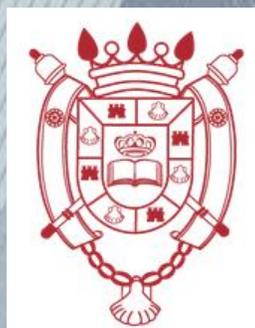


Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Ciencias Químicas - Departamento de Química Teórica y
Computacional

Universidad Nacional de Santiago del Estero
Facultad de Agronomía y Agroindustrias – INBIONATEC del NOA

*Simulación de la intercalación de Litio en
materiales carbonosos a partir de modelos
atomísticos. Aplicación a sistemas
experimentales*



Doctorando: Lic. Edgardo Maximiliano Gavilán Arriazu

Directores: Dr. Oscar Alejandro Oviedo

Dr. Oscar Alejandro Pinto

Córdoba 2019

INDICE

Capítulo 1: Introducción general

1.1. Sistemas de almacenamiento de energía: Baterías.....	1
1.1.1. Clasificación de las baterías.....	2
1.1.2. Celda electroquímica.....	3
1.1.3. Parámetros de una batería.....	6
1.2. Baterías de ion-litio.....	7
1.2.1. Electrolito.....	10
1.2.2. Electrodo.....	10
1.2.2.1. Cátodo.....	10
1.2.2.2. Ánodo.....	11
1.2.2.2.1. Grafito.....	12
1.3. El proceso de intercalación de ion litio en grafito.....	15
1.3.1. Intercalación: definición e intercalación de ion litio en grafito.....	15
1.3.2. Compuestos de intercalación de ion litio en grafito.....	16
1.3.3. Técnicas electroquímicas para el estudio de los procesos del sistema ion litio/grafito.....	21
1.4. Mecánica estadística.....	27
1.5. Transiciones de fase y fenómenos críticos.....	30
1.6. Objetivos de la presente tesis.....	34
1.7. Referencias.....	36

Capítulo 2: Métodos computacionales, modelos y algoritmos

2.1. Introducción.....	41
2.2. Modelado teórico.....	41
2.2.1. Modelado del sustrato de grafito: gas-red.....	41
2.2.2. Hamiltoniano.....	45
2.3. Simulaciones de Monte Carlo.....	48
2.3.1. Simulación de Monte Carlo en el Ensamble Canónico.....	50
2.3.1.1. Algoritmo de Templado Paralelo.....	51

2.3.2. Simulación de Monte Carlo en el Ensamble Gran Canónico.....	52
2.3.2.1. Algoritmo de Metrópolis.....	53
2.3.3. Simulación de Monte Carlo Cinético.....	54
2.4. Escaleo de Tamaño Finito para el estudio de transiciones de fase.....	58
2.4.1. Exponentes críticos y efectivos.....	62
2.4.2. Cómo identificar el orden de la transición.....	64
2.4.3. Temperatura de la transición en el límite termodinámico.....	67
2.5. Referencias.....	69

Capítulo 3: Transición de fase del *stage II* en el sistema ion litio-grafito

3.1. Introducción.....	71
3.2. Modelo teórico.....	72
3.2.1. Parámetro de orden.....	73
3.2.2. Observables medidas.....	75
3.3. Resultados.....	76
3.4. Conclusiones del capítulo.....	83
3.5. Referencias.....	83

Capítulo 4: Intercalación de ion litio en grafito mediante simulaciones de Monte Carlo: interacciones electrostáticas

4.1. Introducción.....	86
4.2. Validación del código de Monte Carlo Gran Canónico.....	87
4.3. Modelo teórico.....	88
4.4. Resultados.....	90
4.4.1. Descripción detallada de los <i>plateaus</i>	93
4.4.2. <i>Stage IV-II</i> y <i>(IV-II)*</i>	96
4.5. Conclusiones del capítulo.....	98
4.6. Referencias.....	99

Capítulo 5: Intercalación de ion litio en grafito mediante simulaciones de Monte Carlo: interacciones electrostáticas e interacciones elásticas

5.1. Introducción.....	101
5.2. Modelo teórico.....	102
5.2.1. Ajuste de la repulsión entre láminas.....	102
5.3. Resultados.....	108
5.4. Conclusiones del capítulo.....	112
5.5. Referencias.....	113

Capítulo 6: Influencia de la cinética en el sistema ion litio / grafito

6.1. Introducción.....	114
6.2. Validación del código de kMC resolviendo la segunda ley de Fick para un modelo unidimensional.....	118
6.3. Modelo teórico.....	121
6.3.1. Ecuación de velocidad y parametrización del modelo con medidas experimentales.....	123
6.3.1.1. Barrera de energía para la difusión.....	123
6.3.1.2. Barrera de energía para la inserción / deinserción.....	125
6.4. Resultados.....	129
6.5. Conclusiones del capítulo.....	135
6.6. Referencias.....	136

Capítulo 7: Estudio cinético electroquímico del sistema ion litio / grafito mediante simulaciones de Monte Carlo Cinético

7.1. Introducción.....	139
7.2. Modelo teórico.....	140
7.3. Resultados.....	142
7.3.1. Voltametría Cíclica.....	142

Capítulo 1

Introducción general

1.1. Sistemas de almacenamiento de energía: Baterías

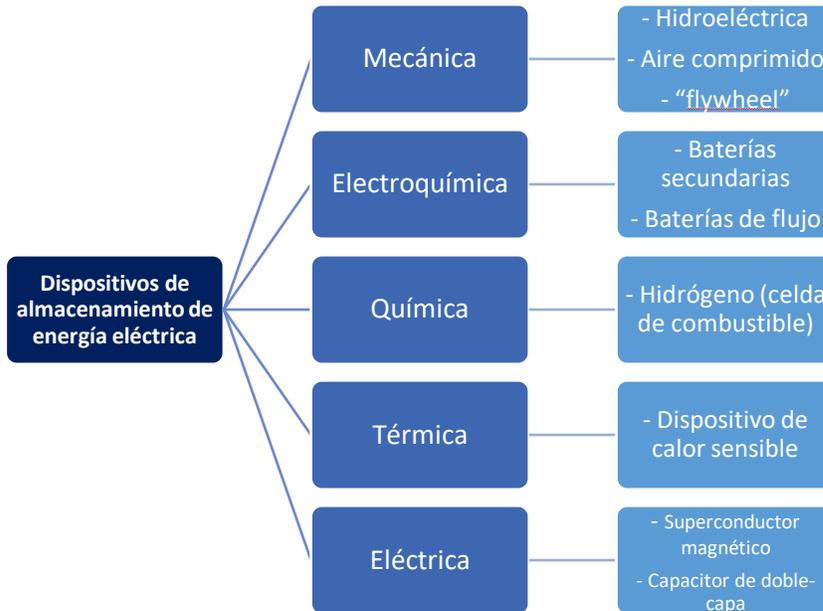
Antes de comenzar a hablar de las baterías de ion-litio, tema central de la presente tesis, es importante introducir de forma breve la definición de batería y su clasificación, así como los fundamentos básicos de su funcionamiento.

Uno de los objetivos más ambiciosos y necesarios del mundo actual es encontrar alternativas baratas y eficientes para generar y almacenar energía eléctrica, de modo de reducir la ingente cantidad de gases de efecto invernadero que se liberan a la atmósfera y, de modo simultáneo, aliviar la presión sobre la demanda de combustibles fósiles, principal causa humana de la producción de este efecto. Asimismo, el mundo está sufriendo un permanente crecimiento en el consumo de energía eléctrica que, bajo las actuales circunstancias, agrava la contaminación ambiental, sometiendo al planeta a un estrés climático extremo [1].

Este contexto impone la necesidad de generar energías renovables, limpias y con criterios de sostenibilidad. Como la generación de energías renovables (eólica y solar) en general tiene una baja previsibilidad en escalas cortas de tiempo, los sistemas de almacenamiento más eficientes surgen como la mejor alternativa para afrontar este problema. En este sentido, la investigación en el campo de los dispositivos de almacenamiento de energía juega un rol preponderante para el desarrollo de un paradigma energético que incorpore criterios de sostenibilidad.

Hay muchas formas de almacenar energía. Esto puede ser energía nuclear, mecánica, química, térmica, eléctrica o biológica. Una vez almacenada la energía en alguna de sus formas, esta puede ser transformada, por ejemplo, como energía eléctrica, cuando se la requiera. En tal sentido, una manera de clasificar los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica es según el tipo de energía

acumulada (Esquema 1.1). Se puede citar a modo de ejemplo las plantas hidroeléctricas, que convierten la energía mecánica del agua en electricidad, o los superconductores magnéticos, que almacenan energía a través de un campo electromagnético.



Esquema 1.1. Diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento de energía.

Las baterías se encuentran dentro de esta clasificación (Esquema 1.1) como un dispositivo que almacena energía de forma electroquímica, ya que convierten la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica a través de una reacción de óxido-reducción.

1.1.1. Clasificación de las baterías

Una clasificación sencilla de las baterías distingue entre aquellas que pueden o no pueden ser recargadas. De acuerdo con esta clasificación, las baterías primarias (llamadas comúnmente pilas) son las que, al agotarse, deben ser desechadas (Figura 1.1a). En cambio, las baterías secundarias pueden alternar entre ciclos de carga y descarga (ciclado) (Figura 1.1b).

Ejemplos de baterías primarias son las pilas alcalinas, pilas de zinc-mercurio, pilas de litio, etc. Ejemplos de baterías secundarias son la batería de plomo/ácido, baterías de níquel y baterías de ion-litio.

De ahora en adelante, el término *batería* se empleará para referirse exclusivamente a las baterías secundarias. Si llegara a referirse a batería primarias, se las llamará simplemente *pilas*.

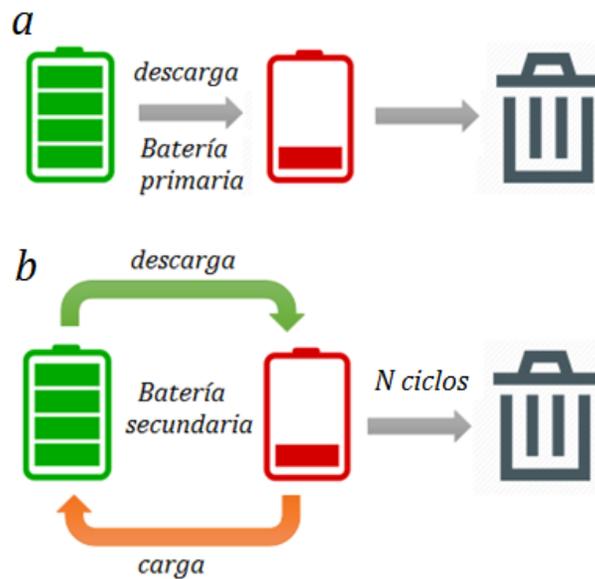


Figura 1.1. Las baterías primarias (a) solo tienen un ciclo de descarga y luego deben desecharse. En cambio, una batería secundaria (b) puede volver a cargarse, hasta completar su vida útil luego de N ciclos de carga / descarga.

1.1.2. Celda electroquímica

Una batería se compone de un conjunto de celdas conectadas en serie, en paralelo, o con ambos arreglos en forma simultánea, dependiendo del voltaje, de la corriente de salida y de la capacidad deseada. Es decir, que una celda electroquímica constituye la unidad básica que caracteriza a un determinado tipo de batería. En ella tienen lugar las reacciones electroquímicas de óxido-reducción que provocan la migración de los electrones de un electrodo a otro de acuerdo con una diferencia de potencial (*celda galvánica*, durante el *descargado* de la batería) o utilizando energía eléctrica (*celda electrolítica*, durante el *cargado* de la batería) [2].

Capítulo 1

Una celda electroquímica consta de tres componentes básicos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito (Figura 1.2), también se representa en esta figura el circuito eléctrico para cambiar de una celda electrolítica a una celda galvánica y viceversa.

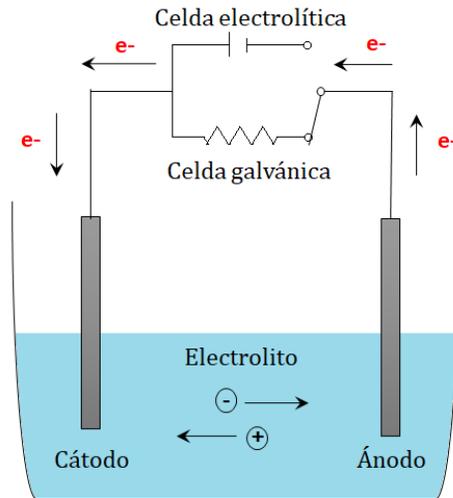


Figura 1.2. Ilustración general de una celda electroquímica y sus elementos básicos. Se incluye un elemento en el circuito externo para cambiar el tipo de celda.

Durante el proceso de descarga (celda galvánica), en el ánodo (o electrodo negativo o reductor) ocurre la reacción de oxidación de la cupla redox del material activo:



donde A_{red} es una especie química en su estado reducido, A_{ox} es esa misma especie pero en su estado oxidado, ne^{-} es un número n de electrones e^{-} que entrega al circuito externo.

Por su lado en el cátodo (o electrodo positivo u oxidante) tiene lugar la reducción del material activo que lo constituye, aceptando los electrones del circuito externo (1.2)

Capítulo 1



donde los símbolos tienen la misma interpretación que en la ecuación 1.1, pero en este caso es para otra especie química, llamada arbitrariamente B . De forma tal, que la reacción global de la celda (1.3), donde intervienen ambas cuplas redox es:



donde *energía* representa la energía eléctrica liberada por la cupla redox. La reacción (1.3) corresponde a un ciclo de *descarga* de la batería.

Por su parte el electrolito es el conductor iónico que cierra el circuito eléctrico, ya que provee el medio para la transferencia de carga dentro de la celda.

Durante el proceso inverso de *carga* de la celda ocurre el mecanismo inverso al descrito en (1.3). Es por eso que, para evitar confusiones, por convención se nombran los electrodos de las baterías de acuerdo con la reacción que ocurre durante la descarga. De esa forma, se denomina ánodo (o electrodo negativo) al electrodo donde tiene lugar el proceso de reducción durante la carga y cátodo (o electrodo positivo) a aquel donde ocurre el proceso de oxidación.

La diferencia de energía entre productos y reactivos de la ecuación (1.3), en condiciones estándar (1 M y 25 °C), se simboliza como ΔG^0 (que llamamos genéricamente *energía* en la ecuación 1.3). ΔG^0 es la Energía libre de Gibbs que representa el máximo trabajo teórico que una batería puede entregar en condiciones de reversibilidad termodinámica. El valor de ΔG^0 dependerá, en el caso del máximo trabajo teórico, solo de la naturaleza de los materiales activos contenidos tanto en el ánodo como en el cátodo de la celda.

El valor de ΔG^0 puede ser calculado directamente de las energías libres de formación de los compuestos que intervienen en la reacción de la ecuación (1.3), como:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{f \text{ productos}} - \sum \Delta G^0_{f \text{ reactivos}} \quad (1.4)$$

1.1.3. Parámetros de una batería

Las características de las baterías son evaluadas de acuerdo con ciertos parámetros que se comentarán brevemente a continuación, pues serán útiles para comprender la potencialidad de los materiales para ser utilizados en los componentes básicos de una batería.

Diferencia de potencial, voltaje o tensión eléctrica: Es el trabajo por unidad de carga que realiza un sistema para llevar una carga de un punto a través de un circuito eléctrico. Se mide en Voltios ($1 \text{ V} = 1 \text{ J} / 1 \text{ C}$). Por ejemplo, una diferencia de potencial de 2 V, significa que por cada Coulomb (C) de carga se necesitan 2 Joule (J) de energía o trabajo para transportar esa carga entre dos puntos, que generalmente son los extremos positivo/negativo del conjunto de celdas que forman la batería. Es por esto que, mientras más trabajo requiera un dispositivo para su funcionamiento, se necesita una batería de mayor tensión.

El potencial estándar de una celda electroquímica puede ser calculado a partir de la energía libre. Como ya se mencionó, el trabajo máximo que una batería puede entregar viene dado por el cambio de energía libre de la reacción global, entonces el potencial estándar teórico se calcula como $E^0 = -nF / \Delta G^0$. Donde F es la constante de Faraday y n el número de electrones involucrados en la reacción redox. Las modificaciones de las condiciones estándar (ecuación de Nernst), la caída óhmica dada por la ley de Ohm ($E = I.R$, donde I es la corriente y R la resistencia total dada generalmente por el tamaño y la separación de los electrodos), la polarización por activación (utilización de parte del trabajo que realiza la celda para superar la energía de activación para que la reacción ocurra) y la polarización por concentración (debida al flujo de masa desde y hacia los electrodos), entre otros factores, modifican estos valores de referencia [3].

Corriente: Es una manera de expresar la velocidad de cargado/descargado de un electrodo o una batería. Es la cantidad de carga (en C) que pasa por una sección de un conductor en la unidad de tiempo (t). Se mide en Amperios ($1 \text{ A} = 1 \text{ C} / 1 \text{ s}$).

Capacidad: Es la cantidad de carga que puede almacenar un dispositivo. Se mide en amperios-hora (Ah). Una capacidad de 2 Ah significa que la batería puede

entregar dos Amperios durante una hora antes de descargarse completamente. Es decir, que mientras más grande sea ese valor, mayor será la carga almacenada. La capacidad puede ser expresada como capacidad gravimétrica o específica, cuando se expresa por unidad de masa del material activo (por ejemplo Ah.kg^{-1}), o capacidad volumétrica cuando se expresa por unidad de volumen (por ejemplo Ah.L^{-1}).

Estado de carga: Se define como el nivel de carga de una batería de acuerdo con su capacidad disponible y se expresa en porcentaje (0 % batería vacía, 100 % máxima carga). También es habitual encontrar la fracción del nivel de carga (0 sistema vacío, 1 máxima carga) que será utilizado en la presente tesis.

Energía: Es la cantidad de energía que puede entregar un dispositivo de almacenamiento. Se mide en Vatios (W)-hora, $1 \text{ Wh} = 3600 \text{ J}$. Es más habitual encontrar a la energía expresada como densidad de energía gravimétrica (por unidad de masa del material, Wh.kg^{-1}) o como densidad de energía volumétrica (por unidad de volumen del material, Wh.cm^{-3}) o ambos.

Ciclado o tiempo de ciclado: Es el número de ciclos carga / descarga completos que puede realizar una batería antes de disminuir su capacidad en un 80 %.

1.2. Batería de ion-litio

Las baterías de ion-litio son un tipo de batería secundaria. En la actualidad, este tipo de dispositivos es el centro de atención de intensas investigaciones debido a su *alta densidad de energía gravimétrica y volumétrica* (es decir, la energía que puede almacenar por unidad de masa y de volumen, respectivamente).

Tienen un extenso uso principalmente en la fabricación de dispositivos móviles (celulares, laptops, entre otros), también en la fabricación de vehículos eléctricos, siendo el principal candidato a reemplazar a los combustibles de origen fósil en la industria automotriz, aunque en este último campo se necesita ahondar más en la investigación [4].

Pero ¿por qué el litio?

Capítulo 1

Pues bien, este es el metal más *liviano* con un *potencial de reducción estándar muy alto*, como se indica en la ecuación (1.5):

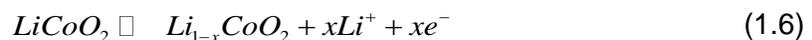


Justamente a ello se debe su densidad de energía alta (200 Wh.kg⁻¹ y 400 Wh.L⁻¹) además tiene una capacidad teórica de 3860 Ah.kg⁻¹ (carga eléctrica por unidad de masa), buena conductividad y opera en un amplio rango de temperaturas (rango de operación entre -40 a 70 °C) [2]. Esto lo convierte en candidato idóneo para ser utilizado como ánodo en una batería.

Si bien existen pilas de litio metálico que comenzaron a usarse en la década del 70 del siglo pasado, el uso de este metal en baterías secundaria presenta dificultades técnicas, como la formación de dendritas durante la etapa de recarga (que generan corto circuito), fenómeno que puede estar asociado a la expansión volumétrica interna durante los ciclados (que provoca explosiones). Eso condujo al diseño de las baterías basadas en ion-litio que, a expensas de las pérdidas de densidad de energía y capacidad, son más seguras y soportan muchos más ciclos que los ánodos de litio metálico. El fundamento del éxito de estas baterías se basa en la utilización del grafito como material del ánodo, en lugar del Li metálico, y de un cátodo compuesto por un óxido de un metal de transición (*M*) litiado, *LiMO₂*, que provee el ion litio a la celda [5].

El proceso que tiene lugar en la reacción de una celda electroquímica de una batería de ion-litio, como se muestra en la Figura 1.3, es la *intercalación* reversible de los iones litio entre dos materiales de intercalación, laminados, como electrodos. El funcionamiento es relativamente sencillo: mientras la batería de ion-litio es sometida a ciclos de carga y descarga, los iones litio migran y se intercalan alternativamente entre los electrodos. Para la batería descrita en [5] las hemireacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo son las siguientes:

Cátodo:



Ánodo:



Capítulo 1

Reacción global:



las flechas hacia la derecha indican la dirección del cargado de la batería, mientras que las flechas hacia la izquierda indican la dirección de la reacción de descarga. La diferencia de potencial teórica que suministra esta batería es de 3.6 V.

A continuación, se presentará brevemente algunas de las características de los componentes principales de la celda de las baterías de ion-litio.

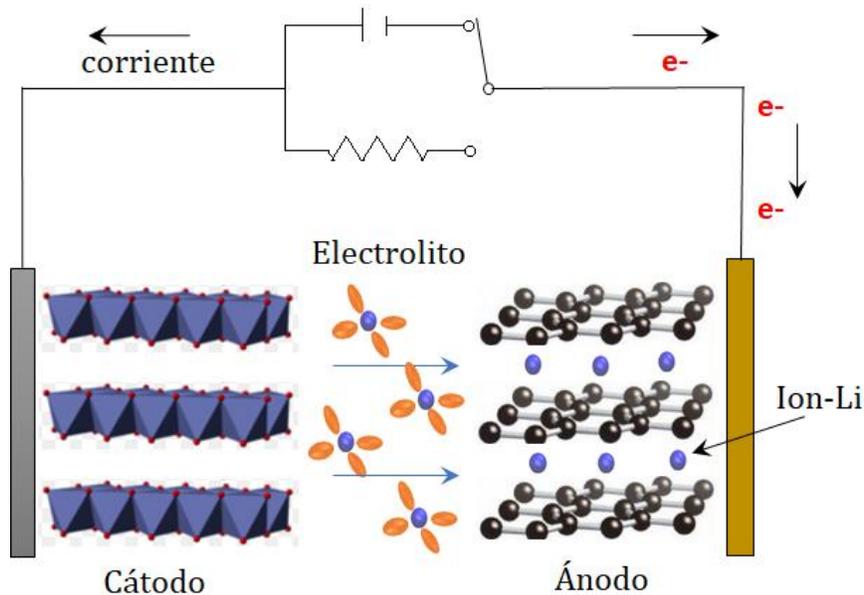


Figura 1.3. Representación esquemática de una celda de C/LiCoO₂ una batería de ion litio. El cátodo es de LiCoO₂, donde las esferas rojas son átomos de oxígeno formando estructuras octahédricas (en azul) con los átomos de Co. El ánodo es de grafito, donde las esferas negras son los átomos de C. En este esquema la batería está en un ciclo de carga, por eso los iones Li (esferas azules) migran del cátodo a través del electrolito (esferas azules rodeadas de los globos amarillos) y se intercalan en el ánodo. En el ciclo de descarga los iones migrarán en sentido inverso, intercalándose en el cátodo. Los ciclos de carga y descarga son regulados por el circuito externo, como se muestra en la figura.

1.2.1. Electrolito

Las características básicas que debe tener un compuesto para ser utilizado como electrolito son: sistema no acuoso (el litio reacciona con el agua), aprótico (sin protones o átomos de hidrógenos reactivos) y poseer baja reactividad con el litio. Las sales de litio en solventes orgánicos parecen ser los electrolitos más

adecuados. Las sales pueden ser por ejemplo $LiPF_6$ o $LiBF_4$. Como solventes orgánicos muy usados en la preparación del electrolito podemos citar dimetil carbonato (DMC) y dietil carbonato (DEC), etilen carbonato (EC) entre otros.

1.2.2. Electrodo

La elección de los electrodos para las celdas de las baterías de ion-litio, debe contemplar varias características entre las que se puede destacar: alta energía libre de reacción con el ion litio, incorporar grandes cantidades de ion-litio (alta capacidad específica y volumétrica), incorporación reversible de Li sin cambios estructurales relevantes, alta difusión del ion litio en la estructura de los electrodos, compatibilidad con el electrolito (no reactivo e insoluble), conductor eléctrico, que posean alto número de ciclados y bajo costo de síntesis [6].

1.2.2.1. Cátodo

Como se mencionó anteriormente, los materiales usados como cátodos son generalmente óxidos de metales de transición litiados. El más común para su uso en elementos portables es $LiCoO_2$ ya que presentan una capacidad específica teórica alta 274 Ah.kg^{-1} y una capacidad volumétrica teórica de 1363 Ah.L^{-1} , buen número de ciclado, alto voltaje de descarga, entre otras características; no obstante, la principal desventaja de este material es el costo.

Los tipos de cátodos pueden clasificarse de acuerdo con su estructura cristalina en laminados (como $LiCoO_2$, Figura 1.4a), espinela (como $LiMn_2O_4$, Figura 1.4b), olivinas (como $LiFePO_4$, Figura 1.4c), y tavoritas (como $LiFeSO_4F$, Figura 1.4d) [7,8].

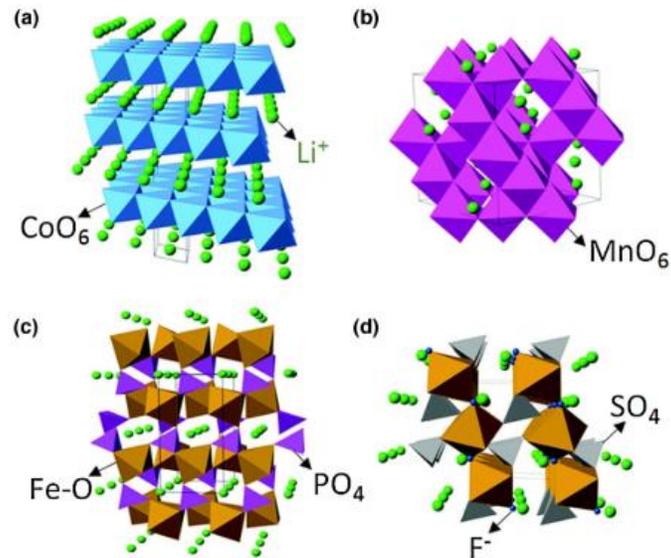


Figura 1.4. Distintos tipos de materiales para cátodos, extraído de la Referencia [7]. a- Cátodo laminar LiCoO_2 compuesto por láminas de CoO_6 (celestes) y ion Li (verde). b- Espinela LiMn_2O_4 formado por una estructura tridimensional de MnO_6 (lila) y ion- Li . c- Olivina de LiFePO_4 formada por FeO_6 octaédrico (marrón) y PO_4 tetraédrico (violeta) y ion- Li . d- Tavorita LiFeSO_4F derivada de una olivina, de hecho, la estructura es similar a la de las olivinas, solo que presenta un F (en azul). Cada uno de los compuestos está señalado en la figura.

1.2.2.2. Ánodo

Se clasifican en materiales de inserción o intercalación, por ejemplo carbono, óxidos de titanio y litio (titanatos de litio o LTO) y materiales de conversión Tipo A y Tipo B.

Los LTO presentan ventajas como la estabilidad térmica, poca variación de volumen y gran reversibilidad en los procesos de carga y descarga y mantiene su capacidad específica invariante durante muchos ciclos (alta ciclabilidad); y como principal desventaja (el LTO no es costoso) la relativamente baja capacidad gravimétrica (175 mAh g^{-1}) lo que lo hace un material ineficiente para dispositivos móviles. Los materiales de conversión Tipo B son aleaciones de metales con litio que, si bien exhiben capacidades muy altas, presentan problemas de fractura y baja ciclabilidad ya que se expanden excesivamente cuando son litiados. En tanto que

los materiales de conversión Tipo A generalmente utilizan Li_2O para evitar la expansión del material, pero esto resulta en una histéresis alta [7].

Es bien conocido que los materiales carbonosos son los más utilizados como ánodos de las baterías de ion-li, principalmente el *grafito*. A saber, poseen bajo costo y gran abundancia (dos factores fundamentales), un bajo potencial de delitiación vs Li, alta conductividad, alto coeficiente de D, poca variación de volumen durante los ciclos de carga/descarga, buenas densidades de energía y una ciclabilidad de alta a moderado. Posee una buena capacidad gravimétrica, aunque de capacidad volumétrica relativamente baja 330–430 Ah.L⁻¹.

1.2.2.2.1. Grafito

El grafito se compone de una serie de láminas paralelas apiladas, separadas por una distancia $d_c = 3.35 \text{ \AA}$ o más (Figura 1.5a). En cada lámina, los átomos de carbono se hallan con hibridación sp^2 , ya que cada uno exhibe enlaces covalentes sigma con otros tres átomos de carbono en el mismo plano, formando un ángulo de 120° . La distancia entre esos átomos de carbono es $d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$. Se puede pensar cada lámina del grafito como una estructura bidimensional de hexágonos, como en un panal de abejas. El cuarto electrón de valencia, no hibridizado, albergado en un orbital p, se ubica perpendicular al plano (Figura 1.5b) e interacciona con los otros tres electrones deslocalizados formando enlaces pi (π) por encima y por debajo del plano que forman a su vez los enlaces sigma (σ). Las láminas bidimensionales se mantienen unidas entre sí por fuerzas débiles de tipo Van de Waals que surgen de la polarización estructural [9].

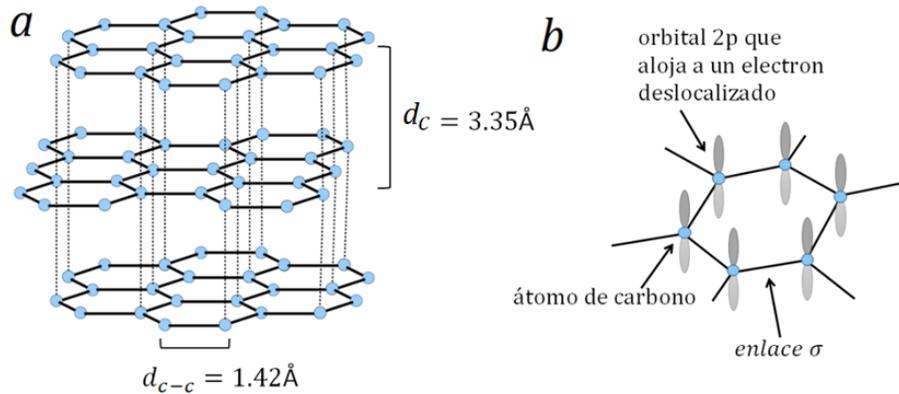


Figura 1.5. Esquema de la estructura del grafito. a – Vista lateral donde se muestran las distintas láminas del grafito, así como los parámetros de la red. b - Vista superior de un anillo hexagonal dentro del grafito, se muestran los orbitales y los enlaces que lo forman.

Las láminas del grafito pueden apilarse de dos maneras: hexagonal alfa (α) o romboédrica beta (β). La secuencia hexagonal es la más estable termodinámicamente, por lo tanto, es la más frecuente, exhibiendo un orden de láminas ABABAB (Figura 1.6a), mientras que la secuencia romboédrica, menos frecuente, tiene un ordenamiento ABCABC (Figura 1.6b). A estos ordenamientos se los denomina “*stacking*”. Si bien en la mayoría de los casos se observa el ordenamiento hexagonal, puede encontrarse la forma romboédrica en grafito natural y sintético, pero siempre mezclada con la forma hexagonal.

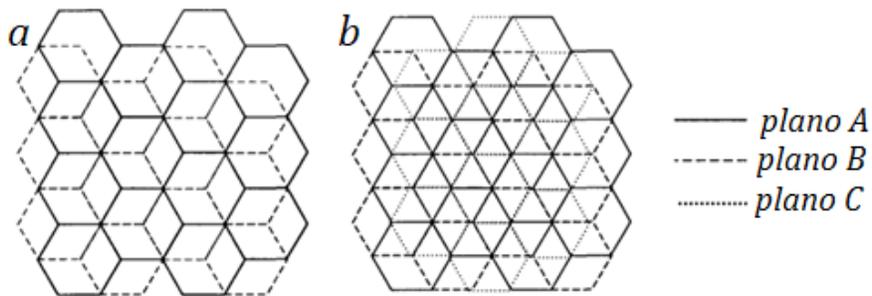


Figura 1.6. a – Vista superior de la disposición ABABAB de las láminas de grafito. b – Vista superior de la disposición ABCABC de las láminas de grafito.

Propiedades del grafito

Capítulo 1

La forma cristalina más estable es la hexagonal, como se desprende del análisis del ordenamiento descrito anteriormente. Entre sus propiedades físico-químicas pueden enumerarse las siguientes: posee una densidad de 226 g.cm^{-3} a 300 K y 1 atm, el punto de sublimación aproximado a 1 atm es de 4000 K, el punto triple es estimado a 4200 K, punto de ebullición estimado a 4560 K, calor de fusión $46.84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y calor de vaporización a gas monoatómico de $716.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ entre otras. Como los enlaces entre las láminas son relativamente débiles a temperatura ambiente, las mismas pueden deslizarse fácilmente unas sobre otras; esto hace al grafito un material suave (o blando).

Un material conductor como por ejemplo un metal, tiene alta conductividad electrónica y baja resistividad eléctrica; en cambio un dieléctrico, como por ejemplo la cerámica, tiene baja conductividad y alta resistividad eléctrica. Un semiconductor es una situación intermedia, donde las propiedades de conducción y resistividad varían dependiendo de otros factores como la temperatura, la composición del semiconductor, el campo eléctrico, etc.

Los electrones p desapareados del grafito forman enlaces π resonantes (Figura 1.7) que pueden moverse por todo el sólido, en la dirección paralela al plano que forman las láminas del grafito (plano basal). El espaciamiento entre láminas de grafito hace que, por el contrario, pueda conducirse poca corriente eléctrica de un plano a otro. Esto significa que el grafito tiene propiedades conductoras en el plano basal y propiedades de un material dieléctrico perpendicular al plano basal, por lo tanto, puede llamarse como un semi-metal.

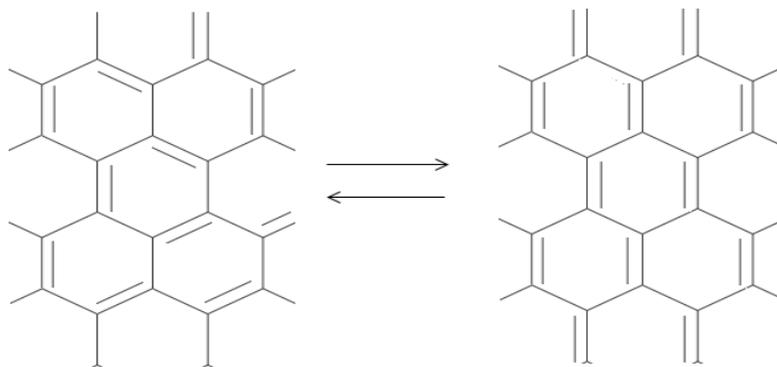


Figura 1.7. Dos de las estructuras resonantes del grafito.

La resistividad eléctrica paralela al plano basal aumenta con la temperatura, es el resultado de la disminución de la trayectoria libre media de electrones en el plano. Por el contrario, la resistividad decrece en la dirección normal al plano cuando aumenta la temperatura, este fenómeno podría explicarse considerando que los electrones puedan saltar de una lámina a otra por efecto túnel al incrementar la activación térmica.

El grafito es químicamente inerte. Sin embargo, debido a que generalmente presenta impurezas muestra cierta reactividad, aunque despreciable en las condiciones en las que opera normalmente una batería [9].

1.3. El proceso de intercalación de ion litio en grafito

Como se verá en capítulos posteriores, la intercalación es el principal proceso de estudio de esta tesis. Por lo cual, es relevante y necesario definir claramente a qué se refiere la intercalación.

1.3.1. Intercalación: definición e intercalación de ion litio en grafito

El proceso de *intercalación* en química consiste en la inserción reversible de una especie huésped dentro de una matriz hospedadora (generalmente una red laminar), que no sufre grandes alteraciones y en la que además, el huésped tiene la capacidad de poder desplazarse de un sitio a otro. Al ser un proceso reversible, permite que el huésped se inserte y sea eliminado del hospedador en ciclos de intercalación/desintercalación.

El grafito puede ser intercalado tanto con compuestos donadores como aceptores de electrones, a esto se denomina intercalación aniónica y catiónica respectivamente. El proceso implica que la especie huésped ingrese en la matriz del grafito en los espacios entre las láminas de carbono bidimensionales, provocando la expansión del material en las direcciones normales al plano de las láminas [10].

En el caso de una batería de ion-litio, durante la carga y descarga del grafito utilizado como ánodo (donador de electrones durante la descarga y aceptor de

electrones durante la carga) tiene lugar la intercalación electroquímica de los iones litios entre las láminas de carbono. Una forma de estudiar el proceso de intercalación de ion-litio en grafito, es variando el potencial del electrodo de grafito respecto a un electrodo de referencia (generalmente Li / Li⁺).

Cuando el grafito está vacío (descargado) la forma termodinámicamente más estable, como ya se comentó, es la ABAB, mientras que cuando está completamente intercalado (cargado) el *stacking* cambia a la forma AAAA. Este último ordenamiento de láminas implica que las láminas del grafito se ubican uno encima de otros. Esta alteración de la red se cree que es causada por la perturbación de las interacciones de Van der Waals que existen entre las láminas de grafito, causada por la intercalación del ion litio [11]. Cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) han demostrado la necesidad de incluir las fuerzas de Van der Waals en el modelo para mejorar el acuerdo con los resultados experimentales obtenidos para estos sistemas [12].

1.3.2. Compuestos de intercalación de ion litio en grafito

Una de las características más conocidas de la intercalación de ion-litio en grafito, así como de otros metales alcalinos, es la formación de Compuestos de Intercalación (GIC en forma genérica y LGIC para los compuestos de intercalación de litio en grafito, por sus acrónimos en la lengua inglesa). Primero se definirá de forma general a los GIC y luego se verá cuáles son los LGIC que se observan en el sistema ion-litio / grafito.

Se puede identificar los GIC con el nombre “*stage n/m*”. Esta notación representa la mínima estructura periódica compuesta de m láminas del compuesto intercalado que se repiten cada n láminas de grafito. Aquellos *stages* donde $m = 1$ son los conocidos “*stages enteros*”, por ejemplo, si $m = 1$ y $n = 2$ se tiene el *stage 2*, donde una lámina del compuesto intercalado se repite cada dos láminas de grafito (Figura 1.8a). Si $m > 1$ se forman los “*stages fraccionales*” [13]. Si por ejemplo $m = 3$ y $n = 4$ (*stage 4/3*) se tiene que tres láminas del compuesto intercalado se repiten cada cuatro de grafito (Figura 1.8b).

Capítulo 1

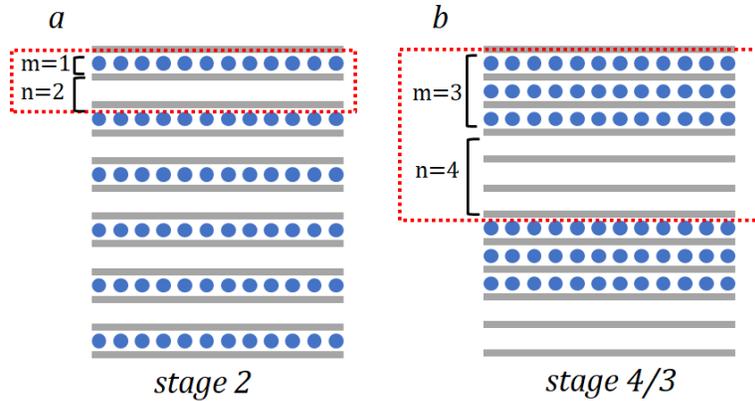


Figura 1.8. Esquema de un stage entero y un stage fraccional. El intercalante está representado en azul y el grafito en gris. Lo que está marcado en rojo es la estructura básica que se repite periódicamente.

Los LGIC observados en el proceso de intercalación de ion Li en grafito son: *stage Id*, *stage IV*, *stage III*, *stage II*, *stage I* (Figura 1.9). En adición, se ha propuesto la presencia del *stage VIII*, entre los *stages Id* y *IV* [14]. La nomenclatura habitual para los *stages* entero es con números romanos. En el proceso de oxidación (descargado de la batería) la sucesión de *stages* ocurre a la inversa. El *stage Id* es un estado de intercalación diluido a muy bajas ocupaciones del grafito donde los iones Li ocupan toda la red, distribuidos de forma aleatoria.

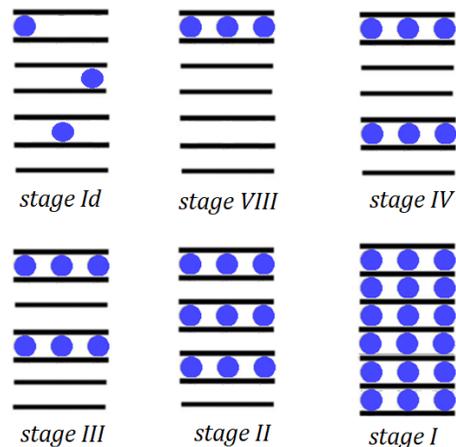


Figura 1.9. Stages habitualmente observados experimentalmente en la intercalación y desintercalación de Li en grafito. Los Li están en azul y el grafito en negro.

Capítulo 1

La denominación “stage” hace referencia al hecho de que la ocurrencia de estos compuestos se observa experimentalmente como escalones (de ahí su nombre en inglés) en un gráfico del perfil de voltaje en función del grado de intercalación de ion litio, durante los procesos de intercalación y desintercalación (Figura 1.10a) [15]. La técnica de voltametría cíclica puede ser usada también como evidencia de la presencia de estos stages (Figura 1.10b) [16], en este último caso las transiciones entre los stages se observan como picos de corriente. La espectroscopía Raman (Figura 1.11a) [17] también es utilizada para analizar el estado vibracional del sistema y su evolución en el proceso. Esta actividad se evidencia en el espectro, por ejemplo, diferencias en los picos de acuerdo a cómo se modifican las vibraciones de los átomos de carbono del grafito de la misma lámina o de láminas diferentes (Figura 1.11b) [14], y en la entropía parcial molar (Figura 1.11c) [15].

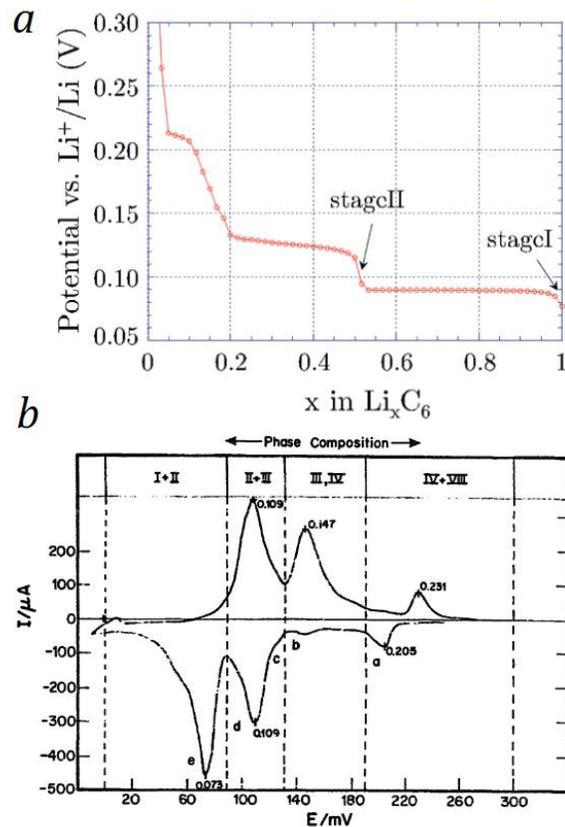


Figura 1.10. Datos experimentales para Li/Grafito. a-Perfi de potencial de la Referencia [18]. b-Voltagrma Cíclico de la Referencia [16].

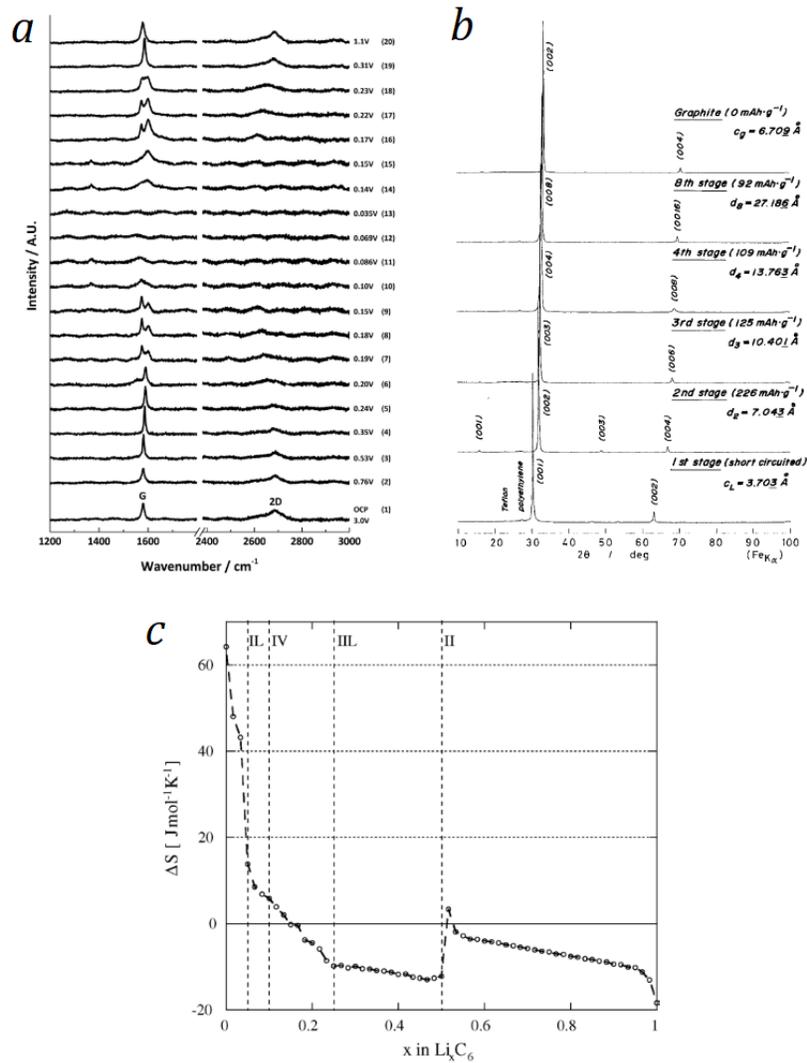


Figura 1.11. Datos experimentales para Li/Grafito. a-Espectro Raman de la Referencia [17]. b-Patrones de Rayos X de la Referencia [14]. c- Entropía parcial molar de la Referencia [15].

En literatura se han presentado diferentes modelos para analizar la disposición de los iones Li en los compuestos de intercalación. El modelo de Rüdorff-Hoffman (RH) [19], propone que los iones Li sólo ocupan determinadas láminas del grafito, dejando otras completamente vacías (Figura 1.12a). Por otro lado, el modelo de Daumas-Héroid (DH) [20], que es el mayormente aceptado, describe una disposición en la cual los iones Li no dejan láminas vacías ya que ocupan todos los planos del grafito en forma de islas o clústeres (Figura 1.12b).

Algunos autores han propuesto la existencia de otros *stages* además de los ya mencionados para la intercalación de ion Li en grafito, pues explican algunas anomalías observadas entre los *stages I* y *II* en medidas de entropía y difracción de rayos X [15], y es así como estudiando la intercalación a bajas temperaturas [21]. Estas medidas sugieren, según los autores, la posible existencia de *stages* fraccionales en esa zona.

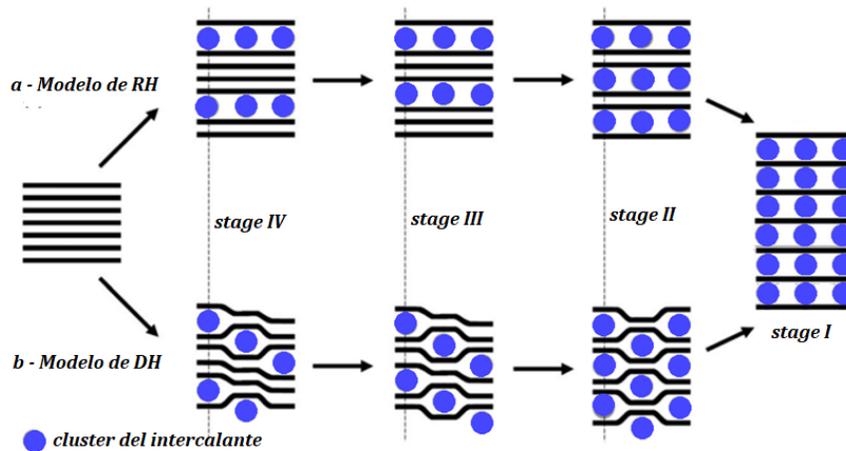


Figura 1.12. Modelos de Rüddorf-Hoffman (a) y Daumas-Hérold (b). Figura extraída y modificada a partir de la Referencia [17].

Recientemente se ha propuesto la presencia de un *stage* mixto que reemplazaría al *stage III* en el proceso de intercalación. Tal hipótesis es argumentada por la aparición de una fuerte histéresis en las medidas de entropía entre los *stages IV* y *II* [22]. Esta histéresis es explicada considerando la existencia de un *stage IV-II* (con mayor proporción de *stage IV*) durante la intercalación y otro similar, pero ligeramente diferente en la composición de las fases mixtas, llamado *stage II-IV* (con mayor proporción de *stage II*) para la desintercalación.

Otro fenómeno relevante de mencionar en el proceso de intercalación es el grado de deformación del grafito que genera un estrés en el sistema. Si bien este estrés es detectable, no es suficiente para modificar la estructura cristalina del grafito. A la energía que surge de esta deformación del sustrato por la intercalación de una especie se la conoce como energía elástica. Y es conocido que en el grafito

la energía elástica está relacionada a la expansión de las láminas de grafeno [23,24].

Durante el proceso de intercalación del ion Li en grafito, el volumen del ánodo paulatinamente se incrementa debido al aumento en la cantidad de ion Li incorporado [23,25,26]. Resulta lógico pensar que, al ser las interacciones de Van der Waals entre las láminas mucho más débiles que las interacciones de los enlaces sigma C-C en una misma lámina, modificar la separación de las láminas bidimensionales de grafito será más fácil que la distancia que separa los átomos de carbono que conforman los anillos hexagonales. Como es de esperar, la distancia C-C en el plano de cada lámina individual no presenta cambios significativos [27]. La separación media de las láminas de grafito para diferentes *stages* se muestran en la Tabla 1.1, evidenciando que esta distancia sufre modificaciones significativas durante la (des)intercalación.

Tabla 1.1. Separación media entre láminas de grafito determinada experimentalmente para los diferentes *stages* [27].

stage	Separación media entre las láminas (Å)
I	3.73
II	3.51
III	3.47
IV	3.45
Id	3.36
grafito	3.35

1.3.3. Técnicas Electroquímicas utilizadas para el estudio de los procesos del sistema ion litio/grafito

En esta sección se comentarán algunas de las técnicas electroquímicas que se utilizan experimentalmente y que serán objeto de simulaciones en la presente tesis, cómo fueron aplicadas para el estudio de este tipo de sistema, así como los resultados que serán de relevancia para la presente tesis.

El trabajo de Dahn [23] y, posteriormente, aquel de Ohzuku y col. [14], fueron fundamentales para correlacionar el comportamiento electroquímico de los

Capítulo 1

compuestos de intercalación de litio en grafito con los patrones de difracción de rayos X. Estos autores prepararon electrodos con diferentes estados de carga de ion litio y registraron los patrones de difracción de rayos X correspondientes, pudiendo identificar la presencia de varios *stages*.

La voltamperometría es una técnica electroquímica que estudia la respuesta de corriente de un sistema al aplicar un barrido de potencial entre dos electrodos. Dependiendo del tipo barrido aplicado, la voltamperometría adquiere diferentes nombres. Si el barrido de potencial es lineal con el tiempo desde un potencial inicial a uno final y luego el barrido se invierte de nuevo al potencial inicial (Figura 1.13a) se denomina Voltametría Cíclica [3]. En la Figura 1.13b se muestra una respuesta típica de un sistema reversible, donde están indicados. Los parámetros de interés como corrientes y potenciales pico.

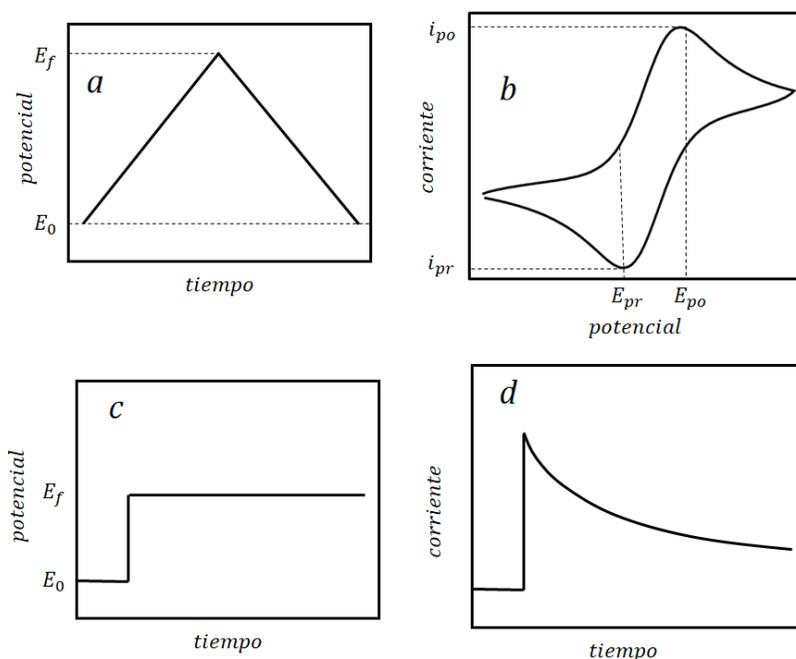


Figura 1.13. a- Señal de potencial aplicada a un experimento de voltametría cíclica, E_0 es el potencial inicial, mientras que E_f es el potencial final. b- Voltamperograma típico donde se muestran los parámetros de interés, i_p es la corriente pico, los subíndices o y r hacen referencia a si el pico es de oxidación (o) o de reducción (r), E_p es la corriente pico y corresponde al potencial al cual se observa el pico de corriente, los subíndices o y r hacen referencia a los procesos descritos anteriormente. c-Señal de potencial aplicada a un experimento cronoamperométrico (pulso de potencial). d-Respuesta cronoamperométrica de la corriente en el tiempo.

Levi y col. [16] realizaron voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, Figura 1.14, para el sistema ion litio / grafito, observando variaciones en el

ancho y la altura de los picos de corriente y la separación de los potenciales picos. Dependiendo de la velocidad de barrido, el análisis arrojó dos comportamientos diferentes para electrodos delgados: a velocidades de barrido lentas, se encontró que el pico de corriente cambiaba linealmente con la velocidad de barrido, mientras que a velocidades de barrido rápidas la corriente presentaba una relación lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo que sugiere un control de difusión semi-infinito [16].

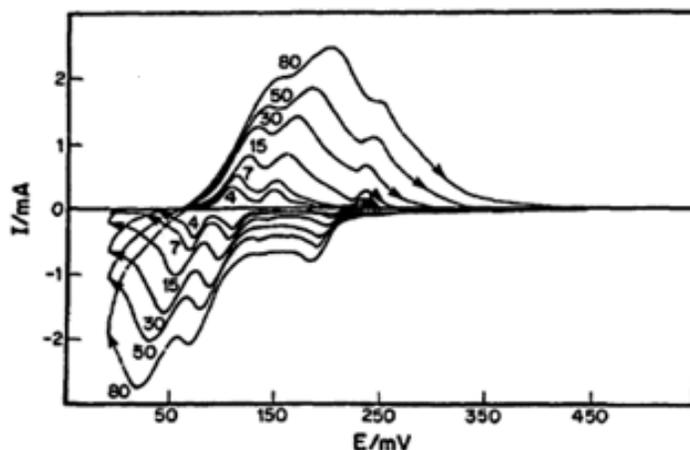


Figura 1.14. Voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido para un electrodo recubierto de grafito en 1 M LiAsF₆ + Mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo (1: 3) [16]. Los números sobre los voltagramas representan la velocidad de barrido en $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$

Si bien la voltametría cíclica es útil para obtener una vista general del sistema, existen otras técnicas más útiles para profundizar en los procesos involucrados en el fenómeno de intercalación / desintercalación de ion litio. Este es el caso de los experimentos cronoamperométricos que constan de la medida y análisis de la corriente en función del tiempo cuando se aplica un pulso de potencial (Figura 1.13 c). El análisis de la respuesta de la corriente en función del tiempo (Figura 1.13d) brinda información acerca de los procesos que ocurren en el electrodo, por lo que permite estudiar la cinética de la inserción y desinserción de iones de ion litio en el grafito, [28]. En este sentido, Levi y col. [29,30] llevaron a cabo una serie de experimentos cronoamperométricos en el sistema ion litio / grafito. Estos autores intentaron comprender la forma de las curvas cronoamperométricas obtenidas cuando el sistema está formado por una o dos fases diferentes, utilizando técnicas

Capítulo 1

de salto de potencial. Sobre la base del trabajo de la Referencia [31], los autores argumentaron que un parámetro adimensional Λ es el factor clave para entender la respuesta de la corriente en el tiempo. Este parámetro involucra las resistencias del sistema tal que $\Lambda = R_{diff} / (R_{ct} + R_{\Omega})$, donde R_{diff} es la resistencia de la difusión, R_{ct} es la resistencia de la transferencia de carga y R_{Ω} es la resistencia debida a la caída óhmica. Como se muestra en la Figura 1.15a, en el caso de pulsos de potencial en los cuales el sistema permanece en el mismo *stage*, por ejemplo de 0.23 V a 0.25 V donde solo existe el *stage 1d* en el sistema ion litio / grafito, observaron un solo pico con un máximo en la respuesta $it^{1/2}$ vs $\log t$, debido al lento intercambio de iones en la interfase y/o a una alta caída óhmica (Λ pequeño). En el caso de pulsos de potencial en los que hay un cambio de un *stage* a otro, la representación gráfica $it^{1/2}$ vs $\log t$ presenta dos picos (Figura 1.15b). Los autores propusieron que la aparición de estos dos picos puede explicarse por dos comportamientos diferentes: al comienzo del proceso de inserción, cuando solo unas pocas partículas ingresan al grafito, y por lo tanto hay un solo *stage*, la corriente está controlada por la transferencia de carga / caída óhmica. Después de que se forma el segundo *stage*, por el aumento en la concentración de iones litio (coexistencia de *stages*), la respuesta de corriente cambia porque el control de difusión se vuelve más importante (Λ aumenta). De esta manera, el proceso ahora está controlado por ambos factores, transferencia de carga / caída óhmica y difusión.

