

Trabajo Especial de Licenciatura en Física

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRITAS EN ÁNODOS DE LITIO METÁLICO

Autora: Muriel Zampieri

Director: Dr. Fabián Vaca Chávez



Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Mayo 2021

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons
“Reconocimiento-NoCommercial 4.0 Internacional”.



Gracias a Fabi, a Santi y a Manu por su acompañamiento y dedicación, por su muy buena predisposición, por hacer de este proceso algo divertido y didáctico.

Gracias a mi familia por su cariño y apoyo todos estos años, a mi mamá, a mi papá, a mi hermana, a mi hermano, a mi abuela Tata.

Gracias a mis amigos y amigas de toda la vida, a mis amigos y amigas de la facultad. Gracias a Gero por su compañía y cariño. Gracias a mi gato Kael que no sabía nada de física ni le interesaba, más que comprobar la ley de la gravedad tirando cosas del borde de la mesa, pero que fue un excelente e indispensable compañero en mi transcurso universitario.

Resumen

Hace casi 30 años, desde su salida al mercado por parte de Sony, las baterías recargables de litio han ido ganando espacio, en forma más que sostenida, en la industria de artefactos electrónicos portables. Actualmente la oferta de litio es una variable estratégica cuya importancia se equipara a la del petróleo debido al salto tecnológico experimentado por el sector automotriz. Considerando el consumo de litio en la industria se observa que la curva de crecimiento del mercado de baterías sufre un incremento sustancial año a año. Por ende, todo lo relacionado a las mismas será de gran importancia en los mercados mundiales. Es por ello que el desarrollo nacional de la tecnología de las baterías de litio y/o de sus componentes se torna de importancia estratégica desde el punto de vista de la sustentabilidad económica del país y desde la independencia soberana de nuestra economía.

En el caso, por ejemplo, de las baterías de litio-azufre se utiliza litio metálico como material activo para el ánodo. Luego de varios ciclos electroquímicos de carga y descarga, se forman microestructuras en la superficie del electrodo de litio metálico, llamadas dendritas. Estas ramificaciones pueden ocasionar un cortocircuito que derivan en descargas espontáneas, causando un calentamiento rápido e incluso fuego, volviéndolas inseguras. La caracterización, utilizando técnicas tanto teóricas como experimentales, de estas microestructuras contribuyen al desarrollo de investigaciones para encontrar alternativas para evitar los inconvenientes que estas producen. En este sentido, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) emerge como una herramienta no invasiva que permite conocer y determinar los cambios físicos y químicos que ocurren en los electrodos de las baterías. En particular, los espectros de RMN están fuertemente influenciados por la estructura electrónica de los materiales.

En el presente trabajo se presenta un estudio teórico del efecto de la morfología de las microestructuras en los espectros de RMN. Para ello, se tuvieron en cuenta parámetros tales como las dimensiones, orientación respecto al campo magnético externo y la porción de área ocupada sobre la superficie de litio metálico. Las simulaciones se llevaron a cabo mediante herramientas numéricas basadas en el método de elemento finito, utilizando un algoritmo que permite calcular las variaciones de campo magnético inducido por una distribución de susceptibilidad cuando un objeto, cuya distribución de susceptibilidad es conocida, se coloca en presencia de un campo magnético externo.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 6 |
| 2. Teoría | 12 |
| 2.1. Conceptos de RMN | 12 |
| 2.2. FID y espectro de RMN | 13 |
| 2.2.1. Chemical shift y Knight shift | 14 |
| 2.3. Un metal en un campo magnético | 14 |
| 2.3.1. Inhomogeneidad en el campo magnético debido a una distribución de susceptibilidad magnética | 15 |
| 2.3.2. Profundidad de penetración de un campo magnético como pulso . . . | 15 |
| 2.4. Simulación | 16 |
| 2.5. Superposición | 16 |
| 3. Resultados y discusión | 18 |
| 3.1. Simulación del electrodo | 18 |
| 3.2. Análisis sobre función escalón | 20 |
| 3.3. Simulación de microestructuras | 23 |
| 3.3.1. Geometría CR | 24 |
| 3.3.2. Geometría CA | 25 |
| 3.4. Espectros | 25 |
| 3.4.1. Espectro experimental | 26 |
| 3.4.2. Espectro del electrodo | 26 |
| 3.4.3. Análisis del espectro con la geometría CR | 28 |
| 3.4.4. Análisis del espectro con la geometría CA | 30 |
| 3.4.5. Comparacion de espectros segun la geometría | 34 |
| 4. Conclusiones y trabajos futuros | 36 |

Capítulo 1

Introducción

La demanda energética mundial crece a un ritmo acelerado, mientras que las reservas de combustibles fósiles disminuyen. Por esta razón, enormes esfuerzos están enfocados en la producción de nuevas formas energéticas renovables, limpias, seguras y fiables para asegurarnos un futuro sustentable [1]. Al mismo tiempo es necesaria la inclusión de vectores energéticos que permitan almacenar y transportar dicha energía para ser utilizada cuando y donde se requiera. Las baterías basadas en litio se presentan actualmente como uno de los mejores sistemas para suplir dicha necesidad. Aunque su uso en dispositivos electrónicos portátiles se encuentra ya establecido, la implementación en acumulación estacionaria de energía y en el sector de vehículos eléctricos demanda un notable aumento de su densidad de energía. Es por ello que estas nuevas demandas vuelven un aspecto primordial, y que actualmente es un tópico de estudio a nivel mundial, al desarrollo de materiales con los que se producen los componentes para baterías recargables de litio [2] [3].

Una batería se conforma por un conjunto de celdas electroquímicas, las cuales se componen principalmente por dos electrodos, uno negativo y uno positivo llamados ánodo y cátodo respectivamente, por un separador y un electrolito (figura (1.1)). El electrolito es el medio por el cual los iones viajan de un electrodo al otro en el proceso de carga y descarga, y el separador consiste de un medio poroso embebido en el electrolito por el cual pueden viajar los iones, pero que evita el contacto directo entre los electrones (cortocircuito).

Existen dos tipos de baterías: las baterías primarias y las secundarias. Las baterías primarias pueden ser utilizadas una única vez y no son recargables. Las baterías secundarias una vez utilizadas son recargables y el proceso puede repetirse [4]. El presente trabajo está enfocado en baterías secundarias y se hará referencia a éstas simplemente como baterías.

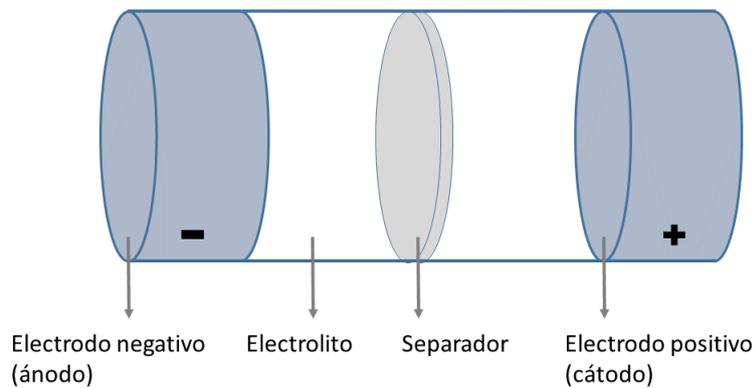


Figura 1.1: Esquema de las partes fundamentales de una batería.

Las características de las baterías están dadas por los materiales con las que están hechas. Entre los tipos de baterías más usadas se puede mencionar a las baterías de plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel-metalhidruro e ion litio. En la figura (1.2) se presenta un diagrama de Ragone, el cual compara estas baterías incluyendo a las baterías con ánodos de litio metálico, denotadas en la figura por “litio metal”. La comparación se realiza en función de la densidad volumétrica de energía y de la densidad gravimétrica de energía. Esta disposición permite comparar las virtudes respecto a tamaño y peso de las distintas baterías.

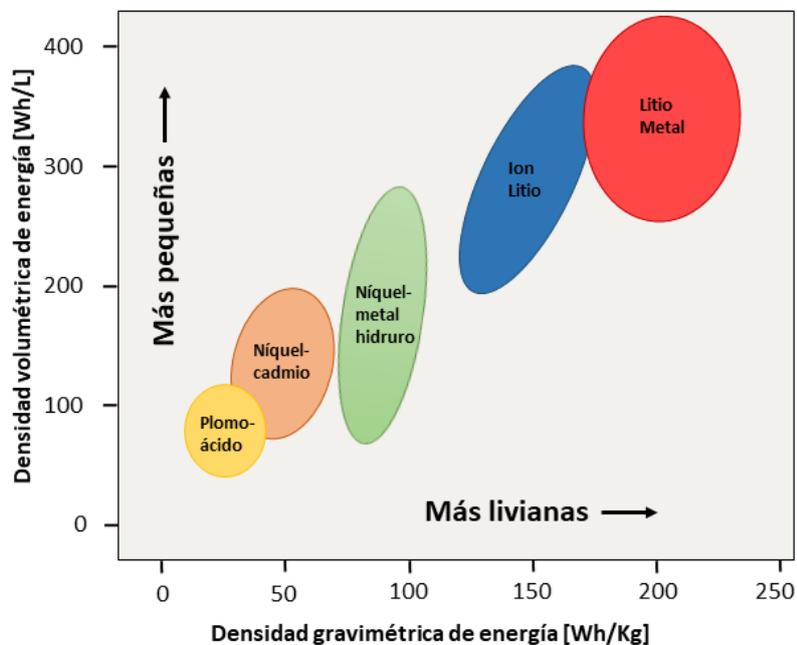


Figura 1.2: Comparación de diferentes baterías en función de la densidad volumétrica y gravimétrica de energía.

Se pueden notar las ventajas que presentan las baterías de litio metálico y por qué son consideradas como un potente dispositivo de almacenamiento de energía.

El litio metálico tiene una gran capacidad gravimétrica teórica (cantidad de carga disponible por unidad de masa) de 3860 mAhg^{-1} la cual es aproximadamente 10 veces mayor a la del grafito utilizado actualmente en ánodos de baterías de ion litio. El litio también tiene el menor potencial de reducción con un valor de $-3,050 \text{ V vs. SHE}$ (electrodo estándar de hidrógeno), lo que permite obtener baterías con un gran potencial de operación y por lo tanto una gran densidad de energía.

Una de las limitaciones principales en el desarrollo de las baterías que utilizan litio metálico es el crecimiento de dendritas o microestructuras durante el continuo proceso de carga y descarga. Para entender cómo se forman estas microestructuras es necesario introducir los conceptos de interfaz sólido electrolito, deposición y disolución de litio.

La interfaz sólido electrolito (*SEI* por sus siglas en inglés *surface electrolyte interphase*) es una película delgada formada sobre la superficie del electrodo que se produce espontáneamente cuando el electrolito y el electrodo están en contacto. Esto sucede debido a la descomposición del electrolito por el gran potencial de reducción del ánodo. La *SEI* es conductora iónica pero no electrónica, además protege al electrodo de reacciones no deseadas con el electrolito y permite que la batería funcione reversiblemente [4].

La deposición de los iones de litio en el ánodo sucede en el proceso de carga de la batería, los iones de litio viajan por el electrolito atraídos eléctricamente por el ánodo, luego atraviesan la *SEI* y se depositan con el litio metálico. La disolución sucede en el proceso de descarga, los iones de litio abandonan el ánodo atravesando la *SEI* y viajan por el electrolito atraídos eléctricamente por el cátodo.

La formación de microestructuras es consecuencia de la deposición y la disolución inhomogénea de los iones de litio en el ánodo durante el proceso de carga y descarga.

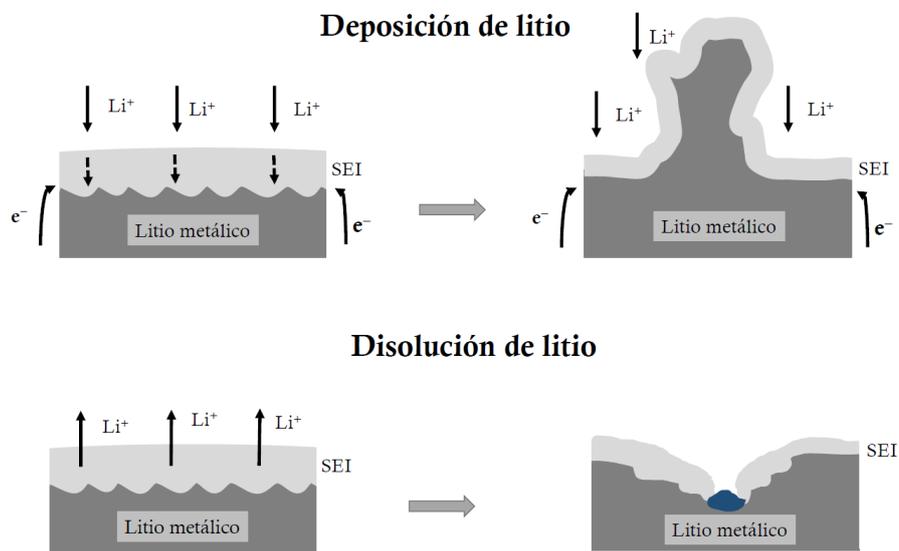


Figura 1.3: Descripción de la formación de microestructuras y del mecanismo de falla del electrodo de litio durante los procesos de deposición y disolución. En color azul (abajo a la derecha) se muestra la *SEI* regenerándose al estar el ánodo y el electrolito en contacto.

