

Síntesis y Caracterización de Materiales para Electrodos de Baterías de Ión Litio.

Tesis para optar por el grado de Doctor en Física

Autor: Lic. Sacha Smrekar

Director: Dr. Daniel E. Barraco

Co-Director: Dr. Ing. Jorge E. Thomas

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Universidad Nacional de Córdoba

2 de Octubre de 2020

Este trabajo se distribuye bajo una
Licencia Creative Commons Atribución-Compartir Igual 4.0 Internacional.



Índice general

1. Introducción	7
1.1. Motivación	7
1.1.1. Matriz energética y vectores energéticos	8
1.1.2. Importancia económica y política del litio	9
1.2. Baterías	10
1.2.1. Baterías de Litio	13
1.3. Objetivos y Estructura de la tesis	15
2. Equipamiento y métodos	17
2.1. Caja seca	17
2.2. Confección de electrodos	18
2.3. Celda electroquímica	20
2.4. Molino mecánico de alta energía	21
2.5. Microscopía de barrido electrónico (SEM)	22
2.6. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	23
2.7. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en <i>Magic Angle Spin-</i> <i>ning</i> (MAS)	24
2.8. Métodos electroquímicos	25
2.8.1. Ciclados de carga y descarga	25
2.8.2. Voltametrías cíclicas	27
2.8.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica	29
2.9. Modelado Teórico Mecanocuántico	30

3. Síntesis de material activo por reducción química con borohidruro de sodio	33
3.1. Síntesis y Procedimientos	34
3.1.1. Síntesis	35
3.1.2. Caracterización Electroquímica	36
3.1.3. Modelado y Cálculos	37
3.2. Resultados Experimentales	41
3.2.1. Caracterización Física	41
3.2.2. Ciclados de Carga-Descarga	47
3.2.3. Voltametrías Cíclicas	47
3.3. Resultados de Cálculos y Simulaciones	53
3.4. Resumen	57
4. Mapeo de las propiedades electroquímicas de ánodos compuestos de Sn, Si y grafito, dependientes de la composición	59
4.1. Introducción	59
4.2. Procedimientos	62
4.2.1. Materiales y Reactivos	62
4.2.2. Síntesis del material y caracterización	62
4.2.3. Procedimiento Electroquímico	63
4.3. Resultados Experimentales	64
4.3.1. Difracción de Rayos X.	64
4.3.2. Análisis SEM y EDS	65
4.3.3. Caracterización Electroquímica	66
4.3.4. Mapeos del área de composiciones	72
4.4. Resumen	75
5. Resonancia Magnética Nuclear aplicada al estudio de la li-tiación de compósitos ternarios Sn/Si/nanografito	77
5.1. Introducción	77
5.2. Procedimientos	78
5.2.1. Experimental	78

5.2.2. Aspectos computacionales	79
5.3. Resultados Experimentales	79
5.3.1. Caracterización electroquímica	79
5.3.2. Resonancia Magnética Nuclear en Magic Angle Spinning	82
5.4. Estabilidad termodinámica y cálculos de corrimiento químico.	87
5.5. Resumen	91
6. Conclusiones	95
6.1.	95
Bibliografía	98

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El cambio climático es uno de los mayores desafíos a los que la humanidad se enfrenta en el siglo XXI. Este cambio es producto de la concentración excesiva de ciertos gases en la atmósfera, que alteran su composición química, y aumentan la retención de energía solar, elevando la temperatura media del ambiente. El problema radica en que la emisión de gases es una consecuencia directa de la actividad económica humana, y que para eliminarla sería necesario renunciar al alto nivel de vida de algunos sectores de las sociedades desarrolladas modernas.

Para evitar esto, la comunidad internacional ha realizado grandes esfuerzos (y continúa haciéndolo) con el objetivo de reducir las emisiones a partir de la sustitución de tecnologías contaminantes por tecnologías sustentables. Entre estas tecnologías sustentables se encuentran las fuentes de energía renovables, tales como la energía solar, eólica, mareomotriz, etc. Sin embargo, la mayoría de estas fuentes de energía no pueden producir un flujo constante de energía, ya que dependen de fenómenos climáticos impredecibles (energía eólica), o bien están reguladas por un ciclo natural con períodos "muertos" (Por ejemplo, no es posible recolectar energía solar durante la noche).

Estas limitaciones de las energías renovables deben ser superadas mediante un sistema de almacenamiento de energía que satisfaga los requerimientos de sustentabilidad, a la vez que iguale la alta densidad energética de los combustibles fósiles.

Entre las alternativas actualmente en uso y más prometedoras para cumplir estos requisitos en el futuro se encuentran las baterías de litio. Gracias a la alta capacidad energética de las mismas, se ha llevado a cabo una revolución tecnológica en materia de dispositivos electrónicos portátiles, y se cree que este éxito puede ser replicado en otras áreas como vehículos eléctricos y almacenamiento doméstico de energía. Para ello es necesario resolver algunos problemas tecnológicos y de seguridad.

En esta tesis, se estudiarán materiales electroquímicamente activos, particularmente basados en estaño, para ser utilizados como ánodos en baterías de ión-litio.

1.1.1. Matriz energética y vectores energéticos

Las diferentes economías mundiales dependen de una compleja red de generación y distribución de energía. Esta red explota fuentes de energía disponibles de diversa índole, dependiendo del grado de desarrollo de la economía en cuestión. Las fuentes de energía dependientes del consumo de carbón, gas y petróleo, así como la energía nuclear, son consideradas no renovables, ya que sus insumos básicos son limitados y no pueden regenerarse en un período razonable. Atendiendo a este problema, desde la segunda mitad del siglo XX se han desarrollado métodos para explotar a gran escala fuentes de energía que no corran riesgo de agotarse ni contaminen el ambiente, tales como la luz solar, las mareas, la energía geotérmica, la energía eólica, etc.

Sin embargo, las fuentes de energía renovables presentan problemas propios. Uno de los mayores desafíos es que estas dependen de muchos factores tales como la geografía, el clima, el horario, etc., lo que impide una producción constante y confiable. Los paneles solares solamente pueden funcionar durante el día y con buen clima. Los molinos eólicos tienen rendimientos va-

riables según las estaciones. La energía de las mareas solo puede ser colectada en ciclos de 12 horas. La disponibilidad de toda esta energía no necesariamente coincide con la demanda, y es imposible planificar el consumo. Por lo tanto, para desarrollar una matriz energética sustentable, no basta con producir energía de fuentes renovables. También es necesario encontrar medios para almacenar y transportar grandes cantidades de energía.

Estos medios de almacenamiento y transporte de energía son conocidos como "vectores energéticos", y se diferencian de las fuentes primarias de energía en que son manufacturados, o bien porque hay que invertir energía en su creación.

Las cualidades necesarias de un buen vector energético son una alta capacidad de almacenamiento de energía, y una buena seguridad para su manipulación. Si además se pretende que estos vectores contribuyan a una matriz energética sustentable, es necesario añadir como requisito que el vector sea reutilizable y limpio. Las baterías de ión litio tienen el potencial necesario para ayudar a construir una matriz energética sustentable en el futuro.

1.1.2. Importancia económica y política del litio

El litio es un mineral estratégico para Argentina y la región. Aproximadamente el 85 % de las reservas mundiales de fácil extracción se encuentran en una zona denominada el "triángulo del litio". Este triángulo es el área comprendida entre el norte de Chile, el sur de Bolivia y el noroeste argentino. Los depósitos de litio se encuentran disueltos en la salmuera de las napas subterráneas. Para extraerlos se bombea la salmuera a la superficie y se la almacena en amplias fosas abiertas. La luz solar evapora el agua y produce una salmuera mucho más concentrada en litio. Este proceso de extracción de concentración es la forma más simple y más redituable de explotación del litio. El precio de la tonelada de salmuera ronda los 800 dólares norteamericanos, y para producirla se requieren poca tecnología, inversión y trabajo.

El siguiente paso en el procesado del litio es la obtención de carbonato de litio. El carbonato de litio es el precursor más común utilizado en la

industria del litio actualmente. Con una pureza del 99.7% obtiene el nombre de "Carbonato de litio grado de batería", y su precio de mercado alcanzó en 2016 los 16000 dólares por tonelada [1], 20 veces más alto que la salmuera.

El estadio superior del litio, en términos tecnológicos y económicos, es el litio metálico. La producción de litio metálico es compleja y requiere enormes inversiones y altísimo conocimiento técnico, ya que es un metal extremadamente reactivo. Pocos países del mundo pueden producirlo, y no se vende como (*commodity*). 100 gramos de litio metálico pueden alcanzar fácilmente los miles de dólares en un vendedor especializado. Argentina cuenta con la capacidad para producir litio metálico en laboratorio desde 2012, gracias a la empresa Clorar. Un informe del Ministerio de Energía y Minería de Argentina señala que las exportaciones combinadas de litio (incluyendo carbonato y cloruro de litio) en 2016 llegaron a 190 millones de dólares y, en 2017, la cifra aumentó a 224 millones de dólares [2].