En estos mismos trabajo, Levi y col. [29,30] observaron también, al analizar la respuesta de corriente con el tiempo y $it^{1/2}$ vs $\log t$ [30], diferencias en la intercalación y la desintercalación de los iones de litio. Propusieron que estas discrepancias están relacionadas a la nucleación y el crecimiento del *stage* con mayor cantidad de ion litio en el caso de intercalación, ya que la nucleación estaría ausente o sería menos importante en el caso de la desintercalación. Destacaron, además, que esto último podría explicar el motivo por el cual la desintercalación es más rápida en comparación con la intercalación.

Capítulo 1

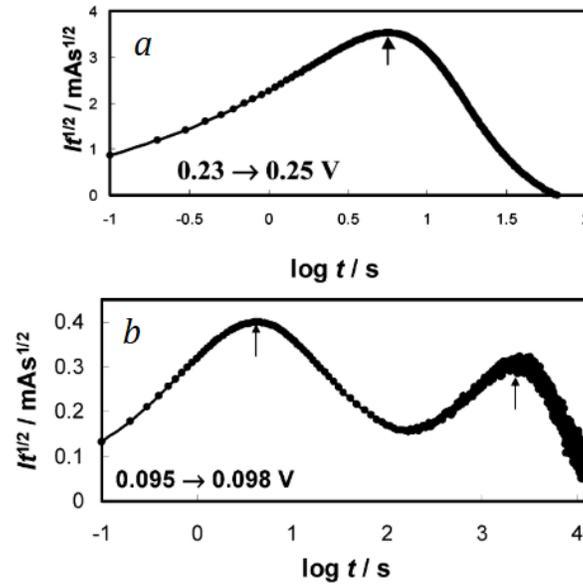


Figura 1.15. $It^{1/2}$ vs $\log t$ para el sistema Li/grafito luego de un salto de potencial, el electrolito utilizado fue LiPF_6 1 M en una mezcla de carbonato de etileno + carbonato de dimetilo 1:1. Los potenciales inicial y final están indicados en las figuras, siendo el inicial el de la izquierda de la flecha y el final el de la derecha de la flecha. En la figura "a" sistema se mantiene en el mismo stage luego del salto y en la figura "b" hay un cambio de stage luego del salto de potencial. En ambos casos las flechas señalan los picos. Figuras modificadas de la Referencia [29].

El fenómeno de difusión de los iones litio insertados en el grafito es un tema de discusión que lleva varios años. Se han obtenido diferentes coeficientes de difusión con el empleo de diferentes técnicas experimentales. Algunas de las técnicas utilizadas fueron Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [32], espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) [33], impedancia de corriente alterna [34], técnica de titulación intermitente potencioestática (PITT) y técnica de titulación galvanostática intermitente (GITT) [28], voltametría cíclica (CV) [35], estudio de la relación entre la capacidad de carga potencial y la capacidad de carga galvánica (RPG) [36]. En particular, Levi y Aurbach [35], han comparado los coeficientes de difusión obtenidos mediante diferentes técnicas (EIS y PITT). Para ilustrar el comportamiento de diferentes ocupaciones de la red de grafito, estos autores presentaron gráficos de $\log D$ vs x (Figura 1.16), siendo D el coeficiente de difusión y x la composición de ion litio en grafito. Obtuvieron coeficientes de difusión para las diferentes etapas de litación, incluyendo ocupaciones intermedias entre los stages. Principalmente, observaron diferencias en los métodos de cálculo de los

Capítulo 1

coeficientes mediante PITT y EIS. Ya que mediante PITT hay máximos de $\log D$ allí donde se forman los stages y cuando $x \rightarrow 0$, y mínimos en las ocupaciones intermedias, y mediante EIS observaron que hay mínimos en los stages puros $x=0.5$ y $x=1.0$ y un máximo cuando $x \rightarrow 0$ (ver Figura 1.16).

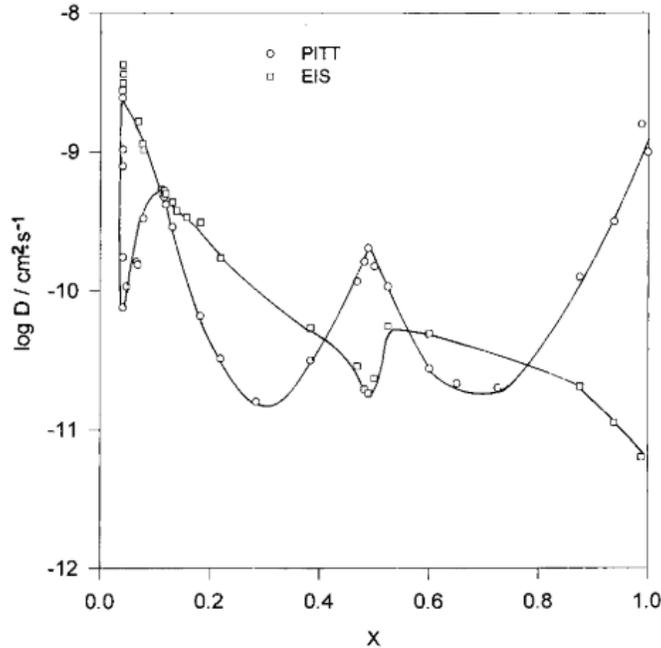


Figura 1.16. Logaritmo de los coeficientes de difusión en función de la composición de iones Li en grafito obtenidos mediante dos técnicas diferentes, EIS y PITT. El electrolito usado fue LiAsF_6 con carbonato de etileno-carbonato de dimetil 1:3. Figura extraída y modificada de la Referencia [35].

La densidad de la corriente de intercambio j_0 es un parámetro cinético empleado para analizar los fenómenos interfaciales en estado estacionario (corriente cero), esto ocurre cuando las densidades de corrientes reductivas j_{red} y oxidativas j_{ox} se igualan (Figura 1.17). Chang y col. han estudiado la variación de este parámetro electroquímico en función de la composición del disolvente, la concentración de electrolitos, el tiempo de cargado y el estado de intercalación [37]. Otros autores exploraron el efecto de la morfología o de las propiedades estructurales de los electrodos [38,39]. Sin embargo, solo algunos pocos trabajos [34,37] presentan a la densidad de corriente de intercambio como una función de la ocupación de ion litio, como se muestra en la Figura 1.18. Este es un aspecto importante dado que está vinculado con las simulaciones computacionales de la

presente tesis. En dicha figura, j_0 primero parte de valores altos a ocupaciones bajas, para luego decrecer hasta alcanzar un mínimo cerca de $x=0.5$ y luego aumentar abruptamente a ocupaciones ligeramente superiores. Por último, j_0 vuelve a bajar, hasta alcanzar un mínimo a la máxima ocupación de la red.

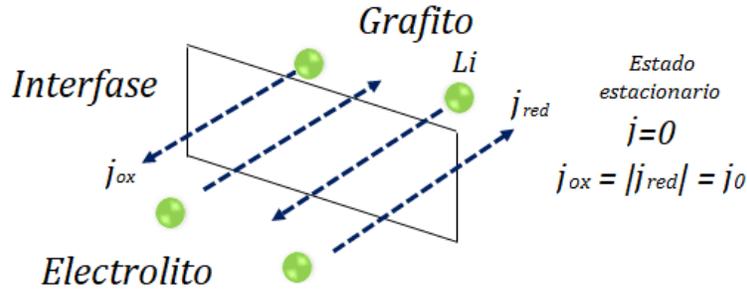


Figura 1.17. Esquema de la densidad de corriente de intercambio para el sistema Li/grafito.

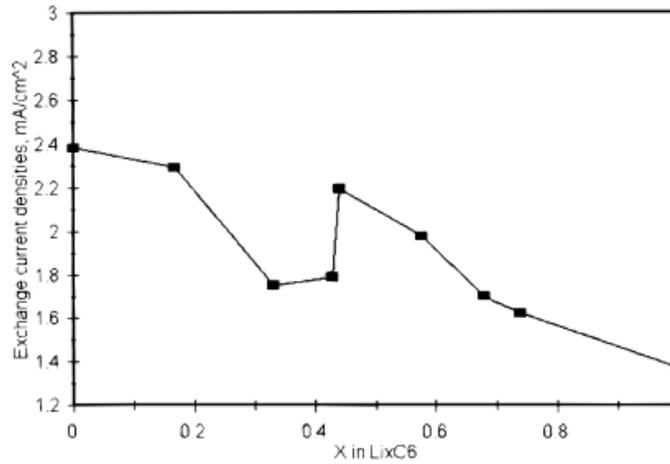


Figura 1.18. Densidad de corriente de intercambio en función del grado de ocupación de iones para grafito en 1.0 M LiClO₄ disuelto en una mezcla 50:50 de carbonato de polipropileno y carbonato de etileno por volumen. Figura extraída de la Referencia [34].

1.4. Mecánica Estadística

El objetivo principal de la presente tesis es la utilización de simulaciones atomísticas para estudiar los procesos que ocurren en el sistema ion-litio/grafito. Estas son utilizadas para calcular el valor de diferentes propiedades de equilibrio. La conexión entre las variables microscópicas (simulación) y las variables termodinámicas macroscópica radica en la mecánica estadística. Dada su

Capítulo 1

importancia se detallará brevemente esta información para introducir al lector en el tema.

La mecánica estadística es la parte de la física que se encarga de conectar el comportamiento microscópico de un sistema con las propiedades macroscópicas observadas en el equilibrio termodinámico. Surge, puesto que la Mecánica Clásica encuentra limitaciones cuando tiene que estudiar sistemas compuestos por un número muy grande de partículas, ya que resulta imposible conocer detalladamente las posiciones y los momentos de cada una de ellas. Las posiciones y los momentos de las partículas en un instante determinado del sistema, en concordancia con las ligaduras o restricciones impuestas definen un estado microscópico. Cualquier medición de los observables debe ser considerada como un promedio temporal. Cada medida en un instante de tiempo representa un microestado del sistema. Sin embargo, si se asume que el sistema es equiprobable y ergódico [40], podemos reemplazar los promedios temporales por un promedio de réplicas idénticas del sistema. A ese conjunto de réplicas se lo denomina conjunto o ensamble de Gibbs.

Un ensamble está formado por el conjunto de réplicas o copias del sistema. Donde cada una de las réplicas representa uno de los posibles estados del mismo dadas las ligaduras impuestas. En este sentido, el éxito de la Mecánica Estadística estuvo en señalar que las variables macroscópicas son el resultado del promedio sobre los microestados. Esto quiere decir que es posible calcular el valor de expectación de una observable Y como el promedio sobre los microestados como sigue:

$$\langle Y \rangle = \frac{\sum_i Y_i e^{-E_i/(k_B T)}}{\sum_i e^{-E_i/(k_B T)}} \quad (1.9)$$

donde las sumatorias se realizan sobre los i estados del sistema, Y_i es el valor de la observable para el microestado i , E_i es la energía del sistema en el estado i . El término $\sum_i e^{-E_i/(k_B T)}$ corresponde a la suma de todos los microestados posibles. Por

Capítulo 1

lo tanto, la fracción $e^{-E_i/(k_B T)} / \sum_i e^{-E_i/(k_B T)}$ es la probabilidad del estado i . $\langle \rangle$ expresa el promedio de la observable en el ensamble.

Los ensambles se distinguen por los parámetros considerados constantes. Los más habituales son el ensamble microcanónico (NVE), el ensamble canónico (NVT) y el ensamble gran canónico (μVT). Donde N es el número de partículas, V es el volumen, E la energía, T la temperatura y μ el potencial químico. En el ensamble más simple, NVE , se considera que el número de partículas N , el volumen V y la energía E del sistema se mantienen invariables. Este ensamble es importante, porque a partir del mismo se deduce uno de los postulados fundamentales de la Mecánica Estadística, el cual sostiene que todos los microestados individuales a los que el sistema puede acceder, con energía E , son igualmente probables; es decir, para un estado i , $P_i = 1/\Omega$. Donde $\Omega(N, V, E)$ es el número total de microestados accesibles, a partir del cual puede obtenerse la correspondencia fundamental entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1.10)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y S es la entropía. En el equilibrio S alcanza un máximo. Luego es posible deducir todas las demás funciones del estado del sistema.

Por su parte, en el ensamble canónico, NVT , se mantienen constantes el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T , mientras que E puede fluctuar. La probabilidad de que el sistema esté en un estado de energía particular E_i es $P_i = e^{-E_i/k_B T} / Q$, donde:

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (1.11)$$

aquí Q es la conocida función de partición canónica.

La conexión con la termodinámica viene dada en este caso por:

$$F = -k_B T \ln Q \quad (1.12)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz.

Capítulo 1

En el ensamble gran canónico, μVT , se permite que fluctúen tanto el número de partículas N como la energía E . La probabilidad de encontrar un microestado i con energía E_i y número de partículas N_i , será $P_i = e^{-E_i/k_B T} e^{-N_i \mu/k_B T} / \Xi$. Donde la función de partición gran canónica es la siguiente:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_i \sum_j e^{-(E_i + N_j \mu)/k_B T} \quad (1.13)$$

que nos permite obtener directamente

$$pV = k_B T \ln \Xi \quad (1.14)$$

y luego calcular las demás ecuaciones de estado.

En esta tesis se utilizarán los ensambles canónico y gran canónico. Se volverá sobre este tema en el Capítulo 2, cuando se detalle lo pertinente a las simulaciones de Monte Carlo.

1.5. Transiciones de Fase y Fenómenos Críticos

Un capítulo completo de la presente tesis estará enfocado en el estudio de transición de fase de ion litio intercalado. Por esta razón se detallará brevemente ciertos conceptos que, si bien algunos pueden resultar familiares para el lector, permitirá profundizar luego en el Capítulo 2 los métodos teóricos que se utilizaron para el estudio.

Una fase se define como un estado de la materia en equilibrio termodinámico, dadas las restricciones del sistema. Si alguna de estas condiciones es variada, puede ocurrir un cambio abrupto en las propiedades del sistema. Ese cambio drástico se denomina transición de fase.

Son bien conocidas las transiciones de fase de *primer orden* (o *discontinuas*) y las *continuas*. Las de primer orden se caracterizan porque se observa una *discontinuidad* en una o más de las primera derivadas de la energía libre (calor latente en el caso de la entropía, Figura 1.19a). Por su parte, en las transiciones continuas no existe esta discontinuidad en las primeras derivadas de la energía libre (por ello el nombre de transición de fase continua, para referirse a la continuidad de

la función en las primeras derivadas), Figura 1.19b. No hay discontinuidad en este tipo de transiciones, pero sí hay *divergencia* en las segundas derivadas. Que exista divergencia indica que la función tiende a infinito en el punto donde ocurre la transición de fase. Por lo tanto, puede diferenciarse el tipo de transición analizando si existen discontinuidades o divergencias en las derivadas de la energía libre.

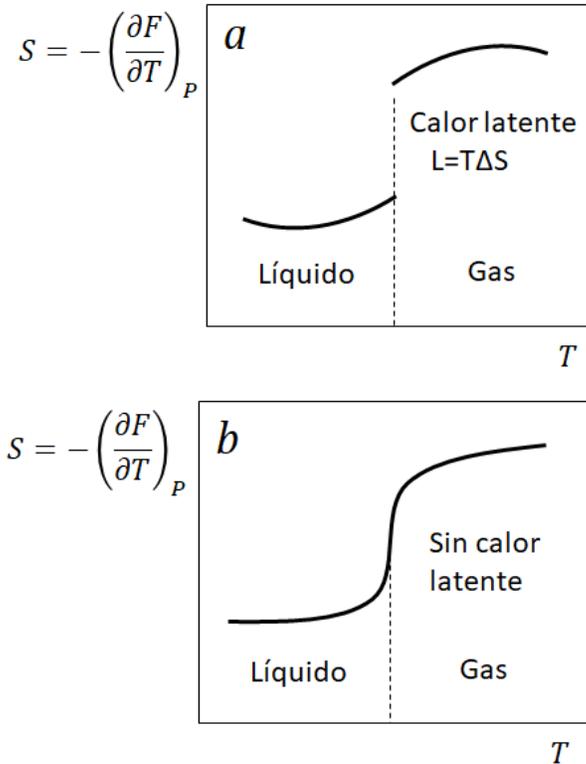


Figura 1.19. Diferencias en el cambio de entropía a la temperatura de transición para una transición de primer orden (a) y una transición de fase continua (b).

Otra diferencia, coherente con lo anterior, es que en las transiciones de primer orden las distintas fases *coexisten* en el punto de la transición, esto es lo que ocurre en la transición del agua líquida a sólida y viceversa, donde encontramos porciones del sistema en estado líquido y otras en estado sólido a las condiciones de la transición. Por el contrario, en las transiciones de fase continuas no hay coexistencia de fases. Este punto será crucial en el análisis de las transiciones de fase, puesto que la coexistencia puede estudiarse mediante las distribuciones de la energía y parámetros de orden, se volverá sobre este punto en el Capítulo 2.

Capítulo 1

Un contraste importante entre ambos tipos de transiciones radica en que las transiciones continuas son, en principio, más complejas, ya que están *asociadas a fenómenos críticos*, mientras que las de primer orden no.

Los fenómenos críticos se caracterizan porque:

- 1) La longitud de correlación ξ diverge en el punto crítico (aquel donde ocurre la transición). La longitud de correlación es la extensión espacial característica, a la cual las fluctuaciones de las variables (variaciones de las medidas respecto al promedio) se descorrelacionan, delimitando el comienzo de otra fase [41].
- 2) Presentan parámetros asociados, llamados exponentes críticos en la región crítica. La región crítica es aquella que se encuentra en las cercanías de la temperatura crítica.
- 3) Los valores numéricos de los exponentes críticos dan lugar a un tipo de universalidad, esto se relaciona al modo en que se comporta un sistema cerca de la transición de fase.

El grado de ordenamiento en un sistema puede medirse a través de un parámetro de orden, Ψ . Este tomará el valor $\Psi=1$ cuando el sistema está completamente ordenado y $\Psi=0$ en el máximo desorden. Generalmente, para una transición de fase continua, si partimos de una T alta, por encima de la temperatura a la cual ocurre la transición $T \gg T_c$, entonces $\Psi \rightarrow 0$. Al comenzar a reducir T , Ψ será apenas mayor que el caso anterior. Pero, si se continúa bajando la temperatura, cuando se alcanza $T \approx T_c$, $\xi \rightarrow \infty$ (diverge). Luego, inmediatamente por debajo de T_c , el parámetro de orden cambiará abruptamente a un valor mayor, porque el sistema adquiere cierto grado mayor de orden. Para T más bajas, $T \ll T_c$, $\Psi \rightarrow 1$. Se volverá sobre los detalles del parámetro de orden en el Capítulo 3.

Las fluctuaciones del parámetro de orden Ψ y de la energía E están conectadas a los parámetros del sistema que serán medidos en el Capítulo 3, como la susceptibilidad χ , ecuación (1.15), y al calor específico C_v , ecuación (1.16), entonces se espera que estas cantidades también diverjan en el punto crítico.

Capítulo 1

$$\chi \propto \langle \Psi^2 \rangle - \langle \Psi \rangle^2 \quad (1.15)$$

$$C_v \propto \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (1.16)$$

Las expresiones a la derecha de ambas ecuaciones corresponden a las medidas de las fluctuaciones del parámetro de orden, ecuación (1.15), y de la energía, ecuación (1.16), respecto a sus medias $\langle \Psi \rangle$ y $\langle E \rangle$, respectivamente.

Para medir la cercanía a la temperatura de la transición, puede utilizarse la temperatura reducida del sistema, t_r , tal que, si $t_r = 0$, estamos situados en la temperatura crítica:

$$t_r = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (1.17)$$

Como ya fue explicado, mientras más cerca estamos del punto crítico $\xi \rightarrow \infty$ la temperatura reducida estará muy cerca de cero, $t_r \rightarrow 0$. Se deriva, por lo tanto, la siguiente ley de potencias entre ξ y t_r :

$$\xi \propto |t_r|^{-\nu} \quad (1.18)$$

El valor absoluto es tomado porque T puede estar por debajo o encima de T_c . El número positivo ν es uno de los llamados *exponentes críticos*. Como Ψ y E también divergen en el punto crítico, entonces ambos también estarán vinculados a t_r con un exponente crítico particular, cerca de la zona crítica:

$$\chi \propto |t_r|^{-\gamma} \quad (1.19)$$

$$C_v \propto |t_r|^{-\alpha} \quad (1.20)$$

$$\Psi \propto |t_r|^{-\beta} \quad (1.21)$$

Aún más, los valores de estos exponentes críticos caracterizan la física intrínseca involucrada en las transiciones de fase continuas. Es decir, un conjunto de valores particular de estos exponentes define un comportamiento común en aquellos sistemas que poseen los mismos exponentes críticos, esto se conoce como *universalidad* [41].

Capítulo 1

Como ya se mencionó, las transiciones de primer orden no están vinculadas a exponentes críticos. Sin embargo, existe una transición de *primer orden "débil"* que posee la particularidad de mostrar un comportamiento semejante a una transición de fase continua en las vecindades de la transición de fase [42,43]. En el sentido de que este tipo de transición posee ciertos exponentes que rigen el comportamiento del sistema, como se vio anteriormente para el caso de las transiciones continuas, pero no pueden ser llamados *exponentes críticos* puesto que *no son fenómenos críticos*, en el sentido de que la *transición no es continua*. Por este motivo se los define como *exponentes efectivos*, para marcar esta diferencia [44]. Según [45], si bien esta transición presenta un comportamiento similar en los alrededores de la transición de fase, no deja de ser de primer orden, puesto que ξ *no diverge* en la temperatura de la transición. Además, se puede demostrar otra característica que define a una transición de fase de primer orden y que no ocurre en una transición de fase continua: la coexistencia de las fases en el punto de la transición.

Es habitual en la literatura encontrar el término "temperatura crítica" T_c para hacer referencia a la temperatura a la cual ocurre cualquier tipo de transición de fase. En la presente tesis el término general utilizado será "temperatura de transición" T_t y se reservará el término T_c para las transiciones asociadas a fenómenos críticos.

Se volverá sobre este tema en el Capítulo 2, cuando se detallen los métodos para diferenciar una transición de primer orden, de una transición de fase continua y a la vez de una de primer orden débil.

1.6. Objetivos de la presente tesis

Habiendo desarrollado el avance experimental y aquellos principales conceptos teóricos pertinentes para la presente tesis, surgen varios puntos en los que se puede ahondar mediante estudios atomísticos.

El primer objetivo consistió en desarrollar, testear y poner a punto los diferentes softwares de simulación. Se escribieron varios códigos "ad-hoc" en

Capítulo 1

lenguaje C++ y fortran, para realizar simulaciones, que fueron parametrizadas y validados con diferentes datos experimentales y con resultados de simulaciones utilizando diferentes niveles de teoría.

No se ha encontrado evidencia de un estudio sistémico de la transición de fase del *stage II*. El estudio de las transiciones de fases mediante simulaciones de Monte Carlo permitirá determinar la temperatura y el orden de la transición (si existiera tal transición), al mismo tiempo caracterizar la universalidad del comportamiento. El Capítulo 3, se refiere a los avances realizados en este aspecto.

Seguidamente se llevará a cabo un estudio termodinámico del proceso de intercalación, utilizando la técnica de Monte Carlo. El objetivo consistió en analizar las variables que más afectan a la formación de los *stages*, sus regiones de estabilidad y examinar las transiciones entre ellos. Mediante el empleo de diferentes potenciales de interacción fue posible razonar cómo influyen las diferentes contribuciones energéticas y como estos parámetros determinan el comportamiento electroquímico del proceso de intercalación. En todo momento el modelo propuesto fue cotejado con observaciones de medidas experimentales. Los Capítulos 4 y 5 estarán enfocados en describir los resultados obtenidos.

Habiendo abarcado el análisis termodinámico del proceso de intercalación, se procederá a estudiar la influencia de la cinética. Los estudios termodinámicos en el equilibrio servirán de referencia, dado que son el caso límite, a tiempo infinito. Para ello, se emularon los principales procesos que ocurren en un ánodo de grafito, teniendo en cuenta los principales eventos y restricciones, y se ajustaron los parámetros del modelo con datos experimentales y teóricos. Esto permitió obtener una visión atomística de los procesos, rara vez obtenidos en los experimentos de cargado/descargado de las baterías de ion-litio. El Capítulo 6 está abocado a la descripción del modelo y los principales resultados obtenidos.

Luego, en el Capítulo 7, se presentarán diferentes experimentos teóricos que permiten emular diferentes técnicas electroquímicas comúnmente utilizadas en el laboratorio, a saber, voltametría cíclica y saltos potencioestáticos, y calcular coeficientes de difusión y densidades de corriente de intercambio a diferentes estados de carga del ánodo de grafito. Dando respuesta al principal objetivo de esta

tesis: obtener un modelo validado que permita una comparación directa de las simulaciones con resultados experimentales y teóricos, y realizar predicciones teóricas sobre fenómenos que aún no han sido abordados en profundidad, así como proveer de interpretaciones atomísticas a los trabajos experimentales más relevantes en el área de la electroquímica.

Por último, en el Capítulo 8 se expondrán las conclusiones generales y una visión personal de los principales "issues" en el campo a mediano y largo plazo. Además, se comentarán aquellas preguntas que han surgido en el transcurso de la presente tesis y han quedado sin responder, las cuales podrían ser resueltas utilizando las herramientas aquí utilizadas y desarrolladas. También, en este último capítulo, se presentarán las publicaciones fruto de los trabajos de la presente tesis.

1.7. Referencias

- [1] B. Zohuri, Energy Storage Technologies and Their Role in Renewable Integration, in: Hybrid Energy Syst., Springer, Cham, 2018: pp. 247–290. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92594-3_8.
- [2] H.A. Kiehne, Battery Technology Handbook, Expert Verlag, 2003. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9780203911853>.
- [3] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications, 2001.
- [4] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 Years of Lithium-Ion Batteries, Adv. Mater. 1800561 (2018) 1–24. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>.
- [5] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 2581–2595. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>.
- [6] G.M. Ehrlich, Lithium-Ion Batteries, 2002.
- [7] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, Mater. Today. 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [8] C. Daniel, D. Mohanty, J. Li, D.L. Wood, Cathode materials review, in: AIP Conf. Proc., 2014: pp. 26–43. <https://doi.org/10.1063/1.4878478>.
- [9] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, 1994. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.

Capítulo 1

- [10] Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M.-M. Titirici, Y.-S. Hu, Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond, *Chem. Soc. Rev.* (2019). <https://doi.org/10.1039/C9CS00162J>.
- [11] K. Persson, Y. Hinuma, Y. Meng, A. Van der Ven, G. Ceder, Thermodynamic and kinetic properties of the Li-graphite system from first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125416>.
- [12] C.B. Robledo, M. Otero, G. Luque, O. Cámara, D. Barraco, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, First-principles studies of lithium storage in reduced graphite oxide, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.013>.
- [13] C.D. Fuerst, J.E. Fischer, J.D. Axe, J.B. Hastings, D.B. Mc Whan, Pressure-induced staging transitions in KC8: Observation of a fractional stage, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 357–360. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.357>.
- [14] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, 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. <https://doi.org/10.1149/1.2220849>.
- [15] R. Yazami, Y. Reynier, Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite, *J. Power Sources.* 153 (2006) 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.087>.
- [16] 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. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04832-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04832-2).
- [17] C. Sole, N. Drewett, L. Hardwick, In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 223–237. <https://doi.org/10.1039/C4FD00079J>.
- [18] J. Filhol, C. Combelles, R. Yazami, M. Doublet, I. Charles, G.C.- Université, Phase Diagrams for Systems with Low Free Energy Variation: A Coupled Theory / Experiments Method Applied to Li-Graphite, *J. Phys. Chem. C.* 6 (2008) 3982–3988.
- [19] W. Rüdorff, U. Hofmann, Über Graphitsaelze, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 238 (1938) 1–50. <https://doi.org/10.1002/zaac.19382380102>.
- [20] N. Daumas, A. Hérol, Notes des Membres et Correspondants et Notes Présentéesou Transmises par Leurs Soins, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* 268 (1969) 373–375.

Capítulo 1

- [21] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, O. Dolotko, H. Ehrenberg, Low-temperature performance of Li-ion batteries: The behavior of lithiated graphite, *J. Power Sources*. 282 (2015) 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.008>.
- [22] D. Allart, M. Montaru, H. Gualous, Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode, 165 (2018) 380–387. <https://doi.org/10.1149/2.1251802jes>.
- [23] J.R. Dahn, Phase diagram of Li_xC_6 , *Phys. Rev. B*. 44 (1991) 9179–9177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9170>.
- [24] S. Safran, D. Hamann, Electrostatic interactions and staging in graphite intercalation compounds, *Phys. Rev. B*. 22 (1980) 606–612. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.606>.
- [25] E. V. Vakarin, J.P. Badiali, Interplay of configurational and structural transitions in the course of intercalation, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 7721–7724. <https://doi.org/10.1021/jp0209190>.
- [26] F.C. Larche, J.W. Cahn, The interaction of composition and stress in crystalline solids., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 33 (1984) 467. <https://doi.org/10.6028/jres.089.026>.
- [27] S. Konar, U. Häusserman, G. Svensson, Intercalation compounds from lih and graphite: Relative stability of metastable stages and thermodynamic stability of dilute stage Li_xC_6 , *Chem. Mater.* 27 (2015) 2566–2575. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00235>.
- [28] M.D. Levi, D. Aurbach, Potentiostatic and Galvanostatic Intermittent Titration Techniques, *Charact. Mater.* (2012) 913–932. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com125>.
- [29] M.D. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 7420–7427. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp0441902>.
- [30] M.D. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes, *Electrochim. Acta*. 51 (2005) 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.007>.
- [31] C. Montella, Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials, *J. Electroanal. Chem.* 518

Capítulo 1

- (2002) 61–83. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00691-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00691-X).
- [32] B.P. Freiländer, P. Heitjans, H. Ackermann, G. Kiese, H. Stöckmann, C. Van Der Marel, Diffusion Processes in LiC₆ Studied by B-NMR *, *Zeitschrift Für Phys. Chemie Neue Folge*. 101 (1987) 93–101. https://doi.org/https://doi.org/10.1524/zpch.1987.151.Part_1_2.093.
- [33] P. Yu, B.N. Popov, J.A. Ritter, R.E. White, Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 8–14. <https://doi.org/10.1149/1.1391556>.
- [34] T. Piao, S. Park, C. Doh, S. Moon, Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2794–2798. <https://doi.org/10.1149/1.1392010>.
- [35] M.D. Levi, D. Aurbach, Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 4641–4647. <https://doi.org/10.1021/jp9701911>.
- [36] X. Tang, C. Pan, L. He, L. Li, Z. Chen, A novel technique based on the ratio of potentio-charge capacity to galvano-charge capacity (RPG) for determination of the diffusion coefficient of intercalary species within insertion-host materials : theories and experiments, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3113–3119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.025>.
- [37] Y. Chang, J. Jong, G.T. Fey, Kinetic Characterization of the Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2033–2038. <https://doi.org/10.1149/1.1393481>.
- [38] S. Yang, H. Song, X. Chen, Electrochemical performance of expanded mesocarbon microbeads as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.10.035>.
- [39] L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Müller, W. Bauer, F. Scheiba, T. Mitsch, J. Feinauer, Y. Kr, A. Hintennach, T. Schleid, V. Schmidt, H. Ehrenberg, Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO₄ staining method, *J. Power Sources.* 307 (2016) 762–771. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.085>.
- [40] T. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications Inc, 2003.
- [41] D.P. Landau, K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* ,

Capítulo 1

Second Edition, 2000.

- [42] H. Arkin, T. Çelik, B.A. Berg, H. Meyer-Ortmanns, Phase separation in a weak first-order phase transition, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 274 (1999) 320–324. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(99\)00306-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(99)00306-4).
- [43] A. Kubica, B. Yoshida, Precise estimation of critical exponents from real-space renormalization group analysis, *ArXiv Prepr.* (2014) 8. <http://arxiv.org/abs/1402.0619>.
- [44] P.M. Pasinetti, F. Romá, A.J. Ramirez-Pastor, First-order phase transitions in repulsive rigid k-mers on two-dimensional lattices, *J. Chem. Phys.* 136 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3678312>.
- [45] L.A. Fernández, J.J. Ruiz-Lorenzo, M.P. Lombardo, A. Tarancón, Weak first order transitions. The two-dimensional Potts model, *Phys. Lett. B.* 277 (1992) 485–490. [https://doi.org/10.1016/0370-2693\(92\)91815-Q](https://doi.org/10.1016/0370-2693(92)91815-Q).

Capítulo 2

Métodos computacionales, modelos y algoritmos

2.1. Introducción

Este capítulo tiene por objeto reunir todo lo necesario referido a los métodos computacionales, modelos y algoritmos utilizados en la presente tesis. Como herramientas de simulación, se han utilizado simulaciones de Monte Carlo en los Ensamblados Canónicos (CMC por sus siglas en inglés) y Gran Canónico (GCMC por sus siglas en inglés), así como también Monte Carlo Cinético (KMC por sus siglas en inglés). Para las simulaciones en el Ensamble Canónico se empleó el algoritmo de templado paralelo, y para el Ensamble Gran Canónico el algoritmo de Metropolis, que consiste en evaluar la probabilidad de realizar intercambios de planos de iones Li, para explorar más eficientemente el espacio de las fases. En el caso de Monte Carlo Cinético se aplica el algoritmo conocido como *rejection-free-n-fold way* o *rejection-free-KMC* (rfKMC). En todos los casos, el sustrato de grafito es representado con el modelo de gas-red que tienen en cuenta los sitios de inserción de iones litio. Los sitios de red corresponden al centro de los anillos hexagonales de carbono, lo que genera una red triangular de sitios. Para la evaluación de la energía, se han utilizado diferentes Hamiltonianos de acuerdo con las necesidades del estudio. El Hamiltoniano base es aquel desarrollado por Perassi y Leiva [1], que implica diferentes términos/contribuciones de energía que serán detallados más adelante. Las modificaciones posteriores son realizadas sobre este trabajo.

2.2. Modelo teórico

2.2.1. Modelado del sustrato de grafito: gas-red

Capítulo 2

El término gas-red (*lattice-gas* en inglés) fue introducido por Yang y col. [2] para hacer referencia a una colección de sitios que pueden ser ocupados por átomos en posiciones discretas en el espacio. Dichas posiciones forman una celda que representa una sección del volumen disponible del material.

El modelo de gas-red representa los mínimos de energía potencial de un sólido. Esos mínimos pueden corresponder a distintas ubicaciones de la red cristalina: *on top* (sobre un átomo), *on hollow* (en un hueco), *on bridge* (sobre un enlace). En la Figura 2.1a se muestran estos sitios.

Se puede considerar que un átomo o adsorbato puede ser depositado en esos mínimos de energía potencial. La geometría del gas-red queda entonces definida por el arreglo de los puntos de energía mínima. En este trabajo solo se admite una partícula por sitio. Existen de esta forma geometrías de tipo cuadradas, triangulares, hexagonales, entre otras (Figura 2.1b).

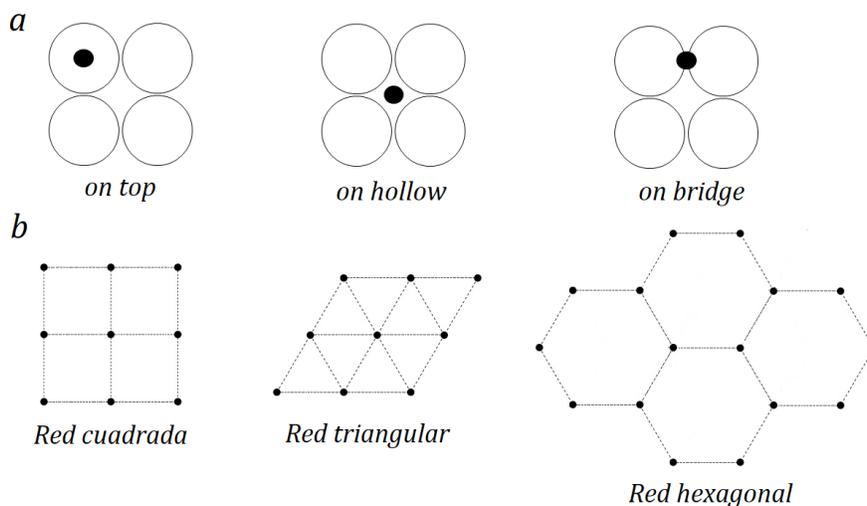


Figura 2.1. a- Distintas ubicaciones de los mínimos de energía potencial en la superficie de un sólido. Los círculos blancos representan a los átomos del sólido mientras que los puntos negros representan a los mínimos de energía potencial. b- Distintas geometrías de red (gas-red). Los puntos corresponden a los mínimos de energía potencial, las líneas punteadas están meramente para facilitar la visualización de las geometrías.

Para el caso del grafito, los mínimos de energía potencial de interacción Li/grafito se ubican a la mitad de la distancia entre dos láminas de grafito adyacentes (Figura 2.2a) y en el centro de los anillos hexagonales de carbono (*on*

hollow) (Figura 2.2b). Si se considera que las láminas de grafito están en una disposición AAAA y luego se quita el sustrato de grafito, queda la red como un apilamiento de láminas bidimensionales de sitios de inserción (Figura 2.2c) con geometría triangular, donde cada sitio tiene 6 primeros vecinos en el mismo plano (Figura 2.2d).

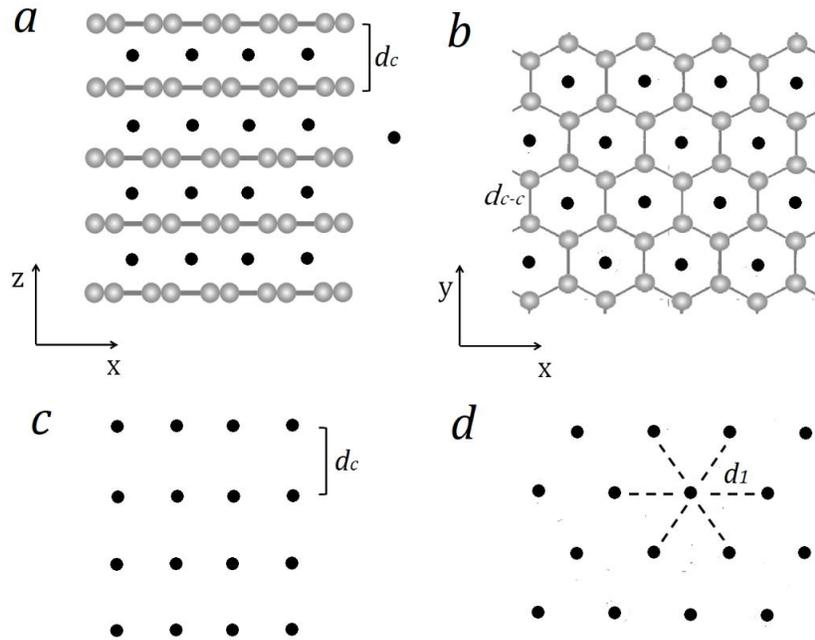


Figura 2.2. Esquemización del gas-red utilizado. En gris se muestra la red del grafito y en puntos negros los sitios de ocupación del ion Li. a - Vista lateral (plano x-z) del grafito con stacking AAAA, d_c es la distancia entre láminas de grafeno. b - Vista superior (plano x-y) del grafito, d_{c-c} es la longitud del enlace entre los carbonos. c - Vista lateral del gas-red si se quita el sustrato de grafito, d_c es la distancia a primeros vecinos entre láminas distintas. d - Vista superior del gas-red, d_1 es la distancia a primeros vecinos en un mismo plano.

Para determinar las distancias entre los sitios de la red se debe tener en cuenta los parámetros de red del grafito, mostrados en la Sección 1.1.2.2.1: $d_c = 3.35 \text{ \AA}$, que es la distancia entre láminas de grafito adyacentes, y $d_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$ que corresponde a la distancia entre dos átomos de carbono vecinos en la misma lámina (Figura 1.5). Entonces, la distancia entre dos sitios primeros vecinos de una misma lámina es $d_1 = 2.46 \text{ \AA}$ (Figura 2.2d) y de primeros vecinos

Capítulo 2

entre láminas diferentes es la misma que entre las láminas de grafitos adyacentes, es decir $d_c = 3.35 \text{ \AA}$ (Figura 2.2c).

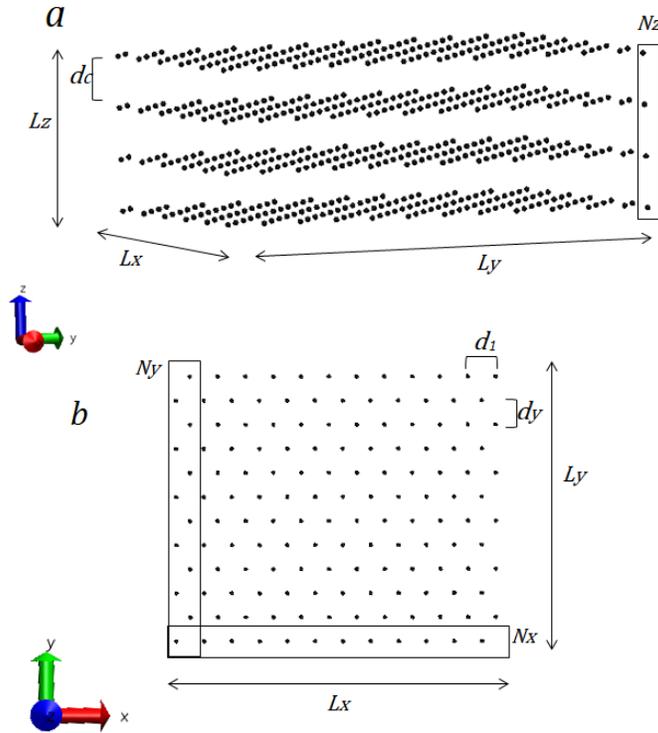


Figura 2.3. Arreglo de $M=12 \times 12 \times 4$. Los puntos negros son los sitios de ocupación de iones Li . Los ejes están coloreados: en azul es el eje z , en rojo el x y en verde el y . En las Figuras a y b se muestran distintas vistas de la red y se detallan los parámetros de esta. Para una mejor visualización no se ha dibujado la red de grafito.

Las dimensiones de la caja de simulación para el grafito serán definidas por la cantidad de sitios tanto en el eje x , N_x , como en el eje y , N_y , y por el número de láminas en z , N_z . Es decir, un tamaño del sistema quedará determinado por $M = N_x \times N_y \times N_z$ sitios totales de inserción. A su vez, las dimensiones de la caja de simulación pueden calcularse en el eje x como $L_x = N_x d_1$, en el eje y como $L_y = N_y d_y$ siendo $d_y = 2.13 \text{ \AA}$ la distancia entre primeros vecinos en el eje y , y en el eje z como $L_z = N_z d_c$. Siendo entonces el volumen total de la caja de simulación $V = L_x \times L_y \times L_z$. En la Figura 2.3 se muestra un ejemplo del arreglo para un grafito de tamaño $M = 12 \times 12 \times 4$, con los detalles de la caja.

Las condiciones de contorno serán detalladas para cada caso, de acuerdo con las necesidades del estudio.

2.2.2. Hamiltoniano

La energética del sistema bajo estudio considera que un ion Li depositado en un sitio, pueda interactuar con iones Li que estén en el mismo plano (E^{ep}), en planos diferentes (E^{fp}), así como una interacción con la red misma (E^{Li-g}) (Figura 2.4). Con esto es posible expresar analíticamente la energía total del sistema a través de un Hamiltoniano, ecuación (2.1).

Como en la presente tesis se utilizarán diferentes Hamiltonianos, es conveniente indexarlos con un número entero, llamado k . Entonces, los k Hamiltonianos H_k en el ensamble canónico se definen como

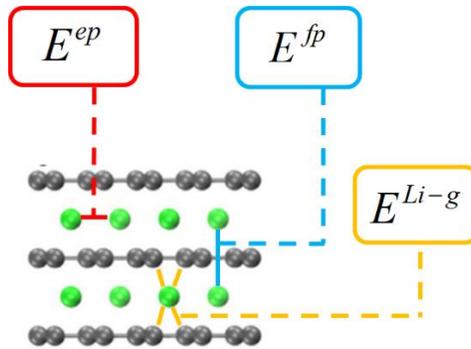


Figura 2.4. Distintos términos de energía del Hamiltoniano. El grafito se representa en gris y el ion Litio en verde. En rojo se muestra la energía entre dos iones litios intercalados en el mismo plano, en celeste la energía de dos iones Li de planos diferentes y en amarillo el término de energía ocupacional ion Li-grafito.

$$H_k = \sum_i^M \sum_{j \neq i}^{N^{ep}} \frac{c_i c_j}{2} E^{ep}(r_{ij}) + \sum_i^M \sum_j^{N^{fp}} \frac{c_i c_j}{2} E^{fp}(r_{ij}) + \sum_i^M c_i E^{Li-g} \quad (2.1)$$

Que en el ensamble gran canónico adquieren la forma:

$$H_k = \sum_i^M \sum_{j \neq i}^{N^{ep}} \frac{c_i c_j}{2} E^{ep}(r_{ij}) + \sum_i^M \sum_j^{N^{fp}} \frac{c_i c_j}{2} E^{fp}(r_{ij}) + \sum_i^M c_i (E^{Li-g} - \mu) \quad (2.2)$$

Capítulo 2

donde i y j son los sitios de inserción. Se puede notar que los términos de energía E^{ep} y E^{fp} varían con la distancia r_{ij} y que E^{Li-g} es constante. M es la cantidad total de sitios, N^{ep} y N^{fp} son la cantidad de vecinos en el mismo plano y en planos adyacentes, respectivamente. Tanto N^{ep} como N^{fp} depende del radio de corte. El factor $1/2$ se agrega porque es un potencial de a pares, para evitar el doble conteo de las interacciones. La variable de ocupación local c da cuenta del estado de ocupación del sitio ($0 =$ vacío, $1 =$ ocupado). Por su parte μ es el potencial químico, el cual es proporcional al potencial del electrodo E si se utiliza como electrodo de referencia litio metálico (Li/Li^+), de la forma $\mu = eE$, donde e es la carga elemental.

De acuerdo a como se definió la geometría espacial en la Figura 2.2, deben definirse los radios de corte del potencial de interacción. Se han considerado dos radios de corte, uno para el plano xy , r_{xy} y otro para el eje z , r_z . Estos radios de corte serán definidos en los posteriores capítulos.

La ecuación que describe la interacción en el plano $E^{ep}(r_{ij})$ es un típico potencial de Lennard-Jones:

$$E^{ep}(r_{ij}) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

Las interacciones son repulsivas a primeros vecinos y el mínimo del pozo de potencial se encuentra a la distancia r_m , es decir a segundos vecinos, ε es el pozo de energía del potencial de Lennard-Jones y r_{ij} es la distancia entre los sitios (i,j) . Esta ecuación es la misma para los k Hamiltonianos.

La contribución energética correspondiente a la ocupación E^{Li-g} será la misma en todos los casos:

$$E^{Li-g} = \gamma \quad (2.4)$$

Capítulo 2

donde γ es un valor constante. Una modificación del valor de este término solo desplaza la isoterma entera a potenciales químicos diferentes, dependiendo de su valor.

Como los términos de las ecuaciones (2.3) y (2.4) son los mismos para todos los k Hamiltonianos, el término que diferenciará a cada potencial será el de la energía entre planos $E^{fp}(r_{ij})$, entonces es pertinente también indexar a este término como $E^{fp,k}(r_{ij})$.

Hamiltoniano H_0 :

El Hamiltoniano con $k=0$ ecuación (2.5) corresponde al desarrollado por Perassi y Leiva [1]. Este Hamiltoniano será la base para utilizar en las simulaciones, a partir del cual se derivarán las demás modificaciones, $k \neq 0$. Este Hamiltoniano ha sido parametrizado con medidas experimentales, reproduciendo el comportamiento del sistema para los *stages* más densos, *stage I* y *stage II*.

$$H_0 = \sum_i^M \sum_{j \neq i}^{N^{ep}} \frac{c_i c_j}{2} E^{ep}(r_{ij}) + \sum_i^M \sum_j^{N^{fp}} \frac{c_i c_j}{2} E^{fp,0}(r_{ij}) + \sum_i^M c_i E^{Li-g} \quad (2.5)$$

Siendo $E^{fp,0}(r_{ij})$:

$$E^{fp,0}(r_{ij}) = \kappa \left(\frac{r_b}{r_{ij}} \right)^\alpha \quad (2.6)$$

Este es un potencial que fue descrito por Derosa [3]. κ es un parámetro que determina la repulsión entre iones Li de láminas diferentes, r_b es un parámetro de ajuste, α controla el decaimiento de las interacciones repulsivas de los iones litios en planos diferentes.

Hamiltoniano H_1 :

Esta modificación incluye la inclusión del término $(1 - e^{-\varphi r_{ij}})$, que permite analizar el efecto de apantallamiento de los iones litio. Por otro lado, el término φ ha sido incluido para analizar el efecto de atenuar las repulsiones entre los iones a distancias cortas.

Capítulo 2

$$E^{fp,1}(r_{ij}) = \kappa \left(\frac{r_b}{r_{ij}} \right)^\alpha (1 - e^{-\varphi r_{ij}}) \quad (2.7)$$

Las demás variables son las mismas que para la ecuación (2.6).

Hamiltoniano H_2 :

Además del término $(1 - e^{-\varphi r_{ij}})$, dado en la ecuación (2.7), este Hamiltoniano incluye una dependencia del parámetro α con la composición de ion litio, $\alpha(x)$, para los distintos *stages*

$$E^{fp,2}(r_{ij}) = \kappa \left(\frac{r_b}{r_{ij}} \right)^{\alpha(x)} (1 - e^{-\varphi r_{ij}}) \quad (2.8)$$

Las demás variables son las mismas que fueron comentadas para las ecuaciones (2.6) y (2.7).

El motivo del uso de cada versión de los H_k radica en el hecho de analizar por separado y de forma minuciosa cada contribución, junto a su peso relativo en el proceso de intercalación. En los capítulos subsiguientes se mostrarán más detalles en cada caso.

2.3. Simulaciones de Monte Carlo

Una gran parte de los problemas físicos actuales no se puede resolver analíticamente con lápiz y papel, puesto que implica la resolución de ecuaciones matemáticas muy complejas. Si se quiere calcular la distancia media recorrida por 100 pelotitas de una determinada masa que chocan entre sí sucesivamente, a partir de la velocidad inicial de una sola de esas pelotitas que desencadena los eventos, el número de variables que se debe manejar, como posiciones iniciales, ángulos de choque y probabilidades de choque, solo por mencionar algunas, hace casi imposible poder encontrar una solución al problema recurriendo solo a ecuaciones.

Capítulo 2

Monte Carlo es un método que se utiliza para facilitar la solución en dichas situaciones. Fue ideado inicialmente por el científico Stanislaw Ulam (1909–1984) en 1946, durante una etapa en la que padecía una enfermedad. En reposo, mientras jugaba con las cartas al “solitario”, Ulam se preguntó cuál sería la probabilidad de ganar una partida luego de repartidas las 52 cartas. La astucia del científico fue en darse cuenta de que era más fácil *jugar* cientos o miles de partidas (de hecho, él probó con cien) para estimar esa probabilidad y obtener un valor de expectación, antes que recurrir al cálculo teórico evaluando todas y cada una de las combinaciones posibles. En definitiva, estaba realizando un experimento de *muestreo estadístico* como análogo de un *problema matemático* para aproximarse a la solución del problema.

Pero la utilización del muestreo estadístico para la resolución de situaciones matemáticas puede ser encontrada mucho antes. En 1733 Georges Louis Leclerc, conocido como el “Conde de Buffon”, propuso el hoy llamado problema de “la aguja de Buffon”. Consiste en evaluar la probabilidad de que una aguja toque alguna de las líneas paralelas trazadas en un papel, lanzando agujas de una longitud igual a la distancia que separa las líneas. De esta forma encontró que la probabilidad es de $2/\pi$. Como se ve, esto no es otra cosa que un ejemplo del método de Monte Carlo, solo que dos siglos antes de las ideas de Ulam.

Por lo tanto, volviendo al ejemplo inicial de las pelotitas, resulta mejor *simular* repetidas veces el choque de las 100 pelotas, con la ayuda de una computadora, que recurrir a los procedimientos convencionales. A esta conclusión arribaron Ulam y otro científico, John Von Neumann (1903–1957) una vez que Ulam le describió sus conjeturas. Ambos trabajaban en Estados Unidos en el proyecto Manhattan, destinado a desarrollar la primera bomba atómica. Esta simple idea les ayudaría a abordar un problema al cual no hallaban una solución: la difusión de los neutrones.

El primer artículo sobre el método fue escrito por el propio Ulam y Nicholas Metropolis (1915–1999) [4], otro de los muchos científicos que aportaron ideas para el desarrollo final del método. Metropolis fue además quien lo bautizó, inspirado en las ruletas del famoso casino de Monte Carlo, ya que estos son

dispositivos que generan números aleatorios. Tiene mucho sentido si se piensa que la base probabilística para el funcionamiento del método es un buen generador de números aleatorios, pues asegura el correcto muestreo estocástico de la población en estudio. Von Neumann fue pionero en el desarrollo de los primeros generadores computacionales de números aleatorios [5].

En resumen: a diferencia de un experimento físico, el método de Monte Carlo realiza un muestreo aleatorio llevando cabo una gran cantidad de experimentos en la computadora (para agilizar la velocidad del muestreo). Luego se observan los resultados del modelo considerado y se extraen conclusiones basándose en los experimentos estadísticos.

2.3.1. Simulación de Monte Carlo en el Ensamble Canónico

Como se comentó en la Sección 1.4, un Ensamble Canónico representa un sistema que mantiene constantes el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T , pudiendo intercambiar solo energía con el entorno.

El valor promedio de una observable en el equilibrio en este tipo de ensamble se calcula como:

$$\langle Y \rangle = \sum Y(\eta)P(\eta) \quad (2.9)$$

donde la probabilidad de una configuración η es:

$$P(\eta) = \frac{\exp[-H_k(\eta)/k_B T]}{Q(N, V, T)} \quad (2.10)$$

siendo Q la función de partición para este ensamble, $H_k(\eta)$ el Hamiltoniano de la ecuación (2.1) para la configuración η , k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. La función de partición brinda toda la información acerca del sistema en estudio.

Las ecuaciones (2.9) y (2.10) muestran que para el cálculo del valor medio de una variable es necesario computar la función de partición. En la práctica, esto implica conocer todos los estados posibles de un sistema, una tarea que es

imposible de realizar incluso para un sistema de pocos átomos. El esquema de Metropolis [6] permite evitar el cálculo de la función de partición a través del uso de la probabilidad de transición de un estado inicial η_i a un estado final η_f y ayuda a generar una cadena de estados con distribución estacionaria, así como cumplir el balance detallado:

$$P(\eta_i \rightarrow \eta_f) = \min \left\{ 1, \frac{P(\eta_f)}{P(\eta_i)} \right\} \quad (2.11)$$

reemplazando las probabilidades por la ecuación (2.10) se obtiene:

$$P(\eta_i \rightarrow \eta_f) = \min \left\{ 1, \exp \left(- \frac{H_k(\eta_f) - H_k(\eta_i)}{k_B T} \right) \right\} \quad (2.12)$$

2.3.1.1. Algoritmo de Templado Paralelo

El **Algoritmo de Templado Paralelo** (Parallel Tempering Algorithm) [7] es una herramienta generalmente utilizada para acelerar la convergencia de la energía de sistemas frustrados, es decir sistemas que pueden quedarse “estancados” en mínimos locales de energía. El problema radica en que a veces los sistemas a temperaturas bajas no poseen la energía necesaria para muestrear adecuadamente el espacio de las configuraciones, a diferencia de lo que ocurre cuando esos sistemas están a temperaturas más altas. El Templado Paralelo consiste en un sistema con W réplicas independientes del sistema, que no interaccionan entre sí. A cada réplica se le asigna una temperatura T_w . Para mejorar el muestreo, y cada cierta cantidad de pasos, se permite que las réplicas intercambien configuraciones entre sí. De esta forma las réplicas a T bajas pueden explorar de manera más eficiente el espacio de las fases. El procedimiento implica básicamente dos pasos, cada uno con sus respectivos sub-pasos:

- 1) Actualización de réplica, dinámica vacancia-partícula de Kawasaki [8]:
 - a) Seleccionar al azar una de las W réplicas.
 - b) Elegir al azar un sitio vacío y un sitio ocupado de los M sitios de la red.

c) Intentar el intercambio de los estados de ocupación de los sitios utilizando el algoritmo de Metropolis, para ello se debe:

- Calcular $P(\eta_i \rightarrow \eta_f)$ con (2.12) y generar un número aleatorio $\rho \in [0,1)$.
- Se acepta el cambio si $\rho \leq P(\eta_i \rightarrow \eta_f)$.
- De otra forma se rechaza el evento.