Como se puede observar en la figura (1.3) se dan dos escenarios cualitativos de comportamiento para la deposición y la disolución.

La deposición y disolución inhomogénea lleva a que la *SEI* se rompa y como consecuencia vuelve a generarse a costo de material activo. La continua formación de microestructuras durante los ciclos aumenta el tamaño de la *SEI*, aumenta la posibilidad de cortocircuitos internos y aumenta la impedancia de la celda. Por esta razón la batería presenta riesgos de seguridad y tiene un corto ciclo de vida [5].

La eficiencia coulombica (*EC*) es el cociente entre la cantidad de electricidad entregada en la carga y la cantidad de electricidad recuperada en la descarga de una batería. Debido a la formación de nuevas capas de *SEI* y a la pérdida de material activo durante los ciclados, se tienen procesos irreversibles que consumen energía irrecuperable en el sistema. Es por esto que la *EC* de la batería es inestable. El uso de algunos electrolitos puede conducir a un proceso de deposición libre de microestructuras y por lo tanto a valores estables de *EC* pero éstos son menores al 80% [5], por lo que se descarta considerar este método. Otra posibilidad se basa en el uso de tratamientos sobre el ciclado de la batería, como por ejemplo el ciclado con altas densidades de corriente el cual logra valores estables de *EC* al 99% [6]. Otros métodos para evitar los inconvenientes que estas baterías producen, se basan en la deposición de polímeros protectores sobre la superficie del ánodo de Li metálico, el diseño de electrolitos, y demás [7]. La caracterización de estas microestructuras contribuyen al desarrollo de investigaciones para encontrar propuestas alternativas con motivo de optimizar el funcionamiento de dicha batería.

En las figuras (1.4a) y (1.4b) se presentan dos esquemas de morfologías comunes en las microestructuras encontradas en ánodos de litio metálico. Las mismas se denominan “agujas” y “arbustos”.

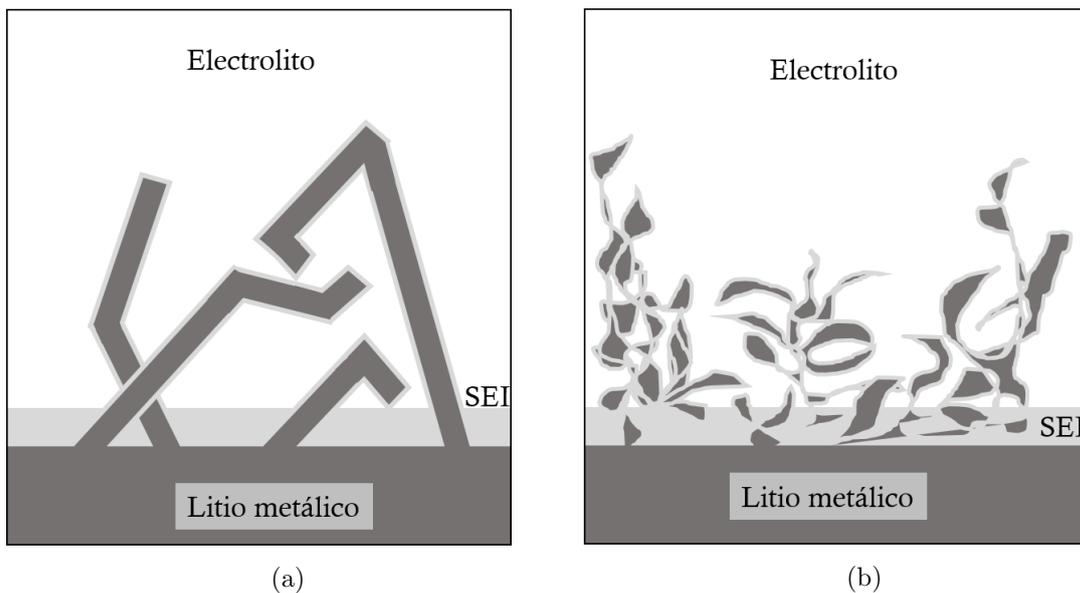


Figura 1.4: Esquemas de la morfología de dos tipos de microestructuras comunes encontradas en el ánodo de litio metálico (a) “agujas” y (b) “arbustos”.

Las “agujas” se caracterizan por ser objetos con ramificaciones mínimas rodeados de abundante electrolito, y los “arbustos” se caracterizan por ser objetos interconectados y porosos con electrolito fuera y dentro de su estructura [8].

Una técnica que permite visualizar las microestructuras es el microscopio electrónico de barrido (*SEM* por sus siglas en inglés *scanning electron microscope*). El *SEM* es un

tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra mediante el barrido de la superficie con un haz de electrones focalizado. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo señales que contienen información de la topografía de la superficie y composición de la muestra.

En la figura (1.5) se muestran imágenes *SEM* tomadas de una celda ciclada 10 veces con una densidad de corriente $I = 2\text{mA}/\text{cm}^2$. Se trata de una celda simétrica con ambos electrodos de litio metálico y con electrolito formado por LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio) en concentración uno molar dentro de la solución de etil carbonato (EC) y etil metil carbonato (EMC) con concentraciones iguales (1M en EC:EMC 1:1). Las 4 imágenes corresponden a la misma zona del electrodo negativo luego de la deposición de litio. Estas imágenes permiten visualizar la morfología de las microestructuras.

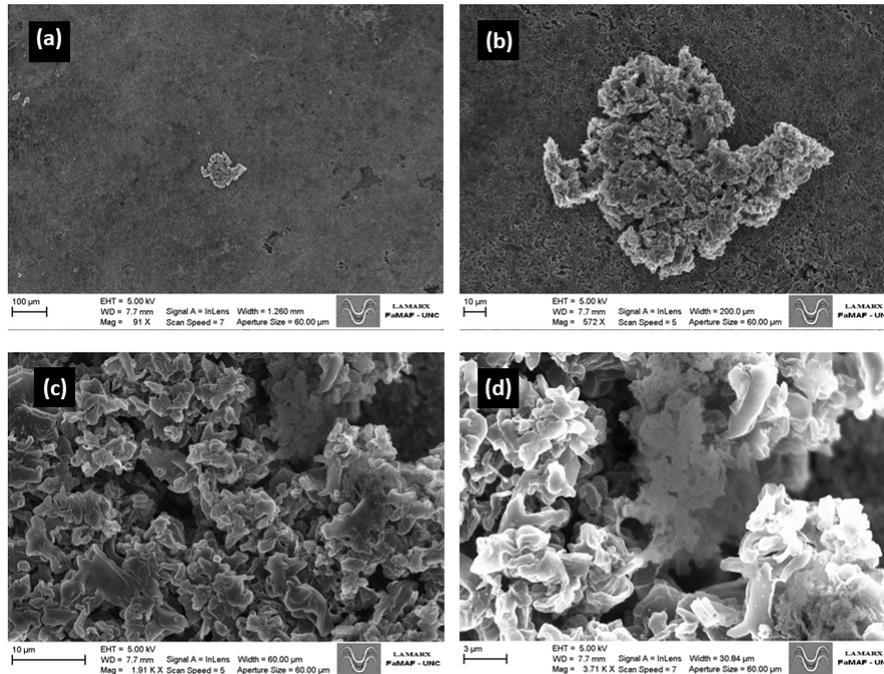


Figura 1.5: Imágenes *SEM* de las morfologías de la deposición de litio en el electrodo negativo. (a) escala 100 μm (b) escala 10 μm (c) escala 10 μm (d) escala 3 μm .

La caracterización estructural y morfológica de las microestructuras en litio metálico incluye tanto técnicas teóricas como experimentales, entre las cuales se pueden mencionar Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [9], dinámica molecular [10, 11, 12], microscopía electrónica [13], difracción de rayos X (XRD) [14], microscopía electrónica de transmisión (TEM) [15] y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [16, 17, 18]. Entre las mencionadas técnicas la RMN emerge como una herramienta no invasiva que permite conocer y determinar los cambios físicos y químicos que ocurren en los electrodos [19]. Los espectros de RMN están fuertemente influenciados por la estructura electrónica de los materiales y es posible distinguir entre aislantes y conductores, diamagnéticos y paramagnéticos incluso en sistemas altamente desordenados.

Basados en lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo es modelar la morfología de las microestructuras y ver su influencia en los espectros de RMN. Desde la caracterización se busca interpretar en el espectro lo que está sucediendo en la batería.

Este es un estudio teórico con herramientas numéricas basadas en el método de elemento finito, que utiliza el algoritmo llamado Forward field-shift calculation for MRI desarrollado por Bouwman y Bakker [20]. Este algoritmo permite calcular las variaciones de campo magnético inducido por una distribución de susceptibilidad cuando un objeto, cuya distribución de susceptibilidad es conocida, se coloca en presencia de un campo magnético externo homogéneo intenso. Chang y colaboradores aplicaron esta metodología para ver el efecto de dendritas en el espectro de RMN variando la cantidad de microestructuras y el tamaño [20]. En el presente trabajo se consideraron otros parámetros tales como la forma, orientación respecto al campo magnético externo además de las dimensiones y la porción de área ocupada sobre la superficie de litio metálico. Se aplicó el algoritmo al sistema litio metálico + microestructuras y a partir de los resultados se calcularon los correspondientes espectros de litio de RMN.

Capítulo 2

Teoría

2.1. Conceptos de RMN

La resonancia magnética nuclear es un fenómeno físico basado en la interacción del momento angular de espín \vec{I} de los núcleos atómicos con un campo magnético externo. El momento magnético $\vec{\mu}$ de un núcleo se relaciona mediante la siguiente ecuación con su momento angular de espín [21].

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

donde γ es la constante giromagnética asociada a cada núcleo y \hbar es la constante de Planck dividida 2π .

Al considerar un conjunto de espines en ausencia de un campo magnético externo, se tiene una distribución de orientación de espines aleatoria y por lo tanto la magnetización neta es nula. Si se aplica un campo magnético estático \vec{B}_0 (por convención en el eje z) se agrega un término de interacción al Hamiltoniano \hat{H} que describe el sistema

$$\hat{H}_z = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \quad (2.2)$$

por lo que las energías del sistema se desdoblan de la forma

$$E_z = -m \hbar \gamma B_0 \quad (2.3)$$

con m las proyecciones de espín en el eje z . Se denomina a $\omega_0 = \gamma B_0$ como la frecuencia de Larmor, la cual define la frecuencia de resonancia de un determinado núcleo en un campo magnético.

La termodinámica del sistema conjunto lleva a una configuración de equilibrio en la que la distribución de orientación de los espines tiende a apuntar a la dirección del campo en un sentido privilegiado de acuerdo al signo de la constante giromagnética γ . Con lo cual se tiene una magnetización neta \vec{M} no nula. Esto puede observarse esquemáticamente en la figura (2.1).

Para extraer información del sistema es necesario perturbar la magnetización macroscópica. Se perturba mediante un campo magnético oscilante \vec{B}_1 perpendicular a \vec{B}_0 , el cual aporta el siguiente término de interacción al Hamiltoniano [21]

$$\hat{H}_1 \approx -\gamma \hbar B_1 [\cos(\omega t) \hat{I}_x + \sin(\omega t) \hat{I}_y] \quad (2.4)$$

donde B_1 es el modulo de \vec{B}_1 y ω es la frecuencia de oscilación del mismo.

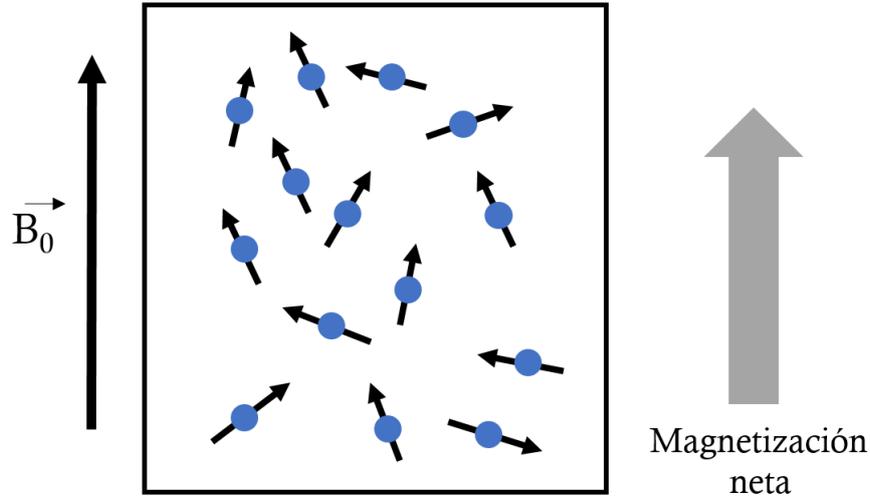


Figura 2.1: Esquema de la magnetización neta en un conjunto de espines en el equilibrio termodinámico en presencia de un campo magnético externo \vec{B}_0 .

