedimiento de extracción presentado por Schülke et al. [8] donde en lugar de utilizar una función exponencial (como es propuesto por los autores), se sustrajo el espectro de valencia medido en grafito puro con el mismo momento transferido. Los resultados de las mediciones y del proceso de análisis se pueden observar en la Figura 2-10. El espectro de valencia del grafito fue escalado para corresponderse con el del LIG en la región entre 53 y 55 eV. Es importante resaltar que la influencia de los átomos de litio intercalados en el espectro de valencia del grafito ocurre en valores menores que 45 eV [9]. De esta forma, utilizando el espectro de valencia del grafito en altas energías es posible obtener el espectro 1s del Li, presentado en el cuadro superior de la Figura 2-10.

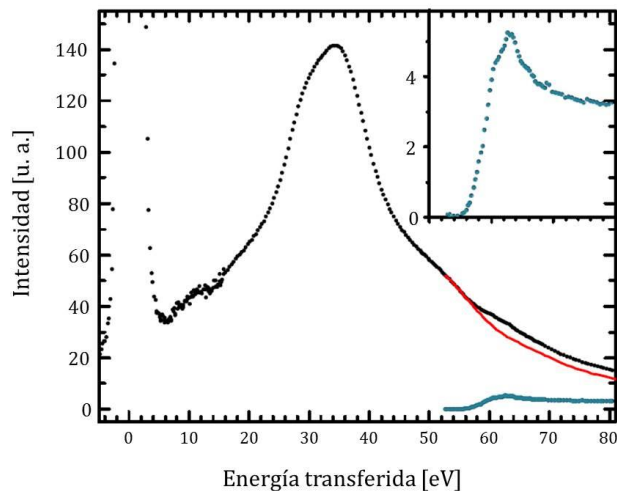


Figura 2-10: Espectro IXS de LIG en Stage I (puntos negros) y zona de altas energías del espectro de IXS de valencia del grafito (línea roja) medidos con un momento transferido de 0,84 u.a. El espectro 1s del Li es obtenido por la diferencia (puntos azules) y se presenta ampliado en el cuadro superior.

2.2. MÉTODOS TEÓRICOS/COMPUTACIONALES

El empleo combinado de metodologías teóricas y resultados experimentales permite una comprensión más acabada de los sistemas. Los modelos teóricos permiten entender los procesos y conllevan a la formulación de nuevas preguntas. Este proceso de retroalimentación en la investigación genera una sinergia positiva en el estudio de cualquier sistema. De forma análoga, las simulaciones computacionales han permitido el estudio de sistemas para comprenderlos, hacer numerosas pruebas previas para optimizar los experimentos [10] e incluso predecir propiedades sobre materiales aún no sintetizados. En este sentido, el trabajo de recopilación de Jain et al. [11] presenta ejemplos de materiales con propiedades de interés, asociadas a la conversión y almacenamiento de energía, que fueron descubiertos computacionalmente y luego fabricados en el laboratorio, confirmando dichas características.

2.2.1. SIMULACIÓN MONTE CARLO PARA TRANSPORTE DE PARTÍCULAS

El transporte de partículas (electrones, fotones, neutrones, etc.) a través de la materia, y las interacciones que se van produciendo en su camino, es el objeto de estudio de muchos trabajos de investigación. Además, este fenómeno puede ser utilizado para recabar una amplia y variada

información de la materia y de las partículas mencionadas. En particular, entre las muchas técnicas experimentales que se basan en estos procesos de transporte de partículas en la materia, en esta tesis se utilizaron las de XPS, SEM, EPMA, IXS y XRD para obtener información de las muestras. Cada posible interacción entre las partículas y la materia tiene una probabilidad de ocurrencia dependiente de la energía de la partícula incidente y del tipo de átomo interactuante. Una vez que uno de ellos sucede, se desencadenan otros procesos que pueden incluir a la partícula incidente inicial y/o a otras partículas secundarias generadas. Existen tablas, en constante actualización, con información cada vez más precisa sobre la sección eficaz de interacción, que es proporcional a la probabilidad de ocurrencia de estos fenómenos.

El desarrollo de programas computacionales que puedan simular el proceso de transporte de partículas basándose en tablas de probabilidades tiene una larga historia. En particular, en esta tesis se utilizó el programa PENELOPE [12] (*PENetration and Energy LOss of Positrons and Electrons*) para la descripción del proceso de excitación por electrones y detección de los rayos X emitidos (EPMA). Se explica a continuación cómo es la mecánica de funcionamiento del programa para este caso, pero la misma puede ser extrapolada a otro tipo de partículas y sistemas.

Inicialmente es necesario conocer la disposición del arreglo experimental: composición, densidad, geometría y posiciones de la muestra, el emisor y el detector. Los mismos se pueden observar esquemáticamente en la Figura 2-5. Una vez cargados los datos del experimento en el programa, se procede al estudio del comportamiento de cada electrón del haz emulando el proceso experimental. El primer electrón viaja desde el emisor hasta la muestra sin sufrir ninguna interacción debido a que se considera que esta trayectoria se realiza en vacío, por consiguiente llega a la muestra con la misma velocidad inicial. Una vez que ingresa en la muestra, el electrón tiene la posibilidad de interactuar, o no, con los átomos de la muestra por los procesos presentados en la Figura 2-4. Esta probabilidad de interacción se define en base a datos recopilados en las tablas de sección eficaz. Para decidir si el electrón interactúa, o no, y cómo lo hace se utiliza el procedimiento de Monte Carlo. El mismo funciona en base al sorteo de un número aleatorio sobre una recta y dependiendo de en qué segmento de la recta caiga el número sorteado, se producirá un proceso u otro. El tamaño del segmento asociado a cada proceso vendrá dictado por las tablas de secciones eficaces. Si el electrón no sufre ninguna interacción, continúa su trayectoria inalterada durante una distancia dada, llamada camino libre medio (valor tabulado que depende de la energía, el tipo de partícula y el material), y se vuelve a sortear su futuro mediante otro nuevo número aleatorio. Supongamos que en este caso salió sorteado un proceso donde el electrón incidente ioniza un átomo y otro electrón es eyectado. En este caso, luego del evento nos encontramos con el electrón inicial con su energía disminuida y su dirección de movimiento alterada, un nuevo electrón secundario dentro de la muestra con su propia energía cinética y dirección y un átomo con un nivel electrónico interior desocupado. Por ende ahora tenemos que continuar el estudio no ya de un solo electrón, sino de dos y cada uno de ellos seguirá el proceso descrito previamente con nuevas posibles interacciones. Además, el átomo ionizado va a sufrir un decaimiento para llenar su nivel interno desocupado y existen diferentes procesos que pueden suceder entre los que se encuentran la emisión de radiación, el efecto Auger, las transiciones Coster-Kronig, etc. Nuevamente cada uno de estos procesos tiene una probabilidad diferente dependiendo del tipo de átomo ionizado y el nivel desocupado. Se realiza un nuevo sorteo para definir el proceso resultante, donde los segmentos tienen en cuenta las probabilidades de cada tipo de decaimiento. El caso particular que nos interesa es cuando el decaimiento es radiativo; en este caso se produce un fotón con una energía igual a la diferencia de energía entre los niveles atómicos inicial y final del electrón. Es importante notar que la energía de este fotón es característica del átomo particular que lo emitió y llevan el nombre de "rayos X característicos". Este fotón generado dentro de la muestra tiene la posibilidad de emitirse en cualquier dirección, en particular tiene una probabilidad de estar dirigido hacia afuera (arriba en el esquema de la Figura 2-5). Sin embargo, para salir de la muestra tiene que atravesar parte de ella, dependiendo de a qué profundidad estaba

el átomo que lo emitió. Nuevamente la trayectoria e interacciones de esta partícula (fotón de rayos X característicos) son estudiadas mediante el procedimiento previamente descrito. En el caso particular en que el fotón escape de la muestra y llegue al detector, el mismo es registrado.

Para tener una buena descripción del proceso que ocurre durante una medición de EPMA es necesario realizar muchas repeticiones del procedimiento anterior. Debido a que cada electrón tiene una trayectoria diferente y produce efectos que son sorteados aleatoriamente, se requiere de una muy buena estadística para tener resultados confiables. Además, es importante notar que la precisión del resultado obtenido dependerá fuertemente de la precisión con que fue descrito el sistema y de las tablas de datos utilizadas en cada sorteo. Por esto es muy importante la constante actualización y mejora de los datos sobre cada posible evento. Cabe destacar una suposición implícita en el modelo descrito. Debido a que cada partícula es considerada por separado, se está despreciando por ejemplo la interacción entre los dos electrones que recorren el material luego de la ionización. Del mismo modo, no se considera la posibilidad de que un átomo sea doblemente ionizado, proceso que en el experimento tiene una probabilidad muy baja pero no nula. El programa permite realizar varios supuestos para optimizar el tiempo de cálculo. Por ejemplo, en la primera etapa donde el electrón viaja en vacío, no es necesario realizar el cálculo ya que se sabe que el mismo va a llegar a la superficie inalterado. Por ende para ahorrar tiempo de cálculo se puede hacer aparecer el fotón directamente en la superficie con la energía y dirección establecida. Del mismo modo, cuando el interés es estudiar los rayos X característicos emitidos, si un electrón tiene una energía menor que la energía de ligadura de la capa atómica correspondiente (debido a interacciones inelásticas donde perdió energía) se puede dejar de calcular su trayectoria, ya que no tiene la posibilidad de producir más fotones de interés.

En el caso particular de la simulación realizada en el capítulo 3, se estudió el espectro obtenido por EPMA para muestras de litio metálico con una capa de LiOH sobre la superficie. Se varió, en los datos de entrada del programa, la energía de los electrones incidentes y el espesor de la lámina de LiOH. De este modo se encontró que una energía de 4 keV para los electrones incidentes era la óptima para estudiar el crecimiento de la capa de óxido. Las simulaciones sirvieron para probar muchas posibles configuraciones antes de realizar los experimentos, ahorrando mucho tiempo en el uso del equipo y la preparación de las muestras. Además, una vez fijada la energía, se realizaron cálculos detallados permitiendo ajustar una función que relaciona la intensidad de detección de rayos X característicos $K\alpha$ del oxígeno, I , con el espesor de la capa de LiOH, x . Esta función $I(x)$ fue empleada para, a partir del resultado experimental $I(t)$, describir el crecimiento $x(t)$ de la lámina de óxido.

2.2.2. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA (DFT)

La aplicación de la DFT (por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) en el estudio teórico de materiales ha aumentado significativamente en las últimas décadas [13], de la mano del desarrollo del cálculo computacional. Esta técnica permite el estudio de una gran variedad de propiedades de los materiales en base a un procedimiento variacional alternativo a la resolución de la ecuación de Schrödinger. En el ámbito de las baterías de litio, la DFT se ha utilizado extensamente para comprender y predecir el comportamiento de diferentes materiales [14].

El desarrollo de la mecánica cuántica sentó las bases para el estudio teórico de la gran mayoría de las propiedades de interés en la ciencia de materiales. En este sentido, son interesantes las palabras escritas por Paul Dirac en 1929 [15]: *“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too*

complicated to be soluble”, donde se resalta que el problema se ha trasladado a encontrar la forma matemática de resolver las ecuaciones que describen el sistema. Las leyes físicas que gobiernan el comportamiento de los materiales están descritas en la ecuación de Schrödinger [16]. Sin embargo es imposible realizar una aplicación directa de esta ecuación en materiales reales. Esta imposibilidad se debe a la gran cantidad de variables entrelazadas existentes. Por ejemplo, uno de los sistemas moleculares más simples de interés a considerar es una única molécula de agua, la cual cuenta con 3 núcleos y 18 electrones. En este caso la ecuación a resolver tiene 63 dimensiones (3 dimensiones espaciales por cada núcleo y electrón) que deben resolverse de forma simultánea debido a su dependencia mutua. Si bien la aproximación de Born-Oppenheimer permite separar el comportamiento nuclear y electrónico [17], para este caso particular seguiríamos teniendo un sistema de 54 dimensiones para los electrones. Este razonamiento aplicado a una pequeña nanopartícula de oro de 4 nm de diámetro (~2000 átomos) deriva en medio millón de dimensiones, y todavía estamos tratando escalas muy lejanas a las aplicaciones prácticas en baterías. Una estimación aproximada del tiempo requerido para resolver un sistema de un gramo de material sobrepasa el tiempo de existencia del universo [11]. Está claro entonces que la resolución directa de estas ecuaciones no es un método factible. Por otro lado, es importante resaltar que para el caso de los materiales cristalinos, su repetición estructural permite representarlos por celdas unidades periódicas de pocos átomos. Por ejemplo, una muestra macroscópica de silicio cristalino puede ser aproximada por la repetición de una celda unidad que contiene sólo 2 átomos (84 dimensiones). El cristal perfecto simulado resultante es una muy buena aproximación de las obleas de silicio utilizadas en electrónica, las cuales contienen del orden de un defecto cada un billón de átomos. Sumado a esto, el uso de pseudopotenciales (aproximación que considera a los electrones de carozo junto con los núcleos como una única entidad efectiva) permite tomar en consideración únicamente los electrones de valencia de cada átomo, aportando una nueva metodología para reducir el número de variables (qué lleva el caso del silicio cristalino a 24 dimensiones). El empleo de celdas unidades y pseudopotenciales ha permitido la resolución de las ecuaciones fundamentales mediante técnicas como el Monte Carlo cuántico [18]. Sin embargo, esta técnica demanda mucho tiempo de cálculo, acotando su aplicación a los materiales cristalinos más simples [11]. En este marco, la técnica de DFT ofrece una alternativa para el estudio de sistemas más complejos.

La teoría del funcional de la densidad electrónica fue desarrollada por Hohenberg y Kohn [19] en 1964. A partir del replanteo de la ecuación de Schrödinger para definir a la energía como un funcional de la densidad electrónica, esta teoría demuestra que todas las propiedades del estado fundamental pueden ser obtenidas a partir de su densidad electrónica y que la misma minimiza la energía del sistema. Esto presenta un enfoque conceptual muy interesante sobre la mecánica cuántica y reduce teóricamente el problema de cualquier sistema de electrones a sólo 3 dimensiones (las espaciales de la densidad electrónica). En base a esta teoría no es necesario encontrar la función de onda asociada a cada electrón, dado que toda la información se puede obtener a partir de una única densidad electrónica colectiva del sistema. Además, los teoremas sugieren que la densidad electrónica se puede inferir iterativamente partiendo de una estimación inicial. Posteriormente, Kohn y Sham [19] reescribieron las ecuaciones fundamentales del DFT para posibilitar su aplicación práctica, incluyendo todas las interacciones electrónicas complejas en un único funcional de “correlaciones e intercambio”. Las ecuaciones de Kohn y Sham permiten, resolviendo un sistema auxiliar de electrones no interactuantes, encontrar la densidad electrónica del sistema real. El problema se traslada entonces a la correcta descripción del funcional de correlación e intercambio. Si bien se sabe que teóricamente existe una expresión universal para dicho funcional, la forma exacta de la misma se desconoce. Sin embargo las aproximaciones a dicho funcional, basadas en el modelo de gas de electrones y extensiones del mismo, han demostrado la capacidad de describir satisfactoriamente muchos sistemas. La teoría de DFT y los programas de cálculo computacional basados en ella posibilitan el estudio cuántico de sistemas de hasta del orden de 1000 átomos.

Las condiciones requeridas para realizar un cálculo de DFT incluyen informar las coordenadas e identidad de los átomos dentro de la celda unidad, los parámetros estructurales de la celda unidad, el funcional de correlación e intercambio utilizado, los parámetros y algoritmos utilizados para la convergencia iterativa y los pseudopotenciales implementados en cada tipo de átomo. Luego del cálculo se obtiene como resultado la densidad electrónica, la energía total del sistema, la configuración magnética y la estructura electrónica de bandas. Normalmente estos resultados conllevan a un análisis adicional para derivar otras propiedades de interés, que permiten ser comparadas con los experimentos. En la actualidad existen numerosos códigos computacionales que permiten la realización de cálculos de DFT con gran eficiencia, tanto de distribución gratuita como bajo licencia. En esta tesis se utilizó el código libre Quantum Espresso. El mismo tiene una amplia aplicación en la descripción de propiedades de materiales y es uno de los códigos de mayor uso en el área. Además de producir los resultados mencionados previamente, el código dispone de paquetes adicionales que permiten realizar tareas de post-procesamiento de datos para obtener una variada información del sistema.

La técnica de DFT fue aplicada mediante el código Quantum Espresso para el estudio de diferentes materiales desarrollados en los capítulos 4 y 6. A continuación se detallan los parámetros de cada uno de los cálculos realizados, si bien la discusión sobre los resultados de los mismos se encuentra en los respectivos capítulos.

Grafito y grafito intercalado con litio

Los cálculos de DFT para estos sistemas se basaron en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) empleando los funcionales de correlación e intercambio de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [20]. Para los átomos de carbono se utilizaron los pseudopotenciales GIPAW (gauge-including projector-augmented-wave) [20] que permiten computar el espectro de absorción. Las energías de corte en la representación de los orbitales de Kohn-Sham y la densidad electrónica fueron 60 y 240 Ry (1 Ry \sim 13,6 eV) respectivamente. Las interacciones de van der Waals fueron incluidas mediante el método DFT-D2 [20]. La zona de Brillouin fue muestreada con una grilla irreducible de Monkhorst-Pack [21] de puntos k de 14 x 14 x 14, implementando el método de primer orden de Methfessel-Paxton [22] con una extensión de 0,3 Ry. La energía total fue minimizada en cada cálculo electrónico hasta lograr el criterio de convergencia de 1×10^{-8} Ry. Las optimizaciones de las geometrías se realizaron por movimiento de las posiciones atómicas empleando el algoritmo BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), minimizándose las fuerzas actuantes sobre cada átomo hasta lograr valores menores que 1×10^{-3} Ry/u.a.

Para llevar a cabo la optimización de geometría y los cálculos de densidad electrónica se definió una celda unidad de cuatro átomos de carbono con un apilamiento ABAB para el grafito, un ordenamiento A α A α A con una celda unidad conteniendo LiC₆ para la fase Stage I y un ordenamiento A α AB β B [23] con una celda unidad conteniendo LiC₁₂ para la fase Stage II.

A fin de obtener el espectro de absorción de borde K, se utilizó el módulo de cálculo adicional XSPECTRA [24,25] con una super-celda consistente en 3 x 3 x 3 celdas unidad, para todos los casos. Las dimensiones de la celda y las posiciones atómicas fueron fijadas de acuerdo a la estructura previamente optimizada para la celda unidad y la densidad electrónica se calculó para el punto Γ (origen del espacio recíproco). El espectro de absorción se calculó para las coordenadas 100, 010 y 001 del vector de polarización incidente del haz de rayos X (en las coordenadas del cristal). El cálculo se realizó basándose en el método recursivo de Lanczos [26] adoptando una grilla de puntos k de 10 x 10 x 10 y un ancho de línea del hueco de carozo de $\gamma = 0,1$ eV. Finalmente, los espectros obtenidos fueron suavizados con una función gaussiana de FWHM=1,7 eV para emular los efectos de la resolución experimental.

Óxido de grafito reducido intercalado con litio

En este sistema se utilizaron pseudopotenciales ultrasoft pertenecientes a la aproximación de Perdew-Wang para representar la correlación e intercambio (funcional PW91). Las energías de corte en la representación de los orbitales de Kohn-Sham y la densidad electrónica fueron 30 y 300 Ry respectivamente. La zona de Brillouin fue muestreada con una grilla irreducible de Monkhorst-Pack de puntos k de 3 x 3 x 1 [21]. La energía total fue minimizada en cada cálculo electrónico hasta alcanzar el criterio de convergencia de 1×10^{-6} Ry. Las optimizaciones de las geometrías se realizaron por movimiento de las posiciones atómicas empleando el algoritmo BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), minimizándose las fuerzas actuantes sobre cada átomo hasta lograr valores menores de 1×10^{-3} Ry/u.a. Las interacciones de van der Waals fueron incluidas mediante el método DFT-D.

Grafeno defectuoso con clústeres de silicio absorbidos y su interacción con el litio

El cálculo de este caso se basó en el uso de pseudopotenciales ultrasoft pertenecientes a la aproximación de Perdew-Wang para representar la correlación e intercambio (funcional PW91). Las energías de corte en la representación de los orbitales de Kohn-Sham y la densidad electrónica fueron de 50 y 200 Ry respectivamente. La zona de Brillouin fue muestreada con una grilla irreducible de Monkhorst-Pack de puntos k de 4 x 4 x 1 [21]. La energía total fue minimizada en cada cálculo electrónico hasta lograr el criterio de convergencia de 1×10^{-5} Ry. Las optimizaciones de las geometrías se realizaron por movimiento de las posiciones atómicas empleando el algoritmo BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), minimizándose las fuerzas actuantes sobre cada átomo hasta lograr valores menores de 1×10^{-3} Ry/u.a. Las interacciones de van der Waals fueron incluidas mediante el método DFT-D, debido a que sistemas similares demostraron la necesidad de su inclusión para una correcta descripción de la energía [27].

Dióxido de silicio litiado

Para todos los sistemas analizados en este caso se utilizaron pseudopotenciales ultrasoft y la descripción de PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof) de la correlación e intercambio [20]. Las energías de corte en la representación de los orbitales de Kohn-Sham y la densidad electrónica fueron de 55 y 500 Ry respectivamente. La zona de Brillouin fue muestreada con una grilla irreducible de Monkhorst-Pack de puntos k de 8 x 8 x 8 [21], implementado el método de primer orden de Methfessel-Paxton con una extensión de 0,4 eV. La energía total fue minimizada en cada cálculo electrónico hasta lograr el criterio de convergencia de 1×10^{-6} Ry. Las optimizaciones de las geometrías se realizaron por movimiento de las posiciones atómicas empleando el algoritmo BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), minimizándose las fuerzas actuantes sobre cada átomo hasta lograr valores menores de 1×10^{-3} Ry/u.a. Las estructuras cristalinas empleadas para iniciar el cálculo fueron obtenidas en los repositorios del *Materials Project* [28]. Los parámetros cristalográficos de las estructuras relajadas se detallan en la siguiente tabla:

Estructura	Grupo espacial	Parámetros de celda. Longitudes a, b y c[nm] y ángulos α , β y γ [°]
Li	Im-3m	a = 0,321
SiO ₂	I-42d	a = 0,516 ; $\alpha = 88,3$; $\beta = \gamma = 120,8$
Si	Fd-3m	a = 0,548
Li ₂ O	Fm-3m	a = 0,462
Li ₄ SiO ₄	P-1	a = 0,506 ; b = 0,471 ; c = 0,719 ; $\alpha = 82,7$; $\beta = 71$; $\gamma = 68,4$
Li ₂ Si ₂ O ₅	Ccc2	a = 0,486 ; b = 0,589 ; c = 0,742 ; $\alpha = 111,6$
Li ₂ SiO ₃	Cmc21	a = 0,474 ; b = 0,542 ; c = 0,472 ; $\alpha = 119,8$

2.3. REFERENCIAS

- [1] J.G. Jenkin, R.C.G. Leckey, J. Liesegang, The development of x-ray photoelectron spectroscopy: 1900-1960, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 12 (1977) 1–35. doi:10.1016/0368-2048(77)85065-2.
- [2] L. Storm, H.I. Israel, Photon cross sections from 1 keV to 100 MeV for elements Z=1 to Z=100, *At. Data Nucl. Data Tables.* 7 (1970) 565–681. doi:10.1016/S0092-640X(70)80017-1.
- [3] M. Santo, L. Otero, *NanoArte ¿cómo vemos lo que el ojo no ve?*, UniRío, 2017.
- [4] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, et al., Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 3004–3010. doi:10.1021/am100871y.
- [5] A. Schiele, B. Breitung, T. Hatsukade, B.B. Berkes, P. Hartmann, J. Janek, et al., The Critical Role of Fluoroethylene Carbonate in the Gassing of Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 2228–2233. doi:10.1021/acseenergylett.7b00619.
- [6] K. Hamalainen, S. Manninen, Resonant and non-resonant inelastic x-ray scattering, *J. Phys. Condens. MATTER.* 13 (2001).
- [7] G.E. Stutz, M. Otero, S.A. Ceppi, C.B. Robledo, G. Luque, E. Leiva, et al., Intercalation stage dependence of core electronic excitations in Li-intercalated graphite from inelastic X-ray scattering, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 253901. doi:10.1063/1.4986922.
- [8] W. Schulke, K.-J. Gabriel, A. Berthold, H. Schulte-Schrcpping, Interlayer states of LiC₆ investigated by inelastic x-ray scattering spectroscopy (IXSS) using li-core excitation, *Solid State Commun.* 79 (1991) 657–660.
- [9] W. Schulke, A. Berthold, A. Kaprolat, H.-J. Guntherodt, Evidence for Interlayer Band Shifts upon Lithium Intercalation in Graphite from Inelastic X-Ray Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2217–2220.
- [10] A. Sigal, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, Is hydrogen storage possible in metal-doped graphite 2D systems in conditions found on earth?, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.107.158701.
- [11] A. Jain, Y. Shin, K.A. Persson, Computational predictions of energy materials using density functional theory, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 15004. doi:10.1038/natrevmats.2015.4.
- [12] F. Salvat, J. Fernández-Varea, J. Sempau, PENELOPE-a code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport, *OECD/NEA Data Bank, Issy-Les-Molineaux.* (2011).
- [13] R.O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015). doi:10.1103/RevModPhys.87.897.
- [14] A. Urban, D.H. Seo, G. Ceder, Computational understanding of Li-ion batteries, *Npj Comput. Mater.* 2 (2016). doi:10.1038/npjcompumats.2016.2.
- [15] P.A.M. Dirac, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 123 (1929) 714–733. doi:10.1098/rspa.1929.0094.
- [16] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Phys. Rev.* 28 (1926) 1049–1070. doi:10.1103/PhysRev.28.1049.
- [17] R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe, Molecular structure and the born—Oppenheimer approximation, *Chem. Phys. Lett.* 45 (1977) 393–398. doi:10.1016/0009-2614(77)80298-4.

- [18] W.M.C. Foulkes, L. Mitas, R.J. Needs, G. Rajagopal, Quantum Monte Carlo simulations of solids, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 33–83. doi:10.1103/RevModPhys.73.33.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965). doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [22] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 3616–3621. doi:10.1103/PhysRevB.40.3616.
- [23] D. Billaud, F.X. Henry, M. Lelaurain, P. Willmann, Revisited structures of dense and dilute stage II lithium-graphite intercalation compounds, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 775–781. doi:10.1016/0022-3697(95)00348-7.
- [24] C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, C. Brouder, A. Shukla, F. Mauri, Intrinsic charge transfer gap in NiO from Ni K-edge x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.79.045118.
- [25] M. Taillefumier, D. Cabaret, A. Flank, F. Mauri, X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 195107. doi:10.1103/PhysRevB.66.195107.
- [26] C. Lanczos, Solution of systems of linear equations by minimized iterations, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. B Math. Math.* 49 (1952) 33–53. doi:10.6028/jres.049.006.
- [27] M. Li, Y. Liu, J. Zhao, X. Wang, Si clusters/defective graphene composites as Li-ion batteries anode materials: A density functional study, *Appl. Surf. Sci.* 345 (2015) 337–343. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.144.
- [28] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, et al., Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* 1 (2013) 011002. doi:10.1063/1.4812323.

3

**LITIO METÁLICO, MANEJO Y
POTENCIAL USO EN BATERÍAS**



3. LITIO METÁLICO, MANEJO Y POTENCIAL USO EN BATERÍAS

Las baterías que operan sobre la base de litio se presentan como el vector energético¹ con mayor potencial en aplicaciones de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos. Estos sistemas de almacenamiento y entrega de energía son fundamentales en la transformación de la matriz energética actual² hacia una más sustentable. Las baterías de ion-litio existentes han permitido un gran desarrollo tecnológico y, aunque sus precios bajaron y sus prestaciones han aumentado en las últimas décadas, están llegando a un límite de rendimiento. Para satisfacer las demandas futuras y posibilitar una evolución energética sustentable, a nivel global, es necesario el uso de nuevos sistemas, con mayores densidades de energía. Las baterías que utilizan el litio metálico como ánodo (Li-S y Li-Aire) en lugar del grafito (actuales baterías de ion-litio), se presentan como la opción más viable en el futuro.

El litio atrae un gran interés en la producción de vectores energéticos debido a su baja densidad y su alta reactividad [1]. El litio es un sólido a temperatura ambiente, dado que su punto de fusión es de 181 °C y es el más ligero de todos los sólidos. Esto se debe a que el núcleo del isótopo más frecuente está formado únicamente por tres protones y cuatro neutrones (92,5 % de abundancia, el que le sigue tiene tres neutrones) y posee una estructura cristalina bcc (cúbica centrada en el cuerpo, con un parámetro de red de 3,5 Å). La estructura electrónica del átomo tiene el primer nivel energético (1s) completo y un único electrón en el segundo nivel (2s), esto le confiere una gran reactividad debido a que le es energéticamente muy favorable unirse a otros átomos y ceder su electrón, llegando a la configuración electrónica del gas noble más próximo, el helio. Por lo tanto, presenta un potencial de reducción muy alto y permite generar diferentes estructuras para diseñar baterías con altos potenciales de celda³. También cabe destacar que el litio en su estado sólido es un metal con gran conductividad eléctrica ($10,8 \times 10^6$ S/m) y no requiere ser mezclado con materiales conductores para operar como ánodo (como sí le sucede a otros posibles materiales para electrodo).

La gran reactividad del litio posee una contraparte negativa en su manejo y utilización. El litio metálico reacciona al entrar en contacto con compuestos polares, lo que genera una corrosión de su superficie, que continúa hasta disolver todo el metal. Por esto es necesario trabajar con el litio metálico siempre en ambientes libres de agua y oxígeno. Para tal fin, a lo largo de esta tesis se ha utilizado una caja de guantes de atmósfera controlada, donde se puede manipular el litio metálico (guantes de por medio) en una atmósfera de argón con proporciones menores a 1 p.p.m. de agua y oxígeno. Los detalles sobre este equipamiento y su utilización fueron descritos en la sección 2.1.1 del capítulo 2. El litio, además, reacciona fuertemente con los solventes acuosos, lo cual limitó la posibilidad de su uso en celdas hasta la invención de los primeros solventes orgánicos [2]. Incluso con estos solventes el litio reacciona formando una interfase sólido-electrolito (SEI) que no siempre es estable y de continuar su reacción termina consumiendo todo el electrolito o el ánodo. En este marco es importante el estudio teórico y experimental de la reactividad del litio en diferentes atmósferas [3]. Estas investigaciones contribuyen a definir los materiales que pueden acompañar al litio en su implementación en baterías y a indicar cómo debe ser su manipulación en el proceso de producción.

En este capítulo se presenta un estudio cinético de la corrosión que sufre el litio metálico al entrar en contacto con el aire del ambiente [4]. Para tal fin se analizó la variación en la intensidad de la línea característica $K\alpha$ del oxígeno en el espectro de emisión de rayos X, obtenidos en un microscopio electrónico de barrido (SEM), para láminas de litio con diferentes tiempos de

¹ Leer sección 1.2 “Baterías como vectores energéticos”.

² Leer sección 1.1 “Matriz energética actual”.

³ Leer definición en 1.2.2 “Definiciones básicas y funcionamiento”

exposición al aire. La interpretación de los resultados se realizó en forma combinada con simulaciones Monte Carlo de la interacción de los electrones con la muestra.

3.1. OXIDACIÓN ESPONTÁNEA DE LITIO METÁLICO EN AIRE

El litio metálico presenta una fuerte reacción exotérmica al entrar en contacto con aire del ambiente. Previo a la utilización del litio en baterías, existían estudios sobre la reacción de dispersiones de litio metálico en contacto con aire. Markowitz y Boryta [5] estudiaron su corrosión en aire, con 50 % de humedad relativa, y encontraron que los productos formados inicialmente son hidróxido de litio anhidro y nitruro de litio (Li_3N). Con el aumento del tiempo de exposición, observaron el aumento en la concentración de hidróxido de litio anhidro e hidratado, en desmedro del Li_3N . En experimentos similares se observó que la superficie del litio metálico es cubierta por una capa negra de Li_3N [6]. Sin embargo otros trabajos plantean que esta capa negra no es necesariamente Li_3N [3]. De hecho, en experimentos de exposición de litio metálico a O_2 puro y N_2 puro, se observó que la reacción con el primero es más rápida [7]. En experimentos independientes, donde litio metálico preparado por evaporación se expuso al aire durante 10 *hs*, no se encontró Li_3N [8].

Para tener una correcta caracterización de las especies formadas, durante la corrosión del litio metálico, hemos realizado medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS. Los detalles del equipo de medición y los parámetros utilizados se explicaron en la sección 2.1.2 del capítulo 2. Dado que el estado inicial de la lámina de litio metálico es de crítica importancia en estos estudios, se utilizó cinta de litio (99.9%, ALDRICH 265993) recién sacada de su envoltorio original. Dentro de la caja de guantes se cortaron discos de litio, con especial cuidado en no tocar la superficie, y se adhirieron a los porta muestras. Los mismos fueron colocados en una cápsula que permitió transportarlos hasta el equipo sin entrar en contacto con aire. Se realizaron mediciones del pico 1s del oxígeno (O1s) por XPS en la superficie de muestras de litio metálico expuesto al aire por 3 segundos y 5 minutos. La temperatura y humedad ambiente se encontraron en el rango $296 \pm 1 \text{ K}$ y $50 \pm 7 \%$, respectivamente.

La Figura 3-1 compara los espectros obtenidos con una referencia de litio metálico expuesto a agua pura, donde se forma óxido de litio (Li_2O) e hidróxido de litio (LiOH) en la superficie [9]. No se observó la formación de Li_2O en la muestra expuesta 3 *s*, ni en la muestra expuesta 5 *min* al aire. Cabe considerar la posible formación de Li_2CO_3 , que fue reportada para aleaciones de Mg-Li expuestas al aire [10,11]. Estas especies presentan un pico O1s a 531,5 *eV* debido al enlace C=O [11], que no fue observado, descartándose de esta manera dicha reacción. La presencia de Li_2O_2 en la superficie también puede ser descartada por los resultados presentados en la Figura 3-1. De acuerdo a la literatura el pico O1s asociado a estas especies se debería encontrar en 531,5 *eV* [12,13]. En las mediciones realizadas se observa que el pico O1s está localizado a 530,7 *eV*, demostrando la formación de especies con un menor estado de oxidación. Tanaka et al. [14] asignaron la presencia del pico O1s alrededor de 531 *eV* a la existencia de especies LiOH . Los mismos resultados se obtuvieron para una muestra expuesta al aire durante 1 hora. Las mediciones de XPS permitieron además descartar la presencia de especies nitrogenadas en la superficie, que presentan un pico alrededor de 390 *eV*. Esto último no se muestra en la Figura 3-1, pero puede observarse claramente en las mediciones posteriores de espectroscopía de emisión de rayos X (Figura 3-4). Por lo tanto, se puede considerar que, en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, la lámina formada durante la corrosión de litio metálico está compuesta principalmente por LiOH .

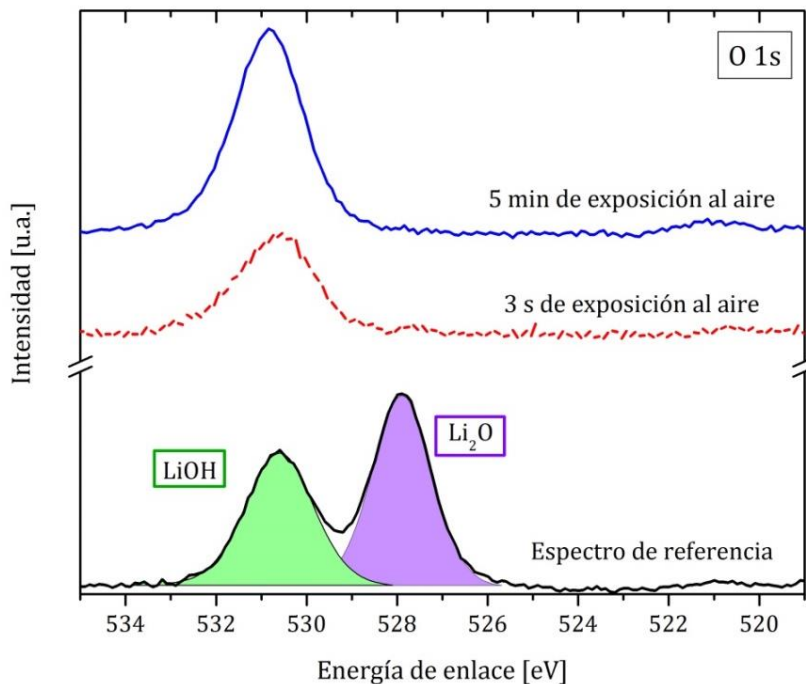


Figura 3-1: Pico O1s del oxígeno medido por XPS para litio expuesto al aire durante 3 segundos (línea roja cortada) y 5 minutos (línea azul continua). También se incluye la medida de una muestra de referencia (línea negra continua), la misma contiene estructuras de LiOH y Li₂O.

Esta corrosión, inicialmente superficial, avanza hacia el interior del litio y con el tiempo lo oxida completamente. Este proceso no sucede igual en todos los metales. En el caso del aluminio, por ejemplo, una vez formada una lámina de óxido superficial, la misma protege el material y el proceso se detiene [15,16]. Es de interés estudiar la cinética de la corrosión del litio y cómo son los procesos que permiten su crecimiento desde la superficie hacia el interior. En este contexto se desarrolló un método que permitió medir el crecimiento de la capa de óxido formada.

3.1.1. DESARROLLO DE UN MÉTODO DE MEDICIÓN

Con el objetivo de estudiar la cinética de formación de LiOH en la superficie de litio expuesto al aire, se desarrolló un método utilizando la técnica de EPMA. La sección 2.1.4 del capítulo 2 presentó una descripción detallada de los fenómenos ocurrientes y el proceso de medición EPMA. En el presente caso, el sistema de estudio está formado por una lámina nanométrica de LiOH creciendo sobre un sustrato de litio metálico, que puede ser considerado como semi-infinito dado que su espesor es mucho mayor que el volumen de interacción. Considerando el experimento esquematizado en la Figura 3-2, se puede decir que la intensidad I del pico asociado al oxígeno (O-K α) aumentará a medida que aumente el espesor x de la capa de LiOH. Para películas delgadas es razonable suponer que la intensidad es proporcional al espesor másico $\rho \cdot x$, para láminas de densidad másica ρ y espesor lineal x , porque para este caso se pueden descartar los efectos de matriz (auto-absorción y reforzamiento) y la dispersión electrónica [17]. A medida que avance la formación de LiOH la pendiente de la curva I vs. x disminuirá hasta que la profundidad de la lámina iguale a la del volumen de interacción, donde se llega a la saturación, dado que a partir de esta situación toda la zona sondeada por los electrones estará dentro de la capa de LiOH [18].

Con el fin de encontrar un valor adecuado para la energía del haz de electrones incidente E_0 , se utilizaron simulaciones Monte Carlo para analizar la curva I vs. x en diferentes escenarios.

Los cálculos fueron realizados mediante el código PENELOPE [19] variando la energía E_0 . En el capítulo 2 se presentó una descripción de las simulaciones realizadas. Debe tenerse en cuenta que un valor alto de energía E_0 produce una profunda penetración de electrones en la muestra, el volumen de interacción puede incluso ser demasiado grande en comparación con la región de interés. Este hecho se reflejaría en una baja sensibilidad para detectar la fina capa de corrosión que se forma en los primeros segundos. Por otro lado, si E_0 es muy pequeño, la saturación podría alcanzarse muy rápidamente y limitar el estudio del crecimiento de la lámina de LiOH. Luego de numerosas simulaciones Monte Carlo para diferentes E_0 , se encontró que el valor de 4 keV era adecuado para los intervalos temporales donde la formación de LiOH es más intensa. Posteriormente se realizaron nuevas simulaciones fijando la energía en $E_0 = 4 \text{ keV}$ y variando el espesor x de una lámina uniforme de LiOH depositada sobre litio metálico. Se consideró como densidad del LiOH $\rho = 1,46 \text{ g/cm}^3$ y se realizaron las simulaciones para los espesores (en nm) $x = 1, 2, 4, 10, 20, 40, \dots, 400$ y 600 , donde “...” denota los valores intermedios entre 40 nm y 400 nm en incrementos de 20 nm . Las intensidades I del pico característico del oxígeno (O-K α) obtenidas para cada simulación se grafican en la Figura 3-2 en función del espesor x de la lámina de LiOH, normalizada por el caso de mayor espesor.

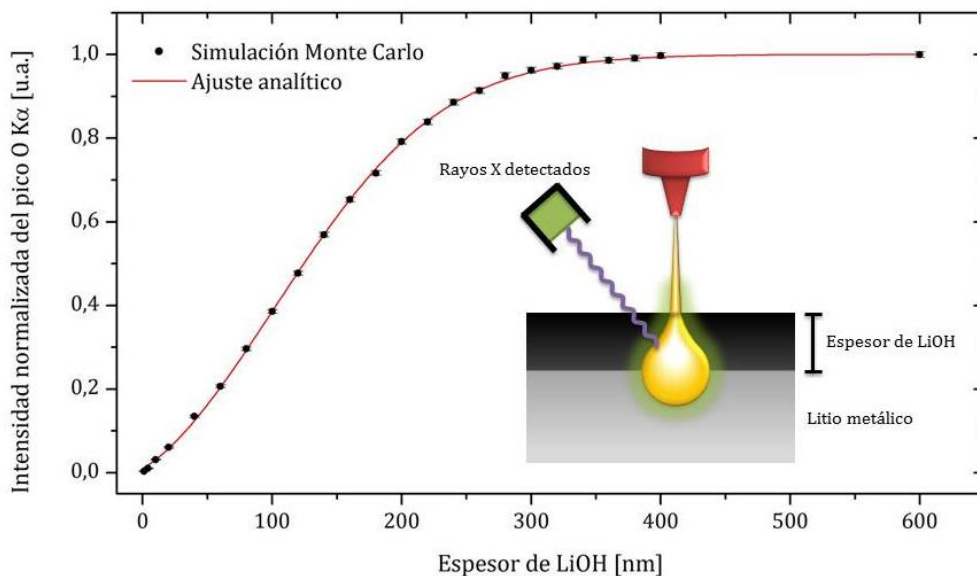


Figura 3-2: Variación en intensidad del pico K α del oxígeno al variar el espesor de la capa de LiOH depositada sobre la superficie de litio metálico. Resultados obtenidos por la simulación del sistema esquematizado, variando el espesor de la capa de LiOH.

Se puede observar en la Figura 3-2 que luego de un incremento aproximadamente lineal para espesores pequeños, la pendiente de la curva aumenta ligeramente y finalmente decrece hasta anularse en aproximadamente $x = 350 \text{ nm}$. Se realizó un ajuste de los resultados de las simulaciones mediante una función hiperbólica:

$$I(x) = \tanh[(Ax + B)^C] \quad (3-1)$$

Esta función permite ajustar correctamente los resultados con los parámetros $A = 0,0050 \pm 0,0001$; $B = 0,05 \pm 0,01$ y $C = 1,49 \pm 0,04$ onde x está expresado en nm .

Los resultados de la simulación y el ajuste que se observan en la Figura 3-2 sugieren que la intensidad del pico característico O-K α es un buen indicador del espesor de la lámina de LiOH formada, siempre que la misma tenga un espesor menor a 300 nm , para un haz incidente de 4 keV . En base a estos resultados se irradió una muestra de litio metálico, con un haz de electrones de 4

keV, y se midió la intensidad del pico O-K α luego de que la misma fue expuesta al aire durante: 7, 12, 20, 28, 37, 52, 67, 87, 107, 207, 307, 407, 507 y 707 s. El tiempo mínimo requerido para mover la muestra de la cápsula de transporte hacia la cámara del SEM fue de 6 s. A dicho tiempo hay que sumarle 1 s, que corresponde al tiempo extra en que la muestra estuvo en contacto con aire, desde que se empieza a cerrar la cámara hasta que el aire en esta es casi completamente evacuado. Este último período fue estimado considerando que la cámara del SEM es ventilada con nitrógeno en lugar de con aire. Las muestras correspondientes a mayores tiempos se obtuvieron exponiéndolas a posteriores contactos con aire, retirando las mismas de la cámara. Se realizó una imagen SEM de electrones secundarios y se registraron cinco espectros de rayos X en diferentes zonas elegidas al azar, para cada uno de los tiempos de exposición.

En la Figura 3-3 se pueden observar cuatro imágenes de SEM en la misma zona de la muestra para diferentes tiempos de exposición al aire. Las modificaciones superficiales debido al crecimiento de la capa de LiOH son evidentes. Estas variaciones son particularmente notorias en las zonas defectuosas de la superficie (bordes y granos), demostrando que las mismas son energéticamente favorables para las reacciones de corrosión. Otra característica notoria de estas imágenes es que algunas de las zonas brillantes se vuelven cada vez más intensas para tiempos de exposición largos. Éste es un efecto característico de las muestras aislantes, al quedar localmente cargadas luego de ser irradiadas por el haz de electrones. De hecho, la fina capa de LiOH formada en la superficie produce un aumento en la resistencia superficial de la muestra. Es importante resaltar que la misma produce imágenes más brillantes pero no lo suficiente como para modificar el límite de Duane-Hunt [20] en los espectros de rayos X, que se mantiene siempre en el valor esperado de 4 keV, coincidente con la energía del haz incidente.