2) Intercambio de réplicas:

- a) Seleccionar al azar dos réplicas i y j .
- b) Intentar cambiar el estado de las configuraciones η_i y η_j de cada réplica con una probabilidad:

$$P(\eta_i, T_i \rightarrow \eta_j, T_j) = \begin{cases} 1, & \text{si } \delta < 0 \\ \exp(-\delta), & \text{si } \delta \geq 0 \end{cases} \quad (2.13)$$

$$\text{Siendo } \delta = \left(\frac{1}{k_B T_i} - \frac{1}{k_B T_j} \right) [H(\eta_j) - H(\eta_i)]$$

3) Repetir 1) y 2) M veces.

Un Paso de Monte Carlo Templado (TMCS) incluye las repeticiones de los pasos 1) y 2) M veces, recordando que M es el número total de sitios de la red. En esta tesis, por cada T se llevaron a cabo 1×10^7 TMCS.

Para inicializar las W réplicas, se distribuyen al azar las N partículas en cada una de ellas. Luego, para cada réplica, se implementan n pasos de Monte Carlo, que consiste en los M intentos de intercambiar el estado de un sitio vacío y un sitio ocupado, elegidos al azar.

2.3.2. Simulación de Monte Carlo en el Ensamble Gran Canónico

Como se comentó en la Sección 1.4, un Ensamble Gran Canónico es un sistema que mantiene constantes el potencial químico μ , el volumen V y la temperatura T , pudiendo intercambiar energía y el número de partículas N con el entorno.

El valor promedio de un observable Y se calcula como:

$$\langle Y \rangle = \sum Y(\eta)P(\eta) \quad (2.14)$$

donde la probabilidad de una configuración η es:

$$P(\eta) = \frac{\exp(-H_k(\eta) / k_B T)}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (2.15)$$

Ξ es la Gran función de partición, $H_k(\eta)$ el Hamiltoniano de la ecuación (2.2) para la configuración η , k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La probabilidad de Metropolis para el Ensamble Gran Canónico, se obtiene reemplazando la ecuación (2.15) por el valor de probabilidad para el estado final e inicial en la ecuación (2.11).

2.3.2.1. Algoritmo de Metropolis

Un paso de elemental de MC del **Algoritmo de Metropolis** [6,9,10] en el conjunto gran canónico, se lleva a cabo como sigue:

- 1) Seleccionar uno de los M sitios al azar.
- 2) Intentar cambiar el estado de ocupación del sitio, de la siguiente manera:
 - Calcular $P(\eta_i \rightarrow \eta_f)$ con (2.15) y generar un número aleatorio $\rho \in [0,1)$
 - Se acepta el cambio si $\rho \leq P$
 - De otra forma se rechaza el evento
- 3) Repetir 1) y 2) M veces.

En la presente tesis, se agrega una serie de pasos al Algoritmo de Metropolis anteriormente detallado. Estos pasos tienen como fin mejorar la exploración del espacio de las configuraciones al evaluar la probabilidad de realizar un intercambio de láminas (o planos) de ion litio. Es por eso que se ha decidido llamar a este algoritmo, **Algoritmo de Metropolis 2**.

Un paso de este algoritmo se genera de la siguiente forma:

- 1) Seleccionar uno de los M sitios al azar.
- 2) Intentar cambiar el estado de ocupación del sitio de la siguiente manera:

Capítulo 2

- Calcular $P(\eta_i \rightarrow \eta_f)$ con (2.15) y generar un número aleatorio $\rho \in [0,1)$
 - Se acepta el cambio si $\rho \leq P$.
 - De otra forma se rechaza el evento y se mantiene la ocupación original del sitio.
- 3) Repetir 1) y 2) M veces.
 - 4) Seleccionar al azar dos de las N_z láminas de la red.
 - 5) Si todos los sitios de ambos planos están vacíos volver a 4) hasta que al menos uno contenga una partícula.
 - 6) Intentar cambiar la posición de las láminas en la red, para ello se procede a:
 - Calcular $P(\eta_i \rightarrow \eta_f)$ utilizando (2.15) y generar un número aleatorio $\rho \in [0,1)$
 - Se acepta el cambio si $\rho \leq P$
 - De otra forma se rechaza el evento y los planos permanecen en sus posiciones originales.
 - 7) Repetir 4) a 6) N_z veces.

Para garantizar la convergencia, en esta tesis, se realizaron 1×10^7 pasos de Monte Carlo de equilibración, seguido por una etapa de procesamiento en la cual se calculan los promedios de las observables en otros 1×10^7 pasos de MC.

2.3.3. Simulación de Monte Carlo Cinético

A diferencia de los métodos descritos anteriormente, utilizados para describir el comportamiento de un sistema en equilibrio, el método de Monte Carlo Cinético permite además estudiar la dinámica de un proceso, porque simula la evolución temporal de un sistema.

El fundamento radica en generar un proceso de Poisson [11,12] para vincular el tiempo de Monte Carlo con el tiempo real. Deben cumplirse tres condiciones: que las probabilidades de transición manifiesten una *relación directa* con las velocidades de los eventos, que los incrementos de tiempo en sucesos exitosos se formulen correctamente en términos de cinética microscópica del sistema, y que se logre la independencia de los eventos.

Capítulo 2

Por ello, se propone una ecuación de velocidad Γ para calcular las velocidades de cada uno los i eventos para un determinado estado o configuración η_0 ; de forma que cada uno de los Γ_i eventos conduce a una nueva configuración η_i distinta del sistema. En la Figura 2.5a se muestra un ejemplo donde hay 4 eventos ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ y Γ_4), los cuales llevan a 4 estados finales distintos del sistema Figura 2.5b. Para elegir uno de los eventos o estados finales se introducen las velocidades en un *vector de eventos*, el cual se normaliza dividiendo Γ_i / Γ_{tot} , siendo $\Gamma_{tot} = \sum_i \Gamma_i$ y se genera un número aleatorio ρ_1 entre (0,1). Cada evento representa un segmento del vector normalizado a 1 (ver Figura 2.5c). Entonces el evento seleccionado será aquel en cuyo segmento ha “caído” el número aleatorio, como se muestra en la Figura 2.5c (en el ejemplo de la figura se selecciona el evento 1). Como en principio cualquiera de los i eventos puede ser elegido, resulta evidente que la velocidad será proporcional a la probabilidad de la transición $\eta_0 \rightarrow \eta_i$.

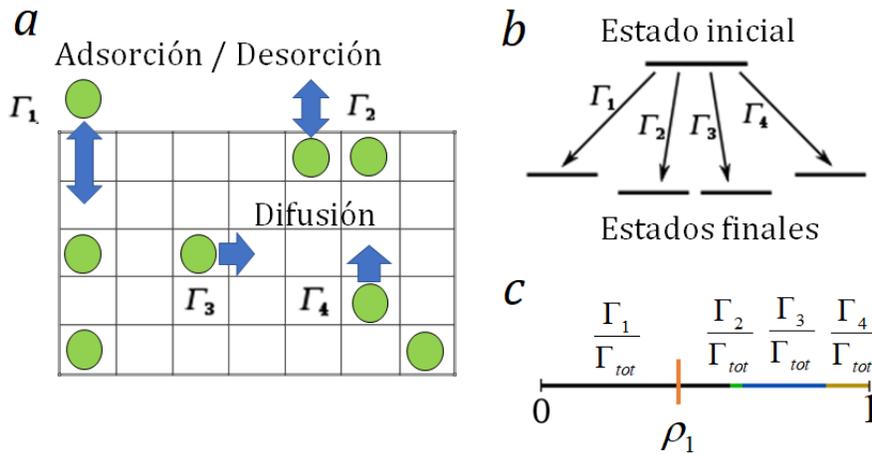


Figura 2.5. a – Ejemplo de distintos eventos que pueden ocurrir en un sistema, los cuadrados son sitios de ocupación y los círculos verdes las partículas. b – Distintos estados finales a los que puede acceder un sistema a partir de los eventos del estado inicial. c – Elección al azar de uno de los eventos, en este se elige el evento 1, pues el número aleatorio se encuentra en el segmento que corresponde a ese evento.

Capítulo 2

La ecuación de velocidad utilizada es una combinación de la ecuación de velocidad de Arrhenius en el esquema de la teoría del complejo activado (2.16) y la aproximación de Butler-Volmer (ecuación 2.17).

$$\Gamma = v_0 \exp\left(-\frac{H_k^* - H_k^I}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

$$H_k^* = \Delta_\sigma^* + \alpha_{BV}(H_k^F + H_k^I) \quad (2.17)$$

donde v_0 es un factor pre-exponencial asociado con una frecuencia de vibración efectiva. H_k^I , H_k^F y H_k^* son las energías de los estados inicial, final y del estado de transición, respectivamente. H_k^I y H_k^F se calculan usando la ecuación (2.2). Δ_σ^* es la barrera de energía para el evento σ . α_{BV} es el coeficiente de transferencia. Tomando $\alpha_{BV} = 1/2$ y combinando ambas ecuaciones, se obtiene:

$$\Gamma = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta_\sigma^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{H_k^F - H_k^I}{2k_B T}\right) \quad (2.18)$$

Esta ecuación ha sido utilizada previamente por Rickvold y colaboradores, con excelentes resultados [13,14]. La ecuación (2.18) incluye tanto la influencia de las barreras de activación como de las interacciones entre las partículas y del potencial químico. La Figura 2.6 muestra la energía de diferentes estados de una partícula: a) insertada en la red de grafito, b) no insertada y c) en el estado de máxima energía (complejo activado) en función de las coordenadas de reacción. Las líneas horizontales representan configuraciones estables del sistema. A continuación, se describirá algunas implicancias de este formalismo:

Primero, se considera que la energía de la partícula fuera del sistema es constante e igual a cero. Cuando no hay influencia de las interacciones entre los átomos o del potencial químico, los estados inicial y final presentan la misma energía, por lo tanto, la barrera de energía será igual, Δ_σ^* , para los dos procesos (inserción-desinserción). Una vez que comienzan a actuar las interacciones entre átomos (partículas) y el potencial químico, la energía de la partícula insertada es diferente, provocando a su vez un desplazamiento de la energía del estado de

transición H_k^* . En este ejemplo, se puede apreciar como la disminución de la energía del estado en el que la partícula está insertada aumenta la energía de activación para la eliminación de la partícula y la disminuye para la inserción, por lo tanto, será más conveniente insertar una partícula al sistema que eliminarla.

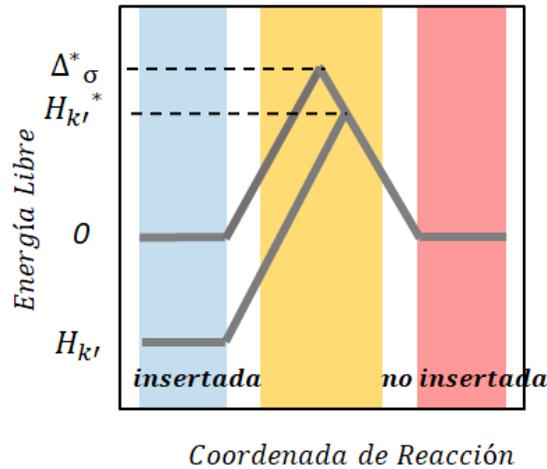


Figura 2.6. Esquema de la energía del sistema y cómo influye en el estado de transición y en las barreras de energía.

A continuación, se detallan los pasos del **Rejection-free-KMC**, que es el algoritmo que se utilizará en las simulaciones de kMC, el cual consta de los siguientes pasos:

- 1) Se calculan las velocidades Γ_i de los I eventos y se los inserta en un vector.
- 2) Se sortea un número aleatorio ρ_1 entre (0,1).
- 3) Se selecciona el evento con la velocidad Γ_i cuyo segmento en la matriz de eventos normalizada contenga al número aleatorio ρ_1 , como se indicó en la Figura 2.5 c.
- 4) Se acepta el evento.
- 5) Se actualiza el vector de los eventos.
- 6) Se selecciona otro número aleatorio ρ_2 entre (0,1).

7) Se incrementa el tiempo en una cantidad Δt , tal que

$$\Delta t = -\ln(\rho_2) / \sum_i \Gamma_i.$$

El mismo algoritmo se aplica tanto en el *Ensamble Canónico* como en el *Ensamble Gran Canónico*, solo cambiará el número de eventos posibles.

2.4. Escaleo de Tamaño Finito para el estudio de transiciones de fase

A continuación, se introducirá brevemente los conceptos referidos al Escaleo de Tamaño Finito. En el Capítulo 1, Sección 1.5, se presentó una introducción a la temática, siendo necesaria su lectura previa a esta sección.

Ya se ha mencionado en la Sección 1.5 de ciertos temas fundamentales para poder entender lo que aquí se explicará, como ser transiciones de fase, función de correlación, punto crítico, exponentes críticos, etc.

El Escaleo de Tamaño Finito posibilitará:

- Analizar la existencia de una transición de fase.
- Diferenciar a qué tipo de transición corresponde el sistema en estudio.
- Encontrar los exponentes críticos asociados.
- Calcular la temperatura crítica de la transición del sistema en el límite termodinámico.

Para analizar la existencia de una transición de fase se debe tener en cuenta que las transiciones ocurren únicamente en el límite termodinámico de tamaño infinito. Por lo tanto, las variables que podrían evidenciar una transición de fase exhiben efectos de tamaño finito. Esto quiere decir que los valores medios de las variables dependen del tamaño del sistema.

El argumento físico usualmente utilizado para explicar el efecto de tamaño finito, consiste en el comportamiento de un sistema en la región crítica de una transición de orden continua. Por lo tanto, se verá primero una introducción a este tema, seguido de algunos conceptos relacionados con una transición de primer orden y una de primer orden débil.

Capítulo 2

Como ya se mencionó, para una transición continua en el punto crítico la longitud de correlación diverge ($\xi \rightarrow \infty$). Para que esto suceda, el sistema debe tener un tamaño infinito. Pero, dado que los sistemas utilizados en las simulaciones tienen un tamaño finito L , no pueden ocurrir verdaderas transiciones de fase. Por lo tanto, en el punto crítico ξ *no diverge* en las simulaciones, pero alcanza el tamaño L del sistema. Entonces, las variables, como la susceptibilidad χ , que dependen de la longitud de correlación, tampoco divergen en el punto crítico (Figura 2.7c), sino que presentan un máximo que se incrementa conforme se aumenta el tamaño del sistema; pero si lo hacen en el límite termodinámico (Figura 2.7b).

Esto puede ser entendido de la siguiente forma: como ya se trató en la Sección 1.5, es sabido que, tanto la longitud de correlación como los parámetros que dependen del parámetro de orden (Ψ) o de la energía (E), por ejemplo χ , siguen una ley de potencias con la temperatura reducida t_r y ciertos exponentes críticos, es decir, $\xi \propto |t_r|^{-\nu}$ y $\chi \propto |t_r|^{-\gamma}$. Combinando estas dos últimas ecuaciones, se puede establecer la siguiente relación:

$$\chi \propto \xi^{\gamma/\nu} \quad (2.19)$$

pero como la longitud de correlación tiene un “corte” máximo, $\xi \approx L$, entonces:

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(L^{1/\nu} t_r) \quad (2.20)$$

donde $\tilde{\chi}(L^{1/\nu} t_r)$ es la función de escaleo para la susceptibilidad [15]. Esto quiere decir que la susceptibilidad, como ocurre con la longitud de correlación, tendrá un valor finito que dependerá del tamaño del sistema (no diverge, como ya se comentó). De la misma forma puede establecerse una relación entre L y las demás variables, como el calor específico C_v y el parámetro de orden Ψ :

$$C_v = L^{\alpha/\nu} \tilde{C}_v(L^{1/\nu} t_r) \quad (2.21)$$

$$\Psi = L^{-\beta/\nu} \tilde{\Psi}(L^{1/\nu} t_r) \quad (2.22)$$

Capítulo 2

donde $\tilde{C}_v(L^{1/\nu}t_r)$ y $\tilde{\Psi}(L^{1/\nu}t_r)$ son las funciones de escaleo para el calor y el parámetro de orden, respectivamente.

Este comportamiento no es observado para las transiciones de primer orden, porque en ese tipo de transición ξ no diverge en la transición de fase. Quizás el efecto de tamaño finito y sus consecuencias para las transiciones de primer orden sea más simple de visualizar con un ejemplo, como se explica en la Referencia [16]. Debido al salto abrupto, discontinuo, en el límite termodinámico, del parámetro de orden en la transición de fase (Figura 2.7d), la susceptibilidad, que es el segundo momento de la distribución del parámetro de orden, presentará un pico del tipo delta de Dirac en la transición (Figura 2.7e). Pero, como los sistemas reales son finitos, el cambio del parámetro de orden en la transición es continuo, entonces la susceptibilidad también es finita y dependerá del tamaño del sistema, presentando un máximo (Figura 2.7f). Este máximo irá creciendo con L^d , donde d es la dimensión del sistema, como ocurre en una transición de orden continua (Figura 2.7c).

Por lo tanto, en ambas transiciones se observan efectos de tamaño finito cerca de la región donde ocurre la transición. Es decir que con el simple hecho de observar cómo varía el comportamiento de las variables con el tamaño L del sistema (Figura 2.8), es una condición para asegurar la existencia de una transición de fase en esa región. Pero a partir de esos resultados no se puede diferenciar una transición de fase continua de una de primer orden.

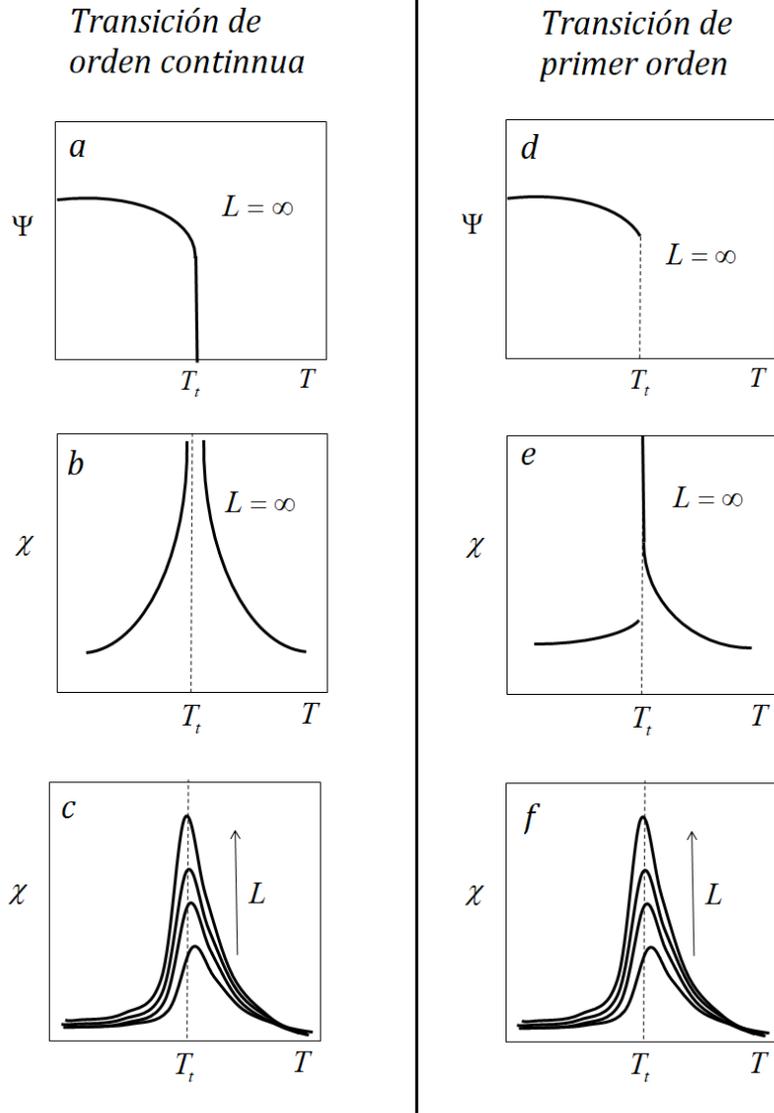


Figura 2.7. Diferencias entre una transición de fase continua y una de primer orden. Se utiliza como ejemplo la susceptibilidad χ que depende del parámetro de orden $\chi \propto \langle \Psi^2 \rangle - \langle \Psi \rangle^2$. La línea discontinua en todas las figuras indica la temperatura a la cual ocurre la transición en el límite termodinámico.

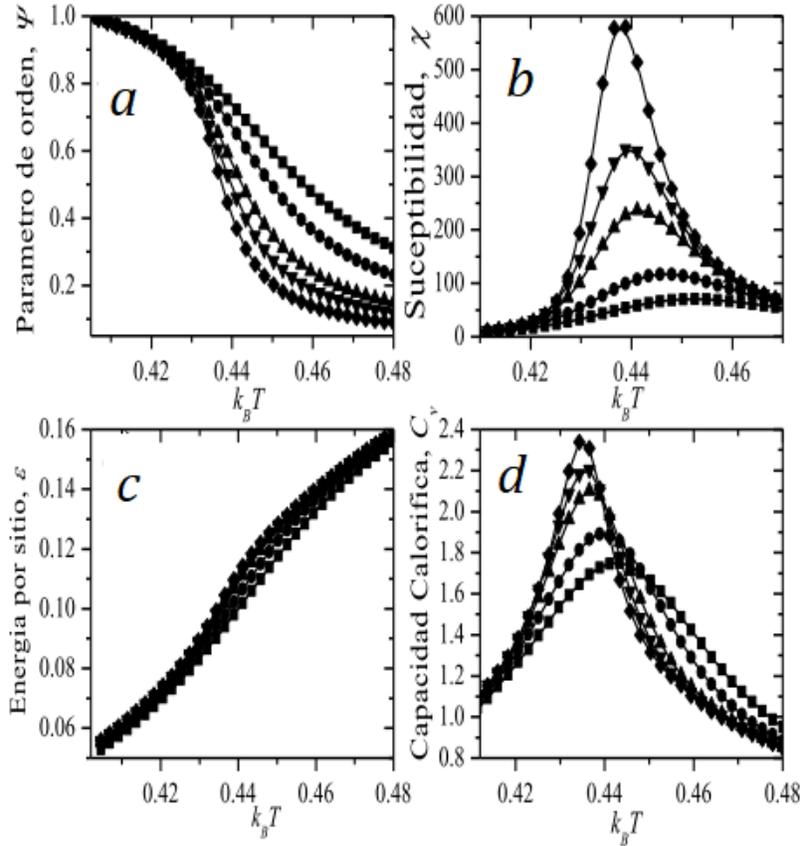


Figura 2.8. Efecto de tamaño finito para el parámetro de orden (a), susceptibilidad (b), energía media por sitio (c) y capacidad calorífica (d) versus $k_B T$; para diferentes tamaños del sistema $L=24, 32, 48, 60$ y 80 .. Los gráficos corresponden a la Referencia [17].

2.4.1. Exponentes críticos y efectivos

Los exponentes críticos α , β , γ y ν se calculan a través de las relaciones entre el tamaño del sistema y la variable en cuestión, como en las ecuaciones (2.20), (2.21) y (2.22). Para ello se computa el logaritmo de las variables a distintos tamaños del sistema L , de forma tal de establecer una relación lineal como en la ecuación (2.23). De la pendiente se extrae el exponente. Por ejemplo, para el caso particular de la susceptibilidad a partir de la ecuación (2.20), se obtiene:

$$\log \chi = \log \tilde{\chi} (L^{\nu} t_r) + \frac{\gamma}{\nu} L \quad (2.23)$$

Capítulo 2

El mismo procedimiento se aplica para medir los demás exponentes. Pero, como puede apreciarse en las ecuaciones (2.20), (2.21) y (2.22), primero debe hallarse ν para calcular los exponentes γ , α y β , Para ello se utiliza la siguiente relación [17]:

$$\frac{d \ln \langle \Psi \rangle}{d(k_B T)^{-1}} \propto L^{1/\nu} \quad (2.24)$$

Los exponentes efectivos para una transición de primer orden débil se encuentran de la misma forma [18,19]. Se los designará de la misma forma que a los críticos, agregando el subíndice “e” para diferenciarlos. Así, por ejemplo, γ será γ_e y así con el resto de los exponentes. Una forma de corroborar la validez de los valores de los exponentes (críticos o efectivos) es comprobar, por ejemplo, si se cumple la relación de Rushbrooke [20,21]:

$$\frac{\alpha}{\nu} + 2\frac{\beta}{\nu} + \frac{\gamma}{\nu} = \frac{2}{\nu} \quad (2.25)$$

Otra forma de corroborar la validez de los exponentes (críticos y efectivos) es con el colapso de los datos. Para la susceptibilidad, por ejemplo, podemos arreglar la ecuación (2.20) de la siguiente manera: $\tilde{\chi}(L^{1/\nu} t_r) = \chi L^{-\gamma/\nu}$. Luego, si se grafica $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs $t_r L^{1/\nu}$ los datos de la susceptibilidad para los diferentes tamaños colapsarán en una única gráfica si los exponentes γ , ν y la temperatura de la transición son los correctos (Figura 2.9a), y si la transición de fase es continua o de primer orden débil. El mismo tratamiento se puede aplicar a los parámetros de las ecuaciones (2.21) y (2.22), por ejemplo, para evaluar el colapso de esos datos (Figura 2.9b y c).

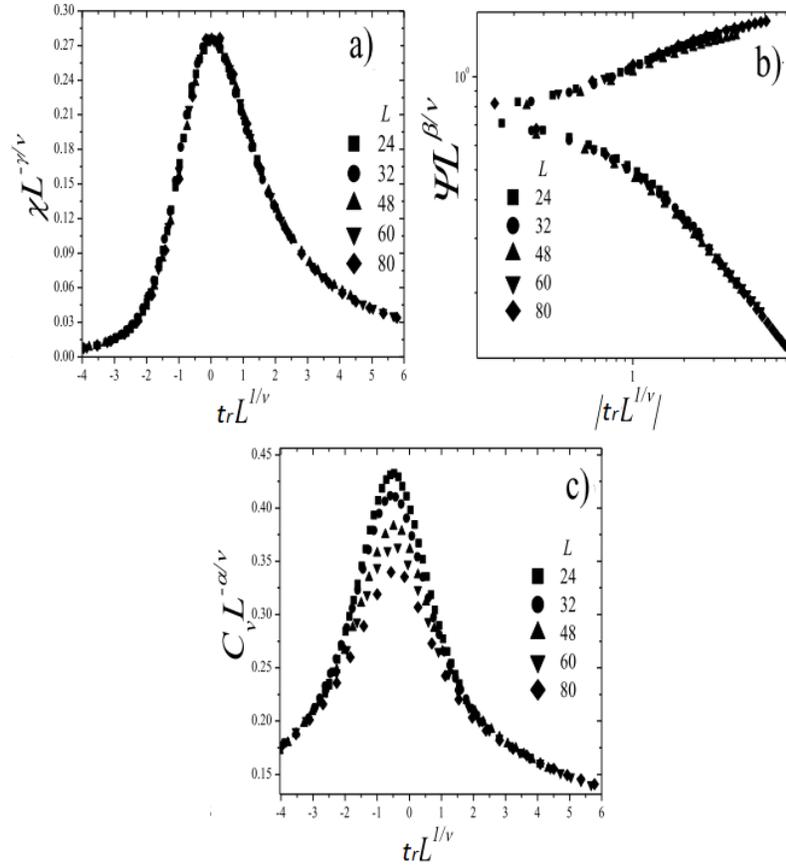


Figura 2.9. Colapso de los datos para distintos parámetros en la cercanía de la región de la transición. Figura extraída de la Referencia [17].

2.4.2. Cómo identificar/clasificar el orden de la transición

Hay distintas maneras de diferenciar los tipos de transiciones. En general, lo más conveniente es someter al sistema a varias de estas pruebas y evaluar la concordancia entre las mismas antes de tomar una decisión. Todos los procedimientos que se comentan a continuación serán aplicados en la presente tesis.

Uno de estos métodos consiste en analizar la ocurrencia de escaleo de las variables termodinámicas medidas con el tamaño del sistema en función de la temperatura, en entornos cercanos a la región de la transición; pero, como se puede observar en las Figuras 2.7c y f, para los tamaños finitos el comportamiento fenomenológico es muy similar para todos los tipos de transición, por lo que resulta insuficiente y sería erróneo clasificar el orden de una transición

Capítulo 2

basándonos solo en estas observaciones. Este comportamiento es útil *sólo para comprobar la existencia de una transición de fase en la región analizada.*

Como ya se mencionó en la Sección 2.4.1, los exponentes críticos están asociados a transiciones de fase continuas. En cambio, todos los efectos de tamaño finito en una transición de primer orden dependen de la relación del tamaño del sistema y la dimensión d del mismo, como L^d , en vez de estar asociados a exponentes críticos. En el caso de las transiciones de primer orden débiles, las variables escalan con exponentes efectivos, como lo haría una transición continua. Esto no quiere decir que para las transiciones de primer orden débiles no se cumpla la relación L^d con la temperatura, como cualquier transición de primer orden ordinaria; porque, si se recuerda la relación de escaleo $L \propto |t_r|^{-\nu_e}$, ecuación (1.18) de la Sección 1.5, para las transiciones de primer orden débiles debe cumplirse que $\nu_e = 1/d$, entonces reemplazando esta equivalencia en $L \propto |t_r|^{-\nu_e}$ y despejando, obtenemos la relación de escaleo L^d [18,19].

Los cumulantes del parámetro de orden U_L y de la energía U_{LE} son parámetros que se utilizan habitualmente para clasificar el orden de la transición. Se definen como [22,23]:

$$U_L = 1 - \frac{\langle \Psi^4 \rangle}{3(\langle \Psi^2 \rangle)^2} \quad (2.26)$$

$$U_{LE} = 1 - \frac{\langle U^4 \rangle}{3(\langle U^2 \rangle)^2} \quad (2.27)$$

Siendo respectivamente el cuarto momento del parámetro de orden Ψ (2.26) y de la energía E (2.27) del sistema. El comportamiento de estas dos variables es diferente para una transición de orden continua y una de primer orden. En la Figura 2.10a se observa que, para las transiciones de orden continua, U_L es siempre positivo y presenta un cruce para los distintos tamaños del sistema (señalado con una línea discontinua), el cruce permite estimar la temperatura de transición,. En la Figura 2.10b se observa que, para una transición de primer orden, U_L se caracteriza por presentar un mínimo que se va a valores más

Capítulo 2

negativos conforme el tamaño, L , del sistema se incrementa. El cumulante de la energía U_{LE} también se comporta diferente dependiendo el tipo de transición. Para transiciones de fase continuas U_{LE} presenta un mínimo en el punto de transición que tiende a disminuir hacia $U_{LE} \approx 2/3$ con el incremento del tamaño del sistema (Figura 2.10c). En tanto que una transición de primer orden también presenta un mínimo que tiende a $2/3$ pero que no tiende a desaparecer como en las transiciones de orden continuas, sino que la curva se vuelve más angosta (o el pico más agudo) (Figura 2.10d).

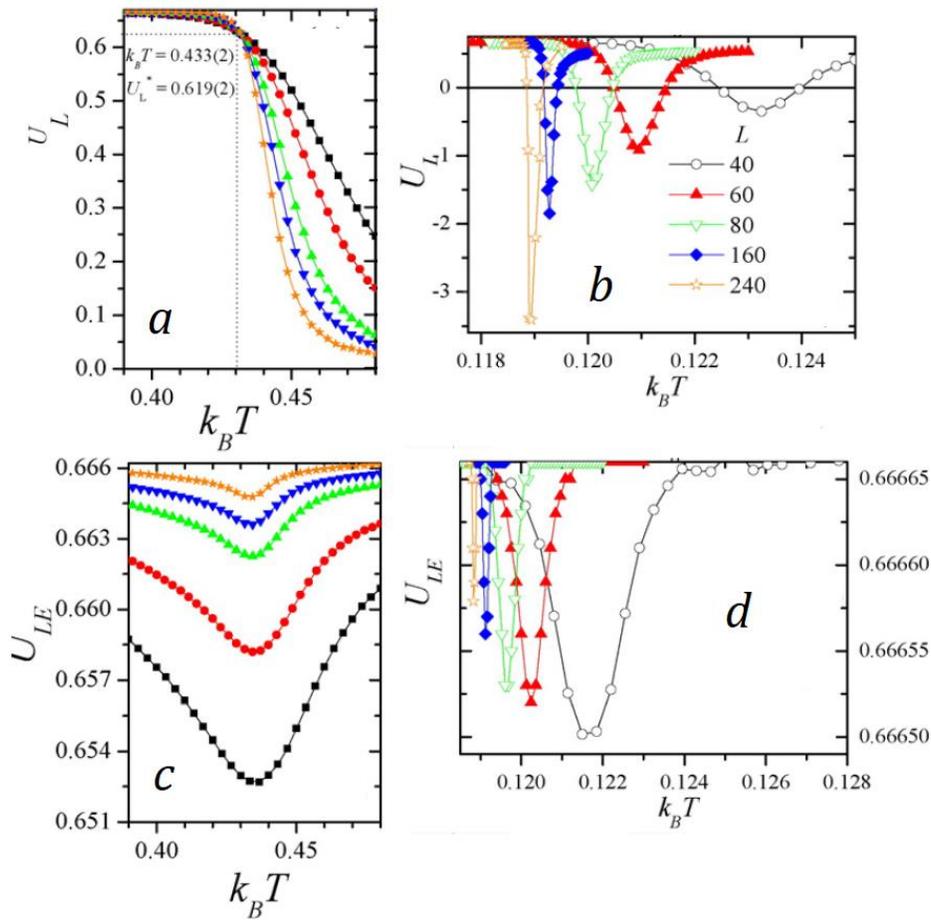


Figura 2.10. Comportamiento del cumulante del parámetro de orden para una transición de orden continua (a) y una de primer orden (b), así como del cumulante de la energía para una transición de orden continua (c) y una de primer orden (d). La línea discontinua en (a) señala el cruce de los cumulantes que estima la temperatura de la transición. Los tamaños indicados en la leyenda de la figura (a) corresponden a los de la figura (c). Los tamaños indicados en la leyenda de la figura (d) corresponden a los de la figura (b). Los gráficos pertenecen a la Referencia [24].

Por su parte, las transiciones de primer orden débiles también se caracterizan por mínimos negativos de U_L , como los mostrados en la Figura 2.10b, pero también presenta cruce de los cumulantes para estimar la temperatura de la transición, como los observados en la Figura 2.10a. Para el caso de U_{LE} la situación es más confusa, puesto que puede presentar un comportamiento como una transición de fase continua o de primer orden. En este sentido, U_L parece ser una medida más confiable para diferenciar si la transición es de primer orden o es transición continua.

Otro tipo de medidas determinantes que ayudan a decidir si la transición es continua o de primer orden, es el comportamiento de las distribuciones del parámetro de orden $P(\Psi)$ y de la energía $P(E)$ a la temperatura de transición. Como una transición de primer orden (débil o no) se caracteriza porque las distintas fases coexisten en la transición, entonces es de esperar que al observar las distribuciones se encuentren dos máximos en el punto de la transición y en la región crítica (Figura 2.11a), que corresponden a las dos fases. Una transición de orden continuo muestra solo un pico en la región crítica (Figura 2.11b) porque no hay coexistencia de fases. En la Figura 2.11 se utiliza a modo de ejemplo la distribución del parámetro de orden, pero la misma fenomenología es observada para la distribución de la energía.

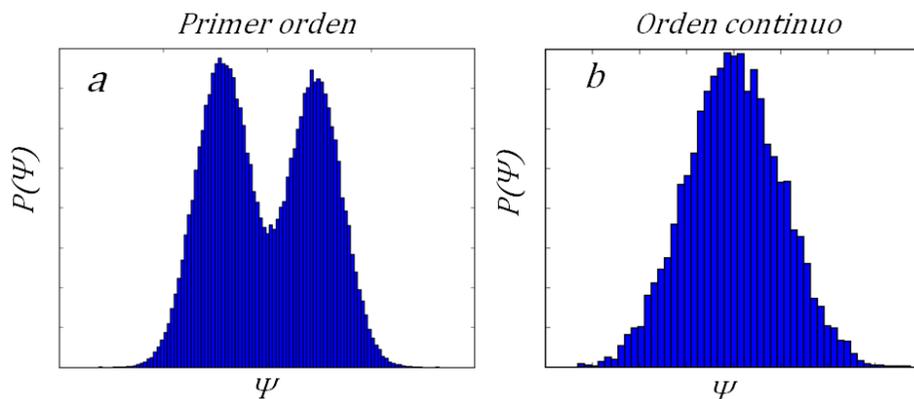


Figura 2.11. Distribuciones del parámetro de orden para una transición de primer orden (a) y una continua (b) a la temperatura de la transición. El mismo comportamiento es observado para la distribución de la energía.

2.4.3. Temperatura de la transición en el límite termodinámico

Capítulo 2

Se ha comentado anteriormente que una transición de fase ocurre solo en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$). Por lo tanto, la verdadera temperatura de la transición será la del límite termodinámico, $T_t(\infty)$. Para conocer precisamente el valor de esa temperatura $T_t(\infty)$, el escaleo permite extrapolar las temperaturas de transición $T_t(L)$ obtenidas para diferentes medidas a distintos tamaños L del sistema hasta alcanzar el límite termodinámico. Para el caso de las transiciones de orden continua, esta relación estará dada por [10,25]:

$$T_t(L) = T_t(\infty) + K.L^{-1/\nu} \quad (2.28)$$

siendo K una constante que depende de la medida considerada.

En el caso de las transiciones de primer orden, la ecuación para obtener la temperatura de la transición será:

$$T_t(L) = T_t(\infty) + K.L^{-d} \quad (2.29)$$

donde d es la dimensión del sistema.

En la Figura 2.12 se muestra un ejemplo de la convergencia de las temperaturas en el límite termodinámico, que es la temperatura de la transición del sistema.

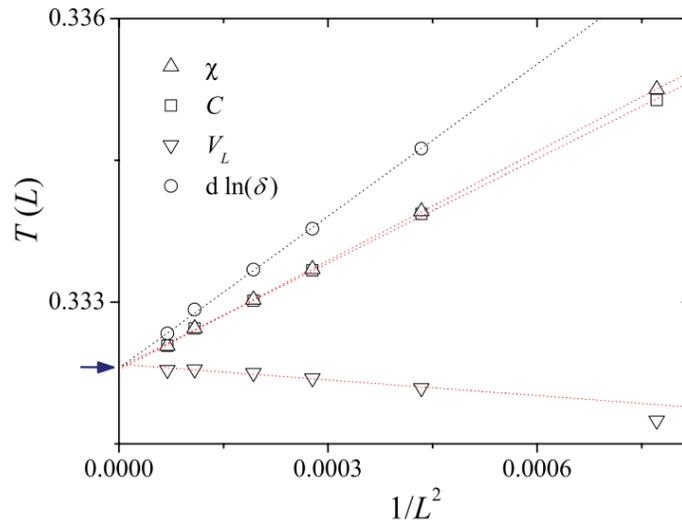


Figura 2.12. Extrapolación de las temperaturas de transición obtenidas para distintas medidas, a distintos tamaños del sistema. La transición corresponde a una de primer orden, por lo cual la ecuación de cada recta está dada por la ecuación (2.29). La temperatura en el límite termodinámico está señalada con una flecha azul. La figura corresponde a la Referencia .

2.5. Referencias

- [1] 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. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.003>.
- [2] T.D. Lee, C.N. Yang, Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and ising model, *Phys. Rev.* 87 (1952) 410–419. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.410>.
- [3] P.A. Derosa, P.B. Balbuena, A Lattice-Gas Model Study of Lithium Intercalation in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3630. <https://doi.org/10.1149/1.1392525>.
- [4] N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo Method, *J. Am. Statical Assoc.* 44 (1949) 335–341.
- [5] N. Metropolis, The Beginning of the Monte Carlo Method, *Los Alamos Sci.* (1987) 125–130.
- [6] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087–1092. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114>.
- [7] K. Hukushima, K. Nemoto, Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations, *J. Phys. Soc. Japan.* 65 (1996) 1604–1608. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.1604>.
- [8] K. Kawasaki, Diffusion Constant near the Critical point for Time-Dependent Ising Models. II, *Phys. Rev. Lett.* 148 (1966) 375–381.
- [9] R.J. Glauber, Time-dependent statistics of the Ising model, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 294–307. <https://doi.org/10.1063/1.1703954>.
- [10] D.P. Landau, K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Second Edition, 2000.
- [11] K.A. Fichtorn, W.H. Weinberg, Theoretical Foundations of Dynamical Monte Carlo Simulations, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1090–1096. <https://doi.org/10.1063/1.461138>.
- [12] G. Last, M. Penrose, *Lectures on the Poisson Process*, Cambridge University Press, 2017. <https://doi.org/10.1017/9781316104477>.
- [13] G. Brown, P.A. Rikvold, M.A. Novotny, A. Wieckowski, Simulated Dynamics of Underpotential Deposition of Cu with Sulfate on Au(111), *J. Electrochem. Soc.* 146

Capítulo 2

- (1999) 1035–1040. <https://doi.org/10.1149/1.1391717>.
- [14] S.J. Mitchell, G. Brown, P.A. Rikvold, Dynamics of Br electrosorption on single-crystal Ag(100): A computational study, *J. Electroanal. Chem.* 493 (2000) 68–74. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00296-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00296-5).
- [15] M.E.J. Newman, G.T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford, 2001.
- [16] K. Binder, Finite size effects on phase transitions, *Ferroelectrics*. 73 (1987) 43–67. <https://doi.org/10.1080/00150198708227908>.
- [17] O.A. Pinto, *Influencia de las interacciones no aditivas en los procesos de adsorción y difusión superficial*, Universidad Nacional de San Luis, 2011.
- [18] K. Vollmayr, J. Reger, S. Manfred, K. Binder, Finite size effects at thermally-driven first order phase transitions: A phenomenological theory of the order parameter distribution, *Zeitschrift Für Phys. B.* 125 (1993) 113–125. <https://doi.org/10.1007/BF01316713>.
- [19] P.M. Pasinetti, F. Romá, A.J. Ramirez-Pastor, First-order phase transitions in repulsive rigid k-mers on two-dimensional lattices, *J. Chem. Phys.* 136 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3678312>.
- [20] G.S. Rushbrooke, On the Thermodynamics of the Critical Region for the Ising Problem, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 842. <https://doi.org/10.1063/1.1734338>.
- [21] G.S. Rushbrooke, On the Griffiths Inequality at a Critical Point, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3439–3441. <https://doi.org/10.1063/1.1696497>.
- [22] K. Binder, D. Landau, Finite-size scaling at first-order phase transitions, *Phys. Rev. B.* 30 (1984) 1477–1485. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1477>.
- [23] K. Binder, Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter.* 43 (1981) 119–140. <https://doi.org/10.1007/BF01293604>.
- [24] O.A. Pinto, A.J. Ramirez-Pastor, F. Nieto, Phase diagrams for the adsorption of monomers with non-additive interactions, *Surf. Sci.* 651 (2016) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.03.023>.
- [25] G.T.B. M.E.J. Newman, *Monte Carlo Method in statistical physics*, Clarenton –Press Oxford, 1999.

Capítulo 3

Transición de fase del *stage II* en el sistema ion litio-grafito

3.1. Introducción

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta a la hora de construir una batería es analizar cómo las variables macroscópicas, como la presión, la temperatura, etc. afectan su funcionamiento. Estos factores influyen tanto en su seguridad, como en las características propias de la batería, como la capacidad, el tiempo de vida, la velocidad de cargado y descargado y el número de ciclos, entre otras.

Los compuestos de intercalación de ion litio en grafito (LGIC por sus siglas en inglés) no son ajenos a esta situación; sus propiedades se ven alteradas dependiendo, por ejemplo, de la temperatura de trabajo a la cual se encuentra sometido el electrodo y de las características termoquímicas propias del compuesto. El *stage II* presenta una estructura ordenada, periódica a temperatura ambiente [1]. Pero si se aumenta la temperatura del sistema, esta estructura puede desordenarse. Así es como los iones litio de un determinado *stage* pueden estar en diferentes estados a diferentes temperaturas en el *bulk* de grafito.

Existen estudios experimentales y teóricos acerca de la transición de fase de los compuestos de intercalación de grafito (GIC) [2–5] y, más específicamente, sobre la transición de fase en LGIC [6–8]. En investigaciones de calorimetría y difracción de neutrones [6], y de dispersión elástica de neutrones y de calorimetría de barrido [7], se observa la existencia de una transición de fase “débil” de primer orden en el *stage I*. El trabajo de Robinson y col. [6], estudia además la criticalidad del *stage I* y se concluyó que la transición de fase corresponde a una clase de

universalidad llamada modelo de Potts 3D de tres estados. Se examinó el *stage I* de compuestos C_8Cs , $CsRb$ y C_6Li dentro de la teoría de Landau-Ginzburg. En todos los casos, se identificó una transición de primer orden y se sugirió un modelo de Potts 3D de tres estados para C_6Li [5]. Los mismos autores analizaron el *stage II* de otros GIC, y concluyeron que todos los GIC mostraron una transición de primer orden [8].

El estado del arte actual de las investigaciones acerca de las transiciones de fase de los LGIC, lleva a la necesidad de encarar un estudio minucioso que permita dilucidar y predecir el comportamiento de dichos compuestos para el desarrollo de baterías más sustentables, con un mejor rendimiento y mayor tiempo de vida. Por ello, este capítulo está abocado al estudio de la transición de fase del *stage II* con la temperatura para el sistema ion-litio/grafito. Para ello se emplearon simulaciones de Monte Carlo en el ensamble canónico utilizando el formalismo del escaleo de tamaño finito (ver Capítulo 2, Sección 2.4).

3.2. Modelo teórico

El Hamiltoniano utilizado es H_0 , (ver ecuación (2.5) del Capítulo 2) cuyos parámetros están ajustados con medidas experimentales (ver Tabla 3.1), según la Referencia [9]. El radio de corte en el plano xy es $r_{xy} = 10.0 \text{ \AA}$. El radio del eje z es $r_z = 6.0 \text{ \AA}$. En total son 182 sitios vecinos por sitio, con 60 vecinos en el mismo plano y 122 sitios vecinos de planos distintos adyacentes.

En este estudio se variará el tamaño del sistema en los bordes N_x y N_y , de tal forma que siempre $N_x = N_y$, que por simplicidad llamaremos en este capítulo como $L = N_x = N_y$. Por otro lado $N_z = 4$. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la cantidad de sitios totales es $M = 4L^2$.

Tabla 3.1. Parámetros del Hamiltoniano para este capítulo

ε [eV]	r_m [\AA]	κ [eV]	r_b [\AA]	α	γ [eV]
0.0255	4.26	0.255	1.42	4	-0.03

Para explorar eficientemente el espacio de las fases se utilizó el *Algoritmo de Templado Paralelo*, detallado en la Sección 2.3.1.1. Por cada temperatura se realizaron 1×10^7 pasos para alcanzar el equilibrio. Se aplicó también la técnica de escaleo de tamaño finito descrita en la Sección 2.4, para el estudio de las transiciones de fase.

Los observables a medir dependen de las fluctuaciones de la energía y del parámetro de orden. La energía se obtiene con el Hamiltoniano H_0 , como ya se comentó. Por lo tanto, fue importante definir en primera instancia un parámetro de orden adecuado.

3.2.1. Parámetro de orden

El parámetro de orden geométrico Ψ , ya comentado en la Sección 1.5, es una medida que expresa el grado de orden en el sistema, cuyo valor normalizado es $\Psi = 1$ cuando el sistema está completamente ordenado y $\Psi = 0$ en el estado de máximo desorden. Para el presente capítulo, cuyo objetivo es estudiar la transición con la temperatura del *stage II*, resulta importante mencionar que, de existir dicha transición, ocurre un cambio antes y después de la temperatura de transición, desde un estado ordenado (*stage II*) a un estado desordenado (Figura 3.1).

Teniendo en cuenta la estructura del *stage II*, ver Figura 3.1, se puede apreciar que en cada plano individual se forma una superestructura tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ que posee 3 degeneraciones (Figura 3.2); es decir, tres configuraciones geométricas que con la misma energía. Por este motivo, se define un parámetro de orden local para cada lámina individual de la siguiente forma:

$$\rho_i \equiv b \sum_{j,k} |\theta_j - \theta_k| \quad (3.1)$$

donde $0.0 \leq \rho_i \leq 1.0$ es el parámetro de orden local de la lámina i ; como el grafito del presente modelo está constituido por cuatro láminas ($N_z = 4$), los valores que i puede tomar son 1, 2, 3 y 4, respectivamente (indicados en la Figura 3.1). Por su

parte, θ_j y θ_k corresponden a los cubrimientos j y k de dos de las tres subredes que se muestran en la Figura 3.2, y $b=3/2$ es una constante de normalización.

Teniendo en cuenta los parámetros de orden locales, el parámetro de orden global se define de la siguiente forma:

$$\Psi \equiv A|\rho_1 - \rho_2 + \rho_3 - \rho_4| \quad (3.2)$$

donde $A=1/2$ es una constante de normalización.

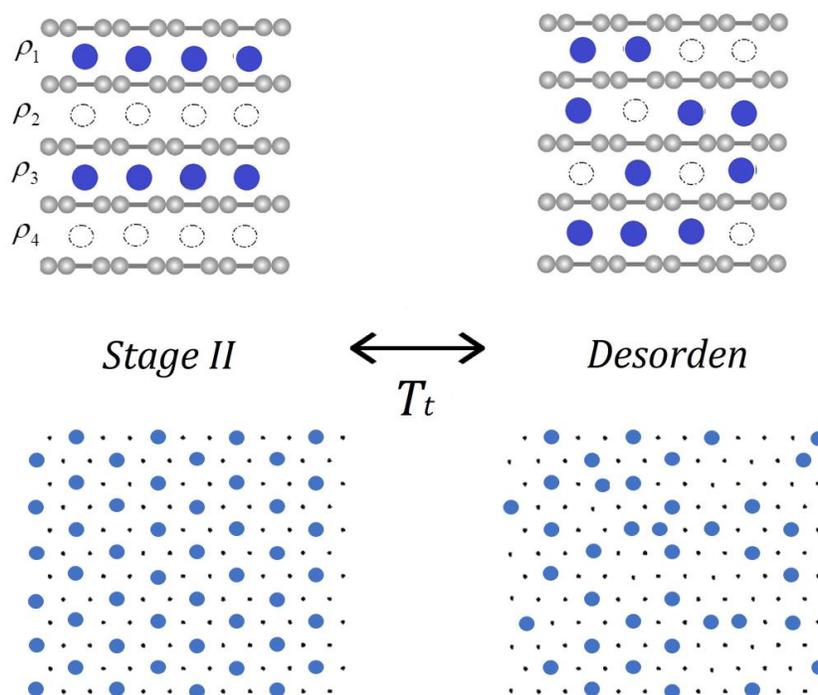


Figura 3.1. Configuraciones que se esperan antes (stage II, izquierda) y después (desorden, derecha) de la temperatura de transición. En la parte superior se muestra la vista lateral del sistema donde los iones Li son representados en color azul, los círculos blancos son los sitios vacíos y el grafito está en gris. Abajo se representa una vista perpendicular al plano del grafito para una sola lámina, donde los iones Li también se representan en azul y los sitios vacíos con puntos negros, los C se omiten para facilitar la visualización del esquema, a la izquierda está el ordenamiento de los Li en el stage II formando una superestructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, a la derecha un desordenamiento de los iones Li en esa lámina.

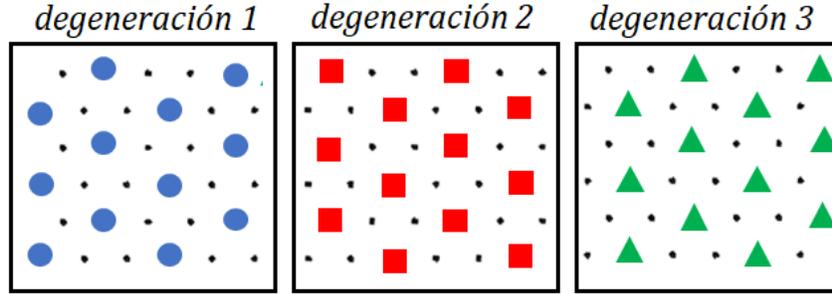


Figura 3.2. Degeneraciones posibles de la estructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30^\circ$ en una sola lámina de grafito.

3.2.1. Observables medidas

Los observables que serán útiles para el estudio serán:

Energía por sitio

$$E = \frac{\langle H_0 \rangle}{M} \quad (3.3)$$

Calor específico

$$C_v = \frac{\langle H_0^2 \rangle - \langle H_0 \rangle^2}{M k_B T^2} \quad (3.4)$$

Susceptibilidad

$$\chi = M \frac{[\langle \Psi^2 \rangle - \langle \Psi \rangle^2]}{k_B T} \quad (3.5)$$

En adición, para estos estudios es sumamente importante considerar el segundo momento de la distribución tanto del parámetro de orden como de la energía. Esto fue propuesto por Kurt Binder en [10,11], y ya fue comentado en la Sección 2.4.2. Estos momentos son conocidos comúnmente como “cumulantes”:

Cumulante de la energía

$$U_{LE} = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle}{3(\langle E^2 \rangle)^2} \quad (3.6)$$

Cumulante del parámetro de orden

$$U_L = 1 - \frac{\langle \Psi^4 \rangle}{3(\langle \Psi^2 \rangle)^2} \quad (3.7)$$

3.3. Resultados

La ocupación completa de iones litio en grafito (Li_xC_6 con $x=1$) es igual a la tercera parte del número total de sitios de ocupación de la red. Los tamaños considerados para el estudio fueron los siguientes: $L=12$ ($M=576$), 18 ($M=1296$), 24 ($M=2304$), 30 ($M=3600$), 36 ($M=5184$), 42 ($M=7056$) y 48 ($M=9216$).

En la Figura 3.3 se muestra el parámetro de orden (a), la susceptibilidad (b), el calor específico (c) y la energía por sitio (d) para los diferentes tamaños de red. El comportamiento de los parámetros en los cuatro gráficos varía claramente con el tamaño del sistema. En el parámetro de orden y la energía por sitio, se observa un salto alrededor de un punto de inflexión que depende del tamaño del sistema. Esto ocurre en la temperatura crítica $T_i(L)$. En ambos casos el salto se hace más pronunciado conforme el tamaño de red aumenta. En la susceptibilidad y en el calor específico, se observa la presencia de un máximo, el cual presenta valores más altos y se mueve hacia temperaturas menores, en el caso de la susceptibilidad, y mayores, en el caso del calor específico, a medida que aumenta el tamaño del sistema. Estos hechos son clara evidencia de la presencia de una transición de fase; pero no son prueba suficiente para dilucidar qué tipo de transición tiene lugar.

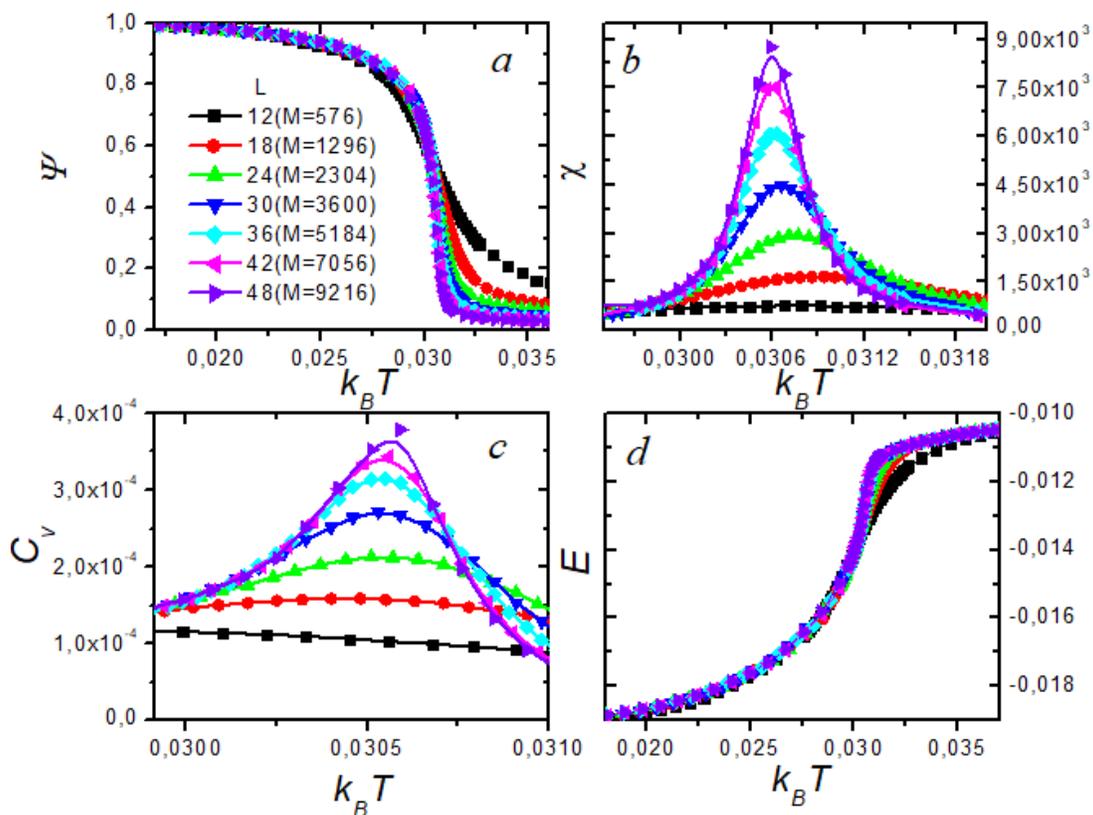


Figura 3.3. Parámetro de orden (a), susceptibilidad del parámetro de orden (b), calor específico (c) y energía por sitio (d) en función de $k_B T$.