Existe un sistema rotante a frecuencia ω para el cual el campo oscilante \vec{B}_1 es independiente del tiempo. El campo \vec{B}_1 se aplica en forma de pulsos de modo que tiene como efecto rotar la magnetización hacia el plano transversal respecto del campo \vec{B}_0 . Luego la componente de la magnetización en el plano $x-y$ (magnetización transversal) precesa al rededor del eje z con la frecuencia de Larmor y genera una corriente que es detectada por una bobina, la misma con la que se aplica \vec{B}_1 . La corriente oscilatoria inducida por la magnetización transversal se llama FID por sus siglas en ingles *free induction decay* y es la señal que contiene la información del sistema.

2.2. FID y espectro de RMN

Al aplicar el campo \vec{B}_1 como pulso la magnetización rota un ángulo θ con $\theta = \gamma B_1 \tau$ siendo τ el tiempo del pulso, un caso particular es el de $\theta = \pi/2$ en el que la magnetización se rota al plano transversal. En el sistema rotante la magnetización precesa alrededor del eje del campo \vec{B}_0 con una frecuencia $(\omega - \omega_0)$. La magnetización puede ser descrita desde el sistema rotante como

$$\begin{aligned} M_{x'}(t) &= M_0 \text{sen}(\theta) \cos((\omega - \omega_0)t) e^{-t/T_2^*} \\ M_{y'}(t) &= M_0 \text{sen}(\theta) \text{sen}((\omega - \omega_0)t) e^{-t/T_2^*} \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde recordamos, M_0 es la magnetización neta en equilibrio con el campo magnético \vec{B}_0 en la dirección z y T_2^* es el tiempo característico de relajación que se define como [21]

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \Delta\nu_0 \quad (2.6)$$

donde T_2 es el tiempo de relajación de la magnetización transversal y $\Delta\nu_0$ representa las inhomogeneidades del campo \vec{B}_0 .

La señal adquirida por la bobina $s(t)$ es proporcional a las componentes de la magnetización transversal. El espectro de RMN $S(\omega)$ se obtiene a partir de aplicar una transformada de Fourier a la señal $s(t)$.

El ancho del espectro en la amplitud media (FWHM) está relacionado al tiempo característico de relajación T_2^* como se presenta en la figura (2.2).

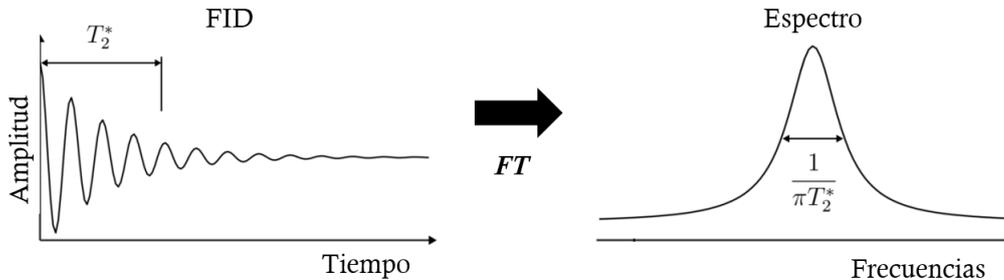


Figura 2.2: Esquema simple de la obtención del espectro a partir de la transformada de Fourier FT de la FID.

El espectro de RMN contiene información sobre las frecuencias contenidas en la FID y sobre la cantidad de núcleos asociados a dichas frecuencias.

2.2.1. Chemical shift y Knight shift

El chemical shift o corrimiento químico es un corrimiento en frecuencias observado en el espectro de RMN. Este corrimiento tiene origen en la interacción simultánea del núcleo con un electrón y del electrón con el campo magnético \vec{B}_0 aplicado. El campo magnético induce corrientes electrónicas en el entorno nuclear que alteran el campo local en la posición del núcleo. El corrimiento químico es predominantemente una interacción intramolecular [21] [22].

El Knight shift es el corrimiento en frecuencias observado en el espectro de RMN y corresponde al corrimiento químico en metales.

2.3. Un metal en un campo magnético

Dado que se desea caracterizar la morfología de las microestructuras a partir de espectros de RMN, es necesario estudiar el efecto que tiene el electrodo metálico en el campo magnético.

Cuando un metal se somete a un campo magnético \vec{B}_0 éste reacciona magnetizándose de forma que perturba el campo resultante. Dicha magnetización \vec{M} satisface la siguiente proporcionalidad

$$\vec{M} = \chi \vec{B}_0 / \mu_0 \quad (2.7)$$

donde χ es la constante de susceptibilidad magnética que depende del material e indica el grado de sensibilidad a la magnetización en un campo magnético externo.

En particular con metales finitos la susceptibilidad magnética $\chi(\vec{r})$ depende del espacio según la geometría del conductor. De esta forma, el campo resultante perturbado $B(\vec{r})$ también dependerá del espacio.

2.3.1. Inhomogeneidad en el campo magnético debido a una distribución de susceptibilidad magnética

El campo \vec{B}_0 se ve afectado cerca del electrodo debido a la presencia de la distribución espacial de susceptibilidad magnética $\chi(\vec{r})$ del mismo y de sus microestructuras, lo que tiene por efecto inhomogeneidades locales. Luego la inducción magnética que percibe un cierto núcleo \vec{B}_{nuc} de la estructura a estudiar, se relaciona con el campo macroscópico \vec{B}_{mac} de la siguiente forma [23]

$$\vec{B}_{nuc}(\vec{r}) = (1 - \sigma + \frac{2}{3}\chi(\vec{r}))\vec{B}_{mac} \quad (2.8)$$

donde σ corresponde al efecto de apantallamiento producido por la nube electrónica alrededor del núcleo y se ve reflejada en el espectro como el *Knight shift*. A su vez el campo macroscópico está perturbado por la distribución de susceptibilidad y se describe como

$$\vec{B}_{mac}(\vec{r}) = (1 + \chi(\vec{r}))[\vec{B}_0 + \vec{b}_{in} + \vec{b}_{obj}] \quad (2.9)$$

donde \vec{B}_0 es el campo magnético estático y homogéneo aplicado, \vec{b}_{in} es el término que corresponde a las inhomogeneidades de \vec{B}_0 debido a las limitaciones de equipamiento y \vec{b}_{obj} es el campo magnético del objeto.

Luego a partir de un desarrollo utilizando las ecuaciones de Maxwell y la transformada de Fourier, se deriva una relación directa entre la distribución espacial de susceptibilidad magnética y la inducción magnética de un dado núcleo [23]. La misma se puede describir de la siguiente forma

$$\vec{B}_{nuc}(\vec{r}) = \vec{B}_0 + \vec{B}_0 \left\{ -\sigma + FT^{-1} \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{k_z^2}{k^2} \right) FT(\chi(\vec{r})) \right] \right\}. \quad (2.10)$$

donde FT es la transformada de Fourier y $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ es la distancia cuadrada al origen en la red recíproca. Se define entonces a $\delta(\vec{r})$ como el corrimiento relativo del campo en la componente de la dirección de \vec{B}_0 :

$$\delta(\vec{r}) = \frac{B_{nuc}(\vec{r}) - B_0}{B_0} = -\sigma + FT^{-1} \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{k_z^2}{k^2} \right) FT(\chi(\vec{r})) \right] \quad (2.11)$$

$\delta(\vec{r})$ contiene la información necesaria sobre la inducción magnética en los núcleos para realizar el espectro de RMN.

2.3.2. Profundidad de penetración de un campo magnético como pulso

Como se ha mencionado anteriormente el campo oscilante \vec{B}_1 se aplica en forma de pulsos para detectar la magnetización de la muestra mediante la señal FID. En conductores, el campo \vec{B}_1 decae hacia dentro del material con una distancia característica d_{depth} que se denomina constante de profundidad de penetración. Dicha distancia depende del material y de las condiciones del pulso [16] y puede aproximarse como

$$d_{depth} = \frac{1}{\pi\mu_0} \sqrt{\frac{\rho}{\mu_R\omega}} \quad (2.12)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, ρ es la resistividad del metal, μ_R es la permeabilidad relativa del metal y ω es la frecuencia con la que se aplica el pulso. Al aplicar un campo magnético como pulso, éste decae en el conductor con un factor β

$$\beta = e^{-r'/d_{depth}} \quad (2.13)$$

donde r' es la variable de profundidad del conductor. Si se aplica el campo oscilante \vec{B}_1 se tiene la siguiente relación para su módulo

$$B_1(r') = B_1\beta = B_1e^{-r'/d_{depth}} \quad (2.14)$$

Luego, la intensidad $B_1(r')$ del campo será máxima sobre la superficie del metal e irá decayendo hasta anularse.

En este trabajo se utiliza un valor de d_{depth} correspondiente a la frecuencia $\omega = 116$ MHz para ${}^7\text{Li}$, debido a que se reproduce el caso de un espectrómetro cuyo campo magnético es de 7 T. Luego, se tiene un valor resultante de $d_{depth} = 12 \mu\text{m}$. Siguiendo la relación de decaimiento exponencial, para 60 μm de profundidad la intensidad del campo $B_1(r')$ habrá decaído un 99%.

2.4. Simulación

Se utilizó el algoritmo *Forward field-shift calculation for MRI* [24] el cual presenta un método eficiente para computar las transformadas de Fourier y así calcular el corrimiento del campo inducido por una distribución de susceptibilidad magnética del objeto conocida, dentro de un campo magnético homogéneo fuerte B_0 .

En esta sección se considerarán dos distribuciones de susceptibilidades magnéticas: una correspondiente al electrodo y otra correspondiente a las microestructuras. Cada estructura se realiza en distintas escalas y finalmente se superponen para realizar el espectro.

2.5. Superposición

Se considera a la distribución de susceptibilidad magnética conjunta como

$$\chi(\vec{r}) = \chi_e(\vec{r}) + \chi_d(\vec{r}) \quad (2.15)$$

donde $\chi_e(\vec{r})$ hace referencia a la distribución del electrodo y $\chi_d(\vec{r})$ a la de las microestructuras.

Considerando esto en la expresión (2.11) y utilizando la linealidad de la transformada de Fourier (FT) y de su inversa (FT^{-1}) se tiene lo siguiente

$$\delta(\vec{r}) = -\sigma + FT^{-1} \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{k_z^2}{k^2} \right) FT(\chi_e(\vec{r})) \right] + FT^{-1} \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{k_z^2}{k^2} \right) FT(\chi_d(\vec{r})) \right] \quad (2.16)$$

con lo cual

$$\delta(\vec{r}) = -\sigma + \delta_e(\vec{r}) + \delta_d(\vec{r}) \quad (2.17)$$

De esta forma se calcula $\delta(\vec{r})$ en cada estructura y luego se superpone esta información para construir el espectro de la estructura conjunta (figura (2.3)).

Para tener una buena resolución en cada estructura, el espacio en el que se simulan las microestructuras es mucho más pequeño al espacio en el que se simula el electrodo. Es

por esto que la superposición se realiza en una región fija del electrodo, la cual se variará con el fin de estudiar el efecto de borde.

Se define a un perfil $\delta(z)$ como el conjunto de valores que toma $\delta(\vec{r})$ para x e y fijos en cierto radio R dentro del electrodo. El perfil $\delta(z)$ contiene la información necesaria del electrodo para realizar la superposición con las microestructuras. Esto se debe a que el espacio total de las microestructuras se simuló tal que ocupa \sim el 2 % de la porción del electrodo en el plano (x,y) y \sim el 18 % en la dirección z . De esta forma, si se demuestra que la variación del corrimiento $\delta(\vec{r})$ en el plano (x,y) es lo suficientemente pequeña, se puede superponer la información del electrodo utilizando únicamente un perfil $\delta(z)$. En la figura (2.3) se presenta un esquema de las proporciones de los espacios de simulación para cada estructura.

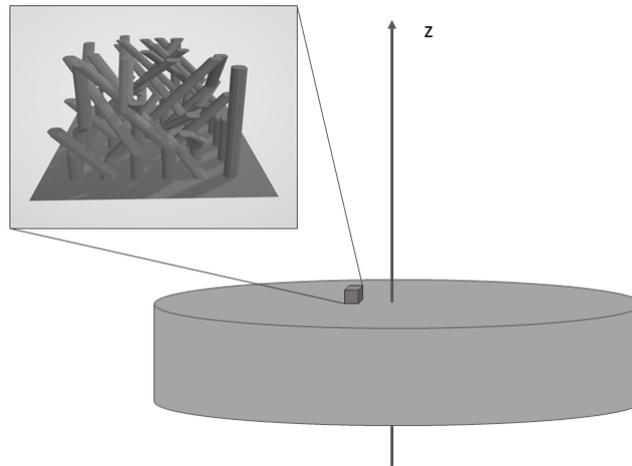


Figura 2.3: Figura esquemática de los espacios de simulación para cada estructura.