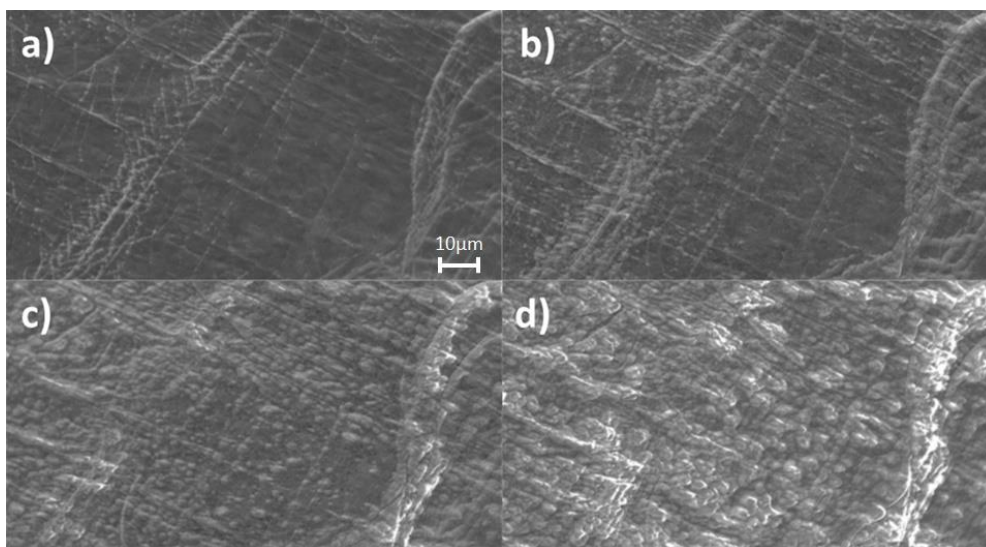


Figura 3-3: Imágenes de SEM de la misma posición en una muestra de litio con diferentes tiempos de exposición al aire: 12 s (a), 52 s (b), 107 s (c) y 207 s (d). En todos los casos la energía de los electrones incidentes fue de 4 keV y la magnificación de 2000x.

En la Figura 3-4 se pueden observar los espectros de las muestras con diferentes tiempos de exposición en la región de energía que involucra al pico O-K α . La intensidad del pico claramente aumenta a medida que aumenta el tiempo de exposición, excepto para el caso de 307 s que es similar al de 207 s, sugiriendo que para estos tiempos ya se alcanzó la saturación. Cabe destacar además, que en la Figura 3-4 no se observa el pico característico del nitrógeno, ubicado aproximadamente 390 eV, verificando la ausencia de grupos nitrogenados en la muestra.

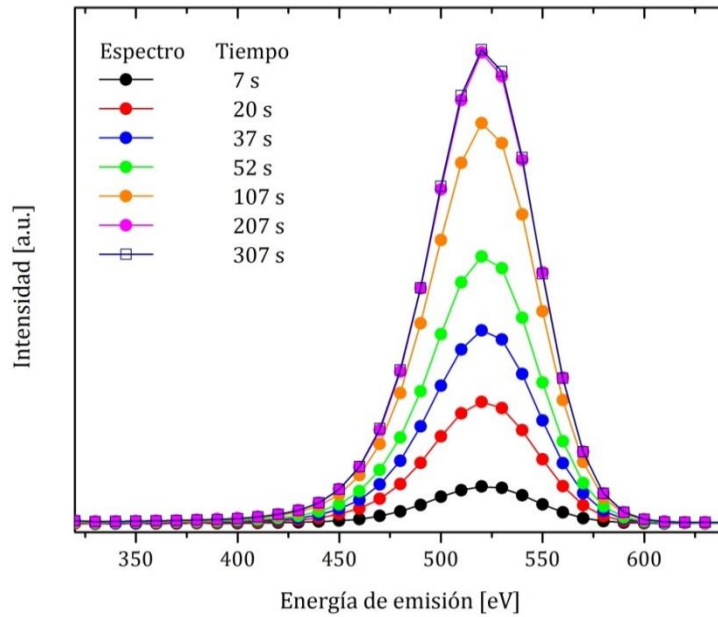


Figura 3-4: Espectros de emisión de rayos X en la región del pico O-K α , para muestras de litio con diferentes tiempos de exposición al aire. Se presentan los datos directamente tomados del equipo, sin tratamiento posterior.

Para realizar una comparación cuantitativa de la variación del pico O-K α en función del tiempo de exposición se calculó el valor neto de la intensidad de este pico siguiendo dos pasos. Primero, el fondo debajo del pico O-K α , causado por el fenómeno de *Bremsstrahlung* (radiación de frenado), fue sustraído [4]. Luego, la intensidad fue normalizada para tener en cuenta cualquier fluctuación en la intensidad del haz de electrones incidentes. Esta normalización se realizó mediante la integración del fondo en el intervalo de energía de 1 a 2 keV, donde no se observan picos característicos. De esta manera, como cualquier posible variación en el haz afecta por igual al *Bremsstrahlung* y al pico, el efecto se cancela. Sin embargo, el *Bremsstrahlung* en esta zona depende también del número atómico medio de la muestra y por lo tanto es afectado por el proceso de exposición de la muestra al aire. Este detalle fue considerado mediante nuevas simulaciones Monte Carlo sobre el *Bremsstrahlung* en las energías de 1 a 2 keV, determinando el coeficiente de corrección para cada factor de normalización [4].

Las medidas de la intensidad normalizada del pico O-K α en función del tiempo de exposición se encuentran graficadas en la Figura 3-5. Como puede verse, la capa de corrosión aumenta notablemente durante los primeros segundos de exposición y llega a un valor constante para tiempos mayores a los 300 s de exposición. Una comparación de la Figura 3-2 con la Figura 3-5 sugiere que ambos ejes de las abscisas, tiempo de exposición y espesor del LiOH, están monótonamente relacionados. Cada punto experimental graficado en la Figura 3-5 presenta dos barras de error: la vertical corresponde a la desviación estándar que surge del promedio de las cinco medidas de intensidad de O-K α realizadas para cada tiempo de exposición, y la horizontal está relacionada a la incerteza en la determinación del tiempo de exposición, cuya mayor contribución viene dada por la cantidad de veces que la muestra es introducida en la cámara del SEM y la misma es evacuada. Puede observarse que las barras de error verticales aumentan rápidamente en los primeros 100 s y luego disminuyen notoriamente. Esto puede entenderse teniendo en cuenta las imágenes de SEM presentadas en la Figura 3-3: inicialmente el crecimiento preferencial de LiOH en las zonas defectuosas influye en las medidas de EPMA, incluso teniendo en cuenta que se hicieron 5 medidas en lugares al azar. Una vez que una capa de LiOH uniforme es formada, la región de medición no es tan relevante y las 5 medidas presentan resultados similares.

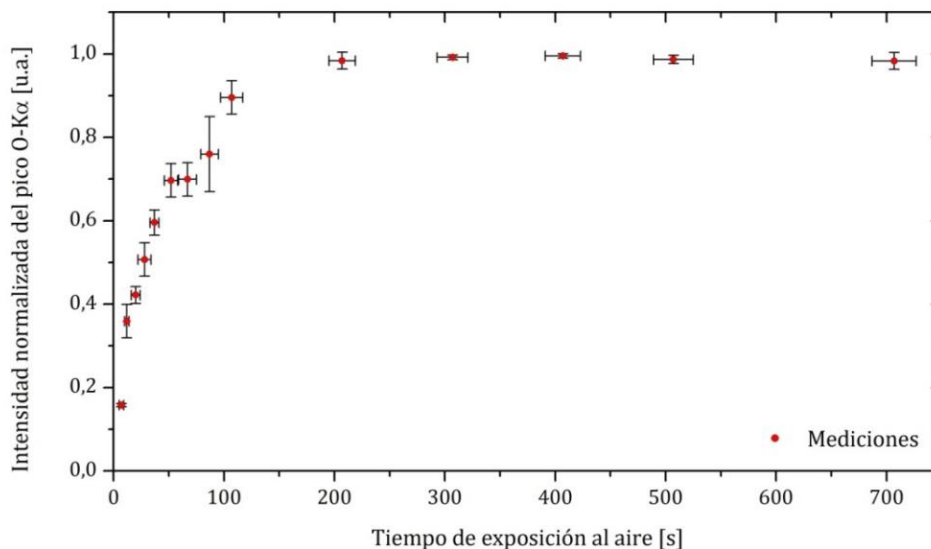


Figura 3-5: Intensidad normalizada del pico O-K α en superficies de litio metálico como función del tiempo de exposición al aire.

3.1.2. ANÁLISIS CINÉTICO

En vista de los resultados obtenidos, con el método de medición adoptado, se busca relacionar el tiempo t de exposición al aire del litio metálico con el espesor x de la capa de LiOH formada en su superficie. Los estudios previos sobre la cinética de corrosión del litio [3] señalan que la difusión del agua juega un papel importante en el crecimiento de las capas de óxido. En un trabajo realizado por Deal y Svec [21] se analizó la corrosión del litio con vapor de agua en el intervalo de temperaturas de 320 a 350 K mediante el estudio de la reacción de evolución de hidrógeno. Suponiendo la formación de una lámina de LiOH, se encontró que la difusión del agua a través de la misma era el paso determinante en la cinética de crecimiento. En un trabajo posterior realizado por Irvine y Lund [22], usando una microbalanza y difracción de rayos X, se señaló la existencia de dos regímenes de crecimiento diferentes en función del tiempo. Uno para tiempos cortos (menores a 170 min de exposición), caracterizado por la existencia de una capa densa de LiOH en la superficie del litio, y otro para tiempos largos, dado por el crecimiento de hidróxido de litio monohidratado (LiOH-H₂O) en la superficie de la capa de LiOH.

Basándose en los resultados obtenidos, y los trabajos previamente mencionados, la reacción de corrosión que sucede durante la exposición de litio metálico al aire viene dada por:



esta reacción se puede dividir, en la pérdida (o entrega) de un electrón por parte del litio y la toma del mismo por el agua para la formación de hidrógeno y un grupo hidróxido, de la siguiente forma:



donde cabe recordar que esta es una reacción espontánea como se discutió previamente (ver ecuación 1-8). En este caso es acompañada por:



Existen dos mecanismos que pueden ser propuestos para que las reacciones (3-3) y (3-4) tengan lugar. La primera posibilidad es que la reacción (3-3) ocurra en la interfase entre el litio metálico y la lámina de LiOH formada, y que la reacción (3-4) suceda en la superficie de LiOH en contacto con aire. Este mecanismo implica el transporte de electrones a través de la lámina de LiOH por un mecanismo de *hopping*⁴, dado que una corriente por efecto túnel está imposibilitada por el gran espesor de la capa formada. El crecimiento de la capa corrosiva implicaría además la migración de iones Li⁺ y/o OH⁻ a lo largo de la lámina. El otro posible mecanismo que puede ser propuesto es que ambas reacciones tengan lugar en la interfase Li/LiOH, lo cual requiere que exista una difusión de agua desde el aire, a través de la lámina de LiOH, hasta la interfase para reaccionar.

La primera opción debe ser excluida debido a que la capa de LiOH formada tiene las propiedades de un aislante, para cualquiera de sus dos posibles estructuras cristalinas. De hecho el *band gap*⁵ reportado es mayor a 4 eV para la estructura tetragonal (4,006 eV) y ortorrómbica (4,002 eV) [23]. Por lo tanto, el segundo mecanismo resulta ser el único posible en las condiciones experimentales presentadas. Este mecanismo es el mismo que proponen Dihn et al. [24] para el crecimiento de capas de LiOH en la superficie de LiH por el contacto con una atmósfera de gran humedad, con presiones parciales de agua de cientos de pascales. De acuerdo con este último trabajo, el flujo de H₂O a través de la capa de LiOH viene dado por:

$$J = -D_{H_2O} \frac{dC_{H_2O}}{dx} \cong -D_{H_2O} \frac{C_{H_2O}^{sup}}{x} \quad (3-5)$$

donde D_{H_2O} es el coeficiente de difusión del agua, x es el espesor de la lámina creciente, C_{H_2O} y $C_{H_2O}^{sup}$ son las concentraciones de agua en las interfase Li/LiOH y LiOH/gas, respectivamente. Por otro lado, la tasa de crecimiento de la lámina de LiOH es:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-J}{C_{OH^{-}}^{lam}} \quad (3-6)$$

donde $C_{OH^{-}}^{lam}$ es la concentración de OH⁻ en la lámina de LiOH. Combinando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} \cong \frac{C_{H_2O}^{sup}}{C_{OH^{-}}^{lam}} \frac{D_{H_2O}}{x} \quad (3-7)$$

Integrando la relación (3-7) se predice una dependencia del espesor de la capa de LiOH formada con la raíz cuadrada del tiempo de exposición:

$$x(t) \cong \sqrt{2 D_{H_2O} \frac{C_{H_2O}^{sup}}{C_{OH^{-}}^{lam}} (t - t_0)} \quad (3-8)$$

⁴ Salto del electrón entre los orbitales de átomos sucesivos en la red de LiOH.

⁵ Diferencia energética entre el nivel ocupado de mayor energía y el desocupado de menor energía.

donde el t_0 hace referencia al tiempo inicial de exposición y $\left(2 D_{H_2O} \frac{C_{H_2O}^{sup}}{C_{OH}^{lam}}\right)$ se puede agrupar en un único parámetro de difusión D . En contraste con esta predicción, y utilizando tiempos de exposición considerablemente mayores, otros autores [22] encuentran una dependencia lineal entre el peso de la lámina de litio y el tiempo de exposición al aire. Los mismos proponen una dependencia lineal entre el espesor de la lámina de LiOH y el tiempo de la forma:

$$x(t) = M \cdot (t - t_0) \quad (3-9)$$

donde M es una constante. Introduciendo alternativamente una de estas relaciones ($x(t)$ según (3-8) ó (3-9)) en la ecuación (3-1), obtenida por simulaciones Monte Carlo ($I(x)$), se puede obtener la relación adquirida experimentalmente y representada en la Figura 3-5, $I(t)$. Con el fin de probar ambas predicciones se reemplazó cada una de ellas en la ecuación (3-1) y se utilizaron estas nuevas funciones para ajustar los resultados experimentales, con el método de cuadrados mínimos. Manteniendo fijos los parámetros A , B y C , los coeficientes ajustados obtenidos fueron $D = (5,1 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ y $t_0 = (1 \pm 2) \text{s}$ para la ecuación (3-8), mientras que para la ecuación (3-9) se obtuvo $M = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{cm}/\text{s}$ y $t_0 = (38 \pm 8) \text{s}$. Las curvas ajustadas se encuentran graficadas junto a los resultados experimentales en la Figura 3-6. En la misma se puede observar que la descripción del crecimiento con la raíz cuadrada del tiempo (3-8) tiene una mayor concordancia con los experimentos que la relación lineal (3-9), para los tiempos iniciales.

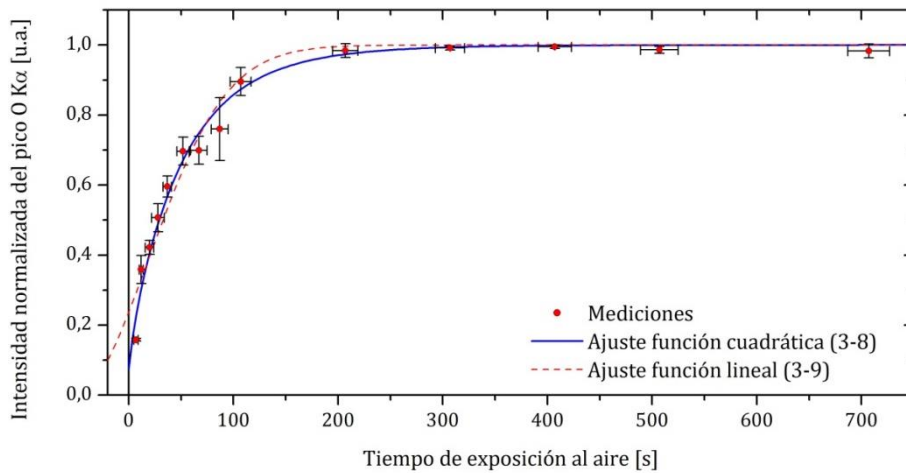


Figura 3-6: Intensidad normalizada del pico O-K α en superficies de litio metálico como función del tiempo de exposición al aire. Datos experimentales (como en la Figura 3-5) y ajustes, considerando las simulaciones de la Figura 3-2 y los modelos representados por las ecuaciones (3-8) y (3-9).

Es importante resaltar que el valor obtenido para el parámetro $D = 2 D_{H_2O} C_{H_2O}^{sup} / C_{OH}^{lam}$ se encuentra en muy buen acuerdo con el reportado previamente por Dihn et al. [24], del orden de $5 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$. Otro comentario interesante se puede realizar respecto al parámetro t_0 : para la predicción lineal el valor ronda los 40 s mientras que para el otro modelo el valor es prácticamente nulo, lo cual es de esperar debido a que se utilizó un litio completamente nuevo en los experimentos realizados.

En base a los resultados presentados se puede concluir que la capa de LiOH, formada en la superficie del litio metálico al ser expuesto al aire, crece debido a la migración de agua a lo largo de su estructura y que la velocidad de este crecimiento está relacionada con la raíz cuadrada del tiempo de exposición.

3.2. CONCLUSIONES E IMPLICANCIAS DEL USO EN BATERÍAS

Debido a la gran reactividad del litio, las reacciones que se tienen en su superficie al entrar en contacto con otros materiales son de suma importancia para la implementación industrial de este material. Dado que cualquier modificación en la superficie del litio tiene un gran efecto en las propiedades electroquímicas, estas variaciones tienen implicancias directas en el uso de este material dentro de celdas (y baterías).

En el estudio presentado se desarrolla un método, no destructivo, para el análisis de las estructuras formadas en la zona superficial del litio al entrar en contacto con otros elementos. Combinando experimentos y simulaciones Monte Carlo, se estudió el mecanismo de corrosión sufrido por una superficie del litio metálico expuesta al aire. A partir de la detección y estudio de los rayos X característicos emitidos por la muestra, al ser irradiada por un haz de electrones, se logró estudiar la cinética de corrosión. Esta técnica presenta la ventaja de poder estudiar la superficie hasta profundidades relativamente grandes (300 nm). Se observó que la capa formada durante las reacciones de corrosión está constituida únicamente por LiOH, al menos en los tiempos estudiados. Se descartó la existencia de otras posibles especies oxigenadas como Li_2CO_3 , Li_2O y Li_2O_2 y compuestos nitrogenados mediante mediciones de XPS y EPMA. Combinando simulaciones con modelos de crecimiento se encontró que el espesor de la capa de LiOH refleja un incremento proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de exposición al aire. Esto último refuerza la idea de que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, el crecimiento de la lámina está controlado por la difusión del agua a través de la misma. El parámetro de difusión observado $D = (5,1 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ tiene una correcta correlación con los encontrados en la literatura para sistemas similares.

Esta técnica puede ser adaptada para estudiar la reacción del litio al entrar en contacto con otros gases u otros materiales. Es de particular interés el contacto con aire desde un punto de vista del manejo industrial del metal, pero también es importante conocer las reacciones superficiales que se dan en el contacto con los diferentes electrolitos [25,26]. Estas reacciones superficiales serán las que formen la SEI⁶ dentro de la celda y tienen un papel fundamental en la estabilidad del funcionamiento de la batería [27,28]. Cabe destacar que esta técnica puede también ser implementada para estudiar la superficie de otros elementos metálicos, además del litio.

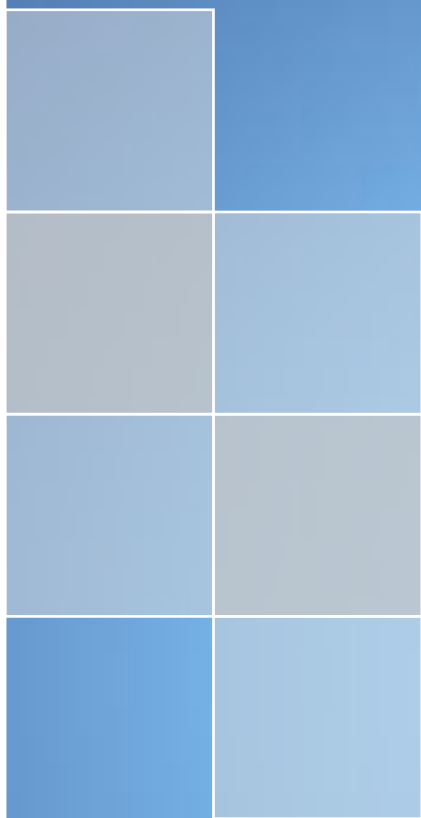
La poca estabilidad de la SEI formada en la superficie del litio junto con la variación estructural del ánodo de litio al ser disuelto y depositado (en la descarga y carga respectivamente), son los factores principales que limitaron su uso práctico en celdas comerciales. Esto llevó al estudio de otros materiales entre los que se destacó el grafito, el cual puede funcionar durante cientos de ciclos de carga/descarga, debido a que la SEI formada en su superficie tiene una gran estabilidad y el proceso de intercalación por el cual se almacenan los iones litio no afecta notablemente la estructura. Ambos factores llevan a que, durante las sucesivas cargas y descargas de la celda, el ánodo de grafito vuelva a su estado inicial presentando leves efectos de degradación con el uso. Las estructuras formadas por la intercalación de iones litio en grafito son el objeto de estudio del próximo capítulo.

⁶ Interfase sólido-electrolito, definición en sección 1.1.2

3.3. REFERENCIAS

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [2] J.O. Besenhard, G. Eichinger, High energy density lithium cells. Part I. Electrolytes and anodes, *J. Electroanal. Chem.* 68 (1976) 1–18. doi:10.1016/S0022-0728(76)80298-7.
- [3] J. Phillips, J. Tanski, Structure and kinetics of formation and decomposition of corrosion layers formed on lithium compounds exposed to atmospheric gases, *Int. Mater. Rev.* 50 (2005) 265–286. doi:10.1179/174328005X41122.
- [4] M. Otero, G. Lener, J. Trincavelli, D. Barraco, M.S. Nazzarro, O. Furlong, et al., New kinetic insight into the spontaneous oxidation process of lithium in air by EPMA, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 64–70. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.060.
- [5] M. Markowitz, D. Boryta, Lithium Metal-Gas Reactions, *J. Chem. Engineering Data.* 7 (1962) 586–591. doi:10.1021/je60015a047.
- [6] C.R. Tipton, *Reactor Handbook Vol. I Materials*, Interscience, Nueva York, 1960.
- [7] D.J. David, M.H. Froning, T.N. Wittberg, W.E. Moddeman, Surface reactions of lithium with the environment, *Appl. Surf. Sci.* 7 (1981) 185–195. doi:10.1016/0378-5963(81)90108-2.
- [8] C. Rigaux, A. Lafort, F. Bodart, Y. Jongen, A. Cambriani, S. Lucas, Analyses of Thick Lithium Coatings Deposited by Sputter-Evaporation and Exposed to Air, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) S337–S341. doi:10.1002/ppap.200930807.
- [9] J.R. Hoenigman, R.G. Keil, An XPS study of the adsorption of oxygen and water vapor on clean lithium films, *Appl. Surf. Sci.* 18 (1984) 207–222. doi:10.1016/0378-5963(84)90045-x.
- [10] W. Xu, N. Birbilis, G. Sha, Y. Wang, J.E. Daniels, Y. Xiao, et al., A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy, *Nat. Mater.* 14 (2015) 1229–1236. doi:10.1038/nmat4435.
- [11] R.C. Zeng, L. Sun, Y.F. Zheng, H.Z. Cui, E.H. Han, Corrosion and characterisation of dual phase Mg-Li-Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features, *Corros. Sci.* 79 (2014) 69–82. doi:10.1016/j.corsci.2013.10.028.
- [12] R. Younesi, P. Norby, T. Vegge, A New Look at the Stability of Dimethyl Sulfoxide and Acetonitrile in Li-O₂ Batteries, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) A15–A18. doi:10.1149/2.001403eel.
- [13] R. Younesi, M. Hahlin, F. Björefors, P. Johansson, K. Edström, Li-O₂ Battery Degradation by Lithium Peroxide (Li₂O₂): A Model Study, *Chem. Mater.* 25 (2013) 77–84. doi:10.1021/cm303226g.
- [14] S. Tanaka, M. Taniguchi, H. Tanigawa, XPS and UPS studies on electronic structure of Li₂O, *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 1405–1408. doi:10.1016/S0022-3115(00)00251-8.
- [15] L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, et al., Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonfyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells, *J. Power Sources.* 68 (1997) 320–325. doi:10.1016/S0378-7753(97)02517-2.
- [16] S. Oesch, M. Faller, Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1505–1530. doi:10.1016/S0010-938X(97)00047-4.

- [17] S. Limandri, M. Vasconcellos, R. Hinrichs, J. Trincavelli, Experimental determination of cross sections for K-shell ionization by electron impact for C, O, Al, Si, and Ti, *Phys. Rev. A* 86 (2012) 042701. doi:10.1103/PhysRevA.86.042701.
- [18] F.A. Filippin, O.E. Linarez Pérez, M.L. Teijelo, R.D. Bonetto, J. Trincavelli, L.B. Avalle, Thickness determination of electrochemical titanium oxide (Ti/TiO₂) formed in HClO₄ solutions, *Electrochim. Acta* 129 (2014) 266–275. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.086.
- [19] F. Salvat, J. Fernández-Varea, J. Sempau, PENELOPE-a code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport, OECD/NEA Data Bank, Issy-Les-Molineaux. (2011).
- [20] W. Duane, F.L. Hunt, Proceedings of the American Physical Society on X-Ray Wave-Lengths, *Proc. Am. Phys. Soc. X-Ray Wave-Lengths*. (1915) 166–172.
- [21] B.E. Deal, H.J. Svec, Kinetics of the reaction between lithium and water vapor, (1953).
- [22] W.R. Irvine, J. a. Lund, The Reaction of Lithium with Water Vapor, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 141. doi:10.1149/1.2425691.
- [23] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, et al., Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* 1 (2013) 011002. doi:10.1063/1.4812323.
- [24] L.N. Dinh, D.M. Grant, M. a. Schildbach, R. a. Smith, W.J. Siekhaus, B. Balazs, et al., Kinetic measurement and prediction of the hydrogen outgassing from the polycrystalline LiH/Li₂O/LiOH system, *J. Nucl. Mater.* 347 (2005) 31–43. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.06.025.
- [25] K.M. Abraham, J.L. Goldman, The use of the reactive ether, tetrahydrofuran (THF), in rechargeable lithium cells, *J. Power Sources*. 9 (1983) 239–245. doi:10.1016/0378-7753(83)87024-4.
- [26] M. Roberts, R. Younesi, W. Richardson, J. Liu, J. Zhu, K. Edstrom, et al., Increased Cycling Efficiency of Lithium Anodes in Dimethyl Sulfoxide Electrolytes For Use in Li-O₂ Batteries, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) A62–A65. doi:10.1149/2.007406eel.
- [27] G. Bieker, M. Winter, P. Bieker, Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 8670–8679. doi:10.1039/C4CP05865H.
- [28] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, P. Dan, Factors which limit the cycle life of rechargeable lithium (metal) batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1274–1279. doi:10.1149/1.1393349.



4

EL ÁNODO DE GRAFITO



4. EL ÁNODO DE GRAFITO

La utilización del litio metálico como ánodo en baterías recargables se encuentra limitada por los procesos de degradación de este sistema. Los mismos llevan a una gran caída de la capacidad con el ciclado y a problemas de seguridad [1]. La utilización de ánodos basados en grafito, estudiados por primera vez por Yazami et al. en 1982 [2] e introducidos comercialmente por Sony en 1991, permitió la fabricación de baterías recargables sobre la base de iones litio, que probaron tener una larga duración. Este material presenta propiedades excepcionales para su funcionamiento como ánodo y continúa siendo utilizado en las baterías de ion-litio actuales [3].

El grafito es un material de una relativa abundancia en la corteza terrestre y sus costos de producción son bajos. A diferencia del litio metálico, que requiere de grandes cuidados para su manipulación¹, el grafito presenta un manejo industrial simple, sin la necesidad de usar una atmósfera controlada. Este material no tiende a reaccionar fuertemente con otros materiales, lo que le da una gran estabilidad y permite obtener altos grados de pureza sin mayores inconvenientes. La toxicidad del grafito en sí es baja, aunque cabe destacar que para manipular el polvo de grafito es necesario adoptar como medida de seguridad el uso de guantes y barbijos. En cuanto a sus propiedades como material activo en la batería de ion-litio, además de almacenar iones litio, el grafito presenta la ventaja de ser un material con buena conducción eléctrica. Su capacidad máxima de almacenamiento se encuentra limitada a la formación de la estructura LiC_6 , que tiene un valor teórico de 372 mAh/g y 756 mAh/cm^3 para la capacidad gravimétrica y volumétrica respectivamente [4].

4.1. CARACTERÍSTICAS DEL ALMACENAMIENTO DE IONES LITIO EN GRAFITO

Para estudiar el proceso de almacenamiento de iones litio dentro de un ánodo de grafito se preparó una celda (unidad fundamental de la batería) de tres electrodos. En la misma se utilizó como electrodo de trabajo un ánodo de grafito. Como contraelectrodo y como electrodo de referencia se emplearon discos de litio metálico (99,9% ALDRICH 265993), todos de 8 mm de diámetro. Se utilizaron como separadores discos de lana de vidrio (de 12 mm de diámetro) mojados con $100 \mu\text{L}$ del electrolito estándar de ion-litio. Los detalles del ensamblado de la celda de tres electrodos, la preparación del ánodo de grafito y el electrolito se describieron en el capítulo 2. Con estas celdas se pueden realizar diferentes estudios para conocer cómo es el cargado y descargado de iones litio en función de la corriente, el potencial, el número de ciclos, la temperatura, etc. En una primera medida se realizó un proceso de cargado y descargado galvanostático en la ventana de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $1,50 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) con una densidad de corriente de módulo $20 \mu\text{A/cm}^2$. La Figura 4-1 presenta la curva del potencial de la celda de grafito a medida que avanza el tiempo de cargado y descargado, durante el tercer ciclo de operación. En la sección 2.1.8 del capítulo 2 se presenta una descripción de los diferentes métodos electroquímicos implementados.

Se pueden realizar muchas observaciones respecto de los resultados de cargado/descargado galvanostático presentados en la Figura 4-1. Inicialmente, el grafito se encuentra completamente descargado (sin iones litio en su estructura) y el potencial se encuentra en el límite positivo de la ventana de potencial ($1,50 \text{ V}$). Dado que se está utilizando como electrodo de referencia un disco de litio metálico, todos los potenciales informados están referidos al potencial de Li/Li^+ . Al iniciarse el proceso de cargado, forzando una corriente de carga constante, el potencial del grafito disminuye rápidamente hasta $\sim 0,2 \text{ V}$.

¹ como fue detallado en el capítulo 3

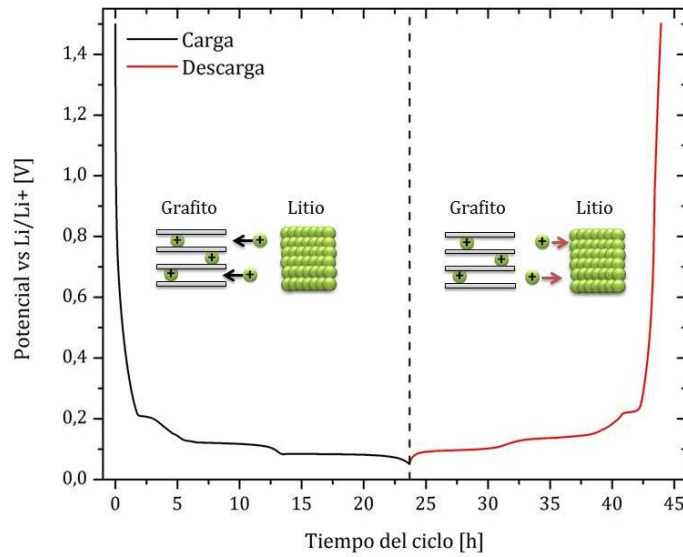


Figura 4-1: – Variación del potencial en función del tiempo para una carga (línea negra) y una descarga (línea roja) galvanostática de un ánodo de grafito. El gráfico representa el tercer ciclo para una densidad de corriente aplicada de módulo $20 \mu A/cm^2$ en la ventana de potenciales de $0,05 V$ a $1,50 V$ vs. Li/Li^+ . Se presenta esquemáticamente el proceso que tiene lugar en cada paso.

Durante el resto del proceso de cargado, el grafito (que va aumentando la cantidad de iones litio almacenados) opera a valores de potencial que se encuentran entre $\sim 0,2 V$ y $\sim 0,1 V$. Luego de la última caída de potencial y cuando la misma llega al límite inferior de la ventana ($0,05 V$) la corriente se invierte y comienza el proceso de descarga. Durante este segundo paso los iones litio salen del grafito y viajan nuevamente al contraelectrodo de litio metálico. El potencial de operación durante la descarga se encuentra nuevamente entre $\sim 0,1 V$ y $\sim 0,2 V$, demostrando una muy reducida (aunque no nula) histéresis. Si se acopla este ánodo de grafito con algún cátodo que tenga un comportamiento similar pero a potenciales de $\sim 3,8 V$ se obtiene una batería de $\sim 3,7 V$, como las comerciales. Es importante notar que se eligió denominar como de carga, al proceso durante el cual los iones litio están siendo almacenados en el grafito y como de descarga al proceso que ocurre durante su liberación, tal como está esquematizado en la Figura 4-1. Esta nomenclatura se eligió así porque estos son los procesos que ocurren en el ánodo de grafito cuando se está cargando/descargando una batería de ion-litio comercial. Sin embargo, esta nomenclatura no es universal y se pueden encontrar algunos trabajos donde estas denominaciones se usan incluso de forma inversa [5]. El hecho de que la carga/descarga del ánodo de grafito suceda a potenciales aproximadamente constantes es fundamental para su aplicabilidad, dado que el potencial de operación de la batería vendrá dictado por estos valores (ver ecuación 1-2). En cuanto al eje de las abscisas, el mismo mide el tiempo considerando como cero el inicio del tercer ciclo. El proceso de carga tiene una duración de $23,7 hs$ y dado que la densidad de corriente (iones litio por unidad de tiempo por unidad de área) es constante durante este proceso, es fácil realizar un cálculo de la carga almacenada:

$$Carga [mAh] = \int_{t_i[h]}^{t_f[h]} i \left[\frac{mA}{cm^2} \right] Area [cm^2] dt = i \left[\frac{mA}{cm^2} \right] Area [cm^2] \Delta t [h] \quad (4-1)$$

donde la última igualdad es válida debido a que la corriente i es fijada constante por el procedimiento experimental ($i = 0,02 mA/cm^2$). El área del ánodo ($Area$) se calcula a partir de su diámetro ($\varnothing = 8 mm$) considerando que es un círculo ($\varnothing^2 \frac{\pi}{4} = 0,50 cm^2$) y el tiempo Δt se considera desde el inicio hasta el final de cada proceso. Las unidades utilizadas son las informadas entre

corchetes. Normalizando la cantidad de iones litio cargados con la masa de grafito contenida en el ánodo (0,84 mg) se obtiene la capacidad gravimétrica (siguiendo la ecuación 1-4):

$$G \left[\frac{mAh}{g} \right] = \frac{Carga [mAh]}{m[g]} = i \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \frac{Area[cm^2] \Delta t[h]}{m[g]} = 282 \frac{mAh}{g} \quad (4-2)$$

Usando esta ecuación se puede informar la capacidad en lugar del tiempo en el eje de las abscisas de la Figura 4-1, permitiendo así una comparación directa entre ánodos diferentes [4]. El valor de capacidad obtenido para este ánodo de grafito en particular es considerablemente menor que el teórico (372 mAh/g) debido a dos factores fundamentales. El primero es que el grafito empleado en esta medición no está optimizado para su uso en baterías y por lo tanto presenta defectos y bordes que disminuyen su capacidad. Otro factor influyente es el modo de cargado. Debido a que se realizó un cargado a corriente constante el ánodo almacenó iones litio siempre que pudo hacerlo a la velocidad asignada. Cuando la cantidad de iones litio almacenados en la estructura es alta, el proceso se vuelve más lento y en este punto el grafito no puede cumplir la tasa de cargado impuesta (requiriendo variar su potencial hasta el límite de la ventana), terminándose prematuramente la etapa de carga. En las baterías comerciales el cargado se realiza en dos pasos: una primera etapa galvanostática, equivalente a la presentada en la Figura 4-1, seguida por un cargado potencioestático, donde el potencial de la celda es fijado al valor límite (0,05 V) y la carga continúa, aunque disminuya la corriente [6]. El hecho de que el grafito opere a potenciales menores que 0,2 V permite fabricar baterías de alta densidad de energía, pero también es muy importante el hecho de que el potencial es positivo referido a Li/Li⁺. Si el potencial se volviera en algún momento nulo o negativo, podría causar el depósito de litio en la superficie del grafito y se producirían todos los problemas asociados a los ánodos de litio metálico [7].

4.1.1. FORMACIÓN DE FASES

Un análisis detallado del proceso galvanostático presentado en la Figura 4-1 permite observar la existencia de escalones por debajo de 0,3 V, tanto en el paso de cargado como descargado. La Figura 4-2(a) presenta una ampliación de los resultados en esta zona de interés. En la misma se observa claramente que el potencial disminuye abruptamente hasta un valor de 0,21 V donde se estabiliza por un tiempo. La disminución (aumento) del potencial aplicado para mantener la corriente constante durante la carga (descarga) está asociada a la necesidad de una mayor fuerza impulsora para almacenar (liberar) los iones litio en el (del) grafito a la tasa requerida. Que el potencial sea constante durante un período de tiempo de carga (descarga) demuestra la posibilidad de almacenar (liberar) una cantidad de iones litio sin requerir variar la fuerza impulsora. Este proceso es característico de la formación de fases, siendo algunos de los ejemplos más conocidos la fusión y la ebullición del agua. Partiendo de hielo a una temperatura negativa (en °C) se puede ir aumentándola, entregando calor, hasta que al llegar cerca de 0 °C (el valor exacto depende de la presión, la cantidad de sales presentes en el agua, etc.), el hielo empieza a derretirse (fusión) y se produce el cambio de fase. Durante la fusión se sigue entregando calor al sistema, pero la temperatura se mantiene constante hasta que todo el hielo se haya derretido. Culminado este fenómeno, si se sigue entregando calor la temperatura vuelve a aumentar hasta llegar cerca de los 100 °C, donde empieza el proceso de ebullición (evaporación de todo el volumen del líquido, con una presión de vapor igual a 1 atmósfera), volviendo a ser constante la temperatura. Algún proceso análogo ocurre en la carga (descarga) del grafito a los potenciales de ~0,21 (~0,22) V; ~0,12 (~0,13) V y ~0,08 (~0,09) V. La presencia de estos escalones, rotulados con una dupla número-letra según cual sea el proceso (1,2,3 o 4) y si ocurre durante la carga (c) o descarga (d), se asocia con la formación de fases [8-10].

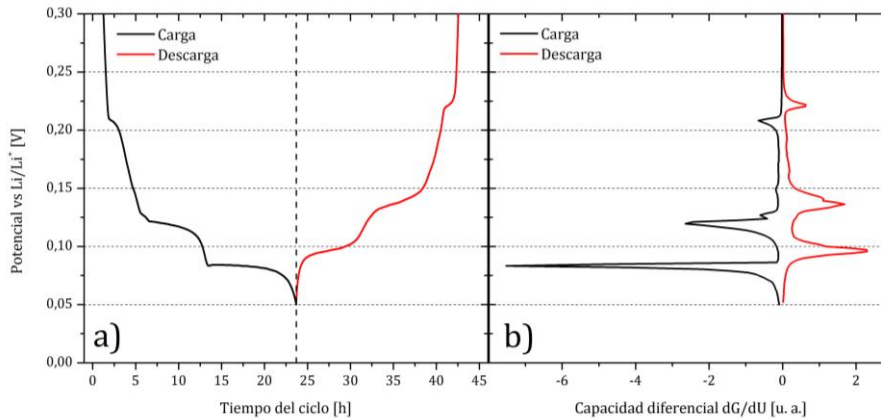


Figura 4-2: Ampliación de los procesos de carga (línea negra) y descarga (línea roja) galvanostáticos, presentados en la Figura 4-1. a) Datos en el intervalo de potencial [0,0; 0,3] V (vs Li/Li⁺). b) Resultado del cálculo de la capacidad diferencial dG/dU a partir de los resultados de a). En ambas imágenes se rotula cada proceso con una dupla número-letra.

Otra forma de analizar estos mismos resultados experimentales, pero con un mayor énfasis en la formación de fases y sin hacer énfasis en los valores de capacidad total, es el gráfico de la capacidad diferencial presentado en la Figura 4-2(b). Dado que la cantidad de carga almacenada es una función lineal del tiempo para un proceso galvanostático (ver ecuación (4-1)) e invirtiendo los ejes de la Figura 4-2(a) se puede obtener la capacidad en función del potencial $G(U)$. La derivada de la misma con respecto al potencial $dG(U)/dU$ para los procesos de carga y descarga se encuentra graficada en la Figura 4-2(b), donde se volvió a colocar el potencial en el eje de las ordenadas para una comparación más simple con la Figura 4-2(a). En las mismas se nota claramente que cada escalón viene asociado con un pico, tanto en el proceso de carga (curva negra) como en el de descarga (curva roja). La Figura 4-2(b) permite notar que todos los picos asociados con la carga tienen su equivalente en la descarga, pero a un potencial levemente mayor debido a un fenómeno de histéresis. El análisis diferencial permite observar además una estructura de doble pico para los potenciales entre 0,10 V y 0,15 V tanto en la carga (2c y 3c) como en la descarga (2,3d), aunque en la descarga se encuentran marcadamente solapados y por ello se les asigna un único nombre.

Una manera diferente de estudiar el proceso de cargado y descargado de una celda consiste en realizar un experimento empleando la técnica de voltimetría cíclica. En el mismo, el potencial de la celda es variado dentro de una ventana de potencial a una tasa constante ($dU/dt = cte$) y se mide la corriente obtenida para cada potencial. Los detalles de esta técnica se describieron en la sección 2.1.8 del capítulo 2. Se realizó un experimento de este tipo a una velocidad muy baja, de $dU/dt = 1\mu V/s$, empleando una celda con electrodo de trabajo de grafito; los resultados se presentan en la Figura 4-3. En el experimento el potencial inicial es de 0,300 V y el mismo es disminuido a tasa constante hasta llegar a 0,005 V, durante el proceso de cargado. Una vez alcanzado este límite de potencial, el barrido de potencial se invierte hasta llegar a un potencial de celda igual a su valor inicial, efectuando así el proceso de descargado. En la Figura 4-3 se indica con flechas la dirección del ciclo, donde puede notarse que las corrientes negativas hacen referencia al cargado del grafito y las positivas a la descarga. Cabe destacar que la Figura 4-3 presenta 2 ciclos de carga/descarga los cuales se encuentran prácticamente superpuestos. La comparación de las curvas resalta la gran estabilidad y reproducibilidad de los experimentos, teniendo en cuenta especialmente que cada ciclo tiene una duración de una semana (166 hs).

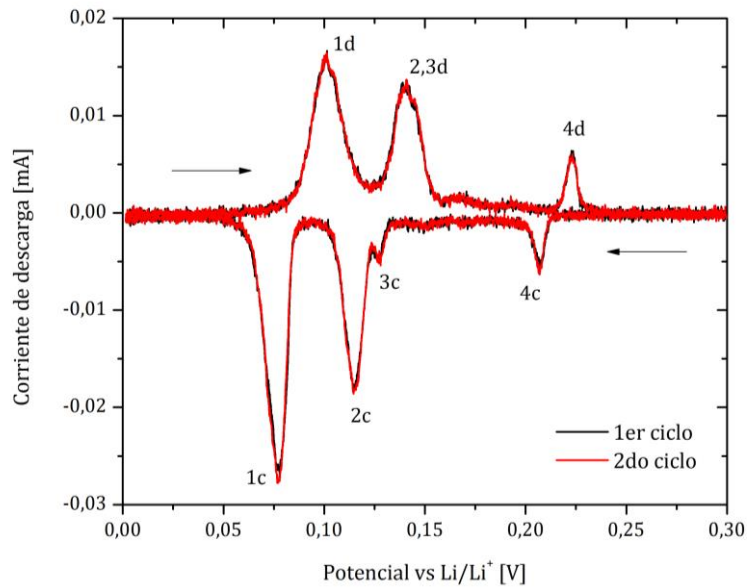


Figura 4-3: Experimento de voltametría cíclica a $1 \mu\text{V/s}$ en una celda con electrodo de grafito en una ventana de potencial de $[0,005; 0,300] \text{ V}$ vs. Li/Li^+ . Se presentan 2 ciclos de carga/descarga, las flechas indican la dirección del barrido de potencial.

Vale la pena destacar que el perfil voltamétrico (Figura 4-3) es similar al obtenido mediante el cálculo de la capacidad diferencial, a partir del cargado/descargado galvanostático (Figura 4-2(b)). Si bien son dos formas diferentes de cargar/descargar la celda, es de esperar que estos resultados sean semejantes para corrientes bajas (en el experimento galvanostático) y pequeñas velocidades de variación del potencial (en el experimento voltamétrico). Analizando el proceso de cargado (valores de corriente negativos) se observa el primer pico rotulado $4c$ a $0,207 \text{ V}$, asociado a la formación de una fase, seguido por una zona sin presencia de picos hasta llegar a un potencial de $0,127 \text{ V}$. En este punto se encuentra el pequeño pico $3c$ seguido por el pico $2c$, mucho mayor, ubicado a $0,115 \text{ V}$ y finalmente el pico de mayor área se encuentra a $0,077 \text{ V}$, rotulado $1c$. Durante la descarga (curva positiva) se observa un pico asociado a cada uno de los procesos nombrados durante la carga, pero con un ancho mayor y corridos hacia potenciales más positivos, éstos están rotulados con los mismos números pero seguidos de la letra d . De hecho, el proceso asociado con el pequeño pico $3c$ y el pico $2c$ parecen formar un único pico a $0,14 \text{ V}$ durante la descarga, denominado $2,3d$. Este comportamiento es similar al observado en el análisis de capacidad diferencial (Figura 4-2(b)).