Para clasificar el orden de la transición, una medida más confiable es la de los cumulantes del parámetro de orden (U_L) y de la energía (U_{LE}), que se muestran en la Figura 3.4 a y b respectivamente. A medida que el tamaño de la red se incrementa, U_L presenta un mínimo que se desplaza más hacia valores negativos; por su lado U_{LE} presenta un mínimo que tiende a $2/3$, cuyo pico se vuelve cada vez más “agudo”. Estos comportamientos son típicos de una transición de primer orden [12–14]. Aún más, a través del cruce de los cumulantes del parámetro de orden para los diferentes tamaños, es posible estimar una temperatura de cruce, T_{cross} , [13–15], que permite conocer el valor de la temperatura crítica para el límite termodinámico. Como puede verse en la Figura 3.4 $T_{cross} \approx 353 \pm 5$ K.

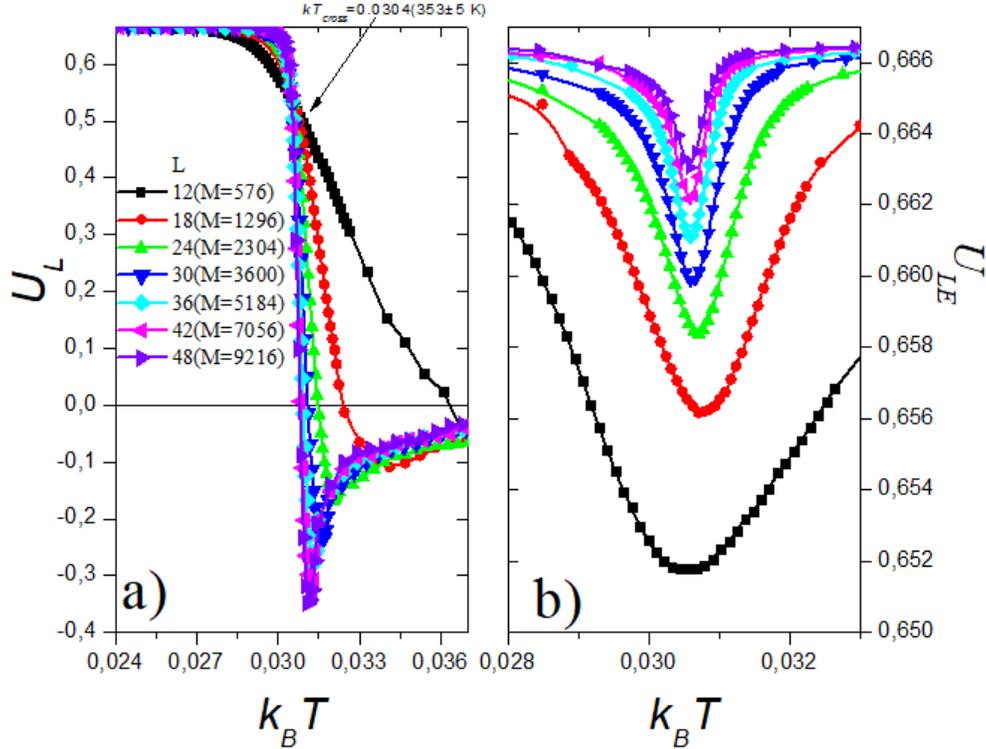


Figura 3.4. Cumulante del parámetro de orden (a) y cumulante de la energía (b) en función de $k_B T$.

Para una transición de primer orden, como se vio en la Sección 2.4.2, se observa el siguiente comportamiento:

$$T_t(L) = T_t(\infty) + K.L^{-d} \quad (3.8)$$

donde $T_t(L)$ es la temperatura de transición para el tamaño L para alguno de los parámetros que escala con el tamaño cerca de la región de la transición (como C_v y χ , como se verá en breve), $T_t(\infty)$ es la temperatura de la transición en el límite termodinámico, K la pendiente y d la dimensión del sistema. En nuestro sistema L^d es equivalente al volumen $V = 4L^2$. Por lo tanto, si se grafica $T_t(L)$ vs V^{-1} , se puede obtener la temperatura de la transición para el sistema infinito, extrapolando la recta hasta intersectar el eje de las ordenadas.

El resultado de graficar la ecuación (3.8) para C_v , χ , la derivada logarítmica del parámetro de orden (vista en la ecuación 2.25 de la Sección 2.4.1) y U_{LE} , se

muestra en la Figura 3.5. Todas las rectas convergen en un único punto en el límite termodinámico: $T_t(\infty) \approx 354.6 \text{ K} \pm 0.5 \text{ K}$.

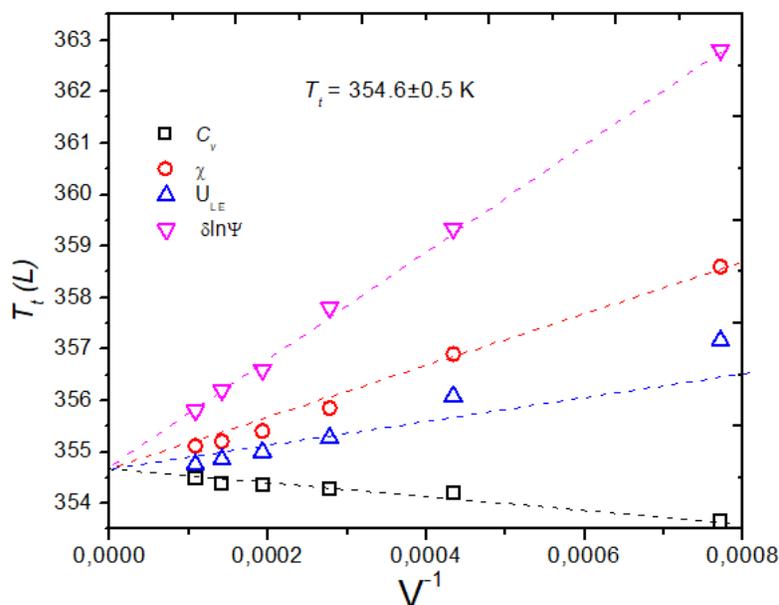


Figura 3.5. Temperatura de transición para distintas medidas, en función de la inversa del volumen del sistema.

Como se mencionó anteriormente, las transiciones de fase tienen un comportamiento diferente según sea su orden. Para confirmar el orden de la transición, se analizaron las distribuciones de los parámetros de orden $P(\Psi)$ y energía por sitio $P(E)$ [12,16]. Ambos están en unidades arbitrarias y se obtuvieron para el tamaño $L = 36$, a tres temperaturas diferentes (Figura 3.6). En ambas distribuciones, se observan dos hombros en todos los casos. Cuando $T < T_t$, paneles (a) y (d), curvas de color azul, el hombro más grande corresponde a la fase ordenada (mayor valor del parámetro de orden y menor energía), mientras que el hombro menor es el estado desordenado (menor valor del parámetro de orden y mayor energía). A $T_t = 355.2 \text{ K}$, paneles (b) y (e), de color gris, las dos alturas de los hombros son aproximadamente iguales, lo que significa que ambas fases coexisten en el punto de la transición. Finalmente, a $T > T_t$, paneles (c) y (f), de color rojo-amarillo, ocurre lo opuesto cuando $T < T_t$, es decir, el hombro mayor es

el que se corresponde con el estado desordenado, mientras que el pico menor es aquel de la fase ordenada. Estas observaciones son consistentes con el comportamiento de una transición de fase de primer orden, donde coexisten las dos fases en la cercanía del punto de la transición [12,16].

Este último análisis confirma que la transición es de primer orden. Sin embargo, se sometió al sistema a una prueba más. Si la transición es de primer orden, no está asociada a exponentes críticos. En tanto que lo contrario ocurre en una transición de fase continua. Igualmente, como se comentó anteriormente, existen transiciones de primer orden “débiles”, que asocian las magnitudes consideradas con exponentes, los cuales son llamados “exponentes efectivos” [14,16].

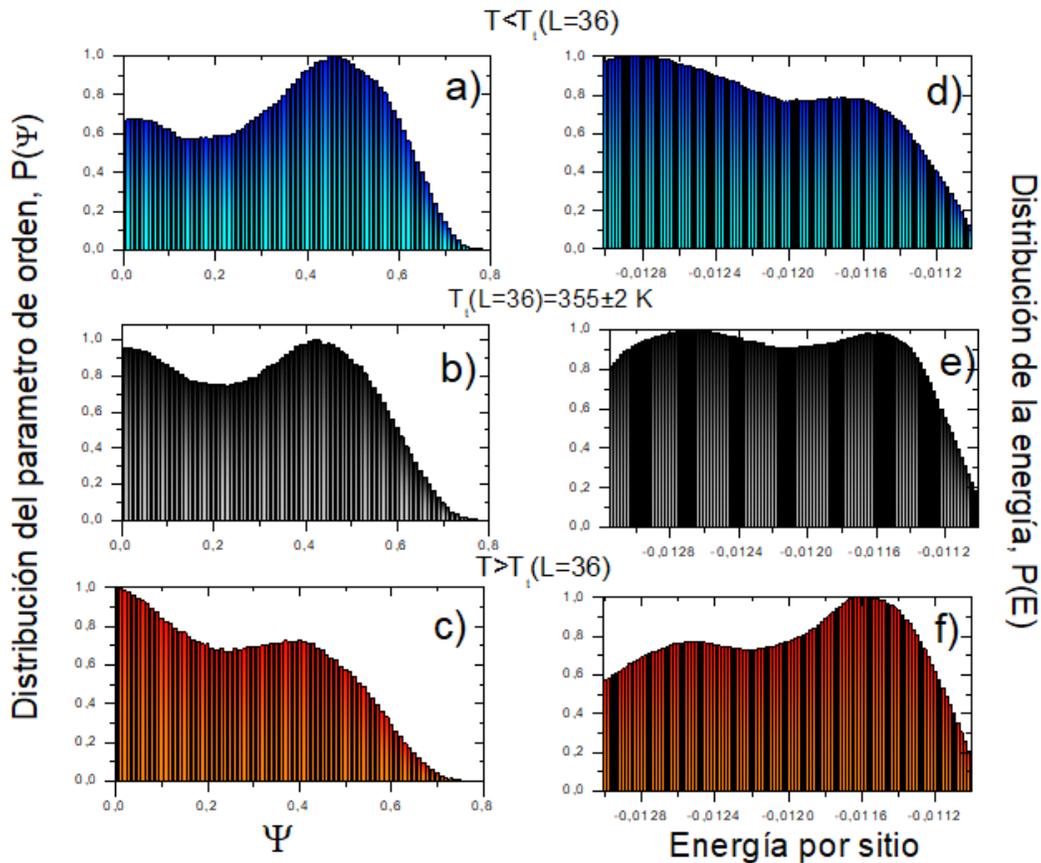


Figura 3.6. Distribuciones del parámetro de orden (izquierda) y de la energía (derecha) para $L=36$ a distintas temperaturas cerca de la temperatura de transición. La temperatura se indica encima de los gráficos.

Capítulo 3

Los valores de los exponentes se calculan a partir de las medidas estándar del escaleo de tamaño finito, como se mencionó en detalle en la sección 2.4.1, ecuaciones de la (2.20) a la (2.24).

$$\chi \propto L^{\gamma/\nu} \quad (3.9)$$

$$C_v \propto L^{\alpha/\nu} \quad (3.10)$$

$$\Psi \propto L^{-\beta/\nu} \quad (3.11)$$

$$\frac{d \ln \langle \Psi \rangle}{d(k_B T)^{-1}} \propto L^{1/\nu} \quad (3.12)$$

Aplicando logaritmo, por ejemplo, a la ecuación (3.12):

$$\log \left[\frac{d \ln \langle \Psi \rangle}{d(k_B T)^{-1}} \right] = \log \left[\left(\frac{d \ln \langle \Psi \rangle}{d(k_B T)^{-1}} \right)_0 \right] + \frac{1}{\nu} L \quad (3.13)$$

al graficar la relación $\log \left[d \ln \langle \Psi \rangle / d(k_B T)^{-1} \right]$ vs L se obtiene ν de la pendiente de la ecuación (3.13). De la misma manera, luego se aplica logaritmo a las relaciones de las ecuaciones (3.9), (3.10) y (3.11) y se calculan las pendientes de las rectas, de donde se obtienen los exponentes correspondientes.

La siguiente tabla muestra los valores de los exponentes efectivos obtenidos:

Tabla 3.2. Exponentes efectivos calculados en el presente capítulo

Exponente efectivo	Valor
ν_e	$1/2$
γ_e	1
β_e	1/5
α_e	$1/2$

Capítulo 3

Estos exponentes efectivos obtenidos cumplen con la relación de Rushbrooke [17,18], vista en la ecuación (2.25) de la Sección 2.4.1.

Como se comentó en la Sección 2.4.1 del Capítulo 2, otra forma de para verificar la validez de los exponentes encontrados se puede comprobar mediante el colapso de las variables medidas en una única curva cerca de la temperatura de la transición [13,15]. En la Figura 3.7 se muestra que los datos para los distintos parámetros colapsan; esto confirma que los exponentes efectivos y la temperatura de la transición son los correctos.

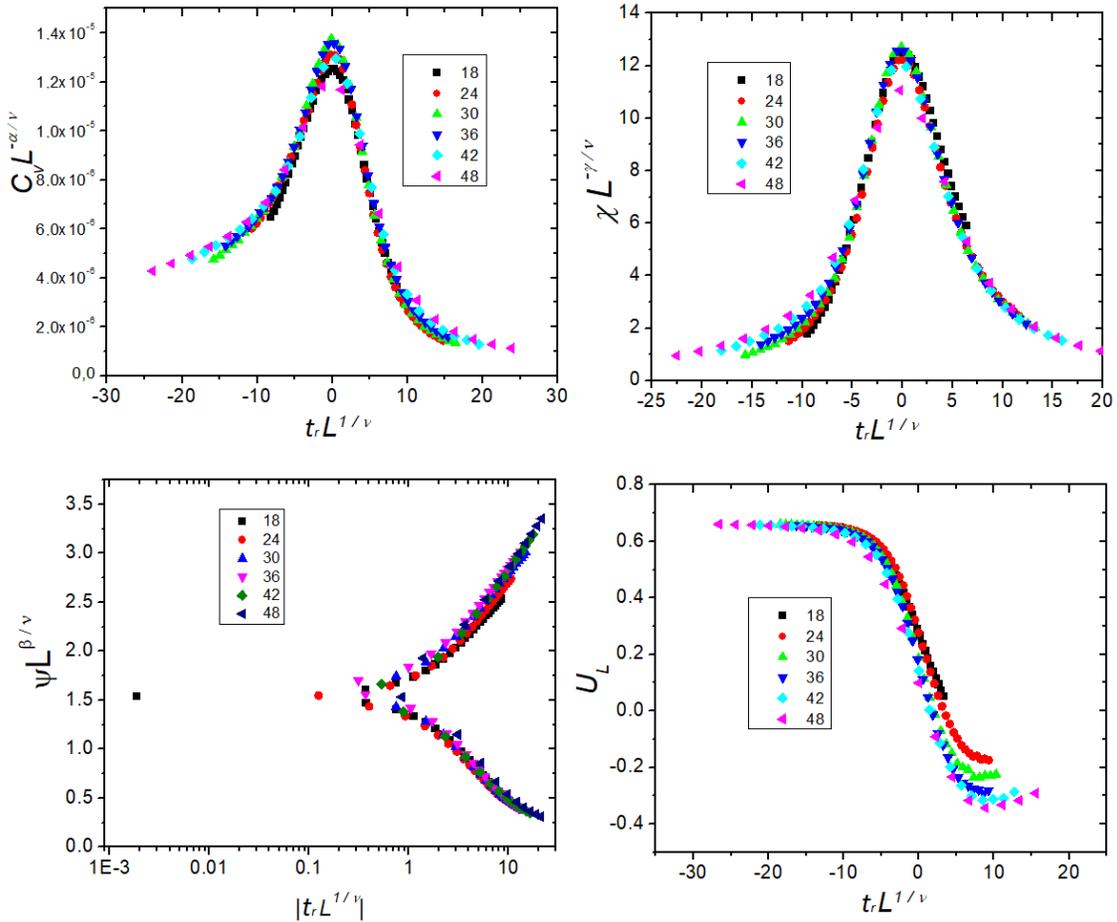


Figura 3.7. Colapso de las observables medidas con los exponentes efectivos y la temperatura de la transición.

Más importante aún, esto confirma que la transición de fase corresponde a una de primer orden débil o pseudo-primer orden, transición que se ha observado en distintos sistemas [16,19–22].

Los exponentes efectivos mostrados en la Tabla 3.2 son similares a aquellos calculados para el modelo de potts 3D con $q=3$, que se ha clasificado como una transición de primer orden débil [23]. Además, los valores son consistente con aquellos exponentes medidos experimentalmente por Robinson y col. [6] para la transición del *stage I* del sistema ion-litio/grafito, en el cual se relaciona la transición del *stage I* con el modelo de Potts previamente citado.

3.4. Conclusiones del capítulo

Usando la técnica de templado paralelo de Monte Carlo en el ensamblaje canónico, se estudió la criticalidad de la transición de fase del *stage II*. El método de escaleo de tamaño finito se utilizó para clasificar el orden de la transición de fase. Los efectos de tamaño finito observados en los parámetros analizados indican que existe la transición de fase del *stage II* con la temperatura. Las distribuciones del parámetro de orden y de la energía son consistentes con una transición de fase de primer orden a 354.6 ± 0.5 K. Sin embargo, los parámetros medidos muestran un comportamiento similar a una transición de fase continua. Toda esta evidencia confirma que la transición de fase del *stage II* con la temperatura puede identificarse como una transición de primer orden débil.

3.5. Referencias

- [1] 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. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00348-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00348-7).
- [2] D.G. Onn, G.M.T. Foley, E. Fisher, Electronic properties, resistive anomalies, and phase transitions in the graphite intercalation compounds with K, Rb, and Cs, *Phys. Rev. B.* 19 (1979).
- [3] D.G. Onn, G.M.T. Foley, J.E. Fischer, Resistivity Anomalies and Phase Transitions in Alkali-metal Graphite Intercalation Compounds*, *Mater. Sci. Eng.* 31. 31 (1977) 271–275.
- [4] J.B. Hastings, W.D. Elleson, J.E. Fischer, Phase Transitions in Potassium-

Capítulo 3

- Intercalated Graphite: KC24, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1552–1556.
- [5] P. Bak, E. Domany, Theory of order-disorder transitions in the graphite intercalation compounds C8Cs, C8Rb, and C6Li, Phys. Rev. B. 20 (1979) 2818–2822. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1630.3842>.
- [6] D.S. Robinson, M.B. Salomon, Universality, Tricriticality, and the Potts Transition in First-Stage Lithium-Intercalated Graphite, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 156–159.
- [7] J. Rossat-Mignod, A. Wiedenmann, Laboratoire, K.C. Woo, J.W. Milliken, J.E. Fischer, First-order phase transition in the graphite compound LiC6, Solid State Commun. 44 (1982) 1339–1342.
- [8] P. Bak, E. Domany, Order-disorder transitions in stage-2 graphite intercalation compounds, Phys. Rev. B. 23 (1981) 1320–1324.
- [9] 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. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.003>.
- [10] K. Binder, D. Landau, Finite-size scaling at first-order phase transitions, Phys. Rev. B. 30 (1984) 1477–1485. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1477>.
- [11] K. Binder, Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions, Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter. 43 (1981) 119–140. <https://doi.org/10.1007/BF01293604>.
- [12] M.S.S. Challa, D.P. Landau, K. Binder, Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions, Phys. Rev. B. 34 (1986) 1841–1852.
- [13] O.A. Pinto, A.J. Ramirez-Pastor, F. Nieto, Phase diagrams for the adsorption of monomers with non-additive interactions, Surf. Sci. 651 (2016) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.03.023>.
- [14] P.M. Pasinetti, F. Romá, A.J. Ramirez-Pastor, First-order phase transitions in repulsive rigid k-mers on two-dimensional lattices, J. Chem. Phys. 136 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3678312>.
- [15] D.P. Landau, K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics , Second Edition, 2000.
- [16] K. Vollmayr, J. Reger, S. Manfred, K. Binder, Finite size effects at thermally-driven first order phase transitions: A phenomenological theory of the order parameter distribution, Zeitschrift Für Phys. B. 125 (1993) 113–125. <https://doi.org/10.1007/BF01316713>.
- [17] G.S. Rushbrooke, On the Thermodynamics of the Critical Region for the Ising

Capítulo 3

- Problem, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 842. <https://doi.org/10.1063/1.1734338>.
- [18] G.S. Rushbrooke, On the Griffiths Inequality at a Critical Point, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3439–3441. <https://doi.org/10.1063/1.1696497>.
- [19] S. Jin, A. Sen, A.W. Sandvik, Ashkin-Teller Criticality and Pseudo-First-Order Behavior in a Frustrated Ising Model on the Square Lattice, *Phys. Rev. Lett.* 045702 (2012) 2–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.045702>.
- [20] A. Kubica, B. Yoshida, Precise estimation of critical exponents from real-space renormalization group analysis, *ArXiv Prepr.* (2014) 8. <http://arxiv.org/abs/1402.0619>.
- [21] H. Arkin, T. Çelik, B.A. Berg, H. Meyer-Ortmanns, Phase separation in a weak first-order phase transition, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 274 (1999) 320–324. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(99\)00306-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(99)00306-4).
- [22] L.A. Fernández, J.J. Ruiz-Lorenzo, M.P. Lombardo, A. Tarancón, Weak first order transitions. The two-dimensional Potts model, *Phys. Lett. B.* 277 (1992) 485–490. [https://doi.org/10.1016/0370-2693\(92\)91815-Q](https://doi.org/10.1016/0370-2693(92)91815-Q).
- [23] H. Herrmann, Monte Carlo simulation of the three-dimensional Potts model, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter.* 35 (1979) 171–175. <http://www.comphys.ethz.ch/hans/p/002.pdf%5Cnhttp://link.springer.com/article/10.1007/BF01321243>.

Capítulo 4

Intercalación de ion litio en grafito mediante simulaciones de Monte Carlo: interacciones electrostáticas

4.1. Introducción

Es un hecho conocido que la intercalación de ion Li dentro de grafito tiene lugar en etapas, con distintas fases, conocidas como compuestos de intercalación de ion Li en grafito (LGIC sus siglas en inglés). Un buen número de esas fases han sido detectadas y estudiadas mediante diferentes técnicas, generalmente electroquímicas y de difracción de rayos X [1,2]. Además, se emplean otras técnicas, no tan generalizadas, para complementar este tipo de estudios, como la entropía de intercalación a potencial de circuito abierto (OCP), que puede abarcarse desde un punto de vista experimental [3] como teórico [4].

Durante años se ha abordado el proceso de intercalación en sistemas ion litio-grafito (LGIC) desde una perspectiva teórico-computacional. Aquellos obtenidos a partir de cálculos de los primeros principios muestran que los mejores resultados son obtenidos cuando se incluye en el potencial interacciones de Van Der Waals entre los átomos de carbono [5,6]. Desde la perspectiva de la dinámica molecular utilizando un potencial reactivo, el ReaxFF (Reactive Force Field) ha permitido estudiar el proceso de intercalación para sistemas ion Li/C [7]. Recientemente, Perassi y Leiva [4], han propuesto un potencial que contempla dos contribuciones de energía: interacciones entre los iones litio del mismo plano y otra contribución energética para las interacciones de los iones Li en planos diferentes. En este último trabajo se emplean simulaciones de Monte Carlo en el ensamble Gran Canónico (GCMC), bajo el modelo de gas-red, para analizar la entropía y la entalpía de intercalación durante el proceso de intercalación de los *stage II* y *I*.

En esta sección se abordará el estudio de la intercalación de ion litio en grafito utilizando simulaciones de GCMC bajo un modelo de gas-red. Se utilizará además el algoritmo de Metropolis para evaluar la probabilidad de ocurrencia de los eventos. El modelo propuesto se basa en el trabajo previo desarrollado por Eduardo Perassi y Ezequiel Leiva [4], el cual se adaptará a las necesidades particulares del sistema bajo estudio. El potencial será parametrizado con datos experimentales y los resultados de las simulaciones serán comparados con mediciones experimentales.

4.2. Validación del código de Monte Carlo Gran Canónico

Los programas utilizados para llevar a cabo las simulaciones de Monte Carlo gran canónico han sido escritos en lenguaje C++. Para corroborar su funcionamiento, estos deben ser sometidos a diferentes pruebas. Más allá de las pruebas de compilación, rapidez, sintaxis, etc. naturales en el campo de las simulaciones, se reprodujeron diferentes resultados. Entre ellos el trabajo de Perassi y Leiva [4], que resulta clave para el desarrollo de esta tesis. En la Figura 4.1 se muestran las isothermas x vs μ obtenidas como resultado de ambas simulaciones, utilizando las mismas condiciones (de la presente tesis en línea punteada roja), siendo x la composición de ion Li en grafito y μ el potencial químico, a 296 K. En concordancia con lo descrito en la Referencia [4], en ambos gráficos se observa que los iones Li se inserta en el grafito aproximadamente a partir de -200 meV. Cuando el potencial químico se incrementa hacia valores más positivos se inserta mayor cantidad de ion Li hasta que ocurre un salto abrupto cerca de -75 meV a $x \approx 0.5$. A esta última ocupación de ion Li ocurre la formación del *stage II*, que se observa como un *plateau* entre potenciales de -75 meV a -50 meV aproximadamente. Más allá de -50 meV ocurre otro salto en la ocupación de ion Li en el grafito a $x \approx 1.0$ donde se formar el *stage I*. Los *stages* están señalados en la Figura 4.1.

Capítulo 4

Se observa la perfecta correspondencia entre los resultados de la presente tesis (rojo) y de las simulaciones de Perassi (negro). Esto es un claro indicativo que el programa desarrollado "corre" adecuadamente.

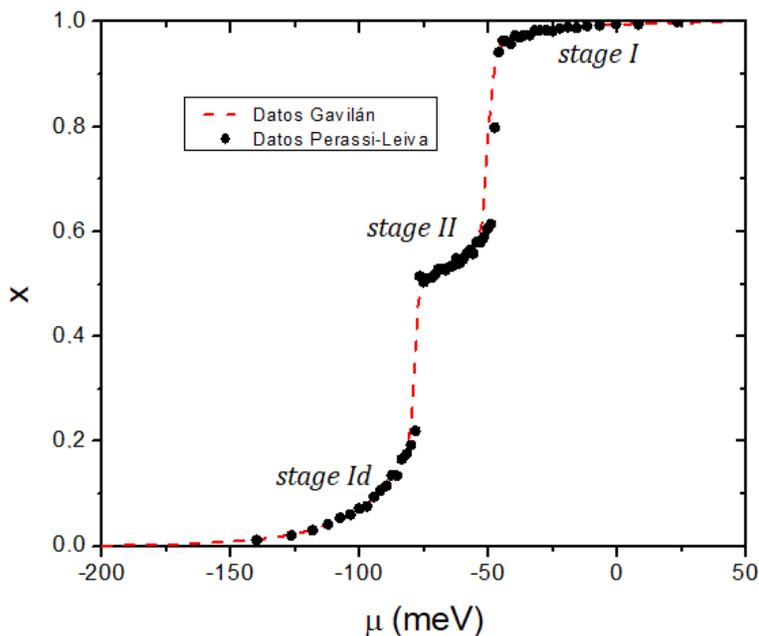


Figura 4.1. Validación del programa de Monte Carlo gran canónico y del potencial de interacción. En línea roja discontinua se muestran los resultados de las simulaciones de la presente tesis y en puntos negros aquellos de la Referencia [4]. Los stages observados están indicados en la figura.

4.3. Modelo teórico

El modelo a utilizar en el presente capítulo es en un gas-red triangular con $M = 12 \times 12 \times 24$, descrito en la Sección 2.2.1. La red se inserta en un baño térmico a un potencial químico constante, correspondiente a un ensamble Gran Canónico, definido en la Sección 2.3.2. El Hamiltoniano para esta sección es H_1 , descrito en detalle en la Sección 2.2.2. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de los parámetros para el Hamiltoniano. Estos valores se obtuvieron a partir de los datos de la Referencia [4].

La elección del tamaño en el eje z (perpendicular al plano de las láminas de grafito) es tal de no imponer restricciones al sistema para la formación de los *stages* observados en los experimentos. Una discusión respecto de este punto fue

Capítulo 4

comentada en la Sección 1.3.2. Un tamaño menor de láminas, o mayor, pero que no sea un múltiplo de tres y de cuatro, haría que el sistema sea inconmensurable para algunas de las estructuras. Por ello el radio de corte entre planos fue de $r_z = 26.0 \text{ \AA}$, extendiéndose hasta los siete planos por encima y por debajo del plano considerado. Por su lado el radio de corte para las interacciones en el plano de grafito (plano x-y) alcanza hasta el quinto vecino, $r_{xy} = 10.00 \text{ \AA}$. El número de vecinos por sitio fue 914 (60 vecinos en el plano y 854 vecinos de planos diferentes).

Tabla 4.1. Parámetros del Hamiltoniano para este capítulo ($T=296 \text{ K}$).

$\varepsilon[\text{eV}]$	$r_m[\text{\AA}]$	$\kappa[\text{eV}]$	$r_b[\text{\AA}]$	φ	α	$\gamma[\text{eV}]$
0.0255	4.26	0.255	1.00	1	3.15 y 2	-0.03

El Algoritmo utilizado es el *Algoritmo de Metropolis 2*, descrito en detalle en la Sección 2.3.2.1.

La composición de ion-litio en grafito se calcula como:

$$x = \frac{3}{M} \left\langle \sum_i^M c_i \right\rangle = \frac{3 \langle N_{Li} \rangle}{M} \quad (4.1)$$

donde N_{Li} es el número de iones litio en la red, los demás parámetros ya fueron comentados.

La energía por átomo es definida como:

$$U_{Li} = \frac{1}{N_{Li}} [U^{Li_x C_6} - U^{C_6}] \quad (4.2)$$

donde $U^{Li_x C_6}$ y U^{C_6} corresponden a la energía potencial del sistema grafito + ion litio y grafito, respectivamente. Cabe aclarar que en la presente descripción $U^{C_6} = 0$.

La entropía de intercalación se calcula como:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{V,T} = \frac{1}{T} \left[\frac{\langle UN_{Li} \rangle - \langle U \rangle \langle N_{Li} \rangle}{\langle N_{Li}^2 \rangle - \langle N_{Li} \rangle^2} - \mu \right] \quad (4.3)$$

donde U es la energía total del sistema. El símbolo “ $\langle \rangle$ ” representa el promedio de los parámetros considerados.

4.4. Resultados

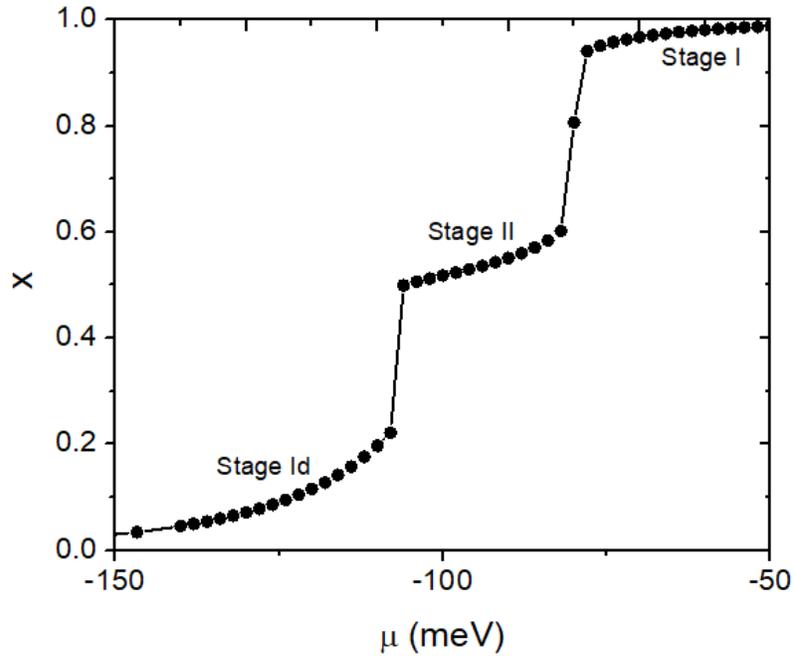


Figura 4.2. Isoterma de intercalación obtenida utilizando $\alpha=3.15$ a $T=296$ K.

En la Figura 4.2 se muestra una típica isoterma de composición de ion Li versus el potencial químico, x vs μ , obtenida de nuestras simulaciones de Monte Carlo utilizando un $\alpha=3.15$. Debemos recordar que este parámetro, α , es indicativo del alcance de la repulsión entre los iones Li ubicados en láminas distintas. Para mayores detalles del Hamiltoniano ir a la Sección 2.2.2. Retornado a la Figura 4.2, pueden identificarse tres *plateaus*, que corresponden a los *stages Id*, *II* (denso) y *I* (denso). El sistema naturalmente adopta para los *stages I* y *II* el ordenamiento $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [8]. En total, el proceso completo de intercalación abarca un rango de

Capítulo 4

potencial $\Delta\mu_{Li} = (\mu^I - \mu^{Id}) \approx 150 \text{ meV}$, valor que coincide con las medidas experimentales reproducidas en [4]. Estos resultados no logran reproducir el proceso de intercalación completo, ya que no se observan aquellos *stages* que se encuentran a composiciones de ion Li menores al *stage II* y que son reportados en bibliografía [1,2].

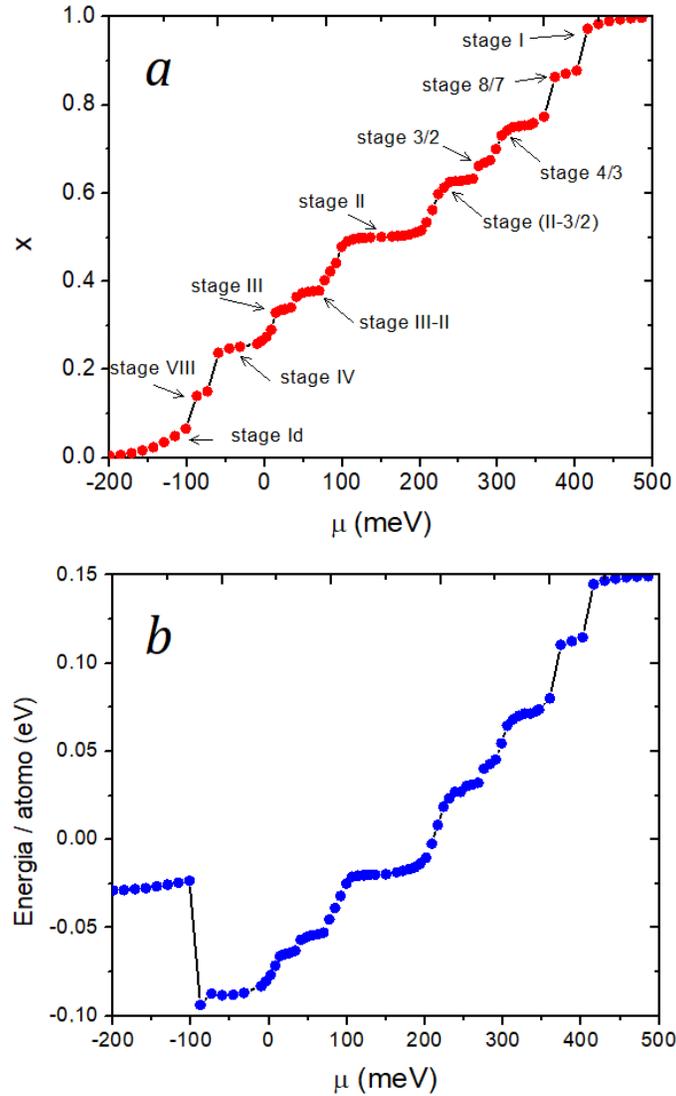


Figura 4.3. a-Isoterma de intercalación. b-Energía por átomo. $T=296 \text{ K}$, $\alpha=2$.

El parámetro α , como ya se ha mencionado, controla la repulsión entre los iones Li de planos diferentes. Si se disminuye el valor de este parámetro, la repulsión entre los iones Li aumenta. Por lo tanto, será necesario un potencial

Capítulo 4

químico mayor para insertar los iones en los sitios de la red. Lo que acrecentaría el rango del potencial químico en el proceso de intercalación. Esto es exactamente lo que ocurre al utilizar un $\alpha = 2$, manteniendo los demás parámetros idénticos a los utilizados para obtener la isoterma de la Figura 4.2. En la Figura 4.3a se puede observar que con este valor de α la ventana de potencial ha aumentado a $\Delta\mu_{Li} = (\mu^I - \mu^{Id}) \approx 700$ meV. Por esta razón, es posible observar claramente la formación de un mayor número de *plateaus* si comparamos las Figuras 4.2 y 4.3; estos nuevos *plateaus* antes (con el α mayor) permanecían “ocultos” en el rango de potencial más pequeño. Cada *plateau* corresponde a un *stage*, el nombre de los *stages* está indicado con flechas en la Figura 4.3a. Si bien esto no reproduce cuantitativamente el grado de repulsión natural de los iones Li en diferentes planos, si es una estrategia "computacional" útil que permitirá analizar en mayor detalle el proceso de intercalación. En la Figura 4.3b se muestra la energía por átomo para el proceso de intercalación. Cada uno de los *plateaus* de energía se corresponde con un *plateau* de la isoterma, cuyo orden de aparición a un potencial químico determinado coincide con los *stages* detallados en la Figura 4.3a. Esto servirá de información para detallar la presencia de los *stages* cuando se describan los *plateaus*.

En la Tabla 4.2. se muestra el grado de cubrimiento, el potencial químico al cual aparecen los *stages* y el valor de la energía calculada para los *stages* “puros”, es decir, cuando las estructuras de los *stages* tienen la cantidad exacta de iones Li y éstos se ordenan formando la estructura de más baja energía. Los *stages* “puros” corresponden entonces a las configuraciones de los *stages* en el estado fundamental. La Figura 4.4 muestra imágenes representativas de cada uno de los *stages* observados en los distintos *plateaus* de la simulación de la Figura 4.3a.

Tabla 4.2. Descripción de los estados, grado de cubrimiento, potencial químico de aparición del salto y energía de intercalación por partícula.

Stage	x	μ [meV]	U_{Li} [meV atom ⁻¹]
Id	<0.02	-150	0
VIII	0.125	-90	-114

IV	0.25	-56	-93
III	0.33	0	-66
II	0.50	156	-23
3/2	0.66	250	40
4/3	0.75	293	68
8/7	0.875	381	111
I	1.0	469	149

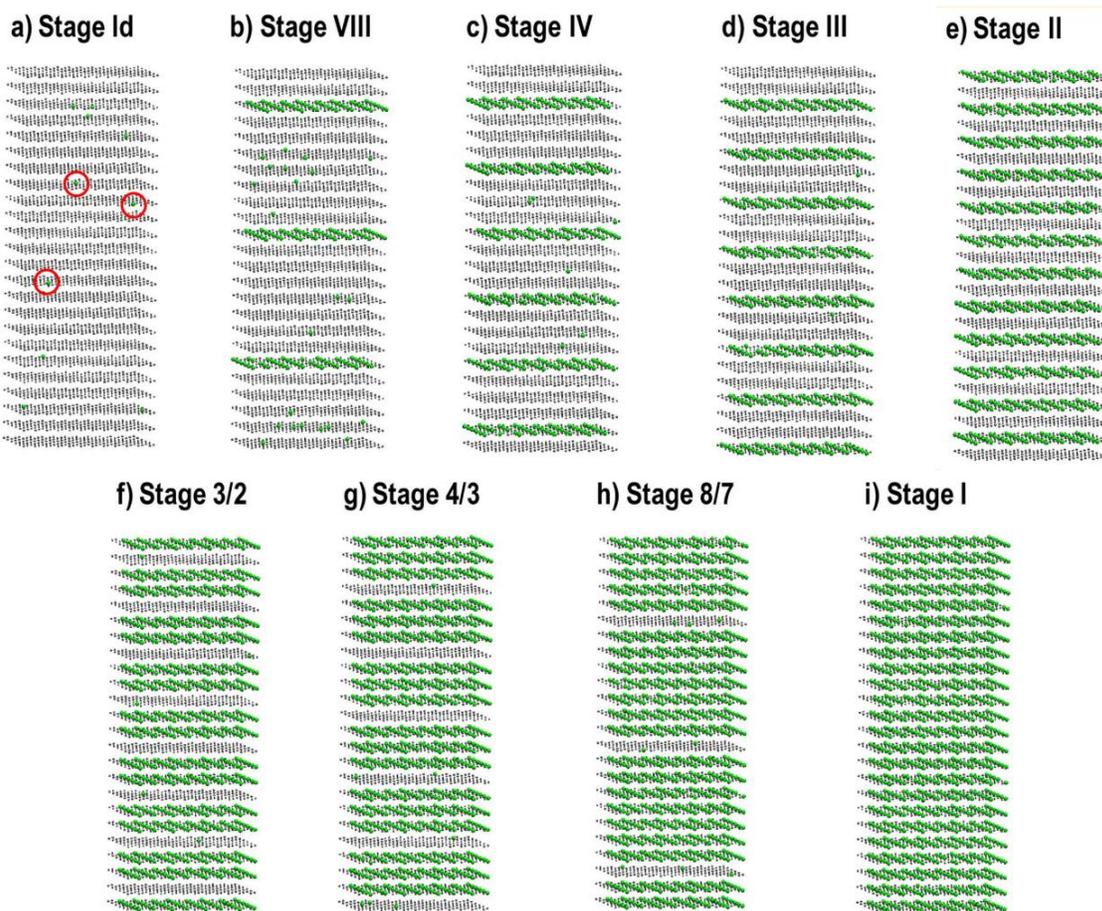


Figura 4.4. Capturas de las configuraciones de los stages obtenidos con simulaciones de MC. En verde se muestran los iones Li y en gris los sitios de intercalación vacíos. Los círculos rojos señalan la presencia de algunos de los iones litio en el stage Id.

4.4.1. Descripción detallada de los *plateaus*

- Primer stage, $x = 0 \rightarrow Id$

Para cubrimientos bajos, $x < 0.1$, los iones Li se distribuyen al azar en el grafito (*stage Id*). En la Figura 4.4 a se puede ver una captura de este *stage*, algunos iones Li están marcados con círculo rojo para mejor identificación. La ocupación de ion Li en el grafito aumenta conforme μ se extiende a valores más positivos, como se pudo observar en la Figura 4.3a. Por su parte, la energía potencial por átomo es negativa, indicativo que predomina la energía de enlace ion Li-C, ver ecuación (2.4); Sin embargo, se observa un pequeño aumento de la energía debido a las interacciones repulsivas entre iones Li de diferentes planos, ver ecuación (2.7).

- **Transición *Id* \rightarrow *VIII***

El salto al *stage VIII*, tiene lugar mediante un ordenamiento de los iones Li en el plano $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ repitiéndose cada 7 planos vacíos (Figura 4.4b), a $x \approx 0.125$. La formación del *stage VIII* es acompañado por un salto abrupto de energía potencial (Figura 4.4b), esto se debe al incremento de la energía atractiva de los iones Li en el mismo plano, ecuación (2.3). Como los distintos planos de ion Li en el *stage VIII* están separados por una distancia mayor a la del radio de corte establecido, la energía de interacción entre planos es nula, entonces el aporte de los iones Li entre planos diferentes no contribuye al término de la energía..

- **Transición *VIII* \rightarrow *IV***

Cuando $\mu \approx -65$ meV, $x \approx 0.25$, comienza la transición del *stage VIII* al *stage IV*. Como se ve en la Figura 4.4c, el ordenamiento de los iones Li es $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en cada plano, separados unos de otros por 3 planos de sitios vacíos (equivalente a 4 láminas de grafito). En esta región de potencial químico, la energía potencial del sistema aumenta (Figura 4.3b), ya que comienza a tener más significancia el término de energía de interacción repulsiva de los iones Li en planos diferentes.

- **Transición *IV* \rightarrow *III***

Al potencial químico $\mu \approx 10$ meV y composiciones $x \approx 0.33$ el sistema pasa del *stage IV* al *stage III* (Figura 4.4d). La energía aumenta levemente, debido al incremento de las energías repulsivas de los planos más cercanos.

- **Transición III \rightarrow II**

Observando los resultados y las capturas, se puede observar que esta transición del *stage III* al *II* (Figura 4.4e) presenta un *stage* intermedio, que se llamará *stage III-II* (Figura 4.5a) a $\mu \approx 60$ meV. Esta región del potencial químico parece ser una zona de gran cantidad de configuraciones posibles, con energía muy próxima.

- **Transición II \rightarrow I**

Lo primero que se puede identificar en esta transición si se observa la Figura 4.3 a, es la formación de *stages* fraccionales (Figuras 4.4f, g y h) y un *stage* mixto entre el *stage II* y el *stage 3/2*, que se llamará *stage II-3/2* (Figura 4.5 b). Es importante destacar, que estos *stage* presentan simetría respecto a los *stages* anteriormente descritos (aquellos anteriores al *stage II*). De hecho, pueden ser obtenidos intercambiando los planos ocupados de ion Li con los vacíos. La simetría es la siguiente: *stage 3/2* es simétrico con el *stage III*, el *stage 4/3* con *stage IV* y el *stage 8/7* con *stage VIII* (ver las figuras correspondientes a estos *stages* en la Figura 4.4 para comparación). De la misma forma el *stage II-3/2* es simétrico con el *stage III-II*.

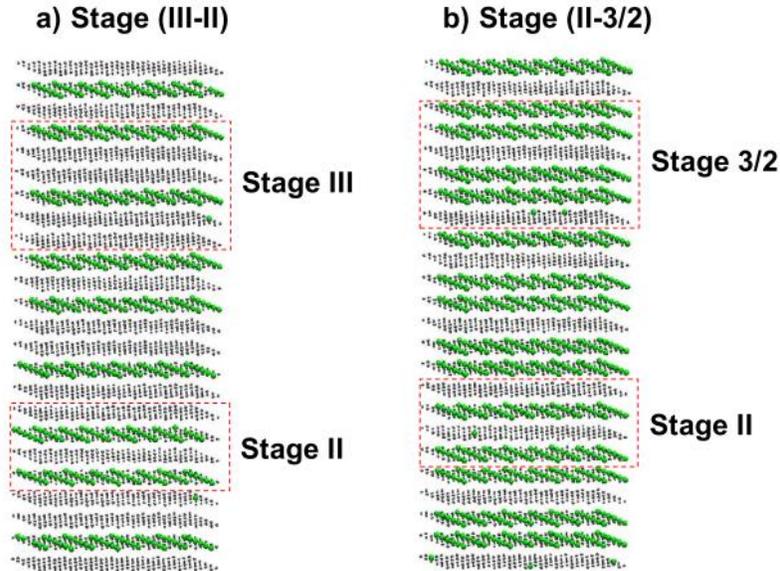


Figura 4.5. Capturas de la simulación para los stages mixtos que se indican en la Figura.

La Figura 4.6 muestra la entropía parcial molar para los dos valores de α utilizados en las simulaciones presentadas anteriormente, en puntos y línea negra para $\alpha = 3.15$ y en línea y puntos rojos para $\alpha = 2$. El incremento en la energía de interacción repulsiva cuando $\alpha = 2$ afecta al comportamiento de la entropía parcial molar. Como se discutió en las Referencias [9,10], los saltos indican transiciones entre los distintos *stages*, estas transiciones coinciden con aquellas entre los *plateaus* de la isoterma de la Figura 4.3a. Los saltos son más abruptos cuando las interacciones repulsivas son mayores entre las partículas de láminas diferentes [9], por eso se observa, no solo mayor cantidad de saltos debido a la mayor cantidad de *stages* cuando el $\alpha = 2$, sino también saltos más largos. La discusión del significado físico de las variaciones de entropía en este tipo de sistema se discute en detalle en la Referencia [3].

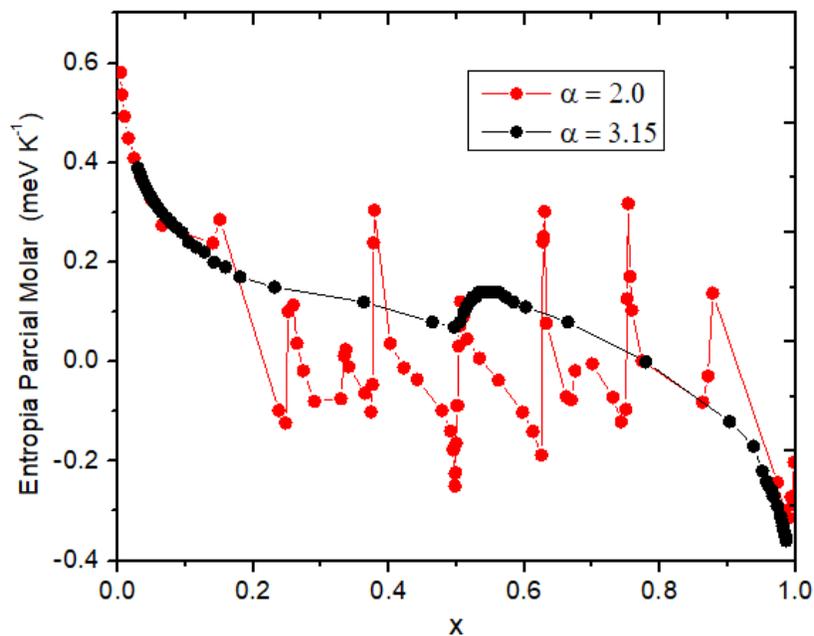


Figura 4.6. Entropía parcial molar vs composición de ion litio en grafito para dos valores diferentes de α .

4.4.2. Stage IV-II y (IV-II)*

Motivado por el trabajo de la Referencia [11], donde se propone la existencia del *stage IV-II* en lugar del *stage III* en el mecanismo de intercalación, se modificó el algoritmo comentado en la Sección 4.3, eliminando la posibilidad del intercambio de planos. El objetivo fue explorar un camino diferente en el espacio de las configuraciones, que permita examinar la posibilidad de observar el *stage IV-II* como una estructura en el proceso de intercalación de ion Li en grafito. La Figura 4.7 compara ambas isotermas, en negro para las simulaciones utilizando el algoritmo de intercambio y en rojo sin la parte del algoritmo que permite la posibilidad del intercambio de planos (Metropolis estándar). Se puede observar que sin el algoritmo de intercambio no aparecen los *stages III* y *III-II*, ni sus estructuras simétricas, en su lugar aparecen el *stage IV-II* (antes del *stage II*), Figura 4.8 a, y el *stage* que se llamará *stage (IV-II)**, Figura 4.8 b, que se indican con flechas.

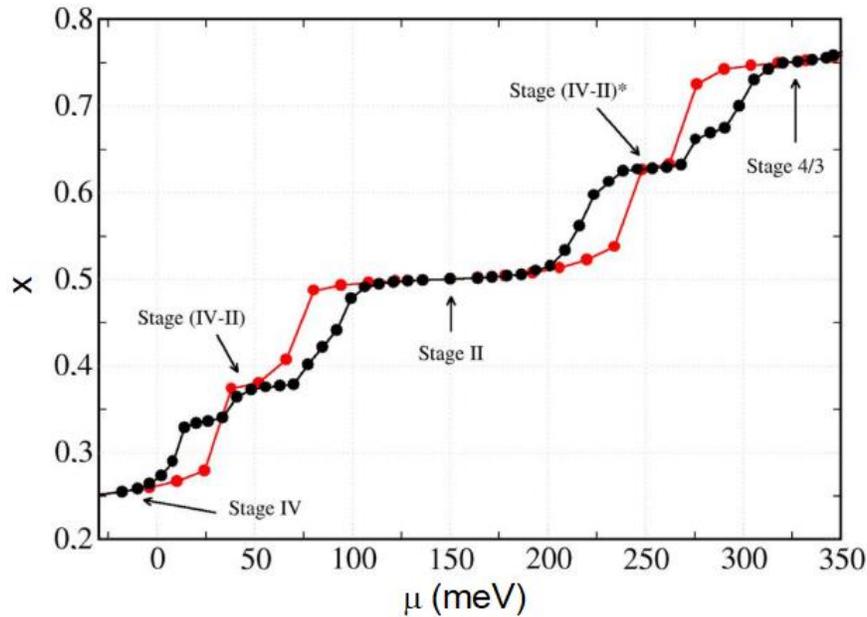


Figura 4.7. Comparación entre dos isotermas obtenidas con algoritmos diferentes de exploración.

Si se comparan las energías potenciales por átomo de los *stages III* y *IV-II* puros, tenemos que la energía del *stage III* puro es $-66 \text{ meV} \cdot \text{átomo}^{-1}$, menor que la energía del *stage IV-II* puro, $-55 \text{ meV} \cdot \text{átomo}^{-1}$. Esto sugiere que, aunque tengan energías muy similares, el *stage III* podría ser termodinámicamente más estable. Como se comentó en la introducción (Sección 1.3.2), el *stage IV-II* fue recientemente propuesto por la histéresis observada entre los procesos de intercalación y desintercalación de ion Li en grafito en las medidas de la entropía parcial molar [11], estos resultados junto con los cálculos aquí presentados sugieren que, de formarse el *stage IV-II* en vez del *stage III*, intervendrían factores que frustran al sistema, es decir que le impiden alcanzar aquellos estados en equilibrio termodinámico. La energía por partícula del *stage IV-II* es muy similar a aquella del *stage III*, de hecho, la diferencia entre ambas es de 11 meV, un valor inferior a la energía térmica a temperatura ambiente, 26 meV. Por tanto, a temperatura ambiente ambos *stages* podrían inclusive coexistir.

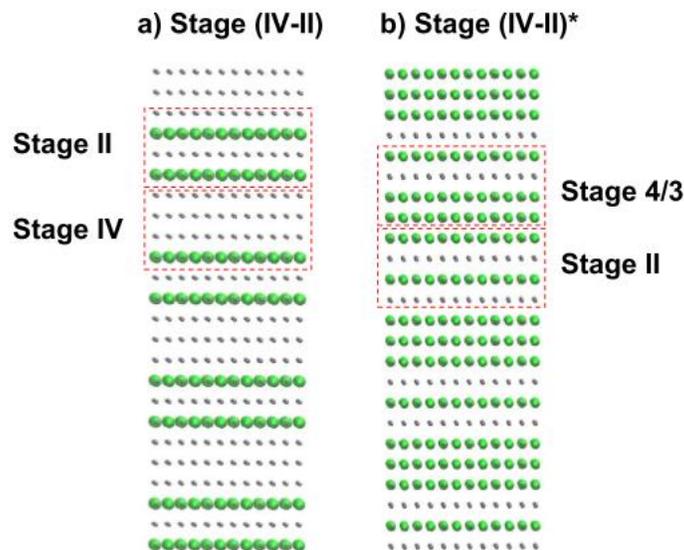


Figura 4.8. Stages mixtos IV-II y (IV-II)*.

4.5. Conclusiones del capítulo

En el presente capítulo se ha estudiado el proceso de intercalación de ion litio en grafito utilizando un Hamiltoniano que contempla diferentes términos/contribuciones de energía. Con este modelo se ha podido simular el proceso de intercalación de ion litio en grafito en el equilibrio termodinámico, mostrando la presencia de *stages* fraccionales propuestos en la literatura. También se ha comparado la energética del *stage III* y del *stage IV-II*, la cercanía entre ambas energías en el marco de la energía térmica sugiere que el proceso de intercalación podría ocurrir por cualquiera de las dos vías, por la vía del *stage III* o del *stage IV-II*, o inclusive por configuraciones con una mezcla de ambos *stages*.

4.6. Referencias

- [1] M.D. Levi, E. a. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion, J. Electroanal. Chem. 421 (1997) 89–97. doi:10.1016/S0022-0728(96)04833-4.
- [2] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, Formation of Lithium-Graphite Intercalation

Capítulo 4

- 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] S. Thinius, M.M. Islam, P. Heitjans, T. Bredow, Theoretical Study of Li Migration in Lithium – Graphite Intercalation Compounds with Dispersion-Corrected DFT Methods, *J. Phys. Chem. C.* (2014).
- [6] C.B. Robledo, M. Otero, G. Luque, O. Cámara, D. Barraco, M.I. Rojas, E.P.M. Leiva, First-principles studies of lithium storage in reduced graphite oxide, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 232–237. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.013.
- [7] M. Raju, P. Ganesh, P.R.C. Kent, A.C.T. Van Duin, Reactive force field study of Li/C systems for electrical energy storage, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 2156–2166. doi:10.1021/ct501027v.
- [8] 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.
- [9] E.P.M. Leiva, E. Perassi, D. Barraco, Shedding Light on the Entropy Change Found for the Transition Stage II→Stage I of Li-Ion Storage in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A6154–A6157. doi:10.1149/2.0231701jes.
- [10] 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.
- [11] D. Allart, M. Montaru, H. Gualous, Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode, 165 (2018) 380–387. doi:10.1149/2.1251802jes.

Capítulo 5

Intercalación de ion litio en grafito mediante simulaciones de Monte Carlo: interacciones electrostáticas e interacciones elásticas

5.1. Introducción

En el Capítulo 4 se presentaron los resultados del análisis del proceso de intercalación de ion-Li en grafito mediante simulaciones de Monte Carlo en el ensamble Gran Canónico para describir su energética mediante interacciones electrostáticas. Con esa descripción se pudo identificar distintos *stages* fraccionales, los cuales aparecen como consecuencia de la simetría vacancia-partícula del potencial de energía. Estos *stages* fraccionales parecen no estar presentes (o podrían estar ocultos) en las medidas experimentales de rutina, como en el caso de las isotermas de intercalación de ion litio. El presente capítulo se enfoca en este aspecto, tratando de encontrar una posible causa de la no aparición de estos *stages* en la isoterma experimental de intercalación. El análisis se basará en el concepto de modificación del grafito durante el proceso de intercalación, desde un punto de vista energético. El objetivo es, por lo tanto, analizar si las modificaciones del grafito durante el proceso de intercalación rompen la simetría del Hamiltoniano, de forma tal de no permitir observar los *stages* fraccionales.