Se define al Field of View (FOV) como el volumen total simulado. El mismo consta de un paralelepípedo cuyos lados tienen una longitud FOV_i , $i = x, y, z$, el cual contiene en su centro al objeto simulado. El espacio se discretiza en pequeños paralelepípedos de volumen $V_{s_x} \times V_{s_y} \times V_{s_z}$ denominados voxels. De esta forma, en cada dimensión tenemos $FOV_i = N_i V_{s_i}$ con N_i es número de voxels en la dimensión i . A lo largo de este trabajo se utiliza la convención $FOV = (FOV_x \times FOV_y \times FOV_z)$, $N = (N_x \times N_y \times N_z)$ y $V_s = (V_{s_x} \times V_{s_y} \times V_{s_z})$.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Simulación del electrodo

Se simuló un electrodo de litio metálico cilíndrico con las siguientes dimensiones: diámetro $d=12$ mm y altura $h=0,71$ mm. Estas medidas corresponden a los electrodos utilizados en los estudios experimentales. Para definir al espacio de simulación se tomó como criterio aproximar al FOV de la forma $FOV_{x,y} \approx 2d$ y $FOV_z \approx 10h$. Por esta razón se eligieron $N = (256 \times 256 \times 512)$ y $V_s = (0,1 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm} \times 0,015 \text{ mm})$, lo cual da como resultado un $FOV = (25,6 \text{ mm} \times 25,6 \text{ mm} \times 7,68 \text{ mm})$. La distribución de susceptibilidad magnética se eligió de forma que dentro del electrodo vale χ_{litio} y fuera es nula. En la figura (3.1) se presenta el electrodo simulado.

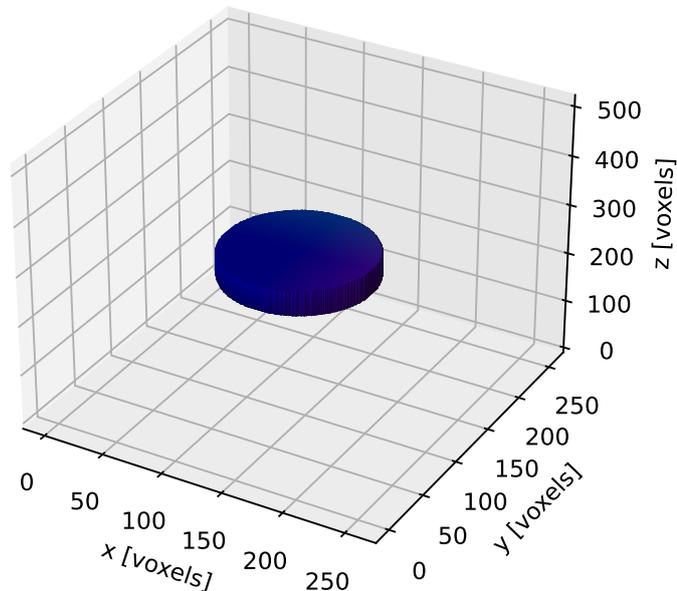


Figura 3.1: Esquema del electrodo y del volumen considerado en las simulaciones.

En las figuras (3.2a) y (3.2b) se presenta el corrimiento $\delta(\vec{r})$ en escala de colores, para distintos cortes en el electrodo.

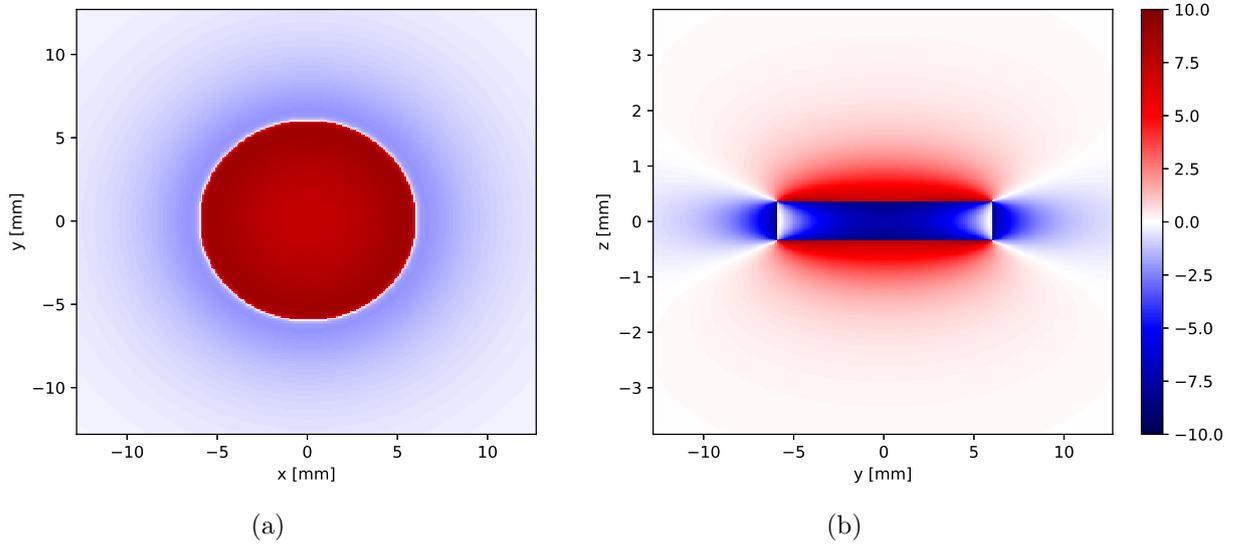


Figura 3.2: Corrimiento $\delta(\vec{r})$ en ppm representado en escala de colores (a) Corte en z , en el exterior de la superficie del electrodo (b) Corte en x , a la mitad del electrodo.

Se observa un comportamiento cualitativamente uniforme del corrimiento $\delta(\vec{r})$ sobre las superficies del electrodo en el plano (x,y) , así como en su interior. También se observa que en estas superficies se tiene un salto de valores negativos dentro del electrodo a valores positivos fuera.

La uniformidad de $\delta(\vec{r})$ sobre la superficie del electrodo permitiría simplificar la información del electrodo a un perfil $\delta(z)$ al superponer con las microestructuras. Por esta razón se realiza un perfil $\delta(x)$ fijando z en la superficie del electrodo (como en la figura (3.2a)) y tomando y a la mitad del electrodo.

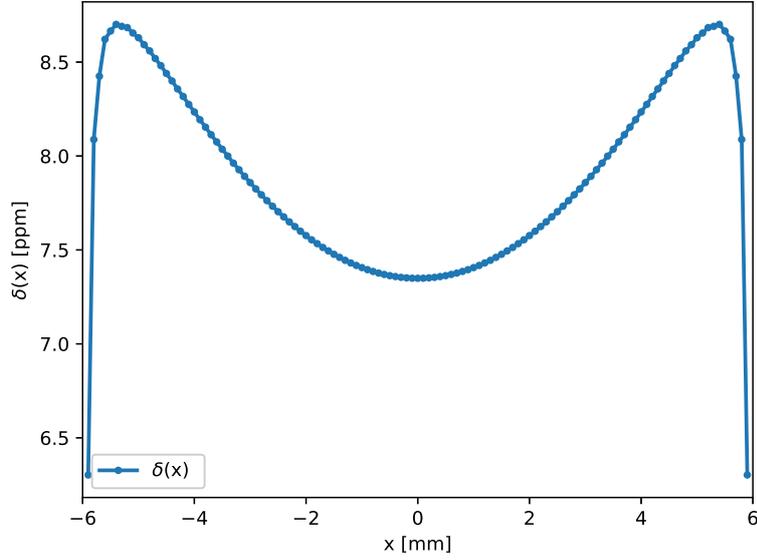


Figura 3.3: $\delta(x)$ sobre la superficie del electrodo.

Si bien en la figura (3.3) se observa que existe una variación del corrimiento en la superficie del electrodo, es de interés demostrar que la variación de $\delta(x)$ entre un voxel y sus dos vecinos (a derecha e izquierda) es lo suficientemente pequeña para que la suposición $\delta(x) \sim \text{cte}$ siga valiendo. Esto se debe a que el espacio de simulación de las microestructuras ocupa aproximadamente 3 voxels del espacio de simulación del electrodo. Este análisis es completo considerando sólo en la dimensión x ya que el problema presenta simetría acimutal.

Sea la zona central aquella definida por x tal que $-5,5 \text{ mm} \leq x \leq 5,5 \text{ mm}$. En la figura (3.3) se puede observar que la variación total de $\delta(x)$ en la zona central del electrodo es de $\sim 1 \text{ ppm}$. En menor escala, entre un voxel de la zona central y sus dos vecinos existe una variación de $\sim 0,1 \text{ ppm}$ como cota superior. El comportamiento de $\delta(x)$ deja de aproximarse como uniforme cerca de los bordes, aquí se observan variaciones de $\sim 2 \text{ ppm}$, lo cual invalida la suposición.

3.2. Análisis sobre función escalón

Los perfiles $\delta(z)$ se calculan a distintos radios respecto del centro del electrodo. Se denota a R como el radio dentro del electrodo para el cual se calcula el perfil $\delta(z)$. Se tiene que $0 \text{ mm} \leq R < 6 \text{ mm}$.

Se analizaron los comportamientos de $\delta(z)$ para 4 distintos radios R dentro del electrodo, los cuales se indican en la figura (3.4)

En la figura (3.5) se presentan los perfiles $\delta(z)$ para estos 4 radios internos del electrodo. Donde $R = 5,8 \text{ mm}$ está fuera de la zona central.

Se realiza un análisis detallado de las variaciones de los valores que toma $\delta(z)$ dentro y fuera del electrodo. Debido a que los perfiles son simétricos en z se trabaja con los valores de $z \geq 0 \text{ mm}$.

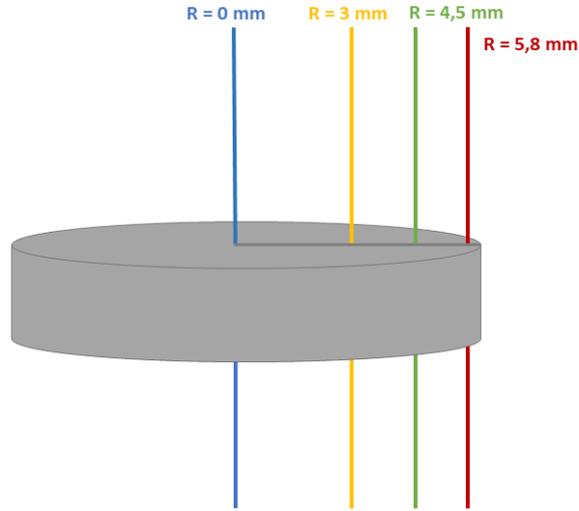


Figura 3.4: Figura representativa de los radios internos R para los cuales se calcularon los perfiles $\delta(z)$.

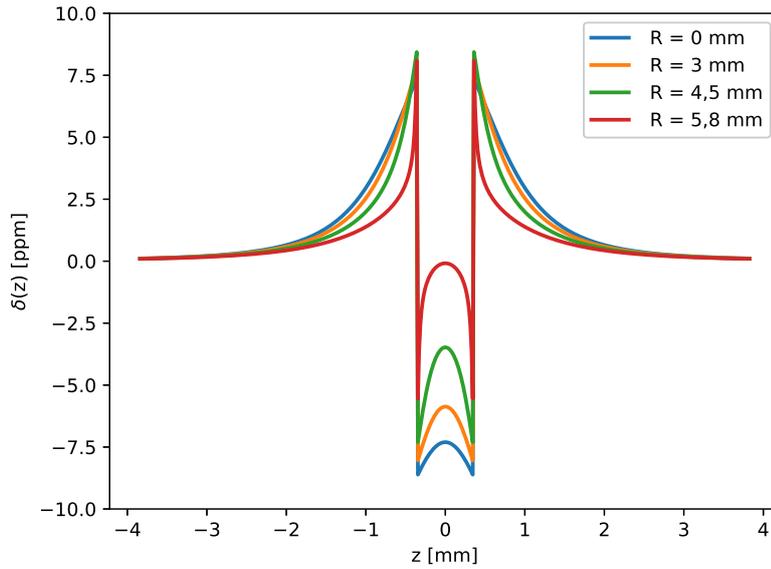


Figura 3.5: $\delta(z)$ para 4 distintos radios internos R .