Más allá de corroborar la presencia de picos (y escalones), que permiten inferir la existencia de fases durante el proceso de cargado del grafito, y conocer el potencial al cual aparecen las mismas, es interesante conocer cuáles son los cambios estructurales que suceden en el grafito y cómo son almacenados los iones litio. A partir de las medidas presentadas, también es posible estimar la cantidad de iones almacenados en cada fase. Esto se puede realizar estudiando durante cuánto tiempo la celda opera a un potencial dado (ver ecuación (4-1)), para el caso de los escalones en la medida galvanostática (Figura 4-2(a)), y/o integrando el área de cada pico (ver ecuación (4-1)), en la medida voltamétrica (Figura 4-3). La Tabla 4-1 resume los resultados obtenidos para cada tipo de medida, donde la cantidad de iones cargados o descargados se informa en porcentajes respecto del máximo para facilitar la comparación. Se puede observar que en la Tabla 4-1 se presentan 2 valores en la mayoría de los cuadros, esto hace referencia al cálculo de la carga considerando (primer valor) o sin considerar (segundo valor) las zonas sin picos o escalones evidentes. Ejemplos de los mismos son los tiempos menores a $1,88 \text{ hs}$ (previos al escalón $4c$) en la carga galvanostática (Figura 4-2(a)) y los potenciales entre $4c$ y $3c$ en la carga voltamperométrica. En ambos intervalos existe una pequeña cantidad de carga acumulada que suma al total (afectando

el peso porcentual de cada proceso) pero no está definida por ningún proceso en particular y su valor tiene una fuerte dependencia con la velocidad a la cual son realizados los experimentos, demostrando su naturaleza cinética. Sin embargo las tendencias generales de los resultados no dependen fuertemente de ella para velocidades bajas. Los índices que indican cada etapa mantienen la nomenclatura usada en las Figuras 4-2 y 4-3.

Carga			Descarga		
Etapa	Galvanostática $C = i * t$	Voltamétrica $C = \int i dt$	Etapa	Galvanostática $C = i * t$	Voltamétrica $C = \int i dt$
1c	43 - 52 %	51 - 56 %	1d	40 - 51 %	50 - 54 %
2c	29 - 35 %	29 - 32 %	2,3d	32 - 42 %	36 - 39 %
3c	5%	4%			
4c	6 - 7 %	7 %	4d	5 - 7 %	7 %

Tabla 4-1: Porcentaje de iones litio cargados o descargados en cada uno de los procesos mediante experimentos galvanostáticos o voltamétricos.

Observando la Tabla 4-1 se pueden extraer las siguientes conclusiones generales: aproximadamente la mitad del total de iones litio acumulados se carga (descarga) en la etapa 1c (1d), la etapa 4c (4d) representa alrededor del 7 % de la carga y el resto se da mayoritariamente en la etapa 2c. La etapa 3c representa el menor porcentaje del cargado y es difícil de evidenciar su proceso complementario en la etapa 2,3d durante la descarga. Es interesante notar que los 4 resultados obtenidos (durante la carga y descarga, y por ambos métodos) para cada etapa involucrada son consistentes, teniendo en cuenta además que existe un solapamiento de los procesos, limitando su separación en el caso de 2,3d.

Para poder estudiar cuáles son las estructuras que se forman durante el almacenamiento de iones litio en grafito es necesario considerar los resultados presentados previamente, pero además considerar la estructura inicial del grafito descargado. El mismo puede pensarse en primera medida como un apilamiento de láminas de grafeno, donde las mismas se encuentran unidas por interacciones atractivas de Van der Waals [11] a una distancia interplanar media c de 3,35 Å [12]. Las interacciones de Van der Waals son relativamente débiles, lo cual permite fácilmente deslizar las láminas de grafeno entre ellas y/o separarlas a distancias interplanares mayores. Esta propiedad permitió en 2004, mediante la utilización de un simple método experimental, la separación de láminas de grafeno y el estudio de sus excepcionales propiedades [13]. Si bien es posible variar la posición entre las láminas de grafeno modificando así el grafito, cambiar la estructura interna de cada grafeno requiere de mucha más energía.

Se presentan los resultados de DRX para una pastilla de grafito (curva negra) donde los picos observados están en coherencia con los planos de reflexión rotulados (hkl) e indicados con una línea punteada del color correspondiente [14,15]. A partir de la ley de Bragg es posible encontrar la distancia c entre los planos asociada a cada pico:

$$c = d * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4-3)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, que en este caso fue producido por el decaimiento Cu-K α (1,54 Å).

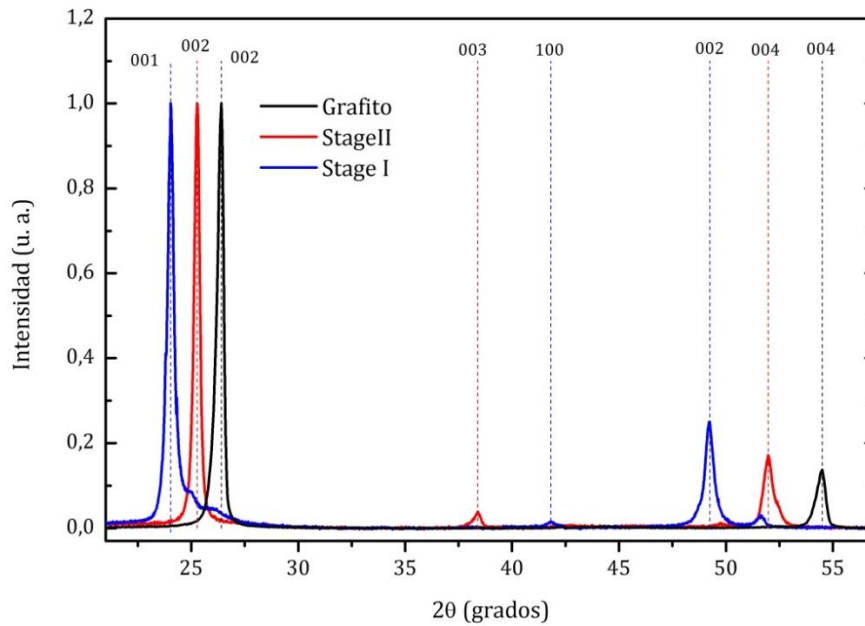


Figura 4-4: Patrón de difracción de rayos X (DRX) para muestras de grafito cargado con distintas cantidades de iones litio. El grafito (curva negra) contrasta con las muestras con el 50 % de cargado (Stage II, curva roja) y 100% de cargado (Stage I, curva azul). Se indican los planos de reflexión ($h k l$) observados en cada muestra mediante líneas punteadas.

Las mediciones sobre grafito indican una distancia interplanar c de $\sim 3,36$ Å en concordancia con lo esperado. La muestra llamada Stage I hace referencia a una pastilla de grafito que fue completamente cargada, su potencial fue llevado a un valor cercano al cero (vs Li/Li^+) y por lo tanto todos los cambios de fase asociados a la carga ($4c$, $3c$, $2c$ y $1c$) transcurrieron durante su cargado. En este caso puede observarse que el ángulo de reflexión disminuye, implicando un aumento en la distancia interplanar, ahora denominada c' , hasta $\sim 3,7$ Å. Este aumento en la distancia interplanar lleva a pensar que los iones litio están siendo intercalados entre las láminas de grafeno como se presenta esquemáticamente en la Figura 4-5. Un análisis de la capacidad de almacenamiento máximo obtenida para el grafito (formación de Stage I) lleva a inferir una estequiometría LiC_6 (ver ecuación 1-11). Las láminas de grafeno que conforman el grafito tienen la propiedad de ser muy buenas conductoras eléctricas permitiendo la compensación de la carga positiva aportada por los iones litio intercalados con los electrones provenientes del circuito externo. De este modo el grafito es capaz de almacenar iones litio intercalándolos y sufriendo una leve variación en su estructura, aumentado sólo un 10% su volumen.

La muestra rotulada como Stage II en la Figura 4-4 se obtuvo a partir del descargado de un grafito en Stage I hasta un potencial de $0,12$ V (ver detalles en sección 4.3.1). A partir de la Figura 4-3 y la Tabla 4-1 se infiere que para este potencial el proceso $1d$ de descarga ya tuvo lugar y el grafito liberó la mitad de los iones almacenados. La primera posibilidad que se puede pensar para la estructura obtenida sería que la mitad de los iones litio salen en forma aleatoria obteniendo una estructura similar a Stage I pero diluida. Si bien esta propuesta sería correcta en cuanto a la cantidad de carga final, no implicaría un cambio de fase y por lo tanto no debería formarse el pico $1d$ en la Figura 4-3. Los resultados de DRX de esta muestra presentan una distancia efectiva $d \sim 7,0$ Å que puede ser entendida como la suma $d = c + c'$. Tomando esto en cuenta, se puede proponer que la estructura obtenida cuando el grafito almacena sólo la mitad de su capacidad máxima viene dada por una capa llena (con una distancia interplanar c') seguida de una capa completamente vacía (con la distancia interplanar c del grafito). Esta estructura se encuentra esquematizada en la Figura 4-5; a partir de ella se puede notar que, en la nomenclatura utilizada para definir las fases, el número romano que acompaña a la palabra “Stage” hace referencia a la cantidad de láminas de grafeno entre capas ocupadas por iones litio.

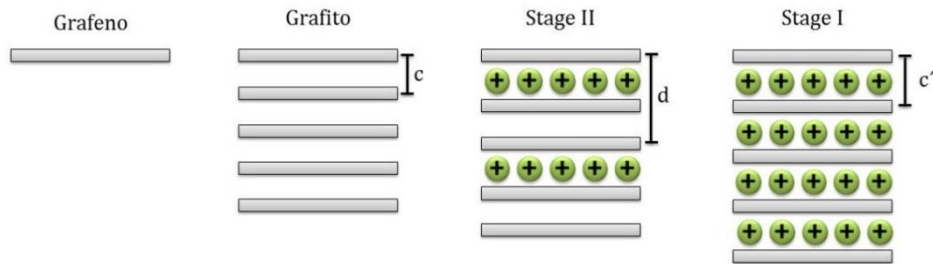


Figura 4-5: Esquema simplificado de la estructura de las fases analizadas durante el cargado del grafito.

Existen numerosos trabajos de análisis estructural con DRX e incluso con difracción de neutrones y resonancia magnética nuclear que apoyan la formación de estas estructuras [16–19]. Entre otras, las mediciones in-operando por DRX de Cañas et al. [20] y por difracción de neutrones de Taminato et al. [16] demuestran que la variación en la distancia interplanar no es gradual sino más bien discreta. Este salto en la distancia al pasar del Stage II al Stage I demuestra que las capas ocupadas obtienen rápidamente la distancia c' al entrar los primeros iones litio entre las láminas de grafeno. Si bien existe un consenso respecto de la distribución de intercalación de los iones litio en el Stage I y el Stage II, la naturaleza de las estructuras formadas en las transiciones de fase a mayores potenciales (menor cantidad de iones) es un punto de gran discusión [21,22]. Un ejemplo claro de esto es la estructura formada en el proceso $4c$: con un análisis de rayos X se puede inferir la presencia de una estructura que presenta una distancia efectiva de aproximadamente $d'=3c+c'$. Esto lleva a suponer que se forma un Stage IV donde una capa de cada 4 está siendo ocupada, de forma similar al caso del Stage II. Si éste fuera el caso, el proceso $4c$ debería implicar un almacenamiento del 25 % de la carga total, pero observando la Tabla 4-1 es claro que la capacidad almacenada durante este proceso es mucho menor. Existen trabajos que proponen una estructura similar al Stage IV, pero donde la cantidad de iones dentro de la capa sea menor que la indicada por la fórmula LiC_6 [23,24]. Si bien existen muchos trabajos de investigación referidos a este tema, no hay un acuerdo sobre cuáles son las estructuras formadas en los estados de menor capacidad.

4.1.2. INTERFASE SÓLIDO-ELECTROLITO

El proceso presentado en la Figura 4-1 corresponde al tercer ciclo de carga/descarga de la celda. Del mismo modo la voltametría mostrada en la Figura 4-3 fue realizada luego de 6 ciclos de carga/descarga. La omisión de los primeros ciclos no es casual, se realizó con la intención de simplificar la discusión debido a que durante los primeros ciclos ocurren procesos irreversibles que dificultan el análisis. La siguiente figura presenta el primer ciclo de carga/descarga galvanostática a corriente de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en una ventana de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $1,50 \text{ V}$. Se grafica conjuntamente, para su comparación, el resultado del tercer ciclo pero corriendo el eje de modo que coincidan los tiempos a los cuales se invierte la corriente (finalización de la carga e inicio de la descarga) y elevando el eje de las abscisas en $0,5 \text{ V}$ para evitar superposición de las curvas.

Se puede notar que el primer ciclo presenta un proceso de carga entre $0,5 \text{ V}$ y 1 V que no se observa en la descarga, ni en los ciclos sucesivos de carga/descarga (ver línea punteada o Figura 4-1). Por lo tanto, éste es un proceso irreversible donde la carga almacenada no se puede recuperar y no es aprovechable por la batería. Si bien el proceso en este rango de potencial es el más notable, existen otros procesos similares a potenciales menores que $0,5 \text{ V}$ [25]. Sin embargo, los mismos son de menor influencia y permiten notar, en la curva del primer ciclo, los escalones asociados a la formación de las fases del grafito intercalado con litio previamente discutidas. Esto queda claro al comparar las curvas de carga para el primer (línea negra continua) y tercer (línea negra punteada)

ciclo en la Figura 4-6. Dado que estos procesos son irreversibles, los mismos no tienen asociado un escalón o proceso durante la descarga. De hecho, las curvas de descarga correspondientes al primer (línea roja continua) y tercer (línea roja punteada) ciclo son prácticamente iguales, considerando el corrimiento aplicado al eje del potencial.

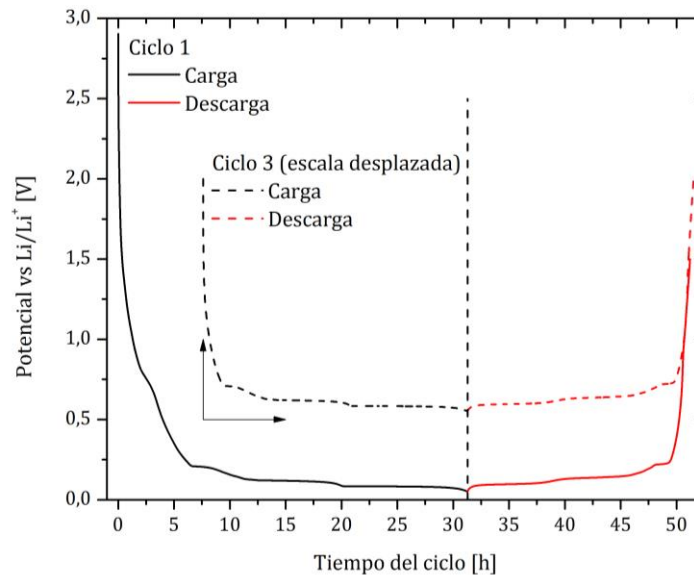


Figura 4-6: Variación del potencial en función del tiempo para una carga (línea negra) y descarga (línea roja) galvanostática de un ánodo de grafito. El gráfico representa el primer (línea continua) y tercer (línea punteada) ciclo a una corriente de módulo $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en la ventana de potenciales de 0,05 V a 1,50 V vs. Li/Li⁺. Los resultados del tercer ciclo fueron corridos de acuerdo al eje auxiliar presentado.

El proceso irreversible observado se debe a la formación de la llamada interfase sólido-electrolito (SEI) en la superficie del grafito [25]. Esta se forma por el depósito de especies provenientes del electrolito, el cual se descompone al estar en contacto con el grafito a un potencial menor que 1 V [26,27]. La SEI tiene un espesor menor que 100 nm [28,29] y está conformada por una gran variedad de componentes [30–33], que una vez formados no se disuelven. Esta SEI recubre la superficie evitando el posterior contacto directo entre el electrolito y el grafito. Una vez que cubre toda la superficie este proceso no vuelve a repetirse. En las presentes mediciones la formación de la SEI se da mayoritariamente en el primer ciclo y es despreciable a partir del tercero, pero si las corrientes de operación fueran mayores la formación estable de la misma podría requerir de una mayor cantidad de ciclos. En todos los casos la formación de la SEI sucede durante los primeros ciclos y permite un comportamiento reversible para los ciclos posteriores. Además de su estabilidad es importante resaltar que la SEI es un aislante electrónico, evitando la continuidad de su crecimiento, pero es un conductor iónico, permitiendo que los iones litio lleguen a almacenarse en el grafito en los ciclos siguientes [34].

4.2. MECÁNICA ESTADÍSTICA DE LAS TRANSICIONES DE FASES

El grafito, como material de ánodo, se caracteriza por poseer un comportamiento estable durante muchos ciclos de carga/descarga. Sin embargo la capacidad de almacenamiento del mismo se ve disminuida en usos prolongados. En el caso de los dispositivos electrónicos portátiles este inconveniente lleva a una disminución de la autonomía eléctrica y finalmente requiere la compra de una nueva batería. Dado que el costo de la batería es considerablemente menor que el del dispositivo, esto no implica un inconveniente comercial grave. Sin embargo, en vistas de la implementación de las baterías en los vehículos eléctricos, la degradación de las mismas es un

punto fundamental principalmente porque, al requerir una elevada autonomía, el costo de las baterías es un porcentaje elevado del valor del vehículo, volviéndolo comercialmente significativo [35]. Además, un vehículo eléctrico requiere de una mayor potencia de operación, generando grandes cantidades de calor que contribuyen a la degradación de los materiales y comprometen la seguridad. Cuando el tamaño de la batería aumenta, la proporción área/volumen decrece y la transferencia de calor hacia el exterior se vuelve menos eficiente [36,37]. Entre los distintos tipos de calor involucrados se puede nombrar el calor óhmico, el intercambio de calor con el ambiente, el calor dado por la precipitación del electrolito y el calor reversible [38]. El último ha demostrado ser una porción importante del total [39] y puede ser estimado a partir de un análisis termodinámico de las reacciones involucradas.

En los últimos años las técnicas de medición *in-situ* han tomado gran relevancia porque permiten estudiar la degradación de la celda sin requerir la apertura de la misma. De este modo se puede diagnosticar el estado de la batería de un modo no-destructivo. Entre estas técnicas se destaca el estudio de los perfiles de entropía y entalpía molar parcial, que presentan cambios relevantes durante el envejecimiento de las baterías, asociados con la degradación de la estructura cristalina de los materiales [40–42]. Ambas cantidades se obtienen mediante el análisis de la respuesta del potencial de circuito abierto (OCP) al variar la temperatura de la celda [43]. Dichos perfiles demostraron revelar información estructural y termodinámica relacionada con las transiciones de fases, donde otros estudios como la voltametría cíclica (Figura 4-3) y la capacidad diferencial (Figura 4-2(b)) no presentan sensibilidad suficiente [43].

Mientras que las propiedades termodinámicas de los materiales catódicos han sido extensamente estudiadas mediante experimentos [40,44–51] y modelado [52–57], existen pocos estudios similares sobre el ánodo de grafito. La determinación experimental de la entalpía y entropía para estos ánodos fue estudiada por Reynier et al. [58–60]. Durante el cargado del grafito, la curva de entropía como función del almacenamiento presenta un salto en la transición del Stage II al Stage I, que no pudo ser explicada en los primeros trabajos. En su tercer artículo [60] los autores sugieren que un potencial mecanismo en la formación del Stage I puede involucrar una lámina de litio diluido (denotada por dil-Li) alternada con láminas completas de Li (denotadas Li) integrando estructuras repetidas de (Li)-G-(dil-Li)-G, donde G representa al grafeno. El trabajo realizado por Derosa et al. [61] fue pionero en el modelado de la inserción de litio en grafito, simulando voltagramas pero sin considerar propiedades molares parciales. La simulación de la entropía y entalpía molar parcial para este sistema fue realizada por Perassi et al. [62] mediante cálculos de Monte Carlo. Este trabajo demuestra que la transición del Stage II al Stage I involucra el pasaje de un estado ordenado (Stage II) a uno inicialmente desordenado. Posteriormente el mismo autor propuso un modelo de gas de red de dos niveles que le permitió explicar el salto en la entropía molar parcial y concluyó que se requieren interacciones atractivas entre los iones litio de una misma lámina para explicar el ancho de los picos en los voltagramas. Esta interacción atractiva entre los iones fue propuesta previamente por Levi et al. [63] para interpretar sus resultados experimentales, donde además se sugirió que esta interacción no varía notablemente durante la formación de las diferentes fases. A su vez, el trabajo computacional de DFT de Filhol et al. [22] indica una interacción de las misma características.

A continuación se presenta un estudio de las estructuras formadas y las propiedades termodinámicas durante la transición del Stage II al Stage I en un ánodo de grafito [64]. Para tal fin se utilizó un modelo de gas de red considerando interacciones de campo medio entre los iones litio de una misma lámina y láminas sucesivas.

4.2.1. MODELADO DEL SISTEMA

Los resultados voltamétricos presentados en la Figura 4-3 muestran que la ocurrencia de los Stage I y Stage II está relacionada con estados energéticos bien definidos. Para estudiar este proceso se consideró una súper-celda (con condiciones periódicas de contorno) de dos láminas, llamadas #1 y #2, como se presenta en la Figura 4-7. Supondremos que estas láminas pueden ser ocupadas por partículas indistinguibles (iones litio) con números de ocupación N_1 y N_2 , respectivamente, donde cada lámina tiene M sitios que pueden ser ocupados o no; por lo tanto la cantidad máxima de iones almacenables es $2M$. La energía de interacción entre las partículas en una misma lámina se considera atractiva y a ella se le asocia un parámetro de interacción g . Por otro lado, se considera que las partículas en láminas diferentes van a interactuar con una energía efectiva repulsiva, dada por el parámetro Δ_1 . Inicialmente este modelo presenta una homogeneidad energética en todas las posiciones, pero a medida que el sistema es cargado se induce de una heterogeneidad debido a las interacciones entre iones.

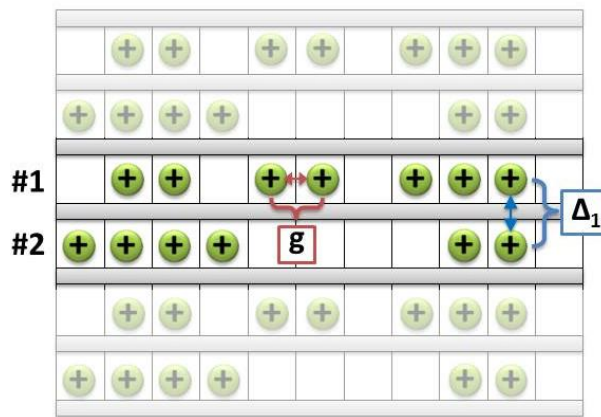


Figura 4-7: Esquema del modelo utilizado para representar la estructura y las interacciones ocurrientes en grafito cuando este es cargado por iones litio. La zona central muestra dos láminas (#1 y #2) parcialmente llenas que pueden ser progresivamente cargadas con más iones litio. Las láminas son repetidas arriba y debajo. Esto se dibuja en un modo tenue, para esquematizar la periodicidad de la red. Los iones en la misma lámina interactúan atractivamente y los de diferentes láminas repulsivamente, de acuerdo a los parámetros g y Δ_1 respectivamente.

Los estudios de mecánica estadística permiten obtener las propiedades termodinámicas de un sistema a partir de su función partición Q , una vez que la misma es conocida. En el caso del ensamble canónico la misma viene dada por:

$$Q(N, 2M, kT) = \sum_{i \text{ (estados)}} e^{-E_i/kT} \tag{4-4}$$

donde E_j representa la energía del estado i y N el número de iones litio almacenados ($N = N_1 + N_2$), el término $2M$ indica el número total de sitios y kT es la constante de Boltzmann multiplicada por la temperatura absoluta. La suma se realiza sobre todos los posibles estados que pueden existir para N partículas.

De acuerdo a la discusión previa y considerando el esquema de la Figura 4-7, la energía para el presente modelo vendrá dada por:

$$E_i(N_1, N_2, M) = E_0(N_1 + N_2) + g \left(\frac{n_L}{2} N_1 \frac{N_1}{M} + \frac{n_L}{2} N_2 \frac{N_2}{M} \right) + \Delta_1 \left(\frac{n_I}{2} N_1 \frac{N_2}{M} + \frac{n_I}{2} N_2 \frac{N_1}{M} \right) \quad (4-5)$$

donde el primer término corresponde a la energía de interacción de las partículas con la red de grafito, regida por el parámetro E_0 que en este estudio se tomó como cero debido a que sólo aporta un corrimiento constante en los resultados y estamos interesados en las variaciones. El segundo término hace referencia a las interacciones que ocurren entre los iones de la misma lámina, definidas por el parámetro g , mientras que el último término se debe a la interacción entre iones de diferentes láminas, dependientes del parámetro Δ_1 . Cada una de estas interacciones es consideradas en el enfoque de un campo medio. En el segundo y tercer término n_L y n_I hacen referencia a la cantidad de sitios vecinos dentro de la misma lámina y en diferentes láminas respectivamente. En el caso particular de litio intercalado en grafito valen $n_L = 6$ y $n_I = 2$. Los mismos están divididos por 2 para evitar contar dos veces la misma interacción. Tomando en cuenta lo expresado, la energía de este sistema se puede reescribir en una forma más compacta como:

$$E_i(N_1, N_2, M) = \frac{3g}{M} (N_1^2 + N_2^2) + \frac{2\Delta_1}{M} N_1 N_2 \quad (4-6)$$

En esta ecuación es claro que no existen inicialmente dos niveles diferentes de energía y que ninguna de las láminas (#1 ó #2) es preferencial, como fuese supuesto en un trabajo previo [65]. Esta ecuación se empleó para calcular cada valor de energía considerado en la sumatoria de la ecuación (4-4) y de esta forma obtener la función partición.

Se utilizó un procedimiento numérico para evaluar la función partición $Q(N, 2M, kT)$ en todos los casos posibles, observando que los resultados convergen respecto del tamaño del sistema para $M=100$. A partir de $Q(N, 2M, kT)$ se obtuvieron numéricamente diferentes propiedades termodinámicas del sistema con las relaciones usuales [65], descriptas a continuación:

$$A = -kT \ln(Q) \quad (4-7)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{M,N} = k \frac{\sum_i (\text{estados}) \frac{E_i}{kT} e^{-E_i/kT}}{Q} + k \ln(Q) \quad (4-8)$$

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln(Q)}{\partial N} \right)_{T,M} \quad (4-9)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,M} = - \frac{1}{kT} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \ln(Q)}{\partial N^2} \right)_{T,M}} \quad (4-10)$$

donde A representa la energía libre de Helmholtz, S la entropía y μ el potencial químico. A partir de estas ecuaciones se puede obtener la entropía del sistema, la entropía molar parcial y la energía molar parcial. Las últimas dos ecuaciones permiten simular los voltagramas (como los de la Figura 4-3) en condiciones de equilibrio, dado que μ está linealmente relacionado al potencial del electrodo y la derivada en la ecuación (4-10) es proporcional a la corriente. A su vez, a partir de la integración de la corriente en los voltagramas es posible obtener las isothermas, que relacionan la cantidad de iones litio almacenados con el potencial químico.

Para simplificar el análisis y la comparación de los resultados obtenidos con el experimento se utilizará, en lugar del número de partículas N , la variable adimensional “fracción de ocupación” X definida según la siguiente ecuación:

$$X = \frac{N}{2M} = \frac{N_1 + N_2}{2M} \quad (4-11)$$

la cual toma valores en el intervalo $0 \leq X \leq 1$ y hace referencia a la cantidad de litio almacenado en el grafito, siendo el límite inferior $X = 0$, el caso completamente vacío (grafito puro) y el límite superior $X = 1$, el caso completamente lleno (LiC_6 en Stage I). Se espera, en base a los resultados experimentales, que la transición del Stage II al Stage I suceda para $X = 0,5$.

4.2.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El análisis realizado permite obtener la entropía total del sistema a medida que varía la cantidad de litio almacenada. La Figura 4-8 presenta la entropía normalizada por cantidad de partículas. Las curvas graficadas se obtuvieron despreciando la interacción dentro de la misma lámina ($g=0$) para estudiar la influencia de la interacción interlámina (variando Δ_I).

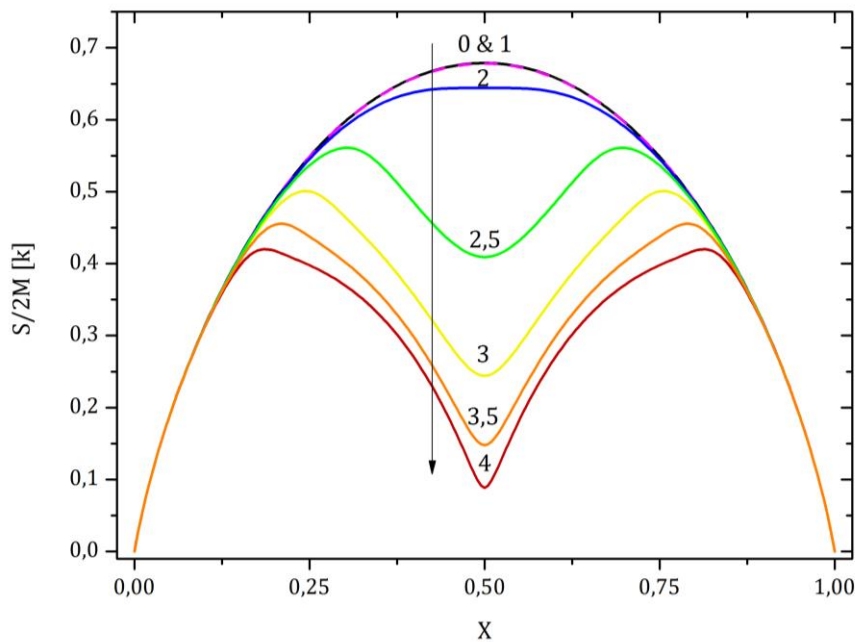


Figura 4-8: Entropía configuracional como función de la fracción de ocupación X , de acuerdo al modelo. La energía se encuentra descrita por la ecuación (4-6), con $g=0$. El parámetro Δ_I se fue variando y los valores adoptados (Δ_I/kT) se informan para cada curva. La flecha indica el comportamiento para valores crecientes de Δ_I/kT .

Iniciamos el análisis por el caso más simple donde no hay ninguna interacción entre las partículas ($g=0$ y $\Delta_I=0$), línea negra continua en la Figura 4-8. Para este caso las partículas se distribuyen en todos los sitios con la misma probabilidad y la entropía refleja las siguientes propiedades: para $X \rightarrow 0$ se da que $S \rightarrow 0$ dado que no hay partículas en la estructura; en el otro extremo un sistema discreto presenta $S(X = 1)/2Mk = \ln(2M)/2M$, lo cual se aproxima a cero para valores grandes de M . El máximo se encuentra en $X = 0,5$ debido a que en este caso es máximo el número de posibles configuraciones.

A medida que la interacción repulsiva interlámina (Δ_1) aumenta (manteniendo $g=0$) el valor del máximo empieza a disminuir gradualmente, hasta que la entropía presenta un mínimo local en $X = 0,5$ y se forman dos máximos. Estos máximos se alejan progresivamente de $X = 0,5$ a medida que aumenta Δ_1 . Si bien los picos formados tienen una asimetría propia respecto de su máximo, todas las curvas presentan una simetría respecto del valor $X = 0,5$. Cabe destacar que para valores cercanos a los límites del rango de X todas las curvas convergen demostrando la disminución de la influencia de las interacciones inter-lámina en las configuraciones adoptadas. Los efectos analizados pueden observarse en el comportamiento de la entropía molar parcial (SMP) graficada en la Figura 4-9 y obtenida a partir de la derivación de la entropía con respecto al número de partículas. Los mismos presentan la ventaja adicional de ser comparables con los valores obtenidos experimentalmente en la literatura [58].

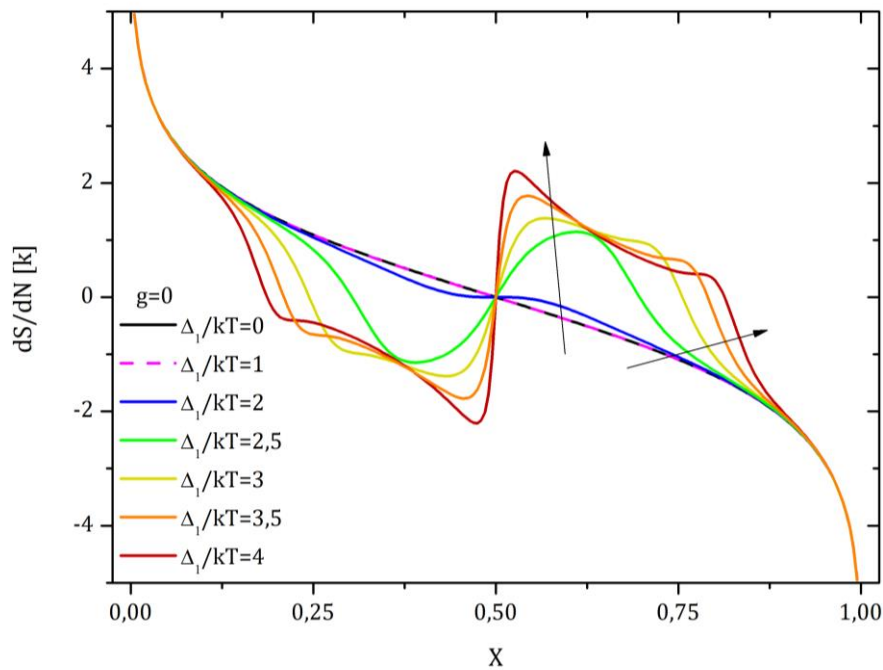


Figura 4-9: Entropía molar parcial (SMP) como función de la fracción de ocupación X , de acuerdo al modelo. La energía se encuentra descrita por la ecuación (4-6), con $g=0$. El parámetro Δ_1 se fue variando y los valores adoptados (Δ_1/kT) se informan para cada curva. Las flechas indican el comportamiento para valores crecientes de Δ_1/kT .

Es evidente que el salto en la SMP que ocurre a $X = 0,5$ aumenta con el crecimiento de Δ_1 . También se puede advertir que todas las curvas confluyen para los valores extremos de X , este comportamiento es notoriamente diferente en comparación con el modelo de heterogeneidad preexistente [65] donde las curvas de SMP se separaban en todo su rango a medida que aumentaba Δ_1 . Este hecho puede proveer una forma de determinar el tipo de heterogeneidad (preexistente o inducida) en un sistema. En los sistemas con heterogeneidad inducida, la curva de SMP experimental debería reflejar gradualmente el comportamiento de un gas ideal para cubrimientos menores que un valor crítico, independizándose de las interacciones, como se observa en la Figura 4-9. Esto no ocurrirá para un sistema de heterogeneidad preexistente, donde incluso la diferencia será más notoria a medida que aumente la diferencia de energía entre los estados.

La energía molar parcial (EMP) del sistema es presentada en la Figura 4-10. A grandes rasgos la curva exhibe dos estados, separados por un notorio salto en $X = 0,5$, que denotan el llenado preferencial de una lámina hasta completarse y luego la siguiente. Cabe destacar que, debido a que ambas láminas son equivalentes y todas las posibles configuraciones son analizadas, el sistema tiene en cuenta el llenado inicial de #1 seguido por el llenado de #2 y viceversa.

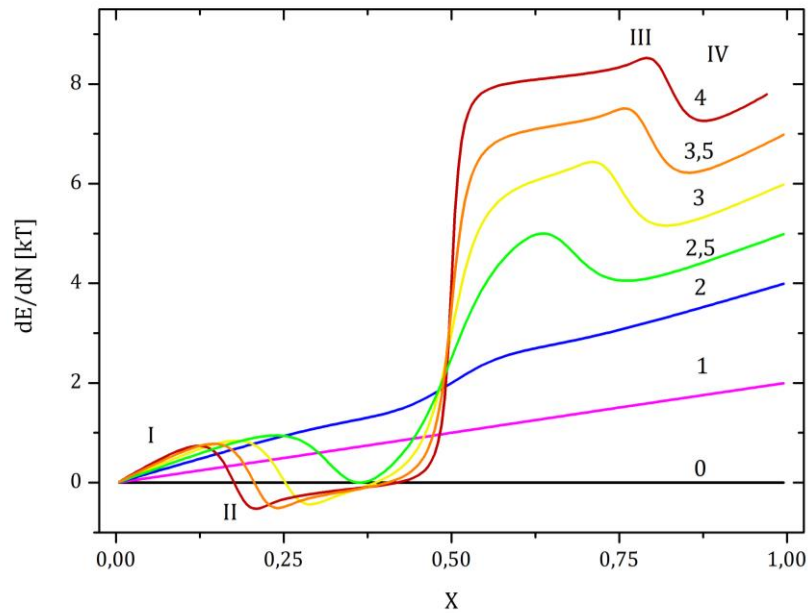


Figura 4-10: Energía molar parcial (EMP) como función de la fracción de ocupación X , de acuerdo al modelo. La energía se encuentra descrita por la ecuación (4-6), con $g=0$. El parámetro Δ_1 se fue variando y los valores adoptados (Δ_1/kT) se informan para cada curva. Se encuentran rotuladas las principales estructuras finas de la curva para facilitar la discusión.

Además de la transición en $X = 0,5$ la curva de EMP presenta oscilaciones de menor medida que deben ser interpretadas en base al comportamiento del sistema. En el trabajo de Gao et al. [52] se utilizó un modelo similar al presente para analizar el comportamiento del cátodo de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, aunque con un enfoque matemático diferente. En dicho trabajo se encontró que el sistema experimenta transiciones de desorden-orden en bajas y altas ocupaciones. De modo similar el comportamiento observado en la Figura 4-10 se puede explicar de la siguiente manera: para bajas ocupaciones las dos láminas de la Figura 4-7 se ocupan de forma simultánea formando una fase desordenada y la EMP aumenta levemente con X (región I); al aumentar X ocurre una transición de desorden-orden y prevalece la ocupación selectiva de una lámina, de este modo las interacciones repulsivas decrecen disminuyendo la energía (región II); en $X = 0,5$ una de las láminas se llena completamente y la EMP aumenta abruptamente debido a que el aumento de partículas en la otra lámina lleva a interacciones repulsivas; el máximo (región III) y el mínimo (región IV) siguientes ocurren debido a que los sitios vacíos experimentan transiciones análogos a los anteriores (región I y II). Las curvas experimentales de EMP muestran estructuras similares [59] con un gran salto en $X = 0,5$ y la existencia de oscilaciones menores en bajas y altas ocupaciones.

Finalmente, empleando las ecuaciones (4-9) y (4-10), se puede simular el voltograma e isoterma del grafito a medida que es cargado con iones litio y estudiar el efecto de la interacción repulsiva inter-lámina (Δ_1). Los mismos están graficados en la Figura 4-11 para diferentes valores de Δ_1 , manteniendo $g=0$. Se puede observar que para $\Delta_1=0$ existe un único pico ancho, debido a que el llenado de todos los sitios es equivalente. A medida que aumenta Δ_1 el pico se separará en dos picos asociados a los procesos de formación del Stage II y del Stage I, tal cual se observa en los resultados experimentales. Además, la variación de Δ_1 modifica la separación en energía entre los picos y la altura de los mismos.

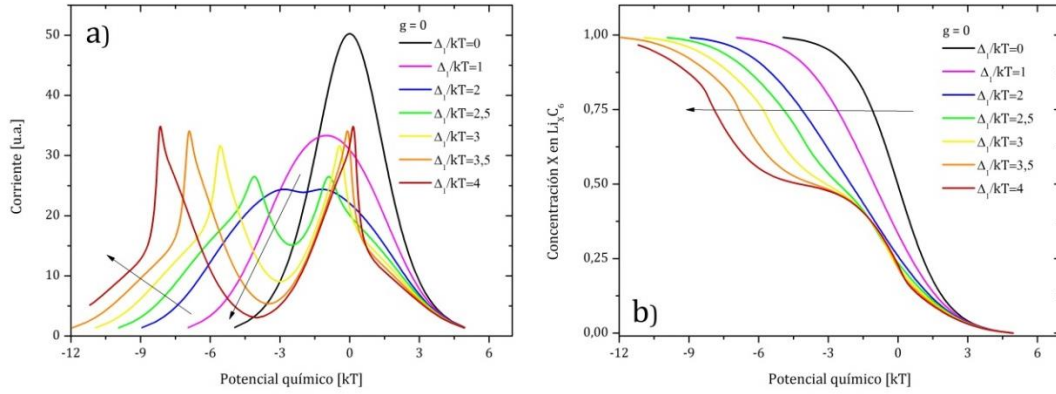


Figura 4-11: Voltagramas (a) e isothermas (b) simulados para $g=0$ y variando Δ_1 en la ecuación de energía. El parámetro Δ_1 se fue variando y los valores adoptados (Δ_1/kT) se informan para cada curva. Las flechas indican el comportamiento a medida que aumenta Δ_1 .

Todo el análisis previo fue realizado para el caso donde no existe una interacción entre los átomos de una misma lámina ($g=0$) y se considera solamente la influencia de la interacción con átomos de otra lámina (Δ_1). Un valor negativo para el parámetro g constituye una interacción atractiva entre los átomos de la misma lámina, lo cual lleva a un afinamiento de los picos. Lo opuesto sucede con un g positivo. De este modo un $g<0$ favorece energéticamente las estructuras donde los litios ocupan sitios en la misma lámina, similar al efecto de $\Delta_1>0$ que repele los litios de otras láminas. Esto se puede demostrar fácilmente en base a la definición de energía, ecuación (4-6), para un dado N ($N=N_1+N_2$):

$$E(\Delta_1=0) = \frac{3g}{M}(N_i^2 + (N - N_i)^2) \quad \text{donde } i = 1 \text{ ó } 2 \quad (4-12)$$

derivando respecto de N_i

$$\frac{dE(\Delta_1=0)}{dN_i} = \frac{3g}{M}(4N_i - 2N) \rightarrow \left. \frac{dE(\Delta_1=0)}{dN_i} \right|_{N_1=N_2} = 0$$

por lo tanto, el caso $N_1=N_2$ (entonces $N=2N_1$) será un extremo y derivando nuevamente:

$$\frac{d^2E(\Delta_1=0)}{dN_i^2} = \frac{12g}{M}$$

se demuestra que el caso $N_1=N_2$ es un máximo de la energía (recordando que $g<0$), por lo tanto la energía disminuirá a medida que las partículas se acomoden preferentemente en alguna de las láminas.

Si bien ambos parámetros (g y Δ_1) producen efectos similares, proceden de interacciones muy diferentes y ninguno de ellos por separado permite una reproducción cuantitativa de los resultados experimentales. Tomando la voltametría cíclica presentada en la Figura 4-3 se observa que la separación entre el máximo de los picos es de $\sim 37 \text{ mV}$ ($1,44 \text{ kT}$) y su ancho a la mitad de altura (FWHM) es de $\sim 18 \text{ mV}$ ($0,7 \text{ kT}$), en concordancia con resultados experimentales previos [63]. Considerando el caso con $g=0$, el valor de $\Delta_1=2 \text{ kT}$ presenta dos máximos muy anchos, separados aproximadamente por la distancia experimental, graficado con línea negra en la Figura 4-12. Sin

embargo, estos máximos corresponden a una estructura de doble pico donde los mismos no son claramente separables debido a su gran FWHM, por lo que esto no se corresponde con lo observado experimentalmente.

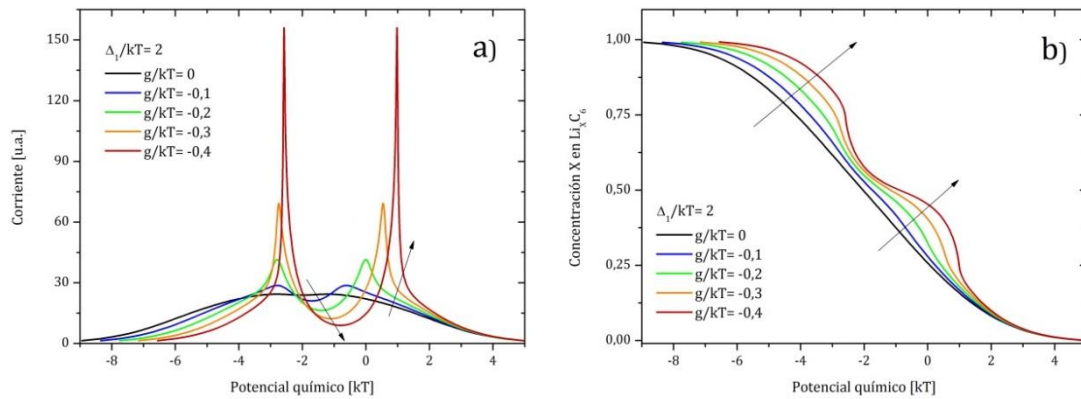


Figura 4-12: Voltagramas (a) e isothermas (b) simulados para $\Delta_1=2$ kT y variando g en la ecuación de energía. Los valores adoptados (g/kT) se informan para cada curva. Las flechas indican el comportamiento a medida que aumenta el módulo de g .

La Figura 4-12 presenta el caso donde se fija $\Delta_1=2$ kT y se observa el efecto de la variación de g . Para obtener los resultados experimentales es necesaria una mayor definición de los picos (menor FWHM) la cual se obtiene tomando valores negativos de g que fomenten la formación de estructuras ordenadas. A medida que g disminuye (aumentando en módulo) aumenta la interacción atractiva entre las partículas de una misma lámina. Esto se ve reflejado en una disminución del FWHM, en un aumento del valor máximo y además en una mayor separación entre los dos picos. Estos efectos son similares a los observados en la Figura 4-11, evitando la posibilidad de separar la contribución de cada parámetro y obligando a un ajuste conjunto de ambos para obtener los resultados experimentales de separación entre picos y FWHM. La Figura 4-13 presenta la información termodinámica que se obtiene con los parámetros $g = -0,45$ kT y $\Delta_1 = 1,12$ kT ajustados para reproducir las características del voltagrama.