1.2. Baterías

Una batería es un dispositivo de almacenamiento de energía compuesto por una o varias celdas electroquímicas, donde una celda es una colección de interfases entre materiales conductores electrónicos (*electrodos*), y conductores iónicos (*electrolitos*) [3]. Dada la diferencia de potenciales de reducción entre los electrodos de una batería, puede medirse una diferencia de potencial. Si la batería es conectada a un circuito cerrado, se puede utilizar esta diferencia de potencial para inducir una corriente eléctrica en el circuito.

Las baterías pueden ser de dos tipos: primarias y secundarias. Una batería primaria tiene un solo ciclo útil. Una vez agotada, no puede ser devuelta al estado inicial, ya que la reacción que le dio origen es irreversible. En las baterías secundarias, una vez agotada su energía, se puede aplicar una corriente externa que invierta la reacción y regrese la batería casi a su estado original, o "cargado". Este proceso puede repetirse numerosas veces, otorgando a la batería una vida útil prolongada.

Las celdas electroquímicas poseen 3 elementos fundamentales:

1. **Ánodo:** Es un electrodo compuesto por un material que puede oxidarse espontáneamente durante la descarga de la batería, proveyendo electrones en el proceso. En una batería secundaria, durante el cargado se reduce el material oxidado y se regenera el electrodo.
2. **Cátodo:** Es el electrodo en el cual se produce la reducción química durante la descarga de la batería, recibiendo electrones del circuito externo. Durante el cargado de la batería se oxida nuevamente.
3. **Electrolito:** Es una sustancia eléctricamente aislante, pero que permite la transferencia de iones. Se encuentra entre ambos electrodos y actúa de nexo permitiendo las reacciones de cada uno. Típicamente consiste de una sal disuelta en un solvente líquido, aunque también existen electrolitos sólidos.

Otros componentes de las baterías son:

1. **Separador:** Un material poroso, eléctricamente inerte, que separa físicamente ambos electrodos, a la vez que es permeable al electrolito. Su función es evitar el cortocircuito de los electrodos.
2. **Colectores de corriente:** Contactos metálicos que conectan los electrodos al circuito externo.
3. **Revestimiento:** Es el recipiente que contiene a los demás elementos. Se encuentra herméticamente sellado para impedir fugas de electrolito o el ingreso de agua y oxígeno a la celda.

En una celda ambos electrodos están separados por el separador, a la vez que se encuentran sumergidos en el electrolito, como se muestra en la figura 1.1. Un circuito externo hace el contacto entre ambos electrodos, y una reacción redox se produce espontáneamente. Los electrones migran del ánodo al cátodo a través de este circuito, por el cual se puede aprovechar

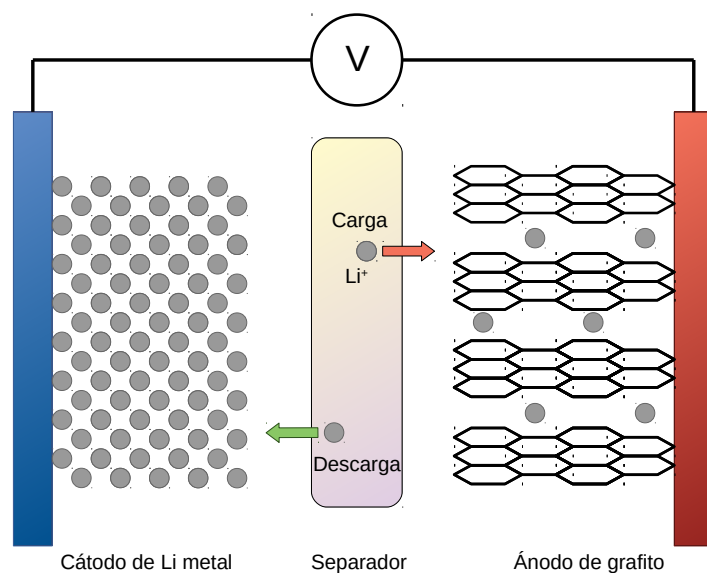


Figura 1.1: Esquema básico del funcionamiento de una batería de ión litio

la energía de la reacción. Muchas celdas de este tipo conectadas entre sí, en serie o paralelo constituyen una batería.

En la historia moderna, la primera batería fue creada por Alessandro Volta en 1800, al apilar discos de zinc y cobre empapados de salmuera. Este invento fue muy bien recibido por las sociedades científicas de la época y su aparición permitió en gran medida el estudio de las leyes del electromagnetismo. A la pila Volta siguieron la pila Daniell (1836), compuesta por un electrodo de zinc y otro de cobre en electrolito de sulfato de zinc y sulfato de cobre, respectivamente; la pila Groove (1839), de platino y zinc tratado con mercurio sumergidos en ácido nítrico; la pila Leclanché (1868), de zinc y carbono en cloruro de amonio. Pero todas estas baterías eran primarias, y sus aplicaciones como vectores energéticos eran muy limitadas. La primera batería secundaria apareció en 1859 de la mano del físico francés Gastón Planté. Esta batería utiliza sulfato de plomo (II) y ácido sulfúrico, mediante

una reacción de dismutación. Durante el cargado de la batería, el sulfato de plomo (II) es reducido a plomo metal en las placas negativas, mientras que en las positivas se forma óxido de plomo (IV) (PbO_2). Durante la descarga el óxido de plomo (IV) es reducido a sulfato de plomo (II), mientras que el plomo elemental es oxidado para dar sulfato de plomo (II).

La batería de plomo-ácido, como se la conoce, presenta algunos inconvenientes importantes. En principio, su densidad energética es muy baja y no es posible motorizar un auto eléctrico con ella a lo largo de grandes distancias. En segundo lugar, si la batería se carga excesivamente, se produce electrólisis, liberando oxígeno e hidrógeno gaseosos, los cuales elevan la presión dentro de la batería, provocando riesgo de explosión. En último lugar, el plomo que contiene la batería puede formar compuestos extremadamente tóxicos, que resultan un peligro para el ecosistema, y dificultan el almacenamiento de residuos.

La batería de plomo-ácido ha sido ampliamente utilizada en automóviles e industria por más de 150 años, y continúa siendo un tipo de batería muy popular en el mundo. El cambio de paradigma en baterías ocurrió con la revolución de la electrónica portátil, ya que la demanda energética aumentó considerablemente, y añadió nuevas restricciones al problema. Para darle energía a estos dispositivos, era necesario un nuevo tipo de tecnología.

1.2.1. Baterías de Litio

El desarrollo que permitió una mejora cualitativa de la tecnología de baterías fue la utilización de iones de litio como portadores de carga. El litio es el metal más liviano, y el elemento con mayor potencial estándar de reducción. Estas características constituyen ventajas insuperables respecto a otros materiales, brindándole una de las mayores densidades energéticas conocidas y permitiendo baterías más pequeñas y livianas.

Debido a estas características, el litio también es extremadamente reactivo al contacto con agua y oxígeno. Deben tomarse precauciones especiales para su manipulación. En particular, los electrolitos tradicionales de base acuosa

no son apropiados para estas baterías. Mucho antes de que la primera batería de litio fuera desarrollada se debieron estudiar nuevos electrolitos basados en la disolución de sales en solventes orgánicos. El trabajo "Electrochemical studies in cyclic esters" sentó las bases para el desarrollo de la electroquímica del litio tal como la conocemos actualmente [4].

El primer estudio electroquímico del litio dirigido a la creación de una batería se realizó en la empresa Exxon, en 1976 [5]. Su realizador, M. Stanley Whittingham, utilizó disulfuro de titanio como cátodo y litio metálico como ánodo, y obtuvo una batería secundaria. Pero el disulfuro de titanio era demasiado caro, y su descomposición emanaba gases tóxicos, motivo por el cual Exxon abandonó su desarrollo.

Por otro lado, la tendencia del litio metálico a formar dendritas dentro de la batería constituye un riesgo de cortocircuito importante. Por ese motivo, y por su alta reactividad, se decidió abandonar el ánodo de litio metálico y buscar nuevas reacciones más seguras. Afortunadamente, el litio presenta reacciones de aleación e intercalación en muchos materiales. Las intercalaciones reversibles del litio en grafito y en óxidos metálicos fueron descubiertas casi al mismo tiempo que Whittingham presentaba su batería. En las dos décadas siguientes, una multitud de sistemas serían probados exitosamente como electrodos: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , LiMnO_2 , LiFeO_2 , LiFe_5O_8 , LiFe_5O_4 , entre otros.

El material más notorio estudiado en esta época fue el óxido de cobalto litio, LiCoO_2 . Este material es un buen electrodo positivo, que puede funcionar contra un electrodo de litio metálico, o como fuente de iones litio ante otro electrodo negativo. El desarrollo de este cátodo permitió finalmente la comercialización de baterías de litio, ya que se podían utilizar materiales estables y fáciles de manipular como ánodos.

Gracias a estos avances, en 1991, Sony presentó la primera batería comercial de litio, utilizando LiCoO_2 como cátodo, y grafito como ánodo. Esta configuración resultó muy exitosa, permitiendo una alta capacidad energética y una vida útil de cientos de ciclos. Rápidamente, esta batería se impuso

como la favorita de los mercados y permitió el desarrollo de la electrónica portátil moderna, y la revolución de las telecomunicaciones. Hasta el día de hoy, esa elección de electrodos, con modificaciones menores, continúa siendo la más popular utilizada en celulares, computadoras portátiles, tablets y hasta en autos eléctricos.