Teniendo en cuenta que la posición del borde del electrodo corresponde a $z_{sup} = 0.355$ mm, se definen las siguientes cantidades con el fin de cuantificar el comportamiento de $\delta(z)$ según el radio interno R :

- z_{depth} : Corresponde al punto dentro del electrodo para el cual el campo magnético terminó de decaer completamente, en todos los casos $z_{depth} = 0,26$ mm y se encuentra a $95 \mu\text{m}$ de la superficie del electrodo ($z_{sup} - z_{depth} = 95 \mu\text{m}$).
- z_h : Corresponde al máximo punto de interés fuera del electrodo, el cual es una cota

superior sobre la altura del espacio de las microestructuras $z_h = 0,5$ mm y se encuentra a $145 \mu\text{m}$ de la superficie del electrodo ($z_h - z_{sup} = 145 \mu\text{m}$).

- η_{in} : Es la máxima diferencia entre los valores que toma $\delta(z)$ dentro del electrodo, desde el borde hasta z_{depth} (figura (3.6)) para un radio interno R determinado.

- η_{out} : Es la máxima diferencia entre los valores que toma $\delta(z)$ fuera del electrodo, desde el borde hasta z_h (figura (3.7)) para un radio interno R determinado.

En particular en la figura (3.5) se puede notar que η_{in} y η_{out} siempre se dan en el borde del electrodo para todos los radios internos R .

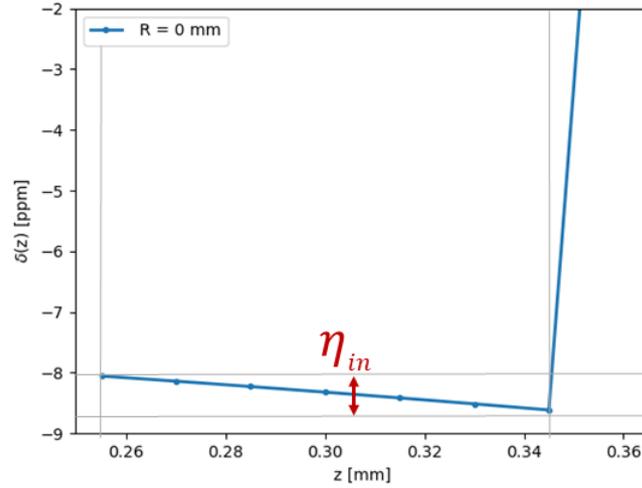


Figura 3.6: η_{in} como flecha roja para $R = 0$ mm.

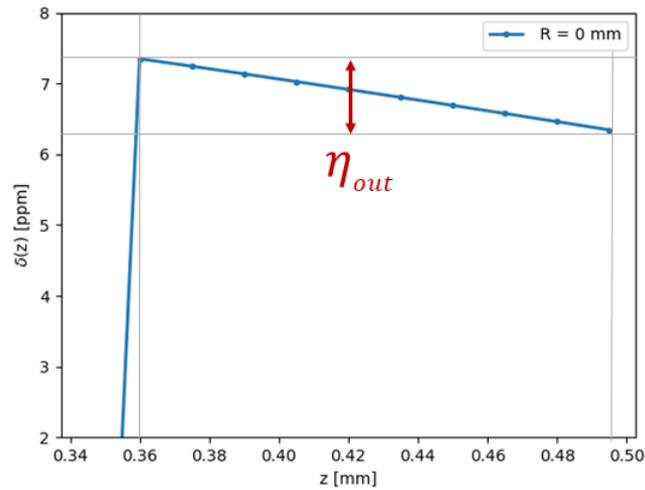


Figura 3.7: η_{out} como flecha roja para $R = 0$ mm.

Con estos conceptos y a partir de los datos de la figura (3.5) se puede generar la siguiente tabla

A partir de los valores observados en el cuadro (3.1) se espera que la función escalón

Cuadro 3.1: Diferencias η_{in} y η_{out} para los distintos radios internos R

| Radio interno | η_{in} [ppm] | η_{out} [ppm] |
|---------------|-------------------|--------------------|
| $R = 0$ mm | 0,46 | 1,01 |
| $R = 3$ mm | 0,75 | 1,52 |
| $R = 4,5$ mm | 1,45 | 2,63 |
| $R = 5,8$ mm | 2,51 | 4,94 |

pueda ser una buena aproximación de los perfiles $\delta(z)$ para los radios internos R que se encuentran en la zona central, pero esto en principio no es intuitivo para los radios internos más cerca del borde. En la figura (3.8) se compara una función escalón con el perfil $R=0$ mm y el perfil $R=5,8$ mm en el rango $z_{depth} \leq z \leq z_h$.

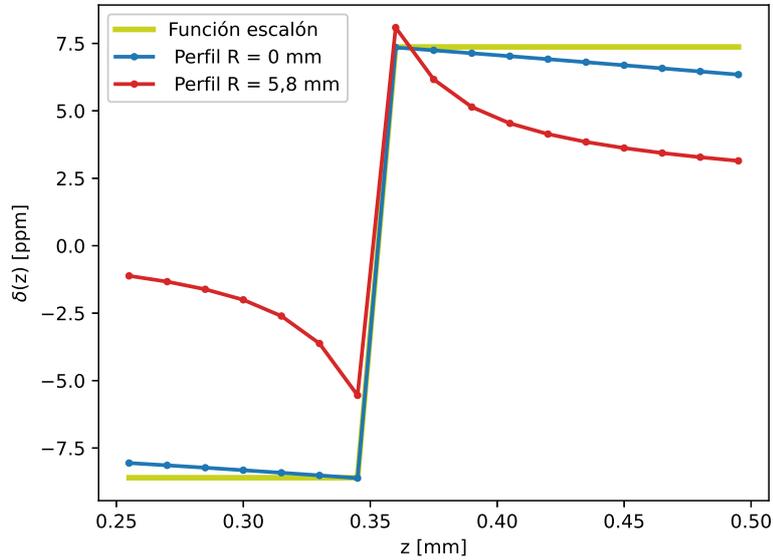


Figura 3.8: $\delta(z)$ en $R = 0$ mm y $R = 5,8$ mm vs Función escalón.

3.3. Simulación de microestructuras

Las microestructuras simuladas en esta sección tienen geometrías motivadas por imágenes *SEM* con la morfología de agujas (figura 1.4). Se construyen dos geometrías y se varían los parámetros de las mismas con la intención de estudiar el efecto que tienen en el espectro.

Las dos geometrías estudiadas son cilindros rectos y cilindros con orientaciones aleatorias, siendo estos últimos correspondientes a una situación más realista.

Para simular se utilizaron $N=(128 \times 256 \times 256)$ puntos con un tamaño de voxels $V_s=(1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m})$, lo cual da de resultado un $\text{FOV} = (128 \mu\text{m} \times 256 \mu\text{m} \times 256 \mu\text{m})$.

3.3.1. Geometría CR

Se denomina geometría CR a la geometría de la microestructura formada por cilindros rectos a lo largo del eje z , los cuales están a distancia constante entre sí. Esta geometría depende de dos parámetros variables: la distancia entre los cilindros y el diámetro de los cilindros. Para un diámetro fijo de $16 \mu\text{m}$ se varía la cantidad de cilindros con el motivo de correlacionar los resultados de los espectros con la fracción cubierta del electrodo.

Se presentan en las figuras (3.9),(3.10),(3.11) y (3.12) las geometrías CR simuladas con distinta cantidad de cilindros para un diámetro fijo de $16 \mu\text{m}$

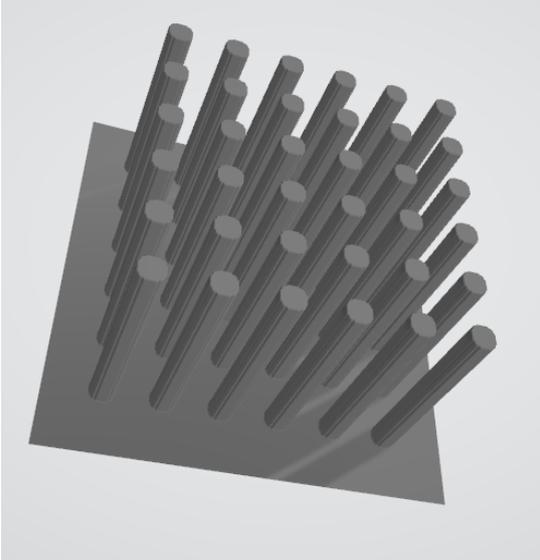


Figura 3.9: Geometría CR, 36 cilindros.

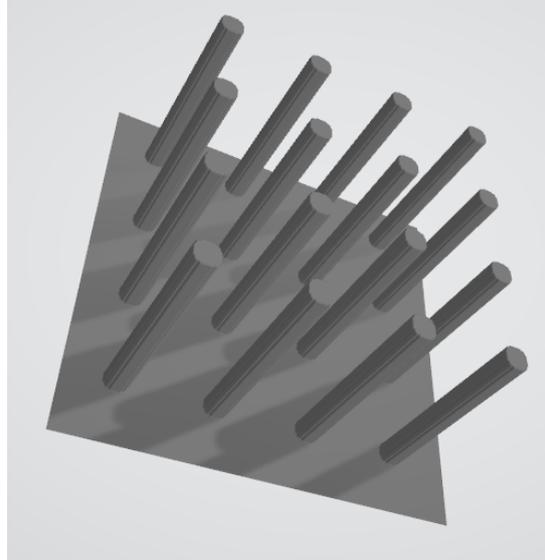


Figura 3.10: Geometría CR, 16 cilindros.

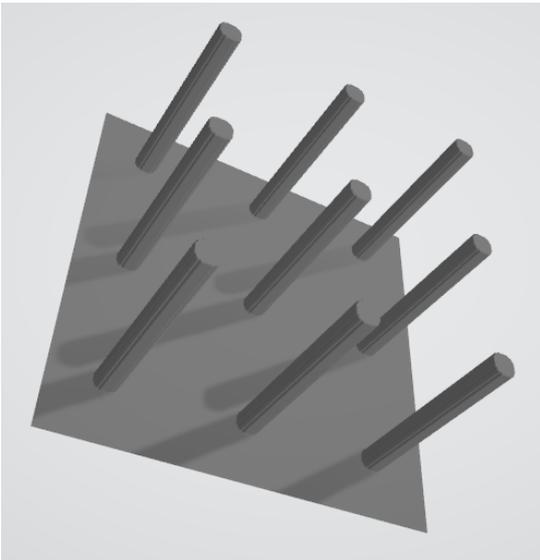


Figura 3.11: Geometría CR, 9 cilindros.

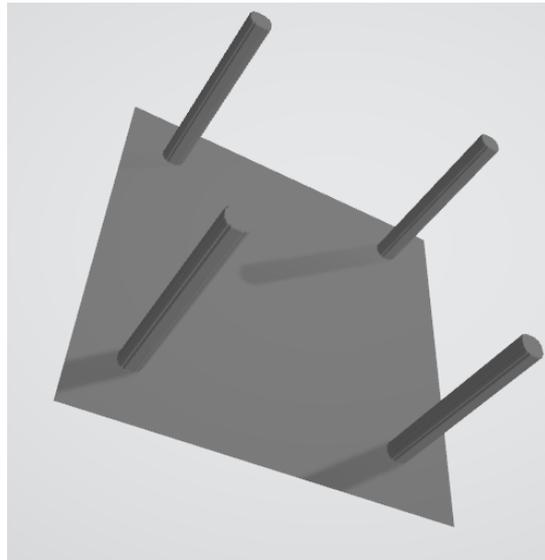


Figura 3.12: Geometría CR, 4 cilindros.

3.3.2. Geometría CA

Se denomina geometría CA a la geometría de las microestructuras formadas por cilindros con direcciones aleatorias. Los cilindros tienen una altura máxima de $128 \mu\text{m}$ y dos quiebres a lo largo de z en los que puede cambiar su orientación.

De la misma forma que en los cilindros rectos, los parámetros de diámetro y distancia pueden variarse para controlar la cantidad de cilindros simulados. En las figuras (3.13) y (3.14) se presentan dos geometrías con distinta cantidad de cilindros para un diámetro fijo de $16 \mu\text{m}$.

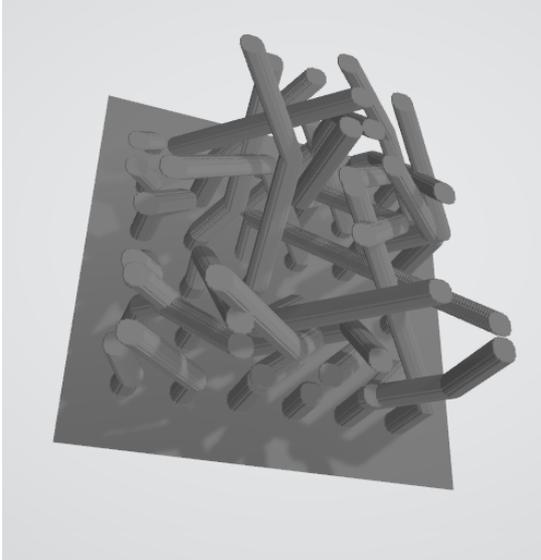


Figura 3.13: Geometría CA, 36 cilindros.