La entropía del sistema obtenida con los parámetros ajustados (Figura 4-13(b)) presenta cierta simetría respecto de los máximos, de este modo la asimetría esperada debido al proceso de heterogeneidad inducida no parece notoria en este caso. Por otro lado, es interesante contrastar el valor del salto en la SMP (Figura 4-13(c)) para $X = 0,5$ con los valores experimentales. A partir de las simulaciones obtenemos un valor de $18,5$ J/molK que es similar al valor medido de 14 J/molK [58,59]. Por su lado, el salto para la EMP observado en la Figura 4-13(d) corresponde a $8,5$ kJ/mol, en muy buen acuerdo con el valor de $7,7$ kJ/mol obtenido experimentalmente [59]. Estos resultados demuestran que más allá de la simplicidad conceptual del modelo, el mismo permite reproducir correctamente el comportamiento experimental.

El modelo implementado permite realizar muchas mejoras en busca de optimizar los resultados obtenidos. Entre ellas se puede destacar la inclusión de una mayor cantidad de láminas en la supercelda, permitiendo así la formación de fases más diluidas, la consideración de efectos de estrés y la posibilidad de formación de dominios dentro de las láminas. Es importante resaltar que cada una de estas mejoras haría más complejo el modelo, incluyendo mayor cantidad de parámetros para ajustar, requiriendo así de nuevos datos experimentales para permitir la comparación.

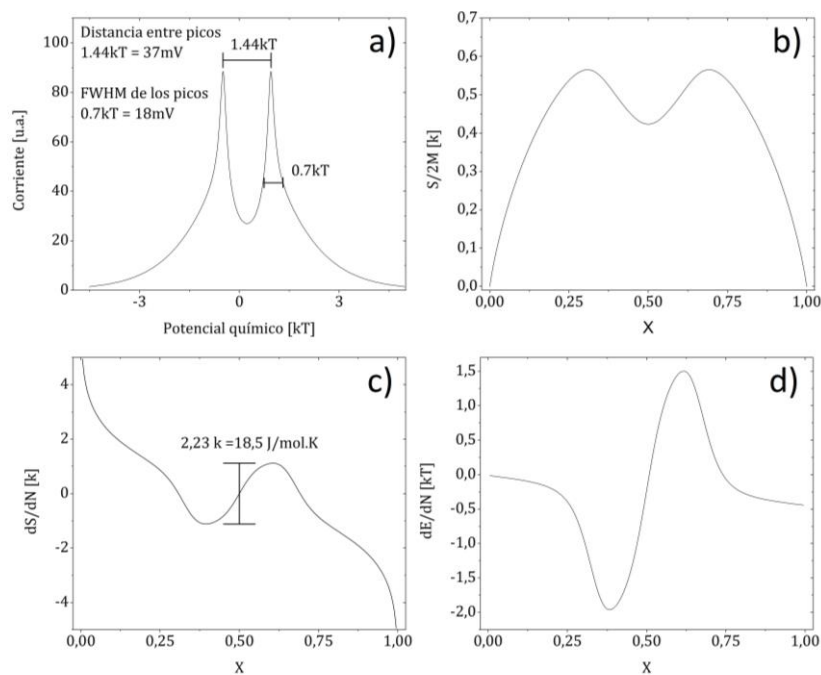


Figura 4-13: Información termodinámica obtenida para los parámetros ajustados, $g/kT = -0,45$ y $\Delta_1/kT = 1,12$. a) perfil voltamétrico en equilibrio, b) entropía, c) entropía molar parcial y d) energía molar parcial.

4.3. ESTUDIO DE LA CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DE LAS FASES

La precedente descripción de las configuraciones estructurales y el análisis de las interacciones por campo medio, permiten entender el sistema a escala microscópica y macroscópica. Los fenómenos estudiados pertenecen al sistema como un todo, pero surgen a partir de propiedades a nivel atómico. En este sentido, es interesante estudiar la descripción del sistema a menor escala considerando no sólo el ordenamiento sino la estructura interna de cada átomo. Cabe recordar que el grafito es eléctricamente neutro y que durante la carga, un ion litio (Li^+) ingresa al mismo desde el electrolito mientras que un electrón (e^-) llega desde el circuito externo. Por lo tanto, el electrodo en su totalidad mantiene la neutralidad pero es válido preguntarse sobre la distribución de la densidad electrónica final del sistema. El grafito en sí sirve como soporte estructural y como conductor (electrónico e iónico) en el electrodo, pero los átomos de carbono que lo componen podrían sufrir alteraciones de su estructura electrónica debido a la presencia de nuevos iones y electrones. El mismo tipo de análisis puede realizarse para el átomo de litio, que ingresa ionizado pero podría interactuar con el electrón, que llega del circuito externo, y recuperar su estado basal. Esta redistribución interna de la carga tiene una gran influencia en las interacciones y por ende en las estructuras formadas y su energía, asociada directamente al potencial de la celda.

La estructura electrónica de los compuestos intercalados de grafito, y en particular del grafito intercalado con litio (LIG por sus siglas en inglés *Lithium Intercalated Graphite*), han sido el tema de estudio de muchos trabajos teóricos y experimentales en la última década. Mientras que los estudios teóricos han analizado el LIG en las diferentes fases del cargado [66,67], las técnicas espectroscópicas fueron aplicadas casi exclusivamente al LIG de mayor cantidad de litio (LiC_6), llamado Stage I [68–77]. Los estudios espectroscópicos reportados sobre fases del LIG de menor cargado (Li_xC_6 , $x < 1$) son exiguos [78]. También es importante resaltar que la mayor parte de los estudios de bibliografía se realizaron sobre muestras preparadas químicamente, mientras que solo algunos pocos se realizaron con muestras preparadas de forma electroquímica [74,75,77,79]. Los

métodos electroquímicos², ya sean galvanostáticos y/o potencioestáticos, son más relevantes desde un punto de vista tecnológico por ser los que ocurren en una batería. Los primeros estudios, tanto teóricos [66] como experimentales [68,69], establecieron la naturaleza iónica del litio, al encontrarse intercalado en grafito, para la fase Stage I. Este resultado fue apoyado más recientemente por estudios teóricos de mayor precisión [67] y mediciones de espectroscopía excitando los niveles más internos (de carozo) del átomo [75,77]. Por otro lado, la espectroscopía Raman ha demostrado ser una herramienta muy útil para realizar estudios *in-situ* de las diferentes fases del LIG [80,81]. El corrimiento de la banda G en el espectro Raman provee evidencia adicional sobre la transferencia de carga durante la intercalación del litio [82,83]. Un entendimiento detallado de la dinámica de cargado y descargado del ánodo de grafito es fundamental en la búsqueda de métodos para optimizar el funcionamiento de las baterías.

En esta sección se presenta un estudio de las estructuras de grafito cargado en Stage I y Stage II mediante la técnica de dispersión inelástica de rayos X duros (IXS). Esta técnica permite obtener información sobre las excitaciones electrónicas y la estructura de una gran variedad de materiales [84]. Sumado a esto, al operar en geometría de transmisión, tiene la propiedad de dar información de todo el volumen de la muestra, volviendo menos relevantes las características superficiales. Este hecho es de gran importancia cuando se estudia LIG preparado electroquímicamente debido a la existencia de la nombrada SEI³ en la superficie. Además, es importante resaltar que el desarrollo reciente de espectrómetros con multicristales [85] permitirá realizar estudios *in-situ* de LIG con IXS en el futuro cercano. Los primeros estudios reportados en la bibliografía implementando IXS fueron realizados de forma *ex-situ* [72,77] y se limitaron al análisis del LIG en Stage I, pero demostraron la compatibilidad de la técnica con muestras preparadas electroquímicamente. Sin embargo, existe cierta controversia debido a resultados contrapuestos en referencia a la posición del umbral de excitación 1s del carbono, la cual parece ser la señal de mayor utilidad para la identificación de fases. A fin de aportar datos para dicha discusión y además proveer de resultados fundamentales para las posteriores mediciones *in-situ*, se presenta a continuación el estudio realizado sobre la estructura del borde de excitación de carozo del carbono (C-1s) y litio (Li-1s) en LIG de Stage I y Stage II mediante IXS [86]. Se realizaron además, cálculos de primeros principios que permiten simular los resultados de IXS, y ser contrastados con los experimentales [86].

4.3.1. PREPARACIÓN DE PASTILLAS DE GRAFITO EN DIFERENTES FASES

Las mediciones de IXS se realizaron sobre pastillas de grafito con diferentes cantidades de litio intercalado. Con el objetivo de maximizar la señal de IXS para la geometría de medición de transmisión, las muestras analizadas se prepararon con un volumen cilíndrico de 8 mm de diámetro (\emptyset) y un espesor (h) de ~ 2 mm. Cada una de ellas está formada por dos pastillas de $h \sim 1$ mm y $\emptyset = 8$ mm, encimadas. El espesor máximo de las pastillas se encuentra limitado por el método de preparado electroquímico, que carga las mismas desde su superficie y requiere de mucho tiempo para la difusión del litio en todo el volumen. A modo comparativo, cabe considerar que los electrodos de grafito en las celdas comerciales tienen un $h \sim 0,05$ mm [87] y los mismos se encuentran depositados sobre colectores de corriente de cobre. Por otro lado, el espesor (h) mínimo de las pastillas se encuentra limitado por su estabilidad mecánica para el ensamblado, considerando que no pueden estar soportadas sobre un colector de cobre durante la medición, donde es necesario que sea posible maniobrarlas con pinzas sin ser dañadas.

² Ver métodos de cargado y descargado descriptos en la sección 4.1

³ Ver sección 4.1.2

Las pastillas se prepararon por prensado (10 ton/m^2) de $0,1 \text{ g}$ de polvo de grafito puro (Sigma-Aldrich, tamaño de partículas $0,02 \text{ mm}$) en un pastillero de $\varnothing=8 \text{ mm}$, consiguiendo un espesor final de $h \sim 1 \text{ mm}$. De este modo se obtuvieron las muestras de grafito puro. Las muestras de LIG requieren de un posterior procedimiento electroquímico para la intercalación del litio. Para realizar el mismo se adhirió cada pastilla a un papel de cobre que sirvió como colector de corriente y se colocó cada una dentro de una celda electroquímica Swagelok de tres electrodos. Dentro de la celda, la pastilla se ubica como electrodo de trabajo mientras que el electrodo de referencia y contraelectrodo están formados por láminas de litio. Todo el ensamblado y posterior manipulación de la muestra se realizó dentro una caja de guantes de atmósfera controlada y evitando el contacto con aire. Los detalles de la celda, como el separador y electrolito utilizado, se describieron en el capítulo 2. La preparación de las pastillas para LIG en Stage I requiere de tres pasos electroquímicos y las de LIG en Stage II se preparan con el mismo procedimiento sumando dos pasos extra. Los pasos electroquímicos se detallan a continuación:

1. **Formación de SEI estable:** Tal como fue descrito en la sección 4.1.2 la SEI se forma debido a la descomposición del electrolito en la superficie del grafito. Para tal fin se realizó un cargado y posterior descargado a una corriente de módulo constante de $800 \mu\text{A}$ en la ventana de potencial de $0,005 \text{ V}$ a $1,500 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+).
2. **Carga galvanostática:** Luego, se realizó un cargado a corriente constante de $-800 \mu\text{A}$ hasta el límite inferior de potencial de $0,005 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+). Un ejemplo de los resultados colectados durante este paso se observa en la Figura 4-14(a).
3. **Carga potencioestática:** Para obtener el cargado completo de las pastillas y llegar a la estructura de Stage I, es necesaria una etapa de cargado a potencial constante (fijado en el límite inferior), donde el módulo de la corriente va a ir disminuyendo en el tiempo. En este caso, la pastilla va aumentando su carga de litio, pero cada vez a una menor tasa. Este paso se llevó a cabo por un período de 48 hs . Un ejemplo del mismo se observa en la Figura 4-14(b).

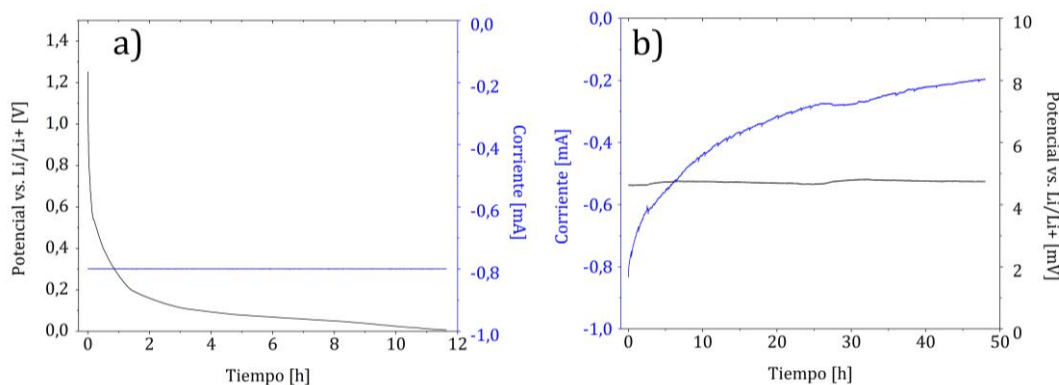


Figura 4-14: Pasos de cargado de una pastilla de grafito hasta la estructura Stage I. a) presenta el proceso de cargado galvanostático donde se muestra el potencial (curva negra) y la corriente aplicada (curva azul), b) presenta el proceso de cargado potencioestático donde se muestra la corriente (curva azul) y el potencial aplicado (curva negra).

Concluidos estos tres primeros procedimientos electroquímicos se puede inferir que se llevó al sistema a la estructura Stage I de acuerdo a la discusión realizada en la sección 4.1.1. Para las pastillas donde se pretende formar la fase Stage II, se deben realizar además los siguientes pasos:

4. **Descarga galvanostática:** De acuerdo al voltagrama presentado en la Figura 4-3, y a la discusión del mismo, para obtener la estructura de Stage II es necesario descargar la celda hasta un potencial de $0,120 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+). Este paso se realizó mediante una corriente

constante de $100 \mu A$ hasta llegar al potencial deseado. La Figura 4-15(a) muestra un ejemplo del proceso.

5. **Descarga potencioestática:** Pasa asegurar la estabilidad de todo el sistema en la fase de Stage II, se mantuvo el potencial constante en $0,120 V$ (vs. Li/Li^+) durante $24 hs$ permitiendo la variación de la corriente. De este modo se permite que la estructura adopte la configuración deseada. Un ejemplo de los datos colectados durante el proceso se encuentra en la Figura 4-15(b).

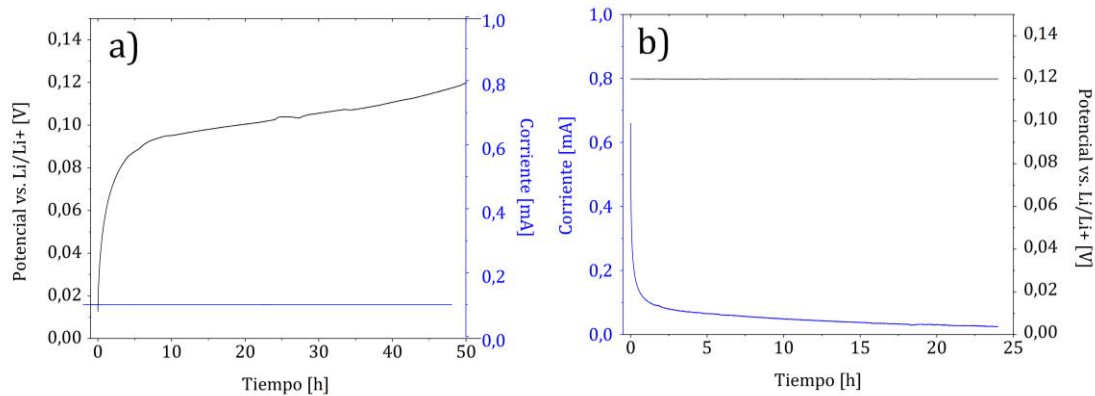


Figura 4-15: Pasos de descargado de una pastilla desde el Stage I hasta obtener la estructura del Stage II. a) presenta el proceso de descargado galvanostático donde se muestra el potencial (curva negra) y la corriente aplicada (curva azul), b) presenta el proceso de descargado potencioestático donde se muestra la corriente resultante (curva azul) y el potencial aplicado (curva negra).

Estos pasos permiten obtener pastillas de LIG cargadas en las fases Stage I y Stage II, que se encuentran esquematizadas en la Figura 4-5. Es importante recordar que el desarmado de la celda electroquímica para retirar las pastillas cargadas (y despegar las mismas del papel de cobre) debe ser realizado dentro de la caja de guantes para evitar cualquier contacto con aire. Para corroborar la pureza de las muestras obtenidas se realizaron medidas de DRX sobre cada pastilla; los difractogramas para cada tipo de muestra se encuentran en la Figura 4-4. La medición de DRX requirió retirar las pastillas de la caja de guantes, por lo que fue necesario un adecuado empaquetado de las mismas con cinta de Kapton (que es impermeable al aire pero no presenta picos de difracción que afecten la medida de DRX).

4.3.2. DISPERSIÓN INELÁSTICA DE RAYOS X EN LAS FASES

Se realizaron mediciones de IXS sobre pastillas de grafito cargadas en Stage I y Stage II, además de utilizar grafito sin cargar y litio metálico para comparación. Para cada muestra se estudió la excitación del electrón $1s$ del carbono ($C-1s$) y $1s$ del litio ($Li-1s$). Las mediciones fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Brasil y los detalles de las mismas fueron expuestos en la sección 2.1.9 del capítulo 2. Es importante destacar que el método de preparación de las muestras permitió realizar por primera vez mediciones de IXS sobre LIG en Stage II. La Figura 4-16 presenta los resultados experimentales del espectro $Li-1s$ para cada una de las fases de LIG y del litio metálico. Puede observarse que la posición del umbral de excitación $Li-1s$ del litio metálico ($54,88 \pm 0,03 eV$), determinado por el primer punto de inflexión de la curva, se encuentra en muy buen acuerdo con resultados previos de fotoemisión ($54,87 \pm 0,05 eV$) [88] y de IXS ($54,8 eV$ y $55 eV$) [77,89]. Para el caso de las medidas de litio en LIG, la señal $Li-1s$ se encuentra superpuesta con la señal de valencia del espectro de IXS. Por lo tanto fue necesario realizar una cuidadosa extracción de la contribución de valencia para obtener los resultados del $Li-1s$, en Stage I y Stage II. Los detalles de dicho tratamiento de datos se expusieron en la sección 2.1.9 del capítulo 2.

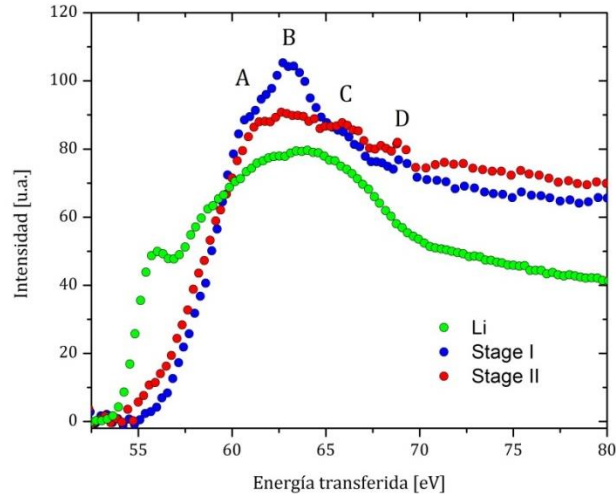


Figura 4-16: Espectro de IXS de Li-1s para litio metálico (verde) y para LiG en Stage I (azul) y Stage II (rojo).

El umbral del espectro Li-1s de LiG en ambas muestras está claramente corrido hacia energías mayores, respecto al del litio metálico. Este corrimiento ha sido relacionado previamente a la naturaleza iónica de los átomos de litio intercalados, para el caso del Stage I [75]. Por otro lado el máximo del espectro Li-1s se mantiene aproximadamente en el mismo valor. Estos resultados confirman el comportamiento general del espectro Li-1s en Stage I, observado en estudios previos de IXS [72,77]. Pero los mismos están en desacuerdo con los resultados de EELS presentados por Hightower et al. [79], que indican un carácter metálico del litio en LiG. Sin embargo, estudios recientes de EELS [75], donde se optimizaron las condiciones experimentales para minimizar el daño causado por la incidencia del haz de electrones, revelaron la naturaleza iónica del litio intercalado.

Más allá de las similitudes generales en los espectros Li-1s del LiG en Stage I y Stage II, un análisis detallado permite encontrar algunas diferencias de intensidad en energías particulares. Luego del inicio de la señal (realizando el análisis en energías crecientes), alrededor de 56 eV, puede observarse que la intensidad del Stage II es ligeramente mayor a la del Stage I. Esta sutil variación del espectro es reproducida por simulaciones DFT para espectros de ELNES [67] en Stage II y Stage I, en concordancia con los resultados medidos. Una característica similar fue observada en el espectro Li-1s de IXS para HOPG (grafito pirolítico altamente ordenado) completamente litiado (Stage I) [73]. Esta estructura ha sido atribuida a transiciones a bandas formadas por los estados desocupados π^* del carbono de alta DOS (densidad de estados), localizados justo arriba del nivel de Fermi [73]. Que los valores de intensidad sean mayores para el espectro del Stage II, puede ser indicación de una mayor superposición entre los estados 1s del litio y los estados derivados del π^* del carbono para Stage II con respecto al Stage I.

Con referencia a la estructura fina del espectro Li-1s, se pueden diferenciar picos y hombros en las energías correspondientes a 61, 63, 66 y 69 eV (rotulados respectivamente A, B, C y D en la Figura 4-16). Estas características pueden ser identificadas con aquéllas observadas en el espectro de IXS, con resolución de simetría, reportadas por Schülke et al. [73]. Conjuntamente, las mediciones de espectros de EELS de Li-1s presentan energías semejantes para dichas estructuras [75,76]. De acuerdo al análisis teórico realizado por Wang et al. [75], estas características pueden ser interpretadas en función de la estructura de la densidad de estados desocupados. El pico B es atribuido a transiciones a bandas de estados de alta DOS del tipo σ [73], los cuales tienen una gran superposición con los estados de carozo del litio. El decrecimiento del peso espectral del pico B para el caso del Stage II sugiere la ocurrencia de cambios en los llamados estados interlámina [66,70,90] de simetría σ en los diferentes LiG. Salvo por un pequeño corrimiento de energía, las características observadas son correctamente descritas por los espectros de ELNES calculados

teóricamente por Titantah et al. [67]. En dicho trabajo se predice un pico a ~ 69 eV para la estructura de Stage II que no ocurre en la de Stage I, mientras que los resultados presentados en la Figura 4-16 exhiben el pequeño pico *D* en 69 eV para ambas muestras. Por lo tanto, esta característica no puede ser utilizada de forma concluyente para identificar el Stage II, como fue sugerido en el trabajo teórico [67]. El pico *D* observado en la muestra de Stage I, podría ser identificado con el pico a 71 eV calculado teóricamente para esta estructura, el cual no se presenta en los resultados del cálculo del Stage II. Es importante resaltar que los espectros calculados teóricamente [67] informan las energías relativas, debiendo fijar artificialmente el cero de energía para que el primer pico se encuentre en 56 eV, por lo que la correlación entre los resultados predichos y los medidos no es concluyente. Sumado a esto, cabe recordar el cuidadoso proceso de análisis de datos necesario para el espectro Li-1s, que se encuentra superpuesto a la señal de valencia. La suma de estos factores hace que el uso del espectro Li-1s no sea adecuado para la identificación de fases en futuras mediciones *in-situ*.

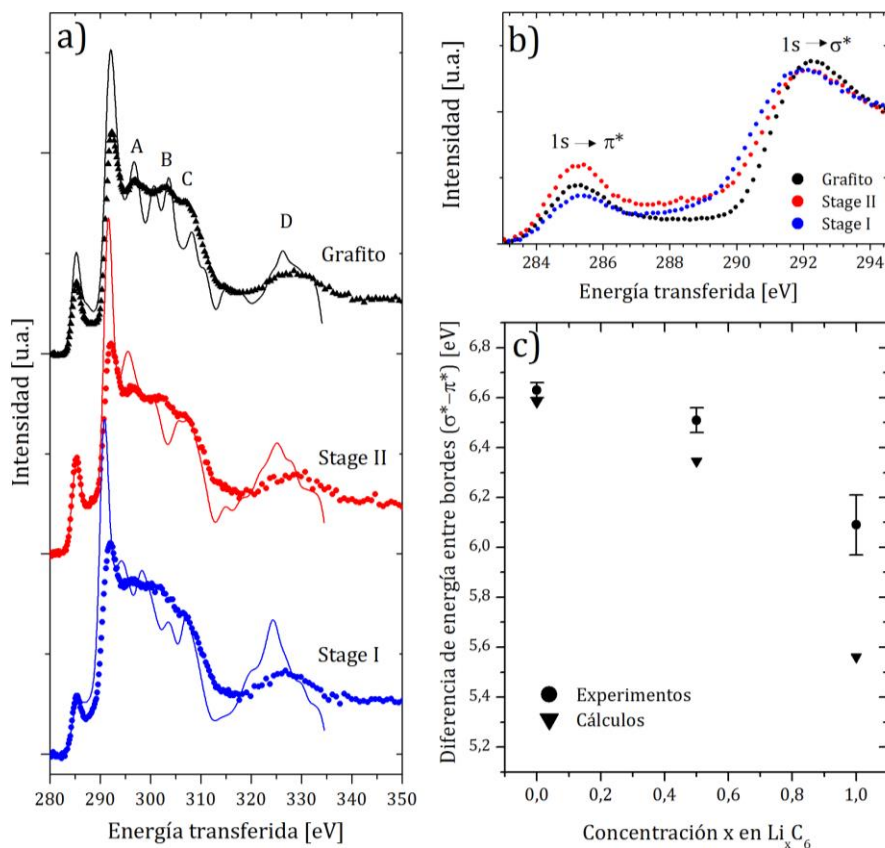


Figura 4-17: Espectro del C-1s medido por IXS para muestras de grafito (negro) y LIG en Stage II (rojo) y Stage I (azul). a) Mediciones (puntos) superpuestas con cálculos teóricos (líneas), que fueron alineados usando el primer punto de inflexión de la curva, y que además se ensacharon de acuerdo a la resolución experimental, b) Ampliación de las medidas en la zona de los primeros picos, c) Medidas (círculos) y predicciones teóricas (triángulos) de la diferencia entre el borde de los primeros dos picos en función de la fracción de litio almacenado.

A su vez se realizaron mediciones de IXS del espectro 1s del carbono (C-1s) para muestras de grafito y LIG en Stage I y Stage II, que son presentadas en la Figura 4-17. El umbral medido del espectro C-1s ($284,37 \pm 0,04$ eV) se encuentra en buen acuerdo con el presentado por experimentos de IXS previos (284 eV) [77]. A su vez, la figura presenta los resultados de la sección eficaz de absorción que fueron calculados por DFT y que pueden ser relacionados con los espectros de IXS mediante una corrección en el eje de las energías [89]. Estos cálculos fueron realizados para las estructuras de grafito, Stage I y Stage II mediante el módulo XSPECTRA [91,92], implementado en el paquete de cálculo de DFT Quantum Espresso [93].

Los espectros C-1s presentados en la Figura 4-17 exhiben los típicos dos bordes de absorción del grafito, correspondientes a las transiciones electrónicas del estado $1s$ a niveles π^* (borde de menor energía) y a niveles σ^* (borde de mayor energía) desocupados. A mayores energías se observa la estructura fina de los espectros. La Figura 4-17(b) presenta una ampliación de las mediciones en la zona de los primeros dos picos para facilitar una comparación directa. Las presentes mediciones muestran que la energía del borde de las transiciones $1s \rightarrow \pi^*$ se mantiene inalterada, dentro de la incerteza experimental (el corrimiento observado respecto al grafito es de $(-0,04 \pm 0,07) \text{ eV}$ y $(-0,03 \pm 0,03) \text{ eV}$ para Stage I y Stage II, respectivamente). Por otro lado, la energía del borde de las transiciones $1s \rightarrow \sigma^*$ tiene un claro corrimiento de $(-0,58 \pm 0,09) \text{ eV}$ y $(-0,15 \pm 0,05) \text{ eV}$ para Stage I y Stage II respectivamente, referidos al grafito. Los resultados de Stage I se encuentran en acuerdo con los presentados por Balasubramanias et al. [77] para medidas de IXS, donde reportan una invariancia del borde $1s \rightarrow \pi^*$ y una variación de $(-0,6 \pm 0,1) \text{ eV}$ para $1s \rightarrow \sigma^*$ en Stage I. Por el contrario, en estudios de IXS para muestras de HOPG cargado en Stage I, realizados previamente por Schülke et al. [72], se reporta que el borde $1s \rightarrow \sigma^*$ se mantiene invariante respecto del grafito. Los resultados presentados en la Figura 4-17, por lo tanto, contradicen estos últimos resultados [72] apoyando los primeros [77]. En la Figura 4-17(a) se exponen además los resultados de los cálculos de DFT para grafito puro, para el Stage I y para el Stage II. Los mismos también avalan la invariancia del pico $1s \rightarrow \pi^*$ y el corrimiento del pico $1s \rightarrow \sigma^*$. Cálculos independientes del espectro de ELNES para diferentes estructuras de LIG [67] predicen el mismo comportamiento. En la Figura 4-17(c) se presenta la diferencia de energía entre el borde de las transiciones $1s \rightarrow \pi^*$ y $1s \rightarrow \sigma^*$, para las diferentes estructuras. Esta diferencia es independiente de la elección del cero de energía (necesaria en los resultados teóricos) y por lo tanto permite una comparación directa entre teoría y experimentos. Más allá de una pequeña discrepancia (que no supera el 9% en el peor caso), ambos resultados muestran una disminución de la distancia entre bordes a medida que aumenta la cantidad de litio intercalado. Este resultado es consistente con los resultados de simulaciones previas [67], realizadas sobre sitios de carbono no equivalentes, donde se muestra una disminución del corrimiento de $1s \rightarrow \sigma^*$ al incrementar la distancia entre el carbono estudiado y los átomos de litio.

Es importante resaltar que si bien los reportes teóricos de bibliografía estudian una gran variedad de estructuras, los estudios experimentales preexistentes se basaron únicamente en la comparación del LIG en Stage I con grafito [72,75,77,79]. Gracias al método electroquímico de preparación de las muestras aquí empleado, se logró medir por primera vez el espectro de IXS de LIG en Stage II, aportando datos novedosos sobre el material en un estado de cargado intermedio. Esto ayuda notablemente a estudiar la variación del comportamiento a medida que aumenta la cantidad de litio intercalado, más allá de los estados de nula y máxima carga. En la Figura 4-17 se observa que el borde $1s \rightarrow \sigma^*$ para el caso del Stage II se encuentra en un valor intermedio, entre los observados para el Stage I y para el grafito. Este resultado es consistente con el hecho de que a medida que disminuye el cargado del LIG el resultado de IXS, que presenta un promedio sobre todos los sitios de carbono, debe aproximarse cada vez más al del grafito puro.

El corrimiento del borde $1s \rightarrow \sigma^*$, y su tendencia con el cargado, pueden entenderse [67] como consecuencia del apantallamiento de la carga del potencial coulombiano de los átomos de litio (que se encuentran ionizados), inducido por la localización del electrón (que ingresa del circuito externo) en los sitios que ocupan los átomos de carbono. Cabe también aclarar que más allá de un pequeño aumento en la distancia de unión C-C con la inserción de litio, la interpretación de la variación del borde $1s \rightarrow \sigma^*$ debido a este efecto [77] fue descartada, por Titantah et al. [67], en base a un estudio teórico del cambio del espectro ELNES con la distancia de unión para sistemas carbonosos [94].

La estructura fina del espectro que se observa a las energías mayores en la Figura 4-17(a), tiene una sutil variación con la cantidad de litio intercalado. En el espectro del grafito se observan

tres picos pequeños a las energías 297, 303 y 307 eV (rotulados con las letras A, B y C, respectivamente) y un pico ancho a una energía de 328 eV (rotulado como D). Los espectros de LIG en Stage I y Stage II presentan estructuras similares. A medida que aumenta la cantidad de litio intercalado los picos A, B y C se corren levemente a energías menores y pierden definición. Los espectros de IXS simulados reproducen el comportamiento general del resultado experimental. Para el grafito, la posición de los picos es predicha de forma correcta, con un pequeño corrimiento del pico D hacia energías menores (~ 2 eV). Para el pico B, el cálculo predice una estructura de doble pico que no está resuelta en la medida. En general, todas las estructuras aparecen de forma más pronunciada en el resultado teórico. Esto puede ser atribuido, al menos en parte, a la resolución experimental finita del momento transferido que no fue considerada en los espectros calculados. Por otro lado, el espectro promedio simulado fue calculado con un número finito de espectros direccionales, mientras que el experimento contempla todas las posibilidades dadas por la aleatoriedad de la muestra. En los espectros calculados para LIG, los picos A, B y C son predichos a energías menores que las medidas. Los mismos son consistentes con los resultados calculados previamente para el espectro de ELNES [67] de grafito y Stage I.

Considerando todos los resultados de IXS expuestos, se puede resaltar la evidencia de la invariancia del borde $1s \rightarrow \pi^*$ en las medidas de C-1s para las estructuras de grafito y LIG en Stage I y Stage II. Por otro lado, el corrimiento del borde $1s \rightarrow \sigma^*$ con la cantidad de litio intercalado parece ser la señal más indicada para identificar las fases, mediante espectroscopía de electrones de carozo. Las variaciones predichas para el espectro Li-1s en las diferentes estructuras de LIG no son tan pronunciadas como se estimaba [67]. Esto, sumado a la incerteza generada por el necesario tratamiento de datos, descarta el uso de las mismas para la identificación de fases. Es importante recordar que la intensidad de la señal medida de Li-1s está directamente asociada con la cantidad de litio presente, lo cual representa otra desventaja práctica en su uso para la identificación de las fases que aparecen a menores grados de carga. El corrimiento observado en las medidas de Li-1s sugiere una naturaleza iónica para el litio incorporado en Stage I y Stage II, en concordancia con una carga teóricamente predicha de aproximadamente $+0,85e$ [95,96]. Tanto los resultados presentados, como el método de preparación de las muestras, los detalles de la medición y el análisis de los datos, sientan precedentes importantes para futuras mediciones *in-situ* de estructuras de LIG mediante técnicas espectroscópicas por excitación de electrones de carozo, como el IXS.

4.4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DEL ESTUDIO DE ÁNODOS DE GRAFITO

El estudio de la inserción de iones litio en el ánodo de grafito tiene un gran interés industrial por su implicancia en las baterías, pero además el mismo presenta un gran desafío y una oportunidad muy interesante para investigaciones básicas. El sistema litio-grafito es un material de propiedades excepcionales sobre las cuales existen muchos interrogantes pendientes. Entre ellos se pueden destacar cómo son y por qué se forman las diferentes fases durante su carga y descarga. La estructura atómica de las mismas sigue siendo una fuente de constante debate [21,22], al igual que su dependencia con diferentes parámetros como la velocidad de carga/descarga y la temperatura [20]. La descripción fenomenológica de las interacciones que rigen su funcionamiento es otro tópico de gran interés. La observación realizada de una interacción efectiva atractiva ($g < 0$) entre iones litio del mismo signo ($+0,85e$) plantea una dificultad notable en su interpretación que todavía no se encuentra resuelta. Un trabajo teórico reciente de Juárez et al. aporta una pista para la resolución de esta paradoja [97]. Debido a su estructura, que consiste en la repetición periódica de una base de pocos átomos, el grafito litiado presenta la posibilidad de realizar variados estudios teóricos. Esto abre un campo muy interesante desde el punto de vista científico para el contraste entre teorías y experimentos. En este sentido, la influencia de las fuerzas dispersivas [11] y la gran transferencia de carga electrónica implicada en el enlace litio-carbono [95,96], dificultan el cálculo teórico de las interacciones entre los diferentes átomos [22]. Recientemente el desarrollo de nuevos equipamientos y métodos de medición han permitido realizar estudios *in-situ* e *in-operando* que aportan nuevos datos para una mayor comprensión del sistema.

Los estudios presentados en este capítulo [64,86] permitieron analizar a diferentes escalas el comportamiento del grafito como ánodo de una batería de ion-litio, empleando tanto técnicas experimentales como teóricas. Los resultados obtenidos permitieron avanzar en el entendimiento del sistema. Se demostró, por ejemplo, la existencia de una heterogeneidad inducida [64] durante el proceso de carga, mejorando lo modelado en estudios previos [65]. A su vez se logró dirimir entre dos resultados de bibliografía contrapuestos [72,77] respecto a la variación de la estructura electrónica del carbono durante la intercalación de litio [86]. Quizás es incluso más importante resaltar que los métodos desarrollados abren el camino para la realización de nuevos estudios, posibilitando el avance en la comprensión del sistema. El modelo mecánico-estadístico desarrollado [64] presenta la posibilidad de extender estos estudios a fases más diluidas de carga, con el análisis de los efectos que presenta la variación de otros parámetros como la temperatura, el estrés estructural, los defectos dentro del material, etc. Por otro lado, la técnica electroquímica desarrollada [86] para la fabricación de pastillas de grafito con litio intercalado posibilitó por primera vez la medición de un estadio de carga intermedio (Stage II) mediante la técnica de IXS (dispersión inelástica de rayos X duros). El mismo método puede ser implementado para la realización de nuevas mediciones de diferentes propiedades del sistema o el estudio de muestras con diferentes cantidades de litio intercalado. La combinación de estos resultados con cálculos teóricos de DFT puede además aportar información sobre la estructura atómica y electrónica del sistema. La comprensión acabada de este sistema está lejos de ser alcanzada, y cada resultado encontrado presenta nuevos interrogantes a ser abordados, volviéndolo de gran interés.

4.5. REFERENCIAS

- [1] J. Lang, L. Qi, Y. Luo, H. Wu, High performance lithium metal anode: Progress and prospects, *Energy Storage Mater.* 7 (2017) 115–129. doi:10.1016/j.ensm.2017.01.006.
- [2] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources.* 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [3] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11444–11502. doi:10.1021/cr500207g.
- [4] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today.* 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [5] J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon, Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 6424–6432. doi:10.1103/PhysRevB.42.6424.
- [6] Y.T. Cheng, M.W. Verbrugge, Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation, *J. Power Sources.* 190 (2009) 453–460. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.021.
- [7] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, et al., Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode, *J. Power Sources.* 26 (1989) 545–551. doi:10.1016/0378-7753(89)80176-4.
- [8] D. Guerard, A. Herold, Intercalation of lithium into graphite and other carbons, *Carbon N. Y.* 13 (1975) 337–345. doi:10.1016/0008-6223(75)90040-8.
- [9] F. Cao, I. V. Barsukov, H.J. Bang, P. Zaleski, J. Prakash, Evaluation of Graphite Materials as Anodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3579. doi:10.1149/1.1393942.
- [10] B. Markovsky, M.D. Levi, D. Aurbach, The basic electroanalytical behavior of practical graphite–lithium intercalation electrodes, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 2287–2304. doi:10.1016/S0013-4686(97)10172-4.
- [11] W. Wang, S. Dai, X. Li, J. Yang, D.J. Srolovitz, Q. Zheng, Measurement of the cleavage energy of graphite, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–7. doi:10.1038/ncomms8853.
- [12] P. Trucano, R. Chen, Structure of graphite by neutron diffraction, *Nature.* 258 (1975) 136–137. doi:10.1038/258136a0.
- [13] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Source Sci. New Ser. Gene Expr. Genes Action.* 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [14] T. Ohzuku, Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2490. doi:10.1149/1.2220849.
- [15] S. Konar, U. Häusserman, G. Svensson, Intercalation compounds from lih and graphite: Relative stability of metastable stages and thermodynamic stability of dilute stage I_d, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2566–2575. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00235.
- [16] S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, et al., Real-time observations of lithium battery reactions - Operando neutron diffraction analysis during practical operation, *Sci. Rep.* (2016). doi:10.1038/srep28843.
- [17] N. Takami, Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 371. doi:10.1149/1.2044017.

- [18] Y. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite-lithium electrode, *J. Power Sources*. 165 (2007) 616–619. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.023.
- [19] M. Letellier, F. Chevallier, F. Béguin, In situ ^7Li NMR during lithium electrochemical insertion into graphite and a carbon/carbon composite, *J. Phys. Chem. Solids*. 67 (2006) 1228–1232. doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.088.
- [20] N.A. Cañas, P. Einsiedel, O.T. Freitag, C. Heim, M. Steinhauer, D.-W. Park, et al., Operando X-ray diffraction during battery cycling at elevated temperatures: A quantitative analysis of lithium-graphite intercalation compounds, *Carbon N. Y.* 116 (2017) 255–263. doi:10.1016/j.carbon.2017.02.002.
- [21] M. Drue, M. Seyring, M. Rettenmayr, Phase formation and microstructure in lithium-carbon intercalation compounds during lithium uptake and release, *J. Power Sources*. 353 (2017) 58–66. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.152.
- [22] J. Filhol, C. Combelles, R. Yazami, M.-L. Doublet, Phase Diagrams for Systems with Low Free Energy Variation : A Coupled Theory / Experiments Method Applied to Li-Graphite, *J. Phys. Chem.* 6 (2008) 3982–3988.
- [23] F. Chevallier, F. Poli, B. Montigny, M. Letellier, In situ ^7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite: 1st cycle analysis, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1025–1034. doi:10.1016/j.carbon.2013.04.078.
- [24] M. Heß, P. Novák, Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 106 (2013) 149–158. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [25] S. Zhang, M.S. Ding, K. Xu, J. Allen, T.R. Jow, Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A206. doi:10.1149/1.1414946.
- [26] A. Xiao, L. Yang, B.L. Lucht, S.-H. Kang, D.P. Abraham, Examining the Solid Electrolyte Interphase on Binder-Free Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A318. doi:10.1149/1.3078020.
- [27] H. Buqa, A. Würsig, J. Vetter, M.E. Spahr, F. Krumeich, P. Novák, SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 153 (2006) 385–390. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.036.
- [28] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, How dynamic is the SEI?, *J. Power Sources*. 174 (2007) 970–975. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.050.
- [29] A.M. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edström, Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy, *J. Power Sources*. 119–121 (2003) 522–527. doi:10.1016/S0378-7753(03)00277-5.
- [30] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, et al., Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 773–781. doi:10.1002/sia.2072.
- [31] E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkikh, L. Burstein, D. Golodnitsky, Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies, *J. Power Sources*. 97–98 (2001) 52–57. doi:10.1016/S0378-7753(01)00505-5.
- [32] G. V. Zhuang, K. Xu, T.R. Jow, P.N. Ross, Study of SEI Layer Formed on Graphite Anodes in PC/LiBOB Electrolyte Using IR Spectroscopy, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A224. doi:10.1149/1.1756855.
- [33] V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky, XPS analysis of the SEI formed on

- carbonaceous materials, *Solid State Ionics*. 170 (2004) 83–91. doi:10.1016/S0167-2738(03)00107-3.
- [34] M. Lu, H. Cheng, Y. Yang, A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 3539–3546. doi:10.1016/j.electacta.2007.09.062.
- [35] S.B. Peterson, J.F. Whitacre, J. Apt, The economics of using plug-in hybrid electric vehicle battery packs for grid storage, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2377–2384. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.070.
- [36] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review, *J. Power Sources*. 306 (2016) 178–192. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.11.100.
- [37] T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda, T. Araki, K. Onda, Thermal behavior of small lithium-ion secondary battery during rapid charge and discharge cycles, *J. Power Sources*. 157 (2006) 17–25. doi:10.1002/eej.20249.
- [38] L. Cai, R.E. White, An Efficient Electrochemical–Thermal Model for a Lithium-Ion Cell by Using the Proper Orthogonal Decomposition Method, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1188–A1195. doi:10.1149/1.3486082.
- [39] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R.E. Williford, et al., Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3720–3729. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.103.
- [40] A.H. Thompson, Thermodynamics of Li intercalation batteries: Entropy measurements on Li_xTiS_2 , *Physica*. 105B (1981) 461–465.
- [41] K. Maher, R. Yazami, A thermodynamic and crystal structure study of thermally aged lithium ion cells, *J. Power Sources*. 261 (2014) 389–400. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.143.
- [42] K. Maher, R. Yazami, A study of lithium ion batteries cycle aging by thermodynamics techniques, *J. Power Sources*. 247 (2014) 527–533. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.053.
- [43] M.P. Mercer, S. Finnigan, D. Kramer, D. Richards, H.E. Hoster, The influence of point defects on the entropy profiles of Lithium Ion Battery cathodes: a lattice-gas Monte Carlo study, *Electrochim. Acta*. 241 (2017) 141–152. doi:10.1016/j.electacta.2017.04.115.
- [44] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffler, R. Messina, A Thermodynamic and Kinetic Study of Electrochemical Lithium Intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ Bronze Prepared by a Sol-Gel Process, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1042–1048. doi:10.1149/1.2086601.
- [45] J.N. Reimers, J. Dahn, Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2091–2097. doi:10.1149/1.2221184.
- [46] D.Y.W. Yu, Y. Reynier, J.D. Cardema, Y. Ozawa, R. Yazami, Thermodynamic study of lithium-ion battery materials, *MRS Proc.* 1388 (2012) mrsf11-1388-f12-07. doi:10.1557/opl.2012.800.
- [47] N.S. Hudak, L.E. Davis, G. Nagasubramanian, Cycling-Induced Changes in the Entropy Profiles of Lithium Cobalt Oxide Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A315–A321. doi:10.1149/2.0071503jes.
- [48] K.E. Thomas, C. Bogatu, J. Newman, Measurement of the Entropy of Reaction as a Function of State of Charge in Doped and Undoped Lithium Manganese Oxide, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A570–A575. doi:10.1149/1.1369365.
- [49] J.-S. Kim, J. Prakash, J.R. Selman, Thermal Characteristics of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Spinel, *Electrochem.*

Solid-State Lett. 4 (2001) A141–A144. doi:10.1149/1.1387224.