Si bien esta tecnología resultó completamente disruptiva en su momento, se considera que sólo es explotada una pequeña parte de su potencial. Los electrodos de grafito tienen capacidades específicas teóricas de 372 mAhg^{-1} , mientras que los electrodos de Sn tienen una capacidad específica teórica de 998 mAhg^{-1} , y los electrodos de Si pueden alcanzar los 4200 mAhg^{-1} . Se estima que para que un vehículo completamente eléctrico sea competitivo, la capacidad de las baterías de litio debe, al menos, triplicarse. Para alcanzar este objetivo, es necesario un nuevo cambio de paradigma, esta vez dentro de la misma tecnología, ya que los electrodos comerciales casi han alcanzado el límite de su optimización. En la presente tesis, se busca estudiar y desarrollar materiales anódicos innovadores para baterías de ion litio, que permitan acercarnos a la meta de una celda competitiva de tecnología nacional.

1.3. Objetivos y Estructura de la tesis

Como se ha mencionado anteriormente, la transición hacia una matriz energética limpia y sustentable requerirá el desarrollo de vectores energéticos adecuados. Esta necesidad abre una gran oportunidad para Argentina y para la región. No sólo por poseer vastas reservas de litio, sino también por poseer la capacidad industrial y científica para sacar provecho de las mismas. Por ello es indispensable desarrollar una tecnología local de baterías de ión litio, de forma de darle valor agregado al carbonato de litio grado batería que se fabrica en el país para exportación. Dado que la tecnología utilizada actualmente está sujeta a derechos de autor extranjeros, para poder insertarnos exitosamente en el mercado de baterías, es necesaria una tecnología superadora que nos otorgue competitividad.

Esta tesis tiene por objetivo explorar diferentes materiales para su utilización como materiales activos en electrodos de baterías de ión-litio. Los materiales estudiados han sido elegidos por sus características electroquímicas, así como por consideraciones sobre su posible industrialización. Su costo, abundancia relativa, toxicidad y capacidad de ser manipulados fácilmente han sido tenidos en cuenta en los estudios preliminares. La escalabilidad industrial de los procesos no ha sido estudiada, pero se han tomado los recaudos de elegir procesos fácilmente escalables, de forma que en un futuro cercano puedan ser estudiados.

La tesis se compone de 6 capítulos, siendo la introducción el primero de ellos. El capítulo 2 está dedicado al instrumental y a los procedimientos utilizados durante el desarrollo del trabajo. Se detallan los fundamentos físicos y electroquímicos, necesarios tanto para comprender las técnicas utilizadas, así como para comprender los procesos que atraviesan las muestras. En el capítulo 3 se discute la técnica de reducción química de nanopartículas de estaño (Sn) sobre sustrato carbonoso. En este capítulo se presentan los resultados de aplicar esa técnica a la síntesis de materiales activos para electrodos de baterías. Variando los sustratos carbonosos se realiza un análisis comparativo entre los materiales obtenidos y su desempeño electroquímico. Teniendo en cuenta la sinergia entre el estaño y materiales carbonosos, en el capítulo 4 se estudia la incorporación de silicio (Si) a la combinación, y se realiza un mapeo general de las propiedades electroquímicas. En ese capítulo se identifican y caracterizan extensivamente composiciones de Sn, Si y grafito, logradas por molienda mecánica. Con los materiales obtenidos se confeccionan electrodos y se determinan las mejores composiciones. En el capítulo 5 se llevan a cabo estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) sobre las muestras obtenidas en el capítulo 4, antes y después del ciclado electroquímico. Gracias a esta técnica se identifican fases presentes en las muestras que permiten inducir los procesos internos de las mismas. Finalmente, en el capítulo 6 se presenta un resumen de los resultados obtenidos, junto con las conclusiones generales de la tesis.

Capítulo 2

Equipamiento y métodos

2.1. Caja seca

Durante el desarrollo de esta tesis fue necesario trabajar con materiales altamente reactivos. El litio metálico es un metal que se oxida rápidamente en aire, y que reacciona al contacto con el agua [6]. Además, muchas sales y solventes utilizados frecuentemente en la confección del electrolito pueden degradarse por acción de la humedad. Para prevenir el deterioro de los materiales más sensibles se utilizó una caja de guantes, o caja seca. La caja de guantes es una cámara herméticamente sellada que ha sido evacuada de aire y agua, y en su interior tiene una atmósfera inerte (Ar). La cámara dispone de un visor en uno de sus costados, con dos guantes que permiten manipular el contenido de la caja. A través de una precámara conectada a una bomba de vacío, se pueden introducir y retirar elementos del interior, realizando previamente un proceso de secado en horno, purgado y evacuado para evitar el ingreso de aire o agua. Las condiciones en el interior de la cámara pueden monitorearse gracias a dos sensores que en todo momento informan la concentración de agua y oxígeno. En condiciones óptimas de funcionamiento, esos valores deben mantenerse por debajo de las 0,5 partes por millón (*ppm*). Finalmente, la cámara posee una bomba de circulación para mantener la presión interior por encima de la atmosférica y filtros para eliminar

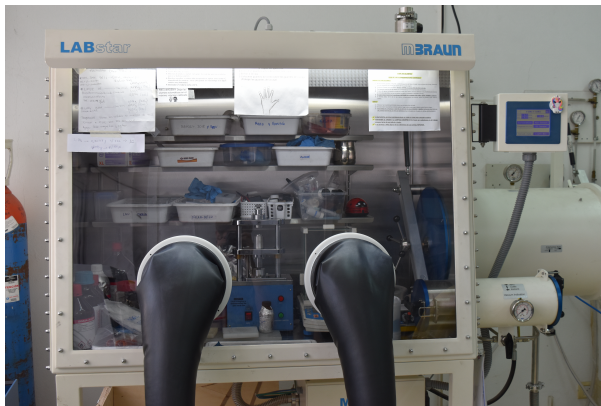


Figura 2.1: Caja de guantes M-Braun MB10 compact.

contaminación.

La función principal de la caja de guantes fue brindar un entorno apto para el almacenamiento de materiales sensibles y para el ensamblado de celdas electroquímicas. Gracias a este equipo también se pudieron realizar síntesis de molienda mecánica en atmósfera inerte, que serán discutidas en capítulos siguientes. El equipo utilizado fue marca M-Braun, modelo MB10 compact, que se muestra en la imagen 2.1.

2.2. Confección de electrodos

En esta tesis, la síntesis de materiales electroquímicamente activos se realizó mediante diferentes vías, que serán detalladas en capítulos siguientes. Por otra parte, se requirió de un proceso estandarizado que permitiera fabricar un electrodo de características similares a partir de cualquiera de estos materiales. El proceso elegido para este fin, ampliamente reportado en literatura y utilizado en la industria, consiste en pintar una lámina de papel metálico conductor con una pintura hecha de material activo.

La preparación de la pintura se realizó dispersando material activo en un medio líquido, mediante agitación mecánica o molienda mecánica a baja velocidad. Junto con el material activo se introdujo en el recipiente una pe-

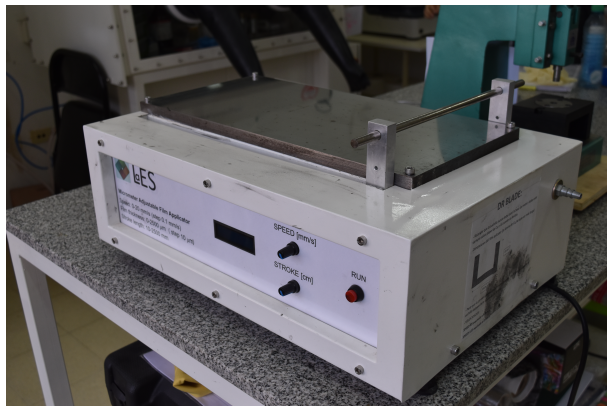


Figura 2.2: Equipo de "doctor blade" utilizado para homogeneizar el pintado de los electrodos.

queña cantidad de un polímero aglutinante, que permitió que el electrodo no se rompiera al secar la pintura. También se introdujo una pequeña cantidad de carbón Super P, para asegurar la buena conductividad del electrodo resultante. Las proporciones exactas y los reactivos utilizados dependen del caso, y serán debidamente detallados en la discusión de cada celda en particular.

Tras la preparación de la pintura, se aprestó una lámina de papel metálico (cobre) limpiándola con acetona y alcohol, y cuidadosamente extendiéndola sobre una superficie plana. Sobre la lámina se vertió la pintura, y se la homogeneizó con un rodillo mecánico, o por medio de un dispositivo del tipo *doctor blade*, como el ilustrado en la imagen 2.2. El objetivo de esta homogeneización fue asegurarse de que el grosor de la capa de pintura fuera el mismo en toda su extensión, para que cada electrodo del mismo material estuviera compuesto de aproximadamente la misma masa. Por otro lado, la uniformidad geométrica del electrodo es necesaria para su funcionamiento, ya que afecta los fenómenos de difusión y migración involucrados en los procesos de carga y descarga.