La intercalación en grafito es un fenómeno que se ha estudiado durante décadas, con todo tipo de compuestos como intercalantes, especialmente metales alcalinos (Na, K, Li, etc.). Hay consenso en que existen al menos dos contribuciones para la formación de los *stages*: las interacciones electrostáticas y las energías de interacción elástica [1–3]. Las interacciones electrostáticas son consecuencia de la carga de las partículas, mientras que la energía elástica se debe al estrés producido en el grafito debido a los átomos intercalados [4].

Existe evidencia de que las energías de interacción elástica están relacionadas con la expansión de las láminas de grafeno [1,5]. Cuando la composición del intercalante aumenta, se produce una tensión que modifica la estructura del huésped, deformándolo. Una medida de esta tensión, en el sistema de litio-grafito, corresponde a la separación de las láminas de grafito debido al aumento en la composición de ion Li [5–7]. Por su parte, las distancias C-C en cada lámina parecen presentar modificaciones insignificantes.

5.2. Modelo teórico

El modelo consiste en un modelo de gas-red con geometría triangular $M = 12 \times 12 \times 24$, descrito en mayor detalle en la Sección 2.2.1. La red se inserta en un baño térmico a un potencial químico constante, lo que termodinámicamente se corresponde con un ensamble Gran Canónico, ya definido en la Sección 2.3.2. El Hamiltoniano para esta sección es H_2 , descrito en la Sección 2.2.2. En la Tabla 5.1 se muestran los valores de los parámetros para el Hamiltoniano usado para el presente estudio. La parametrización de los valores de $\alpha(x)$ será detallada en la sección 5.2.1.

El radio de corte entre planos, eje z, se extendió hasta los siete planos por encima y por debajo del plano considerado, $r_z = 26.00 \text{ \AA}$. Por otro lado, el radio de corte para las interacciones en el mismo plano, plano x-y alcanzó hasta el quinto vecino, $r_{xy} = 10.00 \text{ \AA}$. El número de vecinos por sitio es 914 (60 vecinos en el plano y 854 en planos diferentes).

Tabla 5.1. parámetros del Hamiltoniano utilizado en este capítulo ($T=296 \text{ K}$)

ε [eV]	r_m [\AA]	κ [eV]	r_b [\AA]	φ	γ [eV]
0.0255	4.26	0.255	1.00	1	-0.03

5.2.1. Ajuste de la repulsión entre láminas

Capítulo 5

El parámetro clave del modelo, $\alpha(x)$ en la ecuación (2.8) de la Sección 2.2.2 del Capítulo 2, permite considerar energéticamente las modificaciones del grafito durante la intercalación de iones Li. Los incrementos en los valores de este parámetro causan un decaimiento más rápido de la repulsión de los iones ubicados en planos diferentes, (Figura 5.1). Desde la perspectiva física, el origen para este cambio de energía con el grado de intercalación, x , se debe a la separación media de las láminas de grafeno en el grafito, que aumenta con la composición de ion litio en cada *stage*, ver Tabla 5.2, extraída de la Referencia [8].

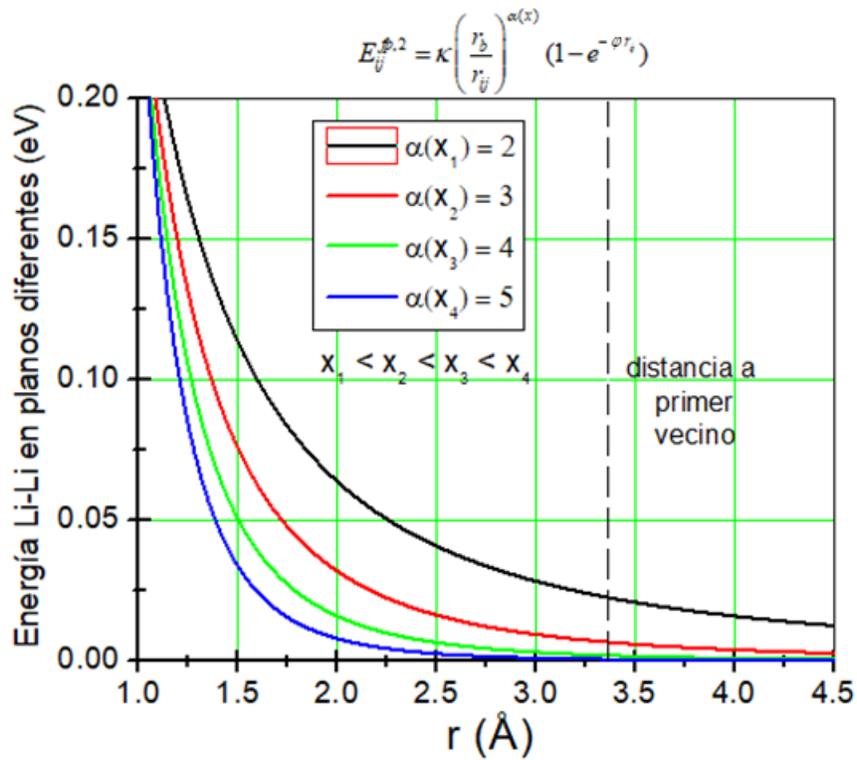


Figura 5.1. Energía repulsiva entre iones Li de diferentes planos que rige las interacciones de los iones Li para distintos valores del exponente $\alpha(x)$ en función de la distancia. La distancia marcada con línea discontinua gris corresponde a la distancia a primeros vecinos. En la parte superior de la imagen se detalla la ecuación del término entre planos.

Como se puede apreciar de la Figura 5.1, el valor asignado a $\alpha(x)$ provoca un efecto de apantallamiento de la energía repulsiva. En consecuencia, se puede utilizar su valor, para "emular" la separación media de las láminas de grafeno en los diferentes *stage* y cómo esta afecta a la energía de repulsión entre los iones Li. Para

Capítulo 5

esto, se consideraron datos experimentales de la Tabla 5.2 y se ajustaron los valores de $\alpha(x)$.

Tabla 5.2. Separación promedio de las láminas de grafito en los distintos stages. Información extraída de la Referencia [8].

Stage	Separación media entre láminas de grafito [Å]	Variación de las láminas entre stages adyacentes, Δd [Å]
I	3.73	$\Delta d_{II,I} = 0.22$
II	3.51	$\Delta d_{III,II} = 0.04$
III	3.47	$\Delta d_{IV,III} = 0.02$
IV	3.45	$\Delta d_{IV,grafito} = 0.1$
Id	3.36	$\Delta d_{grafito,grafito} = 0.0$
Grafito	3.35	

Se puede expresar la separación entre láminas $\Delta d_{i,j}$ correspondiente a dos stages (i, j) adyacentes en el proceso de intercalación como un porcentaje de expansión $\Delta\%_{i,j}$. Este último parámetro será importante para vincular la separación de las láminas del grafito con la energía involucrada en esa modificación. Un valor 100 % se corresponde con la separación total de las láminas desde el grafito vacío ($x = 0.0$) hasta el stage de máxima ocupación de iones litio, stage I ($x = 1.0$), es decir:

$$\Delta d_{grafito,I} = d_I - d_{graphite} = 3.73 \text{ \AA} - 3.35 \text{ \AA} \quad (5.1)$$

$$\Delta d_{grafito,I} = 0.38 \text{ \AA} \quad (5.2)$$

que es equivalente a

$$\Delta\%_{grafito,I} = 100\% \quad (5.3)$$

entonces, para dos stages i, j , el porcentaje de expansión se calcula como:

Capítulo 5

$$\Delta\%_{i,j} = 100\% \frac{\Delta d_{i,j}}{\Delta d_{tot}} \quad (5.4)$$

Por ejemplo, para los *stages II y I*, $\Delta\%_{II,I}$ se obtiene de la siguiente forma, con los valores de la Tabla 5.2:

$$\Delta\%_{II,I} = 100\% \frac{\Delta d_{II,I}}{\Delta d_{tot}} = 100\% \frac{0.22 \text{ \AA}}{0.38 \text{ \AA}} = 58\% \quad (5.5)$$

$\Delta\%_{II,I} = 58\%$ significa que ese es el porcentaje de expansión promedio de las capas de grafito, cuando ocurre transición del *stage II* al *stage I*. Los demás porcentajes $\Delta\%_{i,j}$ se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de los porcentajes de expansión de las láminas de grafito calculados para los *stages i,j*

Stages (i, j)	$\Delta\%_{i,j}$
Id/VIII	0 %
Id/VIII, IV	26 %
IV, III/III-II	5%
III, II	11%
II, I	58 %

En el presente capítulo, se establece que el valor inicial del parámetro $\alpha(x)$ es aquel utilizado en el Capítulo 4, es decir, $\alpha(x) = 2.0$. Este valor se considera el mismo tanto para el grafito vacío, como para los sistemas con baja ocupación de iones litio (*stages Id y VIII*). Para encontrar los valores de $\alpha(x)$ para el resto de los *stages*, se debe parametrizar la relación entre $\Delta d_{i,j}$ y $\Delta\alpha_{i,j}$. Este último parámetro es solamente el cambio de $\alpha(x)$ al pasar del *stage j* al *stage i*. Para ello basta con vincular los porcentajes $\Delta\%_{i,j}$ con $\Delta\alpha_{i,j}$.

Dado que se asume que el cambio de separación entre láminas en los *stages I y II*, $\Delta d_{II,I}$, es lo suficientemente alto (58 %) como para producir una modificación de energía, expresada como la variación $\Delta\alpha_{II,I}$, capaz de romper la simetría del Hamiltoniano. Se comenzará con la parametrización de la equivalencia entre $\Delta d_{II,I}$ y $\Delta\alpha_{II,I}$, asociándolos al porcentaje de expansión $\Delta\%_{II,I}$. Es decir, $\Delta\alpha_{II,I}$ debe ser el mínimo valor requerido para romper la simetría en el Hamiltoniano y este valor

Capítulo 5

numérico representará $\Delta\%_{II,I}=58\%$ y, por equivalencia, $\Delta d_{II,I}=0.22\text{\AA}$. Se seleccionaron como valores de prueba $\Delta\alpha_{II,I}=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$, con un parámetro inicial $\alpha(x)=2.0$, como ya se comentó.

En la Figura 5.2 se muestran los resultados de las simulaciones GCMC para diferentes valores de $\Delta\alpha_{II,I}$. De estos resultados se desprende que un valor $\Delta\alpha_{II,I}=0.2$ es suficientemente alto como para provocar la transición del *stage II* al *I* directamente, esto es, sin la formación de los *stages* fraccionales; esto aparecería como un salto abrupto en la composición de ion Li desde la zona del *stage II* a la zona del *stage I*, ambas marcadas con línea discontinua. Para los demás $\Delta\alpha_{II,I}$ no se observa este salto abrupto, esto se debe a que existen configuraciones en la zona de la transición entre el *stage II* y el *stage I* (zona intermedia entre las líneas discontinuas) con una "moderada estabilidad". Por consiguiente, se puede afirmar que un 58% en la variación total de las láminas de grafito del *stage II* al *I* se corresponde con un $\Delta\alpha_{II,I}=0.2$. Conocido el valor de $\Delta\alpha_{II,I}$, deducir el resto de los $\Delta\alpha_{i,j}$ y por lo tanto los valores de $\alpha(x)$ para cada *stage*, es directo (Tabla 5.4). Como los *stages VIII* y *III-II* no aparecen en la información de la Tabla 5.1, para las simulaciones se consideraron los mismos valores de $\alpha(x)$ que para los *stages Id* (para el *VIII*) y *III* (para *III-II*). Esta información está resumida tanto en la Tabla 5.4 como en la Figura 5.3, en la figura la separación de las láminas de grafito está colocada para esquematizar la parametrización, ya que sólo se considera el efecto energético.

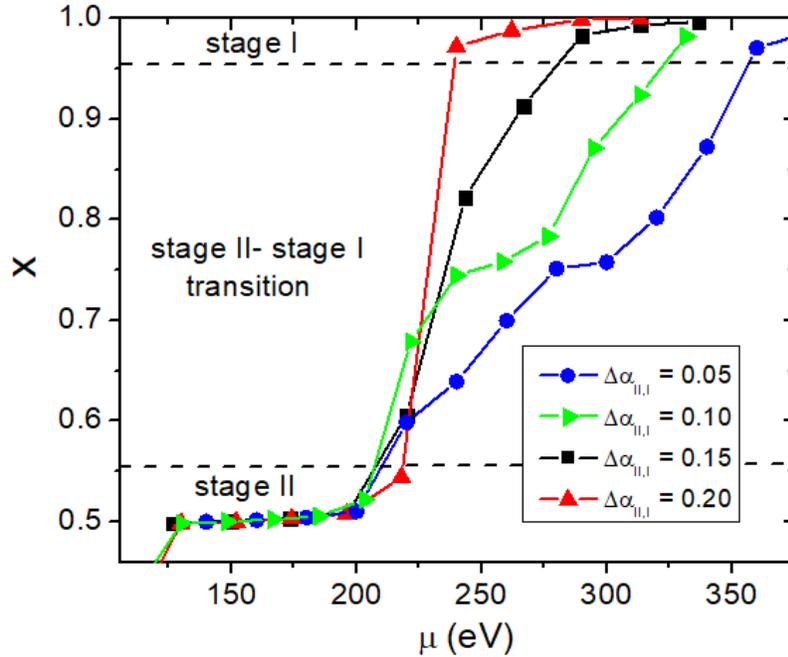
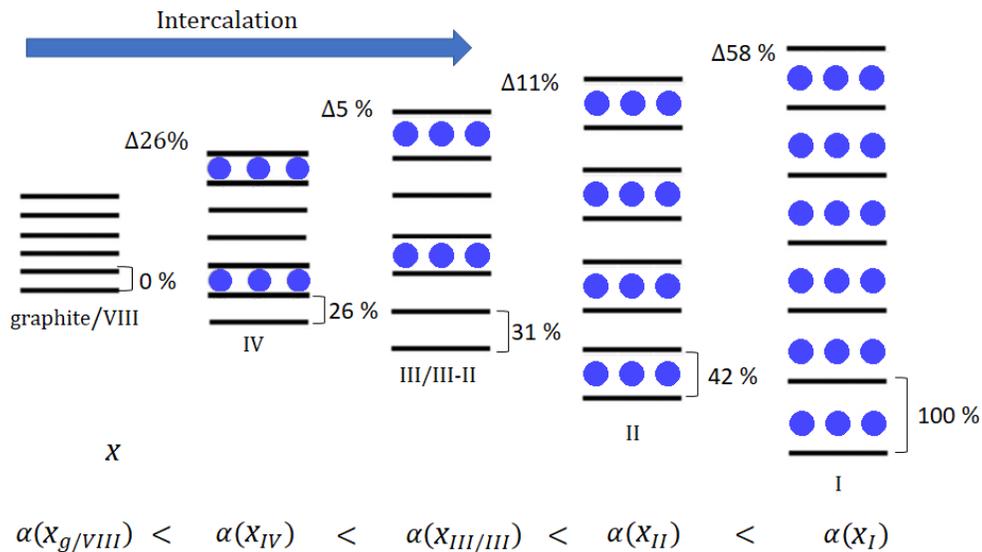


Figura 5.2. Isotermas utilizadas para parametrizar el exponente que varía con la composición de ion Li en la zona de la transición del stage II al stage I.

Tabla 5.4. Parámetros energéticos obtenidos de los ajustes.

Stages (i, j)	$\Delta\%_{i,j}$	$\Delta\alpha_{i,j}$	$\%_j = \%_{j-1} + \Delta\%_{i,j}$	$\alpha_j(x) = \alpha_i(x) + \Delta\alpha_{i,j}$
Id/VIII	0 %	0	0 %	2.0
Id/VIII, IV	26 %	0.1	26 %	2.1
IV, III/III-II	5%	0.02	31 %	2.12
III, II	11%	0.04	42 %	2.16
II, I	58 %	0.2	100 %	2.36



Capítulo 5

Figura 5.3. Esquema que representa cómo la expansión de las láminas de grafito afecta energéticamente al sistema, variando el parámetro $\alpha(x)$. El porcentaje entre los stages es $\Delta\%_{i,j}$, los valores al lado de cada stage son el aumento del porcentaje desde el grafito vacío.

En las simulaciones se empleó el *Algoritmo de Metropolis 2*, descrito en detalle en la Sección 2.3.2.1. Para incluir la parametrización en $\alpha(x)$ se debe introducir pequeñas modificaciones en las subrutinas, como se describe a continuación. Luego de la etapa de equilibración (1×10^7 MCS) y dadas las condiciones μ, V, T , debe realizarse lo siguiente:

- a- Si el sistema pasa del *stage* k al m , $\alpha(x_m) = \alpha(x_k) + \Delta\alpha_{k,m}$.
- b- Recalcular la energía del sistema.
- c- Repetir la etapa de equilibración.
- d- Pasar a la etapa de procesamiento.

5.3. Resultados

La Figura 5.4 muestra el resultado del proceso de intercalación con las simulaciones para el presente modelo. Los *stages* (*plateaus*) están señalados con flechas negras y siguen la siguiente secuencia de aparición desde el grafito vacío: *Id*, *VIII*, *IV*, *III*, *III-II*, *II* y *I*. Es decir que se han formado todos los *stages* enteros en una ventana de potencial químico de 400 meV. La secuencia de *stages* es similar a la observada en las isotermas experimentales. En la Figura 5.5a se grafican, a modo comparativos, las isotermas obtenidas con el presente modelo (línea negra, obtenido de la Figura 5.4) y aquella obtenida con el modelo utilizado en el capítulo anterior (línea roja punteada obtenido de la Figura 4.3a). A primera vista puede notarse la desaparición de los *stages* fraccionales, que era el objetivo de la parametrización. Algo que es importante remarcar, es que, aun habiendo deducido los valores de $\alpha(x)$ para los *stages* a partir de un solo ajuste inicial de $\Delta\alpha_{I,II}$, los cambios de energía no fueron lo suficientemente abruptos para provocar la desaparición de los *stages* previos al *stage II* (*stages* enteros), pero si para hacer desaparecer los fraccionales, lo cual no es un resultado menor. Puede observarse también que la ventana de potencial donde ocurre el proceso total es

aproximadamente de 400 meV, este valor es menor que para el modelo del Capítulo 4, 700 meV, donde no se considera el efecto de las interacciones elásticas.

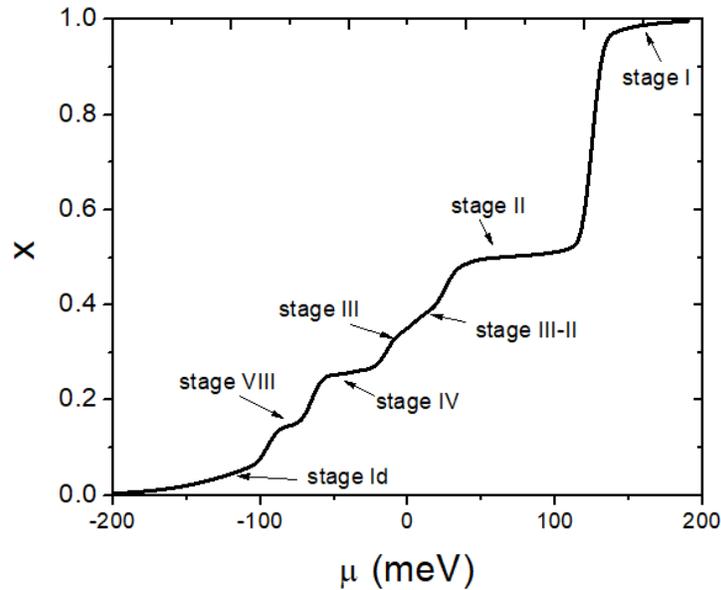


Figura 5.4. Resultado de las simulaciones del presente capítulo donde se representa la composición de ion Li en grafito vs. potencial químico. Los stages observados están señalados con flechas negras.

Siguiendo con la Figura 5.5a, se ve que los *stages Id* y *VIII* son idénticos, esto es esperado ya que $\alpha(x) = 2.0$, que es el mismo valor utilizado en el modelo del capítulo anterior. Pero, para los *stages* mayores que *VIII*, los *plateaus* para el presente modelo son más angostos y comienzan a aparecer a diferentes valores de potencial químico. La Figura 5.5b muestra la energía por sitio para ambos casos. En el caso donde las interacciones repulsivas son más intensas, es decir cuando el parámetro se mantiene constante (línea roja punteada en el Figura 5.5b) el sistema llega a un valor final de energía de $0.15 \text{ eV} \cdot \text{átomo}^{-1}$ para el *stage I*, mucho mayor que el alcanzado cuando el parámetro cambia con la composición de ion Li (línea continua negra), donde el valor de energía alcanzado para el *stage I* es muy próximo a cero (el cero se indica con una línea cortada horizontal) de $0.008 \text{ eV} \cdot \text{átomo}^{-1}$.

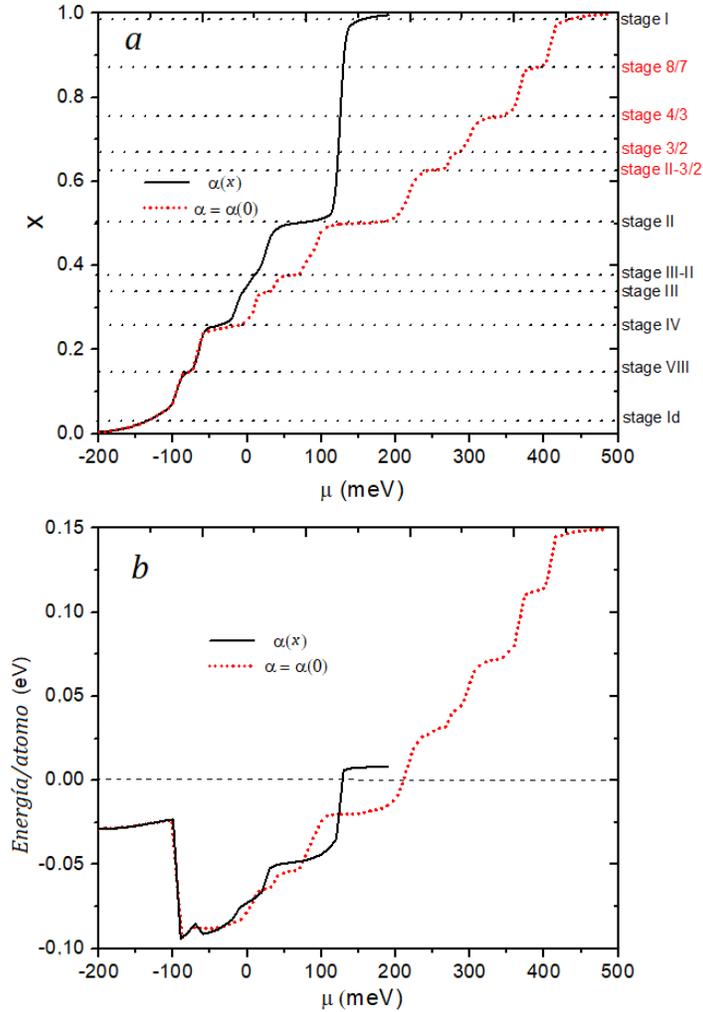


Figura 5.5. a- Comparación de las isotermas con el parámetro $\alpha(x)$ que cambia con la composición de iones Li en los stages (línea negra) y cuando este parámetro se mantiene constante (línea roja punteada obtenida en la Figura 4.3 a). El valor de ocupación de los stages está marcado con líneas punteadas y se indican a la derecha los nombres de los stages, indicándose en rojo los stages fraccionales y en negro los enteros. b- Energía por átomo para ambas simulaciones, como se nombró en el punto a. La energía cero está marcada con línea cortada.

Resulta interesante comparar los resultados obtenidos en las presentes simulaciones con aquellos obtenidos experimentalmente. En la Figura 5.6a, se muestra $d\mu/dx$ vs x para las simulaciones presentes y en la Figura 5.6b datos experimentales extraídos de la Referencia [9]. En este tipo de gráficos, cada pico se corresponde con uno de los stages de la Figura 5.4. Como es generalmente discutido en los trabajos experimentales [9], el pico más intenso se corresponde con el stage II ($x = 0.5$). La zona intermedia entre el stage II y I ($0.5 < x < 1.0$), presenta

$d\mu/dx \approx 0$, esto es observado tanto en los experimentos como en las simulaciones realizadas. El segundo pico más intenso encontrado en las simulaciones es el que le corresponde al *stage IV* ($x = 0.25$) y como puede observarse en la Figura 5.6b aparece un máximo en la cercanía de 0.25 para los procesos de litiación y delititación experimental.

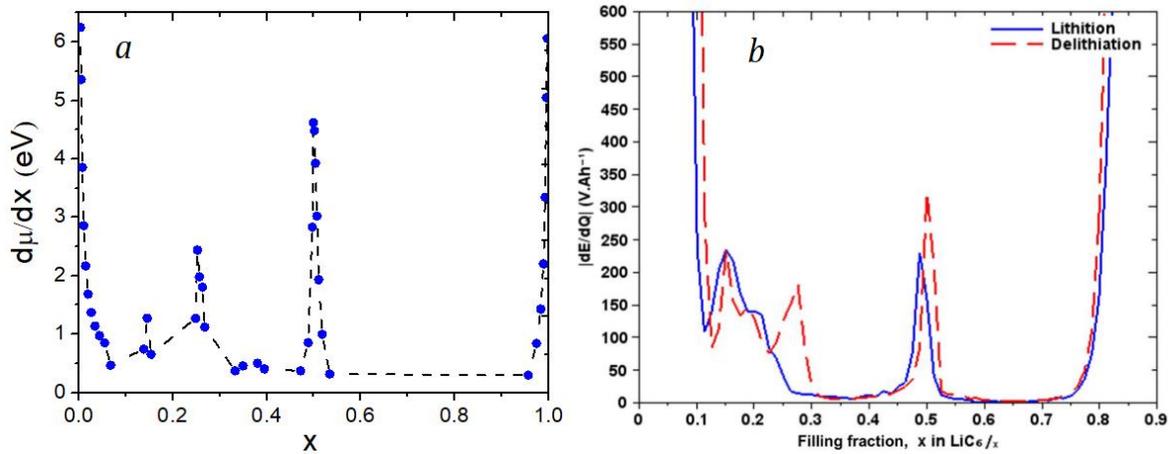


Figura 5.6. Derivada del potencial químico respecto a la ocupación x vs la ocupación de ion Li en el grafito obtenido de las simulaciones de la presente tesis (a) y de la Referencia [9] (b).

La Figura 5.7 muestra la energía molar parcial obtenida en las simulaciones (línea roja) la cual presenta un buen acuerdo con las medidas experimentales (línea negra, extraída de la Referencia [10]). A relativamente bajas ocupaciones (zona previa a la línea vertical cortada marcada con una L, en la Figura 5.7) las curvas son muy similares. Una situación análoga ocurre para ocupaciones mayores a 0.5 (zona posterior a la línea vertical punteada marcada con una H, en la Figura 5.7). Sin embargo, la entropía parcial molar presenta un salto más grande para el caso de las simulaciones, esto es esperable, pues los parámetros utilizados en la Tabla 5.1 son similares a aquellos utilizados en el Capítulo 4, donde se comentó que el alcance de las interacciones repulsivas había sido aumentado respecto a los valores parametrizados con los datos experimentales. Esto produce que las energías ion Li-ion Li entre los iones de láminas diferentes sean más repulsivas. Y se sabe por estudios teóricos [11], que saltos mayores y más pronunciados de la entropía parcial molar, están asociados a una mayor repulsión entre los iones de distintas láminas. La zona intermedia, entre las líneas L y H, presenta un comportamiento diferente

entre simulaciones y experimento. En las simulaciones se observan tres máximos que no se detectan experimentalmente. En esta región se encuentran los *stages* VIII, IV y III-II.

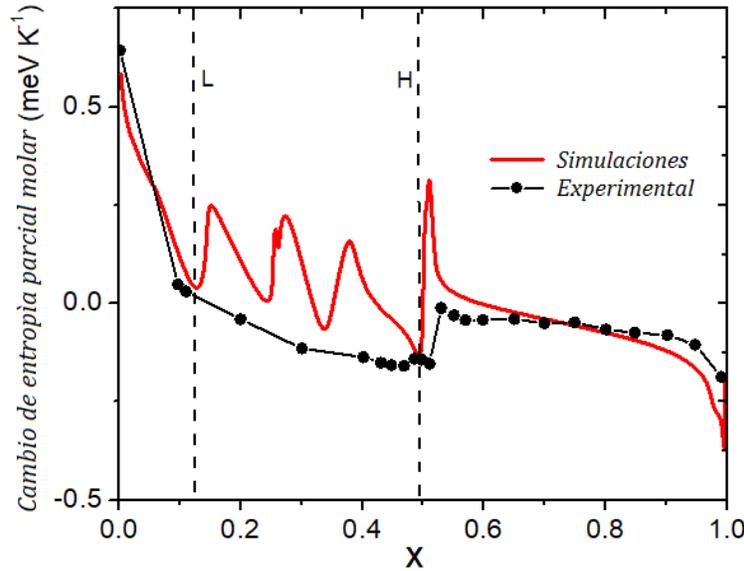


Figura 5.7. Entropía parcial molar vs ocupación de ion Li en grafito. Los datos experimentales fueron extraídos de la Referencia [10].

5.4. Conclusiones del capítulo

Con el modelo propuesto en el presente capítulo fue posible obtener la mayor parte del proceso de intercalación de iones Li en grafito, dilucidando así una posible razón por la cual los *stages* fraccionales permanecen “ocultos” en las mediciones experimentales de rutina. Se cree que se debe al efecto de la energía elástica, causada por la separación de las láminas del grafito cuando la composición de ion Li intercalado aumenta. Esto se consideró de manera energética, a través de un parámetro que se modifica con la composición de ion Li en los diferentes *stages*. La interpretación energética de la desaparición de los *stages* fraccionales entre los *stages* II y I es la ruptura de la simetría del Hamiltoniano, debido al gran cambio en la repulsión de los Li entre ambos *stages*. Por otro lado, es notable que los cambios del Hamiltoniano no afectaron la formación de los *stages* habituales observados en las mediciones experimentales. Para validar el modelo, los resultados de la

simulación fueron comparados con datos experimentales, mostrando una semejanza razonable aun dada la simplicidad del modelo.

5.5. Referencias

- [1] S. Safran, D. Hamann, Electrostatic interactions and staging in graphite intercalation compounds, *Phys. Rev. B.* 22 (1980) 606–612. doi:10.1103/PhysRevB.22.606.
- [2] S.A. Safran, D.R. Hamann, Long-Range Elastic Interactions and Staging in Graphite Intercalation Compounds, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 3–6. doi:10.1103/PhysRevLett.42.1410.
- [3] S.H. Axdal Anderson, D.D.L. Chung, A Theory for the Kinetics of Intercalation of Graphite, *Carbon N. Y.* 25 (1987) 377–389.
- [4] M. Gratzel, F. Gutmann, R.R. Haering, S.U.M. Khan, N. Marincic, W.R. McKinnon, O.J. Murphy, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer US, 1983. doi:10.1007/978-1-4615-7461-3.
- [5] J.R. Dahn, Phase diagram of Li_xC_6 , *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 9179–9177. doi:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [6] E. V. Vakarin, J.P. Badiali, Interplay of configurational and structural transitions in the course of intercalation, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 7721–7724. doi:10.1021/jp0209190.
- [7] F.C. Larche, J.W. Cahn, The interaction of composition and stress in crystalline solids., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 33 (1984) 467. doi:10.6028/jres.089.026.
- [8] S. Konar, U. Häusserman, G. Svensson, Intercalation compounds from lithium and graphite: Relative stability of metastable stages and thermodynamic stability of dilute stage I, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2566–2575. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00235.
- [9] D. Allart, M. Montaru, H. Gualous, Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode, 165 (2018) 380–387. doi:10.1149/2.1251802jes.
- [10] 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.
- [11] E.P.M. Leiva, E. Perassi, D. Barraco, Shedding Light on the Entropy Change Found for the Transition Stage II→Stage I of Li-Ion Storage in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A6154–A6157. doi:10.1149/2.0231701jes.

Capítulo 6

Estudio cinético del proceso de intercalación de ion litio / grafito

6.1. Introducción

En los capítulos anteriores se ha abordado la problemática del proceso de intercalación de ion Li en grafito desde la perspectiva termodinámica. Esto quiere decir en condiciones de equilibrio. Para ello se utilizó el método de Monte Carlo bajo el esquema de Metrópolis en varios tipos de ensamble, utilizando diferentes modelos de interacción ion Li-ion Li. Sin embargo, de aquellos esquemas de trabajo no es posible extraer información de la estabilidad cinética de las fases, ni de la evolución dinámica del sistema hasta alcanzar ese equilibrio (si es que lo alcanza en un tiempo finito, dadas las condiciones y restricciones del sistema). En los sistemas estudiados experimentalmente, es común que los controles sean más bien cinéticos que termodinámicos, por lo que es necesario ahondar en estos controles para completar la descripción del proceso de intercalación. El presente capítulo abordará la cinética involucrada en el sistema ion litio/grafito.

Si bien el sistema ion litio/grafito ha sido ampliamente estudiado, aún no se conoce en detalle cómo actúan los mecanismos o controles cinéticos involucrados en el proceso de intercalación. Como ya se ha mencionado en la Sección 1.3.2 existen varios modelos para explicar las estructuras de los compuestos de intercalación en grafito, los más conocidos son el modelo de Daumas-Héroid [1] y el de Rüdendorf-Hoffmann [2]. El modelo Daumas-Héroid (DH) ha sido ampliamente referenciado en la literatura como aquél que explica mejor el ordenamiento de los compuestos de intercalación. Como se ilustra en la Figura 6.1 (figura de la izquierda) en este modelo los iones o átomos intercalados de ion litio ocupan todas las láminas

Capítulo 6

del grafito a través de un arreglo periódico de islas o clústeres. Por otro lado, en el modelo de Rüdorff-Hoffmann (RH), los iones Li ocupan toda la superficie de las láminas, dejando otras vacías Figura 6.1 (figura de la derecha).

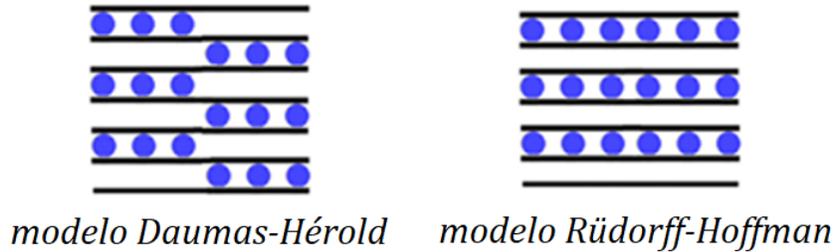


Figura 6.1. Modelos de Daumas-Hérolf y Rüdorff-Hoffman. Los iones litio se representa en azul y el grafito en negro.

En el trabajo original de DH, basado en estudios de la intercalación de iones potasio en grafito, los autores sugirieron que la presencia de monóxido de carbono, grupos funcionales en el exterior de la red de grafito, podría ser el responsable de la formación de los clústeres que ocupan todas las láminas. La razón es relativamente simple, el monóxido de carbono reacciona con el potasio cuando alcanza la interfase, lo que impide la salida de este afuera de la red (Figura 6.2). La energía de activación para un salto directo del potasio entre lámina es muy alta, por consiguiente, la única manera de que puedan formarse las estructuras de RH en el grafito es que los potasios puedan salir de la red para luego ser reinsertados. Es decir que limitando la salida del potasio se evitaría la formación de las estructuras ordenadas predichas por el modelo de RH, al provocar que los iones se ordenen de la manera más conveniente dentro de la red teniendo en cuenta esta restricción, este ordenamiento al parecer se corresponde con el modelo de DH.

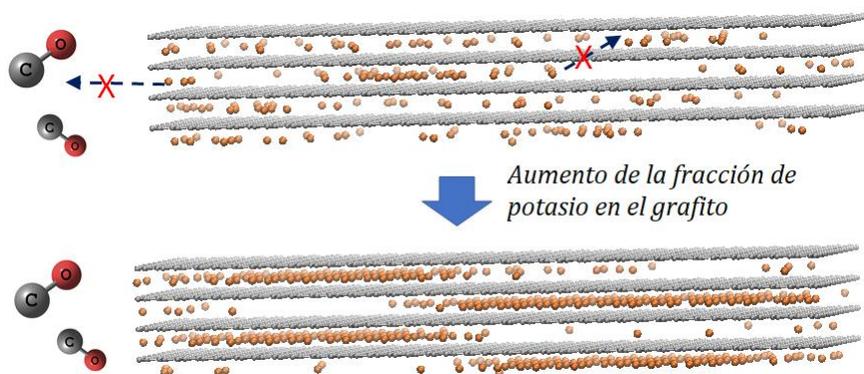


Figura 6.2. Explicación según Daumas y Hérold de porqué se forma el tipo de ordenamiento que describen en su modelo cuando el potasio se intercala en el grafito. En la figura superior la composición de potasio es baja por lo que no se forma aún ningún stage, con flechas tachadas se indica el impedimento a la salida del potasio por la presencia de CO fuera del grafito y la imposibilidad del potasio de saltar de una lámina a otra, pero cuando aumenta la composición (figura inferior) se forma un stage con el ordenamiento descrito por DH.

Si en el sistema ion litio/grafito se forman las estructuras de tipo DH, como lo demuestran los experimentos que se detallarán a continuación, surge la siguiente pregunta *¿Qué o quién desempeña el papel del monóxido de carbono para limitar la entrada / salida de litio dentro y fuera del grafito?*

A continuación, se señalan algunos trabajos representativos que aplicaron el modelo de DH para comprender las características experimentales encontradas en los sistemas de ion litio y grafito. Levi y col. [3,4] realizaron estudios electroquímicos fundamentales con respecto a los sistemas de ion Li-grafito y explicaron las diferencias entre los picos de corriente voltamétricos experimentales y simulados en términos de islas de litio tipo DH. Maurin y col. [5] encontraron un aumento de volumen no homogéneo de nanotubos de carbono de pared múltiple en la intercalación electroquímica de litio, que se analizó en términos del modelo DH. Yamaki y col. [6] han observado separaciones de dos fases como en el modelo DH a través de cálculos de entropía. Heß y Novák [7] estudiaron la cinética del ión litio-grafito con electrodos de capa delgada, encontrando dominios de litio (DH). Sole y col. [8] estudiaron la intercalación de ion Li en el grafito realizando un análisis electroquímico-Raman in situ. El comportamiento de la banda 2D de doble resonancia del grafito llevó a estos autores a respaldar el modelo DH. Sethuraman y col. [9], por su parte, obtuvieron espectros de Raman de ánodos gráfiticos ciclando

Capítulo 6

los electrodos en diferentes ventanas de potencial. Estos estudios revelaron el origen del desorden estructural de la superficie en ánodos de grafito en diferentes condiciones de ciclado, considerando el gradiente de concentración de superficie de Li en un esquema DH. Guo y col. [10] argumentaron que la velocidad de inserción de ion Li influye en la dinámica general del sistema, formando regiones "pobres" y "ricas" en iones Li, según lo propuesto por el modelo DH.

Para estudiar las propiedades cinéticas de un sistema, siguiendo la evolución dinámica de los átomos / iones, el método más ampliamente utilizado es Dinámica Molecular (DM). Pero, para resolver las ecuaciones de movimiento se requieren pasos de tiempos cortos (en el orden de 10^{-15} s), lo que conlleva a que el tiempo de simulación se vea limitado a una escala temporal escueta, menor a un microsegundo. Una forma de sortear el obstáculo de la limitante temporal, consiste en utilizar simulaciones de Monte Carlo cinético (kMC, por sus siglas en inglés), cuyos fundamentos fueron presentados en la Sección 2.3.3. Esta técnica se desarrolló alrededor de 1960 y uno de los primeros en aplicarla fue Beeler [11]. Si imaginamos una partícula que salta entre sitios intersticiales en un sólido, la clave de esta técnica radica en que el estado precedente del sistema no tiene impacto significativo en lo que será el siguiente estado o salto. Esto es una consecuencia directa del alto tiempo de permanencia, dado que el sistema tiene tiempo suficiente para recuperar el equilibrio térmico entre cada transición. En esos casos las vibraciones de los átomos no contribuyen significativamente al proceso, por lo tanto, no es necesario tenerlas en cuenta en la simulación. Esto permite simular tiempos más largos, en el orden de los segundos o más con el mismo costo computacional, en comparación con las simulaciones de DM [12–14]. Este aspecto es de particular relevancia para el caso del sistema ion Li-grafito, donde los procesos son muy lentos. Para dar una idea de esto, con el fin de obtener un perfil voltamperométrico experimental que revele información de los procesos de cinético lenta, se utilizan velocidades de barrido de alrededor de los $4 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, o menores, lo que visualiza la necesidad de utilizar técnicas que permitan simular tiempos largos, como kMC.

El presente capítulo abordará la cinética de los procesos que ocurren en un ánodo de grafito durante el proceso de inserción / deinserción de ion litio. Antes de

comenzar con estos estudios sobre el sistema ion litio/grafito, a continuación, en la Sección 6.2 se muestra las verificaciones realizadas para al programa de Monte Carlo Cinético para asegurar su correcto funcionamiento. Posteriormente, en la Sección 6.3 se comenzará a detallar los resultados obtenidos del análisis de la influencia de la cinética en el proceso de intercalación.

6.2. Validación del programa de kMC resolviendo la segunda ley de Fick para un modelo unidimensional

Los códigos utilizados para llevar a cabo las simulaciones de Monte Carlo cinético han sido escritos "*ad-doc*" en lenguaje C++. Para corroborar que estos códigos funcionan adecuadamente, deben ser sometidos a diferentes comprobaciones. Una forma de hacerlo es contrastar los resultados de las simulaciones con aquellos obtenidos de modelos analíticos, "*toy model*" o modelo de prueba, que utilizan valores arbitrarios de los parámetros. Si ambos resultados coinciden, tenemos la seguridad de que la programación ha sido exitosa y los algoritmos funcionan correctamente.

La segunda ley de Fick, ecuación (6.1), es una ecuación diferencial parcial que describe cómo cambia la concentración de una especie con el tiempo, debido a la difusión de las partículas:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (6.1)$$

donde $c(x,t)$ es una función que describe la variación de la concentración de partículas a la distancia x que difunden en un vector unidimensional, dependiente del tiempo t . D por su lado es el coeficiente de difusión. Resolviendo esta ecuación para condiciones iniciales y de frontera determinadas, pueden obtenerse los perfiles de concentración a diferentes tiempos.

El sistema tiene condiciones de contorno periódicas. Las condiciones iniciales, $t = 0$ *u.a.* (unidades arbitrarias), que se utilizaron para un número constante de partículas, son (6.2):

Capítulo 6

$$c(x,0) = \begin{cases} C_0 & \text{si } |x| \leq L/2 \\ 0 & \text{si } |x| > L/2 \end{cases} \quad (6.2)$$

donde C_0 es la concentración de las partículas que ocupan una distancia L en el centro de la caja. La solución analítica para estas condiciones es, de acuerdo a la Referencia [15]:

$$c(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{L/2+x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{L/2-x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (6.3)$$

donde $\operatorname{erf}(x)$ es la función error, que se define como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (6.4)$$

El coeficiente de difusión puede ser estimado a partir de la ecuación (6.5) [16], para una isoterma de Langmuir.

$$D = \Gamma(\theta)\lambda^2 \quad (6.5)$$

donde $\Gamma(\theta)$ es la velocidad de los eventos en función del cubrimiento θ y λ es la distancia de salto. $\Gamma(\theta)$ según [16] puede ser definido como:

$$\Gamma(\theta) = \Gamma(0)(1-\theta) \quad (6.6)$$

donde $\Gamma(0) = k_{dif} e^{-E_a/k_B T}$ es la velocidad de Arrhenius de una única partícula difundiendo en la red. k_{dif} es una constante pre-exponencial y E_a la barrera de activación de la difusión. Por lo tanto, reemplazando (6.6) en (6.5) se obtiene:

$$D = \Gamma(0)(1-\theta)\lambda^2 \quad (6.7)$$

Los parámetros a utilizar son los siguientes, elegidos al azar al tratarse de un “toy model”, en unidades arbitrarias: $k_{dif} = k_B T = \lambda = 1.0$, $E_a = 2.0$ y $\theta = 0.1$. Reemplazando los valores en la ecuación de Arrhenius $\Gamma(0) = 0.1353$ u.a., y ésta en la ecuación (6.7), se obtiene un valor para el coeficiente de difusión de $D = 0.1218$ u.a.

Para las simulaciones de Monte Carlo de prueba se utilizó un Ensamble Canónico (Sección 2.3.1) con una ocupación constante de partículas para $\theta = 0.1$. La red de simulación consistió en un apilamiento de hilos unidimensionales,

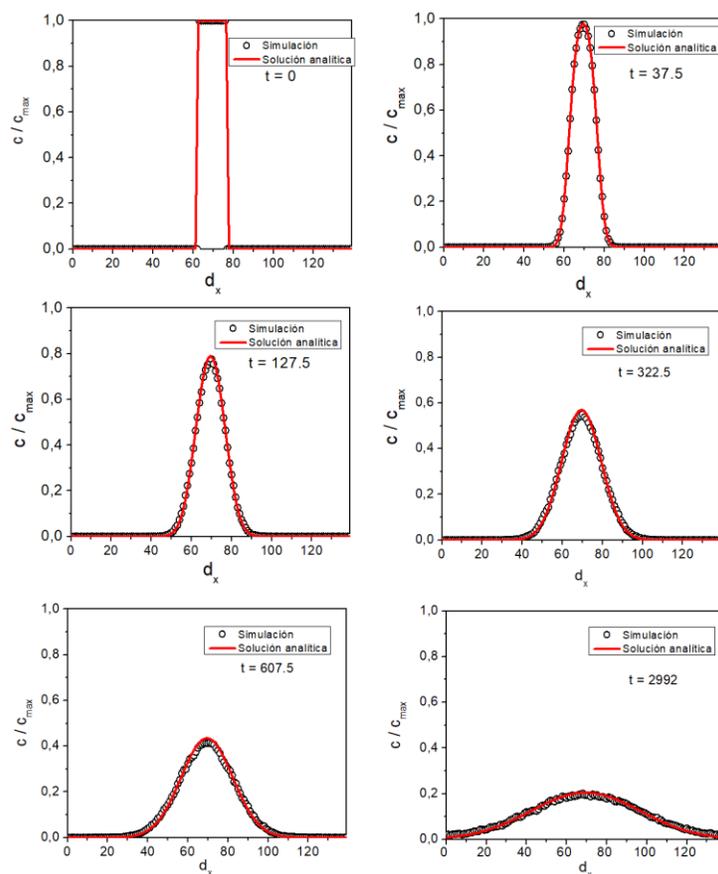
Capítulo 6

concentrando inicialmente las partículas en el centro de la caja, como se indica en la ecuación (6.3). La velocidad de cada evento se tomó como $\Gamma = k_{dif} e^{-Ea/k_B T}$, con los mismos valores de los parámetros que para el cálculo teórico. Se consideran además condiciones periódicas de contorno y saltos a primeros vecinos.

La Figura 6.3 muestra los resultados de los perfiles de concentración (normalizados a la concentración máxima) a diferentes tiempos tanto para la resolución analítica (línea roja) como para las simulaciones (círculos blancos).

A $t = 0$ u. a. la concentración de partículas es máxima en la zona central de la caja. Cuando el tiempo avanza ($t > 0$), las partículas comienzan a distribuirse a lo largo del eje x , esto se visualiza como una curva gaussiana que se ensancha y aplana a medida que el tiempo avanza. Se espera que, en un tiempo suficientemente prolongado (que no se muestra en los resultados), la concentración de las partículas sea constante para todo valor de x .

La concordancia entre la resolución analítica y las simulaciones demuestra que el código funciona correctamente.



Capítulo 6

Figura 6.3. Perfiles de concentración de partículas en función de la distancia al centro de la caja y a diferentes tiempos. Resultados de la simulación de kMC (círculos vacíos) y la solución analítica (línea roja).

El primero de los estudios se abocará a la influencia de la cinética en el proceso de intercalación de ion litio en grafito. Para ello se emplearán dos métodos de simulación que permiten comparar al sistema en dos regímenes diferentes:

- en equilibrio, Monte Carlo Gran Canónico (GCMC).
- bajo control cinético, Monte Carlo Cinético (kMC).

En la Figura 6.4 a, se muestra la diferencia entre ambos métodos en la superficie de energía de un sistema: en círculo verde se resalta que GCMC permite obtener las observable del sistema en el mínimo global, mientras que kMC permite acceder a la evolución temporal del sistema (indicado con flechas) mientras explora la superficie de energía hasta alcanzar el mínimo global, pudiendo “estacionarse” en mínimos locales.

6.3. Modelo teórico

El modelo consiste en un gas-red triangular $M = 18 \times 36 \times 4$, descrito en la Sección 2.2.1. La red se inserta en un baño térmico a un potencial químico constante, correspondiente a un ensamble Gran Canónico, ya definido en la Sección 2.3.2.

Para las simulaciones de GCMC se permite que las partículas sean insertadas o eliminadas de cualquier sitio en cualquier paso de MC (Figura 6.4b), como se procede habitualmente en el *Algoritmo de Metropolis* (ver algoritmo en Sección 2.3.2.1). No se consideran condiciones de contorno periódicas (CPC) en el eje y .

Para las simulaciones de kMC se imponen condiciones de modo de acercarse a los eventos que ocurren en el sistema real:

- Se permite que los iones litio ingresen (egresen) al (desde) el sistema sólo a través de una de las caras del plano x - z , aquella que se encuentra en el borde $y = 0 \text{ \AA}$, como se muestra en la Figura 6.4c.
- Una vez que los iones Li se encuentran en el interior del sistema pueden difundir a primeros vecinos Figura 6.4d.

Capítulo 6

- El movimiento de los iones litio en el eje y , está restringido al largo de la caja de simulación, al alcanzar la distancia L_y no pueden seguir avanzando, pero sí retroceder (Figura 6.4e)
- Los iones son libres de moverse en el plano x - y donde existen condiciones periódicas de contorno.
- Como la barrera de activación es relativamente alta para el salto de los iones entre láminas de grafito (movimiento en el eje z), a los fines prácticos se considera que este evento está prohibido [17] (Figura 6.4f).

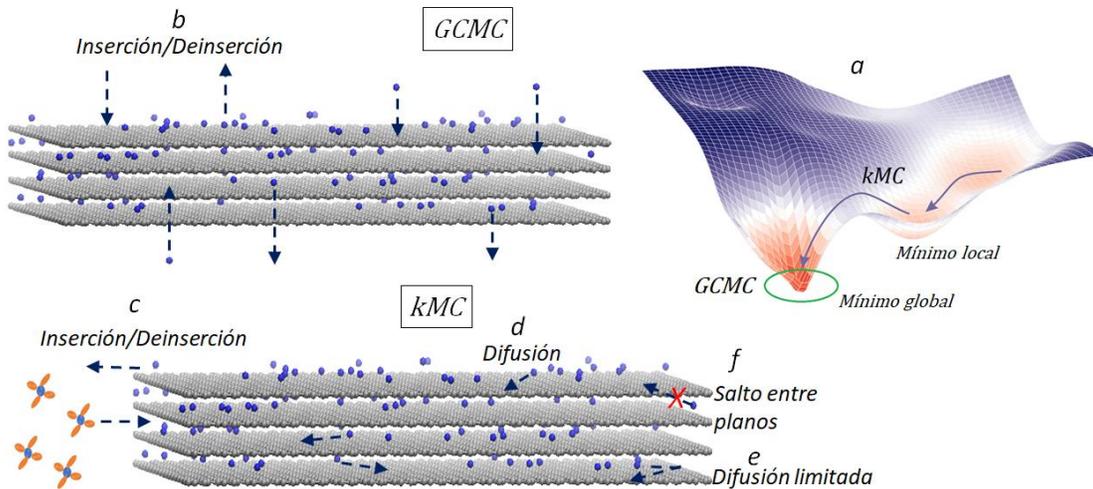


Figura 6.4. a-Superficie de energía donde se muestra la diferencia entre GCMC y kMC. b-Detalle de los eventos para las simulaciones de GCMC. c, d, e y f - Eventos y restricciones para las simulaciones de kMC. En esferas azules se representa a los iones litio y en gris al grafito.

La energía que rige las interacciones de las partículas se calcula con el Hamiltoniano H_0 definido, por conveniencia del modelo, como la ecuación (2.2) descrito en detalle en la Sección 2.2.2. Este Hamiltoniano ya fue utilizado en el Capítulo 3 y será aplicado tanto para las simulaciones de GCMC como de kMC. Las constantes utilizadas son aquellas descritas en la Tabla 6.1. El radio de corte en el plano x - y es $r_{xy} = 10.00 \text{ \AA}$. El radio del eje z es $r_z = 6.0 \text{ \AA}$, ya que queremos emular las mismas condiciones utilizadas en el Capítulo 3 y en la Referencia [18]. En total

Capítulo 6

son 182 sitios vecinos por sitio, con 60 vecinos en el mismo plano y 122 sitios vecinos de planos distintos.

Tabla 6.1. parámetros del Hamiltoniano para este capítulo (T=296 K).

ε [eV]	r_m [Å]	κ [eV]	r_b [Å]	α	γ [eV]
0.0255	4.26	0.255	1.42	4	-0.03

La composición de ion litio en grafito (x) se define de acuerdo con la ecuación (4.1), Sección 4.3, del Capítulo 4.

6.3.1. Ecuación de velocidad y parametrización del modelo con medidas experimentales

La ecuación de velocidad a utilizar fue definida en la sección 2.3.3, ecuación (2.18). Reemplazando el Hamiltoniano se obtiene:

$$\Gamma = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{\sigma}^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{H_0^F - H_0^I}{2k_B T}\right) \quad (6.8)$$

donde v_0 es un factor pre-exponencial, su valor ($1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) fue utilizado en un esquema similar [19,20]. $T = 296 \text{ K}$, k_B es la constante de Boltzmann. H_0^F es el Hamiltoniano del estado final del sistema y H_0^I el del estado inicial. En la ecuación (6.8) los únicos parámetros que se deben ajustar son los valores de las barreras de activación Δ_{σ}^* para los eventos σ de inserción/deinserción ($\sigma = i/d$), $\Delta_{i/d}^*$, y difusión ($\sigma = \text{diff}$), Δ_{diff}^* . Se procederá a detallar a continuación el procedimiento utilizado.

6.3.1.1. Energía de activación para la difusión

Se procederá a estimar la barrera de activación para la difusión 2D de una partícula en la red de grafito. Esto es equivalente al caso de un caminante aleatorio.

Capítulo 6

En este tipo de fenómeno el coeficiente de difusión se calcula de la siguiente forma [15]:

$$D = \frac{\Gamma_{tot} \lambda^2}{2d} \quad (6.9)$$

donde $\Gamma_{tot} = \sum_i^n \Gamma_i$ es la suma de las velocidades de los saltos a primeros vecinos. d es la dimensión del sistema y $\lambda = 2.46 \text{ \AA}$ ya fue definido como la distancia de salto.

Para el caso del grafito, se tienen $n = 6$ primeros vecinos cuya velocidad Γ es la misma, entonces $\Gamma_{tot} = 6\Gamma$. Esto es equivalente a decir que la partícula que ocupa un determinado sitio de la red tiene un tiempo de permanencia $t = 1/(6\Gamma)$ entre cada salto. Como $d = 2$ para nuestro sistema, entonces:

$$D = \frac{3}{2} \Gamma \lambda^2 \quad (6.10)$$

por su lado, teniendo en cuenta que una única partícula salta entre sitio y sitio, la energía potencial del estado inicial y final es la misma, entonces la ecuación (6.10), se reduce a:

$$\Gamma = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{dif}^*}{k_B T}\right) \quad (6.11)$$

que es la misma que aquella que se utilizó en la sección 6.3.1 para $\Gamma(0)$. Reemplazando (6.10) en (6.11) y simplificando, se obtiene:

$$D = \frac{3}{2} v_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{dif}^*}{k_B T}\right) \lambda^2 \quad (6.12)$$

De esta ecuación se conoce todos los parámetros, con excepción de Δ_{dif}^* . Por lo tanto, al conocer el valor del coeficiente de difusión para una composición de ion litio muy diluida, $x \rightarrow 0$, se podría estimar el valor de la barrera de activación para la difusión.

Según lo reportado en el trabajo experimental de Levi y Aurbach [21] (ver Figura 1.16 de la Sección 1.3.3), el coeficiente de difusión cuando $x \rightarrow 0$ es próximo

a $\log(D) = -8.34 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$. Reemplazando este valor de D en la ecuación (6.12), despejando Δ_{dif}^* y dado que $\lambda = 2.46 \text{ \AA}$, entonces para $T = 296 \text{ K}$ se obtiene que $\Delta_{dif}^* = 0.37 \text{ eV}$.

Para corroborar este resultado se realizaron tres simulaciones del tipo caminante al azar (*random walks*), cada uno con una energía de activación diferente, $\Delta_{dif}^* = 0.36 \text{ eV}$, 0.37 eV , 0.38 eV para una red hexagonal de salto $\lambda = 2.46 \text{ \AA}$. El coeficiente de difusión se calculó con el desplazamiento cuadrático medio de la partícula [15]. Los resultados se muestran en la Figura 6.5 a y b. Como fue predicho a través del análisis precedente, utilizando $\Delta_{dif}^* = 0.37 \text{ eV}$ se obtiene un coeficiente de difusión $\log(D) = -8.34 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$. Para los otros dos casos el coeficiente obtenido es diferente como se muestra en la Figura 6.5b.

Por lo tanto, el valor de la barrera de activación para los eventos difusionales a utilizar será $\Delta_{dif}^* = 0.37 \text{ eV}$. Este hecho, además, refuerza el correcto estado de la programación.