- [50] W. Lu, I. Belharouak, S.H. Park, Y.K. Sun, K. Amine, Isothermal calorimetry investigation of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{Al}_z\text{O}_4$ spinel, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5837–5842. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.005.
- [51] Y. Kobayashi, Y. Mita, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, M. Nakayama, et al., Configurational Entropy of Lithium Manganese Oxide and Related Materials, $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y=0, 0.3$), *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A14–A19. doi:10.1149/1.2799069.
- [52] Y. Gao, J.N. Reimers, J.R. Dahn, Changes in the voltage profile of $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cells as a function of x , *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 3878–3883. doi:10.1103/PhysRevB.54.3878.
- [53] S. Pyun, S. Kim, Thermodynamic Approach to Electrochemical Lithium Intercalation into $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Electrode Prepared by Sol-Gel Method, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 341 (1999) 155–162.
- [54] S. Kim, S. Pyun, Thermodynamic and kinetic approaches to lithium intercalation into a $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrode using Monte Carlo simulation, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 987–997.
- [55] W.C. Wong, J. Newman, Monte Carlo Simulation of the Open-Circuit Potential and the Entropy of Reaction in Lithium Manganese Oxide, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A493. doi:10.1149/1.1459714.
- [56] D. Sherwood, K. Ragavendran, B. Emmanuel, Madelung-Buckingham model as applied to the prediction of voltage, crystal volume changes, and ordering phenomena in spinel-type cathodes for lithium batteries, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 12791–12794. doi:10.1021/jp050854b.
- [57] T. Kashiwagi, M. Nakayama, K. Watanabe, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Relationship between the Electrochemical Behavior and Li Arrangement in $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$) with Spinel Structure, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 4998–5004.
- [58] Y. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite, *J. Power Sources.* 119–121 (2003) 850–855. doi:10.1016/S0378-7753(03)00285-4.
- [59] Y.F. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A422. doi:10.1149/1.1646152.
- [60] R. Yazami, Y. Reynier, Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite, *J. Power Sources.* 153 (2006) 312–318. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.087.
- [61] P. a. Derosa, P.B. Balbuena, A Lattice-Gas Model Study of Lithium Intercalation in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3630–3638. doi:10.1149/1.1392525.
- [62] E.M. Perassi, E.P.M. Leiva, A theoretical model to determine intercalation entropy and enthalpy: Application to lithium/graphite, *Electrochem. Commun.* 65 (2016) 48–52. doi:10.1016/j.elecom.2016.02.003.
- [63] M.D. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 79–88. doi:10.1016/S0022-0728(96)04832-2.
- [64] M. Otero, A. Sigal, E.M. Perassi, D. Barraco, E.P.M. Leiva, Statistical mechanical modeling of the transition Stage II \rightarrow Stage I of Li-ion storage in graphite. A priori vs induced heterogeneity, *Electrochim. Acta.* 245 (2017) 569–574. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.128.
- [65] E.P.M. Leiva, E. Perassi, D. Barraco, Shedding Light on the Entropy Change Found for the Transition Stage II \rightarrow Stage I of Li-Ion Storage in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A6154–A6157. doi:10.1149/2.0231701jes.

- [66] N.A.W. Holzwarth, S.G. Louie, S. Rabii, Lithium-intercalated graphite: Self-consistent electronic structure for stages one, two, and three, *Phys. Rev. B.* 28 (1983).
- [67] J.T. Titantah, D. Lamoen, M. Schowalter, A. Rosenauer, Density-functional theory calculations of the electron energy-loss near-edge structure of Li-intercalated graphite, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2501–2510. doi:10.1016/j.carbon.2009.05.002.
- [68] G.K. Wertheim, P.M.T.M. Van Attekum, S. Basu, Electronic structure of lithium graphite, *Solid State Commun.* 33 (1980) 1127–1130.
- [69] W. Eberhardt, I.T. McGovern, E.W. Plummer, J.E. Fisher, Charge-Transfer and Non-Rigid-Band Effects in the Graphite Compound LiC₆, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 200–204. doi:10.1103/PhysRevLett.44.200.
- [70] T. Fauster, F.J. Himpsel, E. Fischer, E.W. Plummer, Three-Dimensional Energy Band in Graphite and Lithium-Intercalated Graphite, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 5–8.
- [71] A. Mansour, S.E. Schnatterly, J.J. Ritsko, Electronic structure of alkali-intercalated graphite studied by soft-x-ray emission spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 614–617. doi:10.1103/PhysRevLett.58.614.
- [72] W. Schulke, A. Berthold, A. Kaprolat, H.-J. Guntherodt, Evidence for Interlayer Band Shifts upon Lithium Intercalation in Graphite from Inelastic X-Ray Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2217–2220.
- [73] W. Schulke, K.-J. Gabriel, A. Berthold, H. Schulte-Schrepping, Interlayer states of LiC₆ investigated by inelastic x-ray scattering spectroscopy (IXSS) using li-core excitation, *Solid State Commun.* 79 (1991) 657–660.
- [74] A. Braun, H. Wang, J. Shim, S.S. Lee, E.J. Cairns, Lithium K (1s) synchrotron NEXAFS spectra of lithium-ion battery cathode , anode and electrolyte materials, *J. Power Sources.* 170 (2007) 173–178. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.022.
- [75] F. Wang, J. Graetz, M.S. Moreno, C. Ma, L. Wu, V. Volkov, et al., Chemical Distribution and Bonding of Lithium in Intercalated Graphite : Identification with Optimized Electron Energy Loss Spectroscopy, *ACS Nano.* 5 (2011) 1190–1197. doi:10.1021/nn1028168.
- [76] L.A. Grunes, I.P. Gates, J.J. Ritsko, D.P. DiVincenzo, E.J. Mele, M.E. Preil, et al., Valence and core electronic excitations in LiC₆, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 6681–6686.
- [77] M. Balasubramanian, C.S. Johnson, J.O. Cross, G.T. Seidler, T.T. Fister, E.A. Stern, et al., Fine structure and chemical shifts in nonresonant inelastic x-ray scattering from Li-intercalated graphite, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007). doi:10.1063/1.2752755.
- [78] S.B. DiCenzo, S. Basu, G.K. Wertheim, In-plane ordering in stage two lithium-graphite, *Synth. Met.* 3 (1981) 139–145. doi:10.1016/0379-6779(81)90052-7.
- [79] A. Hightower, C.C. Ahn, B. Fultz, P. Rez, Electron energy-loss spectrometry on lithiated graphite, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 238–240. doi:10.1063/1.126936.
- [80] R. Baddour-hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1278–1319.
- [81] V. Stancovski, S. Badilescu, In situ Raman spectroscopic-electrochemical studies of lithium-ion battery materials: A historical overview, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2014) 23–43. doi:10.1007/s10800-013-0628-0.
- [82] J. Zou, C. Sole, N.E. Drewett, M. Velický, L.J. Hardwick, In Situ Study of Li Intercalation into Highly Crystalline Graphitic Flakes of Varying Thicknesses, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 4291–4296. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b01886.
- [83] C. Sole, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, *In situ* Raman study of lithium-ion intercalation into

- microcrystalline graphite, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 223–237. doi:10.1039/C4FD00079J.
- [84] W. Schuelke, *Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering*, Oxford Series on Synchrotron Radiation, 2007.
- [85] S. Huotari, C.J. Sahle, C. Henriquet, A. Al-zein, K. Martel, beamlines A large-solid-angle X-ray Raman scattering spectrometer at ID20 of the European Synchrotron Radiation Facility, (2017) 521–530. doi:10.1107/S1600577516020579.
- [86] G.E. Stutz, M. Otero, S.A. Ceppi, C.B. Robledo, G. Luque, E. Leiva, et al., Intercalation stage dependence of core electronic excitations in Li-intercalated graphite from inelastic X-ray scattering, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 253901. doi:10.1063/1.4986922.
- [87] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1196–A1201. doi:10.1149/2.0401507jes.
- [88] H. Petersen, Observation of the Real Li K Absorption Edge, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1363–1366.
- [89] H. Nagasawa, S. Mourikis, S. Winfried, X-Ray Raman Spectrum Of Li, Be and Graphite in a High-Resolution Inelastic Synchrotron X-Ray Scattering Experiment, *J. Phys. Soc. Japan.* 58 (1989) 710–717. doi:10.1143/JPSJ.58.710.
- [90] M. Posternak, A. Baldereschi, A.J. Freeman, E. Wimmer, M. Weinert, Prediction of Electronic Interlayer States in Graphite and Reinterpretation of Alkali Bands in Graphite Intercalation Compounds, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 761–764.
- [91] M. Taillefumier, D. Cabaret, A. Flank, F. Mauri, X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 195107. doi:10.1103/PhysRevB.66.195107.
- [92] C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, C. Brouder, A. Shukla, F. Mauri, Intrinsic charge transfer gap in NiO from Ni K-edge x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.79.045118.
- [93] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, et al., QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009). doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [94] J.T. Titantah, D. Lamoen, Energy-loss near-edge structure changes with bond length in carbon systems, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.72.193104.
- [95] Y. Qi, H. Guo, L.G. Hector, A. Timmons, Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A558. doi:10.1149/1.3327913.
- [96] S. Krishnan, G. Brenet, E. Machado-Charry, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, et al., Revisiting the domain model for lithium intercalated graphite, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). doi:10.1063/1.4850877.
- [97] F. Juarez, F. Dominguez-Flores, A. Goduljan, L. Mohammadzadeh, P. Quaino, E. Santos, et al., Defying Coulomb's law: A lattice-induced attraction between lithium ions, *Carbon N. Y.* 139 (2018) 808–812. doi:10.1016/j.carbon.2018.07.039.

5

ELECTRODOS COMPUESTOS



5. ELECTRODOS COMPUESTOS

Debido al creciente interés en que las baterías de los vehículos eléctricos, vehículos híbridos y dispositivos electrónicos portátiles presenten una mayor duración, tanto las industrias como las organizaciones científicas dedican gran esfuerzo al desarrollo de sistemas con mayor densidad de energía. En general, la densidad de energía de una batería de ion-litio puede ser incrementada aumentando la capacidad específica de los electrodos y/o el potencial de operación de la celda¹. Existe un consenso en que la mayor ganancia puede obtenerse mejorando o cambiando el material activo del cátodo. Esto se debe a que los cátodos utilizados comercialmente (como el óxido de litio-cobalto, LiCoO_2 o LCO) tienen una capacidad gravimétrica de $\sim 140 \text{ mAh/g}$ [1], siendo menor que la de los ánodos de grafito, de $\sim 330 \text{ mAh/g}$ [2]. Sin embargo las variaciones en el material de ánodo también pueden generar aumentos considerables en la densidad de energía de las baterías de ion-litio. Los materiales activos que se proponen como mejores candidatos para reemplazar al grafito son el silicio (Si) y el estaño (Sn) [3]. Ambos materiales presentan un proceso de almacenamiento diferente en comparación con los materiales de intercalación usados actualmente (LCO y grafito). Los materiales de los electrodos actuales almacenan los iones litio en sitios de intercalación libres pre-existentes en la estructura, mientras que el Si y el Sn reaccionan con el litio para formar aleaciones durante el almacenamiento. Este mecanismo de reacción permite alcanzar mayores capacidades gravimétricas, siendo estas de $\sim 3600 \text{ mAh/g}$ para el Si y de $\sim 990 \text{ mAh/g}$ para el Sn. La desventaja que presenta la formación de aleaciones viene dada por las grandes variaciones volumétricas de hasta $280 \text{ vol.}\%$ para el Si [4] y $257 \text{ vol.}\%$ para el Sn [5], en comparación con la pequeña variación de $10 \text{ vol.}\%$ en grafito. Esta expansión es de gran importancia en el estudio estructural y de funcionamiento de los electrodos.

Las variaciones volumétricas sufridas por el Si y Sn durante el almacenamiento llevan a fallas estructurales y a un rápido decrecimiento de la capacidad con el ciclado. Tomando como ejemplo los ánodos de silicio puro, la capacidad gravimétrica inicial disminuye en un orden de magnitud en tan sólo 5 ciclos y se vuelve prácticamente nula luego de 15 ciclos [6]. Una forma de disminuir este deterioro de la capacidad consiste en fabricar electrodos compuestos, donde el Si o el Sn estén combinados con otros materiales que confieran una estabilidad estructural ante la formación de aleaciones. En particular, resulta de gran interés el grafito, que además de actuar como estabilizador estructural aporta una gran conductividad y una capacidad de almacenamiento propia importante [6]. Se especula que actualmente algunos fabricantes ya están incorporando pequeñas cantidades de silicio en sus ánodos de grafito para aumentar la densidad de energía [7]. Sin embargo, la aplicación práctica de los electrodos compuestos por más de un material activo todavía es escasa.

En el presente capítulo se presenta un modelo analítico que describe las características prácticas fundamentales de electrodos compuestos, basándose en la composición de los mismos y en los parámetros de los materiales activos utilizados [8]. Cabe destacar que los electrodos compuestos son mezclas físicas de sus componentes y no se consideran reacciones químicas entre los mismos para formar nuevos materiales, por lo tanto cada material que compone al electrodo conserva sus propiedades particulares. Entre las características estudiadas para el electrodo se destacan la capacidad gravimétrica (G) y volumétrica (V), la porosidad del electrodo (P), el potencial de operación (U) y la densidad de energía (ED). Estos valores se estiman en base a la composición (w_j) de materiales activos e inactivos del electrodo y a los parámetros de densidad (ρ_j), capacidad gravimétrica (g_j) y expansión volumétrica (e_j) de cada componente (j). Los sistemas estudiados dependen además de la expansión total permitida al electrodo, la cual es

¹ Ver definiciones de densidad de energía, capacidad específica y potencial de operación en la sección 1.2.2 del capítulo 1.

descripta por el parámetro E , que es similar al “coeficiente de hinchado” utilizado en el modelo de Gomadam et al. [9]. Se plantea el estudio particular de dos casos límite diferentes para un análisis de los resultados obtenidos, pero las ecuaciones derivadas son aplicables a cualquier caso intermedio. El primer caso, ilustrado en la parte superior del lado derecho de la Figura 5-1, fija el factor de expansión en cero, $E = 0$. Esto significa que la disposición de la batería no permite un cambio en el volumen total del electrodo. Este caso es equivalente al estudiado por Dash et al. [10], pero se llega a resultados y conclusiones muy diferentes. En el segundo caso, esquematizado en la parte inferior del lado derecho de la Figura 5-1, la porosidad inicial (deslitiado) P_A y final (litiado) P_{ALi} del electrodo se fijan en el mismo valor, en concordancia con las observaciones experimentales de Du et al. [11], lo cual requiere una expansión del volumen total del electrodo y por lo tanto se permite a E variar.

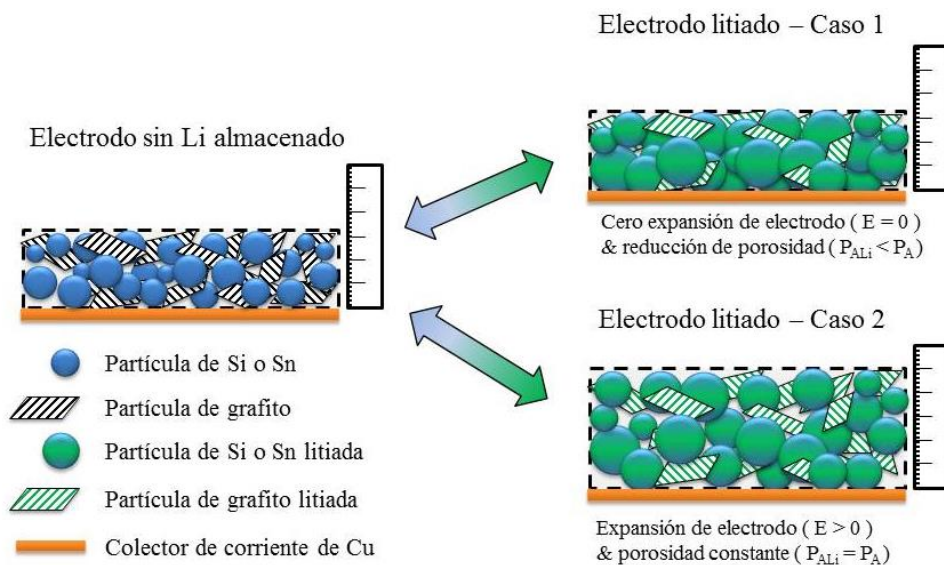


Figura 5-1: Esquema de la sección transversal de un electrodo compuesto. En el lado izquierdo se representa la situación del electrodo deslitiado y se estudian dos casos posibles luego de la litioación. El caso 1 (derecha arriba) restringe la expansión del volumen del electrodo llevando a que la expansión de las partículas reduzca la porosidad dentro del electrodo. El caso 2 (derecha abajo) permite una expansión libre del volumen del electrodo, pero manteniendo constante la porosidad del mismo.

Para confirmar la aplicabilidad del presente enfoque se estudió experimentalmente un electrodo compuesto por dos materiales activos, una aleación de silicio y grafito, además de materiales inactivos. Los resultados de capacidad y potencial se contrastan con la estimación teórica de los mismos en base al modelo desarrollado [8].

Finalmente, en base a una búsqueda bibliográfica de resultados experimentales, se analizó la dependencia de la capacidad gravimétrica con la corriente de descarga para diferentes electrodos a base de silicio. Se observó un comportamiento general que fue utilizado heurísticamente para estudiar la influencia de la cinética en las propiedades de los electrodos de silicio y electrodos compuestos de silicio y grafito [8].

5.1. DENSIDAD, POROSIDAD, CAPACIDAD GRAVIMÉTRICA Y VOLUMÉTRICA

La densidad inicial ρ_A (en g/cm^3) de un electrodo compuesto poroso puede calcularse a partir de la fracción en peso w_j (en porcentaje del peso total wt.-%), de la densidad inicial ρ_j (en g/cm^3) de los componentes (activos e inactivos) y de la porosidad inicial P_A (en porcentaje del volumen vol.-%) del electrodo sin cargar, de acuerdo a [10]:

$$\rho_A = \frac{100 - P_A}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j}} \quad (5-1)$$

La calidad de un electrodo puede ser estudiada en función de su capacidad gravimétrica G_A (en mAh/g) [12], que para electrodos compuestos se define como [13] (ver ecuación 1-4):

$$G_A = \frac{\text{Cantidad de carga (iones litio)}}{\text{Masa del electrodo sin cargar}} = \sum_j \frac{w_j \cdot g_j}{100} \quad (5-2)$$

donde g_j representa la capacidad gravimétrica (en mAh/g) de cada componente j . Otra cantidad importante que se utiliza para caracterizar los electrodos es la capacidad volumétrica V_A (en mAh/cm^3). En especial para las aplicaciones en automóviles, donde las restricciones de espacio suelen ser más importantes que las restricciones en peso, V_A es más relevante que G_A . La capacidad volumétrica puede relacionarse con la gravimétrica mediante la siguiente relación (ver ecuación 1-5):

$$V_A = \frac{\text{Cantidad de carga (iones litio)}}{\text{Volumen del electrodo}} = G_A \cdot \rho \quad (5-3)$$

donde ρ es la densidad del electrodo. Los materiales que forman aleaciones, como Si y Sn, se expanden considerablemente durante la carga, por lo que el volumen y la densidad del electrodo cambian durante la litación [5]. Un análisis realista debe considerar la densidad del electrodo cuando se encuentra completamente expandido [14], dado que la batería necesita tener espacio tanto para el estado deslitiado como para el litiado (siendo este último de mayor volumen). La densidad para el electrodo completamente litiado ρ_{ALi} puede ser calculada de una forma similar al caso sin litiar ρ_A :

$$\rho_{ALi} = \frac{100 - P_{ALi}}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j} + \sum_j \frac{w_j}{\rho_j} \frac{e_j}{100}} \quad (5-4)$$

donde $e_j = 100(V_j^{Litiado}/V_j - 1)$ representa el factor de expansión volumétrica (en vol.-%) para cada material al litiarse y P_{ALi} es la porosidad del electrodo completamente litiado (en vol.-%). Usando la densidad del electrodo litiado ρ_{ALi} , la capacidad volumétrica se puede calcular como:

$$V_A = G_A * \rho_{ALi} = \sum_j \frac{w_j \cdot g_j}{100} \cdot \frac{100 - P_{ALi}}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j} + \sum_j \frac{w_j}{\rho_j} \frac{e_j}{100}} \quad (5-5)$$

La porosidad del electrodo litiado P_{ALi} puede ser relacionada a la porosidad del electrodo sin litiar P_A . Para obtener esta relación se estudia la diferencia entre el volumen inicial V^i del electrodo (sin litiar) y el volumen final V^f (litiado):

$$\Delta V = V^f - V^i = \left(\frac{P_{ALi} V^f}{100} + \sum_j V_j \left(1 + \frac{e_j}{100} \right) \right) - \left(\frac{P_A V^i}{100} + \sum_j V_j \right) \quad (5-6)$$

donde V_j denota el volumen inicial (sin litiar) ocupado por el componente j del electrodo compuesto. Definiendo la fracción volumétrica inicial (sin litiar) de cada material como $v_j = 100 V_j/V^i$ (en vol.-%), donde cabe aclarar que este valor depende de la porosidad inicial (incluida en V^i), y despejando la porosidad se obtiene:

$$P_A = \sum_j \frac{v_j e_j}{100} + P_{ALi} \frac{V^f}{V^i} + 100 \left(1 - \frac{V^f}{V^i} \right) \quad (5-7)$$

que es la relación entre la porosidad inicial y la final. El análisis precedente es general para cualquier electrodo (ánodo o cátodo) y puede ser aplicado cuando la expansión de alguno de los materiales activos sea de interés. A continuación se analizarán casos particulares para ánodos compuestos de grafito y Si ó Sn, pero las ecuaciones pueden ser fácilmente adaptadas para otros materiales e incluso para cátodos.

5.1.1. CASO 1: ÁNODO SIN EXPANSIÓN E=0

Si la disposición estructural de la batería no permite una expansión del electrodo [10], entonces el volumen total del mismo debe ser fijo ($V^i = V^f$). En este caso, la expansión volumétrica de los materiales activos durante la carga (litiación) disminuirá la porosidad del electrodo, como se esquematiza en la Figura 5-1. Por lo tanto, se debe considerar una porosidad inicial adecuada para acomodar los cambios de volumen. A partir de la ecuación (5-7) se puede calcular que la porosidad inicial requerida vendrá dada por:

$$P_A = \sum_j \frac{v_j e_j}{100} + P_{ALi} \quad (5-8)$$

Es importante comparar este resultado con el presentado en el trabajo de Dash et al. [10] para el mismo sistema (ecuación 3 de dicho trabajo). La única diferencia entre las ecuaciones es el remplazo de la fracción volumétrica v_j por la fracción en peso w_j . No obstante, conceptualmente esta diferencia es sustancial ya que la expansión, determinada por el parámetro e_j , está asociada a una variación del volumen y no a una variación en masa. Este grave error conceptual en la ecuación presentada por Dash et al. [10] lleva a conclusiones erróneas respecto de la variación de la capacidad y la densidad de energía con la composición de electrodos compuestos de silicio y grafito. Si bien la ecuación (5-8) permite una comparación directa con el análisis de Dash et al. [10] y puntualizar de dónde proviene el error de sus conclusiones, la aplicación práctica esta ecuación es problemática debido a que el parámetro v_j depende de la porosidad inicial P_A . Para evitar este inconveniente se reescribe la fracción volumétrica v_j en función de la fracción en peso w_j :

$$v_j = \rho_A \frac{w_j}{\rho_j} = \left(\frac{100 - P_A}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j}} \right) \frac{w_j}{\rho_j} \quad (5-9)$$

donde se nota explícitamente su dependencia con P_A , al remplazar ρ_A usando la ecuación (5-1). Finalmente remplazando la ecuación (5-9) en (5-8) y despejando P_A se obtiene:

$$P_A = \frac{P_{ALi} \sum_j \frac{w_j}{\rho_j} + \sum_j \frac{w_j e_j}{\rho_j}}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j} + \sum_j \frac{w_j e_j}{\rho_j 100}} \quad (5-10)$$

que permite obtener la porosidad inicial requerida P_A para que el volumen final del electrodo no varíe ($E = 0$), para una porosidad final dada P_{ALi} . Todos los demás parámetros incluidos en esta relación (w_j, ρ_j y e_j) pueden ser conocidos al fabricar el electrodo. Es claro, a partir de las ecuaciones (5-5) y (5-10), que la máxima capacidad volumétrica y menor porosidad inicial se darán cuando la expansión de los materiales activos (al litiarse) llene completamente los poros iniciales. Este caso extremo de porosidad final cero ($P_{ALi} = 0$) tiene implicancias negativas en las propiedades de transporte de iones dentro del electrodo que no se incluyen en el presente análisis [15], pero el análisis sirve para estudiar la capacidad límite que es posible obtener. Las propiedades dinámicas podrían ser estudiadas por simulaciones numéricas de un electrodo poroso [16] o por experimentos de ciclado combinados con estudios de porosimetría.

En la Figura 5-2 se presentan los resultados de porosidad inicial requerida, capacidad volumétrica y gravimétrica para ánodos de diferentes composiciones en el primer caso de estudio ($V^f = V^i$ y $P_{ALi} = 0$). Se consideran electrodos negativos compuestos de Si/grafito (líneas continuas) y Sn/grafito (líneas punteadas), variando las concentraciones w_{Si} y w_{Sn} respectivamente, manteniendo fija la cantidad de material inactivo $w_{MI} = 5$ wt.-% y variando la concentración de grafito w_G en concordancia. El material inactivo es un componente necesario del electrodo porque permite aglutinar las diferentes partículas y darles una conductividad eléctrica, conectándolas con el colector de corriente; en este caso se considera un material inactivo de densidad $\rho_{MI} = 1,1$ g/cm³ [10].

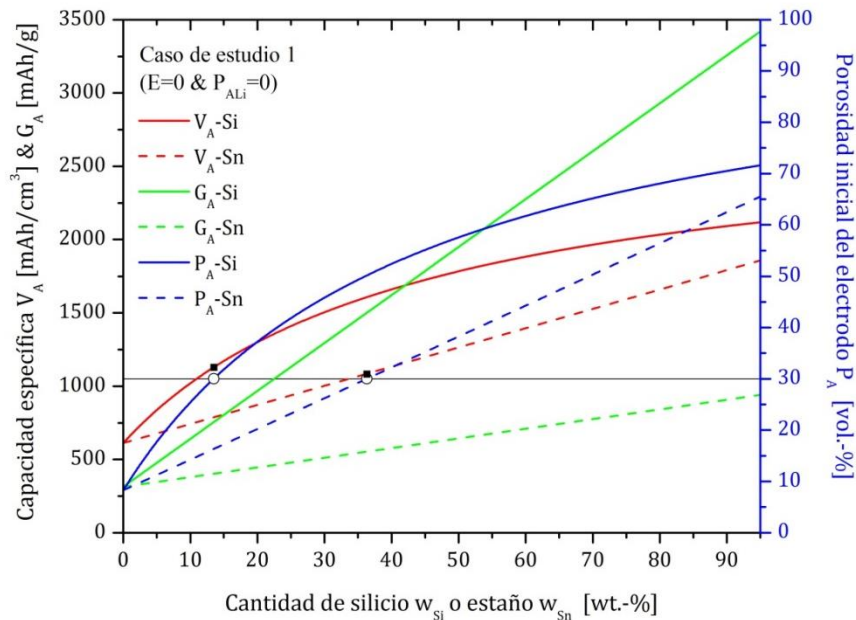


Figura 5-2: Capacidad volumétrica (V_A , en mAh/cm³) (rojo), capacidad gravimétrica (G_A , en mAh/g) (verde) y porosidad inicial requerida (P_A , en vol.-%) (azul) de electrodos compuestos de Si/grafito (línea continua) y Sn/grafito (línea punteada) en el primer caso de estudio. El \circ (círculo vacío) indica la concentración a la cual $P_A = 30$ vol.-% para cada tipo de electrodo y el \blacksquare (cuadrado lleno) indica la V_A en este caso. Los parámetros considerados son: $V^i = V^f$, $P_{ALi} = 0$, $\rho_{Si} = 2,3$ g/cm³, $\rho_{Sn} = 7,36$ g/cm³, $\rho_G = 2,24$ g/cm³, $\rho_{MI} = 1,1$ g/cm³, $g_{Si} = 3600$ mAh/g, $g_{Sn} = 900$ mAh/g, $g_G = 330$ mAh/g, $e_{Si} = 280$ vol.-%, $e_{Sn} = 257$ vol.-%, $e_G = 10$ vol.-%, $w_{MI} = 5$ wt.-%.

Se pueden obtener varias conclusiones interesantes a partir del análisis de la Figura 5-2. La capacidad gravimétrica (G_A verde) para los ánodos compuestos de Si y Sn aumenta linealmente con la fracción en peso, como es de esperar, donde el Si presenta un valor 264% mayor que el Sn para la máxima composición (95 wt.-%). En contraste con los resultados de Dash et al. [10], la capacidad volumétrica (V_A en rojo) aumenta monótonamente como función de la fracción en peso de Si o Sn y no muestra ningún máximo. De hecho se puede demostrar a partir de la ecuación (5-5) que el signo de la derivada de la capacidad volumétrica no cambia respecto a la composición para ningún caso. Las limitaciones de los electrodos compuestos vendrán dadas por las restricciones estructurales de la batería (en referencia a la expansión máxima del electrodo E) y por las restricciones de porosidad del electrodo (en referencia a los parámetros P_A y P_{Ali}). Sin embargo, es interesante notar la diferencia funcional entre Si y Sn para la variación de V_A con la fracción de peso. Para Sn el aumento es aproximadamente lineal en todo el rango de w_{Sn} , mientras que para Si existe un aumento rápido en el intervalo de bajos w_{Si} y el crecimiento disminuye para valores mayores. Esta diferencia funcional lleva a que para un contenido alto de Si y Sn, tomemos como ejemplo el 95 wt.-%, la capacidad volumétrica del Si supere moderadamente a la del Sn, por un 14%. Por otro lado, para un valor de contenido intermedio, por ejemplo 30 wt.-%, la diferencia entre las capacidades volumétricas es mucho más pronunciada, siendo 50% mayor para el Si respecto del Sn. La porosidad inicial P_A requerida para permitir la expansión de los materiales activos, pero no del electrodo ($E = 0$), también tiene una diferencia funcional entre el Si y el Sn, similar a la presentada para V_A . En este sentido es importante resaltar que el incremento en la cantidad de Si en el electrodo, en la región de menor concentración, requiere de un aumento pronunciado de la porosidad inicial P_A . Esto lleva a valores de porosidad inicial que pueden carecer de relevancia práctica, debido a la debilidad estructural que ellos conllevan. Es interesante notar que fijando la porosidad inicial del electrodo en un 30 wt.-%, que es un valor típico en electrodos comerciales [11], la capacidad volumétrica V_A de ambos materiales (Si y Sn) es aproximadamente igual (sólo un 4% mayor para el Si, como se muestra por los cuadrados negros) mientras que la capacidad gravimétrica G_A resulta ser 36% mayor para el electrodo con Si. Esto es debido a que, a pesar de que el Si tiene una mayor capacidad gravimétrica propia s_{Si} , el Sn permite implementar mayor fracción de peso w_{Sn} para una misma porosidad P_A .

Desde un punto de vista práctico, el análisis de la Figura 5-2 muestra que agregar un segundo material activo al electrodo de grafito basándose únicamente en una mayor capacidad gravimétrica (que es el análisis realizado comúnmente en los estudios de nuevos materiales) no es suficiente para evaluar el impacto de la combinación de dos materiales activos en un electrodo. Debido a que los electrodos de grafito utilizados comercialmente tienen una pequeña expansión volumétrica y bajo potencial de operación, la adición de un segundo material activo debe ser considerada cuidadosamente. El caso estudiado permite adquirir una idea más completa de los efectos causados en la utilización de electrodos compuestos, requiriendo datos comúnmente conocidos y medibles de los materiales. Esto puede guiar el estudio de los futuros materiales si, por ejemplo, el factor de tolerancia de la expansión (E) de la batería es conocido.

La cantidad de material inactivo (w_{MI} dado por los aglutinantes, carbonos conductores, etc.) empleado en el electrodo depende del tipo de materiales activos utilizados y la optimización realizada durante la fabricación. Mientras que los trabajos de investigación emplean valores relativamente altos ($w_{MI} \sim 10$ wt.-%), los mismos son reducidos al menor valor posible en las aplicaciones comerciales. Para analizar la influencia de la cantidad de material inactivo en los resultados presentados se comparó el caso del electrodo de Si/grafito, en la Figura 5-2 ($w_{MI} = 5$ wt.-%), con los casos de $w_{MI} = 0$ wt.-% y $w_{MI} = 10$ wt.-%. Los resultados se muestran en la Figura 5-3:

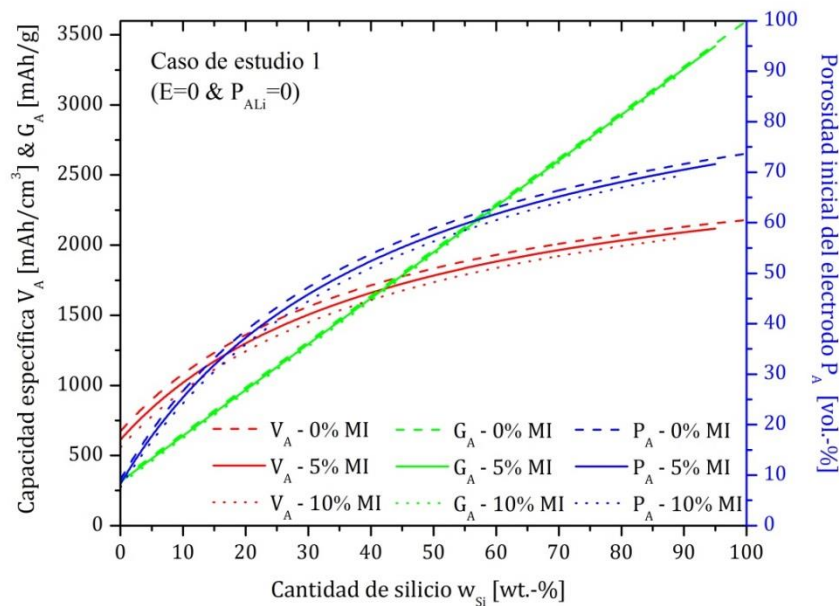


Figura 5-3: Capacidad volumétrica (V_A , en mAh/cm^3) (rojo), capacidad gravimétrica (G_A , en mAh/g) (verde) y porosidad inicial requerida (P_A , en vol.-%) (azul) de electrodos compuestos de Si/grafito. Se varía la cantidad de material inactivo (w_{MI} , en wt.-%) en los valores: 0 wt.-% (línea de trazos), 5 wt.-% (línea continua), 10 wt.-% (puntos). Los demás parámetros considerados son: $V^i = V^f$, $P_{ALi} = 0$, $\rho_{Si} = 2,3 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho_G = 2,24 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho_{MI} = 1,1 \text{ g}/\text{cm}^3$, $g_{Si} = 3600 \text{ mAh}/\text{g}$, $g_G = 330 \text{ mAh}/\text{g}$, $e_{Si} = 280 \text{ vol.-%}$, $e_G = 10 \text{ vol.-%}$.

Aunque el empleo de materiales inactivos siempre lleva a una disminución de la capacidad teórica, los mismos son necesarios para el correcto funcionamiento del electrodo. Sin los materiales aglutinantes y los aditivos de conducción, el electrodo pierde estabilidad estructural y contacto entre sus componentes llevando a un gran deterioro de la capacidad disponible. Aunque los electrodos comerciales de grafito utilizan cantidades mínimas de material inactivo ($w_{MI} \lesssim 2 \text{ wt.-%}$), es de esperar que los electrodos con Si y Sn requieran de mayores cantidades para sobrepasar la baja conductividad eléctrica y las variaciones de volumen. Se puede inferir de la Figura 5-3 que el comportamiento cualitativo de las propiedades del ánodo, en función de las composiciones, no varía considerablemente con la cantidad de material inactivo, por lo tanto la discusión precedente mantiene su validez. Sin embargo es interesante destacar que las ecuaciones desarrolladas pueden ser utilizadas en una gran variedad de casos con diferentes proporciones, con la cantidad de materiales activos e inactivos que se desee y con materiales de diferentes propiedades.

5.1.1. CASO 2: ÁNODO DE POROSIDAD CONSTANTE Y EXPANSIÓN LIBRE

El segundo caso de interés representa otro extremo de las posibilidades del sistema, donde la expansión de los materiales activos aumenta el volumen total del electrodo manteniendo la porosidad constante. Este proceso hace referencia a una expansión uniforme de cada partícula de material activo sin un posterior acomodamiento y fue observado experimentalmente [11]. Para este caso la capacidad volumétrica puede obtenerse a partir de la ecuación (5-5) considerando $P_{ALi} = P_A$ y permitiendo una expansión libre del electrodo. La variación del volumen del electrodo se estudia mediante el parámetro de expansión $E = 100(V^f/V^i - 1)$, que puede ser reescrito en base a los parámetros de los materiales mediante las definiciones de la densidad del electrodo sin litiar (ecuación (5-1)) y litiado (ecuación (5-4)):

$$E = 100 \left(\frac{V^f}{V^i} - 1 \right) = \frac{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j} e_j}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j}} \quad (5-11)$$

Los resultados obtenidos para ánodos de Si/grafito en este caso se encuentran en la Figura 5-4. En la misma se presenta la variación de la capacidad volumétrica con la composición para ánodos de diferentes porosidades (0, 10, 20, 30 y 40 vol.-%), manteniendo fija la proporción de material inactivo ($w_{MI} = 5$ wt.-%).

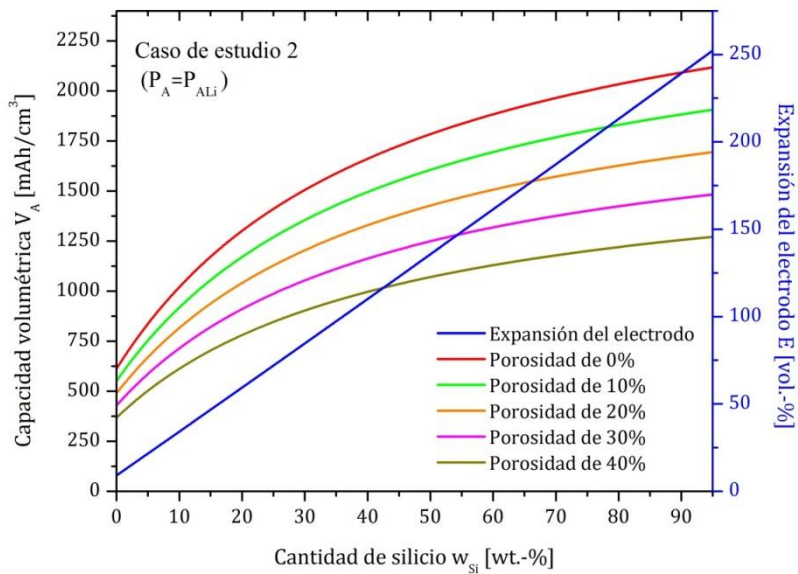


Figura 5-4: Capacidad volumétrica (V_A , en mAh/cm³) para electrodos compuestos de Si/grafito de diferentes porosidades (0, 10, 20, 30 y 40 vol.-%) en el segundo caso de estudio ($P_{Al_i} = P_A$ y expansión libre del electrodo). La curva azul señala la expansión necesaria (E en vol.-%) para mantener la porosidad constante. Los demás parámetros considerados son: $\rho_{Si} = 2,3 \text{ g/cm}^3$, $\rho_G = 2,24 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{MI} = 1,1 \text{ g/cm}^3$, $g_{Si} = 3600 \text{ mAh/g}$, $g_G = 330 \text{ mAh/g}$, $e_{Si} = 280$ vol.-%, $e_G = 10$ vol.-%, $w_{MI} = 5$ wt.-%.

En el segundo caso de estudio se observa que la capacidad volumétrica disminuye proporcionalmente con el aumento de porosidad, como es de esperar, manteniendo la misma forma funcional. El factor de expansión E es general para todos los casos y no depende de la porosidad, como se desprende de la ecuación (5-11). Si bien la capacidad gravimétrica G_A no se encuentra graficada, la misma no varía respecto de los resultados presentados para el primer caso en la Figura 5-2, esto se debe a que G_A es independiente del volumen y de la porosidad porque estos parámetros no afectan la masa del electrodo (ver ecuación (5-2)). Es interesante comparar los resultados del sistema con Si con los obtenidos para el sistema con Sn, que se presenta en la siguiente Figura 5-5.

En el caso del sistema Sn/grafito las consideraciones realizadas respecto de la influencia de la porosidad y la generalidad del factor E se mantienen. Sin embargo, las formas funcionales de las curvas varían notablemente. La capacidad volumétrica V_A de ambos materiales mantiene la dependencia del primer caso de estudio y el análisis realizado sigue siendo pertinente, salvo por una corrección de escala dada por la porosidad pero que es equivalente en ambos materiales. Por ende, la comparación entre los resultados de Si y Sn con la misma porosidad devolverá conclusiones similares a las expresadas en el primer caso de estudio.

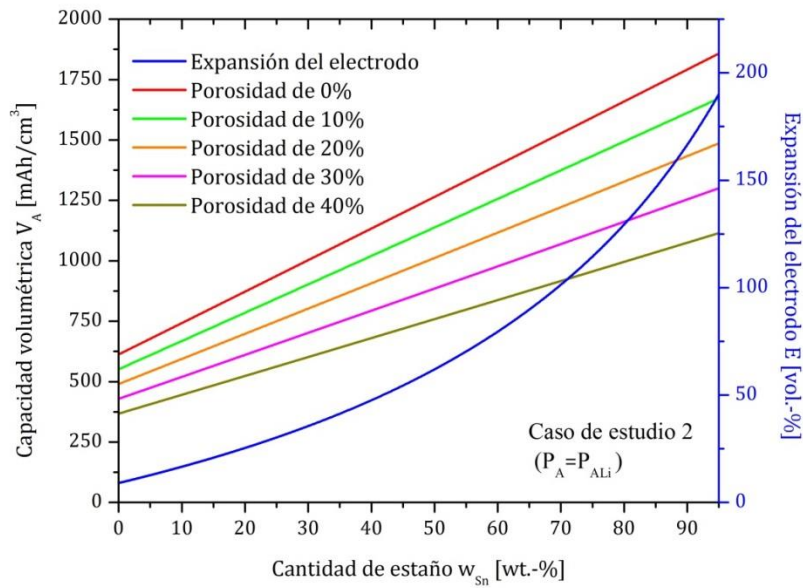


Figura 5-5: Capacidad volumétrica (V_A , en mAh/cm^3) para electrodos compuestos de Sn/grafito de diferentes porosidades (0, 10, 20, 30 y 40 vol.-%) en el segundo caso de estudio ($P_{AlI} = P_A$ y expansión libre del electrodo). La curva azul señala la expansión necesaria (E en vol.-%) para mantener la porosidad constante. Los demás parámetros considerados son: $\rho_{Sn} = 7,36 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho_G = 2,24 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho_{MI} = 1,1 \text{ g}/\text{cm}^3$, $g_{Sn} = 990 \text{ mAh}/\text{g}$, $g_G = 330 \text{ mAh}/\text{g}$, $e_{Sn} = 275 \text{ vol.-%}$, $e_G = 10 \text{ vol.-%}$, $w_{IM} = 5 \text{ wt.-%}$.

Por otro lado, el factor de expansión E presenta una notable diferencia funcional entre los electrodos con Si y Sn. Mientras que en el caso del Si la dependencia con la composición es aproximadamente lineal, en el caso de Sn el crecimiento es menor para valores chicos y aumenta rápidamente para altas concentraciones, sin que el valor de E llegue a superar al del Si. Esto lleva a que las baterías que permitan una expansión dada E para su electrodo, puedan contener mayores cantidades de Sn que de Si y esta diferencia es más notoria mientras menor sea E . Nuevamente es notorio cómo, en los casos donde las limitaciones en volumen son de mayor importancia que aquellas en masa, las propiedades de los electrodos con Sn se vuelven comparables con las de Si.