Las láminas de cobre ya pintadas se dejaron secar en un horno a una temperatura entre 60 °C y 80 °C por no menos de 2 hs, para eliminar rastros de humedad. Una vez que la pintura se secó, se cortaron electrodos circulares

utilizando un sacabocados. Estos electrodos fueron pesados y almacenados dentro de la caja seca para su posterior uso. Se consideró que los electrodos tienen un tiempo de caducidad de seis meses, pasado el cual se descartaron los electrodos no utilizados.

2.3. Celda electroquímica

La caracterización electroquímica de las muestras fue posible gracias al ensamblado de dispositivos conocidos como celdas electroquímicas. Las celdas electroquímicas consisten básicamente en un recipiente con 2 electrodos de diferentes materiales sumergidos en un medio electrónicamente aislante, pero iónicamente conductor. Los electrodos se conectan a un circuito externo para someterlos a corrientes eléctricas o diferencias de potencial que induzcan reacciones químicas entre los electrodos y el electrolito. En ocasiones, un tercer electrodo, (denominado de referencia) puede ser necesario cuando se desea estudiar separadamente los procesos que ocurren en ambos electrodos.

En esta tesis, se utilizaron principalmente celdas tipo T de tres electrodos, marca Swagelok. Estas celdas hechas de teflón son resistentes a la corrosión ocasionada por los electrolitos y pueden cerrarse herméticamente para prevenir el contacto con el aire. A su vez, todas las celdas fueron ensambladas en atmósfera inerte en una caja de guantes.

Durante el ensamblado de una celda, se colocan en el interior de la misma un electrodo compuesto por el material a examinar, un disco de fibra de vidrio que actuará como separador físico impidiendo el cortocircuito de los electrodos, y un disco de litio metálico (99,9% , ALDRICH 265993) que servirá de contraelectrodo. El separador de fibra de vidrio debe humectarse con electrolito para que haya contacto entre los electrodos. Perpendicularmente al arreglo de estos dos electrodos, puede colocarse otro separador con electrolito, y una pieza más de litio metálico que funcione de electrodo de referencia. Finalmente tres conectores metálicos permiten cerrar la celda herméticamente sin perder el contacto eléctrico con los electrodos.

La elección del litio metálico como contraelectrodo se debe a que el mismo es una fuente casi inagotable de iones Li^+ , dentro del rango de las mediciones realizadas. Además presenta un potencial estable de $-3,04 \text{ V}$ (contra el electrodo estándar de hidrógeno), por lo que también es un buen electrodo de referencia.

2.4. Molino mecánico de alta energía

Para la fabricación de pinturas y para la síntesis de las muestras de los capítulos 4 y 5 se utilizó un molino mecánico planetario. Este tipo de molino consta de dos viales metálicos montados sobre un disco. Los viales giran sobre su propio eje, y a su vez giran en torno al eje del disco, imitando los movimientos de rotación y traslación de los planetas del sistema solar, de allí su denominación. En el interior de los viales se coloca la muestra a tratar junto con un conjunto de bolas metálicas. El doble movimiento de los viales impulsa a las bolas metálicas que se mueven desordenadamente y chocan entre sí, mezclando la muestra y transmitiéndole energía.

Si el peso total de las bolas utilizadas es varias veces más grande que el de la muestra introducida y el molino funciona a altas revoluciones por minuto, la energía impresa en las muestras será alta, pudiendo lograr cambios físicos y químicos en ella. Si en cambio las bolas utilizadas son pequeñas y livianas, y el molino funciona a bajas revoluciones por minuto, la muestra solo será mezclada sin cambios apreciables.

Los viales pueden cerrarse herméticamente permitiendo una molienda en las mismas condiciones ambientales que hay en la caja de guantes. Esto es muy importante para toda molienda con carbono, ya que la energía del proceso puede provocar la rápida oxidación del mismo si se encuentra en contacto con aire.

Para la fabricación de pinturas, se requirió que el medio de la molienda fuera líquido. Ya que los viales son extremadamente grandes para la cantidad de pintura a fabricar, se optó por utilizar un tubo de muestra Eppendorf fijo

en el interior de los viales, dentro del cual se realizó la dispersión con bolas de 3 mm de diámetro.

El equipo utilizado en el desarrollo de esta tesis fue un molino planetario Fritsch Pulverisette 7, línea premium.

2.5. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Para caracterizar morfológicamente las muestras se empleó la técnica de microscopía de barrido electrónico (frecuentemente conocida como SEM, por sus siglas en inglés). Esta técnica permite observar aspectos morfológicos de muestras sólidas con una resolución de decenas de nanómetros [7].

Las imágenes se realizan haciendo incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie a estudiar. Los electrones ingresan en el material interactuando de diferentes formas con los átomos presentes. Al colisionar con un átomo, los electrones pueden ser dispersados elásticamente, alterando su rumbo sin pérdida de energía, e inelásticamente, perdiendo energía en el proceso. A su vez, las interacciones inelásticas pueden ocurrir entre el electrón y el núcleo, o el electrón y otros electrones ligados. Cuando un electrón se acelera o desacelera bajo la influencia del campo nuclear, como consecuencia de una interacción inelástica con el núcleo, se produce la emisión de un fotón. Este proceso es conocido como *Bremmstrahlung*. Entre las interacciones inelásticas con electrones ligados podemos mencionar la emisión de electrones secundarios, la ionización del átomo y la excitación de fonones.

Un electrón realiza múltiples interacciones en su trayectoria dentro del material. En cada interacción el electrón puede perder energía hasta alcanzar la energía de los electrones presentes en el material, momento en el cual se considera que el electrón se ha termalizado. La profundidad media de penetración alcanzada dentro del material es conocida como "rango del electrón", y el volumen alcanzado por todas las interacciones electrónicas es conocido como "volumen de interacción". Para que un proceso sea detectado, la partícula generada por el mismo debe alcanzar el detector. Un electrón se-

cundario generado en el interior del material podría no tener la energía para llegar a la superficie, mientras que un fotón de *Bremmstrahlung* sí puede hacerlo.

Una imagen se forma detectando los electrones secundarios producidos por el haz de electrones. La información obtenida depende fuertemente de la topografía, ya que la emisión de electrones secundarios es un proceso principalmente superficial. Dado que los electrones tienen una longitud de onda asociada pequeña, la resolución de la técnica puede alcanzar las decenas de nanómetros, muy por debajo de los microscopios ópticos.

Durante el transcurso de esta tesis, el equipo utilizado fue un SEM con cañón de emisión por campo intenso (conocido como FEG, por sus siglas en inglés) de marca Zeiss, modelo Sigma.

2.6. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Complementariamente a la técnica de microscopía SEM, se utilizó microscopía de transmisión electrónica (TEM, por sus siglas en inglés). La microscopía TEM ofrece una mejor resolución que la SEM, dado que puede distinguir átomos individuales y estructuras cristalinas [8].

Al igual que en la microscopía SEM, imágenes TEM se realizan haciendo incidir un haz de electrones sobre la muestra. Los electrones se generan en un cañón de electrones y se coliman y amplifican a través de un conjunto de lentes electromagnéticas. Estas lentes filtran los electrones de forma que sólo alcancen el objetivo aquellos con una determinada energía. Todo el arreglo debe ser vertical para que la gravedad no distorsione la imagen y el procedimiento debe ocurrir en alto vacío para reducir la dispersión debida a la atmósfera.

Al incidir sobre la muestra algunos electrones son dispersados, mientras que otros son transmitidos. Muchos factores materiales influyen en la probabilidad de que los electrones sean dispersados: densidad, grosor, composición,

etc. El haz de electrones transmitidos es nuevamente colimados y amplificados antes de llegar al detector. Las imágenes TEM se forman a partir de estos electrones transmitidos, y esto es lo que la diferencia de la microscopía TEM.

2.7. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en *Magic Angle Spinning* (MAS)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica que permite estudiar los entornos químicos en los que se encuentran los núcleos atómicos de una muestra. Esta técnica consiste en la aplicación de un campo magnético intenso y estático (\mathbf{B}_0), que produce la precesión de los núcleos con momentos magnéticos diferentes de cero, alrededor del vector \mathbf{B}_0 con una frecuencia $w_0 = -\gamma_i B_0$, donde γ_i es la constante giromagnética del núcleo i , y B_0 es el módulo. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, la aplicación de un campo magnético débil y oscilante \mathbf{B}_1 perturba nuevamente los núcleos. La frecuencia de \mathbf{B}_1 puede ser igual a w_0 , condición de resonancia. Cuando los núcleos son excitados de esta manera, y se les permite relajar a la condición de equilibrio, se produce una señal oscilante que es detectada por el instrumento y transformada en un espectro en función de la frecuencia. Para cada núcleo, su entorno químico y el tipo de isótopo en cuestión modifican la frecuencia de la señal recibida permitiendo distinguirlos. La variación en la frecuencia de adsorción de resonancia se mide en unidades de ppm (partes por millón), que se determinan dividiendo la frecuencia de corrimiento por la frecuencia propia del espectrómetro. De esta manera los espectros de RMN son característicos de cada material permitiendo la identificación de fases, especialmente en materiales complejos, donde cada núcleo en una molécula guarda una relación espacial concreta con el resto de los núcleos.