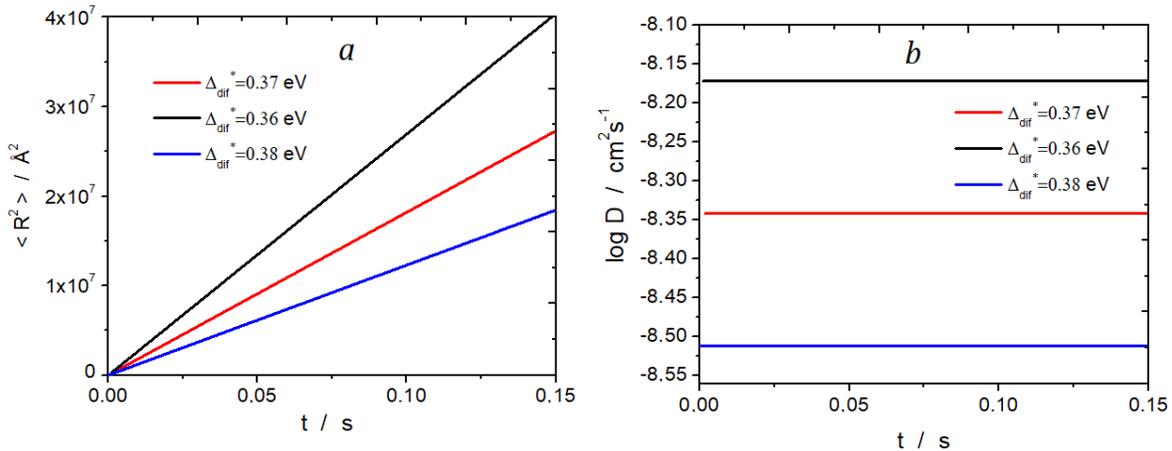


Figura 6.5. Resultados de las simulaciones de un caminante al azar para verificar la validez de los cálculos teóricos. a- Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo obtenidos para distintas barreras de activación. b- logaritmo del coeficiente de difusión en función del tiempo.

6.3.1.2. Energía de activación para la inserción / deinserción

Capítulo 6

Para el caso de la barrera de activación para la inserción y eliminación de los iones del sistema se recurrió a datos de la densidad de corriente de intercambio de la Referencia [22].

La corriente de intercambio i_0 en electroquímica es el valor de la corriente de reducción i_{red} o de oxidación i_{ox} cuando la corriente neta i del sistema se anula. Esto ocurre dado que se ha llegado a un estado estacionario donde las velocidades de entrada (reducción en el caso del ion litio en grafito) y salida (oxidación para nuestro caso) se igualan (Figura 6.6). Es decir, cuando $i = 0$ A, por lo que $|i_{red}| = |i_{ox}| = i_0$

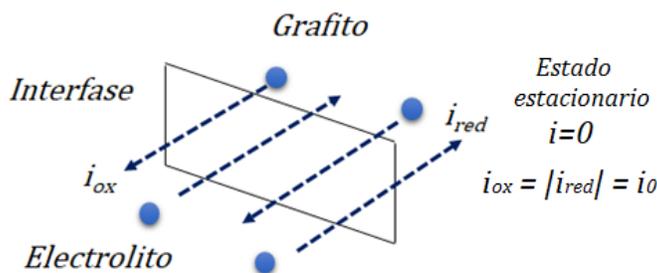


Figura 6.6. Esquema de la corriente de intercambio en la interfase electrolito/grafito.

La idea es sencilla: se elige un cubrimiento (o estado de carga / estado de descarga según la terminología experimental) determinado de las medidas experimentales que se muestran en la Figura 6.7 [22]. Luego se llevan a cabo distintos experimentos computacionales cronoamperométricos utilizando distintos $\Delta_{i/d}^*$ (incluyendo además todos los parámetros constantes ajustados del modelo), a un potencial del electrodo tal que el sistema alcance el cubrimiento deseado. Una vez que la simulación de kMC alcanza la corriente $i = 0$ A, se observa si el valor de la corriente de intercambio coincide con aquella de los datos experimentales (Figura 6.7).

Capítulo 6

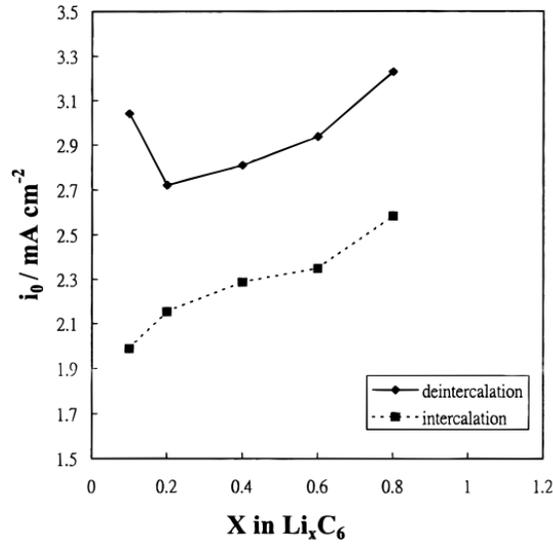


Figura 6.7. Datos de la corriente de intercambio, extraídos de la Referencia [22]. Se utiliza 1 M LiPF₆ y carbonato de etileno-carbonato de dietileno (1:1) como electrolito.

Las simulaciones de kMC se realizaron a $\mu = -0.095$ eV ($E = 0.095$ V vs Li / Li^+), potencial químico al cual se forma el *stage II* a $x = 0.5$ (ver isoterma de la Figura 6.8c), para una red de tamaño 18x36x4 sitios de inserción, $T = 296$ K, partiendo de una red vacía a $t = 0$ s.

Las Figuras 6.8a y 6.8b muestran los resultados de las simulaciones para una barrera de $\Delta_{id}^* = 0.655$ eV, el cual da el valor más próximo a los datos de la Referencia [22] (Figura 6.7), luego de la parametrización de varias simulaciones cronoamperométricas utilizando diferentes barreras. En la Figura 6.8a se alcanza el estado estacionario (corriente nula) aproximadamente a los 2 segundos, a partir del cual el sistema comienza a fluctuar alrededor de $i = 0$ A para $x = 0.5$. Por su lado, las corrientes individuales i_{red} y i_{ox} , medidas en valor absoluto se muestran en la Figura 6.8b, donde se puede observar cómo estas llegan a un valor de $i_0 = 2.7$ mA.cm⁻² a los 2 s. Este es un valor muy próximo al de las medidas experimentales.

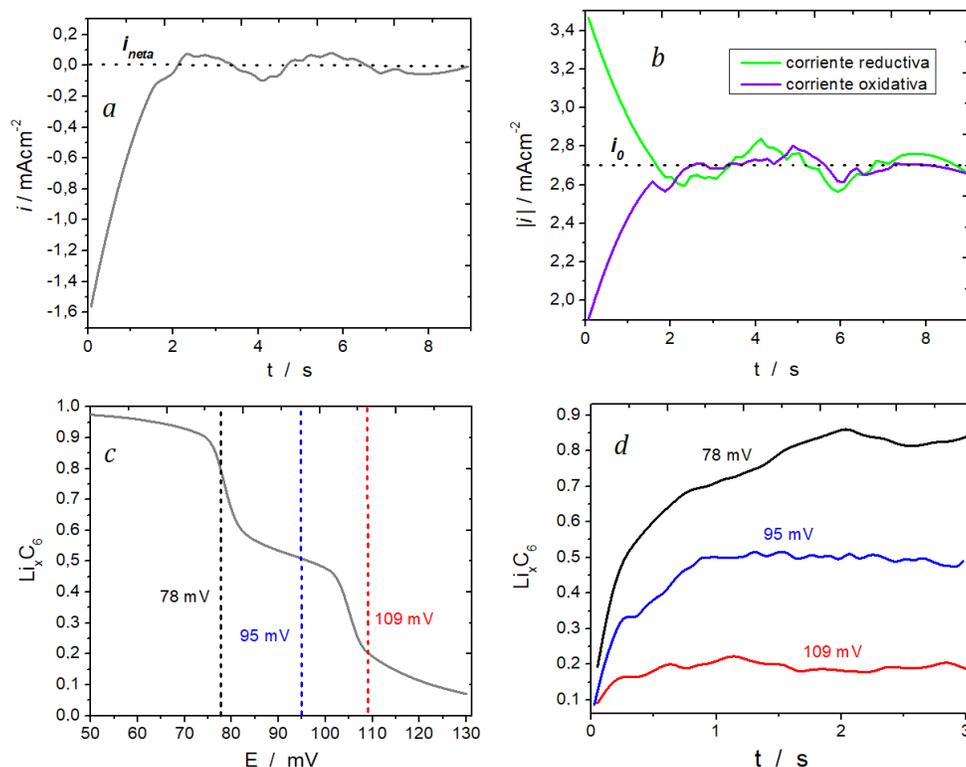


Figura 6.8. a- Corriente neta en función del tiempo para un salto de potencial de 95 mV, partiendo de una red vacía. b- Valor absoluto de las corrientes reductiva y oxidativa en función del tiempo en las mismas condiciones del punto “a”, con línea discontinua se marca la corriente de intercambio. c- Isotherma de equilibrio obtenida con GCMC para el presente sistema, con líneas discontinuas de diferentes colores se marcan tres potenciales distintos. d- Tres simulaciones de kMC que muestran la composición de ion Li en función del tiempo a tres potenciales distintos. Los colores de las líneas se corresponden con los colores de las líneas discontinuas del punto “c”.

Como se desprende de la Figura 6.8, la propuesta es utilizar una barrera de $\Delta_{i/d}^* = 0.655 \text{ eV}$ que permite replicar apropiadamente los resultados experimentales. Cabe destacar que el valor parametrizado es muy similar a los valores estimados experimentalmente [23–25] y también concuerda con los resultados de cálculos recientes utilizando un método híbrido de la teoría del funcional de la densidad y la teoría de solvatación implícita [26].

La Figura 6.8c muestra la isoterma de equilibrio para las simulaciones de GCMC. Esta isoterma es la misma que aquella presentada en el Capítulo 4, Figura 4.1. A cubrimientos bajos, cuando el potencial del electrodo es alto (130 mV a 105 mV aproximadamente), se tiene el *stage Id*. Luego hay un salto abrupto en x cuando se disminuye el potencial del electrodo, hasta alcanzar un *plateau* en la fracción de

ion litio $x \approx 0.5$, que corresponde al *stage II*. Si continúa disminuyéndose el potencial hay otro salto de x para alcanzar el *stage I* allí donde la composición de ion litio es $x \approx 0.9$.

Para verificar la correspondencia entre las simulaciones de Monte Carlo estático y cinético se seleccionaron tres regiones de la isoterma de equilibrio Figura 6.8c (obtenidas de los programas GCMC) marcados cada uno con diferentes líneas discontinuas verticales de distinto color, y se corrieron simulaciones de kMC potenciales a esos potenciales, con los parámetros anteriormente ajustados, partiendo de redes vacías ($E \rightarrow +\infty$). La correspondencia entre ambas simulaciones se comprueba si la fracción de ion litio que se alcanza en el estado estacionario en las simulaciones de kMC es el valor predicho en la isoterma de equilibrio, por lo tanto, a priori, cualquier potencial de la ventana de la Figura 6.8c podría ser utilizado. La Figura 6.8d muestra los resultados obtenidos en los tres primeros segundos de simulación para cada potencial. Los colores de las líneas se corresponden con aquellos de las líneas discontinuas de la Figura 6.8c. El sistema parte de $x \approx 0.0$ a $t = 0.0$ s, luego, a cada potencial, x crece con el tiempo hasta que el sistema llega a una situación donde el cubrimiento es prácticamente constante para cada potencial. Como puede observar si se compara las Figuras 6.8c y d, la fracción de iones Li obtenidas para cada uno de los potenciales, con las simulaciones de kMC se corresponden con el valor de la isoterma de equilibrio. Cabe mencionar que, en los tres casos, se alcanza un valor constante en la intercalación en la escala de los segundos, lo que muestra que la dinámica del sistema es lenta, aún para un tamaño pequeño, en la escala de los nanómetros, como el que se utilizó.

6.4. Resultados

Para analizar el efecto de un control cinético en el proceso de intercalación se trabajará con uno de los potenciales anteriormente utilizados, esto es $E = 95$ mV vs Li/Li^+ , correspondiente a aquel donde se forma el *stage II*, partiendo de una red vacía. La elección de este potencial responde a los siguientes criterios: primero, se conoce que a este potencial se forma el *stage II*; segundo, como se

pretende analizar los modelos de RH y DH, el *stage I* no es el indicado dado que no hay láminas desocupadas de ion litio y el *stage Id* tampoco sería útil puesto que no presenta ordenamiento de los iones en la red, quedando el *stage II* como la elección idónea; y tercero, se sabe que el Hamiltoniano H_0 con los valores de la Tabla 6.1 reproducen relativamente bien las características del *stage II* [18].

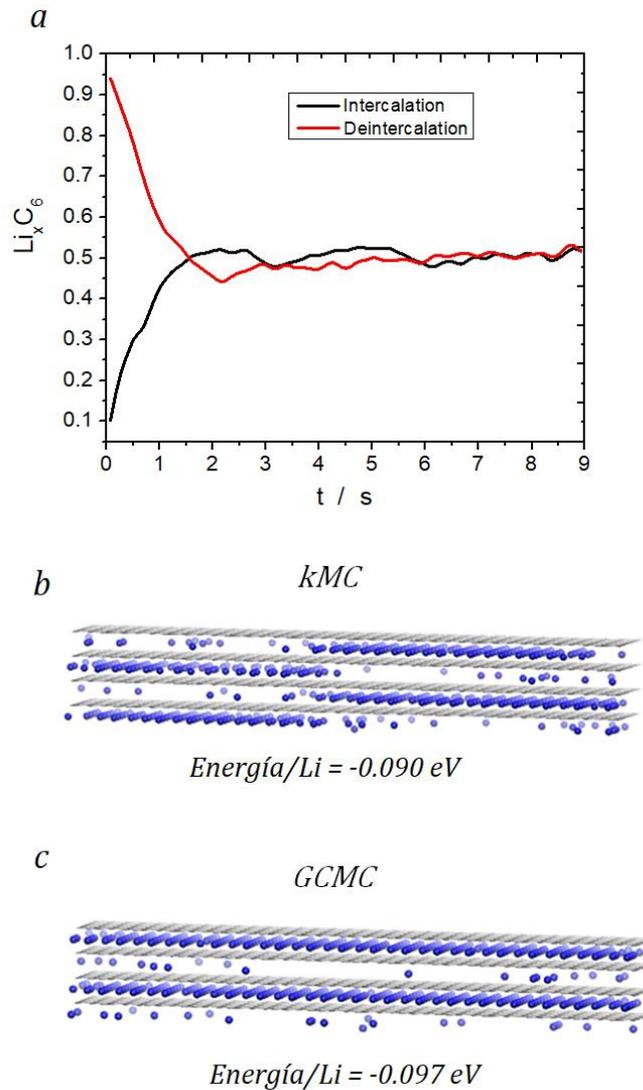


Figura 6.9. a- Resultado de las simulaciones de *kMC* para el proceso de intercalación (negro) desde la red vacía y de la desintercalación (rojo) desde el *stage I* a un potencial $E = 95 \text{ mV vs Li / Li}^+$ en función del tiempo. b- Estructura y energía media del sistema obtenido mediante *kMC* luego de 9 segundos (tiempo de simulación). Estructura y energía media del sistema obtenido mediante *GCMC* luego de 10^7 pasos de MC. En ambos casos (b y c), los iones Li se muestran en azul y en gris se esquetiza al grafito.

La Figura 6.9a muestra el resultado de la ocupación del sistema en función del tiempo, obtenida a través de simulaciones de kMC para el potencial $E = 95 \text{ mV vs Li} / \text{Li}^+$, partiendo de una red vacía (curva negra), que corresponde a una situación donde $E \rightarrow +\infty$, y de una red donde el *stage 1* está previamente formado (curva roja), que correspondería a una situación donde $E \rightarrow -\infty$. En ambos casos el sistema alcanza un estado estacionario aproximadamente a los 2 s y se mantiene estable aún hasta los 9 s. En ambos casos (intercalación y desintercalación) el sistema arriba a una estructura como la que se muestra en la Figura 6.9b. Como se mencionó en la introducción, esta configuración hace recordar a aquella descrita por el modelo de DH, con una energía por átomo: $\text{Energía} / \text{Li}^+ = -0.090 \text{ eV}$.

Luego se realizó una simulación GCMC (para acceder a los estados de equilibrio termodinámico) al mismo potencial. Luego de 1×10^7 pasos de MC se observa la formación de una configuración que hace recordar a la propuesta por RH (Figura 6.9c) con una energía por partícula menor: $\text{Energía} / \text{Li}^+ = -0.097 \text{ eV}$.

Comparando los resultados obtenidos bajo un esquema cinético de aquellos obtenidos en un régimen en equilibrio termodinámico, se puede observar que en las simulaciones de GCMC se obtiene una estructura de RH con una energía por partícula más baja que la estructura tipo DH obtenida con kMC. Esto sugiere que las estructuras de DH se corresponden con estados fuera del equilibrio (metaestables).

Para entender cuál es el factor que causa la diferencia entre los resultados alcanzados mediante GCMC y kMC se analizó en detalle las imágenes que corresponden a la evolución temporal de las simulaciones cinéticas. Para realizar el análisis de la evolución temporal propuesta, se tomó el caso de la intercalación de iones litio a partir de la red vacía de la Figura 6.10a. Inicialmente, a $t = 0 \text{ s}$, los iones pueden ingresar a cualquiera de los cuatro planos indistintamente, esto está indicado con flechas azules en la Figura 6.9a. A bajas ocupaciones de ion Li, Figura 6.10b, equivalente a aproximadamente tiempo comprendidos entre $1 \text{ s} < t < 0 \text{ s}$, los iones Li parecen distribuirse uniformemente en toda la red. Al incrementarse la

ocupación, $2s < t < 1s$, los iones litios comienzan a agruparse (nuclearse) debido a las interacciones atractivas, esto se indica en la Figura 6.10c con círculos rojos. Luego los núcleos crecen con la ocupación de ion litio en grafito hasta alcanzar aquella del *stage II* (Figura 6.9d), formándose la estructura tipo DH.

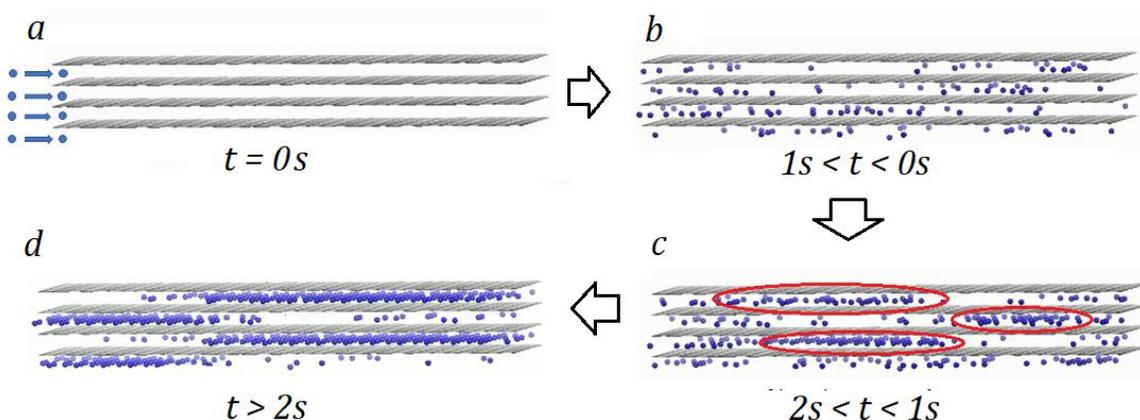


Figura 6.10. Capturas tomadas de la evolución del proceso de intercalación de ion Li en grafito en una simulación de kMC desde una red vacía (a) hasta el *stage II* (d), a un potencial de $E = 95 \text{ mV vs Li / Li}^+$.

Para indagar sobre el factor que está conduciendo a la formación de las estructuras DH, se puede recurrir a la explicación propuesta por Daumas y Hérold en su trabajo original [1]. Estos autores atribuyeron la formación de esas organizaciones a la presencia del monóxido de carbono, el cual impedía la salida del potasio fuera del grafito. En el caso del sistema ion Li/grafito, se podría pensar que también existe algún factor que está condicionando la salida de los iones Li de manera que impide que los mismos puedan reacomodarse en las láminas y formar las estructuras tipo RH. Una posible respuesta podría hallarse en el hecho de que la barrera de inserción/deinserción, $\Delta_{i/d}^* = 0.655 \text{ eV}$, es relativamente mayor que la de la difusión $\Delta_{dif}^* = 0.370 \text{ eV}$. Esto último, dificulta un intercambio rápido de partículas con el entorno, forzando a los iones Li a organizarse dentro del grafito ocupando todas las láminas.

Esta hipótesis adquiere sentido si se imagina que un único ion Li ingresa al grafito, en tal caso el ion permanecerá confinado en el interior de la red difundiendo un tiempo largo antes de poder salir, dado que la barrera de intercambio de

partículas con el entorno es mucho más alta comparada con la de la difusión. Si ahora se agregan más iones, la concentración de iones Li dentro del grafito se incrementará y se distribuirán inicialmente de manera uniforme, como se puede observar que ocurre en la Figura 6.10b. Luego comenzarán a agruparse ya que, como las interacciones entre los iones dentro del grafito en el mismo plano son atractivas, una forma de disminuir la energía del sistema es aglomerar la mayor cantidad de ion Li posible en la misma lámina (crecimiento). La otra forma de disminuir la energía del sistema es mantener a los iones Li de las láminas vecinas alejados entre sí, debido a que interactúan repulsivamente. Por esto último, las aglomeraciones prefieren mantenerse “alejadas” una de otras Figura 6.10c y d. Siguiendo este razonamiento, es comprensible que las estructuras de RH obtenidas por GCMC estén más cerca de los mínimos absolutos (tengan energía más baja) en comparación con las de DH, ya que las aglomeraciones de iones Li ocupan la máxima extensión de las láminas.

En resumen, como en las simulaciones bajo control cinético las partículas no pueden salir fácilmente del sistema para reordenarse, dada la alta barrera de energía en la interfase, la forma más conveniente energéticamente de agruparse en una misma lámina y de, a la vez, ocupar toda la red formando el *stage II*, parece ser el modelo de DH. Un esquema de esta hipótesis se muestra en la Figura 6.11.

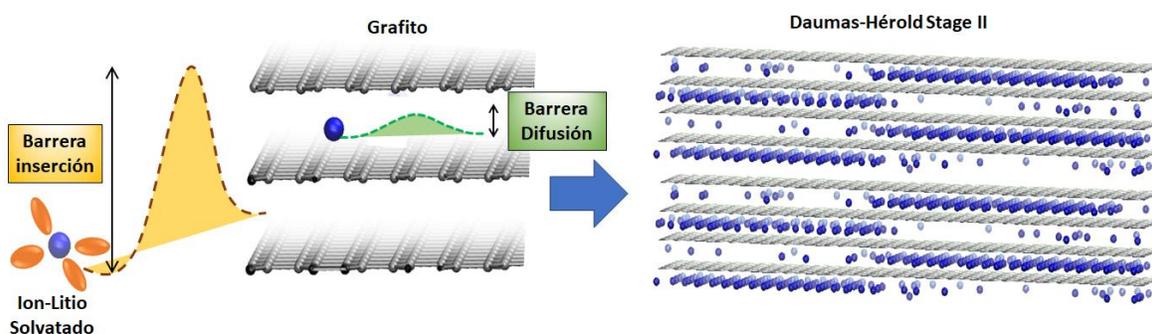


Figura 6.11. Esquema de la suposición del origen de las estructuras de DH observadas en las simulaciones de *kMC*. Como se observa en la figura, se ha esquematizado que la barrera de intercambio de iones en la interfase (en naranja) es más grande que aquella que corresponde a la difusión (en verde). El ion-Li solvatado se muestra rodeado por cuatro globos naranjas. Se recuerda que $\Delta_{i/d}^* = 0.655 \text{ eV}$ y $\Delta_{diff}^* = 0.370 \text{ eV}$.

Capítulo 6

Una manera de examinar la veracidad esta suposición es disminuir la barrera $\Delta_{i/d}^*$. A la izquierda de la Figura 6.12 se muestra un esquema de la disminución de la barrera de energía en la interfase, se remarca en rojo los valores de las barreras correspondiente a su altura. Para disminuir la barrera se eligió un valor muy cercano al de la difusión, $\Delta_{i/d}^* = 0.38 \text{ eV}$, lo que equivale a aumentar artificialmente la corriente de intercambio ($i_0 = 60 \text{ A.cm}^{-2}$). Si bien este es un valor ficticio de corriente de intercambio, inalcanzable en una batería real, sirve a los fines prácticos puesto que se espera que con este valor se alcancen las cercanías del equilibrio termodinámico en un tiempo corto, ya que permitiría, en teoría, el reordenamiento rápido de los iones Li en las láminas para formar la estructura tipo RH.

A la derecha de la Figura 6.12 se detalla el resultado de la energía por partícula en función del tiempo para la simulación de kMC con una barrera $\Delta_{i/d}^* = 0.38 \text{ eV}$. A diferencia de lo que ocurre con la barrera más alta ($\Delta_{i/d}^* = 0.655 \text{ eV}$), hay un salto repentino de la energía a un tiempo relativamente corto de 0.042 s (marcado con una línea punteada roja), desde un valor cercano al obtenido para la estructura de DH (antes de la línea roja), a un valor más bajo en energía que es correspondiente con el de una estructura de RH (después de la línea roja). Las capturas de la evolución del sistema antes y después del salto de energía confirman que ha ocurrido un cambio de ordenamiento de los iones Li de DH a RH. Estas configuraciones a tiempos mayores y menores a 0.042 s son similares a aquellas ya presentadas en las Figura 6.9 b (DH, antes de 0.042 s) y c (RH, después de 0.042 s).

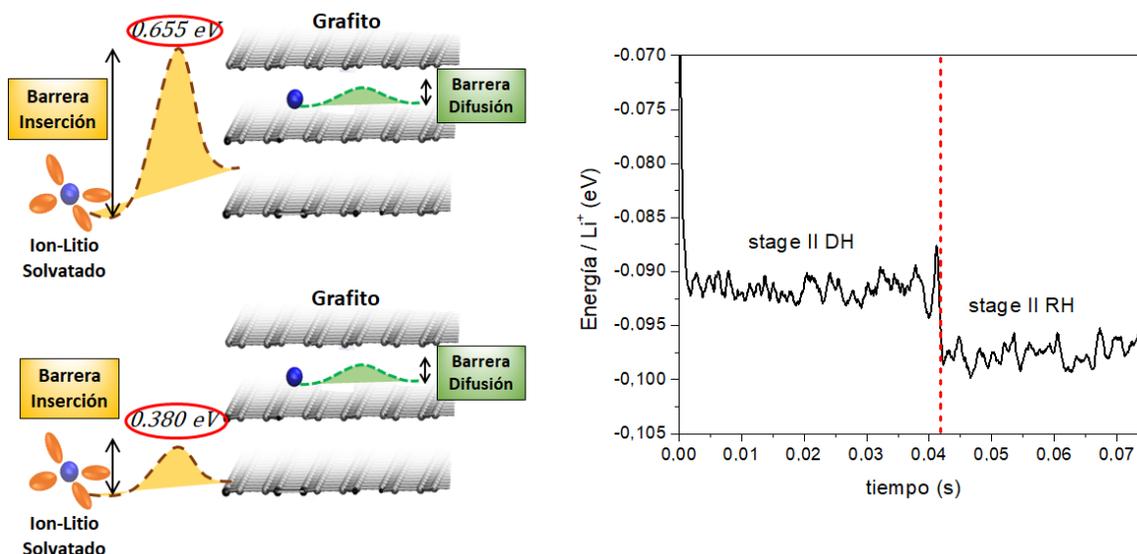


Figura 6.12. A la izquierda se muestran dos esquemas del sistema con dos barreras de inserción diferentes e idéntica barrera difusional. A la derecha la energía por partícula en función del tiempo para la simulación de kMC con la barrera más baja, la línea roja discontinua separa un salto abrupto de energía.

Este último resultado induce a pensar que la limitación para alcanzar el equilibrio en un tiempo corto se debe al lento intercambio de partículas en la interfase. Cuando se disminuye la barrera de energía, rápidamente el sistema reordena los iones dentro del grafito.

6.5. Conclusiones del capítulo

En el presente Capítulo, se ha realizado un análisis cinético del proceso de intercalación de ion Li en grafito. El mismo ha permitido analizar cómo el lento intercambio de ion Li con el entorno impide al sistema alcanzar el equilibrio termodinámico en un tiempo corto del orden de los observados en los experimentos de intercalación. Se muestra que la presencia de las estructuras propuestas en el modelo de Daumas-Hérolde se debe a esta limitación cinética. Esto se explica porque los iones, inicialmente presentes en toda la red, no pueden salir y reinsertarse nuevamente para acomodarse de acuerdo con el modelo de Rüdorff-Hoffman, que según las simulaciones de este capítulo están más cerca del equilibrio que aquellas

que propone el modelo de DH. Por lo tanto, como se ha propuesto con las simulaciones, una forma de suprimir la aparición de estructuras DH podría ser aumentar la densidad de corriente de intercambio en el sistema experimental, cambiando, por ejemplo, la naturaleza del disolvente. Alternativamente, el uso de láminas de grafito ultrafinas favorecería el intercambio iónico con el electrolito, suprimiendo también la aparición de estructuras DH.

6.6. Referencias

- [1] N. Daumas, A. Héroid, Notes des Membres et Correspondants et Notes Présentées ou Transmises par Leurs Soins, C. R. Acad. Sci. Ser. C. 268 (1969) 373–375.
- [2] W. Rüdorff, U. Hofmann, Über Graphitsaele, Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 238 (1938) 1–50. doi:10.1002/zaac.19382380102.
- [3] 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.
- [4] M.D. Levi, E. a. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion, J. Electroanal. Chem. 421 (1997) 89–97. doi:10.1016/S0022-0728(96)04833-4.
- [5] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac, B. Simon, Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes, Chem. Phys. Lett. 312 (1999) 14–18. doi:10.1016/S0009-2614(99)00886-6.
- [6] J. Yamaki, M. Egashira, S. Okada, Potential and Thermodynamics of Graphite Anodes in Li-Ion Cells, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 460. doi:10.1149/1.1393218.
- [7] 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.
- [8] C. Sole, N. Drewett, L. Hardwick, In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, Faraday Discuss. 172 (2014) 223–237. doi:10.1039/C4FD00079J.

Capítulo 6

- [9] V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation, *J. Power Sources*. 195 (2010) 3655–3660. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.034.
- [10] 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.
- [11] J.R. Beeler, Displacement spikes in cubic metals. I. -Iron, copper, and tungsten, *Phys. Rev.* 150 (1966) 470–487. doi:10.1103/PhysRev.150.470.
- [12] K. a Fichthorn, W.H. Weinberg, Theoretical Foundations of Dynamic Monte-Carlo Simulations, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1090–1096. doi:10.1063/1.461138.
- [13] O.A. Oviedo, L. Reinaudi, S.G. Garcia, E.P.M. Leiva, Underpotential Deposition, 2016. doi:10.7536/PC130148.
- [14] A.F. Voter, INTRODUCTION TO THE KINETIC MONTE CARLO METHOD, in: K.E. Sickafus, E.A. Kotomin, B.P. Uberuaga (Eds.), *Radiat. Eff. Solids*, Springer, 2007: pp. 1–23. doi:10.1007/978-1-4020-5295-8_1.
- [15] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0.
- [16] D.A. Reed, G. Ehrlich, Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics, *Surf. Sci.* 102 (1981) 588–609. doi:10.1016/0039-6028(81)90048-0.
- [17] Y. Xin, A. Huang, Q. Hu, H. Shi, M. Wang, Z. Xiao, X. Zheng, Z. Di, P.K. Chu, Barrier Reduction of Lithium Ion Tunneling through Graphene with Hybrid Defects: First-Principles Calculations, *Adv. Theory Simulations*. 1 (2018) 1700009. doi:10.1002/adts.201700009.
- [18] 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.
- [19] K. Persson, Y. Hinuma, Y. Meng, A. Van der Ven, G. Ceder, Thermodynamic and kinetic properties of the Li-graphite system from first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.82.125416.
- [20] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanaka, First-principles approach to chemical diffusion of lithium atoms in a graphite intercalation compound, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 1–12. doi:10.1103/PhysRevB.78.214303.
- [21] M.D. Levi, D. Aurbach, Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of

Capítulo 6

- electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 4641–4647. doi:10.1021/jp9701911.
- [22] Y. Chang, J. Jong, G.T. Fey, Kinetic Characterization of the Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2033–2038. doi:10.1149/1.1393481.
- [23] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Kinetics of Lithium Ion Transfer at the Interface between Graphite and Liquid Electrolytes : Effects of Solvent and Surface Film, *Langmuir.* 25 (2009) 12766–12770. doi:10.1021/la901829v.
- [24] K. Xu, A. Von Cresce, U. Lee, Differentiating Contributions to “ Ion Transfer ” Barrier from Interphasial Resistance and Li⁺ Desolvation at Electrolyte / Graphite Interface, *Langmuir.* 26 (2010) 11538–11543. doi:10.1021/la1009994.
- [25] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 1120–1123. doi:10.1149/1.1763141.
- [26] J. Haruyama, T. Ikeshoji, M. Otani, Analysis of Lithium Insertion / Desorption Reaction at Interfaces between Graphite Electrodes and Electrolyte Solution Using Density Functional + Implicit Solvation Theory, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 9804–9810. doi:10.1021/acs.jpcc.8b01979.

Capítulo 7

Estudio cinético electroquímico del sistema ion litio / grafito mediante simulaciones de Monte Carlo Cinético

7.1. Introducción

En el Capítulo 6 se ha validado y demostrado el gran potencial de las simulaciones de kMC y GCMC para estudiar los sistemas de ion-Li / grafito en regímenes de control cinéticos y termodinámico. Es por ello, que el presente capítulo tiene como objetivo profundizar en la aplicación de kMC. Esto implica la realización de experimentos computacionales de diferentes técnicas electroquímicas, tales como voltametría cíclica, cronoamperometría; así como predecir y describir el comportamiento de diferentes medidas como la corriente de intercambio y los coeficientes de difusión.

El ánodo de grafito, de uso generalizado en baterías comerciales de iones litio, se ha investigado desde los años 70 [1,2] y las técnicas electroquímicas experimentales han sido una herramienta importante para comprender y caracterizar muchas de sus propiedades. Sin embargo, todavía hay temas escasamente investigados sobre este sistema debido a limitaciones instrumentales o metodológicas. Una de las restricciones más críticas proviene del hecho de la dificultad de analizar directamente al sistema en detalle atómico; en consecuencia, existen incertidumbres en las interpretaciones de los resultados obtenidos por métodos electroquímicos experimentales. En la Sección 1.3.3 del Capítulo 1, ya se han comentado algunos detalles sobre la aplicación de las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, y sobre las medidas de los coeficientes de difusión y de la densidad de corriente de intercambio en los sistemas ion Li/grafito; junto a una discusión de los resultados más relevantes para la presente tesis.

Hasta el momento de realizar esta tesis, no se ha encontrado en la literatura trabajos de simulación electroquímicos del sistema ion-Li/grafito, que realicen una comparación directa con los resultados experimentales en control cinético a temperatura finita. Como se verá en este capítulo, esto es fundamental para ampliar las interpretaciones vigentes en el marco de los detalles atómicos que una simulación computacional proporciona. A continuación, se describen algunos trabajos donde se estudia mediante simulaciones la dinámica del sistema Li / grafito. Lehnert y col. [3] estudiaron la difusión de litio en grafito usando simulaciones de Monte Carlo basadas en cálculos de Hartree-Fock. Persson y col. han calculado los coeficientes de difusión para los *stages I* y *II* [4] y han analizado el mecanismo de difusión [5] combinando cálculos de Teoría Funcional de la Densidad (DFT) con kMC. Methekar y col. [6] realizaron estudios de kMC de la formación de la interfase sólido electrolito (SEI, por sus siglas en inglés) en electrodos de grafito. El efecto de la morfología del grafito y del borde del grafeno en la difusión fue abordado por Leggesse y col. [7] con cálculos de DFT que incluyen interacciones de Van der Waals. Krishnan y col. destacaron la importancia de la cinética dentro del modelo de Daumas-Héroid (DH) en el fenómeno de la intercalación, también utilizando simulaciones de DFT y kMC [8]. Smith y col. [9] por su parte estudiaron la dinámica de intercalación en materiales laminados con modelos de campos de fase, centrándose en el sistema de iones litio / grafito.

Por tal motivo, el objetivo principal de este capítulo es mostrar que las simulaciones computacionales bajo control cinético, utilizando Monte Carlo Cinético (kMC), para emular diferentes técnicas electroquímicas comúnmente utilizadas en el laboratorio, pueden emplearse para proporcionar una interpretación atomística de los resultados experimentales. Las simulaciones de Monte Carlo en el equilibrio serán usadas de forma complementaria, para mostrar algunos límites a tiempo infinito.

7.2. Modelo teórico

El modelo consiste en un gas-red triangular, como el descrito en la Sección 2.2.1.

Para las simulaciones de GCMC se permite que las partículas sean insertadas o eliminadas de cualquier sitio en cualquier paso de MC, como se procede habitualmente en el algoritmo de Metrópolis (ver algoritmo en Sección 2.3.2.1) y se esquematiza en la Figura 7.1a. Se aplican condiciones de contorno periódicas (CPC) en todas las direcciones, excepto si se indicara en algún caso.

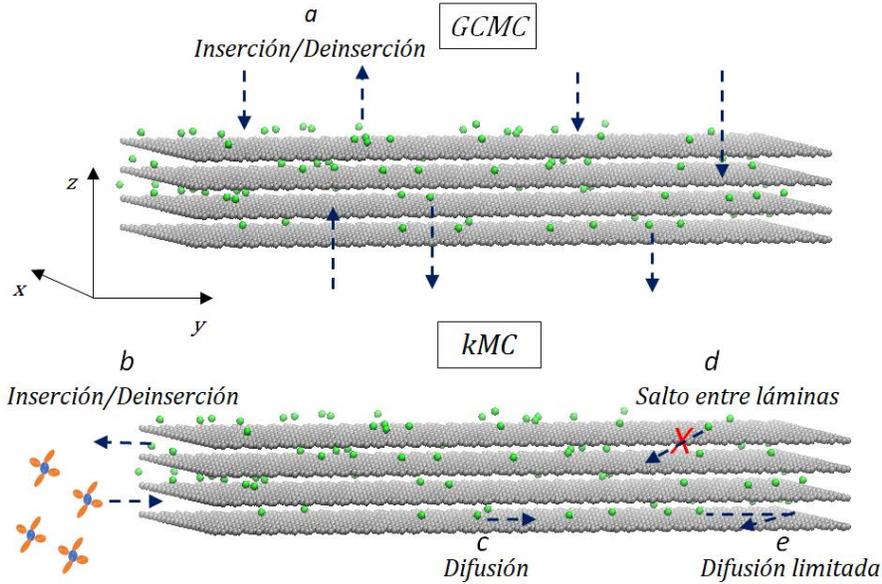


Figura 7.1. Esquema de eventos permitidos y restricciones establecidas para los diferentes tipos de simulaciones utilizadas en este capítulo. Arriba: Simulaciones GCMC. Abajo: simulaciones kMC. Los procesos y restricciones mostrados corresponden a: (a) Intercambio iónico con un reservorio a un potencial químico constante (b) Intercambio iónico con una solución ubicada a la izquierda de la figura, regulada por una diferencia de potencial. (c) Difusión dentro de la misma capa. (d) Prohibición de la difusión entre capas vecinas (e) Prohibición de la difusión en el lado derecho de la caja de simulación. Los iones de litio se representan con esferas verdes y los átomos de carbono del grafito en gris. Las esferas verdes rodeadas de globos naranjas representan iones Li solvatados en el electrolito, y solo se agregan con fines ilustrativos.

Para las simulaciones de kMC en el ensamble canónico se imponen condiciones a los efectos de emular los eventos que ocurren experimentalmente:

- Se permite que los iones de litio ingresen (salgan) al (desde) el sólido sólo a través de una de las caras del plano x-z, aquella que se encuentra en el borde izquierdo, $y = 0 \text{ \AA}$, como se muestra en la Figura 7.1b.
- Una vez que los iones Li se encuentran en el interior del sistema pueden difundir a primeros vecinos Figura 7.1c.

Capítulo 7

- Como la barrera de activación es relativamente alta para el salto de los iones entre láminas de grafito (movimiento en el eje z) se considera que este evento está prohibido [10] (Figura 7.1d).
- El movimiento de los iones litio está restringido al largo de la caja de simulación en el eje y, (L_y) (Figura 7.1e).
- También se imponen CPC en la dirección z.

Para simular el grafito bulk, se aplicaron CPC en todas las direcciones y los iones Li son libres de moverse en los ejes x e y.

La energía que rige las interacciones de las partículas se calcula con el Hamiltoniano H_0 , descrito en la Sección 2.2.2. Este Hamiltoniano se utilizará tanto para las simulaciones de GCMC como de kMC. Las constantes utilizadas son aquellas informadas en la Tabla 7.1. El radio de corte en el plano xy es $r_{xy} = 10.0 \text{ \AA}$. El radio del eje z es $r_z = 6.0 \text{ \AA}$. En total son 182 sitios vecinos por sitio, con 60 vecinos en el mismo plano y 122 sitios vecinos de planos distintos.

Tabla 7.1. Parámetros del Hamiltoniano utilizados en este capítulo ($T=296 \text{ K}$).

$\varepsilon[\text{eV}]$	$r_m[\text{\AA}]$	$\kappa[\text{eV}]$	$r_b[\text{\AA}]$	α	$\gamma[\text{eV}]$
0.0255	4.26	0.255	1.42	4	-0.03

Tanto la ecuación de velocidad a utilizar en el presente capítulo, como los valores de las constantes, son las mismas que las utilizadas en el Capítulo 6.

7.3. Resultados

7.3.1. Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que permite obtener la respuesta de corriente al aplicar, al electrodo de trabajo, un barrido de potencial lineal con el tiempo desde un potencial inicial a uno final, para luego invertir el barrido en la dirección opuesta, hasta alcanzar el potencial inicial. Un esquema de

lo anteriormente descrito y la respuesta en corriente que se obtiene se representa en la Figura 1.13a y b. Para más detalles ver Sección 1.3.3 del Capítulo 1.

Para la simulación de voltametría cíclica se introdujeron algunas modificaciones en el código de kMC [11], los pasos son los siguientes:

- a. Se elige una velocidad de barrido de potencial v_{sr} , un potencial inicial E_0 y un potencial final E_f .
- b. El incremento de potencial en cada paso de tiempo se calcula de acuerdo con $\Delta E_{i+1} = v_{sr} \Delta t_i$, donde Δt_i es el incremento del tiempo calculado de acuerdo al esquema habitual de kMC al tiempo t_i .
- c. El potencial se cambia en cada paso según $E_{i+1} = E_i + \Delta E_{i+1}$.
- d. Cuando el potencial alcanza el valor final (E_f), la dirección del barrido i se invierte $E_{i+1} = E_f - \Delta E_{i+1}$.
- e. El algoritmo termina cuando el potencial alcanza el valor inicial E_0 .

El tamaño de la caja de simulación es $M = 24 \times 24 \times 4$. Las velocidades de barrido usadas en las simulaciones de kMC son mayores (del orden de los $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) a aquellas habitualmente aplicadas en los experimentos (del orden de los $\mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), esto tiene sentido si se piensa que los sistemas experimentales son varios ordenes de magnitud mayores que los utilizados para las simulaciones [12]. Al respecto, vale la pena mencionar que Tao y col. [13] han realizado experimentos voltamétricos con sistemas de partículas individuales de LiMn_2O_4 , con el hallazgo de que las velocidades de barrido que pueden aplicarse son de 2 a 4 órdenes de magnitud más grandes que las utilizadas para los electrodos ordinarios (de muchas partículas de LiMn_2O_4). Se consideran diez velocidades de barrido (entre $0.15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y $16.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), yendo desde las velocidades más altas donde los picos no son evidentes, a las más bajas en las cuales los picos voltamétricos de corriente están claramente definidos. La ventana de potencial va desde $E_0 = 130 \text{ mV}$ a $E_f = 50 \text{ mV}$ vs Li/Li^+ . El barrido catódico (reducción), que corresponde a la inserción de ion Li en el grafito, ocurre en el barrido lineal $E_0 \rightarrow E_f$ y el barrido anódico (proceso de oxidación),

donde los iones Li se desintercalan, ocurre en el barrido lineal $E_f \rightarrow E_0$. La corriente se calcula como $i = Q \frac{dx}{dt}$, siendo Q la carga total que puede alojar el grafito, y se expresa por unidad de área (superficie de la interfase, $L_x \times L_z$).

La Figura 7.2 muestra los voltamogramas simulados.

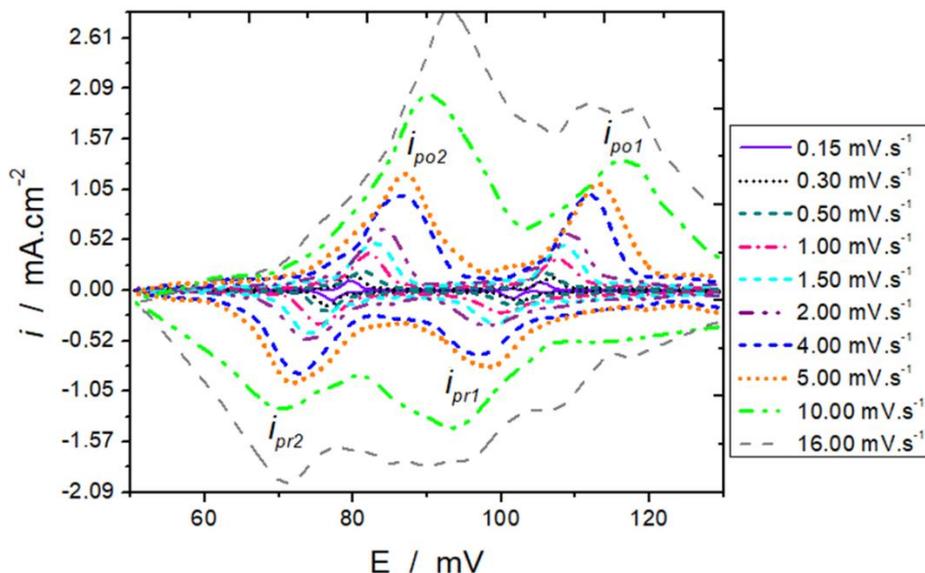


Figura 7.2. Voltamogramas cíclicos obtenidos de las simulaciones de kMC a diferentes velocidades de barrido, como se indica en la figura.

La comparación entre estos resultados y las mediciones experimentales, Figura 1.14 en la presente tesis, correspondiente al trabajo de Levi y Aurbach [12], denota un comportamiento cualitativamente similar. A medida que disminuye v_{sr} , se tornan evidentes dos picos en los barridos anódico y catódico (Figura 7.2). Se han marcado los picos de corriente con i_{pr1} y i_{pr2} para el barrido negativo, y con i_{po1} y i_{po2} para el barrido positivo. Los potenciales donde tienen lugar estos máximos de corriente serán denotados con E_{pr1} , E_{pr2} , E_{po1} y E_{po2} . El análisis de las configuraciones del sistema indica que el pico a E_{pr1} está relacionado con la transición $I_d \rightarrow II$, mientras que el pico a E_{pr2} evidencia la transición $II \rightarrow I$. Se recuerda que el Hamiltoniano utilizado está parametrizado con las isothermas y las

respuestas de la entalpía y la entropía parcial molar experimentales para reproducir los *stages* más densos *I* y *II*, según la Referencia [14]. Por lo tanto, el análisis se centrará en el pico de corriente anódico y catódico correspondiente al proceso $II \leftrightarrow I$.

En general, en la Figura 7.2, se observa que las corrientes pico de oxidación aumentan y se desplazan hacia potenciales más positivos a medida que la velocidad de barrido es mayor. Por otro lado, los picos de reducción se mueven hacia valores potenciales menos positivos.

Empezando con las velocidades de barrido más bajas, los picos de corriente reductiva i_{pr1} y i_{pr2} permanecen definidos hasta $v_{sr} = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, por encima de este valor los hombros se agrupan. El análisis de las configuraciones del sistema indica que la formación del *stage II* no es evidente en estas condiciones. Los picos de oxidación i_{po1} y i_{po2} se tornan indistinguibles a $v_{sr} = 16.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Entonces, surge la siguiente pregunta: ¿por qué los picos de reducción (ingreso del ion litio) se fusionan a velocidades de barrido más bajas, en comparación con los picos de oxidación (salida del ion litio de la matriz gráfica)? Una posible respuesta es que los mecanismos por el cual se produce la intercalación y desintercalación de ion litio pueden *no ser los mismos*. Los experimentos cronoamperométricos ayudarán más adelante a profundizar en la respuesta a esta pregunta.

La Figura 7.3 muestra la integración de los voltamogramas para seis velocidades de barrido diferentes. En las isothermas, definidas como la ocupación x vs E , para diferentes velocidades de barrido, se pueden apreciar los principales cambios que ocurren a las distintas velocidades de barrido. A la velocidad de barrido más rápida, por ejemplo, para $v_{sr} = 16.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 7.3), las dos curvas sigmoidales, para la intercalación y la desintercalación, están separadas por un importante bucle de histéresis. Las flechas indican la dirección de la velocidad de barrido de potencial para cada proceso. Estas isothermas corresponden a los voltogramas de la Figura 7.2, donde no hay evidencia de una separación de pico a $v_{sr} = 16.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A $v_{sr} = 10.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ un *plateau* comienza a percibirse en el ciclo oxidativo (indicado con una flecha negra), pero no es evidente en el barrido

Capítulo 7

reductivo. En el resto de las curvas con $v_{sr} < 10.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ es evidente la presencia de dos *plateaus*, y el proceso de histéresis entre las curvas se hace menos notoria, disminuyendo para velocidades de barrido relativamente más bajas.

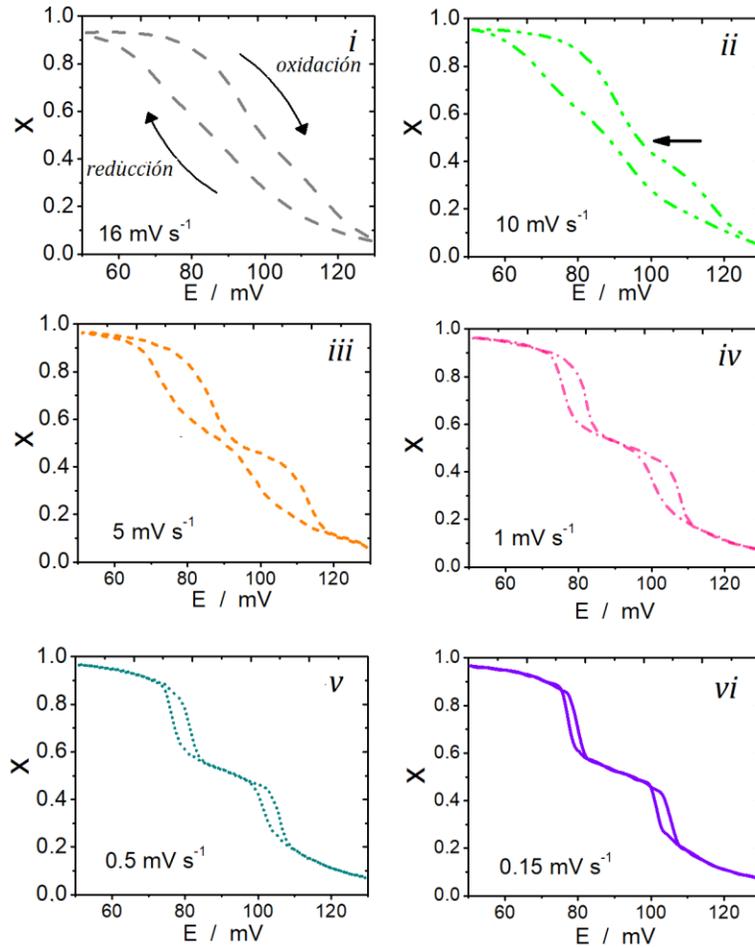


Figura 7.3. Ocupación de la red x , en función del potencial del electrodo, obtenida de la integración de los voltamogramas de la Figura 7.2. Nótese la histéresis entre velocidades de barrido de potencial positivo y negativo. Las velocidades de barrido se indican en la figura.

Esta histéresis, ausente en las simulaciones de GCMC, puede indicar la presencia de control cinético. Como se discutió en el Capítulo 6, existe una cinética lenta debida al intercambio de partículas con la solución en la interfase que sólo se detecta a bajas velocidades de barrido en las simulaciones (y los experimentos) de voltametría cíclica.

Capítulo 7

Para profundizar en el análisis, se estudiará la relación entre la corriente pico i_p y la velocidad de barrido v_{sr} , empleada en la literatura para analizar y caracterizar la naturaleza de los fenómenos electroquímicos [11].

En términos generales, la relación entre un pico de corriente voltamétrico y la velocidad de barrido se puede escribir como $i_p = av_{sr}^b$ [15], donde a y b son parámetros ajustables. El valor b se obtiene a partir de la pendiente de la relación lineal $\log i_p = \log a + b \log v_{sr}$. Los valores límite de b son 0.5 cuando el proceso electroquímico ocurre bajo control difusional y 1.0 cuando el proceso electroquímico está bajo control de transferencia de carga, mientras que se esperan valores intermedios para un comportamiento mixto [15]. Los gráficos log-log para los picos de corriente de reducción y oxidación simulados en función de la velocidad de barrido para la transición $II \leftrightarrow I$, se muestran en la Figura 7.4a. Los ajustes lineales de los gráficos logarítmicos de esta figura para los datos simulados dan un valor de $b \approx 0.7$ para la oxidación (línea negra de la Figura 7.4a) y $b \approx 0.63$ para los procesos de reducción (línea roja de la Figura 7.4a). El mismo análisis se realizó para los datos experimentales de la Figura 1.14, que corresponden al trabajo de Levi y col. [12], muestra dos dependencias diferentes de i_p con v_{sr} . Para las velocidades de barrido relativamente grandes, la pendiente es $b = 0.51$ (el ajuste lineal se muestra como una línea roja discontinua en la Figura 7.4 b) y para las velocidades de barrido lentas $b = 0.64$ (el ajuste lineal se muestra como una línea roja continua en la Figura 7.4b). Se dibuja una línea discontinua negra vertical para separar ambas regiones. En el caso de los datos experimentales, se debe enfatizar que el cambio de pendiente para las velocidades de barrido lentas solo se observa con electrodos de grafito delgados. Para electrodos gruesos, solo se observa una sola pendiente con $b \approx 0.5$ para todas las velocidades de barrido [16]. Se destaca que la pendiente obtenida por Levi y Aurbach a velocidades de barrido bajas es similar a las obtenidas en las presentes simulaciones, particularmente para el pico de reducción o de ingreso de iones litio. Esto es de esperar, teniendo en cuenta que el grafito utilizado en las presentes simulaciones y aquel de la Referencia [15] son considerados electrodos delgados. Sin embargo, dado que el sustrato de grafito

utilizado en las simulaciones es mucho más delgado que aquel utilizado en los experimentos ($0,0051 \mu\text{m}$ frente a $8,8 \mu\text{m}$), no se observan cambios de pendiente para las velocidades de barrido más altas. Esto hace suponer que, en las simulaciones, a velocidades de barrido altas no ocurre control difusional debido al tamaño del sistema.

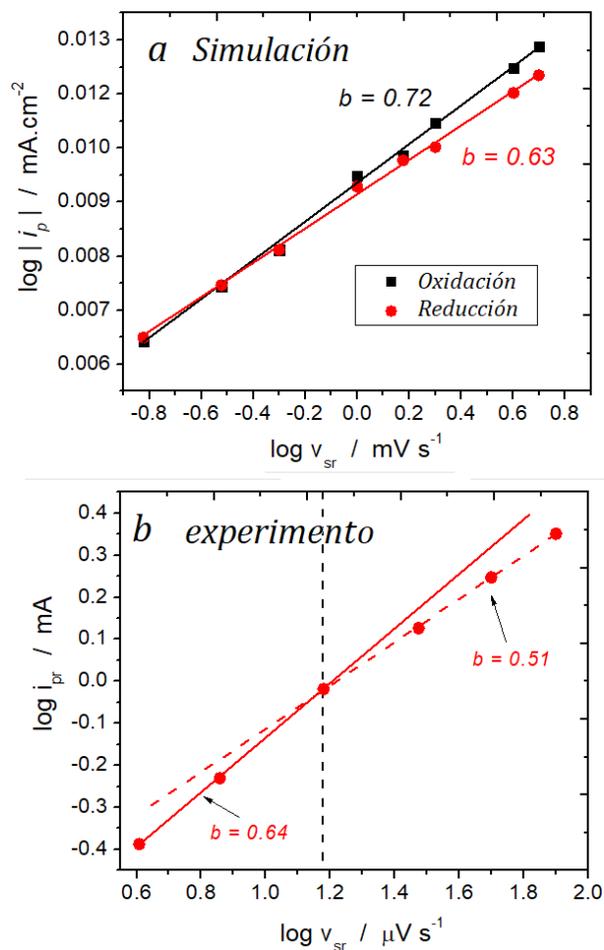


Figura 7.4. Gráfico log-log para la relación entre el pico de corriente voltamétrico debido a la transición stage I-stage II (i_{pr2} , i_{po2}) y la velocidad de barrido. a- Resultados simulados. Los cuadrados negros (ajuste lineal en negro) corresponden al barrido de potencial oxidativo. Los círculos rojos (ajuste lineal en rojo) corresponden al barrido de potencial reductivo. b- datos experimentales de la Referencia [12] para el pico de corriente debido a la transición de stage I al stage II obtenida en el barrido de potencial reductivo. La línea discontinua roja es el ajuste lineal para las velocidades de barrido más grandes y la línea roja continua es el ajuste lineal para las velocidades de barrido más bajas. La línea discontinua negra vertical separa ambas zonas.