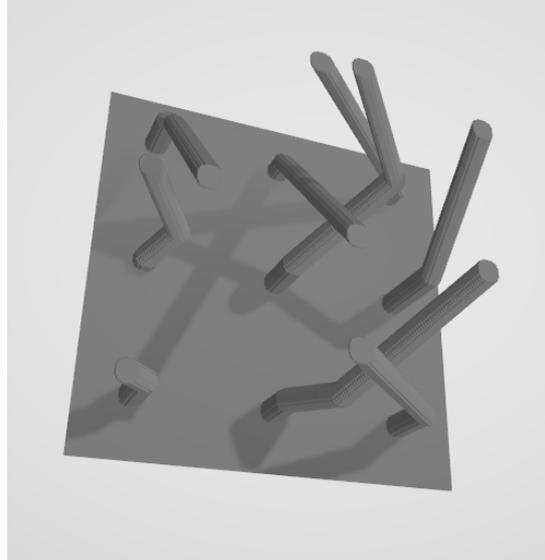


Figura 3.14: Geometría CA, 9 cilindros.

Variar la cantidad de cilindros en el espacio de simulación representa variar la densidad de microestructuras.

3.4. Espectros

Para realizar el espectro se debe simular la adquisición de la FID. Para esto se tiene en cuenta los valores del corrimiento $\delta(\vec{r})$ en cada voxel de la muestra y el efecto de decaimiento del campo hacia dentro del conductor. Como se ha mencionado anteriormente el campo \vec{B}_1 decae exponencialmente dentro del conductor con una distancia característica d_{depth} , de forma que desde cierta profundidad no se obtiene señal de la muestra. Se aplica un pulso que rota la magnetización un ángulo $\theta = \gamma B_1 \tau = \pi/2$. Sobre la superficie del conductor el módulo del campo B_1 es máximo por lo que la magnetización rota un ángulo $\pi/2$, a medida que el campo B_1 ingresa al conductor, su valor decae y por lo tanto el ángulo $\theta = \gamma B_1 \tau$ se vuelve más pequeño, dando como resultado una menor proyección de la magnetización transversal y por ende una menor señal. Por otro lado se utiliza un tiempo de decaimiento de la FID T_2^* correspondiente a resultados experimentales. Finalmente se obtiene el espectro a partir de una transformada de Fourier de la FID.

3.4.1. Espectro experimental

Con motivo de comparar los resultados que se obtienen en la simulación con resultados de espectros experimentales, se introduce un espectro correspondiente a un electrodo de litio metálico con microestructuras. Las dimensiones del mismo son: diámetro $d = 12$ mm y altura $h = 0,71$ mm (mismas dimensiones que el electrodo simulado). El espectro se tomó luego de que la celda haya cumplido 300 ciclos de una hora cada uno, con una densidad de corriente de $I = 4$ mA/cm² y con electrolito LiPF₆ 1M en un solvente EC/DMC 1:1. En la figura (3.15) se presenta el resultado del espectro experimental.

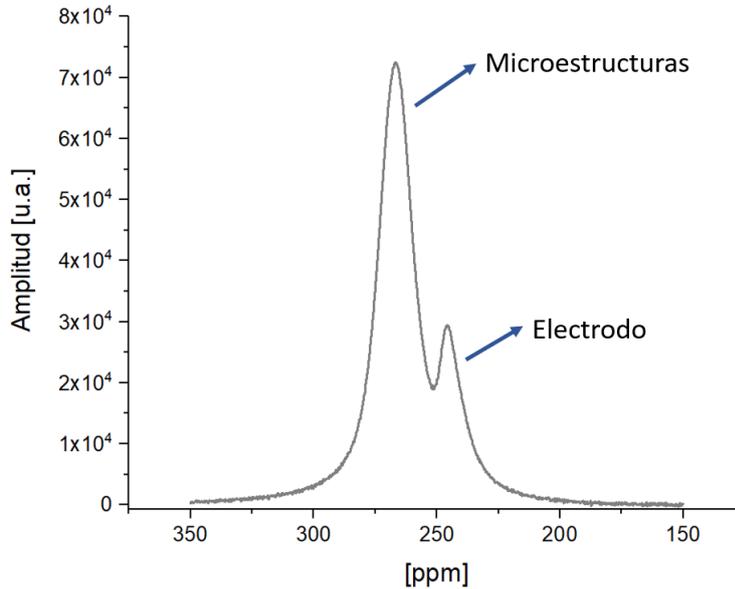


Figura 3.15: Espectro experimental para un electrodo de litio metálico con microestructuras.

Como se puede observar en la figura (3.15) se tienen dos picos en el espectro. Uno corresponde al pico del electrodo que se conoce ya que siempre presenta el mismo corrimiento por su *Knight shift*. El otro pico corresponde a las microestructuras y es el que se desea estudiar para caracterizarlo. Otro aspecto importante de la figura (3.15) es la diferencia de amplitudes entre ambos picos. Como se ha mencionado anteriormente la señal depende de la penetración del campo \vec{B}_1 en el metal, y dado que, \vec{B}_1 decae exponencialmente desde la superficie hacia el interior del metal, mientras se tenga más superficie se tendrá mayor cantidad de núcleos y por ende mayor señal. Es por esto que el pico de las microestructuras tiene mayor amplitud que el pico correspondiente al electrodo. En las figuras de la sección (3.3) se puede observar claramente que las geometrías de las microestructuras tienen una relación superficie-volumen mucho mayor a la del electrodo.

3.4.2. Espectro del electrodo

En la figura (3.16) se presenta el espectro del electrodo utilizando el perfil $\delta(z)$ en $R = 0$ mm, es decir en el centro del electrodo.

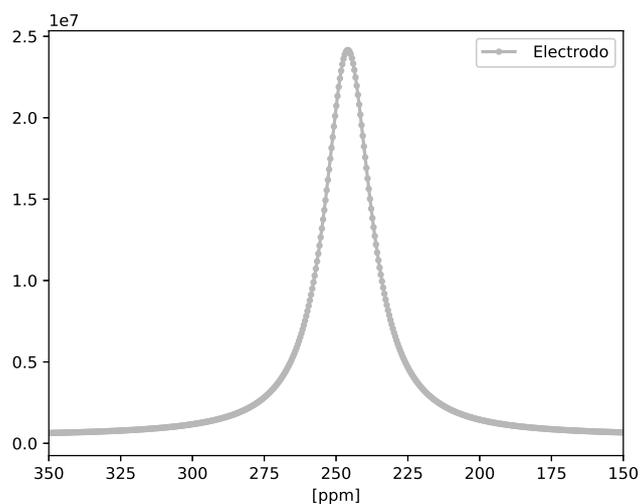


Figura 3.16: Espectro del electrodo utilizando el perfil $\delta(z)$ para el radio interno $R = 0$ mm.

El ancho del espectro está directamente relacionado con el tiempo característico de decaimiento de la magnetización transversal T_2^* como se ha mencionado anteriormente en el capítulo (2).

Comparación del perfil $\delta(z)$ del electrodo con la función escalón

Se compara el resultado que tiene el espectro al utilizar el perfil $\delta(z)$ vs. la función escalón (figura (3.8)). Con este motivo se presentan en un mismo gráfico (figura (3.17)) los espectros asociados a los distintos perfiles del electrodo y a la función escalón.

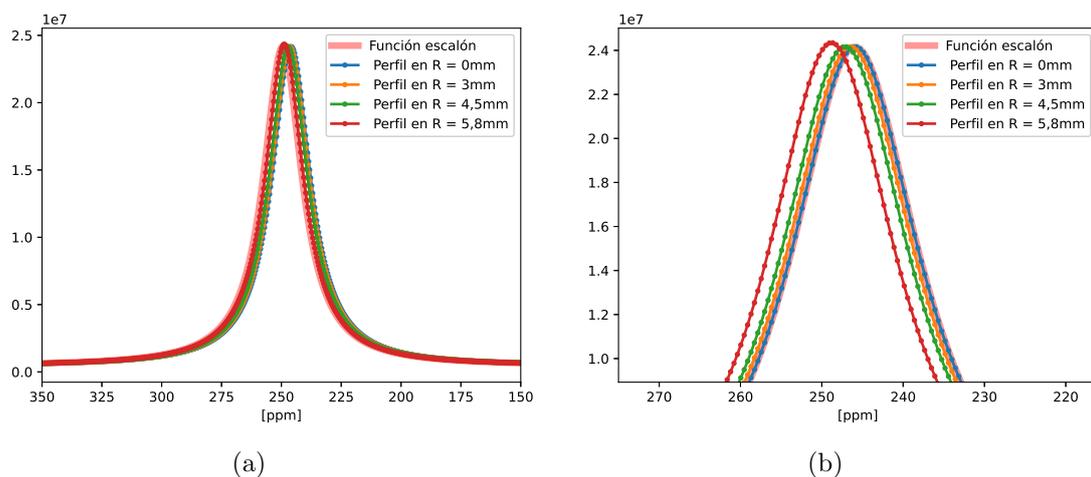


Figura 3.17: Comparación de espectros del electrodo (a) Espectros del electrodo utilizando distintos perfiles $\delta(z)$ asociados a distintos radios internos R y utilizando una función escalón (b) Zoom en los máximos de la figura (a).

La variación entre los máximos es notable, lo cual se esperaba por el efecto de borde

que tiene el perfil $\delta(z)$ correspondiente a $R = 5,8$ mm. Para los espectros utilizando la función escalón y el perfil en $R = 0$ mm no existe una diferencia observable. Por otro lado, el máximo del espectro del perfil en $R = 3$ mm tiene un desplazamiento de 0,61 ppm respecto al de $R = 0$ mm, para $R = 4,5$ mm se desplaza 1,25 ppm y para $R = 5,8$ mm se desplaza 2,94 ppm. Estos valores son pequeños comparándolos con la distancia entre las posiciones de las microestructuras y el electrodo, que como se verá más adelante difieren aproximadamente por 17 ppm. Se concluye que utilizar la función escalón es una buena aproximación al perfil $\delta(z)$ del electrodo, al menos hasta el radio interno $R = 5,8$ mm que contempla efectos de borde.

3.4.3. Análisis del espectro con la geometría CR

Se reproduce el espectro de la estructura conjunta por el electrodo y las microestructuras de la geometría CR. Se analiza cómo varía el espectro según la cantidad de cilindros simulados y según el perfil $\delta(z)$ tomado del electrodo para un cierto radio interno R .

Comportamiento según la cantidad de cilindros

Se analizó el efecto que tiene en el espectro variar la cantidad de cilindros. Para esto se utiliza el perfil del electrodo correspondiente a $R = 0$ mm. En la figura (3.18) se presenta una comparación de los espectros de la estructura conjunta para distinta cantidad de cilindros rectos simulados en la microestructura.

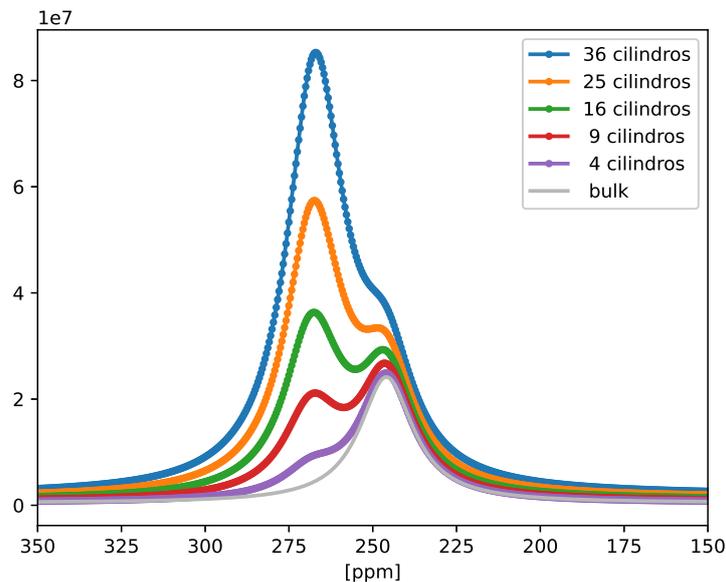


Figura 3.18: Espectros de la estructura conjunta utilizando distinta cantidad de cilindros simulados en la microestructura con geometría CR. Se grafica como 'bulk' al espectro del electrodo.

En la figura (3.18) se puede observar que a medida que aumenta la cantidad de cilindros, aumenta la amplitud del espectro. Este es un resultado esperable ya que, como se ha mencionado anteriormente, la intensidad de la señal depende del área superficial y al tener mayor cantidad de cilindros, se tiene mayor área. Por otro lado, se puede observar que

el pico correspondiente al electrodo también aumenta en amplitud. Esto se debe a que el pico de las microestructuras tiene un cierto ancho que termina contribuyendo al pico del electrodo.