Para obtener espectros con mejor resolución y menor ancho medio de pico, la muestra es rotada en torno a un eje que forma un ángulo de $54,74^\circ$ con \mathbf{B}_0 . De esta manera, las anisotropías químicas son promediadas. Este

ángulo es conocido como el *ángulo mágico* y es ampliamente utilizado en espectroscopía RMN del estado sólido [9].

2.8. Métodos electroquímicos

Para caracterizar electroquímicamente los materiales sintetizados se utilizaron las celdas descritas en la sección 2.3. Estas celdas fueron sometidas a diferentes regímenes de corriente o variaciones de potencial para evaluar su desempeño. Todas las mediciones se llevaron a cabo en laboratorios de temperatura controlada.

En esta sección se describen los principales métodos electroquímicos utilizados.

2.8.1. Ciclados de carga y descarga

El método de estudio fundamental para evaluar la capacidad de una celda consiste en realizar un ciclado continuo de carga y descarga, simulando las condiciones de operación de una batería regular. Para ello se aplica una corriente constante determinada, forzando la migración de iones del cátodo al ánodo. En el ánodo los iones son captados mediante aleación o inserción, dependiendo del material. El potencial de la celda es controlado hasta que alcanza un cierto límite, en el cual se considera que la batería se ha cargado completamente. Alcanzado este límite se invierte el sentido de la corriente para revertir la reacción del Li con el ánodo y forzarlo a migrar nuevamente al cátodo. Este procedimiento se reitera varias veces, para simular la vida útil de una batería comercial. Si la corriente aplicada es constante en cada segmento de carga o descarga, la energía almacenada o liberada dependerá únicamente del tiempo utilizado para cargar o descargar la batería, proveyendo una medida útil para comparar diferentes celdas. Este régimen de corriente es llamado galvanostático [3]. En la figura 2.3 se representa un perfil típico de carga-descarga de una celda.

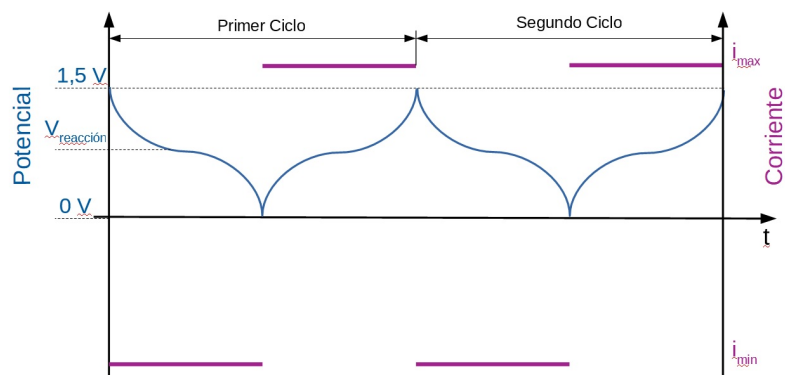


Figura 2.3: Esquema típico de un experimento de ciclado. Se puede observar en violeta la corriente aplicada sobre la celda y en azul la respuesta que genera en el potencial del ánodo. La corriente se invierte cuando el potencial alcanza uno de los valores de corte.

El potencial inicial es más alto que el potencial de reducción del Li^+/Li^0 , que se utiliza como referencia. A su vez la corriente necesaria para cargar la celda será negativa desde el punto de vista de la celda. La ventana de potencial utilizada en el ciclado de los electrodos de la presente tesis fue desde 0,01 V hasta 1,5 V por encima del potencial de referencia. Una ventana mayor produciría la descomposición acelerada de los solventes del electrolito.

La densidad de carga almacenada en el electrodo será igual a la corriente aplicada multiplicada por el tiempo de aplicación, y normalizada por la masa del material activo, expresada típicamente en unidades de miliampere-hora por gramo (mAhg^{-1}). En el primer ciclo, durante la primera carga de la batería, ocurren muchos procesos irreversibles que insumen energía, como la formación de una película pasivante en la superficie del electrodo (interfase sólido-electrolito, conocida por sus siglas inglesas, *SEI*), o la reducción de óxidos presentes. Es por eso que el primer ciclo no suele arrojar información relevante sobre el material anódico. En ciclos siguientes estos procesos no se repiten, o se observan en una mucho menor medida, y prácticamente toda la energía aplicada a la celda se utiliza en los procesos de carga y descarga.

Si uno cicla la celda indefinidamente, el material del electrodo comenzará a degradarse, perdiendo capacidad ciclo a ciclo. Minimizar esta degradación y prolongar la vida útil del ánodo será un objetivo de la presente tesis, y la técnica de ciclado galvanostático provee la información necesaria para evaluarlo.

Una variante de esta técnica, que también fue de utilidad para la caracterización de los electrodos, consistió en cambiar el módulo de la corriente entre determinados ciclos. Esta técnica es conocida como *ciclado a diferentes regímenes de corriente*, o por su nombre en inglés: *Rate Capability*. Al aumentar o disminuir drásticamente la corriente entre dos ciclos consecutivos, se puede observar si hay un cambio en la capacidad del material. Típicamente, una corriente alta induce tensiones en el material, y la difusión se torna un proceso limitante de la reacción, resultando en capacidades más bajas. En cambio, una corriente baja permite que los iones migren hacia las regiones de difícil acceso en el material, logrando capacidades más altas. Se considera que un material cuya capacidad varía poco con los cambios de corriente es un material confiable para baterías.

2.8.2. Voltametrías cíclicas

La voltametría cíclica consiste en variar linealmente el potencial aplicado a la celda, entre dos valores de corte V_{max} y V_{min} , midiendo la corriente que circula por la misma. Esta técnica se utiliza para observar reacciones de oxidación o reducción en una dada ventana de potencial [3]. A través de la identificación de las reacciones que experimenta el electrodo se pueden modelar los procesos por los que atraviesa, y por lo tanto la voltametría cíclica es una herramienta fundamental en el diseño de materiales para electrodos.

Las reacciones de oxidación y reducción obedecen las ecuaciones 2.1 y 2.2, respectivamente. Una especie química R se oxida produciendo una especie O y entregando n electrones. E inversamente, una especie O se reduce a una especie R al ganar n electrones.

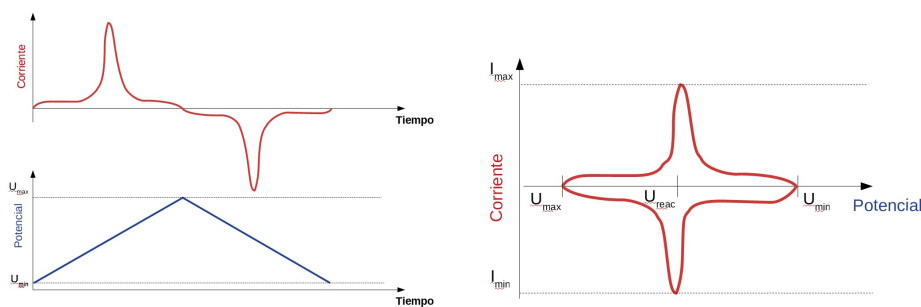
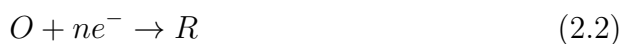
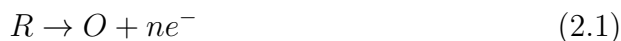


Figura 2.4: Izquierda: Perfiles de corriente (rojo) medidos en respuesta de la perturbación de potencial aplicada (azul). Derecha: Dado que el potencial evoluciona linealmente con el tiempo, es conveniente graficar la corriente medida en función del potencial aplicado, lo que permite identificar fácilmente los potenciales a los cuales los electrodos presentan reacciones.



Esto significa que al alcanzar el potencial al cual la muestra presenta una de estas reacciones se observará un incremento en el módulo de la corriente. Si la reacción es reversible, al invertir el sentido del barrido de potencial veremos un pico de corriente en el sentido inverso, ocurriendo al mismo potencial en el que se había producido la reacción. En cambio, si la reacción es irreversible, el pico inverso se observará en un potencial alejado del potencial de la reacción original, o no se observará pico en absoluto.

En la figura 2.4 se observa un perfil esquemático de voltametría. El ejemplo presenta un solo pico, indicativo de que una sola reacción tiene lugar en esa ventana de potencial. Si la muestra presentase varias reacciones, se observaría un espectro de varios picos, pudiendo estos estar solapados. Los experimentos de voltametría cíclica pueden consistir en uno o varios ciclos y pueden iniciarse en cualquier potencial dentro de la ventana elegida. A su

vez puede regularse la velocidad de "barrido" con la que varía el potencial (expresada en mV/s).

Además de poder identificar reacciones, esta técnica es útil para determinar las propiedades difusionales de los iones dentro de los electrodos. La ecuación de *Randles-Sevcik* 2.3 establece la relación de proporcionalidad entre la intensidad i_p del pico de corriente y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido v :

$$i_p = 268600n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2} \quad (2.3)$$

donde n es el numero de electrones transferidos, A es el área activa del electrodo, C es la concentracion de iones y D es el coeficiente de difusión.