5.2. POTENCIAL Y DENSIDAD DE ENERGÍA VOLUMÉTRICA

El parámetro de mayor interés en las aplicaciones comerciales de las baterías es la densidad de energía (ED) y en particular para las aplicaciones móviles (dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos) la ED volumétrica ED_{Vol} . Este parámetro permite además una comparación directa entre diferentes tipos de baterías. La dificultad en la implementación de la misma radica en que depende no sólo de la capacidad del electrodo sino también del potencial de operación. Obrovac et al. [14] presentaron una ecuación que permite obtener la ED_{Vol} de un ánodo en una batería de ion-litio a partir de funciones que describen el potencial durante la descarga del ánodo $U_-(x)$ y cátodo $U_+(x)$. En dicho trabajo la ED_{Vol} se calcula a partir de la integración de la diferencia de potencial como función del parámetro x , que describe el número de moles de ion litio por moles de átomos del ánodo deslitiado, de acuerdo a:

$$ED_{Vol} = \frac{-\int_{x_f}^0 [U_+(x) - U_-(x)] F dx}{v(x_f)} \quad (5-12)$$

La ecuación previa es presentada como ecuación 3 en el trabajo de Obrovac et al. [14], donde x_f es el valor máximo de x que se obtiene cuando el ánodo se encuentra completamente litiado, $v(x)$ es el volumen molar del ánodo (normalizado por los moles de átomos en el ánodo deslitiado) y F es la constante de Faraday en unidades de Ah/mol ($F \cong 26802 \text{ Ah/mol}$). Por lo tanto:

$$x_f = \frac{\text{moles de Li cargados en el ánodo}}{\text{moles de átomos del ánodo descargado}} \quad (5-13)$$

$$v(x_f) = \frac{\text{volumen del ánodo cargado}}{\text{moles de átomos del ánodo descargado}} \quad (5-14)$$

En el caso más simple donde el potencial de ambos electrodos es constante durante la descarga, $U_-(x) = cte = U_-$ y $U_+(x) = cte = U_+$, se obtiene:

$$ED_{Vol} = \frac{-\int_{x_f}^0 [U_+ - U_-] F dx}{v(x_f)} = \frac{[U_+ - U_-] F \int_0^{x_f} dx}{v(x_f)} = \frac{F x_f}{v(x_f)} [U_+ - U_-] \quad (5-15)$$

donde el primer término se puede reescribir en base a las ecuaciones (5-13) y (5-14) como:

$$\frac{F x_f}{v(x_f)} = F \frac{\text{moles de Li cargados en el ánodo}}{\text{volumen del ánodo cargado}} \quad (5-16)$$

y como $F \cdot (\text{moles de Li cargados en el ánodo}) = \text{Cantidad de carga (iones litio)}$, entonces:

$$\frac{F x_f}{v(x_f)} = \frac{\text{Cantidad de carga (iones litio)}}{\text{volumen del ánodo cargado}} = V_A \quad (5-17)$$

donde se utilizó la definición de la ecuación (5-3). Por lo tanto la ecuación (5-15), que define la densidad de energía para el caso donde el potencial de los electrodos es constante, queda:

$$ED_{Vol} = V_A [U_+ - U_-] \quad (5-18)$$

que es equivalente a la ecuación (1-7). Este caso es el más simple, pero de gran utilidad como primera aproximación [3]. Dado que siempre se busca que los electrodos tengan el potencial lo más constante posible, esta es una buena aproximación. En un enfoque más general, el potencial tanto del ánodo como del cátodo puede variar durante la descarga, en este caso:

$$ED_{Vol} = \frac{F}{v(x_f)} \left[\int_0^{x_f} U_+(x) dx - \int_0^{x_f} U_-(x) dx \right] \quad (5-19)$$

que utilizando la ecuación (5-17) se puede reescribir como:

$$ED_{Vol} = V_A \left[\frac{1}{x_f} \int_0^{x_f} U_+(x) dx - \frac{1}{x_f} \int_0^{x_f} U_-(x) dx \right] \quad (5-20)$$

Los términos entre corchetes representan los promedios del potencial del cátodo y del ánodo, como fue definido en la ecuación (1-3), respectivamente denominados $U_+^{Promedio}$ y $U_-^{Promedio}$. Por lo tanto, en el caso general la densidad de energía se puede calcular como:

$$ED_{Vol} = V_A [U_+^{Promedio} - U_-^{Promedio}] \quad \text{con} \quad U_{\pm}^{Promedio} = \frac{1}{x_f} \int_0^{x_f} U_{\pm}(x) dx \quad (5-21)$$

Para realizar la integral, se puede tomar cualquier variable independiente x creciente siempre y cuando cubra todo el rango de interés (desde el caso descargado hasta la carga completa). Para una descripción más acorde al análisis inicial se emplea la capacidad gravimétrica parcial s en lugar del número de moles de ion litio por moles de átomos del electrodo deslitiado x , utilizado por Obrovac et al. [14]. En este caso el potencial promedio se calcula como:

$$U_{\pm}^{Promedio} = \frac{1}{G_A} \int_0^{G_A} U_{\pm}(s) ds \quad (5-22)$$

Esta formulación es posible debido a que existe una relación uno a uno entre los parámetros x y s . El parámetro G_A representa la capacidad gravimétrica como fue definida en la ecuación (5-2) y s es la cantidad parcial de carga (iones litio) normalizada por la masa del electrodo descargado. Obrovac y sus colaboradores desarrollaron el concepto de potencial promedio para el estudio de la deslitiación de ánodos de Si, ilustrado en la Figura 3 de su trabajo [14]. La Figura 5-6(a) presenta una imagen cualitativamente equivalente para aportar a la discusión. Es interesante resaltar que el valor de la ED_{Vol} depende sólo del potencial promedio ($U_{\pm}^{Promedio}$, calculado mediante la ecuación (5-22)) y no de la forma funcional particular del potencial ($U_{\pm}(s)$). Esto se ilustra en la Figura 5-6(a), donde se presentan aproximaciones de diferente precisión a una misma función de potencial pero, al tener todas el mismo potencial promedio, derivan en la misma ED_{Vol} al completar la descarga.

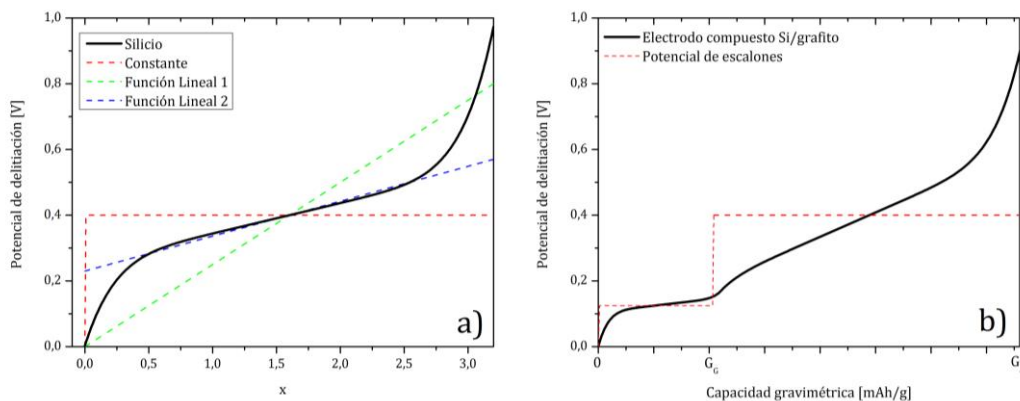


Figura 5-6: Esquema del potencial de descarga experimental (línea continua) y diferentes ajustes (línea punteada), que llevan al mismo potencial promedio. a) Electrodo de silicio puro con 3 ajustes, b) Electrodo compuesto de Si/grafito, donde el ajuste se realiza con una función con 2 escalones.

Esta manera de abordar el fenómeno permite sustituir la curva de potencial experimental por una simple función escalón (de Heaviside) y obtener los mismos valores de densidad de energía. En la Figura 5-6(b) se ilustra la extensión del modelo para un sistema donde se descarga

un electrodo que contiene dos materiales activos. Este tipo de comportamiento en electrodos de dos materiales activos ha sido observado experimentalmente [17,18].

La Figura 5-6(b) representa en particular el caso donde el electrodo se encuentra compuesto por silicio y grafito. En este caso la función del potencial puede ser remplazada, de acuerdo a los potenciales promedio de cada material activo, de la siguiente manera:

$$U_-(s) = \begin{cases} U_G^{Promedio} & 0 \leq s \leq G_G \\ U_{Si}^{Promedio} & G_G \leq s \leq G_A \end{cases} \quad (5-23)$$

donde $U_j^{Promedio}$ representa el potencial promedio de descarga de cada material j. Dado que el potencial de deslitiación del grafito ($U_G^{Promedio} \cong 0,1 V$) es menor al potencial de deslitiación del silicio ($U_{Si}^{Promedio} \cong 0,4 V$), se supone una deslitiación completa del grafito antes de empezar a deslitiar el Si. La ecuación (5-23) hace notar que el potencial promedio del compuesto depende de la capacidad aportada por el grafito G_G y el silicio $G_{Si} = G_A - G_G$ existente. El cálculo del potencial promedio, utilizando las ecuaciones (5-22) y (5-23) será:

$$U_-^{Promedio} = \frac{1}{G_A} \int_0^{G_A} U_-(s) ds = \frac{1}{G_G + G_{Si}} \left[\int_0^{G_G} U_G^{Promedio} ds + \int_{G_G}^{G_G + G_{Si}} U_{Si}^{Promedio} ds \right] \quad (5-24)$$

Lo cual lleva a:

$$U_-^{Promedio} = \frac{U_G^{Promedio} G_G + U_{Si}^{Promedio} G_{Si}}{G_G + G_{Si}} \quad (5-25)$$

donde la capacidad aportada por cada componente G_j depende de la capacidad específica de cada uno y la proporción del mismo dentro del ánodo. Esto se puede reescribir en función de los parámetros w_j y g_j definidos previamente como:

$$G_j = \frac{w_j g_j}{100} \rightarrow G_A = \sum_j G_j = G_G + G_{Si} = \frac{w_G g_G}{100} + \frac{w_{Si} g_{Si}}{100} \quad (5-26)$$

Finalmente se obtiene:

$$U_-^{Promedio} = \frac{U_G^{Promedio} w_G g_G + U_{Si}^{Promedio} w_{Si} g_{Si}}{w_G g_G + w_{Si} g_{Si}} \quad (5-27)$$

que en un caso general, para un electrodo compuesto por varios materiales j, se resume en:

$$U_-^{Promedio} = \frac{\sum_j U_j^{Promedio} w_j g_j}{\sum_j w_j g_j} \quad (5-28)$$

Esta relación permite estimar el potencial promedio de un electrodo, que contiene más de un material activo para diferentes composiciones, a partir del conocimiento del potencial promedio y la capacidad específica de los materiales activos por separado. Éstos son parámetros normalmente conocidos y/o medibles para cada material activo. Para validar la aplicación de las

ecuaciones obtenidas se sintetizó un electrodo compuesto y se realizaron mediciones de la variación del potencial durante la deslitiación del electrodo y de sus componentes por separado; las mismas son presentadas en la Figura 5-7. El electrodo compuesto contiene 63 wt.-% de grafito, 25 wt.-% de una aleación de silicio y 12 wt.-% de aglutinante, donde los primeros dos son materiales activos con la posibilidad de almacenar litio mientras que el último es inactivo. Los detalles sobre la preparación del electrodo se encuentran descriptos en la sección 2.1.6 del capítulo 2.

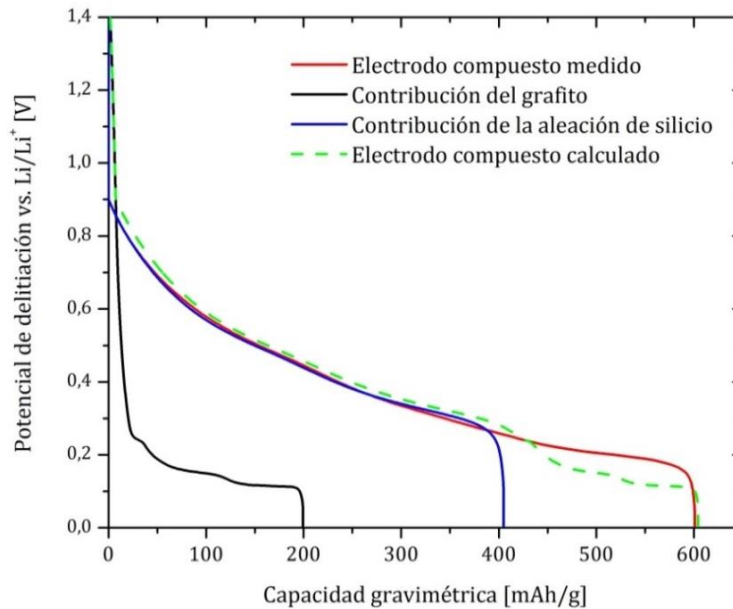


Figura 5-7: Curva de potencial de deslitiación vs. capacidad para el segundo ciclo de carga/descarga de un electrodo compuesto de aleación de silicio y grafito (rojo), del electrodo de la aleación de silicio escalado según su contribución (azul) y del electrodo de grafito escalado según su contribución (negro). La curva estimada para el electrodo compuesto (verde punteado) se realiza en base a los componentes considerando la ecuación (5-28). El escalado para considerar la contribución de cada componente activo se realiza a partir de la composición del electrodo compuesto: 25 wt.-% de aleación de Si y 63 wt.-% de grafito.

El resultado de la estimación en base al modelo (curva verde punteada) se obtiene a partir del resultado de las mediciones por separado del grafito (curva negra) y la aleación de Si (curva azul). En la Figura 5-7 se realizan estos gráficos considerando la cantidad de cada uno en el electrodo compuesto w_j para facilitar la comparación. El acuerdo cualitativo entre los resultados experimentales y la estimación usando las ecuaciones previas es satisfactorio, lo cual avala la aplicación del método analítico. Una comparación cuantitativa entre los resultados permite una comprobación más rigurosa del modelo y las ecuaciones derivadas del mismo. La estimación de la capacidad gravimétrica total del electrodo compuesto mediante la implementación de la ecuación (5-2) resulta en un valor de 604 mAh/g . Este valor se obtiene sumando la contribución ($w_j g_j$) de cada componente j : 199 mAh/g aportados por el grafito presente (curva negra) y 405 mAh/g por la aleación de silicio (curva azul) al encontrarse ambos completamente litiados (punto de menor potencial). Esta estimación tiene un muy buen acuerdo con el valor experimental de 601 mAh/g del electrodo compuesto, con un error menor al 0,5 %. Este análisis se puede apreciar gráficamente en la Figura 5-7 donde ambas curvas (estimación en verde y medida en rojo) presentan un valor muy similar para el máximo de capacidad (potencial mínimo). Por otro lado, el resultado experimental del potencial promedio del material compuesto es de $0,384 \text{ V}$. El mismo se encuentra en muy buen acuerdo con la estimación de $0,385 \text{ V}$ que se obtiene a partir de la implementación de la ecuación (5-28), con un error menor al 0,3 %. Esta relación utiliza el resultado del potencial promedio de sus componentes y la composición del electrodo. Ambos parámetros muestran cuantitativamente la coherencia de los resultados estimados por el modelo.

El análisis del ejemplo presentado en la Figura 5-7 permite constatar la aplicabilidad del modelo desarrollado, el cual permite estimar las propiedades de un electrodo compuesto a partir del conocimiento de las propiedades de los materiales por separado. Este tipo de estimaciones puede ser de mucha ayuda para el diseño de electrodos compuestos, dado que se pueden determinar las combinaciones convenientes con anterioridad a la fabricación.

La posibilidad de estimar el potencial promedio permite además obtener la densidad de energía asociada a un electrodo compuesto. Por ejemplo, utilizando las ecuaciones (5-5), (5-21) y (5-28) se puede obtener la siguiente ecuación general para la densidad de energía volumétrica en el primer caso de estudio ($E=0$, $P_{Al_i}=0$):

$$ED_{Vol} = \left(U_+^{Promedio} - \frac{\sum_j U_j^{Promedio} w_j g_j}{\sum_j w_j g_j} \right) \frac{\sum_j w_j g_j}{\sum_j \frac{w_j}{\rho_j} + \sum_j \frac{w_j e_j}{\rho_j 100}} \quad (5-29)$$

donde el potencial promedio del cátodo $U_+^{Promedio}$ se puede aproximar por una constante, si el interés está en estudiar el ánodo. Ésta es una buena aproximación para la mayoría de los cátodos utilizados comercialmente, en particular para el cálculo de ED_{Vol} se utilizará el potencial de 3,9 V de los cátodos de LCO [3]. La Figura 5-8 presenta las curvas de ED_{Vol} y potencial de celda $U = U_+^{Promedio} - U_-^{Promedio}$ en función de la composición para electrodos compuestos de Si/grafito y Sn/grafito, obtenidas utilizando las ecuaciones (5-28) y (5-29).

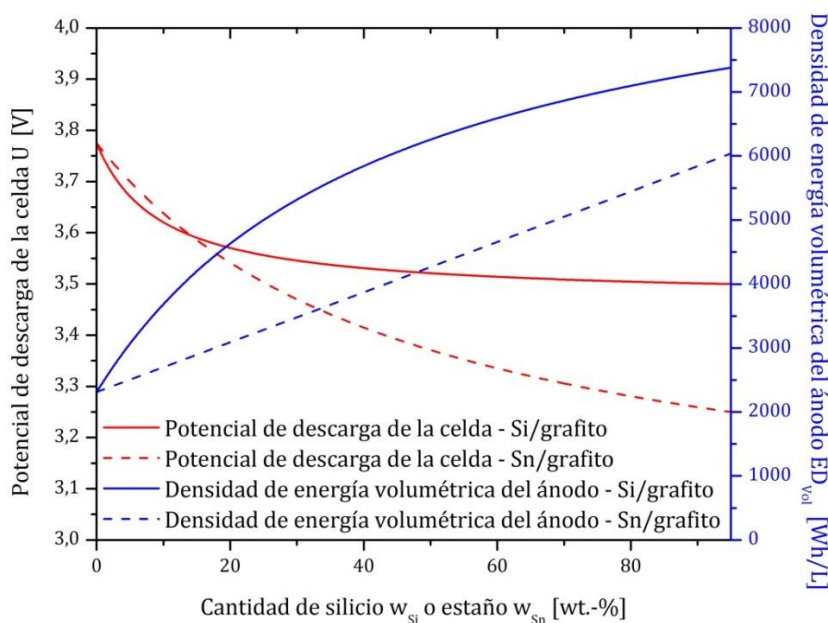


Figura 5-8: Densidad de energía volumétrica del ánodo ED_{Vol} (en Wh/L) y potencial de descarga de la celda U (en V) obtenidos de acuerdo a las ecuaciones (5-28) y (5-29) para electrodos compuestos de Si/grafito y Sn/grafito en el caso de estudio 1 con cátodos de LCO. Los potenciales promedio considerados para el grafito, Si, Sn y LCO son 0,125 V; 0,4 V; 0,65 V y 0,39 V respectivamente [3].

Debido a que el potencial promedio del grafito es menor que el del Si (o Sn), el potencial promedio del electrodo compuesto (ánodo) aumenta a medida que se incrementa la concentración de Si (o Sn). Esto lleva a una disminución del potencial de operación de la batería (curvas rojas), lo cual repercute negativamente en la densidad de energía (ver ecuación (5-21)). Sin embargo, la inclusión de una mayor cantidad de Si (o Sn) lleva a su vez a un aumento de la capacidad del electrodo, influyendo positivamente en la densidad de energía. Las curvas de densidad de energía

volumétrica (azul) de la Figura 5-8 (donde se consideran ambos efectos) permiten notar que la ganancia debida al aumento de capacidad es mayor que la pérdida debida a la disminución del potencial. Por lo tanto, el análisis de densidad de energía muestra que es conveniente el uso de electrodos compuestos con mayor cantidad de Si (o Sn). Comparando los electrodos que utilizan Si con los de Sn, se observa que en los primeros el potencial de celda es menor para bajas concentraciones y esta relación luego se invierte. Considerando el potencial, se puede decir que el Sn es superior al Si, en el rango de bajas concentraciones, lo cual no se observa en la capacidad (ver Figura 5-2), donde el Si siempre es más conveniente. De todos modos, debido a la gran diferencia en la capacidad, la densidad de energía de los electrodos que contienen Si siempre es mayor que la de los de Sn, para concentraciones equivalentes.

En los casos de estudio presentados se supusieron valores extremos para los parámetros de expansión (E) y porosidad (P_{ALi}). Los mismos fueron elegidos para demostrar la aplicabilidad del modelo y presentar los valores máximos de capacidad y densidad de energía en cada caso. Sin embargo, una porosidad nula ($P_{ALi} = 0$, caso 1) dentro del electrodo tendrá un efecto negativo en el transporte de masa, afectando el correcto funcionamiento de la celda. Este tipo de limitaciones ha sido investigado por Chandrasekaran et al. mediante un modelo basado en la teoría de electrodos porosos [19–21], que permite estudiar el efecto en el transporte del litio dado por el cambio de porosidad. En ese trabajo también se considera el caso extremo de porosidad nula. Cabe destacar que las ecuaciones presentadas por Chandrasekaran et al. son aplicadas al caso de un único material activo y requieren la resolución de varias ecuaciones diferenciales para estudiar el efecto de la porosidad en el transporte [15,16], a diferencia de la simplicidad de las ecuaciones derivadas previamente. La posibilidad de implementar las ecuaciones para estimar las propiedades de una amplia variedad de casos presenta un gran interés práctico. Finalmente se debe resaltar que se consideró siempre una litación completa de cada uno de los materiales activos, pero el modelo es fácilmente adaptable a casos donde se limita la carga (donde se deberán considerar valores adecuados de e_j , g_j y $U_j^{Promedio}$ para cada material j).

5.3. BÚSQUEDA DE UN COMPORTAMIENTO CINÉTICO UNIVERSAL DEL SILICIO

El silicio se presenta como una opción muy interesante para el almacenamiento de litio debido a su gran capacidad, pero para posibilitar su implementación es importante estudiar su funcionamiento en detalle. Previamente se analizó el efecto del cambio de volumen durante la litación y cómo el mismo debe ser considerado en el diseño de electrodos. Otra característica relevante para su aplicación es la disminución de su capacidad cuando se aumenta la densidad de corriente. Este fenómeno se debe a propiedades cinéticas del proceso de carga/descarga del silicio [22]. En la Figura 5-9 se presenta la variación de la capacidad gravimétrica en función de la densidad de corriente para una amplia variedad de electrodos nanoestructurados de silicio [6,23–31]. Aunque la capacidad accesible depende fuertemente de la preparación de cada electrodo, es notorio que este efecto cinético presenta una tendencia similar en todos los casos.

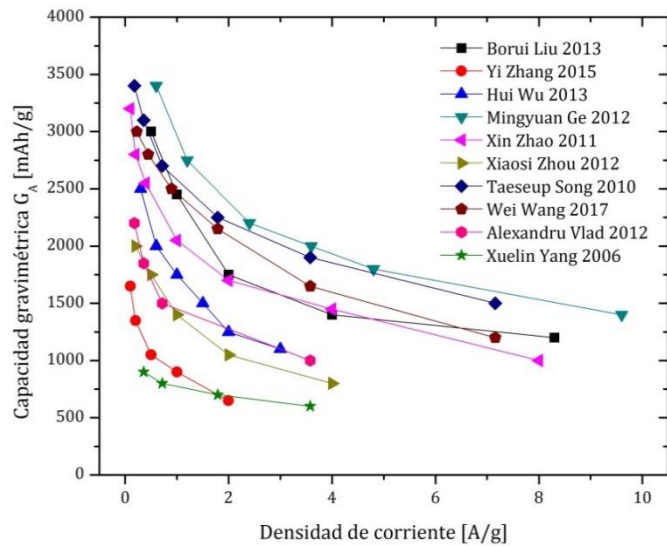


Figura 5-9: Capacidad gravimétrica en función de la densidad de corriente para una amplia variedad de electrodos nano-estructurados de silicio. Datos de bibliografía [6,23,25-32]

Para permitir la comparación entre materiales tan disimiles, la capacidad gravimétrica presentada en la Figura 5-9 fue normalizada para todos los casos mediante la siguiente relación:

$$G_A^{Normalizada}(i) = \frac{G_A(i)}{G_A(i=1 A/g)} \quad (5-30)$$

donde $G_A(i)$ representa la capacidad gravimétrica a la corriente i . Esta normalización permite una comparación directa de los diferentes electrodos. En la Figura 5-10 se presentan los resultados de las capacidades normalizadas para todos los casos.

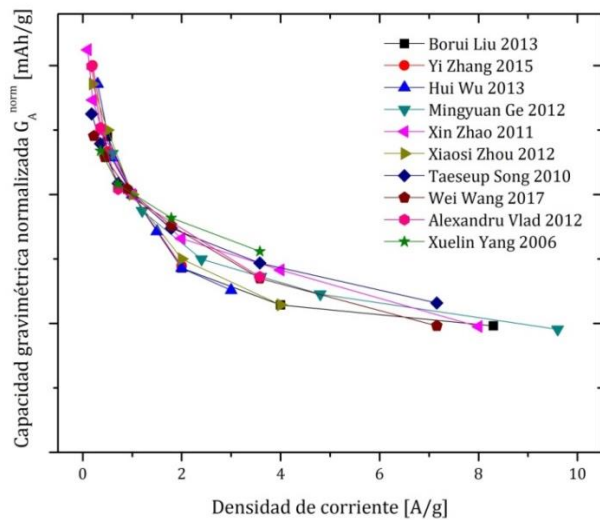


Figura 5-10: Capacidad gravimétrica normalizada de acuerdo a la ecuación (5-30) en función de la densidad de corriente para una amplia variedad de electrodos nano-estructurados de silicio. Datos de bibliografía [6,23,25-32].

La Figura 5-10 demuestra una tendencia semejante en los resultados de las mediciones para una gran variedad de materiales. La misma hace pensar en la posibilidad de encontrar una relación funcional general para estimar los resultados experimentales. Existen en la literatura varios estudios empíricos que investigan las variaciones de la capacidad gravimétrica con la corriente para diferentes materiales de electrodo [23,33]. Se probaron diferentes funciones de

ajuste que permitieran describir los resultados de las mediciones. La Figura 5-11 presenta el resultado de ajustar tres funciones diferentes sobre los datos de la Figura 5-10. Estas funciones permiten describir la variación de la capacidad de los electrodos de silicio al aumentar la corriente de operación.

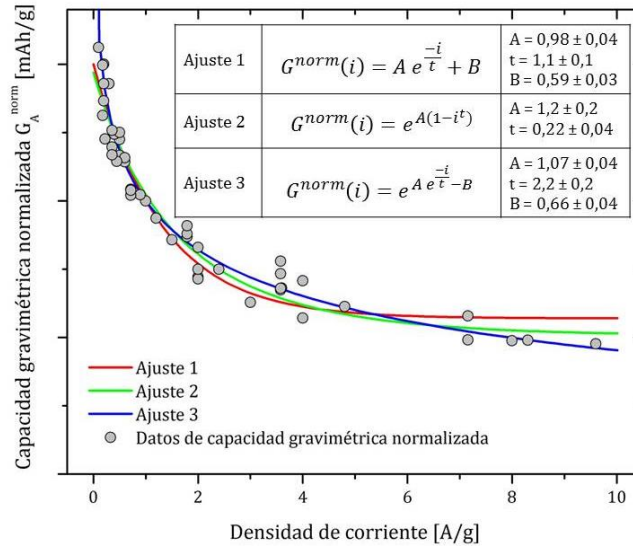


Figura 5-11: Capacidad gravimétrica normalizada de acuerdo a la ecuación (5-30) en función de la densidad de corriente para una gran variedad de electrodos nano-estructurados de silicio (círculos). Datos de bibliografía [6,23,25–32]. Posibles funciones de ajuste sobre los datos (líneas), los detalles de cada función se encuentran en la tabla.

Cualquiera de las funciones ajustadas puede ser implementada en la ecuación (5-29) para estudiar la influencia de la corriente en la densidad de energía volumétrica ED_{Vol} . La Figura 5-12 presenta el resultado para el caso de electrodos compuestos de Si/grafito que contengan un 10, 20, 30 o 40 wt.-% de Si, donde se utilizó la función de ajuste 2.

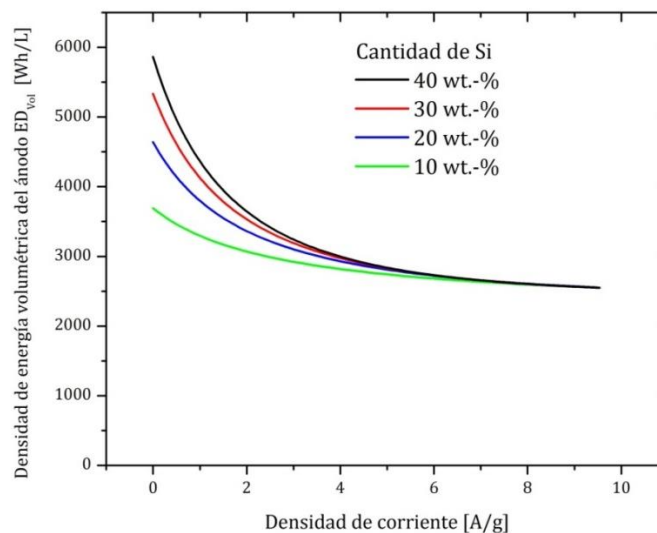


Figura 5-12: Estimación de la variación de la densidad de energía volumétrica del ánodo ED_{Vol} en función de la densidad de corriente para electrodos compuestos de Si/grafito de diferente composición, en el caso de estudio 1 con un cátodo de LCO. Los potenciales promedio considerados para el grafito, Si y LCO son 0,125 V, 0,4 V, y 0,39 V, respectivamente.

El análisis de estos resultados presenta conclusiones interesantes en vista de optimizar los electrodos para aplicaciones prácticas. La forma funcional de la ED_{Vol} para diferentes densidades de corrientes refleja el decrecimiento de la capacidad con el aumento de la corriente presentado en

la Figura 5-10. La disminución de la performance es más pronunciada para las corrientes menores a 2 A/g y menos influyente a partir de este valor. Como es de esperar, las muestras con mayor cantidad de Si tienen una caída más preponderante llevando a que el valor de la ED_{Vol} sea equivalente en todos los electrodos para corrientes altas. Esto permite concluir que si se busca fabricar ánodos para funcionar con altas densidades de corrientes la implementación de grandes cantidades de Si no se verá reflejada en una mayor ED_{Vol} . Otro efecto derivado del aumento en la densidad de corriente es el aumento del potencial de operación del electrodo [15,34]. Dado que se requiere una mayor tasa de entrada o salida de iones al electrodo, esto deriva en la necesidad de un sobrepotencial de operación. Este fenómeno también lleva a una disminución de la ED_{Vol} debido al decrecimiento del potencial de operación de la celda. Este hecho ha sido estudiado en detalle por Swamy et al. [34] para el caso de partículas de silicio y grafito. Los resultados presentados en dicho trabajo y en especial en la Figura 4 del mismo permiten resaltar 3 características importantes del fenómeno:

- El incremento del sobrepotencial del silicio con el aumento de la corriente de descarga tiene la forma funcional de una raíz cuadrada.
- El sobrepotencial también depende del tamaño de las partículas de silicio (relación superficie/volumen), pero manteniendo la misma forma funcional.
- Para el grafito, el efecto del sobrepotencial es un orden de magnitud menor en comparación con el silicio.

Asimismo, el trabajo teórico de Chandrasekaran et al. [15] predice un comportamiento funcional de raíz cuadrada para el sobrepotencial en función de la corriente, en el caso de nanopartículas de silicio. Por lo tanto, el sobrepotencial que aparece al aumentar la densidad de corriente en electrodos que contengan silicio y grafito se puede ajustar con una función raíz cuadrada, donde es una buena aproximación despreciar el efecto sobre el grafito. Este procedimiento se implementó en la corrección del potencial del electrodo en la ecuación (5-29) para estudiar la influencia de dicho fenómeno en la ED_{Vol} . La Figura 5-13 compara el caso donde se tiene en cuenta el efecto del sobrepotencial (línea punteada) con el caso donde no se considera (línea continua), para un electrodo compuesto de Si/grafito con 40 wt.-% de Si.

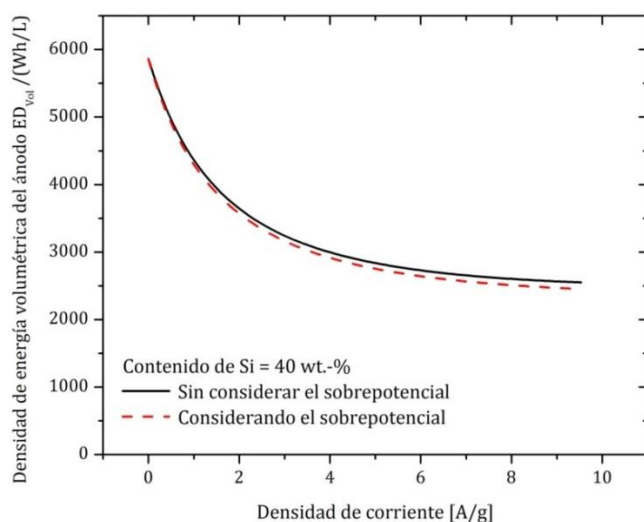


Figura 5-13: Estimación de la variación de la densidad de energía volumétrica del ánodo ED_{Vol} en función de la densidad de corriente para un electrodo compuesto de Si (40 wt.-%) y grafito, en el caso de estudio 1 con un cátodo de LCO. Los potenciales promedio considerados para el grafito, Si y LCO son 0,125 V; 0,4 V y 0,39 V, respectivamente.

Se puede observar que aunque existe una mayor disminución de la ED_{Vol} con la densidad de corriente, la influencia es mínima en comparación con la dada por la disminución de la

capacidad. La forma funcional de la curva no se ve alterada y las observaciones y conclusiones alcanzadas para el caso donde se omite la consideración del sobrepotencial constituyen una muy buena aproximación. Éste es un ejemplo de cómo el modelo puede ser adaptado para considerar nuevas propiedades de los materiales en vistas de tener una mejor descripción del sistema. La posibilidad de una comparación rápida para entender la influencia de cada efecto en las propiedades finales de interés, como es este caso del sobrepotencial en la densidad de energía, resulta muy interesante para determinar cuáles son los parámetros más importantes a considerar cuando se trabaja con electrodos compuestos.

5.4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE ELECTRODOS COMPUESTOS

En el presente capítulo se desarrollaron ecuaciones analíticas que permiten estudiar el diseño de electrodos compuestos [8]. Las mismas pueden ser implementadas para cualquier combinación de materiales, activos e inactivos, tanto para ánodos como para cátodos. La estimación de la capacidad (gravimétrica y volumétrica), el potencial de operación y la densidad de energía presenta una herramienta importante para el diseño de nuevos electrodos. Es interesante poder comparar *a priori* las características que tendrán varios posibles materiales, para predecir cuáles serán las opciones con mejores desempeños.

En particular, se consideraron electrodos compuestos de Si/grafito y Sn/grafito para ejemplificar las potencialidades del modelo y constatar su predictibilidad. Estos sistemas tienen un gran interés, dado principalmente por su alta capacidad gravimétrica en comparación con el grafito (~10 veces mayor para el Si y ~3 veces mayor para el Sn). Si bien el Si tiene una capacidad gravimétrica ~3 veces mayor que el Sn, cuando se toman en cuenta todas las propiedades del sistema se observa que las ventajas no son tan sustanciales. El modelo permite demostrar que en los casos donde las limitaciones en volumen son relevantes (como en los vehículos eléctricos) ambos materiales tienen un desempeño comparable. Además, las consideraciones sobre porosidad y dilatación realizadas con los electrodos con Si y Sn, muestran la ventaja de utilizarlos en combinación con grafito. Desde el punto de vista práctico, cuando se quieren producir electrodos para baterías comerciales, estas propiedades toman una importancia primordial debido a que las mismas afectan la conductividad y estabilidad de los electrodos.

Las relaciones obtenidas presentan la posibilidad de adaptarse para considerar otras características de los materiales involucrados. En particular, se desarrolló un análisis de la influencia de la densidad de corriente en la capacidad de los electrodos a base de Si y de cómo la misma afecta la densidad de energía. Se encontró una tendencia general para este tipo de materiales, que fue ajustada de forma empírica, y se llegó a la conclusión de que la incorporación de Si no presenta una gran ventaja cuando se opera con altas densidades de corriente. A su vez, se estudió cómo la densidad de corriente afecta el potencial de operación de estos materiales, pero se observa que este fenómeno tiene una influencia mucho menor en la densidad de energía final. Este análisis permite entender la importancia de tener en cuenta el primer efecto y la posibilidad de despreciar el segundo, para describir correctamente el sistema. La versatilidad de las ecuaciones en la descripción del sistema las vuelve de gran interés en el estudio de electrodos compuestos. El modelo formulado para estimar las propiedades de estos en base a sus componentes y de conocer las características de mayor influencia permite indicar las combinaciones con mayor potencialidad para su estudio experimental.

5.5. REFERENCIAS

- [1] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, et al., Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6709–6732. doi:10.1039/C5TA00361J.
- [2] B.D. McCloskey, Attainable gravimetric and volumetric energy density of Li-S and Li-ion battery cells with solid separator-protected Li metal anodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4581–4588. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b01814.
- [3] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11444–11502. doi:10.1021/cr500207g.
- [4] T.D. Hatchard, J.R. Dahn, In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A838–A842. doi:10.1149/1.1739217.
- [5] H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He, W. Han, High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries, *J. Mater.* 1 (2015) 153–169. doi:10.1016/j.jmat.2015.06.002.
- [6] X. Yang, Z. Wen, X. Xu, B. Lin, Z. Lin, High-Performance Silicon/Carbon/Graphite Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1341–1344. doi:10.1149/1.2199435.
- [7] Green Car Congress, Panasonic develops new higher-capacity 18650 Li-ion cells; application of silicon-based alloy in anode, [Http://www.greencarcongress.com/](http://www.greencarcongress.com/). (2009) 3–4.
- [8] M. Otero, C. Heim, E.P.M. Leiva, N. Wagner, A. Friedrich, Design-Considerations regarding Silicon/Graphite and Tin/Graphite Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries, (2018) 1–10. doi:10.1038/s41598-018-33405-y.
- [9] P.M. Gomadam, J.W. Weidner, Modeling volume changes in porous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A179. doi:10.1149/1.2136087.
- [10] R. Dash, S. Pannala, Theoretical limits of energy density in silicon-carbon composite anode based lithium ion batteries, *Sci. Rep.* 6 (2016) 27449. doi:10.1038/srep27449.
- [11] Z. Du, R.A. Dunlap, M.N. Obrovac, High energy density calendered si alloy/graphite anodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1698–A1705. doi:10.1149/2.0941410jes.
- [12] D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Sci. Eng.* 3 (2015) 385–418. doi:10.1002/ese3.95.
- [13] M. Alias, O. Crosnier, I. Sandu, G. Jestin, A. Papadimopoulos, F. Le Cras, et al., Silicon/graphite nanocomposite electrodes prepared by low pressure chemical vapor deposition, *J. Power Sources.* 174 (2007) 900–904. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.088.
- [14] M.N. Obrovac, L. Christensen, D.B. Le, J.R. Dahn, Alloy design for lithium-ion battery anodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A849. doi:10.1149/1.2752985.
- [15] R. Chandrasekaran, A. Magasinski, G. Yushin, T.F. Fuller, Analysis of lithium insertion/deinsertion in a silicon electrode particle at room temperature, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1139–A1151. doi:10.1149/1.3474225.
- [16] R. Chandrasekaran, T.F. Fuller, Analysis of the lithium-ion insertion silicon composite electrode/separator/lithium foil cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A859–A871. doi:10.1149/1.3589301.
- [17] S.B. Ng, J.Y. Lee, Z.L. Liu, Si-O network encapsulated graphite-silicon mixtures as negative electrodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 94 (2001) 63–67.

- [18] L. Gan, H. Guo, Z. Wang, X. Li, W. Peng, J. Wang, et al., A facile synthesis of graphite/silicon/graphene spherical composite anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 104 (2013) 117–123. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.083.
- [19] J. Newman, W. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE J.* 21 (1975) 25–41. doi:10.1002/aic.690210103.
- [20] R. Pollard, J. Newman, Mathematical modeling of the lithium-aluminum, iron sulfide battery, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 503. doi:10.1149/1.2127446.
- [21] J.S. Dunning, D.N. Bennion, J. Newman, Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactants, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1251–1256.
- [22] V.A. Sethuraman, V. Srinivasan, J. Newman, Analysis of Electrochemical Lithiation and Delithiation Kinetics in Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2012) A394–A403. doi:10.1149/2.008303jes.
- [23] W. Wang, Z. Favors, C. Li, C. Liu, R. Ye, C. Fu, et al., Silicon and Carbon Nanocomposite Spheres with Enhanced Electrochemical Performance for Full Cell Lithium Ion Batteries, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. doi:10.1038/srep44838.
- [24] T. Song, J. Xia, J.H. Lee, D.H. Lee, M.S. Kwon, J.M. Choi, et al., Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries, *Nano Lett.* 10 (2010) 1710–1716. doi:10.1021/nl100086e.
- [25] M. Ge, J. Rong, X. Fang, C. Zhou, Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life, *Nano Lett.* 12 (2012) 2318–2323. doi:10.1021/nl300206e.
- [26] H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M.T. McDowell, Z. Bao, et al., Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1943–1946. doi:10.1038/ncomms2941.
- [27] B. Liu, P. Soares, C. Checkles, Y. Zhao, G. Yu, Three-Dimensional Hierarchical Ternary Nanostructures for High- Performance Li-Ion Battery Anodes, *Nano Lett.* 13 (2013) 3414–3419.
- [28] A. Vlad, A.L.M. Reddy, A. Ajayan, N. Singh, J.-F. Gohy, S. Melinte, et al., Roll up nanowire battery from silicon chips, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 (2012) 15168–15173. doi:10.1073/pnas.1208638109.
- [29] X. Zhao, C.M. Hayner, M.C. Kung, H.H. Kung, Sup-Info. In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* (2011). doi:10.1002/aenm.201100426.
- [30] Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Li, B. Li, Z. Li, C. Niu, Preparation of nanographite sheets supported Si nanoparticles by in situ reduction of fumed SiO₂ with magnesium for lithium ion battery, *J. Power Sources.* 281 (2015) 425–431. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.020.
- [31] X. Zhou, Y.-X. Yin, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Commun.* 48 (2012) 2198. doi:10.1039/c2cc17061b.
- [32] L.L. Wong, H. Chen, S. Adams, Design of fast ion conducting cathode materials for grid-scale sodium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 7506–7523. doi:10.1039/C7CP00037E.
- [33] D. Doerffel, S.A. Sharkh, A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 155 (2006) 395–400. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.04.030.
- [34] T. Swamy, Y.-M. Chiang, Electrochemical Charge Transfer Reaction Kinetics at the Silicon-Liquid Electrolyte Interface, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A7129–A7134.



6

NUEVAS ALTERNATIVAS DE ÁNODO



6. NUEVAS ALTERNATIVAS DE ÁNODO

El estudio de materiales para su aplicación en baterías de litio se encuentra en constante desarrollo¹. Más allá de las excepcionales propiedades del grafito² y las potencialidades de los electrodos puros y compuestos de silicio y estaño³, existen nuevos materiales, derivados de los anteriores, que presentan propiedades de gran interés. Es importante recapitular la gran cantidad de propiedades que se requieren de un material para ser un buen candidato como ánodo. Las mismas se corresponden directamente con las características aspiradas para la batería⁴, entre las que se destacan una alta densidad de energía (asociada con la capacidad y potencial de operación), la seguridad, la estabilidad, el bajo costo (ambiental y económico), el funcionamiento con diferentes densidades de corriente, etc. A continuación se desarrollan ejemplos de nuevos materiales para ánodos y se estudian sus propiedades estructurales y de funcionamiento.

6.1. ÓXIDO DE GRAFITO REDUCIDO

El grafito, utilizado en los ánodos de las baterías actuales, tiene muchas de las propiedades demandadas [1] y por ello ha sido, desde el principio, el ánodo por excelencia. Esto difiere notablemente de la situación planteada para el material activo del cátodo, el cual ha sufrido modificaciones y reemplazos con el correr de los años [2]. Sin embargo, en la búsqueda de aumentar la densidad de energía de las baterías, es de gran interés aumentar la capacidad de almacenamiento presentada por el ánodo de grafito (372 mAh/g), manteniendo las demás propiedades. Esto llevó al estudio extensivo de diferentes materiales carbonosos. Recientemente se ha investigado el uso de materiales nanoestructurados a base de carbono entre los que se destacan los nanotubos [3,4] y las nanocintas de carbono [5,6]. A su vez, desde el descubrimiento del grafeno en 2004 [7], el mismo ha tomado especial interés debido a su estabilidad y flexibilidad mecánica, su conducción eléctrica y su gran área superficial, que le confieren una capacidad teórica superior a la del grafito. Wang et al. [8] sintetizaron grafeno, a partir de la oxidación de grafito, dispersión y posterior reducción, e implementaron el mismo como material activo de ánodo obteniendo una capacidad de 460 mAh/g durante 100 ciclos de carga/descarga. Por su parte, Pan et al. [9] demostraron capacidades entre 794 y 1054 mAh/g para electrodos preparados con nanocintas de grafeno desordenadas. La utilización de óxido de grafeno (grafeno con átomos de oxígeno adheridos a su estructura de carbono) ha presentado mayores capacidades iniciales, llegando hasta 1400 mAh/g , y grandes capacidades reversibles, de 800 mAh/g [5]. Más allá de la gran cantidad de estudios existentes sobre el grafeno y sus derivados [10], su extensa área superficial también lleva a la producción de grandes cantidades de SEI (asociada a una capacidad irreversible) y su funcionamiento depende notoriamente del proceso de fabricación, dificultando la reproducibilidad y producción a escala industrial [11-13]. El óxido de grafito (que puede pensarse como muchas láminas de óxido de grafeno apiladas) y óxido de grafito reducido (térmica o químicamente) tienen la ventaja de requerir un paso menos en su síntesis (no se requiere la exfoliación de las láminas) simplificando su proceso de producción y presentan además una gran capacidad como ánodo. Cassagneau et al. [14] presentaron un ánodo a base de óxido de grafito con una capacidad reversible estable de 1200 mAh/g . Sin embargo, los sistemas carbonosos oxidados (tanto de grafito como grafeno) presentan la desventaja de almacenar litio en un amplio intervalo de potencial

¹ Notar el aumento en la cantidad de publicaciones presentado en la Figura 1-4.

² Detalladas en el capítulo 4.

³ Detallados en el capítulo 5.

⁴ En la sección 1.2.2 se encuentra un listado detallado de las mismas.

(entre 0 y 1 V vs. Li/Li⁺), careciendo de los escalones característicos del grafito⁵. Esto limita su aplicación, debido a que la batería producida cambiaría su potencial de operación durante el funcionamiento⁶. Para poder aprovechar la gran capacidad de estos sistemas, es importante comprender qué determina esta variación en el potencial de almacenamiento y poder buscar la forma de solucionar esta limitación.

A continuación se presenta un estudio sobre el almacenamiento de litio en grafito ligeramente oxidado, mediante cálculos de primeros principios [15]. Dichas estructuras normalmente se clasifican como óxido de grafito reducido (RGO, por sus siglas en inglés), debido a que se pueden fabricar mediante la oxidación de grafito, seguida de una reducción térmica (o química) que disminuya el grado de oxidación.