La orientación de los cilindros está fuertemente relacionada con que el pico de las microestructuras se encuentre a mayores ppm. En el trabajo de Trease et. al. [25] se muestra que cuando la superficie del electrodo se encuentra perpendicular al campo \vec{B}_0 se tiene el pico a menores ppm que cuando la superficie se encuentra en el mismo plano que el campo. Este resultado se puede extrapolar a las microestructuras de forma que los cilindros rectos o aquellas con crecimiento vertical reflejan en el espectro un pico a mayores ppm que microestructuras con crecimiento horizontal.

Se desea analizar cómo varía la posición del máximo del pico correspondiente a las microestructuras según la cantidad de cilindros. Para esto se utilizan herramientas del programa que permiten separar la señal proveniente de la microestructura y estudiar la posición de su pico en el espectro. En la figura (3.19) se presenta el desplazamiento de las posiciones de los máximos en los picos de la microestructura respecto a la posición del máximo del pico del electrodo.

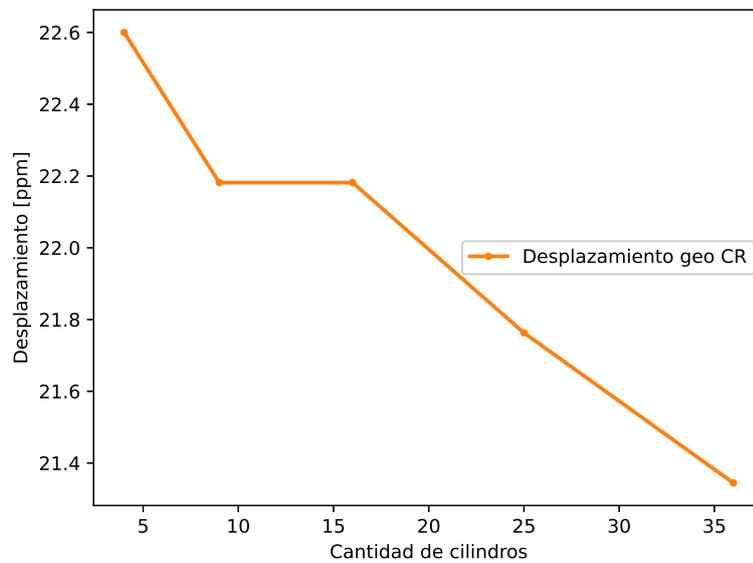


Figura 3.19: Desplazamiento de la posición del máximo en el pico de las microestructuras respecto a la posición del máximo del pico del electrodo.

En la figura (3.19) se observa una tendencia en que la posición del máximo del pico de las microestructuras se acerca a la posición del máximo del pico del electrodo a medida que aumenta la cantidad de cilindros simulados. Se cree que esto sucede debido a que cuando se aumenta la cantidad de cilindros en la microestructura, ésta toma una forma similar a la del electrodo. Es decir, para infinita densidad de microestructuras en el espacio de simulación, se recupera la geometría del electrodo, por lo que el pico de las microestructuras debería acercarse al pico del electrodo.

Comportamiento según el radio interno

Se compara el efecto que tiene en el espectro utilizar el perfil $\delta(z)$ del electrodo para distintos radios internos R . Se presentan en un mismo gráfico (figura (3.20)) el espectro de la estructura conjunta para distintos perfiles del electrodo. Este análisis se realiza con una cantidad fija de 36 cilindros, ya que se cree que esta cantidad representa un escenario posible.

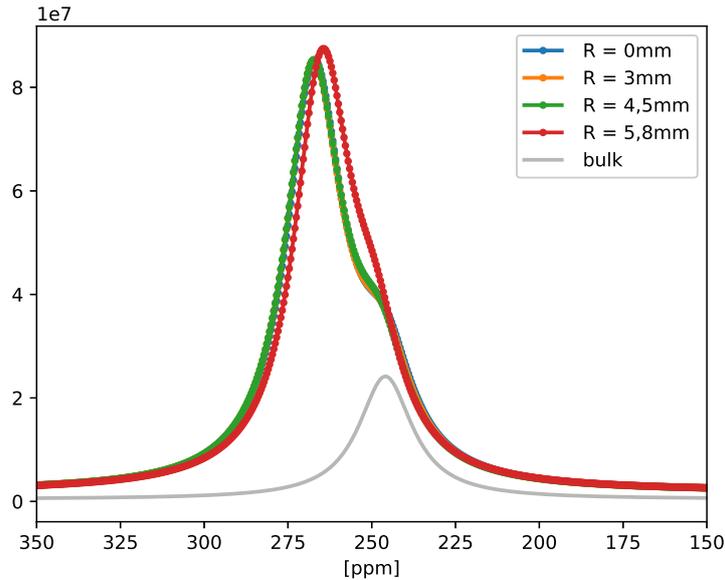


Figura 3.20: Espectros de la estructura conjunta utilizando distintos perfiles $\delta(z)$ asociados a distintos radios internos R . Se grafica como ‘bulk’ al espectro del electrodo utilizando el perfil en $R = 0$ mm.

En la figura (3.20) se puede observar que los espectros asociados a los perfiles $R= 0$ mm, $R = 3$ mm y $R = 4,5$ mm se superponen en casi todo su comportamiento, presentando diferencias observables pequeñas. No es así para el caso del perfil en $R = 5,8$ mm donde se nota que los picos están menos distinguibles entre sí que en los otros casos. Este comportamiento está fuertemente relacionado al efecto de borde ya que el perfil $\delta(z)$ exhibe un comportamiento distinto a los otros para $R = 5,8$ mm (figura (3.8)).

3.4.4. Análisis del espectro con la geometría CA

Se reproduce el espectro de la estructura conjunta utilizando la geometría CA, y al igual que antes, se estudia el efecto que tiene en el espectro la variación en la cantidad de cilindros y la variación según el radio interno R del perfil del electrodo $\delta(z)$ utilizado.

Comportamiento según la cantidad de cilindros

Se analiza el efecto que tiene en el espectro variar la cantidad de cilindros. Esto se estudia utilizando el radio interno $R = 0$ mm del perfil del electrodo. Recordando la esencia de la geometría CA, se tiene que el algoritmo elige alturas y direcciones aleatorias para los cilindros cada vez que el mismo es ejecutado. En la figura (3.21) se presenta

el resultado de comparar el espectro de la estructura conjunta para distinta cantidad de cilindros, ejecutando el algoritmo dos veces consecutivas.

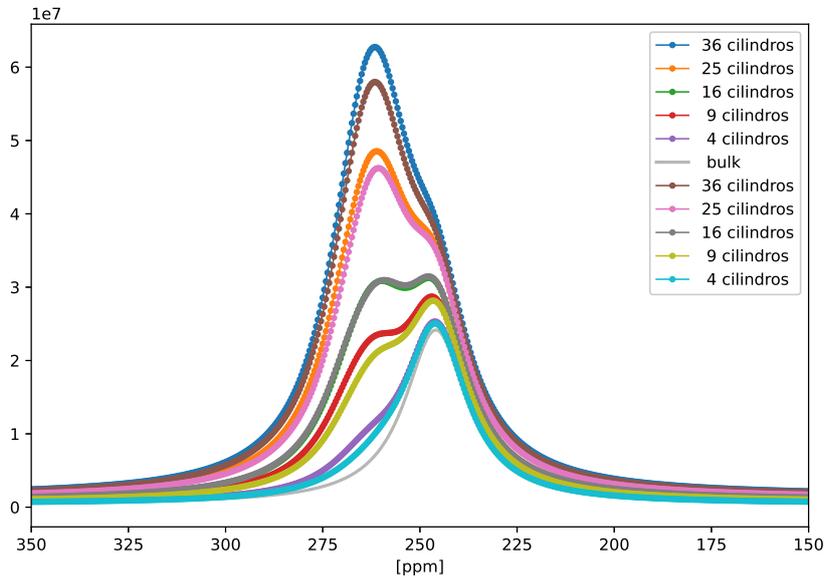


Figura 3.21: Dos ejecuciones consecutivas del algoritmo que realiza los espectros de la estructura conjunta. Los espectros varían según la cantidad de cilindros simulados en la microestructura utilizando la geometría CA. Se grafica como 'bulk' al espectro del electrodo.

Si bien los espectros presentan la misma tendencia, las variaciones entre las dos iteraciones son observables. Por lo tanto se concluye utilizar espectros resultantes de promedios de 10 iteraciones consecutivas. De esta forma se previene que el análisis dependa exclusivamente de una de las geometrías aleatorias simuladas y además permite analizar de una forma más global las microestructuras en el electrodo. A lo largo de esta sección los espectros utilizados son resultados de promedios de 10 iteraciones consecutivas.

En la figura (3.22) se presentan los espectros de la estructura conjunta para distinta cantidad de cilindros simulados en la microestructura con geometría CA.

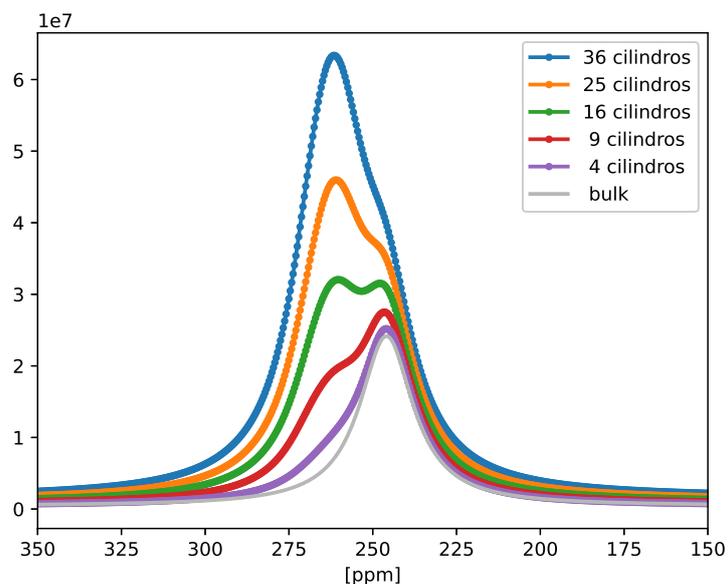


Figura 3.22: Espectros de la estructura conjunta utilizando distinta cantidad de cilindros simulados en la microestructura con geometría CA. Se grafica como ‘bulk’ al espectro del electrodo.

Al igual que en el caso de la geometría CR, se observa que la amplitud del espectro aumenta proporcionalmente con la cantidad de cilindros, lo cual es esperable ya que se tiene más relación superficie-volumen y por lo tanto mayor cantidad de núcleos que aportan a la señal. También se tiene que el pico correspondiente al electrodo aumenta su amplitud lo cual es efecto de la contribución del pico de las microestructuras.

Se analiza la variación de la posición del máximo del pico correspondiente a las microestructuras. Para esto se utilizan herramientas del programa que permiten separar la señal proveniente de la microestructura y estudiar la posición de su pico en el espectro. Para distintas cantidades de cilindros se registra la posición del pico de las microestructuras respecto a la posición del pico del electrodo. En la figura (3.23) se presentan estos resultados y a modo de comparación se presentan también los desplazamientos para la geometría CR de cilindros rectos.

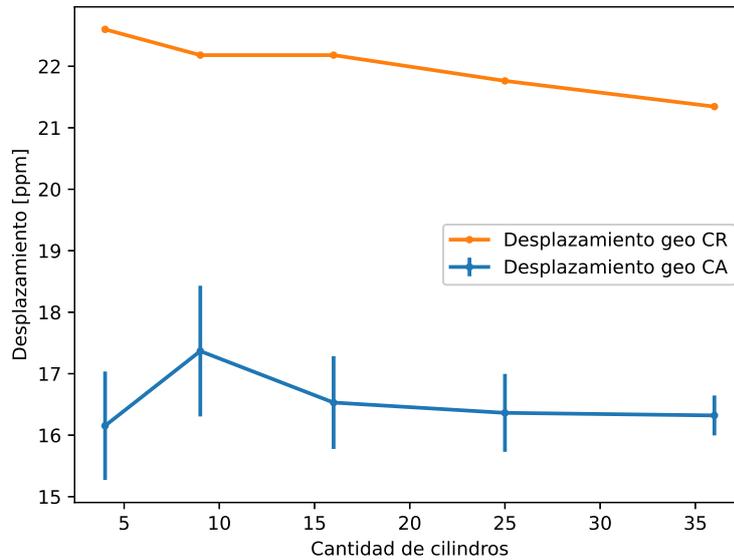


Figura 3.23: Desplazamiento de la posición del máximo en el pico de las microestructuras respecto a la posición del máximo del pico del electrodo.

Es necesario notar que en la figura (3.23) los desplazamientos de la geometría CA tienen una barra de error que está asociada a la desviación estándar entre los desplazamientos de las 10 iteraciones y sus puntos corresponden a los valores medios de los mismos. Para el caso de la geometría CR de cilindros rectos, esto no sucede ya que los picos siempre están definidos. Por otro lado, los desplazamientos tienen una diferencia de aproximadamente 6 ppm entre las distintas geometrías. Esto nos indica nuevamente que los picos de la geometría CR son más distinguibles respecto al pico del electrodo que los de la geometría CA.