2.8.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (abreviada EIS por su denominación en inglés, Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica que permite estudiar la conductividad de los electrodos y sus interfaces con el electrolito [10]. Durante el funcionamiento de la celda tienen lugar muchos procesos simultáneos que compiten entre sí afectando la conductividad: adsorción, polarización, migración, por nombrar algunos. La técnica EIS consiste en aplicar una perturbación periódica de potencial (o corriente), observando la respuesta de la celda en corriente (o potencial). Una perturbación típica tiene la forma descrita en la ecuación 2.4,

$$V_t = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.4)$$

donde V_0 es la amplitud de la perturbación y ω es la frecuencia angular, relacionada con la frecuencia como:

$$\omega = 2\pi\nu \quad (2.5)$$

Al ser sometida a esta perturbación, la celda registrará una respuesta en corriente similar a la descrita en la ecuación 2.6:

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t - \phi) \quad (2.6)$$

Donde I_0 es la amplitud de la onda, y ϕ es la diferencia de fase entre la perturbación y la respuesta. Si el comportamiento de la celda es enteramente resistivo, el factor ϕ es cero.

Dada la complejidad de los procesos que ocurren en la celda, es difícil identificarlos puntualmente en el tiempo. Esta técnica nos permite simplificar el tratamiento de estos procesos al trabajar en el dominio de las frecuencias. En este dominio, las expresiones de potencial y corriente pueden expresarse en forma análoga a la ley de Ohm:

$$V(\omega t) = I(\omega t - \phi) \cdot Z(\omega t) \quad (2.7)$$

donde $Z(\omega t)$ es la función compleja impedancia.

Un espectro de EIS se realiza midiendo los valores de Z para un cierto rango de frecuencias. Obtenido el espectro de EIS, éste puede modelarse en términos de resistencias, capacidades e inductancias, cada una de ellas asociadas a un cierto proceso electroquímico interno a la celda. Sin embargo este modelado debe hacerse con una cuidadosa consideración sobre el sistema experimental, ya que siempre es posible proponer un modelo arbitrario que ajuste a la perfección los datos medidos.

2.9. Modelado Teórico Mecanocuántico

Para interpretar desde la teoría los aspectos termodinámicos de los resultados que se obtienen, es necesario generar un modelo que describa los procesos observados partiendo desde las leyes más fundamentales. Para hacer esto en todo rigor, sería necesario resolver la ecuación de Schrödinger para todas las partículas consideradas en el modelo. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo describe los estados posibles de una partícula, a partir de su función de onda ψ [11]:

$$E\psi = H\psi \quad (2.8)$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad (2.9)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida, m es la masa de la partícula, x es la variable espacial y U es el operador energía potencial. La función de onda es un autovector del operador hamiltoniano, descrito en la ecuación 2.9, con un autovalor real asociado E , y su determinación permite calcular la probabilidad de encontrar una dada partícula en un determinado lugar.

En la gran mayoría de los casos, la determinación de esta función para un conjunto de pocas partículas es un problema de muchas variables. Al intentar modelar una estructura muy limitada, podríamos encontrarnos con un problema de decenas de miles de variables. A lo largo del Siglo XX se dedicó un gran esfuerzo a buscar una forma de resolver este problema, sin computar explícitamente todas esas variables.

Una solución práctica fue propuesta por Hohenberg y Kohn en dos teoremas muy célebres, que sentaron las bases para lo que sería conocido como *Teoría del Funcional Densidad*, o por sus siglas en inglés, DFT [12]. Hohenberg y Kohn demostraron que la energía del estado basal de la ecuación de Schrödinger es un funcional que depende de la densidad electrónica. Dado que la densidad electrónica depende únicamente de las posiciones de las partículas en el espacio, el problema se reduce a sólo 3 dimensiones. Hohenberg y Kohn presentaron esta solución en la forma de la ecuación 2.10:

$$E[n(r)] = E_{conocido}[\psi_i] + E_{CL}[\psi_i] \quad (2.10)$$

Donde $n(r)$ es la distribución de densidad electrónica, $E_{conocido}$ es la energía calculada de la interacción entre todos los electrones y núcleos, todos los electrones con otros electrones, y todos los núcleos con otros núcleos, mientras que E_{CL} es un término que agrupa diferentes efectos mecánico-cuánticos, llamado " *Correlación e Intercambio*".

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn aporta un método para calcular la distribución electrónica, estableciendo que la distribución que minimiza la energía es la densidad electrónica correspondiente a la solución de la ecuación de Schrödinger. Entonces, si se conoce o se estima el funcional de correlación e intercambio, se puede obtener la densidad electrónica de la solución de la ecuación de Schrödinger.

Para realizar cálculos con este método, se suelen aplicar diferentes aproximaciones que simplifican las ecuaciones involucradas. Kohn y Sham[13] establecieron un conjunto de ecuaciones que permiten encontrar la densidad electrónica tomando como variable la posición de un sólo electrón por vez. El problema se reduce así, a encontrar una forma de calcular el factor de correlación e intercambio. La expresión exacta de este término es desconocida, pero hay varias formas de aproximarlo. Entre las aproximaciones más utilizadas cabe mencionar la aproximación de densidad local (LDA), que lo calcula utilizando la densidad electrónica local, y las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA), que además de utilizar la densidad electrónica local incluyen información sobre su gradiente [14].

Capítulo 3

Síntesis de material activo por reducción química con borohidruro de sodio

El estaño ha suscitado gran interés entre los materiales propuestos como ánodos para la nueva generación de baterías de ión litio, dado que tiene una capacidad más alta que el grafito (372 mAhg^{-1} [15]) utilizado comercialmente (998 mAhg^{-1} , para $\text{SnLi}_{4,4}$ [16]), y presenta varias ventajas industriales: ofrece vías de síntesis sencillas y escalables, y puede ser utilizado como ánodo en su estado metálico o en cualquiera de sus óxidos. Para poder aplicar electrodos basados en Sn a las baterías, hay algunas barreras tecnológicas que superar. En particular, el gran cambio de volumen que ocurre durante los procesos de carga/descarga. Este cambio de volumen lleva a la pulverización del material, la pérdida de contacto eléctrico y a una pobre ciclabilidad en general [17]. La investigación reciente se ha enfocado en resolver estos problemas, y se han propuesto varias estrategias para alcanzar esa meta.[18] Una de estas estrategias resulta de combinar Sn con otro material capaz de contener el cambio de volumen sin pérdida del contacto eléctrico. El grafito resulta el candidato natural para este rol. En 2004, Wang et al [19] sintetizaron nanopartículas de Sn sobre grafito sintético utilizando SnCl_4 y NaBH_4 como

agente reductor, obteniendo capacidades ligeramente superiores que para el grafito por 60 ciclos. Al mismo tiempo, Trifonova et al [20] observaron que el NaBH_4 era un buen agente reductor para la síntesis de compuestos intermetálicos anódicos de Sn/Sb. En 2009 este método fue utilizado por Yao et al [21] sobre nanocapas de grafeno, obteniendo una mejora sustancial en capacidad y ciclabilidad. Recientemente [22], se ha reportado que partículas de grafito recubiertas de carbón muestran una mejor adhesión de nanopartículas de Sn, y por lo tanto, un aumento de la ciclabilidad. Sin embargo, dentro de los límites de nuestro conocimiento, no se había realizado un estudio sistemático sobre la influencia del substrato carbonoso en la síntesis de material activo por reducción con NaBH_4 . Tampoco se había buscado una explicación consistente para este tipo de fenómenos en términos de cálculos a partir de primeros principios.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de materiales activos mediante una simple reducción de SnCl_2 sobre diferentes precursores carbonosos (carbón amorfo, grafito y nanotubos de carbono multi-walled). Los materiales sintetizados fueron caracterizados química y físicamente. Su desempeño como ánodos en baterías de ión-litio fue evaluado utilizando varias técnicas analíticas. Los resultados fueron analizados comparativamente, para determinar el mejor substrato para sintetizar materiales anódicos por este método. Finalmente, se aplicó Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para explicar las tendencias observadas experimentalmente. Los resultados y las conclusiones obtenidas en este capítulo fueron publicados en la revista internacional especializada *Journal of Solid State Electrochemistry* [23].

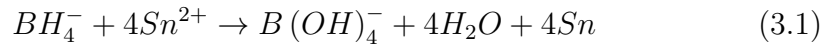
3.1. Síntesis y Procedimientos

Los compuestos de Sn/C fueron sintetizados utilizando tres diferentes materiales carbonosos como soporte: carbono amorfo (Super P $\text{\textcircled{R}}$), copos de grafito comercial y nanotubos de carbono multi-walled (100 nm de diáme-

tro), y estas muestras fueron denominadas Sn-BH-SP, Sn-BH-G, Sn-BH-NT, respectivamente.