6.1.1. MODELADO DEL ÓXIDO DE GRAFITO REDUCIDO

Con el fin de emular la estructura amorfa del óxido de grafito reducido (RGO) se utilizó la metodología propuesta por Liu et al. [14]. Se acomodaron, en forma aleatoria, diferentes cantidades de grupos epóxido (-O-) e hidróxido (-OH) adheridos a la matriz hexagonal de átomos de carbono del grafito puro. Finalmente se estudió el proceso de litiación en una estructura con un bajo grado de oxidación y en otra con un mayor grado de oxidación, presentadas en la Figura 6-1 como (a) y (b) respectivamente. El contenido de grupos oxidados en dichas estructuras se corresponde con los valores encontrados experimentalmente [16]. La celda unidad presentada en la Figura 6-1 consiste de una estructura tetragonal de $(0,986 \times 0,854 \times d) \text{ nm}^3$ que contiene 32 átomos de carbono y es repetida en forma periódica en las direcciones x,y,z . El parámetro d es equivalente a dos veces la distancia interplanar entre las láminas de carbono. La posición de todos los átomos y el tamaño de la celda fueron relajados para encontrar la estructura de equilibrio, los demás detalles del cálculo se encuentran en la sección 2.2.2 del capítulo 2.

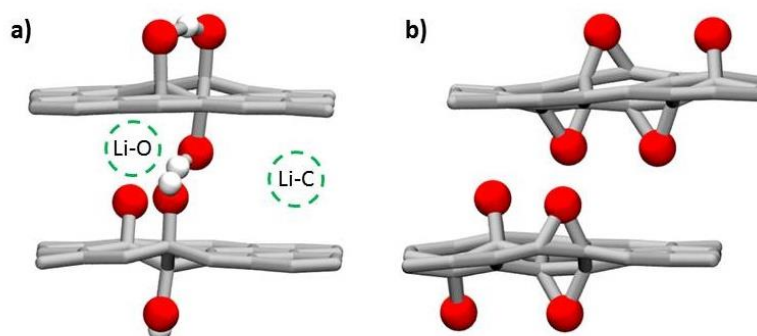


Figura 6-1 : Celda unidad utilizada en los cálculos computacionales para emular al óxido de grafito reducido (RGO). a) representa un RGO poco oxidado y b) un RGO con mayor oxidación. En la imagen a) se marcan con líneas punteadas las zonas de intercalación similares al grafito (Li-C) y con grupos oxidados cercanos (Li-O). Las esferas rojas y blancas representan los átomos de oxígeno e hidrógeno, respectivamente, mientras que la red de átomos de carbono se encuentra representada en gris.

El proceso de litiación puede ser estudiado de forma teórica agregando átomos de litio en diferentes posiciones de la estructura y analizando su efecto en la posición de los demás átomos, la redistribución de la densidad electrónica y la energía del sistema. El potencial de litiación obtenido experimentalmente puede ser calculado a partir de primeros principios mediante un ciclo termodinámico. En dicho ciclo, un ion litio debe ser llevado, en condiciones de equilibrio, desde un

⁵ Dichos escalones se asocian directamente con la formación de fases estudiadas en el capítulo 4.

⁶ Esta limitación práctica fue discutida en la sección 1.2.2. del capítulo 1.

electrodo de litio metálico (por ende el potencial estará referido a Li/Li⁺) hasta dentro del material activo a ser considerado; la ecuación resultante para dicho ciclo es [17,18]:

$$U_- = -\frac{\Delta G_f}{z F} \quad (6-1)$$

donde z es la cantidad de electrones involucrados en la reacción, en este caso será uno, y F es la constante de Faraday ($F \cong 26802 \text{ Ah/mol}$). Considerando que en el montaje experimental se trabaja en condiciones de temperatura y presión constantes el cambio en la energía de formación de Gibbs, ΔG_f , se puede desarrollar de la siguiente manera:

$$\Delta G_f = \Delta E_f + P \Delta V_f - T \Delta S_f \quad (6-2)$$

donde ΔE_f , ΔV_f y ΔS_f son la variación en la energía interna de formación, el cambio en el volumen y en la entropía de formación, respectivamente; mientras que P representa la presión y T la temperatura absoluta. Dado que el término $P \Delta V_f$ es del orden de 10^{-5} eV y el término entrópico es del orden de $k_B T$ (que vale alrededor de 25 meV a temperatura ambiente) ambos pueden ser despreciados frente a la energía interna de formación. Dicha energía es dos órdenes de magnitud mayor, tomando valores entre 1 eV y 4 eV , dependiendo del sistema. Por lo tanto, la variación en la energía de formación de Gibbs puede ser aproximada por el cambio en la energía interna de formación $\Delta G_f \cong \Delta E_f$ [19]. Esta energía para el caso del RGO litiado ($\Delta E_f^{Li_x RGO}$) puede ser obtenida mediante cálculos de primeros principios usando la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) en base a la siguiente ecuación:

$$\Delta E_f^{Li_x RGO}(x) = E_{Li_x RGO}(x) - (E_{RGO} + x E_{Li}) \quad (6-3)$$

donde $E_{Li_x RGO}$ es la energía de la estructura de RGO con x átomos de litio intercalados, E_{RGO} es la energía de la estructura sin litio intercalado y E_{Li} es la energía de un átomo de litio en la estructura metálica (cúbica centrada en el cuerpo, bcc). Si las energías se expresan en eV, se puede obtener el potencial en V (vs. Li/Li⁺) para diferentes cantidades de litio intercalado a partir de [10]:

$$U_-(x) \cong -\frac{\Delta E_f^{Li_x RGO}(x)}{x e_0} \quad (6-4)$$

donde e_0 es el módulo de la carga elemental del electrón. Esta relación no está limitada a los sistemas de intercalación y la misma puede ser aplicada de forma equivalente en sistemas donde se formen aleaciones, como el silicio o estaño.

6.1.2. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE LITIACIÓN

Debido al grado de oxidación de la estructura del RGO existen regiones diferentes donde el litio puede ser almacenado, algunas similares al grafito puro y otras muy oxidadas. Mientras que en el primer caso los átomos de carbono tienen una hibridación local sp^2 , como en el grafito, en las zonas oxidadas los orbitales atómicos del carbono adoptan una hibridación sp^3 , corrugando la estructura laminar del grafito. Se realizó el análisis de la litiación en ambos casos: en el primero

(llamado Li-C) se inserta un átomo de litio en una zona lejana a los grupos oxidados; mientras que en el segundo (llamado Li-O) el átomo de litio es colocado en la región funcionalizada. Las regiones de intercalación de litio que cumplen dichas características están marcadas esquemáticamente en la Figura 6-1(a), con un círculo punteado. El potencial de litiación obtenido (mediante ecuación (6-4)) para la región Li-C es de 0,13 V (vs. Li/Li⁺) mientras que en la región Li-O es de 1,12 V (vs. Li/Li⁺). Es interesante resaltar que en la región Li-C el potencial es similar al obtenido experimentalmente para el grafito puro⁷, mientras que en la región Li-O el potencial es mucho mayor. Esta variación de casi un voltio se debe a las diferentes interacciones sufridas por el litio en ambas regiones. Mientras que la unión con los átomos de oxígeno (Li-O) es covalente, la interacción con la red de carbono (Li-C) es iónica [15], siendo esta última más débil que la primera. En el caso de la estructura más oxidada, presentada en la Figura 6-1(b), se encontró que la litiación se da a un potencial de 2,35 V (vs. Li/Li⁺). Este resultado está en acuerdo con los anteriores, dado que en esta estructura la interacción se dará principalmente con los átomos de oxígeno presentes.

La posibilidad de almacenar iones litio a diferentes potenciales, dependiendo de la región, permite entender cualitativamente la existencia de un intervalo de potencial de almacenamiento en las curvas de carga/descarga. Para efectuar un análisis más detallado del proceso de litiación se realizó un cargado simulado del RGO. El mismo consistió en ir agregando átomos de litio en la estructura y calcular en cada paso el potencial y la capacidad gravimétrica (mediante las ecuaciones (6-4) y (1-4)⁸ respectivamente) hasta llenar el sistema. Se consideraron dos posibilidades para realizar este llenado, que se encuentran esquematizadas en la Figura 6-2(a). El llamado “ordenado” consistió en agregar los átomos de litio en una de las láminas hasta completarla y luego llenar la restante; este modelo imita el proceso de cargado ocurrente en el grafito donde se forman las fases Stage II y luego Stage I⁹. La otra opción explorada consistió en un cargado alternado de los átomos de litio entre las diferentes láminas hasta completar el sistema, el mismo es etiquetado con el nombre “alternado”.

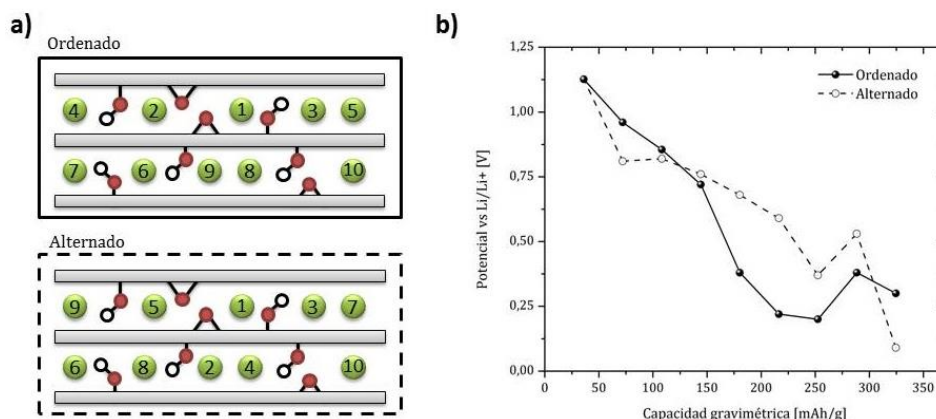


Figura 6-2 : Cargado simulado del óxido de grafito reducido (RGO). a) esquema de los métodos de cargado “ordenado” y “alternado” dentro de la celda unidad. Las esferas rojas y blancas representan los átomos de oxígeno e hidrógeno, respectivamente, mientras que la red de átomos de carbono se encuentra representada en gris. Los átomos de litio se encuentran representados por esferas verdes numeradas de acuerdo al orden de inserción de los mismos. b) Curva simulada de la capacidad gravimétrica en función del potencial para cada método de cargado.

Este procedimiento permitió calcular, desde un marco teórico, las curvas de cargado presentadas en la Figura 6-2(b). Es notorio que el método de cargado “ordenado” y el “alternado” presentan un potencial de litiación similar, distribuido en un intervalo de aproximadamente un voltio. Este resultado es cuantitativamente similar al obtenido experimentalmente para los

⁷ Comparar con los resultados experimentales presentados en la sección 4.1 del capítulo 4.

⁸ Ver usos de la ecuación (1-4) en los ejemplos presentados en las ecuaciones (1-11) y (1-12)

⁹ Ver discusión en sección 4.1.1 del capítulo 4.

sistemas de carbono oxidado [20], donde se observa una curva de cargado (potencial vs. capacidad gravimétrica) aproximadamente lineal. En ambos métodos de cargado se observa que alrededor de los 300 mAh/g existe un salto en el potencial de litiación. Esto es debido a una reacción del litio con los grupos hidróxido (-OH), la cual lleva a que los mismos se desprendan de la red de carbono [15]. Por lo tanto, es importante resaltar la posibilidad de que durante la carga sucedan reacciones químicas en el RGO, las cuales no son reversibles y permiten entender la pérdida de capacidad en los primeros ciclos.

Las simulaciones computacionales realizadas permiten un análisis detallado del sistema. Se logra comprender cualitativamente que la ventana de potencial existente en el cargado de estructuras carbonosas oxidadas viene dada por las diferentes regiones de interacción del litio con la estructura. La curva de potencial en función de la concentración (así como las presentadas en la Figura 6-2(b)) depende del grado de oxidación y del tipo de especies presentes. En casos de baja oxidación del grafito, la existencia de regiones grafiticas puede llevar a procesos de litiación equivalentes a los ocurrientes en el grafito. Este hecho es observado experimentalmente, donde se ha encontrado, en adición a los procesos de carga a potenciales altos, la existencia de algunos de los escalones característicos del grafito [12]. Los resultados presentados permiten también entender la pérdida de capacidad que ocurre durante los primeros ciclos debida a la reacción irreversible del litio con algunas de las especies oxidadas. De este modo, se puede comprender que la falta de escalones en el caso de estructuras oxidadas es una característica propia de la presencia de los grupos oxidados; y aunque esta oxidación permite obtener mayores capacidades, la falta de escalones limitará su aplicación.

Este estudio es un paso inicial hacia la comprensión de la gran variedad de procesos que ocurren en el RGO cuando este se litia. Dado que este material opera a potenciales que llegan a ser menores que 0,5 V (vs. Li/Li⁺), el solvente sufrirá una descomposición en la superficie de contacto formando SEI durante los primeros ciclos¹⁰. La comprensión cabal de este fenómeno requeriría analizar el proceso de litiación en la superficie del RGO y en contacto con el electrolito. A diferencia del caso del grafito, la existencia de grupos oxidados en el RGO confiere a éste una mayor reactividad, lo que facilitaría en principio la formación de la SEI. Además, serían de interés estudios de cinética sobre estos sistemas. La existencia de grupos oxidados puede modificar notoriamente la difusión de litio dentro de la estructura, ya sea por una obstrucción estérica o por la alteración de la simetría de la red de carbono, permitiendo la migración de litio entre diferentes láminas.

6.2. GRAFENO DECORADO CON SILICIO

La implementación del grafeno en diferentes funciones dentro de las baterías de litio ha sido extensamente estudiada por la comunidad científica. Entre ellas cabe destacar el uso como material activo en ánodos, discutido en la sección anterior; su empleo como material inactivo tanto en ánodos como en cátodos, aportando conductividad y estabilidad estructural [21–24]; su función como bloqueante en la migración de polisulfuros [25,26] y en la protección del ánodo de litio metálico [27,28], en las baterías de Li-S y Li-Aire; etc. En el caso particular de los ánodos a base de silicio (Si), el agregado de materiales inactivos que aporten a la conducción eléctrica y que permitan la expansión (contracción) durante el cargado (descargado) sin deteriorar el electrodo es determinante. En este sentido, el agregado de grafeno a los ánodos de Si ha permitido un aumento de su conductividad eléctrica [29–32]. Además, debido a su flexibilidad, elasticidad y dureza, un electrodo con una matriz estructural de grafeno permite tolerar los cambios de volumen sufridos por el Si [33–36].

¹⁰ Ver sección 4.1.2 del capítulo 4.

En base a estas consideraciones, Ji et al. [32] generaron una estructura de multicapas nanométricas alternadas de Si/grafeno y estudiaron su comportamiento como ánodo dentro de una batería de ion-litio. El material fue producido mediante el depósito repetido de capas de grafeno y Si, las primeras se obtuvieron por el filtrado de grafeno exfoliado en fase líquida y las segundas por deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*) asistida por plasma. Si bien se obtuvo una capacidad inicial mayor a 2000 mAh/g, la estabilidad con el ciclado dista de cumplir las expectativas del material, perdiendo el 50% de su capacidad en sólo 30 ciclos. Las imágenes SEM de dicho material muestran que, a pesar de que se obtiene la estructura buscada, la adhesión entre las láminas sucesivas de grafeno y Si es relativamente débil. Esta falta de adhesión se debe a una interacción débil entre el Si y las estructuras gráficas, la cual ha sido estudiada y confirmada por experimentos de STM [37]. Una posible alternativa para mejorar esta interacción es la funcionalización de la superficie gráfica. Kulish et al. [37] demostraron que la funcionalización de nanotubos de carbono con grupos carboxilos mejora considerablemente la unión con “clústeres” (agrupado de unos pocos átomos) de Si. Otros métodos que han permitido mejorar dicha adhesión son la generación de carburos de silicio (SiC) en la superficie gráfica [38] y la introducción de defectos estructurales en el grafeno. A continuación se presenta un estudio mediante DFT de este último caso y de cuáles son los efectos en la interacción entre Si y grafeno, además se analiza la influencia en la posterior interacción con litio [39].

6.2.1. MODELADO DE LA ADSORCIÓN DE SILICIO EN GRAFENO

Para estudiar la adsorción, de átomos y clústeres de Si en grafeno y grafeno con defectos, se generó una celda unidad conteniendo una lámina de grafeno (de 32 átomos de carbono) con condiciones periódicas de contorno y 10 Å de vacío en la dirección normal al plano del grafeno. En el caso de los clústeres de mayor cantidad de átomos de Si se comparó el resultado con el obtenido para una celda de mayor tamaño (de 60 átomos de carbono), corroborando que no existían diferencias debido a la repetición periódica de la celda unidad. Los demás parámetros y detalles del cálculo se encuentran en la sección 2.2.2 del capítulo 2. Se estudiaron dos tipos de defectos dentro de la lámina de grafeno: los llamados de vacancia simple (GrVS), donde se sustrajo un átomo de carbono de la estructura y los llamados de vacancia doble (GrVD), donde se sustrajeron dos átomos de carbono contiguos. Las posiciones de los átomos de todas las estructuras analizadas fueron relajadas para optimizar sus geometrías. La determinación de la estabilidad de las estructuras formadas se realizó comparando la energía de formación (equivalente al caso descrito en la ecuación (6-3)), normalizada por la cantidad N de átomos de Si incorporados (similar al cálculo del potencial en la ecuación (6-3)), que en este caso se define como:

$$\Delta E_{f/N}^{Si_NGr}(N) = \frac{E_{Si_NGr}(N) - (E_{Gr} + N E_{Bulk}^{Si})}{N} \quad (6-5)$$

donde $E_{Si_NGr}(N)$ es la energía de la estructura híbrida (grafeno o grafeno con defecto, con N átomos de Si adsorbidos), E_{Gr} es la energía del grafeno o grafeno con defectos respectivamente, y E_{Bulk}^{Si} es la energía de un átomo de Si en la estructura de diamante (fcc) del Si masivo. Todas estas energías pueden ser obtenidas mediante cálculos de DFT. Un valor de energía de formación normalizada $\Delta E_{f/N}^{Si_NGr}(N)$ negativa indica una formación favorable de la estructura híbrida a partir de sus componentes individuales en el estado masivo (*bulk*). Esta energía está directamente relacionada con la energía libre (ver ecuación (6-2) y su discusión) y por lo tanto permite predecir la estabilidad electroquímica del sistema. Con el fin de estimar la adhesión de los diferentes

clústeres de Si a la estructura del grafeno y grafeno con defectos, se define la energía de adsorción de la siguiente manera:

$$\Delta E_{ads}^{Si_NGr}(N) = E_{Si_NGr}(N) - (E_{Gr} + E_{vacio}^{NSi}) \quad (6-6)$$

donde E_{vacio}^{NSi} es la energía de un clúster de N átomos de Si en el vacío y los demás términos corresponden a las definiciones dadas en la ecuación (6-5).

Inicialmente se estudió la interacción del grafeno y grafeno con defectos con un único átomo de Si. Para encontrar la posición de mayor estabilidad del átomo de Si, en la superficie del grafeno se comparan los resultados al ubicarlo en las posiciones *Top* (sobre un átomo de C), *Bridge* (entre dos átomos de C) y *Hollow* (en un hueco de la estructura de panal de abeja). La Tabla 6-1 presenta la energía de formación normalizada de cada estructura junto con una imagen de la geometría optimizada. Los resultados muestran que la estructura más estable es la que posee al átomo de Si en la posición *Bridge*, debido a que presenta la menor energía de formación, en acuerdo con otros estudios [40–42]. Sin embargo, la diferencia de energía entre la posición *Bridge* y *Top* es comparable a la energía térmica ($kT \sim 0,03$ eV, a temperatura ambiente), indicando que los átomos de Si pueden difundir sobre la superficie. A partir de las imágenes, es interesante notar que la estructura del grafeno no sufre ninguna distorsión por la presencia del Si [43]. Esto se debe a la baja interacción de los carbonos con el átomo de Si, en comparación con la interacción entre los átomos de carbono de la red. Otro indicador de la debilidad en la interacción Si-grafeno es que la energía de formación normalizada es positiva, esto indica que es más favorable tener las estructuras por separado que juntas. De este modo el agregado de átomos de Si en la superficie del grafeno llevará a que los mismos difundan sobre la superficie para unirse entre ellos formando clústeres. Estos resultados permiten entender la falta de adhesión observada experimentalmente [32].

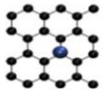
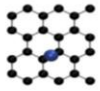
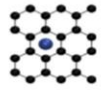
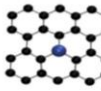
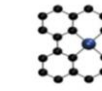





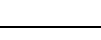
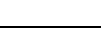
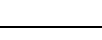
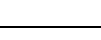
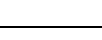
Sistema	Gr-Si			GrVS-Si	GrVD-Si
	<i>Top</i>	<i>Bridge</i>	<i>Hollow</i>		
$\Delta E_{f/N}^{Si_NGr}(N=1)[eV]$	3,89	3,82	4,43	-3,88	-3,84
Estructura					
visión superior					
visión lateral					

Tabla 6-1: Energías de formación normalizadas calculadas mediante ecuación (6-5) para la adsorción de un átomo de silicio (azul) sobre una lámina de grafeno (negro) y la estructura optimizada para los casos de grafeno sin defectos (Gr-Si), grafeno con vacancia simple (GrVS-Si) y doble (GrVD-Si).

Para el caso de las estructuras de grafeno con defectos de vacancia simple (GrVS) y vacancia doble (GrVD) las energías de formación normalizadas son muy favorables. En este caso la incorporación de un átomo de Si produce cambios estructurales en el grafeno debido a la existencia de una mayor interacción. Esto se encuentra en acuerdo con resultados experimentales [44] que muestran cómo en el caso del GrVS los orbitales atómicos del átomo de Si se desplazan fuera del plano del grafeno, exhibiendo una hibridización sp^3 correspondiente a una geometría tetragonal. Por otro lado, en el caso del GrVD los orbitales atómicos del Si presentan una hibridización sp^2 permitiendo que el átomo se ubique en el plano del grafeno, en concordancia con otros estudios teóricos [45]. El átomo de Si incorporado interactúa con la estructura de GrVS y GrVD mediante la unión directa con tres y cuatro átomos de carbono, respectivamente. Dicho comportamiento ha sido

corroborado experimentalmente mediante imágenes de campo oscuro empleando un microscopio electrónico de transmisión [46].

Es notorio cómo los defectos en el grafeno cambian la interacción con el átomo de Si, volviéndola favorable. Para emular el proceso en el cual se deposita Si se estudió la incorporación de una mayor cantidad de átomos en la estructura. La Tabla 6-2 presenta los resultados para la adsorción de un clúster con tres átomos de Si en las diferentes estructuras. Para el caso de grafeno sin defectos la incorporación de una mayor cantidad de átomos de silicio lleva al aumento de la distancia Si-C llegando a ser de 4,36 Å para el clúster de tres átomos de Si, mientras que los valores para clústeres de uno y dos átomos de Si son 2,13 Å y 3,04 Å respectivamente. Este comportamiento fue observado previamente por Wu et al. [47] y Li et al. [48] y viene dado por la disminución de la interacción entre el clúster y el grafeno. El clúster de tres átomos de Si presenta la forma de un triángulo equilátero con una distancia Si-Si de 2,3 Å, en acuerdo con estudios anteriores [48]. En la estructura optimizada, el clúster se ubica en una configuración paralela a la lámina de grafeno y dos de sus átomos de Si se encuentran en la posición *Bridge*, lugar donde presentan la menor energía de adsorción.

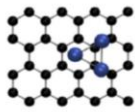
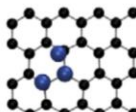
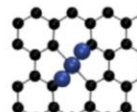



Sistema	Gr-Si ₃	GrVS-Si ₃	GrVD-Si ₃
$\Delta E_{f/N}^{Si_N Gr}(N=3)[eV]$	1,95	-0,22	-0,25
Estructura			
visión superior			
visión lateral			

Tabla 6-2: Energías de formación normalizadas calculadas mediante ecuación (6-5) para la adsorción de un clúster de tres átomos de silicio (azul) sobre una lámina de grafeno (negro) y la estructura optimizada para los casos de grafeno sin defectos (Gr-Si), grafeno con vacancia simple (GrVS-Si) y doble (GrVD-Si).

Una comparación de los resultados presentados en la Tabla 6-2 con los de la Tabla 6-1, muestra que la energía de formación normalizada disminuye (en valor absoluto) para el clúster de mayor tamaño. Esta disminución en la interacción a medida que aumenta el tamaño del clúster fue expuesta previamente por Wu et al. [47]. Sin embargo, para los casos de grafeno con defectos esta energía continúa siendo favorable, manifestando la estabilidad de dichas estructuras. El caso más favorable energéticamente es el del grafeno con vacancia doble. Estos resultados demuestran la importancia de la presencia de defectos para la formación de estructuras híbridas de Si y grafeno. Al igual que en el caso de un único átomo de Si, la fuerte interacción entre los átomos de Si y C produce una distorsión de la red del grafeno con defectos cuando se adsorbe un clúster de mayor tamaño.

La energía de adsorción $\Delta E_{ads}^{Si_N Gr}(N)$ definida en la ecuación (6-6) permite estudiar la adhesión de clústeres de diferentes tamaños sobre la superficie del grafeno. La Figura 6-3 presenta dicho valor para el caso del grafeno con defecto de vacancia doble (GrVD) como función de la cantidad de átomos de Si en el clúster. En la misma se observa que a medida que el clúster aumenta su tamaño, la energía de adhesión al defecto parece llegar a un valor límite alrededor de -6 eV. A partir de esta energía de unión, se puede estimar el número de defectos necesario para tener una buena adhesión en estructuras laminares de silicio y grafeno, similares a las presentadas por Ji et al. [32]. Considerando la adhesión que existe entre las láminas de grafeno en la estructura del grafito como satisfactoria (la misma tiene un valor de $0,31 J/m^2 = 0,019 eV/\text{Å}^2$ obtenida experimentalmente [49] y calculada teóricamente [50]) y utilizando los valores aquí presentados se

obtiene que la existencia de una vacancia doble (con Si adsorbido) cada 300 Å² es suficiente para proveer una buena adhesión.

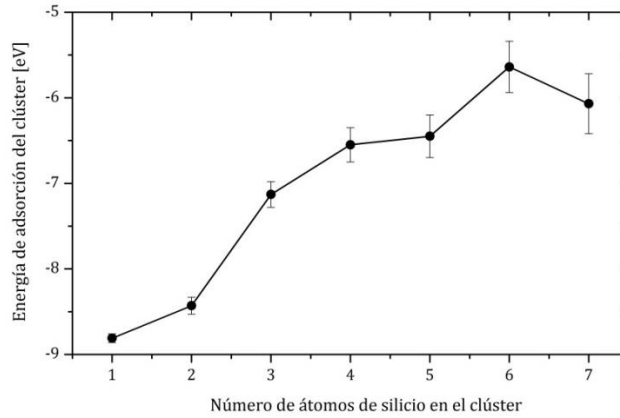


Figura 6-3: Energía de adsorción de clústeres de Si de diferentes tamaños, calculadas de acuerdo a la ecuación (6-6), sobre una superficie grafeno con defecto de vacancia doble, como función de la cantidad de átomos de Si. Las barras de error corresponden a la incerteza de 0,05 eV/átomo, que se encuentra típicamente en los procesos de aleación simulada para estructuras similares. Esta incertidumbre está relacionada con distorsiones locales y cambios de enlace [51].

6.2.2. LITIACIÓN DEL GRAFENO DECORADO CON SILICIO

Es interesante estudiar la litiación de las estructuras formadas en este sistema, para evaluar el funcionamiento de las mismas como materiales activos de ánodo dentro de una batería. Para realizar dicho estudio se analiza el potencial de litiación, análogo al presentado en la ecuación (6-4), que en este caso se define como:

$$U_-(x) \cong -\frac{\Delta E_f^{Li_xSi_NGr}(x)}{x e_0} = -\frac{E_{Li_xSi_NGr}(x) - (E_{Si_NGr} + x E_{Li})}{x e_0} \quad (6-7)$$

donde $E_{Li_xSi_NGr}(x)$ es la energía de la estructura de grafeno (con o sin defectos) con un clúster de N átomos de Si que ha adsorbido x átomos de litio. El análisis realizado considera los casos particulares de clústeres de uno y tres átomos de Si (por lo tanto $N = 1$ ó 3) con un único átomo de litio adsorbido (por lo tanto $x = 1$). Es importante recordar que un valor positivo de $U_-(x)$ indica una litiación favorable mientras que un valor negativo implica que, en un hipotético barrido negativo de potencial, antes de la litiación se producirá el depósito de litio metálico. El resumen de los resultados obtenidos se encuentra detallado en la Tabla 6-3.

Sistema	Gr-Si-Li	GrVS-Si-Li	GrVD-Si-Li	Gr-Si ₃ -Li	GrVS-Si ₃ -Li	GrVD-Si ₃ -Li
$U_- [V]$	-0,05	0,05	0,66	1,09	0,93	1,32
Estructura						

Tabla 6-3: Potenciales de litiación, calculados mediante la ecuación (6-7), y las estructuras optimizadas, para la adsorción de un átomo de litio (verde) sobre estructuras carbonosas modificadas con un átomo de silicio o un clúster de tres átomos de Si.

Es interesante mencionar que el potencial de litación del grafeno, en ausencia de átomos de Si, tiene un valor negativo de $-0,6\text{ V}$ (no incluido en la Tabla 6-3), mientras que en presencia de un átomo de Si este valor es mayor ($-0,05\text{ V}$, ver Tabla 6-3). Cuando existe una mayor cantidad de átomos de Si, la situación es más favorable, siendo $U_- = 1,09\text{ V}$ para el caso de Si_3 . Este último valor es incluso más favorable que en el caso de la interacción del litio únicamente con el clúster Si_3 (sin la presencia de grafeno), donde el potencial vale $0,92\text{ V}$ (no incluido en la Tabla 6-3). Estos resultados indican que la estructura híbrida formada por grafeno y Si mejora la interacción con el litio en comparación con las estructuras por separado. En la estructura del caso Gr-Si-Li presentado en la Tabla 6-3 se observa que la adsorción del átomo de litio ocurre en el centro del hexágono de grafeno (posición *Hollow*) cercano al átomo de Si, a una distancia Si-Li de $2,65\text{ \AA}$. Aunque los valores del potencial de litación son favorables para las estructuras de grafeno (sin defectos) con clústeres de Si_N ($N>1$), es importante recordar que el análisis previo (realizado en base a las Tablas 6-1 y 6-2) reflejó que la energía de formación de esta estructura de Si/grafeno no era favorable respecto a sus componentes (Si y grafeno) por separado.

Por otro lado, los casos del grafeno con defecto GrVS y GrVD no sólo muestran un potencial de litación positivo, indicando una reacción favorable con el litio, sino que además presentan estabilidad en la formación. Para estas estructuras defectuosas el átomo de litio alcanza una energía mínima al localizarse a una distancia Si-Li de $2,7\text{ \AA}$, al igual que sucede en las aleaciones de Li_xSi [52]. Es importante notar que la interacción del litio en presencia de Si para GrVS y GrVD es mayor que en su ausencia. Por lo tanto, se puede concluir que la presencia de vacancias en la estructura del grafeno estabiliza la formación de estructuras híbridas Si/grafeno y favorece el proceso de litación de las mismas, volviéndose incluso más favorable a medida que aumenta la cantidad de átomos de silicio.

6.3. DIÓXIDO DE SILICIO

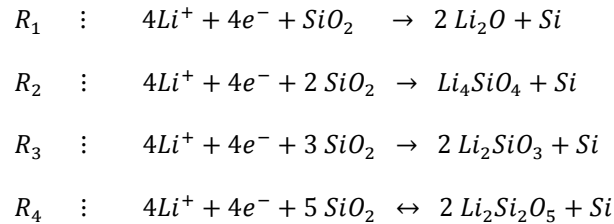
La utilización de óxidos de silicio (SiO y SiO_2) como materiales activos en ánodos de baterías de ion-litio surge como una alternativa al silicio puro. Los mismos presentan mayores capacidades de almacenamiento que el grafito y una mayor estabilidad a lo largo del ciclado que el silicio, debido a que sufren un menor cambio de volumen. Estos materiales tienen además una gran abundancia, son de fácil obtención y permiten la generación de estructuras nanoporosas con bajo costo de producción. Durante el proceso de litación los electrodos de dióxido de silicio se caracterizan por dar lugar a reacciones reversibles, que almacenan litio que luego puede ser liberado, e irreversibles, que consumen litio pero no permiten su descarga. Además, entre los productos de dichas reacciones se observa la formación de Si puro, que puede luego almacenar litio de forma reversible como fue discutido en el capítulo anterior. El SiO_2 amorfo, obtenido a partir de la molienda de cuarzo por Chang et al. [53], fue empleado como material activo presentando una capacidad gravimétrica estable de 800 mAh/g durante 200 ciclos de carga/descarga. Los autores proponen que el proceso de molienda lleva a la formación de vacancias en el SiO_2 aumentando de esta forma la reactividad durante la litación. Empleando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) se encontró la formación de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y Li_4SiO_4 , durante los primeros ciclos, a partir de procesos reversibles e irreversibles respectivamente. Previamente Kim et al. [54] identificaron la formación de Li_2O y Li_4SiO_4 , entre otros silicatos de litio, durante el cargado de ánodos de SiO , mediante estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Por su parte, Guo et al. [55] estudiaron electrodos híbridos de carbono y SiO_2 nanoestructurado, obteniendo una capacidad reversible de 630 mAh/g y una buena ciclabilidad. Empleando técnicas de RMN también determinaron la formación de Li_2O , Li_4SiO_4 y otros silicatos de litio para este caso. A partir del uso de técnicas de difracción de electrones, Sun et al. [56], demostraron la formación reversible de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ durante la litación de electrodos compuestos por una capa de $\sim 400\text{ nm}$ de

SiO. En este sentido es interesante el trabajo de Al-Maghrabi et al. [57] donde se presenta un análisis combinatorio de ánodos de $\text{Si}_{x-1}\text{O}_x$, variando el parámetro x . Los autores indican que la cantidad de fases oxidadas debe ser optimizada para obtener electrodos con la capacidad reversible deseada y una capacidad irreversible apropiada, dado que la formación de las fases inactivas de Li_2O y Li_4SiO_4 ayuda a contener las expansiones volumétricas del Si. Además, Nguyen et al. [58] estudiaron el efecto de la concentración de oxígeno en electrodos de SiO_x , preparando diversos materiales con diferentes estequiometrías. Los mismos determinaron que el aumento en la proporción de oxígeno aumentaba la ciclabilidad y la formación de Li_2O . Por otro lado, la formación de silicatos de litio (Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) demostró tener un efecto protector sobre la superficie, debido a su interacción con el electrolito, mediante la formación de una SEI estable.

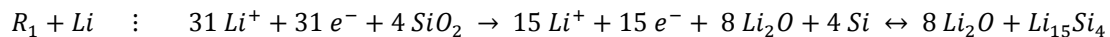
La comprensión de los procesos que ocurren durante la litación del dióxido de silicio y cómo los mismos derivan en la formación de diferentes silicatos dentro del electrodo, es de gran interés. Estos procesos determinarán la capacidad final y la estabilidad con el ciclado del material. Para comprender cuáles son los factores que determinan la formación de cada tipo de silicato se realizó un estudio de DFT sobre la termodinámica de litación del SiO_2 y la estabilidad de dichos productos [59].

6.3.1. ESTRUCTURAS FORMADAS EN LA LITIACIÓN DE SILICA

De acuerdo a la literatura discutida previamente, las siguientes reacciones (R_i) electroquímicas resumen los procesos que pueden suceder durante el proceso de litación del SiO_2 :



Las primeras tres reacciones presentan la formación de óxidos de litio y silicatos (Li_2O , Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3) mediante procesos irreversibles. Si bien estos procesos llevan a que el material consuma litio durante la carga, al ser procesos irreversibles el litio no puede ser descargado posteriormente y por lo tanto no aporta a la capacidad reversible del electrodo. Por otro lado, la reducción del dióxido de silicio (SiO_2) promueve la formación simultánea de silicio puro (Si) el cual tiene la capacidad de almacenar litio reversiblemente. Como se discutió en el capítulo previo, el Si puede almacenar litio con una capacidad reversible de 3579 mAh/g al formar la estructura $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, mientras que los silicatos son capaces de contener las variaciones de volumen. Esta posterior reacción reversible con litio se puede desarrollar de la siguiente manera, tomando como ejemplo la primera reacción:



donde puede observarse que el primer paso es igual al presentado previamente y en el último paso existe un proceso reversible de almacenamiento de litio. Teniendo en cuenta la estequiometría completa de la reacción y empleando la ecuación (1-4) se puede calcular la capacidad teórica de almacenamiento reversible¹¹:

¹¹ Ver ecuación (1-4) y los ejemplos en ecuaciones (1-11) y (1-12) del capítulo 1.

$$G_{R_1} = \frac{\text{Carga (15Li)}}{\text{Masa ánodo (4 SiO}_2)} = \frac{15 \cdot e \cdot N_A}{4 \cdot (1 \cdot 28,085 + 2 \cdot 16) \cdot 3,6} \frac{\text{mAh}}{\text{g}} = 1673 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (6-8)$$

de la misma manera se pueden obtener los valores de capacidad reversible para las demás reacciones; estas se encuentran listadas en la segunda columna de la Tabla 6-4.

En el caso particular de la cuarta reacción (R_4) la formación del silicato ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) es, de acuerdo a la literatura, un proceso reversible y por lo tanto aporta a la capacidad reversible de almacenamiento de litio [56]. Este proceso ocurre a potenciales mayores que la litiación del silicio, la coexistencia de ambos procesos ha sido observada experimentalmente durante la litiación de estos ánodos [60–62]. La capacidad reversible calculada, de forma equivalente a lo presentado en la ecuación (6-8), al considerar ambos procesos es de 691 mAh/g.

Reacción	Capacidad reversible [mAh/g]	ΔE_f [eV]	$\Delta E_f + \Delta E_{vib}$ (300K) [eV]	U (300K) [V]
1	1673	-2,83	-2,75	0,69
2	836	-4,78	-4,58	1,15
3	558	-5,62	-5,03	1,26
4	691	-5,70	-5,22	1,31

Tabla 6-4: Cálculo teórico de la capacidad reversible, energía de formación (considerando y sin considerar la contribución vibracional) y potencial de litiación para las reacciones R_1 , R_2 , R_3 y R_4 .

En un caso general, donde todas estas reacciones pueden ocurrir, la capacidad reversible obtenida dependerá de la cantidad y tipo de fases inactivas formadas. De este modo, la capacidad medida será una función de la contribución relativa de cada reacción, cuyo peso relativo puede estar controlado por factores termodinámicos o cinéticos. En todos los casos las capacidades obtenidas son relativamente altas en comparación con el actual ánodo de grafito (372 mAh/g).

El estudio termodinámico de las reacciones se realizó mediante el cálculo de la energía interna de formación por DFT, de forma equivalente al presentado en la ecuación (6-3). Los parámetros cristalográficos de las estructuras relajadas, de todas las especies involucradas, se encuentran en la sección 2.2.2 del capítulo 2, junto con los demás detalles del cálculo de DFT. Las energías internas obtenidas para todas las reacciones (ΔE_f), listadas en la Tabla 6-4, muestran que son favorables energéticamente. Las mismas se encuentran en acuerdo con reportes teóricos y experimentales previos [63]. Estos valores pueden ser empleados como aproximación de la energía libre de Gibbs, a partir de la cual se puede calcular el potencial donde ocurren dichos procesos, como fue descrito previamente en las ecuaciones (6-1) y (6-2). Para obtener una mayor precisión en la estimación del potencial, se tomó en cuenta también la contribución de las vibraciones de cada estructura (ΔE_{vib}) a temperatura ambiente (300 K). La misma puede ser calculada a partir de la integración de la densidad de estados de fonones, obtenidas por DFT, como función de la frecuencia de vibración [59]. Como puede notarse en la Tabla 6-4, esta contribución hace aumentar el valor de la energía (disminuye en módulo) y por lo tanto las reacciones no se encuentran favorecidas por las vibraciones. Sin embargo, dado que la variación es mucho menor al valor total, las reacciones siguen siendo favorables energéticamente. La última columna de la Tabla 6-4 presenta el potencial al cual se dan dichas reacciones, referido al litio metálico (Li/Li^+) para una comparación directa con los experimentos.

El valor teórico de los potenciales de formación muestra que el proceso más probable termodinámicamente, a potenciales altos (arriba de 1,3 V), es la formación de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mediante la reacción R_4 . Por otro lado la formación de Li_2O , mediante la reacción R_1 , se produce sólo debajo de los 0,69 V. En la literatura existe un amplio rango de potenciales experimentales informados para las reacciones 1 a 4 [54,55,60–62,64,65], los mismos se encuentran presentados en la Tabla 6-5.

Producto	U [V vs Li/Li ⁺]	Referencia
Li ₄ SiO ₄ + Li ₂ O	0,25	[54]
SEI	0,79	[55]
Li ₄ SiO ₄ + Li ₂ O	0,25	
Li ₂ Si ₂ O ₅	1,0 - 1,77	[56]
SEI	0,7	[63]
Li ₄ SiO ₄ + Li ₂ Si ₂ O ₅	0,28	
SEI + Li ₂ O	0,72	[62]
Li ₄ SiO ₄ + Li ₂ O	<0,4	[61]
Li ₂ Si ₂ O ₅	0,4 - 0,6	
SEI	0,69	[64]
Li ₄ SiO ₄ + Li ₂ O	0,15	
SEI	0,72	[65]
Li ₄ SiO ₄	0,32	

Tabla 6-5: Listado de potenciales de litación reportados en la literatura para la formación de los diferentes productos a partir del dióxido de silicio. Cada uno de los valores de potencial informados en la segunda columna ha sido asignado a los productos de la primera columna.

Es sabido que los potenciales de formación encontrados experimentalmente dependen de varios factores, además de los factores termodinámicos, entre los cuales se destaca la cinética de inserción del litio [1] y la cinética de formación de las diferentes fases. Esto puede llevar a que los potenciales encontrados experimentalmente sean menores que los predichos teóricamente. Incluso se reportan diferentes valores para el mismo producto dependiendo del método de síntesis del SiO₂, dado que los mismos afectan el proceso de difusión del litio y su cinética de reacción. De hecho, Ostadhossein et al. [66] demostraron, mediante cálculos atomísticos, un transporte anisótropo del litio dentro del SiO₂ y el hecho de que la energía de activación varía con la tasa de Li/O en el camino de difusión. Por lo tanto, las presentes predicciones de los potenciales de la reacción del SiO₂ con Li deben ser consideradas como una cota superior al valor experimental. Es remarcable que Li et al. [61] presentan una voltametría cíclica con picos a potenciales de 1,29 y 0,71 V atribuidos a la descomposición del solvente y la formación de SEI, los cuales se encuentran en buen acuerdo con los potenciales calculados para las reacciones de formación de Li₂SiO₃, Li₂Si₂O₅ y Li₂O. Además, muchas de las referencias presentadas en la Tabla 6-5 muestran un pico alrededor de 0,7 V, el cual es consistente con el potencial calculado para la formación de Li₂O.

Los potenciales calculados para las reacciones proveen una forma de entender la presencia de los diferentes productos encontrados experimentalmente en los ánodos de SiO₂. De este modo, el conocimiento de las propiedades termodinámicas puede utilizarse como herramienta para optimizar los parámetros experimentales en búsqueda de una proporción deseada de fases activas e inactivas durante la litación del SiO₂. Esto resultará en la mejora de la capacidad, manteniendo una buena estabilidad de ciclado. Por otro lado, los resultados presentados también presentan interés para los ánodos nanoestructurados de Si puro. Dado que las superficies de Si se encuentran recubiertas con una fina capa de SiO_x, durante la litación se producirá la formación de Li₂O y los diferentes silicatos, principalmente en la SEI.

6.4. MATERIAL NANOESTRUCTURADO DE DIÓXIDO DE SILICIO Y CARBONO

El dióxido de silicio se presenta como un material activo de gran interés debido a su alta capacidad y buena ciclabilidad, como fue discutido en la sección anterior. El mayor limitante en la aplicación de estos materiales es su baja conductividad, esto lleva a limitaciones cinéticas en el cargado y descargado de la batería. Además de afectar el potencial al cual ocurren los diferentes procesos, como fue mencionado, esta baja conductividad limita su uso cuando se requieren altas

densidades de corriente. Por lo tanto, más allá del aumento en la capacidad y ciclabilidad, es importante mejorar la conductividad para las aplicaciones de potencia, como el caso de los vehículos eléctricos.

Una de las metodologías más comunes para tratar los problemas de conductividad es la generación de nanoestructuras dado que las mismas reducen el camino que necesita recorrer el litio, disminuyendo de este modo la influencia de la baja conductividad [67]. Otra metodología normalmente empleada es la combinación del material activo con materiales carbonosos, los mismos presentan una buena conductividad electrónica y iónica aumentando la conducción interna del electrodo [68]. Cabe destacar que ambas metodologías ayudan además a contener las variaciones de volumen dentro del electrodo y por lo tanto son comúnmente usadas en electrodos a base de silicio [69,70].

Se presenta a continuación el desarrollo de un material nanoestructurado híbrido de dióxido de silicio (SiO_2) y carbono [71]. Además de su proceso de producción, se presenta una caracterización estructural y de funcionamiento como material activo en una celda electroquímica. El empleo de este tipo de electrodos tiene una ventaja económica importante dado que ambos son componentes abundantes y de fácil obtención. En particular, Argentina posee entre sus recursos suelos ricos en dióxido de silicio y sacarosa proveniente de la caña de azúcar, que puede utilizarse como fuente de carbono.

6.4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

El material activo desarrollado está formado por una estructura porosa de SiO_2 , denominada SBA15, de mesoporos interconectados por microporos [72]. Dichos poros se encuentran ocupados por carbono (la matriz inversa del SBA15 es el CMK-3), el cual aporta la conducción necesaria para su funcionamiento. La Figura 6-4 presenta un esquema de la estructura final de SBA15/C y sus componentes.