No se observa una tendencia general clara sobre los desplazamientos de la geometría CA, más que una oscilación alrededor del valor de desplazamiento $\sim 16,5$ ppm.

Comportamiento según el radio interno

Al igual que antes, se compara el efecto que tiene utilizar el perfil $\delta(z)$ del electrodo para distintos radios internos R . Para esto se utiliza una cantidad fija de 36 cilindros y se presenta en la figura (3.24) una comparación de los espectros de la estructura conjunta utilizando los distintos radios.

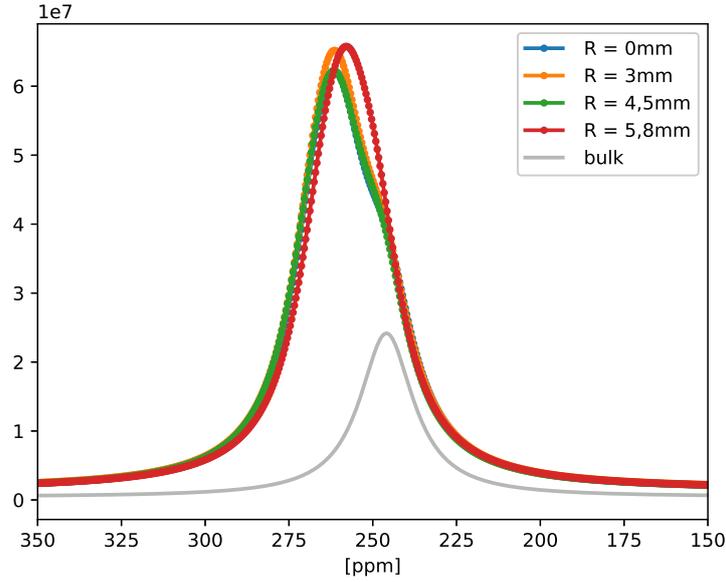


Figura 3.24: Espectros de la estructura conjunta utilizando distintos perfiles $\delta(z)$ asociados a distintos radios internos R . Se grafica como 'bulk' al espectro del electrodo utilizando el perfil en $R = 0$ mm.

En la figura (3.24) se puede observar que los espectros asociados a los perfiles con $R = 0$ mm, $R = 3$ mm y $R = 4,5$ mm no presentan diferencias significativas en el comportamiento. Por otro lado se tiene un comportamiento diferente en el caso de $R = 5,8$ mm, nuevamente esto se debe a los efectos de borde. si se comparan las figuras(3.24) y (3.20) se puede observar que en el caso de los cilindros aleatorios, el pico de las microestructuras es incluso menos distinguible al pico del electrodo que en los casos anteriores.

Este análisis permite comprender que en los bordes de la estructura conjunta será más difícil distinguir los picos de cada estructura y por lo tanto será más costoso identificar qué está sucediendo en el electrodo.

3.4.5. Comparacion de espectros segun la geometría

Se comparan en una misma figura (3.25) los espectros de la estructura conjunta para 36 cilindros de la geometría CR y la geometría CA.

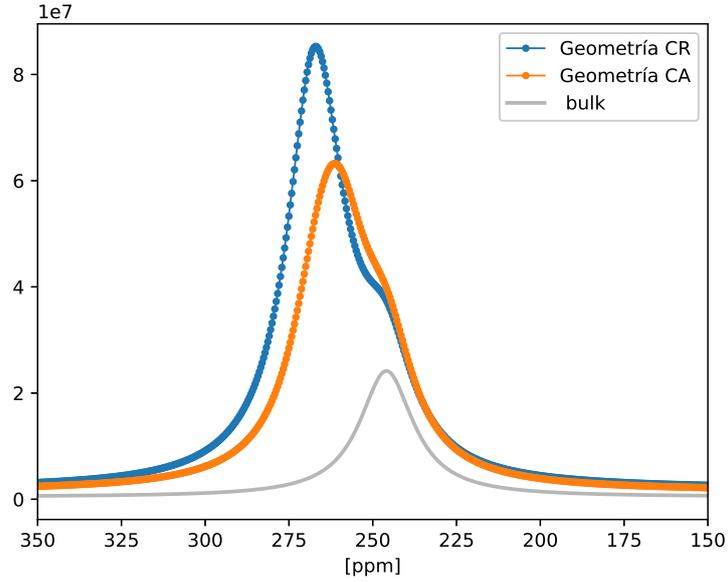


Figura 3.25: Comparación de espectros de la estructura conjunta utilizando las distintas geometrías de la microestructura. Se grafica como ‘bulk’ al espectro del electrodo utilizando el perfil en $R = 0$ mm.

En la figura (3.25) se ve claramente la diferencia de posiciones entre los picos de las microestructuras y el electrodo para las geometrías. Este resultado puede deberse a la orientación de los cilindros. Anteriormente se mencionó que los cilindros con crecimiento vertical reflejan en el espectro picos con mayores ppm que los cilindros con crecimiento horizontal. En la sección (3.3) se puede observar que la geometría CA tiene algunos cilindros con crecimientos inclinados mientras que en la geometría CR esto no sucede. Esta es una posible explicación para las distintas posiciones entre los picos de cada estructura en las distintas geometrías.

Capítulo 4

Conclusiones y trabajos futuros

En este trabajo se estudió desde la teoría con herramientas numéricas, los efectos que tiene la morfología de las microestructuras de un electrodo de litio metálico en el espectro de ^7Li RMN. Se utilizó un algoritmo que permite calcular las variaciones de campo magnético inducido por una distribución de susceptibilidad. Este algoritmo se aplicó al sistema formado por litio metálico y microestructuras.

Se lograron reproducir, desde las simulaciones, las características cualitativas del espectro experimental. La ventaja que presenta la simulación con respecto al experimento es que permite estudiar, por ejemplo, distintas porciones del electrodo, por lo tanto permite analizar separadamente el efecto de borde y comparar estos resultados.

Los espectros reproducidos con las microestructuras de geometría CR (cilindros rectos) presentaron resultados distintos que aquellos reproducidos con la geometría CA (cilindros aleatorios). Por un lado se observó una dependencia de la posición del pico correspondiente a las microestructuras con la orientación de crecimiento de las mismas. Las microestructuras con componentes de crecimiento horizontal presentan picos con menores ppm en el espectro. Por otro lado, para la geometría CR se observó una tendencia definida en el desplazamiento de la posición del pico con la cantidad de cilindros simulados. El desplazamiento de la posición del pico de las microestructuras relativo a la posición del pico del electrodo disminuye a medida que se aumenta la cantidad de cilindros simulados. En el caso de la geometría CA, no se puede afirmar lo mismo. Se espera que si se aumenta el número de promedios se pueda observar una tendencia similar a la de la geometría con cilindros rectos.

Los trabajos que se abren a futuro son:

Por un lado, la simulación del espectro del electrodo completo, de forma de comparar características cuantitativas entre la simulación y el espectro experimental. La simulación actualmente permite obtener la señal de una porción correspondiente al 2% del electrodo. Para simular el espectro del electrodo completo se deberá integrar el espectro de la simulación actual sobre todos los radios internos R en el plano $x-y$.

Por otro lado, la complejización de las geometrías de las microestructuras con motivo de crear escenarios más realistas. Esto se puede lograr desde la implementación de distintos parámetros aleatorios, de forma de variar la posición de los cilindros, variar sus diámetros y sus ángulos de crecimiento.

Bibliografía

- [1] D. Elliott, *Green Energy Futures: A Big Change for the Good*, Palgrave, Macmillan, 2015.
- [2] H. Hesse, M. Schimpe, D. Kucevic, A. Jossen, Lithium-ion battery storage for the grid—a review of stationary battery storage system design tailored for applications in modern power grids, *Energies* 10 (12) (2017) 2107–2107. doi:10.3390/en10122107. URL <http://www.mdpi.com/1996-1073/10/12/2107>
- [3] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono, Y. Qi, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, *Journal of Materials Chemistry A* 7 (7) (2019) 2942–2964. doi:10.1039/C8TA10513H. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA10513H>
- [4] R. J. Brodd, *Batteries for Sustainability*, Springer-Verlag New York, 2013.
- [5] J.-G. Zhang, W. Xu, W. A. Henderson, *Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries*, Springer Series in Materials Science, Switzerland, 2017.
- [6] X. Gao, Y.-N. Zhou, D. Han, J. Zhou, D. Zhou, W. Tang, J. B. Goodenough, Thermodynamic understanding of li-dendrite formation, *Joule*.
- [7] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, Q. Zhang, Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review, *Chem. Rev.* 117 (15) (2017) 10403–10473. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00115. URL <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115>
- [8] L. Frenck, G. K. Sethi, J. A. Maslyn, N. P. Balsara, Factors that control the formation of dendrites and other morphologies on lithium metal anodes, *Frontiers in Energy Research* 7 (2019) 115. doi:10.3389/fenrg.2019.00115. URL <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenrg.2019.00115>
- [9] P. Hundekar, R. Jain, A. S. Lakhnot, N. Koratkar, Recent advances in the mitigation of dendrites in lithium-metal batteries, *J. Applied Phys.* 128 (1) (2020) 010903–010903. doi:10.1063/5.0015099. URL <https://doi.org/10.1063/5.0015099>
- [10] L. A. Selis, J. M. Seminario, Dendrite formation in li-metal anodes: an atomistic molecular dynamics study, *RSC Adv.* 9 (48) (2019) 27835–27848. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA05067A>
- [11] P. Barai, K. Higa, V. Srinivasan, Effect of initial state of lithium on the propensity for dendrite formation: A theoretical study, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A180–A180.

- [12] Y. Sun, T. Yang, H. Ji, J. Zhou, Z. Wang, T. Qian, C. Yan, Boosting the optimization of lithium metal batteries by molecular dynamics simulations: A perspective, *Adv. Energy Mater.* 10 (41) (2020) 2002373–2002373.
URL <https://doi.org/10.1002/aenm.202002373>
- [13] P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, M. Z. Bazant, Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 9 (10) (2016) 3221–3229.
URL <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE01674J>
- [14] H. Liu, H. Zhou, B.-S. Lee, X. Xing, M. Gonzalez, P. Liu, Suppressing lithium dendrite growth with a single-component coating., *ACS applied materials* 9 36.
- [15] Y. Yuan, K. Amine, J. Lu, R. Shahbazian-Yassar, Understanding materials challenges for rechargeable ion batteries with in situ transmission electron microscopy, *Nature Communications* 8 (1) (2017) 15806—15806.
URL <https://doi.org/10.1038/ncomms15806>
- [16] R. Bhattacharyya, B. Key, H. Chen, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, C. P. Grey, In situ nmr observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries, *Nature materials* 9 (6) (2010) 504–510.
- [17] V. Küpers, M. Kolek, P. Bieker, M. Winter, G. Brunklaus, In situ ⁷li-nmr analysis of lithium metal surface deposits with varying electrolyte compositions and concentrations, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (47) (2019) 26084–26094.
- [18] M. Hsieh, Y.-C and Leibing, S. Nowak, B.-J. Hwang, M. W. Gunther, Quantification of dead lithium via in situ nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Cell Reports Physical Science* 1 (8) (2020) 100139–100139.
- [19] O. Pecher, J. Carretero-Gonzalez, K. J. Griffith, C. P. Grey, Materials’ methods: Nmr in battery research, *Chem. Mater.* 29 (1) (2017) 213–242.
- [20] H. J. Chang, N. M. Trease, A. J. Illott, D. Zeng, L.-S. Du, A. Jerschow, C. P. Grey, Investigating li microstructure formation on li anodes for lithium batteries by in situ ⁶li/⁷li nmr and sem, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (29) (2015) 16443–16451.
- [21] M. H. Levitt, *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*, John Wiley & Sons, 2013.
- [22] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance, Solid State Physics, Suppl. 1*, Springer-Verlag, Berlin/Germany, 1992.
- [23] R. Salomir, B. D. de Senneville, C. T. Moonen, A fast calculation method for magnetic field inhomogeneity due to an arbitrary distribution of bulk susceptibility, *Concepts in Magnetic Resonance Part B: Magnetic Resonance Engineering: An Educational Journal* 19 (1) (2003) 26–34.
- [24] J. G. Bouwman, C. J. Bakker, Alias subtraction more efficient than conventional zero-padding in the fourier-based calculation of the susceptibility induced perturbation of the magnetic field in mr, *Magnetic resonance in medicine* 68 (2) (2012) 621–630, code: <https://ww2.mathworks.cn/matlabcentral/fileexchange/37278-forward-field-shift-calculation-for-mri>.

- [25] N. M. Trease, L. Zhou, H. J. Chang, B. Y. Zhu, C. P. Grey, In situ nmr of lithium ion batteries: Bulk susceptibility effects and practical considerations, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 42 (2012) 62–70, solid-State NMR in Materials for Energy Storage and Conversion. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2012.01.004>.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926204012000185>