3.1.1. Síntesis

La síntesis se realizó disolviendo 0,025 mol de SnCl_2 en 150 ml de etilenglicol. Bajo agitación constante, se añadieron a la solución 1,5 g de precursor carbonoso, y 0,3 g de polivinilpirrolidona (PVP) (30 % y 5 % porcentaje en peso, respectivamente). Cuando la dispersión se tornó homogénea, 0,025 mol de NaBH_4 fueron añadidos lentamente para asegurar la reducción total de SnCl_2 , bajo agitación a temperatura ambiente. Esta metodología es similar a la utilizada para preparar nanopartículas de estaño [24], o nanopartículas de aleaciones de estaño [25], con procesos homogéneos de nucleación y crecimiento. La reducción de iones de Sn presentes en la solución puede representarse mediante la siguiente reacción:



Tras agregar el agente reductor, las muestras fueron agitadas durante 1 hora. No se estudió la cinética de esta reacción en este trabajo, pero se ha reportado en bibliografía [25] para la síntesis de nanopartículas Sn-3,5 Ag-0,5 Cu, por reducción con NaBH_4 . En este trabajo se encontró que el tamaño de las partículas crece rápidamente durante los 60 segundos iniciales de la reacción, y luego el crecimiento es mucho menor. Por lo tanto, es esperable que luego de una hora se haya alcanzado un estado estacionario en el crecimiento de los depósitos.

Una vez finalizado el tiempo de estacionamiento, las muestras fueron filtradas y lavadas varias veces con etilenglicol limpio y agua MiliQ. Los materiales obtenidos fueron secados a 80°C por 24 hs, molidos y tamizados. Es posible que en esta etapa del proceso, una parte del Sn superficial de las nanopartículas se oxide por acción del oxígeno en aire.

Menos de 3g de los compuestos de Sn/C fueron obtenidos por lote. Debe notarse que debido al proceso de filtrado no es posible determinar el ren-

dimiento de esta reacción. Una parte del material debió ser descartada por encontrarse adherida a la membrana del filtro para evitar contaminación.

3.1.2. Caracterización Electroquímica

Todos los procedimientos de esta etapa fueron realizados en una cámara seca con atmósfera inerte. Las propiedades electroquímicas de los electrodos confeccionados fueron determinadas en una habitación con temperatura controlada de 25°C. Los electrodos de trabajo consistieron en 80 % en peso de material activo, 10 % de un aditivo conductor carbonoso (Super P®), y 10 % PVDF (fluoruro de polivinilideno), utilizado como agente aglutinador. Se utilizaron láminas de litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia. Las celdas armadas fueron del tipo T de tres electrodos (swagelok). Los potenciales reportados toman como referencia el potencial redox del Li^+/Li_0 . El electrolito utilizado fue una solución 1M de LiPF_6 en una mezcla 1:1 de etilencarbonato (EC) y dimetilcarbonato (DMC). Las áreas geométricas de los electrodos fueron de aproximadamente $1,2 \text{ cm}^2$ (diámetro de 12,4 mm), con un promedio de 1 mg de material activo por electrodo, distribuidos en una capa homogénea de $20 \mu\text{m}$ de espesor. Todas las capacidades reportadas fueron calculadas en base a la masa de material activo presente (compuesto de Sn/C). Los valores de corriente (C) para cada material fueron calculados en base a la máxima capacidad alcanzada por el electrodo, donde 1C corresponde a la corriente necesaria para cargar (o descargar) el electrodo completamente en 1 hora. Las celdas fueron cargadas y descargadas a una corriente constante de C/2 por 20 ciclos, con límites de potencial fijos en 0,01 V y 1,5 V. Se realizaron voltametrías cíclicas (CV) y espectroscopías de impedancia electroquímica (EIS) tras los primeros 20 ciclos de carga-descarga. Las voltametrías cíclicas fueron realizadas entre 0,01 V y 3 V, a velocidades de barrido de 2, 1, 0,5 y 0,1 mVs^{-1} . Las EIS fueron realizadas en las celdas delitadas, utilizando un método potencioestático al potencial de circuito abierto, con una amplitud de 10 mV, y frecuencias en el rango desde 100 kHz hasta 5 mHz. Tras los estudios de VC y EIS, las celdas fueron cicladas

unos 80 ciclos adicionales a una corriente de 1C, para observar la evolución del electrodo en un ciclado prolongado.

3.1.3. Modelado y Cálculos

Todos los cálculos fueron realizados usando el paquete Quantum Espresso [26] dentro del marco PBE (Perdew Burke Ernzerhof) / PAW (Projector-Augmented-Wave) [14] de la teoría del funcional densidad. Se utilizó una energía de corte de onda plana de 45 Ry (aprox. 612 eV), para limitar la energía máxima de las partículas. La optimización de la geometría de todos los átomos y parámetros de celdas fue realizada empleando el algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). La polarización de espín fue considerada en todos los cálculos, así como interacciones de Van der Waals, utilizando el método DFT-D.

Las energías de adsorción de los átomos de Sn sobre los diferentes sustratos carbonosos fueron calculadas de acuerdo a la ecuación (3.2):

$$E_{Ad} = E(Sn/C) - E(Sn_{bulk}) - E(C) \quad (3.2)$$

Donde $E(Sn/C)$ es la energía de la estructura optimizada de los adsorbatos correspondientes. $E(Sn_{bulk})$ es la energía para el seno de la fase α -Sn, y $E(C)$ es la energía del material carbonoso.

Los tres materiales carbonosos fueron modelados de la siguiente forma: (1) Una capa de grafeno fue utilizada para simular la superficie de nanotubos de carbono de gran diámetro (NT) como los presentes en los experimentos. Nanocintas (NR) de grafeno fueron utilizadas para simular los bordes de estos nanotubos. (2) Grafito *bulk* y nanocintas de carbono apiladas (GNR) fueron utilizados para simular la adsorción entre las capas de grafito y en el borde de los escalones del grafito, respectivamente. (3) Una estructura de superficie de carbono amorfo fue utilizada para simular la adsorción de Sn sobre carbono Super P (®), como en las muestras experimentales. En las imágenes 3.1, 3.2 y 3.3 se representan gráficamente las estructuras utilizadas.

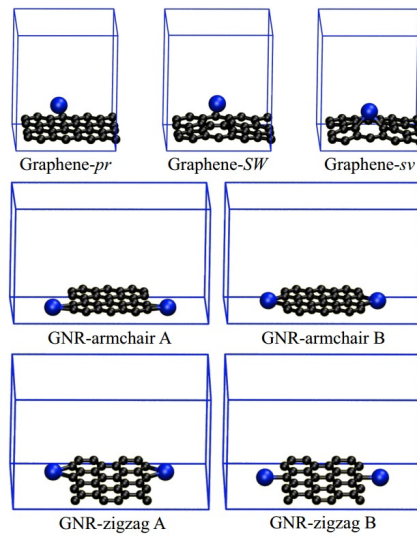


Figura 3.1: Estructuras optimizadas de adsorción para un átomo de Sn sobre capas de grafeno prístinas y defectuosas, así como en el borde de una nanocinta de grafeno. C: negro, Sn: azul.

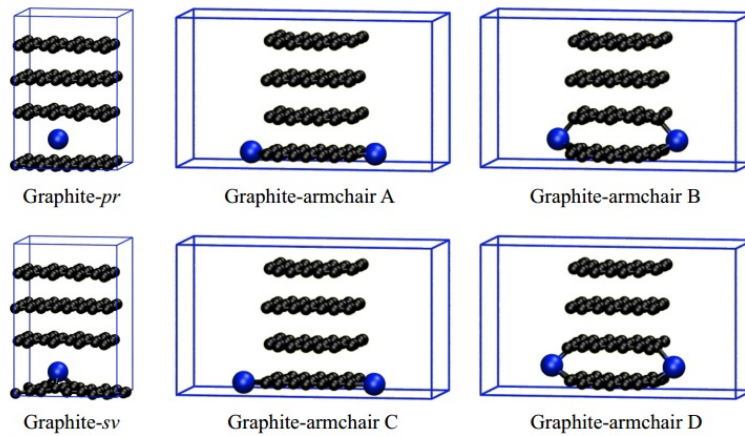


Figura 3.2: Estructuras optimizadas de adsorción para un átomo de Sn sobre capas de grafito prístino, grafito con una vacancia única, así como en diferentes posiciones en el borde de una pila de nanocintas de grafeno. C: negro, Sn: azul.

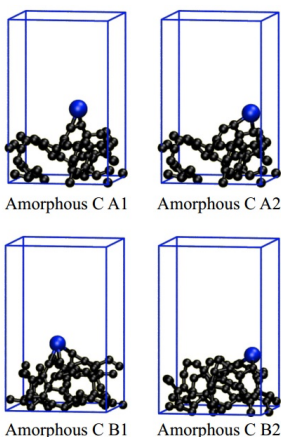


Figura 3.3: Estructuras optimizadas de adsorción para un átomo de Sn sobre dos diferentes estructuras amorfas de carbono (A y B), y para dos sitios de adsorción diferentes (1 y 2) cada una. C: negro, Sn: azul.