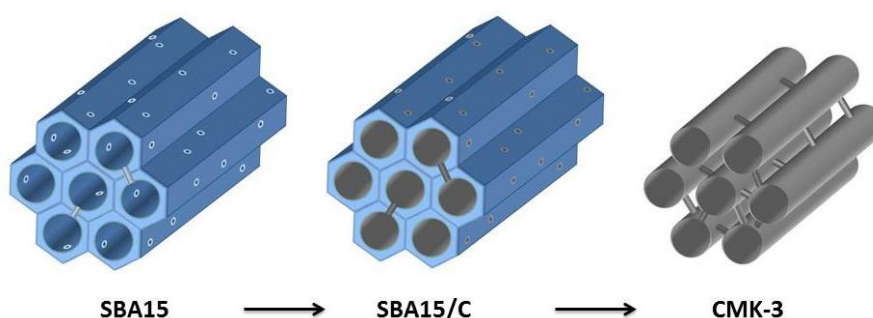


Figura 6-4: Esquema de las estructuras sintetizadas de SBA15, SBA15/C y CMK-3. El dióxido de silicio está representado con color azul y el material carbonoso con negro. Puede notarse la estructura tubular unida por canales de menor tamaño.

El material SBA15 fue sintetizado de acuerdo a la metodología presentada por Zhao et al. [73,74], utilizando como compuesto orgánico estructurante el copolímero Pluronic triblock P123 (EO20-PO70-EO20). El procedimiento se inicia con la disolución de 12 g de P123 en 360 ml de agua ultra-pura y 60 ml de solución de HCl al 37% peso/peso. Dicha mezcla fue agitada durante 3 hs manteniendo la temperatura en 40 °C. Transcurrido dicho período la solución se tornó transparente y posteriormente se le agregó, gota a gota, 27 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. Una vez agregado el TEOS, la mezcla se mantuvo a 40 °C durante 48 hs (la primera mitad del tiempo en agitación y luego sin agitación). El sólido obtenido fue filtrado y lavado a temperatura ambiente con agua ultra-pura. Luego, el mismo fue secado a 80 °C y calcinado a 500 °C por 6 hs, donde para llegar a esta temperatura se utilizó una rampa de calentamiento con una

velocidad de 1 °C/min. De este modo se obtuvo la estructura de SiO₂ SBA15 presentada esquemáticamente en la Figura 6-4.

Los poros de la SBA15 obtenida fueron llenados por carbono mediante un método de impregnación utilizando una solución de sacarosa en un medio de ácido sulfúrico, obteniendo así la estructura SBA15/C. En dicho proceso se empleó una solución con relación 2 a 1 de SBA15 y sacarosa en agua ultra-pura, utilizando 5 ml de agua por cada gramo de sacarosa. La mezcla SBA15/sacarosa fue agitada durante 2 hs, luego se le agregaron 0,14 ml de H₂SO₄ (98% peso/peso) por cada ml de agua y se mantuvo en agitación durante 1 h más. La mezcla obtenida fue secada en aire a 80 °C por 6 hs. Posteriormente se le realizó un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N₂ desde la temperatura ambiente hasta 700 °C por 5 hs, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Llegado a este punto la muestra resultante se dividió en dos partes: una se utilizó para generar el compuesto deseado de SBA15/C y en la otra se disolvió la matriz de SiO₂ para obtener el compuesto de carbono CMK-3 aislado con fines comparativos posteriores. La primera estructura (SBA15/C) se obtuvo mediante un nuevo tratamiento térmico a 900 °C en una atmósfera inerte de N₂. Mientras a la segunda se la trató con NaOH a 60 °C durante 5 hs para disolver la matriz de SiO₂, luego se la sometió a un tratamiento térmico en N₂ a 900 °C por 5 hs para obtener el CMK-3 [75]. La temperatura del tratamiento térmico final en ambos materiales es de suma importancia para desorber grupos funcionales y obtener un material con óptima conducción eléctrica [75].

El material obtenido fue caracterizado estructuralmente para corroborar la obtención del producto deseado. En la Figura 6-5 se presentan imágenes de SEM a diferentes escalas de la muestra SBA15/C. En las mismas se puede observar la existencia de partículas uniformes de un tamaño menor a 1 μm, constituidas a su vez por una estructura laminar a la escala nanométrica correspondiente con el esquema presentado en la Figura 6-4. Mediante isoterma de absorción se encontró que para la estructura del SBA15 los mesoporos y nanoporos tienen un tamaño de 8 nm y 1 nm respectivamente [71]. A su vez, un análisis termogravimétrico en aire, que se basa en medir el peso de la muestra a medida que la misma es calentada, permitió observar una pérdida del 45% de su masa al pasar los 600 °C en concordancia con la descomposición del carbono [71]. Dado que el SiO₂ presenta estabilidad a esta temperatura, se puede concluir que la composición final del material SBA15/C obtenido es de 55 % SiO₂ y 45 % carbono, en peso.

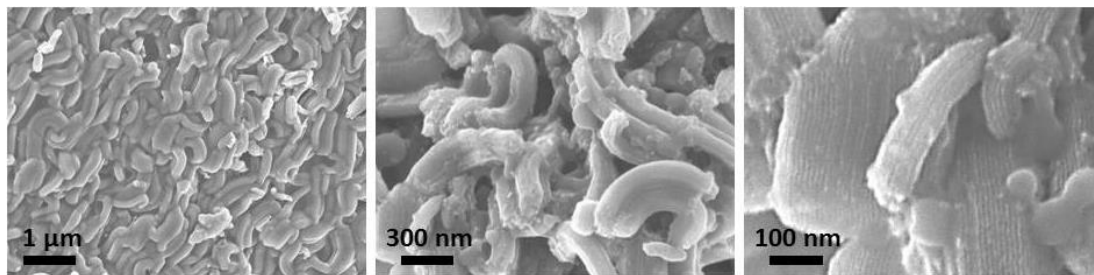


Figura 6-5: Imagen SEM del material SBA15/C sintetizado para diferentes magnificaciones.

6.4.2. CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE LITIACIÓN

El estudio del funcionamiento del material activo SBA15/C se realizó mediante la comparación de su rendimiento, como ánodo, con la de sus componentes SBA15 y CMK-3 por separado. La metodología de preparación de los electrodos de trabajo se encuentra descrita en el capítulo 2, donde el material activo empleado fue SBA15/C, SBA15 o CMK-3. En la Figura 6-6 se presentan las medidas de la capacidad en función del número de ciclos para los casos de SBA15/C (a), SBA15 (b) y CMK-3(c). La variación en las corrientes utilizadas para cada material es debida a

las diferentes capacidades de almacenamiento de los materiales y fueron seleccionadas para que la exigencia impuesta al material activo en todos los casos sea comparable.

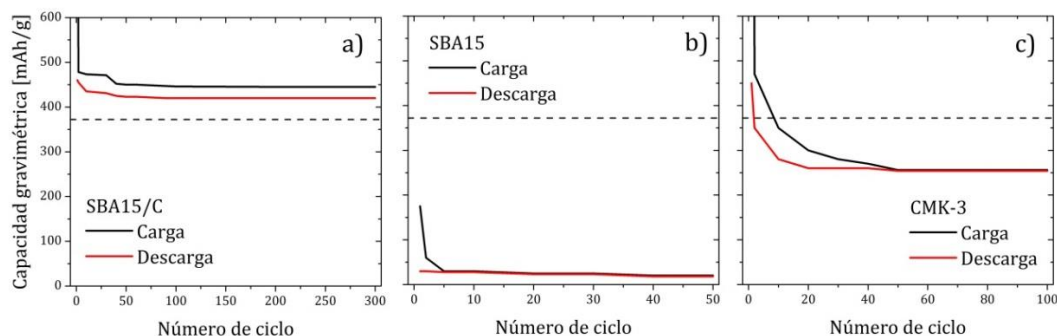


Figura 6-6: Medición de la capacidad gravimétrica en función del número de ciclos de carga/descarga para electrodos de: a) SBA15/C, b) SBA15 y c) CMK-3, con una corriente de 1,25 A/g, 0,3 A/g y 1,6 A/g respectivamente. En línea punteada se presenta el valor teórico de capacidad del grafito.

Puede notarse que para el caso del SBA15/C, Figura 6-6(a), existe una pérdida importante en la capacidad inicial, de hecho el valor de capacidad del primer ciclo de carga (1250 mAh/g) queda fuera de escala para permitir la correcta observación del resto del ciclado. Dicha capacidad de cargado no se ve acompañada por una capacidad de descarga, lo cual es característico de los procesos irreversibles. Este fenómeno se debe a la formación de la SEI y probablemente a la ocurrencia en simultáneo de las reacciones R_1 , R_2 y R_3 discutidas en la sección anterior. A partir del segundo ciclo se observa una capacidad aproximada de 450 mAh/g que se mantiene estable durante 300 ciclos. Dicha capacidad sobrepasa a la de los ánodos de grafito (representada por una línea punteada en la figura) demostrando que éste es un material activo muy prometedor.

Para definir si el funcionamiento del SBA15/C viene dictado por alguno de sus componentes o es consecuencia de una sinergia entre ambos se estudió cada uno por separado. En la Figura 6-6(b) se presenta el rendimiento del SBA15 sin la inclusión del material carbonoso. En dicho caso puede observarse nuevamente una gran diferencia en capacidad inicial de cargado y descargado, característica de los procesos irreversibles del SiO_2 . Luego de un primer ciclo con una capacidad de cargado de 175 mAh/g la misma cae notoriamente hasta estabilizarse en valores cercanos a 20 mAh/g. Se puede nota que si bien las formas funcionales de las curvas de SBA15/C y SBA15 son similares, la escala de capacidad para el segundo compósito es mucho menor. Esto se debe a que la falta del material carbonoso conductor limita la cantidad de SiO_2 accesible para la litación. En el segundo caso, la cantidad de SiO_2 que reacciona con el litio es mucho menor, contribuyendo así a la masa del electrodo pero no a la capacidad de carga, disminuyendo así la capacidad gravimétrica (ecuación 1-4). El caso restante, donde se estudia únicamente el comportamiento de la estructura carbonosa de CMK-3, se presenta en la Figura 6-6(c). En este caso la capacidad inicial también disminuye abruptamente, de hecho la capacidad de cargado del primer ciclo (3000 mAh/g) se encuentra fuera de escala. En este material carbonoso los procesos irreversibles no están limitados al primer ciclo, como puede observarse en Figura 6-6(c), y están asociados principalmente al proceso superficial de formación de la SEI¹². Debido a su estructura porosa el material presenta una gran área superficial y por lo tanto es de esperar la formación de una gran cantidad de SEI. Luego de los primeros 50 ciclos la capacidad llega a un valor estable de 250 mAh/g, menor que el observado para el SBA15/C. Por lo tanto es posible concluir que los componentes por separado no pueden lograr un rendimiento en el funcionamiento equivalente o superior al compuesto híbrido.

La característica más relevante del material desarrollado no está dada únicamente por superar la capacidad del grafito, sino por lograr mantener una alta capacidad incluso durante el

¹² Ver sección 4.1.2 del capítulo 4.

funcionamiento con altas densidades de corriente. Para analizar esta propiedad se realizó un tipo de estudio denominado C-Rate (por su nombre en inglés, *Rate Capability*), el mismo consiste en realizar ciclos de carga y descarga manteniendo constante la corriente de carga y variando la corriente de descarga mientras se estudia su efecto en la capacidad (de descarga). De este modo se emula el proceso de requerimiento de mayor o menor potencia (que es directamente proporcional a la corriente) durante la entrega de energía de la batería. Los resultados de dicho estudio se encuentran presentados en la Figura 6-7, donde los valores C/20, C/5, C/2, 1C, 2C y 4C hacen referencia a la corriente de descarga en unidades de corriente C¹³. En los primeros 5 ciclos tanto la corriente de carga como de descarga fue de C/20. Esta corriente muy baja (los procesos de carga y descarga demoran 20 hs cada uno) permite obtener una cota superior para la capacidad en la cual los efectos cinéticos son minimizados. En este caso la capacidad obtenida es de ~500 mAh/g, este valor es muy cercano a los 516 mAh/g que se pueden estimar teóricamente considerando un peso equivalente (25% cada una) para las 4 reacciones presentadas en la Tabla 6-4 y considerando la proporción de SiO₂ en la muestra (55%). En los siguientes ciclos se ajustó la corriente de carga en C/2 y se fue variando la corriente de descarga de acuerdo a los valores informados en la Figura 6-7. Es importante notar que la capacidad obtenida se ve poco alterada por las variaciones de corriente, incluso es posible descargar el electrodo en 15 min (4C) manteniendo una capacidad de ~400 mAh/g. Incluso a esta corriente la capacidad supera la capacidad teórica del grafito, presentada con una línea punteada en la Figura 6-7. Esta es una característica importante para una batería en las aplicaciones de alta potencia, como por ejemplo los vehículos eléctricos y algunas aplicaciones industriales. La posibilidad de mantener una gran capacidad incluso en altas corrientes no es normal en los electrodos de SiO₂, debido a que este óxido posee una baja conductividad. En este caso la matriz carbonosa aporta la conductividad necesaria para permitir un correcto funcionamiento incluso al forzar una rápida descarga. El último conjunto de puntos repite las corrientes de C/2 obteniendo la misma capacidad, corroborando de este modo que el electrodo no sufrió alteraciones debidas a los requerimientos de altas corrientes. Esta última característica también es fundamental porque implica que la batería puede ser exigida en un momento dado y volver a su funcionamiento normal posteriormente, debido a la estabilidad estructural del electrodo.

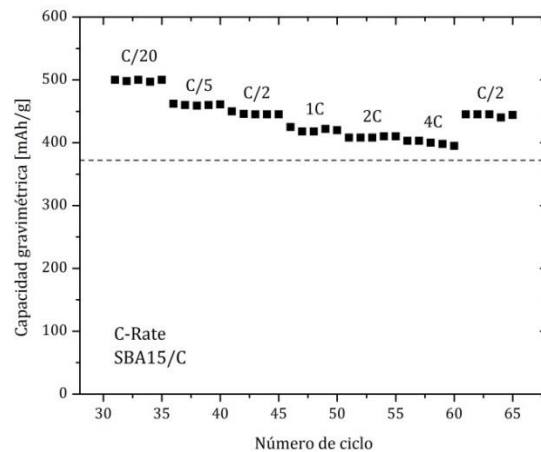


Figura 6-7: Estudio C-Rate sobre electrodos de SBA15/C variando la corriente cada 5 ciclos. La corriente de carga y descarga de los primeros 5 ciclos vale C/20, luego la corriente de carga se fija en C/2 y la de descarga toma el valor informado sobre los puntos. En línea punteada se presenta el valor teórico de capacidad del

¹³ La unidad de corriente C, que está asociada a la capacidad, representa la corriente necesaria para que el electrodo se descargue completamente en 1 h y es una unidad que facilita la comparación de electrodos diferentes. A modo de ejemplo una corriente de 2C (el doble de C) descarga en principio el electrodo en 30 min y una corriente de C/2 (la mitad de corriente que C) descarga el electrodo en 2hs.

grafito.

Las características estudiadas demuestran la posibilidad de obtener electrodos con las propiedades deseadas y un efecto complementario entre las partes que componen el SBA15/C. Este material permite probablemente la reducción durante el primer ciclo del SiO_2 formando Si, de acuerdo a las reacciones previamente analizadas, y el posterior almacenamiento reversible de Li en Si. La estructura subyacente de material carbonoso funciona como una matriz conectora que permite el rápido acceso de iones y electrones a la mayor parte del SiO_2 , posibilitando obtener altas capacidades y el correcto funcionamiento en altas densidades de corriente.

6.5. CONCLUSIONES DE NUEVOS MATERIALES

El desarrollo de nuevos materiales para el almacenamiento de litio despierta un gran interés para la comunidad científica. Además de la síntesis de materiales, constantemente surgen nuevas técnicas de estudio permitiendo una mejor caracterización y llevando a que esta área de investigación continúe avanzando. El conocimiento de los procesos que definen el funcionamiento de cada material permite el rediseño de los mismos para su optimización y la postulación de otros materiales con mejores características.

En este marco se presentó el estudio de algunos materiales particulares de interés (óxido de grafito, grafeno con defectos decorado con clústeres de silicio, dióxido de silicio e híbridos de dióxido de silicio con carbono) buscando comprender su funcionamiento y las propiedades que presentan para posibilitar su mejora. Todos estos materiales se presentan como alternativas interesantes al actual ánodo de grafito, pero requieren de una mayor investigación en vistas a su implementación comercial. Los estudios realizados permiten conocer en mayor detalle algunas características de su funcionamiento y abren las puertas para nuevas investigaciones.

Si bien los sistemas analizados pueden nuclearse dentro de un mismo grupo, de materiales carbonosos y/o basados en silicio con diferentes grados de oxidación, los métodos de análisis presentados pueden ser empleados en una gran variedad de materiales. Los estudios basados en cálculos de primeros principios han demostrado ser una herramienta muy versátil y con resultados de gran precisión para el análisis de los materiales que componen las baterías [19]. A su vez, las técnicas de análisis experimental han aumentado notoriamente la precisión en la caracterización estructural y de funcionamiento, siendo frecuente el empleo de técnicas *in-situ* e *in-operando*. Por otro lado, la caracterización de la performance de los materiales ha tomado últimamente un rumbo más cercano a su aplicación dentro de la batería. Además del estudio de la capacidad gravimétrica de los materiales como propiedad a mejorar, se realiza (y normalmente exige) el análisis del funcionamiento a diferentes velocidades (estudios C-Rate) y el estudio de la estabilidad estructural durante ciclados prolongados.

6.6. REFERENCIAS

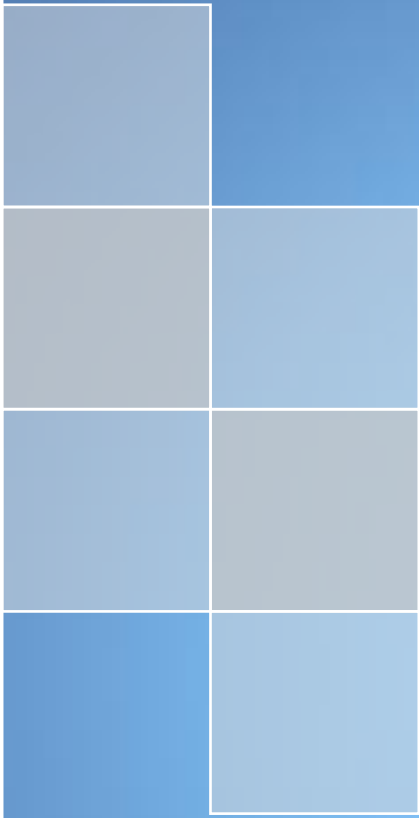
- [1] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11444–11502. doi:10.1021/cr500207g.
- [2] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, et al., Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6709–6732. doi:10.1039/C5TA00361J.
- [3] B. Gao, C. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X.P. Tang, et al., Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 69–75. doi:10.1016/S0009-2614(00)00851-4.
- [4] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, J. Bernholc, Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 4. doi:10.1103/PhysRevLett.88.075506.
- [5] T. Bhardwaj, A. Antic, B. Pavan, V. Barone, B.D. Fahlman, Enhanced electrochemical lithium storage by graphene nanoribbons, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12556–12558. doi:10.1021/ja106162f.
- [6] E.J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries, *Nano Lett.* 8 (2008) 2277–2282. doi:10.1021/nl800957b.
- [7] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [8] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2049–2053. doi:10.1016/j.carbon.2009.03.053.
- [9] D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang, et al., Li storage properties of disordered graphene nanosheets, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3136–3142. doi:10.1021/cm900395k.
- [10] M.E. Stournara, V.B. Shenoy, Enhanced Li capacity at high lithiation potentials in graphene oxide, *J. Power Sources.* 196 (2011) 5697–5703. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.024.
- [11] Y.-R. Kang, Y.-L. Li, F. Hou, Y.-Y. Wen, D. Su, Fabrication of electric papers of graphene nanosheet shelled cellulose fibres by dispersion and infiltration as flexible electrodes for energy storage, *Nanoscale.* 4 (2012) 3248–3253. doi:10.1039/C2NR30318C.
- [12] L. David, G. Singh, Reduced Graphene Oxide Paper Electrode: Opposing Effect of Thermal Annealing on Li and Na Cyclability, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 28401–28408. doi:10.1021/jp5080847.
- [13] O.C. Compton, B. Jain, D.A. Dikin, A. Abouimrane, K. Amine, S.T. Nguyen, Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios, *ACS Nano.* 5 (2011) 4380–4391. doi:10.1021/nn1030725.
- [14] T. Cassagneau, J.H. Fendler, High density rechargeable lithium-ion batteries self-assembled from graphite oxide nanoplatelets and polyelectrolytes, *Adv. Mater.* 10 (1998) 877–881. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199808)10:11<877::AID-ADMA877>3.0.CO;2-1.
- [15] C.B. Robledo, M. Otero, G. Luque, O. Cámara, D. Barraco, M.I. Rojas, et al., First-principles studies of lithium storage in reduced graphite oxide, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 232–237. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.013.
- [16] C.B. Robledo, J.E. Thomas, G. Luque, E.P.M. Leiva, O. Cámara, D. Barraco, et al., An experimental and theoretical approach on the effect of presence of oxygen in milled graphite as lithium storage material, *Electrochim. Acta.* (2014). doi:10.1016/j.electacta.2014.05.117.

- [17] M.K. Aydinol, G. Ceder, First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides for Secondary Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3832–3835. doi:10.1149/1.1838099.
- [18] M.K. Aydinol, A.F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, J. Joannopoulos, Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 1354–1365. doi:10.1103/PhysRevB.56.1354.
- [19] A. Urban, D.H. Seo, G. Ceder, Computational understanding of Li-ion batteries, *Npj Comput. Mater.* 2 (2016). doi:10.1038/npjcompumats.2016.2.
- [20] S.L. Kuo, W.R. Liu, C.P. Kuo, N.L. Wu, H.C. Wu, Lithium storage in reduced graphene oxides, *J. Power Sources*. 244 (2013) 552–556. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.186.
- [21] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nat. Mater.* 14 (2015) 271–279. doi:10.1038/nmat4170.
- [22] X. Li, L. Zhi, Graphene hybridization for energy storage applications, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 3189–3216. doi:10.1039/c7cs00871f.
- [23] R. Raccichini, A. Varzi, D. Wei, S. Passerini, Critical Insight into the Relentless Progression Toward Graphene and Graphene-Containing Materials for Lithium-Ion Battery Anodes, *Adv. Mater.* 29 (2017). doi:10.1002/adma.201603421.
- [24] M. Sathish, T. Tomai, I. Honma, Graphene anchored with Fe₃O₄ nanoparticles as anode for enhanced Li-ion storage, *J. Power Sources*. (2012). doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.099.
- [25] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J.T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, et al., Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability, *Nano Lett.* 11 (2011) 2644–2647. doi:10.1021/nl200658a.
- [26] F. Liu, J. Liang, C. Zhang, L. Yu, J. Zhao, C. Liu, et al., Results in Physics Reduced graphene oxide encapsulated sulfur spheres for the lithium- sulfur battery cathode, *Results Phys.* 7 (2017) 250–255. doi:10.1016/j.rinp.2016.12.049.
- [27] Y. Zhang, X. Xia, X. Wang, C.D. Gu, J. Tu, Graphene oxide modified metallic lithium electrode and its electrochemical performances in lithium-sulfur full batteries and symmetric lithium-metal coin cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 66161–66168. doi:10.1039/C6RA13039A.
- [28] J. Bobnar, M. Lozinšek, G. Kapun, C. Njel, R. Dedryvère, B. Genorio, et al., Fluorinated reduced graphene oxide as a protective layer on the metallic lithium for application in the high energy batteries, *Sci. Rep.* 8 (2018) 5819. doi:10.1038/s41598-018-23991-2.
- [29] C. Chou, G.S. Hwang, Role of Interface in the Lithiation of Silicon- Graphene Composites : A First Principles Study, *J. Phys. Chem.* 117 (2013) 9598–9604. doi:10.1021/jp402368k.
- [30] Y. Ye, X. Xie, J. Rick, F. Chang, B. Hwang, Improved anode materials for lithium-ion batteries comprise non-covalently bonded graphene and silicon nanoparticles, *J. Power Sources*. 247 (2014) 991–998. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.048.
- [31] W. Sun, R. Hu, H. Liu, M. Zeng, L. Yang, H. Wang, et al., Embedding nano-silicon in graphene nanosheets by plasma assisted milling for high capacity anode materials in lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 268 (2014) 610–618. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.039.
- [32] L. Ji, H. Zheng, A. Ismach, Z. Tan, S. Xun, E. Lin, et al., Graphene/Si multilayer structure anodes for advanced half and full lithium-ion cells, *Nano Energy.* 1 (2012) 164–171. doi:10.1016/j.nanoen.2011.08.003.
- [33] Z. Wu, G. Zhou, L. Yin, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy.* 1 (2012) 107–131. doi:10.1016/j.nanoen.2011.11.001.

- [34] J. Ren, Q. Wu, G. Hong, W. Zhang, H. Wu, K. Amine, et al., Silicon – Graphene Composite Anodes for High-Energy Lithium Batteries, *Energy Technol.* 1 (2013) 77–84. doi:10.1002/ente.201200038.
- [35] F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, et al., Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications, *J. Power Sources.* 269 (2014) 873–882. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.064.
- [36] X. Yang, Z. Wen, X. Xu, B. Lin, Z. Lin, High-Performance Silicon/Carbon/Graphite Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1341–1344. doi:10.1149/1.2199435.
- [37] P. Scheier, B. Marsen, K. Sattler, Films of silicon nanoparticles grown by gas aggregation, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6069–6075. doi:10.1063/1.1618936.
- [38] F. Klauser, R. Stijepovic, N. Endstrasser, S. Jaksch, N. Memmel, P. Scheier, Oxidation study of silicon nanoparticle thin films on HOPG, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2999–3004. doi:10.1016/j.susc.2009.08.007.
- [39] M.L. Urquiza, M. Otero, G.L. Luque, D. Barraco, E.P.M. Leiva, First-Principles studies of silicon underpotential deposition on defective graphene and its relevance for lithium-ion battery materials, *Electrochim. Acta.* 208 (2016) 92–101. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.001.
- [40] J. Wu, F. Hagelberg, K. Sattler, First-principles calculations of small silicon clusters adsorbed on a graphite surface, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 085441. doi:10.1103/PhysRevB.72.085441.
- [41] Y. Tang, Z. Liu, X. Dai, Z. Yang, W. Chen, D. Ma, et al., Theoretical study on the Si-doped graphene as an efficient metal-free catalyst for CO oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 308 (2014) 402–407. doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.189.
- [42] S. Sharma, Density functional calculation of silicon adatom adsorption on pure and defected graphene, *Philos. Mag.* 94 (2014) 867–875. doi:10.1080/14786435.2013.861945.
- [43] K. Takeda, K. Shiraishi, Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 14916–1492. doi:10.1103/PhysRevB.50.14916.
- [44] A. Lopez-bezanilla, W. Zhou, J. Idrobo, Electronic and Quantum Transport Properties of Atomically Identified Si Point Defects in Graphene, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1711–1718. doi:10.1021/jz500403h.
- [45] Y. Tang, Z. Yang, X. Dai, A theoretical simulation on the catalytic oxidation of CO on Pt/graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16566–16572. doi:10.1039/c2cp41441d.
- [46] W. Zhou, M.D. Kapetanakis, M.P. Prange, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, J. Idrobo, Direct Determination of the Chemical Bonding of Individual Impurities in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.206803.
- [47] J.H. Wu, F. Hagelberg, Density functional studies of small silicon clusters adsorbed on graphite (0001) and diamond (100), *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.76.155409.
- [48] M. Li, Y. Liu, J. Zhao, X. Wang, Si clusters/defective graphene composites as Li-ion batteries anode materials: A density functional study, *Appl. Surf. Sci.* 345 (2015) 337–343. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.144.
- [49] S.P. Koenig, N.G. Boddeti, M.L. Dunn, J.S. Bunch, Ultrastrong adhesion of graphene membranes, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 543–546. doi:10.1038/nnano.2011.123.
- [50] C.B. Robledo, M.I. Rojas, O. Camara, E.P.M. Leiva, First-principles studies concerning optimization of hydrogen storage in nanoporous reduced graphite oxide, *International J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 4396–4403. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.206.

- [51] and D.C.J. D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, Equilibrium Shape of Si, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 1643–1647. doi:10.1103/PhysRevLett.70.1643.
- [52] W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, E. Wang, First principles study of lithium insertion in bulk silicon, *J. Phys. Condens. Matter.* 22 (2010). doi:10.1088/0953-8984/22/41/415501.
- [53] W.-S. Chang, C.-M. Park, J.-H. Kim, Y.-U. Kim, G. Jeong, H.-J. Sohn, Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6895. doi:10.1039/c2ee00003b.
- [54] T. Kim, S. Park, S.M. Oh, Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study on Li⁺ Uptake/Extraction Mechanism in SiO Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1112. doi:10.1149/1.2790282.
- [55] B. Guo, J. Shu, Z. Wang, H. Yang, L. Shi, Y. Liu, et al., Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1876–1878. doi:10.1016/j.elecom.2008.09.032.
- [56] Q. Sun, B. Zhang, Z.-W. Fu, Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3774–3779. doi:10.1016/j.apsusc.2007.11.058.
- [57] M. a. Al-Maghrabi, J. Suzuki, R.J. Sanderson, V.L. Chevrier, R. a. Dunlap, J.R. Dahn, Combinatorial Studies of Si_{1-x}O_x as a Potential Negative Electrode Material for Li-Ion Battery Applications, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1587–A1593. doi:10.1149/2.115309jes.
- [58] C.C. Nguyen, H. Choi, S.-W. Song, Roles of Oxygen and Interfacial Stabilization in Enhancing the Cycling Ability of Silicon Oxide Anodes for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A906--A914. doi:10.1149/2.118306jes.
- [59] G. Lener, M. Otero, D.E. Barraco, E.P.M. Leiva, Energetics of silica lithiation and its applications to lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 259 (2018) 1053–1058. doi:10.1016/j.electacta.2017.10.126.
- [60] M. Jiao, K. Liu, Z. Shi, C. Wang, SiO₂/Carbon Composite Microspheres with Hollow Core-Shell Structure as a High-Stability Electrode for Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem.* 4 (2017) 542–549. doi:10.1002/celc.201600658.
- [61] M. Li, Y. Zeng, Y. Ren, C. Zeng, J. Gu, X. Feng, et al., Fabrication and lithium storage performance of sugar apple-shaped SiO_x@C nanocomposite spheres, *J. Power Sources.* 288 (2015) 53–61. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.127.
- [62] J. Tu, Y. Yuan, P. Zhan, H. Jiao, X. Wang, H. Zhu, et al., Straightforward Approach toward SiO₂ Nanospheres and Their Superior Lithium Storage Performance, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 7357–7362. doi:10.1021/jp5011023.
- [63] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, et al., Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* 1 (2013) 011002. doi:10.1063/1.4812323.
- [64] Y. Yao, J. Zhang, L. Xue, T. Huang, A. Yu, Carbon-coated SiO₂ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 196 (2011) 10240–10243. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.08.009.
- [65] S. Hao, Z. Wang, L. Chen, Amorphous SiO₂ in tunnel-structured mesoporous carbon and its anode performance in Li-ion batteries, *Mater. Des.* 111 (2016) 616–621. doi:10.1016/j.matdes.2016.09.020.
- [66] A. Ostadhosseini, S.-Y. Kim, E.D. Cubuk, Y. Qi, A.C.T. van Duin, Atomic Insight into the Lithium Storage and Diffusion Mechanism of SiO₂/Al₂O₃ Electrodes of Lithium Ion Batteries: ReaxFF Reactive Force Field Modeling, *J. Phys. Chem. A.* 120 (2016) 2114–2127. doi:10.1021/acs.jpca.5b11908.

- [67] J.R. Szczech, S. Jin, Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 56–72. doi:10.1039/C0EE00281J.
- [68] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan, Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3981–3987. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.014.
- [69] H.Y. Lee, S.M. Lee, Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 465–469. doi:10.1016/j.elecom.2004.03.005.
- [70] J.K. Lee, K.B. Smith, C.M. Hayner, H.H. Kung, Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes., *Chem. Commun. (Camb).* 46 (2010) 2025–7. doi:10.1039/b919738a.
- [71] G. Lener, M. Otero, E. Leiva, D. Barraco, *Ánodo de SBA15/C para almacenamiento electroquímico de energía eléctrica*, 2017.
- [72] L.A. Cano, A.A. Garcia Blanco, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag, Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts, *Catal. Today.* 282 (2017) 204–213. doi:10.1016/j.cattod.2016.06.054.
- [73] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036. doi:10.1021/ja974025i.
- [74] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, et al., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science.* 279 (1998) 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548.
- [75] H.J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Modification of SBA-15 pore connectivity by high-temperature calcination investigated by carbon inverse replication, *Chem. Commun.* 1 (2001) 349–350. doi:10.1039/b009762o.



COMENTARIOS FINALES



7. COMENTARIOS FINALES

El desarrollo en la generación, almacenamiento, transporte y uso de la energía se encuentra históricamente ligado al progreso de la humanidad. En la actualidad, nos encontramos frente a una transformación inevitable de la matriz energética impulsada por factores ambientales, económicos, políticos y sociales. El presente demuestra un crecimiento en la inclusión de fuentes sustentables y se plantea como un momento de quiebre en el desarrollo energético. Dentro de este proceso global, Argentina se encuentra en una posición privilegiada debido a sus vastos recursos naturales. Nuestro país cuenta con la potencialidad de generar la mayor parte de su energía de forma sustentable, mediante fuentes renovables como la solar, eólica, hidráulica, entre otras. Además, posee los recursos minerales necesarios para la producción de vectores energéticos que permitan la inclusión de esta “energía limpia” en la red. En particular, Argentina junto a Bolivia y Chile forman el *Triángulo ABC* que nuclea el 70% de las reservas mundiales de litio en salares, es decir, en fuentes de fácil extracción. Debido a que las baterías de ion-litio son hoy el principal vector energético utilizado, y lo seguirán siendo en el futuro cercano, dicho recurso es estratégico en el proceso de transformación energética.

En el contexto anterior, es de especial interés el estudio de los materiales que componen las baterías de litio actuales y los nuevos sistemas que se postulan como alternativas a los mismos. A lo largo del trabajo presentado se investigaron diferentes sistemas de almacenamiento de litio que funcionan como ánodo dentro de la batería. Entre ellos se encuentran el litio metálico [1], el grafito [2,3], los electrodos compuestos (de forma general y en particular de silicio, estaño y grafito) [4], los óxidos de grafito [5], el grafeno con defectos y decorado con silicio [6], el dióxido de silicio [7] y un compuesto nanoestructurado híbrido de dióxido de silicio y carbono [8]. El estudio de los mismos se realizó empleando una gran variedad de métodos. Entre ellos se pueden destacar las técnicas espectroscópicas (XPS, EPMA e IXS), estructurales (SEM y DRX), electroquímicas (galvanostáticas, potenciostáticas, voltamétricas y C-Rate) y los métodos teóricos (Monte Carlo, mecánica estadística, analíticos y DFT).

El estudio teórico-experimental realizado sobre litio metálico se centra en el deterioro que sufre el mismo al entrar en contacto con el aire del ambiente [1]. Este es un factor importante cuando se plantea el manejo industrial del mismo para la producción de baterías de Li-S y Li-O₂ (también llamadas Li-Aire). Se determinó que durante los primeros minutos de exposición la superficie del litio es cubierta por una capa de LiOH. El mecanismo de crecimiento demostró estar limitado por la difusión del agua a través de dicha capa, con un coeficiente de difusión de $D = (5,1 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. A su vez, la metodología desarrollada abre las puertas a nuevos estudios sobre los procesos que ocurren en la superficie del litio u otros metales alcalinos en contacto con diferentes gases o solventes.

Debido a que casi la totalidad de las baterías actuales funcionan con ánodos basados en grafito, las investigaciones sobre este material son de gran importancia. Se presentó un estudio detallado sobre este sistema desde diferentes enfoques, buscando una mayor comprensión de su funcionamiento. Las mediciones electroquímicas y estructurales permitieron corroborar la existencia de diferentes fases durante los procesos de cargado y descargado. Desde una perspectiva estadística se logró analizar termodinámicamente la formación de dichas fases [2] y predecir las variaciones entrópicas y energéticas asociadas. El modelo desarrollado se basa en las interacciones entre los iones litio dentro de la red, y permite de este modo estudiar las mismas. Es interesante resaltar que las interacciones entre iones litio que se encuentran separados por una lámina de grafeno aparentan ser repulsivas, mientras que las interacciones de iones litio dentro de la misma capa se mostraron como atractivas. Por otro lado, mediante la combinación de técnicas espectroscópicas y simulaciones teóricas, se estudió la distribución electrónica local de las

estructuras formadas [3]. Esto permitió ampliar la información existente sobre el sistema y plantear las bases para la realización de experimentos *in-situ*. El grafito es un material que presenta muchos desafíos e interrogantes de gran interés para las investigaciones científicas, en este sentido los métodos empleados proyectan posibilidades para estudiar nuevas propiedades del sistema.

La búsqueda de materiales que reemplacen al grafito ha generado una extensa gama de investigaciones en la bibliografía. El uso de electrodos compuestos por más de un material activo permite beneficiarse de las cualidades de sus componentes, mediante la optimización de las proporciones. El estudio analítico realizado al respecto permite el diseño de dichos materiales, considerando propiedades de gran importancia como la capacidad, la expansión volumétrica, el potencial de operación, la densidad de energía y los efectos cinéticos [4]. El modelo desarrollado es de especial interés cuando se estudian materiales que sufren expansiones volumétricas durante la carga, como el silicio y el estaño, y permite una comparación integral considerando este efecto. Los materiales derivados del grafito surgen como las primeras alternativas al mismo. En este campo, se presentaron estudios teóricos [5,6] que permitieron indagar sobre el funcionamiento de dichos materiales llegando a una comprensión de sus propiedades. A partir de una perspectiva atómica se lograron obtener resultados que permiten estimar propiedades macroscópicas del sistema, como son el potencial de litación y la capacidad de almacenamiento.

Pasando a otro tipo de materiales, es de especial interés el caso del dióxido de silicio por las posibilidades que presenta en la aplicación comercial. El mismo posee una gran abundancia en nuestro país y tanto su extracción como procesado tienen un costo relativamente bajo. Inicialmente desde un enfoque teórico [7], se estudiaron los posibles procesos que pueden ocurrir durante el almacenamiento de litio en dióxido de silicio, demostrando su potencialidad como material de ánodo. Luego se desarrolló un material híbrido [8] que emplea al dióxido de silicio como material activo y una matriz nanoestructurada de carbono como estabilizador estructural y conductor, tanto electrónico como iónico. El desarrollo de dicho material se encuentra patentado [8] debido a su potencialidad de aplicación, demostrando cómo la búsqueda de nuevos materiales puede tener un impacto directo en el desarrollo de la industria de baterías.

Además del interés particular que despierta cada uno de los sistemas considerados, cabe resaltar a modo general la importancia del uso combinado de técnicas experimentales y teóricas. Esta conexión permitió corroborar, mediante experimentos, la precisión de los resultados obtenidos teóricamente. Un ejemplo de ello es el caso de los electrodos compuestos (capítulo 5), donde se fabricó y midió el funcionamiento de un material para contrastarlo con las estimaciones del modelo. La finalidad de dicho estudio es incentivar el diseño de electrodos mediante el modelo presentado y de este modo acelerar el proceso de desarrollo de los mismos. Además, la inclusión de resultados teóricos aportó una mayor claridad en el análisis de los resultados obtenidos experimentalmente. De particular interés en este sentido es el análisis espectroscópico del grafito (capítulo 4), donde el contraste teórico-experimental permitió entender el origen de las señales observadas. Sobre dicho material también se presentó un estudio termodinámico, desde un marco teórico, que utilizó resultados experimentales para ajustar el modelo y luego para corroborar su predictibilidad. A su vez, la predicción de los modelos teóricos se empleó para comprender el funcionamiento de los nuevos sistemas derivados a partir del grafito (capítulo 6). Con una metodología similar se estudiaron teóricamente las propiedades del dióxido de silicio y luego se preparó un ánodo basado en este material para corroborar experimentalmente su potencialidad como almacenador de iones litio (capítulo 6). Finalmente es destacable en este contexto la metodología de estudio desarrollada para el análisis de la corrosión en aire del litio metálico (capítulo 3). Esta metodología se basa en el uso de forma mancomunada de técnicas experimentales y teóricas para estudiar la intensidad del pico de rayos X característicos del oxígeno I , asociada al espesor de la capa de corrosión. Mientras que experimentalmente se estudió la dependencia

temporal de la corrosión $I(t)$, las simulación teóricas aportan información estructural $I(x)$ y juntas permiten estudiar el crecimiento $x(t)$ de la capa de óxido superficial.

La investigación en materiales para almacenamiento de energía y en particular en baterías de litio se encuentra en constante crecimiento. Diariamente se desarrollan nuevos sistemas que permiten avanzar hacia una mayor aplicabilidad de las baterías en la matriz energética, con una consecuencia directa en su transformación sustentable. Si bien los estudios presentados se centran en materiales de ánodo, muchas de las técnicas y metodologías desarrolladas pueden adaptarse para estudiar otras partes de la batería. En este sentido, existe una vasta cantidad de estudios buscando mejorar las propiedades de los cátodos, a partir de los cuales se han derivado modificaciones sobre los materiales empleados comercialmente. Cabe destacar que el estudio de mecánica estadística presentado para grafito, el modelo desarrollado para electrodos compuestos y los análisis realizados en base a los cálculos DFT pueden ser aplicados análogamente en los cátodos. Por otro lado, existe una importante rama de investigaciones sobre variantes del electrolito que potencien los posibles electrodos. Por ejemplo, la inclusión de pequeñas cantidades de aditivos (~1%) en los electrolitos permite estabilizar notablemente el funcionamiento de los ánodos de silicio; en este sentido, cabe destacar que el electrolito empleado en el estudio de electrodos compuestos fue diferente al caso del grafito puro debido a la presencia de silicio. En el caso particular de los sistemas de Li-S, son característicos los estudios sobre separadores buscando detener la migración de polisulfuros y así ampliar la vida útil de dichas baterías. Además de disminuir la capacidad reversible del cátodo, la migración de polisulfuros hacia la superficie del ánodo de litio afecta su funcionamiento. En este sentido, la metodología presentada para el estudio del litio metálico posibilitaría estudiar el efecto de la llegada de polisulfuros a la superficie del litio. Desde una perspectiva más industrial son importantes los estudios sobre los diferentes diseños estructurales de las baterías variando el tamaño de los electrodos, cantidades de electrolito, disposición de las celdas (en serie o en paralelo), circuitos electrónicos de control, medidas de seguridad en caso de fallas, entre otros. Todos estos factores dependen, y a su vez influyen, en la elección de los materiales de electrodo. Es importante resaltar que todos los estudios sobre baterías se encuentran entrelazados con factores económicos, ambientales y sociales. A modo de ejemplo, se puede mencionar que la inclusión o exclusión de cualquier material tiene un efecto directo en el tipo de minería requerida, sus costos asociados (económicos y ambientales) y el impacto social (local o global) que pueda involucrar. Finalmente es importante destacar el reciente aumento en los estudios relacionados al reciclado de las baterías. Esto será fundamental cuando se apliquen masivamente en el uso de vehículos eléctricos.

Los estudios sobre sistemas que involucran baterías son intrínsecamente multidisciplinarios debido a la complejidad del sistema. Más allá de la coexistencia teórica-experimental resaltada, la gran cantidad de tópicos que se deben abarcar requiere de la suma de diversos enfoques para lograr una mirada completa. Alrededor de todo el sistema científico, la investigación en el área de baterías ha urgido a la colaboración entre grupos de diferentes ramas de la ciencia, instando a la formación de grupos naturalmente interdisciplinarios, donde cada uno de sus miembros aporte desde su área en particular pero requiriendo de un conocimiento del sistema como un todo. Este proceso de desarrollo del conocimiento científico no es exclusivo del área de baterías y quizás el ejemplo más notorio del mismo se inició con el desarrollo de la nanotecnología. El avance de este proceso impulsa el desarrollo de un lenguaje común que permitirá una comunicación más fluida, potenciando la interacción entre investigadores provenientes de distintas disciplinas.

7.1. REFERENCIAS

- [1] M. Otero, G. Lener, J. Trincavelli, D. Barraco, M.S. Nazzarro, O. Furlong, et al., New kinetic insight into the spontaneous oxidation process of lithium in air by EPMA, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 64–70. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.060.
- [2] M. Otero, A. Sigal, E.M. Perassi, D. Barraco, E.P.M. Leiva, Statistical mechanical modeling of the transition Stage II → Stage I of Li-ion storage in graphite. A priori vs induced heterogeneity, *Electrochim. Acta.* 245 (2017) 569–574. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.128.
- [3] G.E. Stutz, M. Otero, S.A. Ceppi, C.B. Robledo, G. Luque, E. Leiva, et al., Intercalation stage dependence of core electronic excitations in Li-intercalated graphite from inelastic X-ray scattering, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 253901. doi:10.1063/1.4986922.
- [4] M. Otero, C. Heim, E.P.M. Leiva, N. Wagner, A. Friedrich, Design-Considerations regarding Silicon/Graphite and Tin/Graphite Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries, (2018) 1–10. doi:10.1038/s41598-018-33405-y.
- [5] C.B. Robledo, M. Otero, G. Luque, O. Cámara, D. Barraco, M.I. Rojas, et al., First-principles studies of lithium storage in reduced graphite oxide, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 232–237. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.013.
- [6] M.L. Urquiza, M. Otero, G.L. Luque, D. Barraco, E.P.M. Leiva, First-Principles studies of silicon underpotential deposition on defective graphene and its relevance for lithium-ion battery materials, *Electrochim. Acta.* 208 (2016) 92–101. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.001.
- [7] G. Lener, M. Otero, D.E. Barraco, E.P.M. Leiva, Energetics of silica lithiation and its applications to lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 259 (2017) e16–e17. doi:10.1016/j.electacta.2017.10.126.
- [8] G. Lener, M. Otero, E. Leiva, D. Barraco, Ánodo de SBA15/C para almacenamiento electroquímico de energía eléctrica, Patente Argentina (20170103340) y Estados Unidos (15/827276), 2017.