La Figura 7.5 muestra la diferencia de potencial $|E_{po2} - E_{pr2}|$ en función de v_{sr} y $\log v_{sr}$ para las simulaciones (a y b) y para los datos experimentales de la Figura 1.14 (c y d). En líneas generales el acuerdo entre los gráficos experimentales y simulados de $|E_{po2} - E_{pr2}|$ vs v_{sr} es satisfactorio (Figuras 7.5a y 7.5c). La similitud se hace más tangible al observar el gráfico $|E_{po2} - E_{pr2}|$ vs $\log v_{sr}$ (Figura 7.5b y 7.5d), donde se observa una relación lineal.

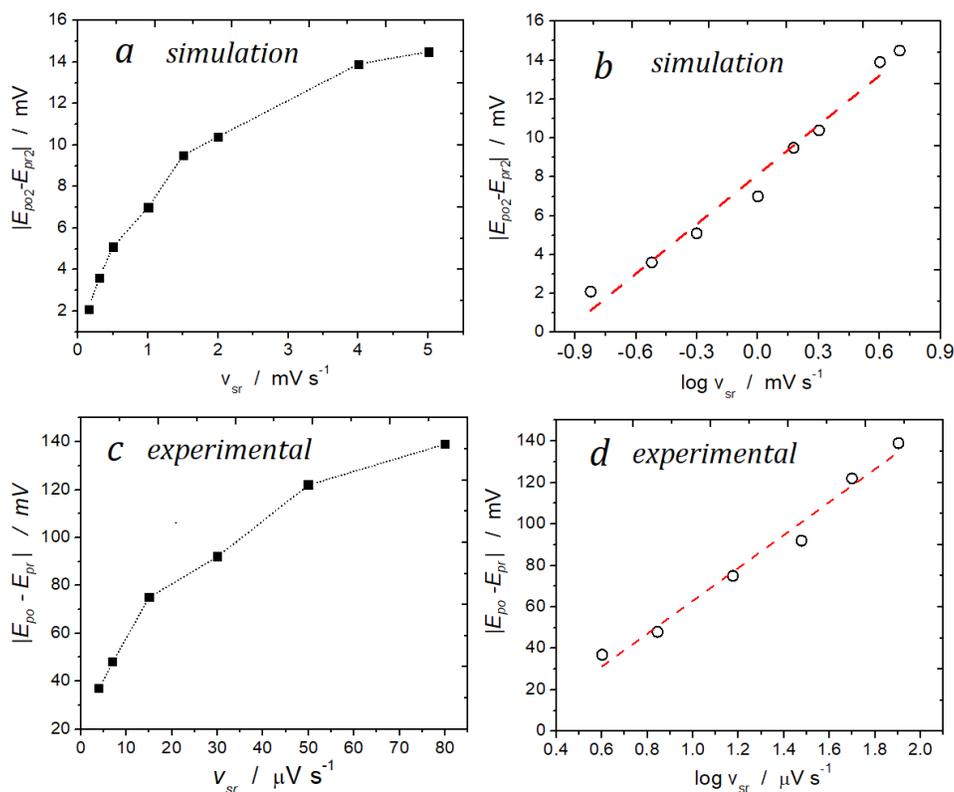


Figura 7.5. Diferencia entre los potenciales picos anódicos y catódicos debido a la transición del stage I al stage II, a diferentes velocidades de barrido. Paneles superiores: simulación. Paneles inferiores: datos experimentales extraídos de la Referencia [12].

7.3.2. Cronoamperometría

7.3.2.1. Validación de las simulaciones cronoamperométricas

Levi y col. [17,18] han analizado los resultados experimentales obtenidos para el sistema ion Li / grafito en el marco del trabajo de Montella [19]. Este autor

[19] derivó expresiones teóricas para la respuesta de los electrodos, donde ocurre la intercalación de iones debido a un salto de potencial, suponiendo difusión lineal, condiciones de difusión restringida y posibles limitaciones por cinética de la inserción de los iones. Este trabajo propone que la respuesta de la corriente con el tiempo en condiciones potencioestáticas depende de un factor cinético adimensional, que contiene información sobre las características difusionales, cinéticas y óhmicas del sistema en estudio. Este parámetro se define como:

$$\Lambda = \frac{R_d}{R_\Omega + R_{ct}} \quad (7.1)$$

donde R_d , R_Ω y R_{ct} son las resistencias de la difusión, de la caída óhmica y de transferencia de carga, respectivamente, en unidades de Ω (ohm).

Las simulaciones del presente capítulo, que emulan las condiciones del sistema ion Li / grafito, se basan en un Hamiltoniano que considera las interacciones entre las partículas del sistema, de modo que los parámetros difusionales y cinéticos que emergen del modelo exhiben una considerable complejidad. Por ejemplo, como se verá más adelante, el coeficiente de difusión no es constante, sino que depende de la ocupación del sistema, por lo que una constante de tiempo de difusión no se puede definir aquí como en el trabajo de Montella. Sin embargo, es necesario validar el modelo comparando los resultados de las simulaciones de la presente tesis con aquellos del modelado simplificado, de modo que primero se reproduzca los resultados obtenidos por Montella, adaptando el presente modelo a las condiciones impuestas en su trabajo [19]. Esto es estrictamente necesario ya que se pretende conectar un modelo teórico con resultados experimentales, utilizando un Hamiltoniano H_0 que fue parametrizado con datos experimentales; por lo tanto, parece apropiado comenzar con el enfoque simple y luego cambiar las condiciones para continuar el análisis para sistemas complejos.

Existen algunas restricciones que se impondrán al sistema para comparar con los resultados del modelo de Montella:

- Se omiten las interacciones entre las partículas insertadas (condiciones de Langmuir).

Capítulo 7

- Los dos fenómenos permitidos serán la inserción y la difusión de partículas. No se permite la salida de partículas del sistema, estableciendo un potencial extremo o eligiendo una barrera de alta energía para la salida de iones.
- Se permite la inserción de partículas en un lado de la caja ($y = 0$), el otro lado restringe la difusión de partículas ($y = L_y$).
- No se considera la resistencia a la caída óhmica, $R_\Omega = 0$.

La caja de simulación es una red triangular, donde $N_x = N_y = N$ y $N_z = 1$, entonces $M = N^2$.

Es necesario definir el parámetro Λ , adaptado a las condiciones aquí impuestas. Para ello se debe partir de la ecuación de reacción de la inserción de un ion A^+ en uno de los sitios $*$ del grafito:



donde e^- representa a un electrón y $(A^+, e^-)^*$ es la especie intercalada. La velocidad de esta reacción es:

$$v = K_r c_M [c_{\max} - c(0, t)] - K_o c(0, t) \quad (7.3)$$

donde $[v] = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$, $[c] = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$, $[K_r] = \frac{\text{cm}^3 \text{ cm}}{\text{mol s}}$, $[K_o] = \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, representan la velocidad, concentración, y constantes de velocidad de los procesos de reducción (r) y oxidación (o), respectivamente. $c(0, t)$ es la concentración en la interfase, c_{\max} es la concentración de saturación y c_M es la concentración del electrolito. Por su lado, A representa el área, vol volumen y dis distancia.

Multiplicando y dividiendo la ecuación (7.3) por el volumen:

$$[v] = \frac{\text{mol cm}^3}{\text{cm}^2 \text{ s cm}^3} \quad (7.4)$$

reorganizando y multiplicando y dividiendo por sitio

$$[v] = \frac{1 \text{ mol}}{\text{s cm}^3} \frac{\frac{\text{cm}^3}{\text{s sitio}}}{\frac{\text{cm}^2}{\text{s sitio}}} \quad (7.5)$$

Capítulo 7

se puede definir $[d_s] = \frac{cm^3 \text{ sitio}^{-1}}{cm^2 \text{ sitio}^{-1}}$ (se volverá sobre esto más adelante) y $[c] = \frac{mol}{cm^3}$

(concentración de partículas dentro del sustrato), por lo tanto, la velocidad se puede escribir como:

$$v = \Gamma c d_s \quad (7.6)$$

donde Γ es una constante a un potencial fijo, ya que no hay interacciones entre las partículas, se puede deducir a partir de la ecuación (6.8) y toma la siguiente forma:

$$\Gamma = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta^*_\sigma}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{(\gamma - \mu) \sum_i^N c_i^f - (\gamma - \mu) \sum_i^N c_i^0}{2k_B T}\right] \quad (7.7)$$

donde c_i^f y c_i^0 son los términos ocupacionales para el estado final e inicial del sitio. Cuando c_i^f está ocupado ($c_i^f = 1$), $\Gamma = \Gamma_r$, es decir que estamos midiendo la velocidad de la reducción (o de ingreso de carga), y $\Delta^*_\sigma = \Delta^*_r$ es la barrera de energía para la reducción. Cuando c_i^0 está ocupado ($c_i^0 = 1$), $\Gamma = \Gamma_o$, entonces se mide la velocidad de reacción de la oxidación, y $\Delta^*_\sigma = \Delta^*_o$, que es la barrera de energía para la oxidación. Los otros parámetros ya fueron descritos.

Entonces, de acuerdo a la ecuación (7.6), es posible relacionar K_r con Γ_r y K_o con Γ_o , como sigue:

$$K_r c_M = \Gamma_r d_s \quad (7.8)$$

y

$$K_o = \Gamma_o d_s \quad (7.9)$$

reemplazando en (7.3)

$$v = \Gamma_r d_s [c_{mas} - c(0, t)] - \Gamma_o d_s c(0, t) \quad (7.10)$$

A partir del trabajo de Montella [19], es conocido que el parámetro Λ se obtiene de la siguiente manera:

$$\Lambda = \frac{|v_c| L_y / D}{1 + R_\Omega F A |v_E|} \quad (7.11)$$

Capítulo 7

donde v_c se obtiene de la derivada parcial de la velocidad con la concentración a un potencial constante $(\partial v / \partial c)_E$ y v_E se calcula de la derivada parcial de la velocidad con el potencial a una concentración constante $(\partial v / \partial E)_c$. Pero, como $R_\Omega = 0$:

$$\Lambda = \frac{|v_c|}{D/L_y} \quad (7.12)$$

por lo tanto, derivando (7.10) respecto a la concentración en la interfase, podemos encontrar v_c

$$v_c = -\Gamma_r d_s - \Gamma_o d_s \quad (7.13)$$

luego, reemplazando en (7.11)

$$\Lambda = \frac{|-\Gamma_r d_s - \Gamma_o d_s|}{D/L_y} \quad (7.14)$$

Si la barrera de oxidación Δ_o^* (salida de partículas) es grande, o un potencial de reducción extremo es impuesto al sistema, como se ha supuesto, entonces $\Gamma_o d_s$ se torna despreciable frente a $\Gamma_r d_s$, luego:

$$\Lambda = \frac{|\Gamma_r d_s|}{D/L_y} \quad (7.15)$$

Asumiendo que el coeficiente de difusión D no cambia apreciablemente con la concentración, entonces $D = D_{y,0}$ para concentraciones bajas, donde $D_{y,0} = 1 \times 10^{-8.34} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [20] es el coeficiente de difusión en el eje y .

$$\Lambda = \frac{|\Gamma_r d_s|}{D_{y,0}/L_y} \quad (7.16)$$

que establece Λ en términos de las velocidades de transferencia de carga y de difusión. El tamaño de la red es $N = 72$, entonces $L_y = 153.36 \text{ \AA}$. d_s es un parámetro definido por la celda unidad de la lámina de grafito que contiene a un solo átomo de C:

$$d_s = \frac{\text{vol}_s}{\text{area}_s} \quad (7.17)$$

Capítulo 7

donde vol_s es el volumen que contiene un solo sitios del grafito y $area_s$ es el área de la interfase que separa dos sitios adyacentes cada uno en una celda unidad. El origen de estas cantidades se ilustra en la Figura 7.6. La Figura 7.6 a muestra las dimensiones del rectángulo usado para calcular $area_s$ y la Figura 7.6 b muestra la caja usada para calcular vol_s . De esta Figura se obtiene $vol_s = 17.55 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ sitio}^{-1}$ y $area_s = 8.22 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sitio}^{-1}$, entonces $d_s = 2.13 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

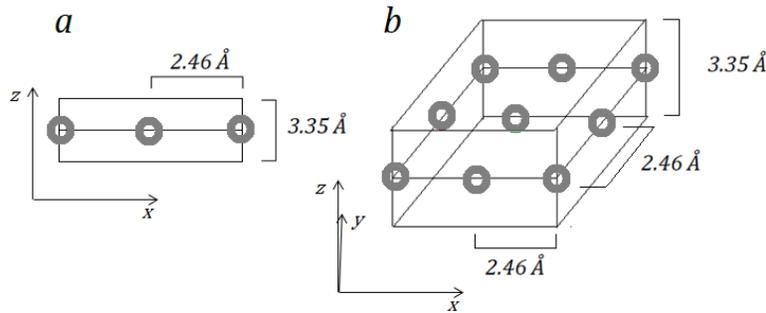


Figura 7.6. Representaciones esquemáticas de las celdas unitarias para el área en la región interfacial (a) y en el bulk del grafito (b). Los círculos de color gris son los sitios de inserción.

De acuerdo a lo anterior, el parámetro que determina Λ en la ecuación (7.1) es Γ_r , que está dado por la expresión $\Gamma_r = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta_r^*}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{(\gamma - \mu)}{2k_B T}\right]$. En consecuencia, variando la barrera de energía Δ_r^* se obtienen diferentes valores de Λ , Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Parámetros cinéticos calculados con diferentes barreras de energía $\Delta_r^* (eV)$.

$\Delta_r^* (eV)$	Λ
0.300	145
0.375	8.0
0.400	2.88
0.425	1.1
0.450	0.41
0.475	0.15
0.500	0.06

A partir de estos parámetros cinéticos calculados, se presenta a continuación una comparación con los resultados presentados en el trabajo de Montella, que muestra los resultados de la corriente normalizada en función del tiempo y del

Capítulo 7

logaritmo del tiempo. Con este propósito, es necesario calcular la corriente de Cottrell (I_{Cott}) y la constante de tiempo de difusión ($\tau_{y,d}$).

$$I_{Cott} = \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi t \tau_{y,d}}} \quad (7.18)$$

$$\tau_{y,d} = \frac{L^2}{D_{y,0}} \quad (7.19)$$

y el factor de normalización de la corriente $2\Delta Q(\tau_{y,d})^{-1}$, de acuerdo con la Referencia [19], donde ΔQ es la carga total insertada una vez aplicado el salto de potencial.

Las Figuras 7.7a y b muestran los resultados de las simulaciones de kMC para algunos valores de Λ seleccionados de la Tabla 7.2.

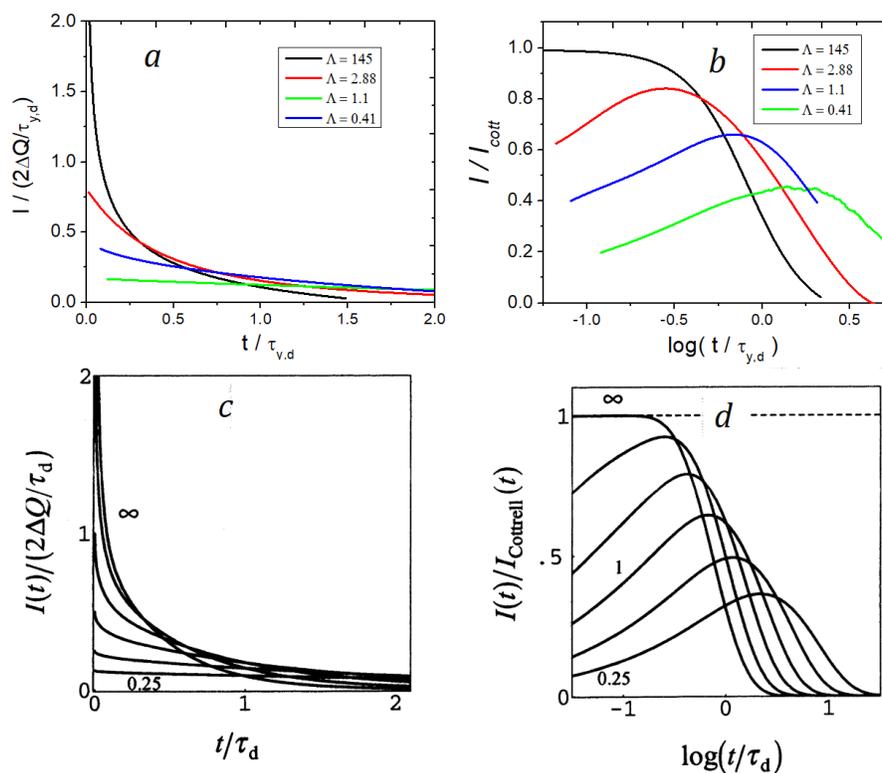


Figura 7.7. Resultados de simulaciones de kMC para diferentes valores de Λ de acuerdo con las simplificaciones descritas en el texto (a y b) y resultados extraídos de la Referencia [19] (c y d). a y c - Perfiles de corriente - tiempo. b y d - Relación de la corriente Faradaica y la corriente de Cottrell (7.18) graficado frente al logaritmo decimal del tiempo.

El comportamiento muestra la misma tendencia que aquel obtenido por Montella en su trabajo teórico, ver Figuras 7.7c y d. A medida que la cinética de transferencia de carga en la interfase se vuelve más lenta, en comparación con la difusión (Λ pequeño), un máximo se hace evidente en $I(t)/I_{Cott}$ vs $\log t$. Este máximo se corre a tiempos mayores con menores valores de Λ . Para ilustrar las coincidencias entre las simulaciones de kMC y los resultados de Montella, se muestra en la Figura 7.8 un gráfico de los máximos de la corriente normalizada en función de Λ . Los resultados de las simulaciones están en rojo, mientras que los de la referencia [19] en negro. Se puede apreciar una excelente coincidencia.

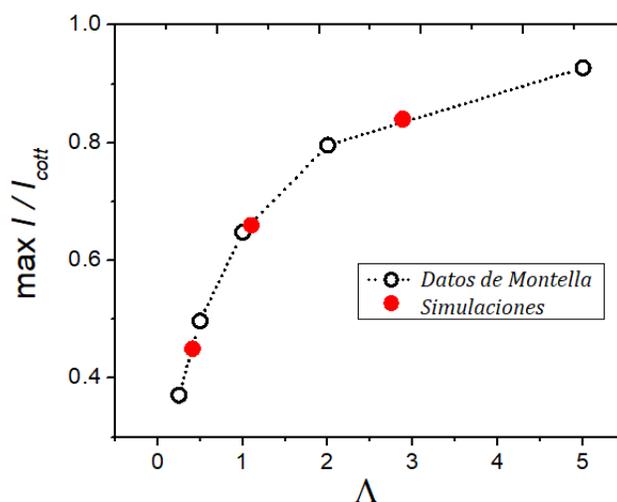


Figura 7.8. Máximos de corriente de la relación de la corriente de Faradaica a la Ecuación de Cottrell (Ecuación 7.18), en función del parámetro Λ (Ecuación. 7.16). La figura compara los resultados de las simulaciones de kMC, presentado en la Figura 7.7 b (rojo) con los datos de la Fig. 7.7 d del trabajo de Montella [19] (negro). El dato para $\Lambda = 145$ no se muestra por razones de escala.

7.3.2.2. Cronoamperometría del sistema ion litio / grafito

Como se ha comentado en la Sección 1.3.3 del Capítulo 1, las medidas cronoamperométricas miden la respuesta de la corriente con el tiempo cuando se aplica un pulso de potencial (Figuras 1.13 c y d). Esto permite profundizar en el estudio de los procesos de (des)intercalación. En esa sección también se hizo mención de aquellos resultados de relevancia para la presente tesis utilizando este

tipo de técnica. Se recomienda al lector volver sobre esta sección de ser necesario, para una mejor comprensión de los resultados y discusiones presentados a continuación.

Una vez que se ha demostrado que las simulaciones reproducen las predicciones teóricas de Montella, asumiendo condiciones de Langmuir, se dará el paso para analizar en el sistema más realista, teniendo en cuenta las interacciones entre los átomos.

Teniendo en cuenta la ecuación (7.16), está claro que, si la resistencia de transferencia de carga es una función de la ocupación de ion Li en el grafito, Λ debe cambiar con el tiempo. Además, como el coeficiente de difusión depende de la ocupación, también debe cambiar con el tiempo como una consecuencia de insertar o retirar carga del sistema. Esto involucra por lo tanto cambios en R_{diff} y en Λ . El argumento anterior muestra que la descripción de los perfiles de corriente en términos de Λ hace que el análisis sea de alta complejidad. Por ello se centrará el análisis en los procesos que ocurren en el sistema observando la ocupación de ion litio x , la corriente i y el parámetro $it^{1/2}$.

Los saltos de potencial serán referidos al voltamograma de equilibrio, que se muestra en la Figura 7.9a. Los potenciales utilizados para realizar los saltos de potencial están marcados con $E_1 = 0.15$ V, $E_2 = 0.13$ V, $E_3 = 0.095$ V, $E_4 = 0.08$ V, $E_5 = 0.05$ V todos vs Li/Li^+ . Las flechas indican la dirección de los saltos de potencial simulados desde un potencial inicial a uno final, de modo de realizar experimentos cronoamperométricos similares a los de Levi y col.

Antes de cada salto de potencial, el sistema se mantuvo en el valor de potencial inicial hasta alcanzar un estado estacionario. Una vez que se logró esta condición, el potencial se incrementa al valor final. El tamaño del sistema es $M = 24 \times 108 \times 4$ en las direcciones (x-y-z).

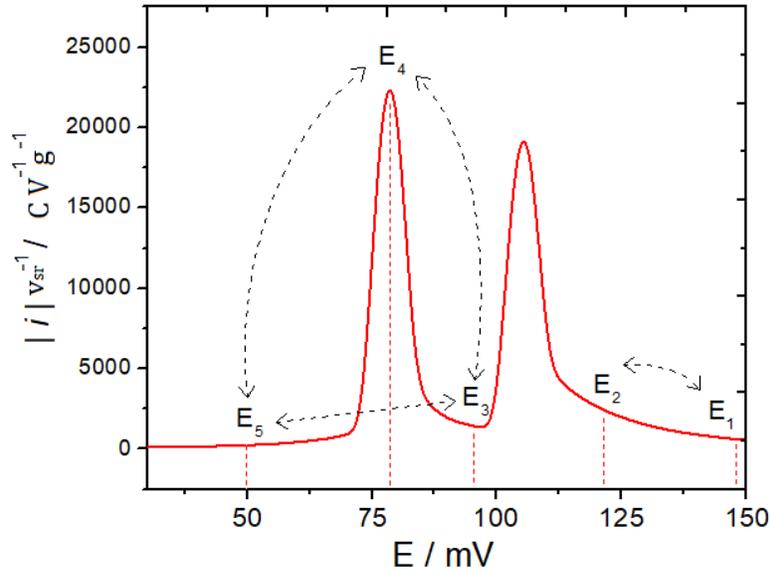


Figura 7.9. Voltagrama de equilibrio obtenido mediante simulaciones de GCMC. Esta figura ilustra los potenciales que se utilizaron para realizar los saltos potencioestáticos. E_1, E_2, E_3, E_4 y E_5 se representan en la figura. Las flechas indican las direcciones de los saltos de potencial.

Primero se analizará el caso más simple, donde no ocurre cambio de *stage* antes y después del salto de potencial. Luego, se considerará pasos de potencial con cambio de *stage* cuando ocurre el salto.

7.3.2.2.1. Caso más simple: salto de potencial $E_1 \leftrightarrow E_2$

El salto se realiza entre dos potenciales donde no hay coexistencia de fases, en condiciones donde solo se forma el *stage* $1d$. La respuesta de la corriente y las diferentes representaciones de los resultados simulados se muestran en la Figura 7.10. Como ocurre en los resultados experimentales de Levi y col. [18] para este tipo de salto sin coexistencia de fase, se observa un solo pico en el gráfico $|i|t^{1/2}$ vs $\log t$ de la Figura 7.10b, que fue explicado por los autores como resultado de la transferencia de carga lenta en la interfase. Este es el caso en nuestras simulaciones, ya que la energía de activación para la transferencia de carga utilizada, $\Delta_{i/d}^* = 0.655$ eV, es más grande en comparación con la barrera de difusión usadas en las simulaciones, $\Delta_{diff}^* = 0.370$ eV en el límite $x \rightarrow 0$. En la Figura 7.10c,

donde se grafica $\log|i|$ vs $\log t$, se observa una línea roja discontinua que corta a un punto del gráfico $\log|i|$ vs $\log t$, ese punto corresponde al máximo de $|i|t^{1/2}$ en la Figura 7.10b. La pendiente de la línea roja tangente a la curva es -0.5 (esto se muestra en la Figura 7.10d). Resultados similares fueron observados y descritos por Levi y col. [18]. La concordancia entre los resultados experimentales y las simulaciones confirma que las simulaciones reproducen el comportamiento del modelo experimental, al menos para este caso.

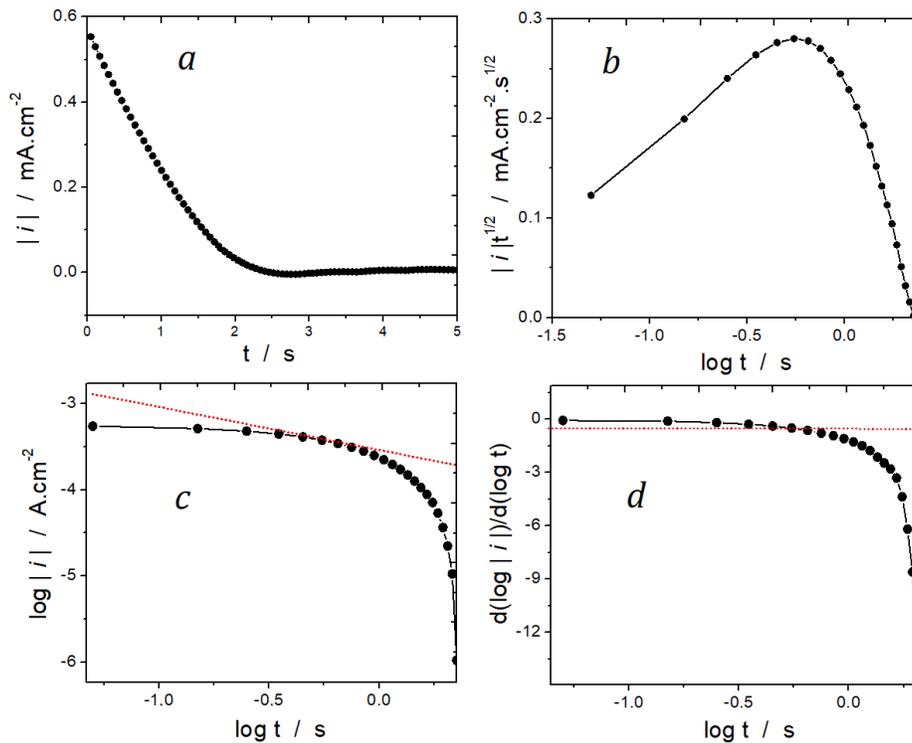


Figura 7.10. Resultados de simulación para un salto de potencial $E_1 \rightarrow E_2$. a- Valor absoluto de la corriente en función del tiempo. b- $|i|t^{1/2}$ vs $\log t$. c- logaritmo del valor absoluto de la corriente en función del logaritmo del tiempo. d- derivada del logaritmo del valor absoluto de la corriente en función del logaritmo del tiempo. En la figura c la línea roja es la tangente a la curva correspondiente al tiempo del máximo en la figura b. En la figura d la línea roja es el valor de la pendiente de la tangente dibujada en la figura c.

A continuación, se estudiarán los casos de salto de potencial con cambio de stage. Como estrategia, se separará el análisis en los procesos de intercalación y desintercalación.

7.3.2.2.2. Caso de intercalación: saltos de potencial $E_3 \rightarrow E_5$ y $E_3 \rightarrow E_4$

Este caso involucra dos tipos de saltos de potencial, $E_3 \rightarrow E_5$ y $E_3 \rightarrow E_4$ ver la Figura 7.9. En el primer salto, el sistema pasa del *stage II*, formado a potencial E_3 , a un potencial E_5 donde se forma completamente el *stage I*. En el segundo salto, el potencial final E_4 corresponde a uno donde se forma parcialmente el *stage I*.

Se empezará con el análisis del salto $E_3 \rightarrow E_5$, donde se espera una mayor velocidad de inserción de ion Li, ya que el potencial final E_5 es más negativo que E_4 . En la Figura 7.11a se muestra la fracción de ion litio x que ingresa en función del tiempo, la Figura 7.11b muestra la respuesta de la corriente i en función del tiempo y la Figura 7.11c muestra $|i|t^{1/2}$ vs $\log t$ luego de haber realizado el salto de potencial. El mínimo en $|i|t^{1/2}$ (Figura 7.11c) se ha marcado con una línea vertical discontinua de puntos y rayas, de la misma manera los puntos correspondientes al mismo tiempo en las Figuras 7.11a y 7.11b. Al principio, hay una gran velocidad de inserción de iones en el grafito, lo cual es evidente por un cambio repentino de x en la Figura 7.11a y que se corresponde con un cambio rápido de i en la Figura 7.11b. Luego, aproximadamente a $t \approx 1s$ (línea de puntos y rayas), hay un cambio abrupto en las respuestas de x e i , a partir de ese momento, los iones se intercalan más lentamente. A $t = 50s$ la corriente se ha reducido prácticamente a cero y la ocupación parece mantenerse en un valor constante. En el gráfico $|i|t^{1/2}$ vs $\log t$ (Figura 7.11c), se indica con flechas los picos p_1 y p_2 , que se encuentran separados por un mínimo. Ese mínimo está marcado con una línea discontinua de puntos y rayas vertical que corresponde al instante marcado por las líneas del mismo en las Figuras 7.11a y 7.11b. Esto demuestra que el cambio de comportamiento abrupto recientemente señalado de x y de i está en estrecha correlación con el mínimo en $|i|t^{1/2}$. Por otro lado, puede observarse que p_1 es

notablemente más grande que p_2 , esta diferencia se analizará en posteriores secciones dentro de este capítulo.

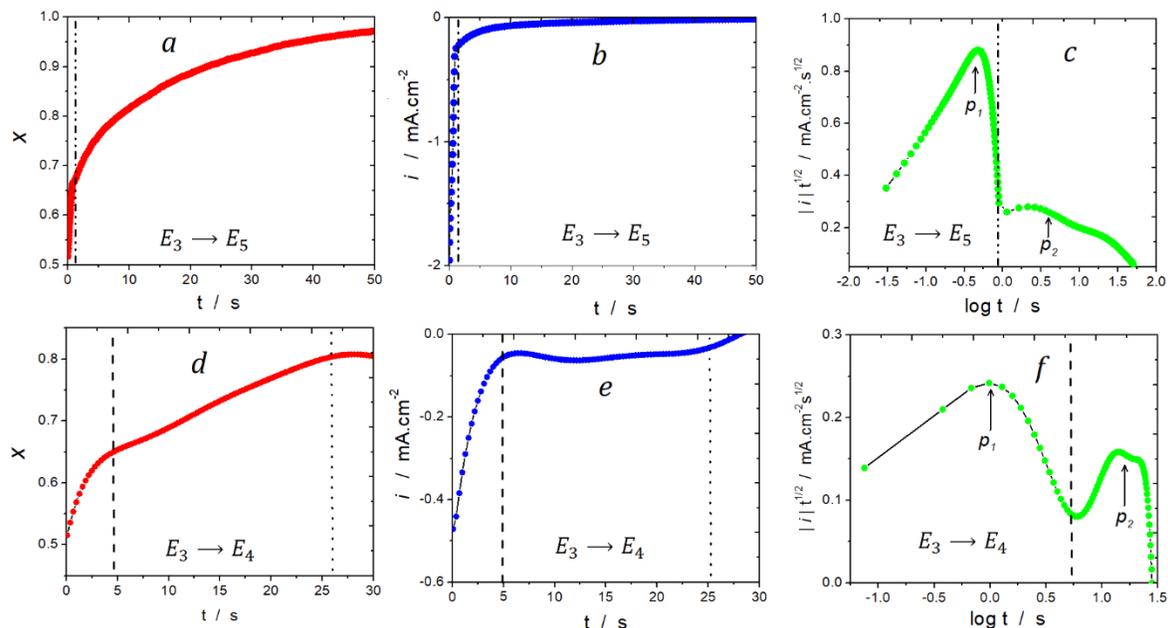


Figura 7.11. Resultados de kMC para el salto de potencial $E_3 \rightarrow E_5$ (a, b y c) y $E_3 \rightarrow E_4$ (d, e y f). De izquierda a derecha, los paneles presentan ocupación de la red x , corriente i y $|i|t^{1/2}$ en función del tiempo.

En la Figura 7.12 se presentan algunas capturas de las simulaciones de kMC que permiten observar la evolución del sistema en el tiempo y profundizar en el análisis del mecanismo de inserción. En esta figura, la interfase grafito / electrolito (por donde ingresan los iones Li) está a la izquierda de la caja de simulación, denotada por dos flechas negras que representan el intercambio de ion Li, y el extremo cerrado del electrodo está a la derecha (marcado con flechas tachadas). Inicialmente, $t = 0\text{ s}$, en la Fig. 7.12a y justo antes de cada salto de potencial, el sistema presenta una estructura que es típica del *stage II* con dominios Daumas-Hérolid (estructura defectuosa).

Cuando el tiempo comienza a correr, es decir cuando ocurre el salto de potencial $E_3 \rightarrow E_5$, ocurre una inserción rápida de iones que lleva a la formación de una porción de *stage I* en la interfase (círculo rojo en la Figura 7.12b, $t \approx 1\text{ s}$). La

gestación de este fragmento de *stage* más denso coincide temporalmente con el mínimo de $|i|t^{1/2}$, de la Figura 7.11c, y los cambios respectivos en el comportamiento de x y de i en las Figuras 7.11a y b, respectivamente. Luego, esta porción de *stage* I crece hacia la parte interior del electrodo a medida que avanza el tiempo (Figura 7.12c), mientras que otra porción de *stage* I se forma dentro del grafito, avanzando en la dirección opuesta (círculo azul). Cuando el sistema alcanza $t = 23\text{ s}$, Figura 7.12d, la corriente se hace prácticamente nula, por lo que el sistema está muy cerca del estado estacionario y de máxima carga. De hecho, en esta situación hay una parte de *stage* II que parece difícil de eliminar (círculo rojo), y el sistema demora otros 15 segundos en hacerlo (Figura 7.12e).

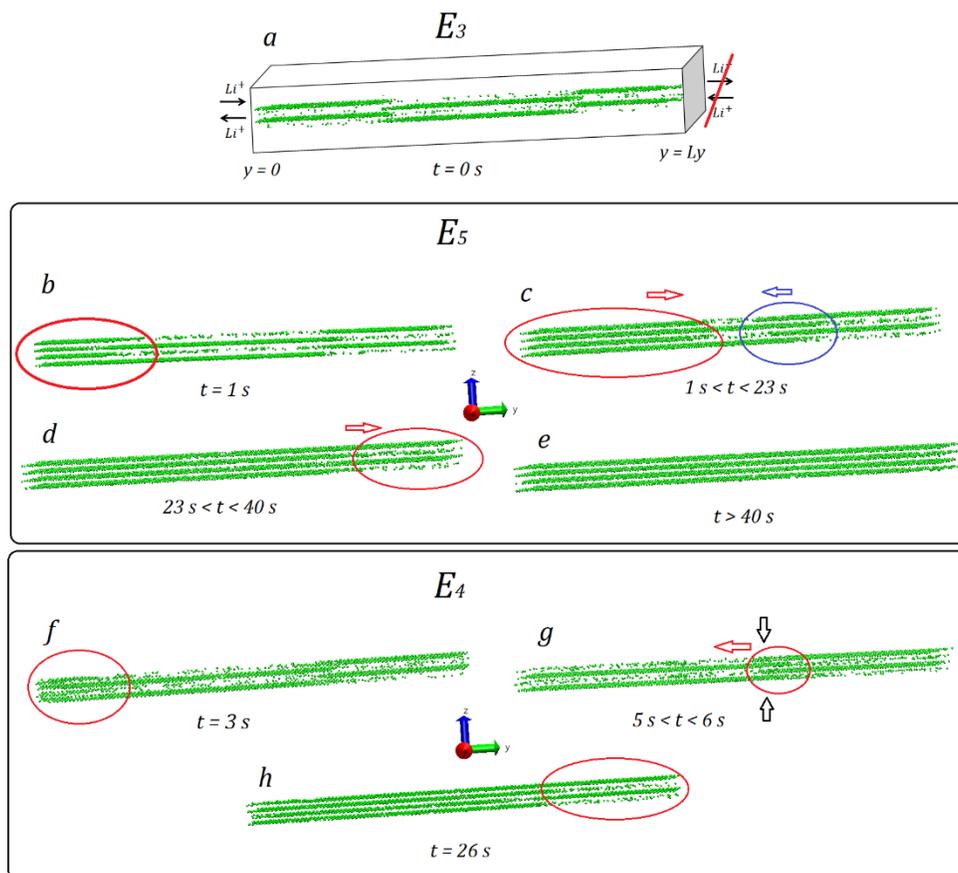


Figura 7.12. Capturas de simulaciones de kMC correspondientes a saltos de potencial de inserción de iones Li , en los diferentes tiempos, informados en la figura. Los iones litio se representan en con esferas de color verde y no se muestra el sustrato de grafito para mejor visualización. Los detalles de la caja se muestran en la Figura a. Las flechas rojas indican la dirección y la evolución de los límites móviles de los defectos del *stage* II o de los límites *stage* I-*stage* II dentro del grafito. El potencial inicial (E_3) se indica en la parte superior de la

Capítulo 7

figura, mientras que los potenciales finales para el resto de los cuadros (b, c, d, e, f, g y h) se indican dentro de cada una de las casillas.

Se puede racionalizar los hechos recientemente detallados de la siguiente manera: a medida que la porción de *stage I* se forma y crece desde la interfase hacia la parte interna del electrodo, la inserción de nuevos iones se vuelve poco probable y hace que el proceso sea más largo en el tiempo. Es decir que la porción de *stage I* actuaría como una obstrucción para la entrada de nuevos iones de litio. En este punto, es pertinente mencionar las conclusiones extraídas por Inaba y col. [21], que estudiaron la intercalación de ion litio en grafito utilizando espectroscopia Raman in situ. Estos autores encontraron un cambio del potencial de circuito abierto (OCV, por las siglas en inglés de “Open-circuit voltaje”) hacia potenciales más positivos al interrumpir la corriente negativa de cargado, junto con la evidencia espectroscópica de que el sistema se encontraba evolucionando hacia un *stage* de menor concentración de ion Li. Así, llegaron a la conclusión de que el potencial de circuito abierto del electrodo está determinado por el *stage* cercano a la superficie del electrodo. La Figura 7.12b es una evidencia clara que respalda la hipótesis: que mientras que la región de la interfase presenta la formación del *stage I* (círculo rojo), la parte interna del electrodo presenta un *stage II* con estructura de tipo Daumas-Hérol (DH).

Las Figuras 7.11 d, e y f muestran los resultados de kMC obtenidos para el salto de potencial más pequeño, $E_3 \rightarrow E_4$. Si se comparan la ocupación de la red x y la corriente i para los dos saltos de potencial analizados, se puede observar que la velocidad de inserción de iones inicial es más lenta en este último caso, para el salto de potencial es más pequeño. Sin embargo, y sorprendentemente, se tarda unos 20 segundos menos que en el caso anterior para alcanzar el estado estacionario. El estado estacionario se alcanza aprox a los 25 s para el salto pequeño de potencial mientras que para el salto de potencial mayor el estado se alcanza aproximadamente a los 45 s. La curva $|i|t^{1/2}$ vs $\log t$ de la Figura 7.11f muestra otra diferencia notable con respecto a la de la Figura 7.11c: la relación de

alturas entre p_1 y p_2 se hace más pequeña para $E_3 \rightarrow E_4$, siendo notablemente más bajo p_1 en comparación con el salto de potencial más grande.

Realizando un análisis de las capturas de las simulaciones kMC, se parte de la misma configuración inicial para el salto $E_3 \rightarrow E_4$ que para el salto $E_3 \rightarrow E_5$ (Figura 7.12a). Luego a $t \approx 3s$, aparece una obstrucción como la que se muestra en la Figura 7.12 f (círculo rojo), que corresponde al instante en el que se produce el cambio repentino en x y en i , así como el mínimo en $|i|t^{1/2}$ (primera línea discontinua en la Figura 7.11d, e y f). Como se puede observar, los iones aparentemente se nuclean cerca de la interfase para organizarse en un pequeño dominio de *stage I* (círculo rojo), obstruyendo de esta manera la inserción de nuevos iones. Luego, la obstrucción desaparece relativamente rápido, en menos de un segundo, para formar una estructura como la observada en la Figura 7.12 g. La inserción de partículas continúa moviendo los límites en la dirección de la interfase, como lo indica la flecha horizontal roja, con la formación de un fragmento de *stage I* (flecha vertical y círculo rojo) que crece entre dos porciones de *stage II* (una cerca de la interfase y otra uno en el extremo cerrado del electrodo). A $t \approx 27s$ el sistema alcanza una estructura como la de la Figura 7.12h, donde el sistema aparentemente no puede eliminar el fragmento de *stage II* (círculo rojo), que se encuentra lejos de la interfase.

7.3.2.2.3. Caso de desintercalación: saltos de potencial $E_5 \rightarrow E_3$ y

$$E_4 \rightarrow E_3$$

Ahora se analizarán dos situaciones de desintercalación, de forma similar al caso de inserción, comenzando con el salto más grande $E_5 \rightarrow E_3$. Los resultados de las simulaciones kCM para este salto se presentan en las Figuras 7.13 a, b y c.

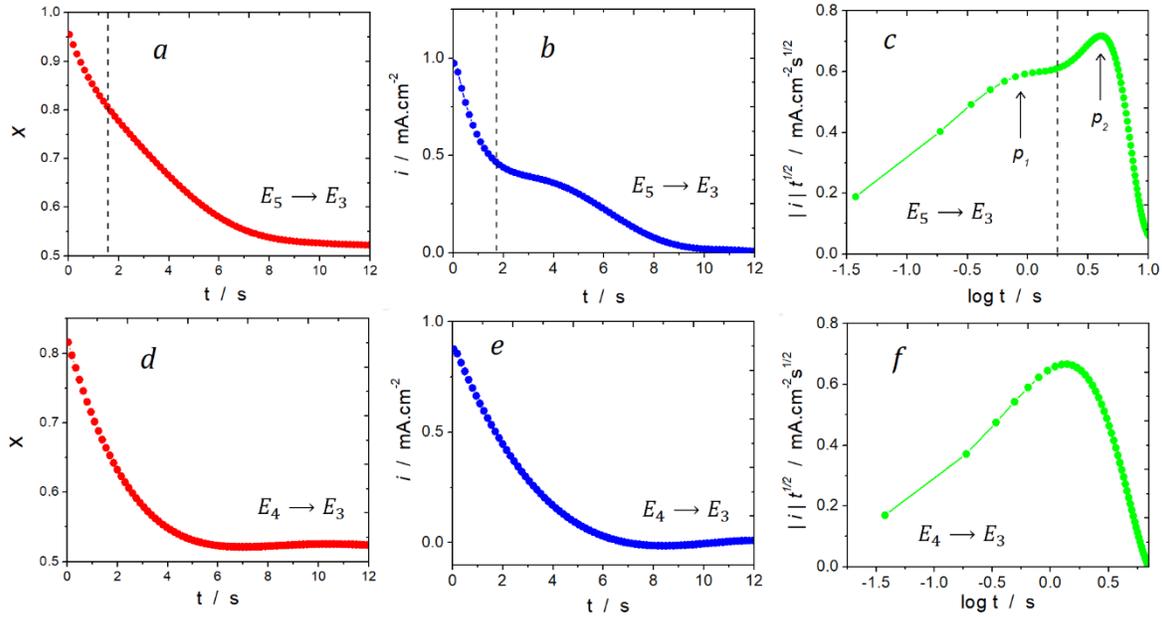


Figura 7.13. Resultados de kMC para los saltos de desintercalación $E_5 \rightarrow E_3$ (a, b y c) y $E_4 \rightarrow E_3$ (d, e y f).

Al inicio, hasta $t \approx 1.8$ s (línea discontinua de la Figuras 7.13a, b y c), los iones son eliminados rápidamente del grafito. Esto se puede visualizar tanto en las curvas de evolución de i como en x , en función del tiempo. Después de $t \approx 1.8$ s, el cambio en i se vuelve más lento, aparece un hombro alrededor de $t \approx 4$ s y luego continúa disminuyendo de forma monótona. Cerca del final del transitorio, en $t \approx 8$ s, hay una inflexión final en i , antes de alcanzar el estado estacionario. La gráfica $|i|t^{1/2}$ (Figura 7.13c) muestra dos picos combinados donde en oposición al caso de inserción, el primero (p_1) es más pequeño que el segundo (p_2). La región entre ambos picos, marcada con una línea discontinua, tiempos en las curvas de corriente i y x , también marcados con líneas discontinuas. Es notable cómo estos transitorios son diferentes a los del caso de inserción $E_3 \rightarrow E_5$, especialmente para $|i|t^{1/2}$ vs $\log t$, donde ahora p_1 es más pequeño que p_2 .

El mecanismo de desinserción para este salto $E_5 \rightarrow E_3$ se puede entender correctamente mediante el análisis de las configuraciones correspondientes obtenidas de las capturas de las simulaciones realizadas. La Figura 7.14a muestra

la configuración inicial del *stage I* (correspondiente al estado estacionario al potencial E_5), como en la Figura 7.12a, para recordar al lector las restricciones impuestas a el sistema se incluyen los detalles de la caja incluidos. Cuando ocurre el cambio de potencial, el sistema genera inicialmente varios huecos, creando un fragmento de *stage II* junto a la interfase, marcada con un círculo rojo en la Figura 7.14a. Nuevamente, como ocurrió en el caso de intercalación, la formación del *stage II* al inicio del proceso ocurre cerca de la interfase (*stage I* en el caso de la intercalación), lo cual está en concordancia con lo propuesto por Inaba y col. [21]: el potencial de circuito abierto del electrodo está determinado por el *stage* superficial (aquel cercano a la interfase). Una vez que se ha formado el *stage II*, los defectos se propagan en el electrodo (como lo indican las flechas rojas), a medida que se remueven los iones del grafito, Figura 7.14c. Finalmente, una parte del *stage II* (círculo rojo) se atasca al final del electrodo y parece ser removida muy lentamente (lo que presumiblemente lleva más tiempo del simulado aquí). Por lo tanto, la formación del *stage II* a partir del *stage I* implica tres pasos bien diferenciados: a) creación de los primeros defectos, b) propagación de estos defectos y c) alcance del estado estacionario. Esto coincide con tres comportamientos diferentes observados en los perfiles de corriente: a) caída de la corriente ($0s < t < 1.8s$), b) cambio abrupto de pendiente de la corriente, ($1.8s < t < 8.0s$), y c) caída final de la corriente ($t > 8.0s$). La transición entre a) y b) corresponde a la línea discontinua que separa el hombro y el máximo en la gráfica de $|i|t^{1/2}$ (Figura 7.13c).

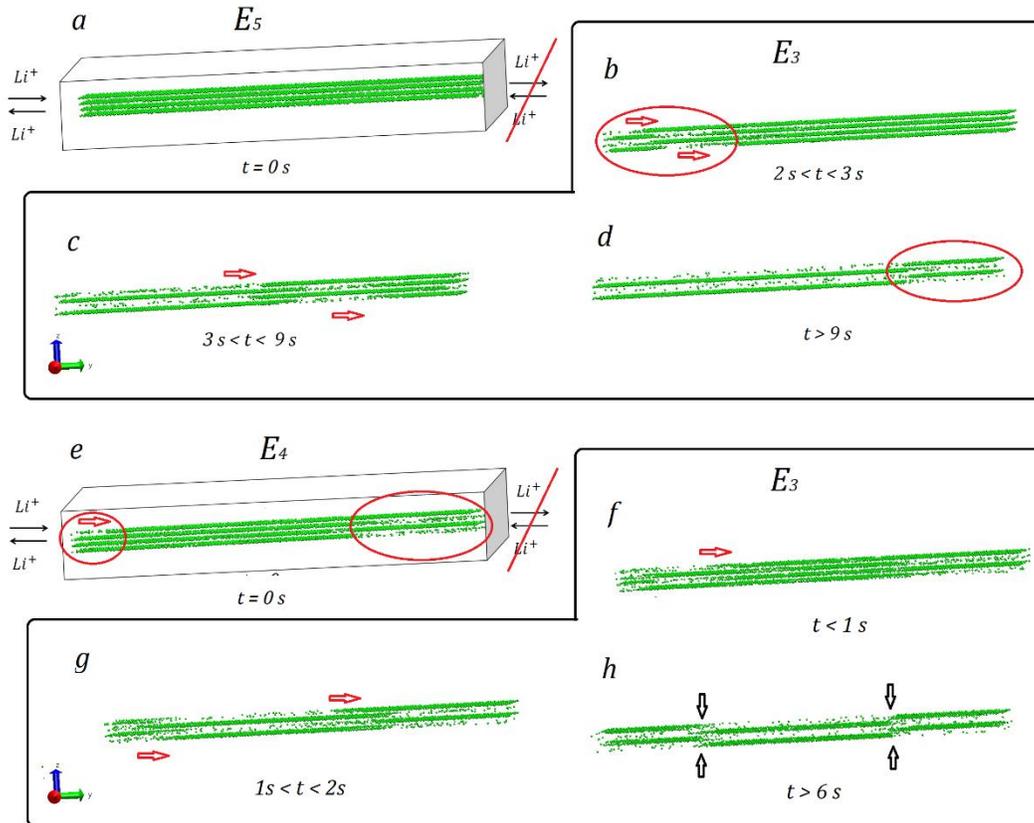


Figura 7.14. Capturas de las simulaciones para el proceso de desintercalación de iones Li . Los detalles de la caja se muestran en la Figura a y e, pero las condiciones impuestas se aplican a todas las capturas. Para mejorar la visualización de los fenómenos no se muestra el sustrato de grafito y los iones Li son mostrados en esferas verdes. Las flechas rojas indican la dirección de los límites móviles, como ya se indicó en la Figura 7.12. El símbolo que corresponde al potencial inicial se indica arriba de las figuras a y e, luego, el potencial final para el resto de las capturas (b, c, d, f, g y h) se indica dentro de la caja que lo contiene.

Al comparar estos resultados con las simulaciones de inserción, está claro que la velocidad de desinserción para $E_5 \rightarrow E_3$ (pasaje de los *stage I* \rightarrow *II*) es más rápida que la velocidad de inserción para $E_3 \rightarrow E_5$ (pasaje de los *stage II* \rightarrow *I*) (se necesitan 8 s frente a 35 s, respectivamente, para alcanzar el estado estacionario). Este no es un resultado trivial, y se debe enfatizar que Levi y col. [17] llegaron a la misma conclusión a través de sus experimentos. Esto sugiere, en términos generales, que la nucleación de iones y formación de huecos desempeñan diferentes funciones en los procesos de desintercalación e intercalación.

Para el salto de potencial $E_3 \rightarrow E_4$ la Figuras 7.13d, e y f, muestra la presencia de un único pico en $|i|t^{1/2}$. Así mismo se puede observar que los perfiles de evolución de la corriente y de la fracción de ion litio tienen comportamientos monótonos. Esta situación es la misma que la encontrada en el salto de potencial sin coexistencia de stages, Figura 7.10. La comparación de $E_4 \rightarrow E_3$ con $E_5 \rightarrow E_3$, muestra que no hay multiplicidad de picos $|i|t^{1/2}$ vs $\log t$ (Figura 7.13f) en el segundo caso.

Al observar las configuraciones obtenidas de la simulación para este caso, $E_3 \rightarrow E_4$, (Figura 7.14e, f, g y h), lo primero que se puede observar es que la configuración inicial (Figura 7.14e) no es de un *stage I* puro. Los círculos rojos indican las regiones vacías del sistema: al lado de la interfase hay una capa parcialmente vacía y en el otro extremo del electrodo hay un fragmento considerable de *stage II*. El otro hecho notable es que, aunque ambos saltos de potencial alcanzan el mismo potencial final E_3 , se observan dos casos cuando el sistema parte del potencial E_5 una configuración como la de Figura 7.14d y otra formada por varios defectos cuando se parte de E_4 , indicados con flechas negras en la Figura 7.14h, .

Discusión sobre la voltametría cíclica y la cronoamperometría

Las simulaciones potenciodinámicas como la voltametría cíclica (Sección 7.3.1) y cronoamperométricas (Sección 7.3.2.2), así como las contrapartes experimentales de la literatura [17,18], indican diferencias en los procesos de intercalación y desintercalación. Esto mismo se concluye conectando las respuestas electroquímicas i , x y $it^{1/2}$, y las configuraciones del sistema correspondientes que se obtienen a lo largo de las simulaciones. De esta manera, el mínimo encontrado entre los picos p_1 y p_2 en las respuestas de $it^{1/2}$ vs $\log t$ se puede conectar con el fenómeno de la coexistencia de fases cuando se forma el stage cerca de la interfase al comienzo del paso cronoamperométrico. Este fenómeno es particularmente relevante cuando se pasa de un potencial en el que se establece

un stage puro al alcanzar el estado estacionario (por ejemplo, el stage II en E_3), a un potencial donde se puede formar otro stage (E_4 o E_5). Ahora surge la pregunta: ¿Por qué p_1 es predominante respecto a p_2 en la intercalación, mientras que p_2 prevalece en la desintercalación? Para dar respuesta, se compara la altura de p_1 en $E_3 \rightarrow E_5$ (Figura 7.11c) con la altura correspondiente en $E_3 \rightarrow E_4$ (Figura 7.11f). Mientras que p_2 en ambos casos está en el mismo orden de magnitud, la altura de p_1 cambia fuertemente en ambas situaciones, siendo considerablemente más grande para el salto de potencial más grande. Por esta razón, se centrará la atención en el análisis de p_1 . Cuando el sistema salta bruscamente a un potencial de inserción positivo muy bajo, la velocidad asociadas al proceso de inserción de iones es más rápida, mientras que las velocidades de difusión siguen siendo las mismas. Dado que el mínimo observado en $it^{1/2}$ vs $\log t$ está relacionado con la coexistencia de *stages*, la altura del pico p_1 puede ser asociada a la inserción de iones Li que ocurre antes de la coexistencia de fases. Se puede racionalizar esto de la siguiente forma: si las partículas no interactuaran entre sí, los iones Li se propagarían rápidamente a la parte interior del electrodo. Sin embargo, dado que la interacción entre partículas en la misma lámina es atractiva, los iones Li se acumulan en la interfase mientras se insertan. A una conclusión similar llegó Levi y col. [18]. Sin embargo, los resultados presentes están respaldados por un marco teórico-atomístico.

Contrariamente a la observación realizada en la intercalación, en la desintercalación p_2 es mayor que p_1 para el salto de potencial $E_5 \rightarrow E_3$ y se observa un sol pico en el salto $E_4 \rightarrow E_3$. Al comparar la altura de los picos para ambos saltos, se encuentra que el pico para $E_4 \rightarrow E_3$ (Figura 7.13f) coincide con p_2 en $E_5 \rightarrow E_3$ (Figura 7.13c). El comportamiento de p_2 es aquí similar al observado en el caso de la intercalación, donde p_2 tenía una magnitud similar para ambos saltos de

potencial. Esta similitud del comportamiento de p_2 en la intercalación y la desintercalación lleva a sugerir que el pico en la Figura 7.13 f se debe al proceso p_2 , mientras que p_1 ha desaparecido.

Llegado a este punto, se puede conectar las presentes simulaciones con algunos resultados experimentales relevantes. Como se comentó en la Sección 1.3.3, Levi y col. [18] observaron dos picos en el gráfico $it^{1/2}$ vs $\log t$, como es el caso en las simulaciones actuales, allí donde existe coexistencia de fases durante la intercalación / desintercalación. Estos autores relacionan el primer pico (p_1 para nosotros) con el control de transferencia de carga y p_2 con un control mixto de transferencia de carga y difusional. Teniendo esto en cuenta, se analizará cómo este cambio en el control de velocidad global del proceso se torna evidente en las simulaciones. Se centrará la discusión en la inserción de iones Li en el salto de potencial más grande $E_3 \rightarrow E_5$. Al comienzo, la probabilidad de inserción de iones Li depende solo de la barrera de energía de inserción (la mitad de los sitios de inserción están disponibles energéticamente para insertar ion Li en la interfase), es decir, no hay otros factores que ocluyan la inserción de iones Li (Figura 7.15a). En estas condiciones de baja ocupación, la inserción de iones litio solo se controla mediante la transferencia de carga. Pero, cuando la concentración de iones litio en la interfase comienza a aumentar, se forma la obstrucción de iones Li en la interfase (Figura 7.1 5b), entonces la etapa determinante no solo está controlada por la barrera de energía de inserción, sino también por la difusión de los iones Li que deben generar huecos en la obstrucción formada por la porción de *stage I*, para que puedan ingresar nuevos iones litios a la estructura del grafito. En esta etapa, la difusión comienza a controlar el proceso dado que la interacción de los iones Li es atractiva en el mismo plano. Entonces para que se generen los huecos en la obstrucción, deben ocurrir eventos de difusión de una región concentrada de ion Li (la obstrucción de la interfase) a una zona diluida (un área de la red vacía). Esto último es un proceso son mucho más lento si se compara, por ejemplo, con la

velocidad de difusión de un solo ion Li de un sector diluido a una región rica en iones Li. Por lo tanto, bajo estas condiciones, se espera un control mixto.

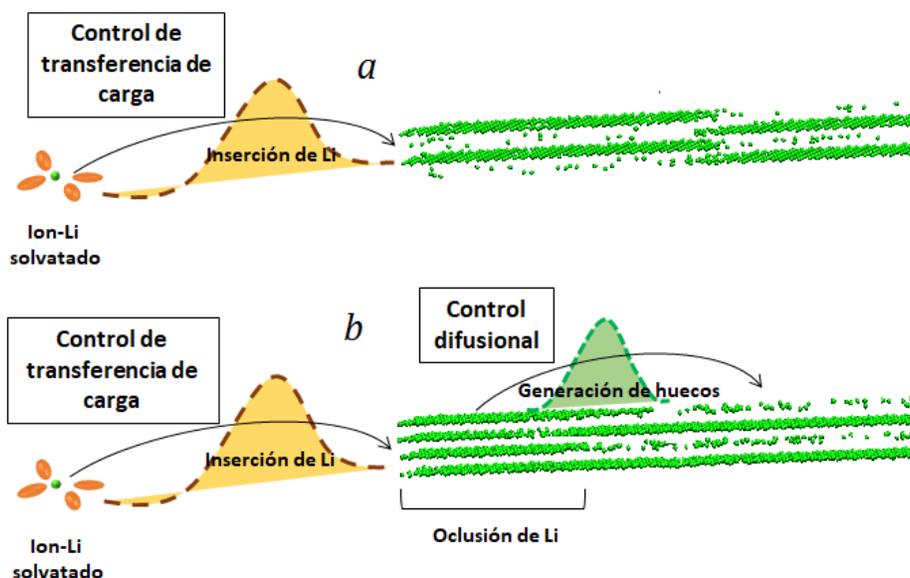


Figura 7.15. Diferentes procesos de control de velocidad globales en diferentes intervalos de tiempo que ocurren durante un salto de potencial de inserción. Las instantáneas fueron tomadas de un salto potencial de $E_3 \rightarrow E_5$. Las curvas de colores representan las barreras de energía para la transferencia de carga (inserción de iones Li) en la interfase (naranja) y la difusión para generar un agujero en la obstrucción de iones Li junto a la interfase (verde). a- configuración inicial en E_3 . b- configuración extraída de la simulación tiempo después de que se aplica E_5 , cuando se forma la obstrucción de iones Li junto a la interfase (coincidente con el mínimo de $it^{1/2}$ vs $\log t$ entre p_1 y p_2).

7.3.3. Difusión de ion litio en grafito

Los estudios acerca de la difusión de ion Li en grafito son importantes para mejorar las características de las baterías de ion-litio, puesto que la difusión es uno de los fenómenos responsables de las velocidades de carga y descarga de los electrodos de las baterías. Sin embargo, el proceso de difusión de ion Li en grafito aún no está del todo comprendido; existen, por ejemplo, dificultades en la medición experimental de los coeficientes de difusión, en parte por la incertidumbre en la determinación de los parámetros necesarios para el cálculo de los coeficientes [5,20]. Es por ello, que los estudios difusionales mediante simulaciones computacionales pueden dar respuestas de una manera más sencilla a cuestiones

que experimentalmente son técnicamente complejas. Los estudios experimentales de relevancia para la presente tesis han sido mencionados en la Sección 1.3.3 del Capítulo 1.

Por lo general, el coeficiente de difusión químico (D_{Li}) se calcula con métodos de simulación que computan los desplazamientos cuadráticos medios y el factor termodinámico (Θ) para diferentes ocupaciones de ion litio. Luego, se obtiene el coeficiente de difusión utilizando la llamada fórmula de Kubo-Green [22] como:

$$D_{Li} = \Theta D_j = \frac{1}{2d} \left(\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} \right)^{-1} \left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i \right)^2 \right\rangle \quad (7.20)$$

donde D_j es coeficiente de difusión de salto, $\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\Theta}$ es la fluctuación cuadrática media normalizada, Δr_i el desplazamiento de la partícula i en el momento t y d es la dimensión del sistema. Desde un punto de vista termodinámico, el factor termodinámico Θ está relacionado con la isoterma de inserción y el potencial químico μ según:

$$\Theta = \left(\frac{\partial (\mu / k_B T)}{\partial \ln x} \right)_T \quad (7.21)$$

Es bien sabido que calcular Θ para las transiciones donde existe una coexistencia de fases es una tarea difícil [22,23]. Esto es debido a que el cambio de la ocupación x con el potencial del electrodo E se vuelve pronunciado, como es el caso de una transición de fase de primer orden, en principio Θ debe divergir. Las isotermas de equilibrio de GCMC para la inserción de iones litio en grafito muestran saltos abruptos de la composición de ion litio de una etapa a otra debido a las condensación de las partículas, de modo que el cálculo de Θ se vuelve problemático desde un enfoque GCMC, y por lo tanto también lo es el cálculo de los coeficientes de difusión a diferentes grados de ocupación x . De hecho, no hay muchos trabajos teóricos que analicen esta temática. Además, como se ha

mostrado en el Capítulo 6, la cinética de inserción de Li^+ puede generar estructuras metaestables (estructuras Daumas-Herold), de modo que los valores determinados no se corresponden estrictamente con los de los estados de menor energía. Para resolver este problema y con el objeto de comparar con la situación experimental, se propone calcular mediante simulaciones de kMC los coeficientes de difusión con una ecuación equivalente a la ecuación (7.20) [22], pero utilizando ecuaciones teóricas de los coeficientes de difusión de salto (D_j) y obteniendo Θ derivando las isothermas de simulación para una velocidad de barrido lenta, donde se forman estructuras metaestables (Daumas-Herold). Por lo tanto, el enfoque para el cálculo de D_{Li} es:

$$D_{\text{Li}} = \left(\frac{\partial(\mu / k_B T)}{\partial \ln x} \right)_T D_j \quad (7.22)$$

con

$$D_j = \frac{1}{2d} \langle \Gamma \rangle \lambda^2 \quad (7.23)$$

donde $\langle \Gamma \rangle$ es el valor promedio de las velocidades de los saltos difusionales sobre todas las partículas y λ es la distancia de salto característica.

Las simulaciones de kMC se llevaron a cabo en el Ensemble Canónico. El tamaño del sistema es el mismo que el utilizado para las simulaciones de voltametría cíclica. Cada punto de la gráfica $\log(D)$ vs x se obtuvo mediante el siguiente procedimiento: primero, se realizó una simulación cronoamperométrica a un potencial de electrodo determinado, donde se obtuvo un valor de x en estado estacionario. Una vez que el sistema alcanzó el estado estacionario, se usó una de las configuraciones en el Ensemble Canónico para calcular $\langle \Gamma \rangle$.

El factor termodinámico Θ fue obtenido al derivar (numéricamente) la isoterma obtenida a una velocidad de barrido baja a partir de las simulaciones de voltametría cíclica de la Sección 7.3.2.1. La Figura 7.16 muestra la variación de Θ con el grado de ocupación y en el inserto se muestra la gráfica de x vs μ

correspondiente. En este caso solo se usaron datos calculados para el proceso de intercalación. Sin embargo, el uso de los valores de los datos de desintercalación arroja resultados similares, pero con una pequeña histéresis, como se observa en la línea de puntos de las Figuras.

La Figura 7.17 muestra el resultado de $\log(D)$ vs x . Los cuadrados negros vacíos representan D_j y los círculos rojos D_{Li} . Se observa un máximo absoluto en D_j para $x \rightarrow 0$ que luego decrece cuando se incrementa el grado de ocupación x , con un pequeño salto en $x \approx 0.55$. El comportamiento de D_j es una consecuencia de los cambios de $\langle \Gamma \rangle$ con la ocupación, según la ecuación (7.23), y eso es debido a las interacciones entre las partículas del sistema. A medida que aumenta la ocupación de la red, las interacciones atractivas entre las partículas disminuyen el coeficiente de difusión y con ello la velocidad con las que los iones se mueven dentro de las láminas de grafito, por lo que, como tendencia general, se espera que D_j disminuya con el aumento de la ocupación. Sin embargo, a $x \approx 0.55$ se produce una transición orden-desorden [24,25]. Esta transición es una consecuencia de las interacciones repulsivas entre los iones en diferentes láminas: en ocupaciones muy bajas, todas las láminas se llenan de manera más o menos homogénea, pero, en algún punto, las interacciones repulsivas entre iones Li de capas vecinas conducen al *stage II* (más correctamente, un *stage II* defectuoso tipo DH). A medida que el *stage I* comienza a formarse a partir del *stage II*, las interacciones repulsivas se tornan más relevantes, lo que lleva a un pequeño aumento en D_j . Para esquematizar cómo están involucradas las interacciones, se muestra un gráfico $\frac{\partial E_{Li}}{\partial x}$ vs x (Figura 7.18)., que fue obtenido del gráfico de E_{Li} , que es la energía por partícula de ion Li, en función de la ocupación x . Es notable cómo $\frac{\partial E_{Li}}{\partial x}$ vs x aumenta cuando se forma el *stage II*, debido a las interacciones repulsivas.

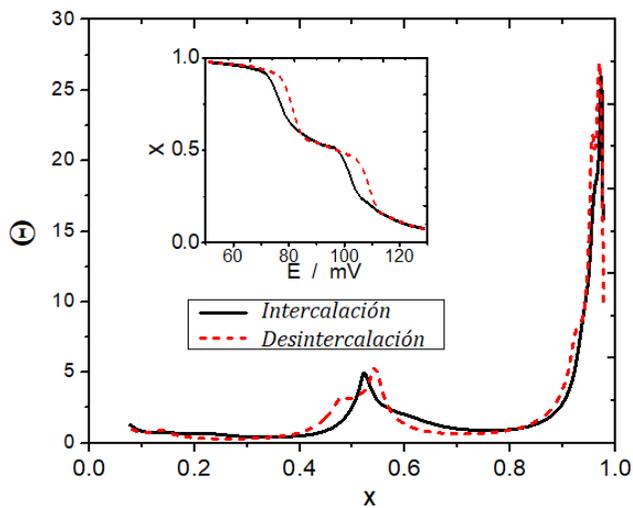


Figura 7.16. Factor termodinámico obtenido a partir de los datos de voltametría cíclica a 296 K, de acuerdo con la ecuación (7.21). El gráfico inserto muestra la isoterma para una velocidad de barrido lenta.

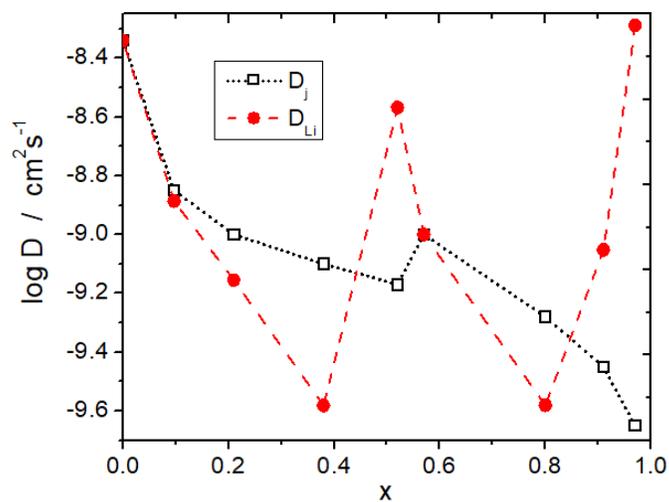


Figura 7.17. Coeficientes de difusión D_j (en negro), calculados con la ecuación (7.23) y D_{Li} (en rojo), calculados con la ecuación (7.22), obtenidos a través de simulaciones kMC canónicas

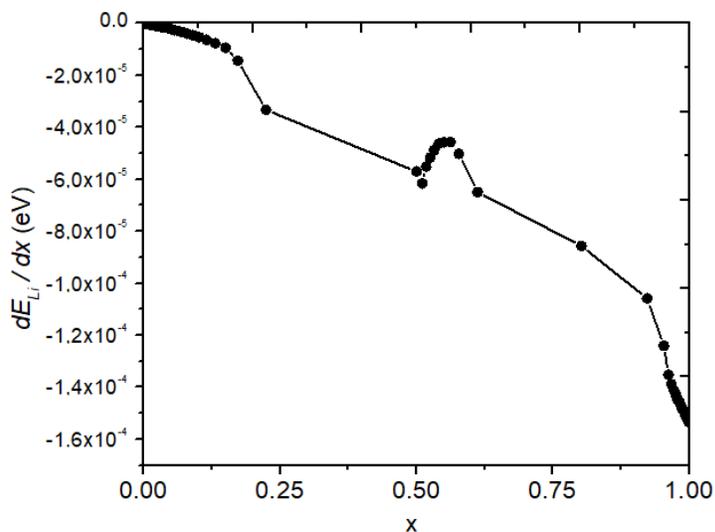


Figura 7.18. $(\partial E_{Li} / \partial x)$ vs x para visualizar la influencia de las interacciones entre las partículas.

Una primera inspección de la Figura 7.17 muestra una notable similitud con los resultados presentados en la Figura 1.16 del Capítulo 1, extraída de la Referencia [20]. Los coeficientes de difusión D_{Li} de las simulaciones presentadas en este capítulo son comparables con los resultados de los experimento de Titulación de Potencial Intermitente (PITT, por sus siglas en inglés), donde hay valores máximos en las composiciones de los stages puros y cuando $x \rightarrow 0.0$, y mínimos para las composiciones de ion litio intermedias entre los stages. En tanto que los resultados de D_j se asemejan a los coeficientes de difusión obtenidos a partir de la fórmula clásica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), donde hay valores mínimos en las composiciones de stages puros $x=0.5$ y $x \rightarrow 1.0$; sin embargo, en este último caso no se puede establecer una correlación, ya que los resultados experimentales deben reflejar los valores del coeficiente de difusión químico.

7.3.4. Densidad de corriente de Intercambio

Otro de los aspectos de gran relevancia a tener en cuenta para mejorar las características de una batería ion-litio (como la velocidad de carga/descarga), es el estudio de los fenómenos cinéticos que ocurren en la interfase grafito / solución. Al

respecto, la densidad corriente de intercambio es un parámetro cinético para estudiar los fenómenos interfaciales en el estado estacionario. Trabajos y resultados de relevancia para la presente tesis fueron presentados en la Sección 1.3.3 del Capítulo 1.

Para obtener las densidades de corriente de intercambio, j_0 , para diferentes composiciones de ion Li en grafito, se utilizará dos enfoques diferentes, que se denotará como *estático* y *dinámico*. En todos los casos, el tamaño del sistema utilizado para las simulaciones de kMC fue de $M = 24 \times 108 \times 4$ ($L_x = 59.04 \text{ \AA}$, $L_y = 230.04 \text{ \AA}$, $L_z = 13.40 \text{ \AA}$, respectivamente). j_0 se obtuvo dividiendo la corriente de intercambio i_0 por el área de la sección transversal del sistema $A_{xz} = L_x \times L_z$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

En el caso del enfoque estático, se realizaron simulaciones cronoamperométricas a diferentes potenciales de electrodo, dejando al sistema evolucionar hacia el estado estacionario. Bajo esta última condición, el número de iones intercalados y desintercalados por unidad de tiempo se igualan y, por lo tanto, la corriente neta de ion litio a través de la interfase se anula. Esto se puede analizar también en términos de corriente de oxidación i_{ox} y corriente de reducción i_{red} : en el estado estacionario $i_0 = |i_{red}| = i_{ox}$. Para una ilustración gráfica ver la Figura 6.6. Utilizamos la convención electroquímica habitual, donde las corrientes de oxidación son positivas, mientras que las corrientes de reducción son negativas.

En la Figura 7.19 se presenta una evolución temporal típica de las diferentes contribuciones de densidad de corriente, j_{ox} , $|j_{red}|$ y la densidad de corriente neta $|j|$. En esta Figura se muestra cómo j_0 (línea discontinua) se obtiene a partir de un salto de potencial de desintercalación. En este caso, después de alcanzar un estado estacionario a 120 mV, se aplicó un cambio de potencial a 150 mV. Mientras que la figura principal muestra las contribuciones separadas de j_{ox} y $|j_{red}|$, el inserto presenta la densidad de corriente neta $j = j_{ox} + j_{red}$ del sistema en función del tiempo. Después de dos segundos, se puede apreciar que j_{ox} y j_{red} oscilan

alrededor de un valor constante (j_0 , línea discontinua). Consideramos que se alcanzó el estado estacionario analizando el comportamiento de las distribuciones de energía en un gráfico de Flyvbjerg-Petersen, según la Referencia [26].

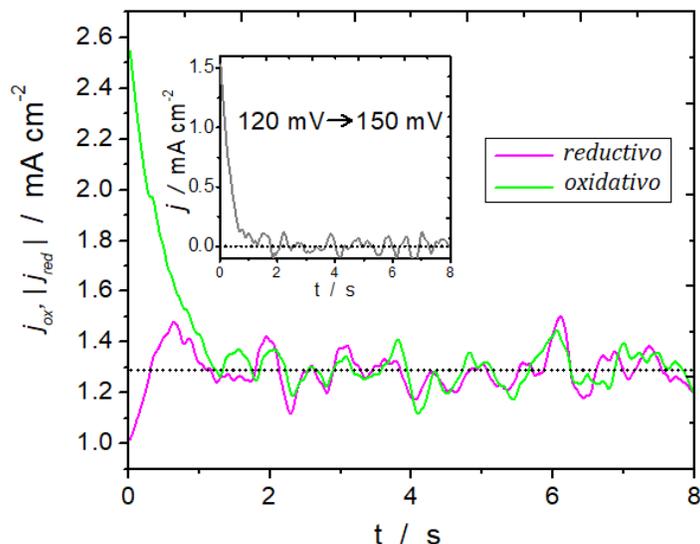


Figura 7.19. Contribuciones de la densidad de corriente de oxidación j_{ox} y el valor absoluto de la densidad de corriente de reducción $|j_{red}|$, en función del tiempo, para un salto de potencial de desintercalación de 30 mV.

j_0 está indicado con una línea discontinua negra. La figura inserta muestra la evolución de la densidad de corriente total j en función del tiempo y muestra los valores entre los que se ha realizado el salto de potencial.

La Figura 7.20a presenta la evolución de j_0 vs x obtenida de las simulaciones de kMC. Las simulaciones cronoamperométricas para obtener los valores de j_0 a distintos grados de ocupación de ion litio en grafito se realizaron en ambas direcciones, intercalación y desintercalación, y los valores informados se obtuvieron a partir de un promedio de ambas simulaciones. Es evidente que a medida que x crece desde $x \approx 0$, j_0 aumenta, hasta los límites de $x = 0.2$ (zona I). Luego, no se evidencian cambios significativos en j_0 en el rango $0.2 \leq x \leq 0.8$ (zona II). Para $x > 0.8$ (zona III), j_0 disminuye hasta alcanzar un valor mínimo en la ocupación máxima de ion Li. Los aspectos cualitativos de esta figura se pueden vincular con el cálculo de la densidad de la corriente de intercambio en términos de una isoterma de Butler-Volmer / Frumkin, según lo formulado por Levi y Aurbach en

la referencia [12]. De acuerdo con esto, la corriente neta que fluye para este sistema puede escribirse como [27]:

$$i = Q \frac{dx}{dt} = Q \left\{ k_{-1} x \exp \left[-\frac{\alpha_{BV} F}{RT} (E - E_0) + \alpha_{BV} gx \right] - k_1 c_{Li^+} (1-x) \exp \left[\frac{\alpha_{BV} F}{RT} (E - E_0) - (1 - \alpha_{BV}) gx \right] \right\} \quad (7.24)$$

donde Q es la carga correspondiente a la máxima ocupación de la red ($x=1$), k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad de intercalación y desintercalación, respectivamente; F , R y T son la constante de Faraday, la constante de los gases ideales y la temperatura, g es un parámetro de interacción, c_{Li^+} es la concentración de ion litio en solución y α_{BV} es el factor de simetría para la transferencia de carga.

Si se toma $i = 0$ en la ecuación (7.24), conduce a la isoterma de intercalación:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_{Li^+} \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_0) \right] \exp(-gx) \quad (7.25)$$

Reemplazando la ecuación (7.25) en uno de los dos términos de la resta de la ecuación (7.24) (ya que la oxidación y la reducción se igualan en el estado estacionario) se obtiene la densidad de corriente de intercambio:

$$i_0 = Q (k_1)^{1-\alpha_{BV}} (k_{-1})^{\alpha_{BV}} (c_{Li^+})^{1-\alpha_{BV}} (1-x)^{1-\alpha_{BV}} x^{\alpha_{BV}} e^{(2\alpha_{BV}-1)gx} \quad (7.26)$$

En el caso que $\alpha_{BV} = 0.5$ la ecuación previa se reduce a:

$$i_0 = Q k_1^{0.5} k_{-1}^{0.5} c_{Li^+}^{0.5} (1-x)^{0.5} x^{0.5} \quad (7.27)$$

La Figura 20b muestra j_0 vs x para la ecuación (7.27) con una línea discontinua color rojo, junto con los resultados obtenidos de las simulaciones en círculos negros; se pueden encontrar similitudes del tipo cualitativas, principalmente en las denominadas zona I y zona III. La predicción de la isoterma de Frumkin ha sido aplicada por Dees y col. [28] para discutir la corriente de intercambio de un electrodo positivo de óxido de níquel y por Ecker y col. [29], que presentaron los resultados para el sistema ion-litio / grafito.

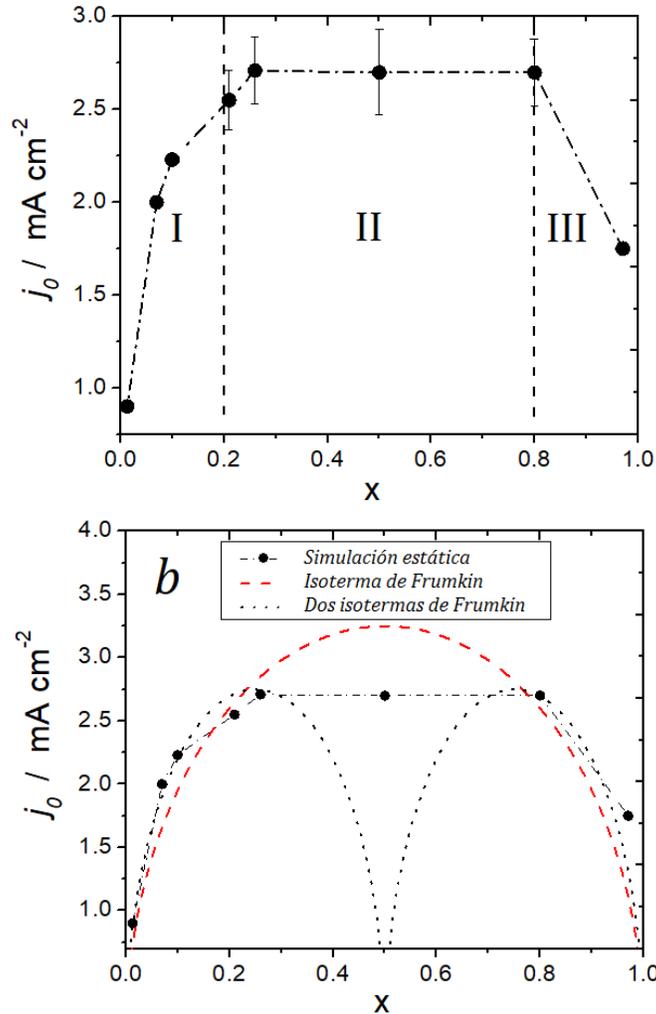


Figura 7.20.a) Densidad de corriente intercambio promedio calculada utilizando el enfoque estático descrito en el texto, usando pasos potencioestáticos. b) comparación de los resultados de la figura a) Línea roja discontinua: predicción de la isoterma de Frumkin, Ecuación (7.27), y línea de puntos negra: considerando dos isothermas de Frumkin separadas.

En la Figura 7.20b también se muestra la predicción asumiendo dos isothermas de Frumkin separadas (línea punteada negra), una para la formación del *stage II* (baja ocupación de iones litio) y otra para la formación de *stage I* (alta ocupación de iones litio). Se puede apreciar que las curvas de las isothermas de Frumkin separadas siguen más de cerca los datos simulados, denotando la naturaleza compleja del fenómeno presente. Esto es de esperar, ya que, en una visión aproximada, y sin tener en cuenta los *stages* anteriores al *stage II*, se observan dos componentes principales en los picos voltamétricos, que

corresponden a la formación del *stage II* y del *stage I* (Figura 7.2). Sin embargo, la notable diferencia que se encuentra entre los resultados de j_0 simulados y para dos isotermas de Frumkin es que mientras que en el primer caso j_0 es plano en las inmediaciones de $x = 0.5$, las dos isotermas de Frumkin muestran un mínimo en $x = 0.5$.

Esta última predicción es comprensible: un modelo “perfecto” de Rüdorff-Hoffmann (RH) del *stage II* [30] es la combinación alternada de dos estructuras: una lámina de grafito llena de iones litio, separada por láminas de grafito casi vacías. La densidad de corriente de intercambio esperada para este tipo de estructuras (una lámina llena y una vacía) es cercana a cero: las capas llenas no pueden aceptar más iones y las capas vacías no pueden entregarlos. Esta es la predicción de (7.27) para ambos extremos, $x = 0$ y $x = 1$. La razón por la cual j_0 decrece en las simulaciones $x = 0.5$ se puede entender si se observa la Figura 7.21.

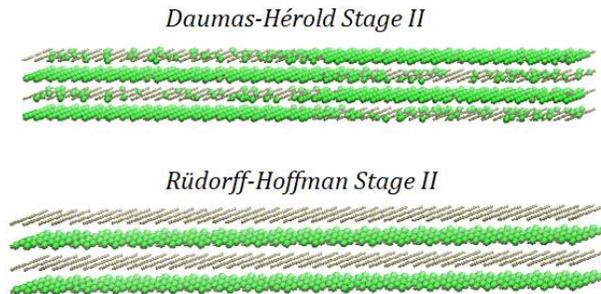


Figura 7.21. Esquemas de los dos modelos de Daumas-Herold (arriba) y de Rüdorff-Hoffmann (abajo) para el *stage II*.

De la Figura 7.21 (cuadro superior) se puede observar que el sistema no presenta una estructura de *stage II* tipo Rüdorff-Hoffmann, sino una estructura típica de Daumas-Herold, que son estados metaestables, como se ha mencionado en el Capítulo 6. Por lo tanto, en el caso de las estructuras DH, el intercambio de iones con la solución no está promovido por capas totalmente llenas / vacías alternadas, sino más bien por capas medio llenas, como se muestra en la Figura 21 cuadro superior. Como se discutió en el capítulo 6, las estructuras DH [31] son el resultado de un lento equilibrio con la solución, y la obtención de RH se podría gestar después

de tiempos extremadamente largos, o estableciendo una velocidad de intercambio artificialmente grande con la solución. Para evaluar cuál sería j_0 predicha por las simulaciones en el caso de una estructura perfecta de RH del stage II, se ha construido dicha estructura de RH y posteriormente calculado j_0 de dos maneras diferentes. Una "congelado" las ocupaciones de los iones en la red, y corriendo una simulación de kMC, pero sin permitir el intercambio de partículas con la solución. j_0 para este caso fue de 0.23 mA.cm^2 . En la segunda estrategia de calcular j_0 , se permitió el intercambio iónico de la estructura RH con la solución. En este caso, el valor resultante fue $j_0 = 0.40 \text{ mA.cm}^2$. Este es el valor que se obtendría después de un tiempo de equilibrio infinitamente largo a $E = 90 \text{ mV}$. Entonces, si se inserta el último resultado dentro de la Figura 7.20b, el punto para $x = 0.5$ se reducirá a un mínimo profundo como la predicción formulada usando las dos isothermas de Frumkin. Esto muestra la fuerte influencia de la cinética en el sistema presente, impidiendo que se alcance el equilibrio a tiempos razonables.

En el caso del enfoque dinámico para la determinación de la densidad de corriente de intercambio, se realizaron voltagramas cíclicos a 0.15 mV.s^{-1} (la velocidad de barrido más baja utilizada en el presente trabajo), y la densidad de la corriente de intercambio se determinó contando el número de iones Li insertados (eliminados) en (de) la interfase por unidad de tiempo durante los barridos de potencial. La Figura 7.22 presenta la ocupación dinámica de la red en los barridos de litación (cuadrados negros) y delitación (círculos rojos), mientras que la Figura 7.23 se muestran los j_0 durante barridos negativos (cuadrados negros) y positivos (círculos rojos).

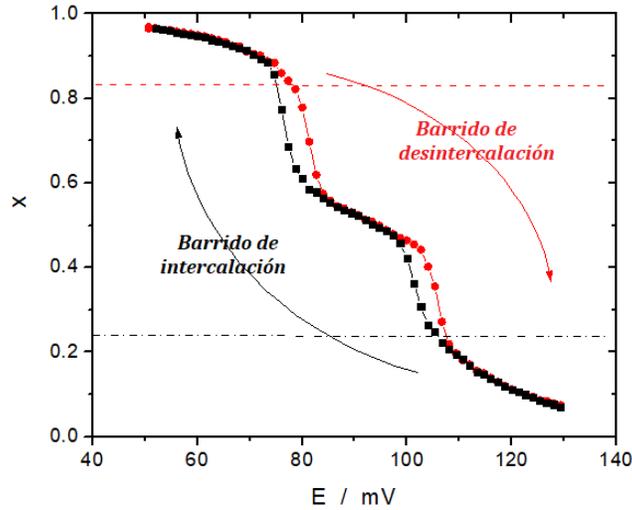


Figura 7.22. La ocupación del grafito durante los barridos de intercalación (negro) y de desintercalación (rojo) se utiliza para determinar las densidades de corriente de intercambio dinámico, voltametría cíclica obtenida a $v = 0.15 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las líneas discontinuas horizontales marcan dos ocupaciones determinadas.

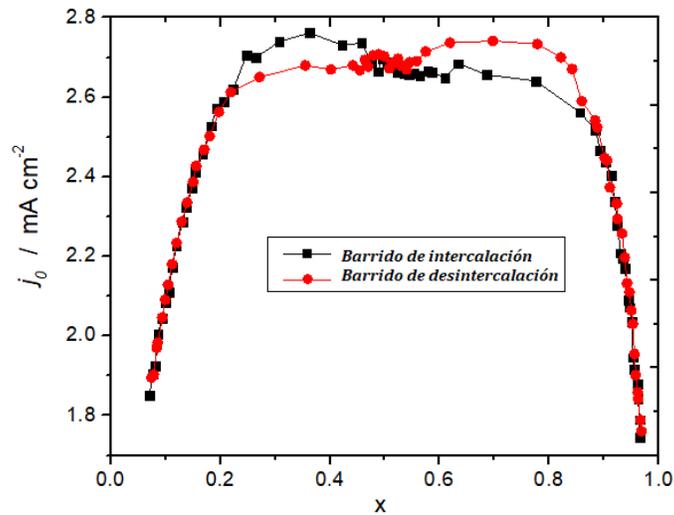


Figura 7.23. Determinación dinámica de la densidad de corriente de intercambio durante barridos de potencial de intercalación (negro) y desintercalación (rojo).

Mientras que el inicio de la curva del barrido de potencial negativo, o de intercalación de iones litio (cuadrados negros), presenta una sobreestimación de j_0 a ocupaciones bajas (entre 0.2 y 0.5), ocurre lo mismo en el barrido de potencial positivo, o de desintercalación de iones litio, donde se sobreestima j_0 pero esta vez a ocupaciones altas (entre 0.6 y 0.9). Cuando el grafito se deslitha en un barrido de

potencial positivo, la corriente positiva es mayor que la corriente negativa, como se observa en la Figura 7.19a tiempos cortos. Esto es así porque, para que haya un aumento de la corriente en la litiación, deben primero liberarse sitios en la interfase, algo que solo puede suceder después de la delitiación. En otras palabras, cuando el sistema se está delitiando, la corriente de litiación (negativa) "sigue" a la corriente de delitiación (positiva). Lo contrario sucede en un barrido de litiación: las corrientes de litiación son "seguidas desde atrás" por las corrientes de delitiación, por lo que las mediciones en estado no estacionario proporcionan valores de densidad de corriente de intercambio mayores a las del estado estacionario.

Se puede obtener una mayor comprensión de la histéresis de j_0 comparando las Figuras 7.22 y 7.20b. La isoterma en la Figura 7.22 muestra la histéresis alrededor de 105 mV (transición $II-Id$) y alrededor de 80 mV (transición $I-II$). Considerar un barrido negativo (litiación) en la primera región, 105 mV, en la composición marcada con una línea de puntos negros ($x \approx 0.25$). En este punto, el sistema no ha "abandonado" por completo el *stage Id* durante el barrido negativo (isoterma negra), y el sistema todavía muestra una distribución más o menos homogénea de iones. El sistema sigue esta disposición desordenada (de no equilibrio) hasta $x \approx 0.40$. Por lo tanto, en el rango $0.3 < x < 0.4$, la densidad de la corriente de intercambio sigue el comportamiento observado en la curva roja de la Figura 7.20 b, la predicción de Frumkin, que sobreestima j_0 . Como la isoterma de Frumkin solo considera un parámetro atractivo para las interacciones de iones Li, se puede suponer que el ordenamiento debido a interacciones repulsivas, que conducen a estructuras defectuosas del *stage II*, da como resultado una disminución de j_0 a $x = 0.5$ en los resultados de la simulación, situación diferente en comparación con el máximo de j_0 observado en el modelo de Frumkin para la misma ocupación de ion Li (Figura 7.20b). Esta hipótesis puede verificarse realizando una simulación sin interacciones repulsivas como se muestra en la Figura 7.24, donde se observa que el comportamiento del sistema se asemeja un poco más al de la isoterma de Frumkin que el representado en la Figura 7.23. Un argumento similar puede explicar la histéresis en el barrido positivo alrededor de 80

mV, donde el sistema no ha "dejado" completamente el *stage I* en la línea roja discontinua de la Figura 7.20b.

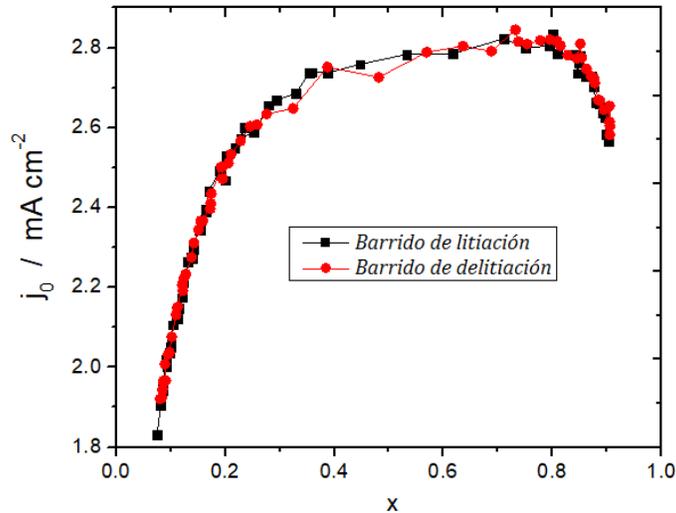


Figura 7.24. Densidad de corriente de intercambio vs x "apagando" las repulsiones de los iones Li.

Por lo tanto, a partir de estos últimos resultados, se puede concluir que los experimentos conducidos dinámicamente en cierta dirección (barridos de potencial negativos o positivos) generarán una sobreestimación de j_0 . Al respecto, es interesante revisar los resultados obtenidos en la Referencia [32], reproducidos en la Figura 7.25, en el panel de la izquierda. Estos autores realizaron mediciones de impedancia para determinar x haciendo pasar una cierta cantidad de carga catódica. Esta situación es de alguna manera comparable con un barrido negativo (litiación). Se puede observar que tanto los resultados experimentales como los simulados (datos tomados de la Figura 7.23) muestran un comportamiento similar en la región de ocupación intermedia, indicando que las consideraciones tenidas en cuentas para realizar las simulaciones dinámicas podrían asemejarse a las condiciones experimentales con las que se toman este tipo de medidas.

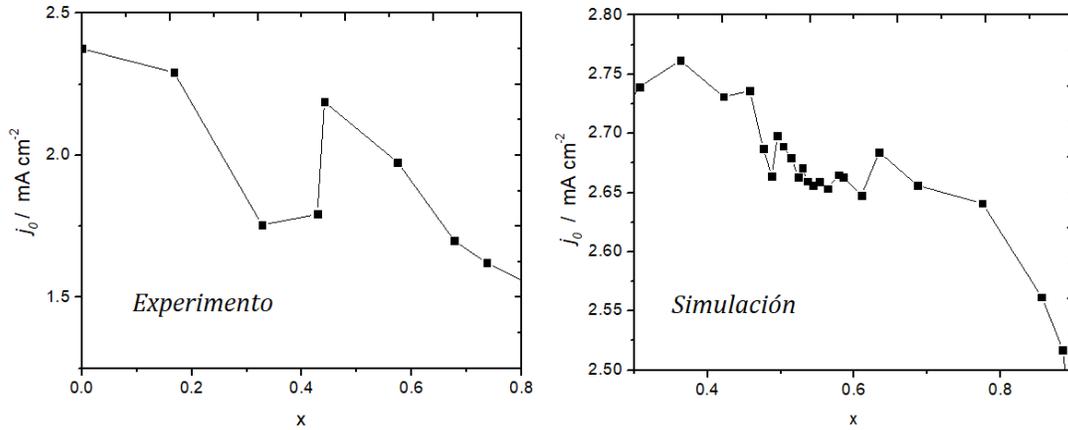


Figura 7.25. Comparación entre la densidad de corriente de intercambio experimental extraída de la Referencia [32], donde se utiliza 1.0 M LiClO_4 en carbonato de propileno y carbonato de etileno (1:1) como electrolito, con la simulación dinámica de la Figura 7.23 para el proceso de litación. La diferencia observada entre la densidad de corriente de intercambio del experimento y la simulación se debe a que el modelo fue parametrizado con los datos experimentales de la Referencia [33], donde se utiliza 1 M LiPF_6 y carbonato de etileno-carbonato de dietileno (1:1) como electrolito.

7.4. Conclusiones del capítulo

En el presente capítulo, se aplica la técnica de Monte Carlo cinético para tratar diferentes aspectos de la inserción de ion litio en el grafito.

Se simularon voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido de potencial y se compararon con datos experimentales. El comportamiento de los picos de corriente y la diferencia entre los potenciales de pico reductivos y oxidativos, se analizaron en función de la velocidad de barrido, presentando semejanzas con los resultados experimentales.

Con respecto a las simulaciones de saltos de potencial, el modelo se validó primero con predicciones teóricas. Después de esta validación, se simularon experimentos de saltos potencioestáticos para la intercalación y la desintercalación de ion Li en grafito. El comportamiento cualitativo de la corriente y del parámetro $it^{1/2}$ fue el mismo que el encontrado en los experimentos: solo aparece un pico en $it^{1/2}$ cuando el mismo *stage* está presente antes y después del salto de potencial, y se encuentran dos picos cuando se forma un *stage* diferente después del paso potencial. La razón de la ocurrencia de los dos picos se explicó con la ayuda de las

capturas de las simulaciones. El primer pico que aparece en el tiempo se relacionó con el control de transferencia de carga, mientras que el segundo, a tiempos más largos, se vinculó con un control mixto de transferencia de carga y de difusión. A su vez, también fue dilucidada la razón por la cual la desintercalación es más rápida que la intercalación: se postula que se forma una obstrucción en la interfase grafito / solución durante los saltos de potencial de intercalación.

Se obtuvieron coeficientes de difusión químicos para diferentes ocupaciones de ion Li en el grafito. Para imitar el procedimiento experimental para su cálculo, el factor termodinámico se obtuvo mediante voltagramas a velocidades de barrido lentas. El comportamiento del coeficiente de difusión a diferentes ocupaciones se explicó en el marco de las interacciones entre las partículas.

Finalmente, se obtuvieron densidades de corriente de intercambio para diferentes ocupaciones de ion Li mediante dos enfoques de simulación diferentes, uno que llamamos estático y otro dinámico, y se compararon con las predicciones al considerar una y dos isotermas de Frumkin. El cotejo entre las simulaciones y el caso de dos isotermas de Frumkin, llevó a inferir que la densidad de corriente de intercambio relativamente alta observada en las simulaciones para el *stage II* se debe a la formación de las estructuras, defectuosas, de Daumas-Hérolde. Para verificar este punto, se realizaron simulaciones utilizando una estructura del *stage II* pura, de Rüdorff-Hoffman. El resultado fue un valor considerablemente menor de la corriente de intercambio.

En resumen, se puede afirmar que las simulaciones de Monte Carlo cinético son una herramienta útil para describir el comportamiento electroquímico de la intercalación de ion-litio en grafito, con la ventaja de que proporcionan detalles atomísticos de los procesos que ocurren. Las simulaciones proporcionan una comprensión de los resultados experimentales obtenidos con diferentes técnicas, como la voltametría cíclica y los saltos potencioestáticos, y también pueden predecir el comportamiento del coeficiente de difusión y la densidad de corriente de intercambio en función de diferentes estados de carga del grafito.

7.5. Referencias

- [1] J.O. Besenhard, The Electrochemical Preparation and Properties of Ionic Alkali Meta- and NR₄-Graphite Intercalation Compounds In Organic Electrolytes, *Carbon N. Y.* 14 (1976) 111–115. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(76\)90119-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(76)90119-6).
- [2] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 Years of Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 1800561 (2018) 1–24. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>.
- [3] W. Lehnert, W. Schmickler, The diffusion of lithium through graphite : a Monte Carlo simulation based on electronic structure, *Chem. Phys.* 163 (1992) 331–337. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87113-N](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87113-N).
- [4] K. Persson, Y. Hinuma, Y. Meng, A. Van der Ven, G. Ceder, Thermodynamic and kinetic properties of the Li-graphite system from first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125416>.
- [5] K. Persson, V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y.S. Meng, A. Van Der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, G. Ceder, Lithium Diffusion in Graphitic Carbon, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1176–1180. <https://doi.org/10.1021/jz100188d>.
- [6] R.N. Methekar, P.W.C. Northrop, K. Chen, R.D. Braatz, V.R. Subramanian, Kinetic Monte Carlo Simulation of Surface Heterogeneity in Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries: Passive Layer Formation, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A363. <https://doi.org/10.1149/1.3548526>.
- [7] E.G. Leggesse, C. Chen, J. Jiang, Lithium diffusion in graphene and graphite : Effect of edge morphology, *Carbon N. Y.* 103 (2016) 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.016>.
- [8] S. Krishnan, G. Brenet, E. Machado-charry, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, P. Pochet, Revisiting the domain model for lithium intercalated graphite, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2014) 251904. <https://doi.org/10.1063/1.4850877>.
- [9] R.B. Smith, E. Khoo, M.Z. Bazant, Intercalation Kinetics in Multiphase-Layered Materials, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 12505–12523. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00185>.
- [10] Y. Xin, A. Huang, Q. Hu, H. Shi, M. Wang, Z. Xiao, X. Zheng, Z. Di, P.K. Chu, Barrier Reduction of Lithium Ion Tunneling through Graphene with Hybrid Defects : First-Principles Calculations, *Adv. Theory Simulations.* 1 (2018) 1700009. <https://doi.org/10.1002/adts.201700009>.
- [11] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*,

2001.

- [12] 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. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04832-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04832-2).
- [13] B. Tao, L.C. Yule, E. Daviddi, C.L. Bentley, P.R. Unwin, Correlative Electrochemical Microscopy of Li-Ion (De)intercalation at a Series of Individual LiMn₂O₄ Particles, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 4606–4611. <https://doi.org/10.1002/anie.201814505>.
- [14] 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. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.003>.
- [15] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Advanced Energy Storage Devices : Basic Principles , Analytical Methods , and Rational Materials Design, *Adv. Sci.* (2017) 1700322. <https://doi.org/10.1002/adv.201700322>.
- [16] B. Markovsky, M.D. Levi, D. Aurbach, The basic electroanalytical behavior of practical graphite–lithium intercalation electrodes, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 2287–2304. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10172-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10172-4).
- [17] M.D. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.007>.
- [18] M.D. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7420–7427. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp0441902>.
- [19] C. Montella, Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials, *J. Electroanal. Chem.* 518 (2002) 61–83. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00691-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00691-X).
- [20] M.D. Levi, D. Aurbach, Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 4641–4647. <https://doi.org/10.1021/jp9701911>.

Capítulo 7

- [21] M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, M. Asano, In Situ Raman Study on Electrochemical Li Intercalation into Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 20. <https://doi.org/10.1149/1.2043869>.
- [22] C. Uebing, R. Gomer, A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate–adsorbate interactions. I. Repulsive interactions, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 7626–7635. <https://doi.org/10.1063/1.461336>.
- [23] R. Kobayashi, N. Ohba, T. Tamura, S. Ogata, A Monte Carlo Study of Host-Material Deformation Effect on Li Migration in Graphite, *J. Phys. Soc. Japan.* 82 (2013) 1–8.
- [24] E.P.M. Leiva, E. Perassi, D. Barraco, Shedding Light on the Entropy Change Found for the Transition Stage II→Stage I of Li-Ion Storage in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A6154–A6157. <https://doi.org/10.1149/2.0231701jes>.
- [25] 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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.128>.
- [26] S.A. Paz, E.P.M. Leiva, Time recovery for a complex process using accelerated dynamics, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 1725–1734. <https://doi.org/10.1021/ct5009729>.
- [27] H. Angerstein-Kozłowska, J. Klinger, B.E. Conway, Computer Simulation of the Kinetic Behaviour of the Surface Reactions Driven by a Linear potential Sweep. Part 1. Model 1-Electron Reaction With a Single Adsorbed Species, *J. Electroanal. Chem.* 75 (1977) 45–60. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80071-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80071-5).
- [28] D.W. Dees, K.G. Gallagher, D.P. Abraham, A.N. Jansen, Electrochemical Modeling the Impedance of a Lithium-Ion Positive Electrode Single Particle, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) 478–486. <https://doi.org/10.1149/2.055303jes>.
- [29] M. Ecker, T.K.D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke, D.U. Sauer, Parameterization of a physico-chemical model of a lithium-ion battery: I. Determination of parameters, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1836–A1848. <https://doi.org/10.1149/2.0551509jes>.
- [30] W. Rüdorff, U. Hofmann, Über Graphitsaelze, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 238 (1938) 1–50. <https://doi.org/10.1002/zaac.19382380102>.
- [31] N. Daumas, A. Hérol, Notes des Membres et Correspondants et Notes Présentées ou Transmises par Leurs Soins, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* 268 (1969) 373–375.

Capítulo 7

- [32] T. Piao, S. Park, C. Doh, S. Moon, Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2794–2798. <https://doi.org/10.1149/1.1392010>.
- [33] Y. Chang, J. Jong, G.T. Fey, Kinetic Characterization of the Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2033–2038. <https://doi.org/10.1149/1.1393481>.

Capítulo 8

Conclusiones generales, perspectivas a futuro y publicaciones

8.1. Conclusiones generales

En la presente tesis se ha realizado un estudio atomístico detallado mediante simulaciones de Monte Carlo y Monte Carlo Cinético del sistema ion-litio/grafito, abarcando los principales aspectos de los procesos que están involucrados en este sistema. Para modelar el sustrato de grafito se ha utilizado un modelo de gas-red y para las interacciones entre las partículas, diferentes Hamiltonianos (campos de fuerza) que han sido desarrollados "*ad-hoc*", validados y puestos a punto. Los códigos utilizados para las simulaciones también son de autoría personal, los cuales han sido igualmente sometidos a pruebas para corroborar su correcto funcionamiento. Las principales conclusiones de los estudios llevados a cabo en esta tesis se detallan a continuación:

- Se ha abordado la transición de fase del *stage II* a través de simulaciones de Monte Carlo en el ensamble canónico, mediante escaleo de tamaño finito. Los efectos de tamaño observados en las medidas fueron indicativo de que existe una transición de fase del *stage II* con la temperatura.
- Este trabajo sugiere que la transición de fase del *stage II* con la temperatura parece ocurrir como una transición de primer orden "débil". La transición de primer orden se evidencia por el comportamiento de los cumulantes y de las distribuciones de la energía y del parámetro de orden. Que la transición de primer orden sea débil se debe a que el comportamiento de las medidas en las cercanías del punto crítico está asociado a exponentes efectivos.

Capítulo 8

- Se calculó una temperatura de transición de aproximadamente 354.6 ± 0.5 K.
 - Se ha realizado un estudio del proceso de intercalación/desintercalación mediante simulaciones de Monte Carlo en el ensamble Gran Canónico, considerando dos alternativas: manteniendo constante el parámetro que regula el alcance de la repulsión entre los iones litio de láminas diferentes (α) y modificando este parámetro con la composición de ion litio ($\alpha(x)$) cuando ocurren cambios de *stage*. Esto último para tener en cuenta energéticamente las variaciones en la separación de las láminas de grafito durante el proceso de intercalación.
 - El estudio del proceso de intercalación realizado con α constante ha permitido encontrar numerosos *stages* fraccionales entre los *stages I* y *II*, cuya existencia ha sido propuesta en la literatura por anomalías en medidas experimentales y por trabajos teóricos. Se ha detallado que los *stages* fraccionales presentan simetría energética (llamada simetría vacancia-partícula) con los *stages* “enteros”, anteriores al *stage II* en el proceso de intercalación:
 - *stage 3/2*, simétrico con el *stage III*
 - *stage 4/3*, simétrico con el *stage IV*
 - *stage 8/7*, simétrico con el *stage VIII*
 - También, se ha analizado la estabilidad termodinámica del *stage III* y el *stage IV-II* (propuesto por la histéresis observada en las medidas experimentales de la entropía molar). Las energías de ambos *stages* son muy próximas, siendo el *stage III* termodinámicamente más estable. Lo que lleva a pensar que el proceso de intercalación de “forma termodinámica” podría ocurrir por dos vías diferentes:

Stage VIII → *Stage IV* → *Stage III* → *Stage II* → *Stage 3/2* → *Stage 4/3* → *Stage 8/7* → *Stages I*

o bien
- Stage VIII* → *Stage IV* → *Stage IV-II* → *Stage II* → *Stage (IV - II)** → *Stage 4/3* → *Stage 8/7* → *Stages I*

- El estudio del proceso de intercalación realizado con $\alpha(x)$ variable ha permitido dilucidar que, posiblemente, los *stages* fraccionales no se observan en las isotermas experimentales (o que se observan raramente) porque estas estructuras podrían ser mayormente desestabilizadas por la modificación del sustrato de grafito durante el proceso de intercalación, ya que hay evidencia de que la separación media de las láminas del grafito aumenta durante la litación. En términos energéticos, los *stages* fraccionales desaparecen de la isoterma simulada puesto que se rompe la simetría del Hamiltoniano. Por otro lado, resulta notable que los cambios del Hamiltoniano no han afectado la formación de los *stages* “enteros” habitualmente observados en las mediciones experimentales, pero sí de los fraccionales.
- Para validar el modelo, los resultados de la simulación se compararon con experimentos, mostrando una muy buena correlación.
- El estudio de la cinética del ion litio en el proceso de intercalación en grafito mediante Monte Carlo Cinético y Monte Carlo ambos en el ensamble Gran Canónico muestra que las estructuras propuestas en el modelo Daumas-Héroid pueden considerarse estructuras frustradas, metaestables, con una energía más alta que la del estado de equilibrio. Su origen parece tener una limitación cinética, que puede atribuirse al lento proceso de inserción/eliminación de litio en la interfase. Ese lento intercambio genera que los iones inicialmente presentes en todas las láminas no puedan salir y reinsertarse nuevamente para acomodarse de manera alternativa, como se requiere para la formación de un *stage* tipo Rüdorff-Hoffman.
- Si el equilibrio del sistema se ve forzado a establecer una densidad de corriente de intercambio artificialmente alta, se forman las estructuras del *stage II* como las del modelo propuesto por Rüdorff-Hoffmann, en tiempos cortos. Por lo tanto, una forma de suprimir la aparición de estructuras Daumas-Héroid podría ser aumentar la densidad de corriente de intercambio en el sistema experimental, cambiando, por ejemplo, la naturaleza del disolvente. Alternativamente, el uso de hojas de grafito ultra

pequeñas favorecería el intercambio iónico con el electrolito, suprimiendo también la aparición de las estructuras de Daumas-Héroid.

- Continuando con los estudios cinéticos, se simularon voltagramas cíclicos y ocupaciones del grafito a diferentes velocidades de barrido de potencial y se compararon con datos experimentales. El comportamiento de los picos de corriente y la diferencia entre los potenciales pico de la reducción y de oxidación se analizaron en función de la velocidad de barrido, para los picos de la transición de los *stage II* \leftrightarrow *I*. En varios aspectos, la simulación presenta similitudes con los resultados experimentales.
- Con respecto a las simulaciones de saltos potencioestáticos, el modelo se validó primero mediante el establecimiento de condiciones de Langmuir, según las predicciones teóricas de bibliografía. Este paso fue importante para demostrar que el modelo propuesto en la presente tesis reproduce el mismo resultado que un modelo continuo.
- Se simularon experimentos de pulsos potencioestáticos para analizar los procesos de intercalación y desintercalación de iones litio en grafito. El comportamiento cualitativo de la corriente y del parámetro $it^{1/2}$ obtenidos de las simulaciones, notablemente acuerda muy bien con los experimentos: solo aparece un pico en la evolución de $it^{1/2}$ vs $\log t$ cuando el mismo *stage* está presente antes y después del salto potencial, y se encuentran dos picos cuando se forma un *stage* diferente después del paso de potencial. La razón de la ocurrencia de los dos picos se explicó con la ayuda de las capturas de las simulaciones. El primer pico se relacionó con el control de transferencia de carga, mientras que el segundo, a tiempos largos, se vinculó con un control mixto de transferencia de carga y difusional.
- Se propuso, mediante el estudio de saltos de potencial, que la razón por la cual la desintercalación es más rápida que la intercalación se debe a la obstrucción de los iones litio observada en la interfase grafito/electrolito durante los saltos de potencial en la intercalación.
- Se obtuvieron coeficientes de difusión químicos para diferentes ocupaciones de iones litio. Para emular el procedimiento experimental en su

cálculo, el factor termodinámico fue obtenido a partir del voltagrama cíclico a una velocidad de barrido lenta. El comportamiento del coeficiente de difusión en diferentes ocupaciones de la red se explicó en el marco de las interacciones entre las partículas del sistema.

- Se obtuvieron densidades de corriente de intercambio para diferentes ocupaciones de iones utilizando dos enfoques de simulación diferentes, y se compararon con las predicciones de los modelos de una y dos isothermas de Frumkin. La comparación entre las simulaciones y los modelos de Frumkin llevó a inferir que la densidad de corriente de intercambio relativamente alta observada en las simulaciones para el *stage II* se debe a la disposición defectuosa de Daumas-Héroid. Para verificar este punto, se realizaron simulaciones utilizando una estructura pura de Rüdorff-Hoffman del *stage II*. El resultado arrojó un valor considerablemente menor de la densidad de la corriente de intercambio para la mitad de la ocupación de la red, como ocurre en el modelo de dos isothermas de Frumkin.
- En líneas generales, el estudio teórico mediante la conjunción de las técnicas de Monte Carlo "termodinámico" y "cinético" aparece como una metodología útil, ágil y de gran poder complementario para describir el comportamiento electroquímico de la inserción de iones litio en el grafito, con la ventaja de que proporcionan detalles atomísticos sobre los fenómenos. Este tipo de simulaciones además provee una comprensión más profunda de los resultados experimentales obtenidos por diferentes técnicas, como la voltametría cíclica y saltos potencioestáticos, y también permite predecir el comportamiento del coeficiente de difusión y la densidad de corriente de intercambio en función de diferentes grados de ocupación del grafito.

8.2. Perspectivas a futuro

A partir de la presente tesis surgen estudios susceptibles de ser abordados en investigaciones futuras. Sería pertinente continuar con los estudios cinéticos, pero aplicados a sistemas de mayores dimensiones, cercanos a la microescala,

para una comparación más directa a la escala de los sistemas experimentales. En este aspecto, emular las técnicas electroquímicas habitualmente utilizadas en el laboratorio a través de Monte Carlo cinético resultaría una herramienta valiosa, como se ha demostrado en la presente tesis. También sería preciso mejorar los potenciales de interacción, para describir más fehacientemente los *stages* de ocupaciones más bajas. Esto incluye un enfoque especial en el estudio de la posible ocurrencia del *stage IV-II* en lugar del *stage III* en el proceso de intercalación; para eso sería necesario corroborar que la histéresis observada en las medidas experimentales de entropía es ocasionada por la presencia del *stage IV-II*, y no por el *stage III*, tal como es sugerido en la referencia [1]. También se podría profundizar en el estudio de la influencia de la energía elástica en el proceso de intercalación; así como evaluar si la cinética, además de la deformación de las láminas del grafito, tiene alguna influencia en la estabilidad de los *stages* fraccionales.

8.3. Trabajos publicados

Las siguientes publicaciones han surgido del trabajo de la presente tesis:

- E.M. Gavilán Arriazu, B.A. López de Mishima, O.A. Oviedo, E.P.M. Leiva, O.A. Pinto, Criticality of the phase transition on stage two in a lattice-gas model of a graphite anode in a lithium-ion battery, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 23138–23145. doi:10.1039/C7CP04253A.
- E.M. Gavilán-Arriazu, O.A. Pinto, B.A.L. de Mishima, E.P.M. Leiva, O.A. Oviedo, Grand Canonical Monte Carlo Study of Li Intercalation into Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2019–A2025. doi:10.1149/2.1211809jes.
- E.M. Gavilán-Arriazu, O.A. Pinto, B.A. López de Mishima, D.E. Barraco, O.A. Oviedo, E.P.M. Leiva, The kinetic origin of the Daumas-Hérolde model for the Li-ion/graphite intercalation system, *Electrochem. Commun.* 93 (2018) 133–137. doi:10.1016/j.elecom.2018.07.004.
- E.M. Gavilán-Arriazu, O.A. Pinto, B.A. López De Mishima, D.E. Barraco, O.A. Oviedo, E.P.M. Leiva, Kinetic Monte Carlo applied to the electrochemical study of

the Li-ion graphite system. Enviado a la revista “Electrochimica Acta”, en proceso de revisión.

- E. M. Gavilán-Arriazu, M. P. Mercer, O. A. Pinto, O. A. Oviedo, D. E. Barraco, H. E. Hoster, E. P. M. Leiva. Effect of temperature on the kinetics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode studied by kinetic Monte Carlo. Enviado a la revista “Journal of the Electrochemical Society”, en proceso de revision.

8.4. Referencias

- [1] D. Allart, M. Montaru, H. Gualous, Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode, 165 (2018) 380–387. doi:10.1149/2.1251802jes.