Aunque se encuentran funcionalidades del oxígeno (ej. C=O, C-OH, C-OOH) usualmente presentes en la superficie de materiales carbonosos, bajo condiciones fuertemente reductoras como las utilizadas para sintetizar los *composites* de Sn/C, puede asumirse que esos tipos de funcionalidades están efectivamente reducidas. Por ejemplo, el óxido de grafeno se reduce electroquímicamente a $-0,75$ V vs el electrodo reversible de hidrógeno [21], mientras que el potencial de reducción del NaBH_4 es de $-1,24$ V (contra el potencial del electrodo estándar de hidrógeno). Esto es aproximadamente 2 veces más grande que el umbral de potencial requerido para reducir las funcionalidades del oxígeno en una lámina de grafeno. De hecho, se ha demostrado que el óxido de grafito se reduce eficientemente por una solución acuosa 50-150 mM de NaBH_4 [27]. Por lo tanto las funcionalidades del oxígeno no han sido consideradas en nuestros modelos para los soportes carbonosos.

Los cálculos superficiales fueron hechos usando una capa de 32 átomos de carbono. Para evitar interacciones espurias entre las imágenes periódicas se estableció un vacío de 10 \AA en la dirección perpendicular a la superficie. En este caso, la zona de Brillouin fue muestreada en una grilla de puntos k

irreducibles generados automáticamente siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack de $5 \times 5 \times 1$ [28]. Una superficie prístina (Graphene-pr), así como una superficie de Stone-Wales (Graphene-SW) y una superficie con un defecto único de vacancia en una de las capas (Graphite-sv), fueron consideradas.

Nanocintas de carbono con bordes *zigzag* (2 aristas de cada celda hexagonal expuestas en el borde) y *armchair* (3 aristas de cada celda hexagonal expuestas en el borde) también fueron consideradas. En estos casos, se estableció un vacío de 15 Å en la dirección perpendicular al borde y se usó una grilla de puntos k de $5 \times 5 \times 1$.

Los cálculos en el seno del material fueron realizados usando cuatro capas de grafito AB conteniendo un total de 128 átomos de carbono. Para estos cálculos se usó una grilla de puntos k de $5 \times 5 \times 5$. Se consideraron estructuras de grafito prístino (Graphite-pr) y grafito defectuoso con una vacancia única en una de las capas. Los cálculos para una pila de cuatro nanocintas de grafeno con una geometría AB que exponga los bordes *armchair* fueron realizados utilizando una grilla de puntos k de $5 \times 5 \times 1$ y 15 Å de vacío en la dirección perpendicular al borde.

Para el caso de los cálculos involucrando la adsorción de átomos de Sn en los bordes de un única nanocinta de grafeno o en la pila de cuatro nanocintas en una geometría AB, los átomos de Sn fueron ubicados simétricamente en ambos bordes expuestos al vacío. En estos casos, la energía de adsorción fue calculada de acuerdo a la ecuación (3.3):

$$E_{Ad} = E(Sn/C) - 2E(Sn_{bulk}) - E(C) \quad (3.3)$$

La estructura de carbono amorfo fue obtenida fundiendo y congelando una estructura de diamante utilizando dinámica molecular. Primero, átomos de carbono fueron removidos aleatoriamente de una supercelda cúbica de diamante de 10,7 Å de lado, para dotar al material de la densidad deseada (2,0 g/cm³). Dos estructuras iniciales diferentes, A y B, con 123 átomos cada una, fueron producidas removiendo un conjunto diferente de átomos de carbono. Cada una de estas fue sometida a una rampa de temperatura hasta

que se alcanzó una temperatura final de 3000 K.

Posteriormente, la temperatura se disminuyó hasta aproximadamente 100 K, y las estructuras resultantes fueron optimizadas utilizando el algoritmo de gradientes conjugados. Los cálculos de dinámica molecular se realizaron utilizando LAMMPS [29] y las interacciones interatómicas fueron descritas de acuerdo al campo-fuerza reactivo (ReaxFF) [30]. Las estructuras amorfas de átomos de carbono fueron optimizadas posteriormente con DFT. Las funciones de distribución radial y distribución relativa de átomos de carbono mono-, bi-, tri- y tetra- coordinados fueron muy similares a aquellas encontradas en literatura [31] [32].

Los materiales obtenidos, A y B, son estructuralmente muy similares y representan dos mínimos locales de energía diferentes. Cada uno de estos materiales fue partido en mitades para obtener superficies de carbono amorfo de 60-64 átomos cada una. Una de estas mitades para cada estructura amorfa fue elegida y re-optimizada. Átomos de Sn fueron posicionados en las vecindades de átomos de carbono de baja coordinación y el sistema fue optimizado. En estos casos, los átomos de carbono a 1,5 Å del fondo del material fueron mantenidos fijos en sus posiciones. Se utilizó una grilla de puntos k de $5 \times 5 \times 1$ y 10 Å de vacío en la dirección perpendicular al borde.

3.2. Resultados Experimentales

3.2.1. Caracterización Física

La figura 3.4 muestra los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las diferentes muestras que contienen Sn y especies carbonosas. Los picos concordantes sugieren la presencia de las mismas fases en las muestras. Sin embargo, el material sintetizado con grafito exhibe picos más definidos dada la cristalinidad del substrato. Los picos cercanos a las posiciones $2\theta = 26^\circ$, 34° y 52° concuerdan con los datos reportados para el óxido de estaño (SnO_2) [33]. El pico cerca de 26° podría estar solapado con el pico del grafito en la

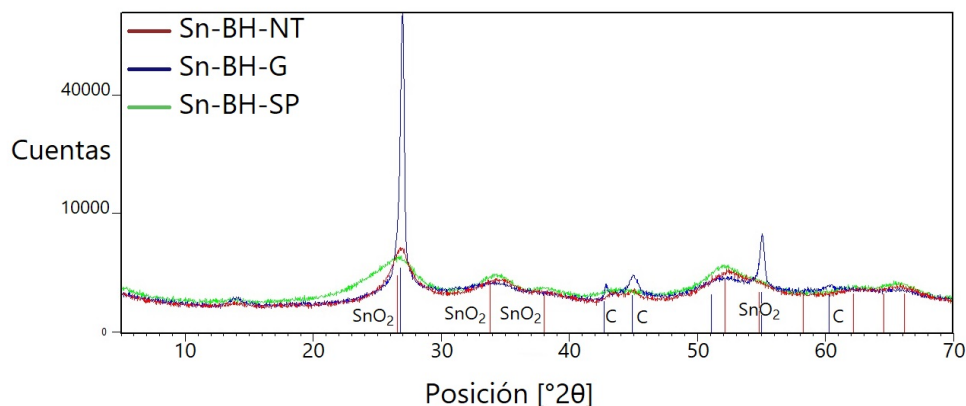


Figura 3.4: Espectros de difracción de rayos X de las muestras Sn-BH-G (azul), Sn-BH-SP (verde) y Sn-BH-NT (rojo).

misma ubicación [34], especialmente para la muestra Sn-BH-G, en la cual este pico es el más pronunciado.

Todas las muestras fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido. Las figuras 3.5 a y 3.5 d muestran la morfología de Sn-BH-SP a escalas micro y nano, respectivamente. En ellas puede observarse que el material exhibe una superficie porosa irregular sin una clara separación de fases. Los mapeos de fluorescencia de rayos X con detector dispersivo en energías (EDS), expuestos en la figura 3.6 a, revelan una presencia uniforme de Sn sobre toda la superficie, y por lo tanto la ausencia de aglomeraciones localizadas de Sn puro. La muestra Sn-BH-G presenta grandes aglomerados de Sn en la superficie del grafito. Estos aglomerados pueden observarse en la figura 3.5, apartados b y e, a en distintas escalas. Los análisis de EDS de esta muestra se exponen en la imagen 3.6 b, confirmando la composición de Sn de los aglomerados. Se espera que las grandes dimensiones de estos objetos sean perjudiciales para el desempeño de la batería durante ciclados prolongados, ya que está expuestos a grandes cambios de volumen, estrés y fractura. Esto tiende a privar al Sn de un buen contacto eléctrico con el soporte carbonoso (que funciona simultáneamente como material activo y colector de corriente)

y resulta en una pérdida neta de capacidad.

Las figuras 3.5 c y 3.5 f son imágenes SEM de la muestra Sn-BH-NT, donde puede observarse la morfología esperada para nanotubos de carbono, decorada con pequeñas partículas de Sn. El mapeo EDS en la figura 3.6 c, también correspondiente a la muestra Sn-BH-NT, presenta una distribución uniforme de partículas, sin grandes aglomeraciones de Sn, similar a la muestra Sn-BH-SP. Para todas las muestras, un contenido promedio de 17 % de Sn fue hallado mediante análisis semi-cuantitativo de EDS. Este análisis se muestra en la figura 3.8.

Las micrografías TEM de las muestras son expuestas en la figura 3.7, donde puede verse que el Sn forma nanopartículas de aproximadamente 5-10 nm, aunque el grado de agregación varía de forma remarcable. En la muestra Sn-BH-SP las nanopartículas están mucho más dispersas que en las otras, una característica beneficiosa para el desempeño del electrodo. La influencia del sustrato carbonoso en la forma de deposición de las partículas, ha sido demostrada para otros sistemas también sintetizados por reducción de metales [35]. Se ha demostrado que varios factores, tales como la cantidad y el tipo de imperfecciones superficiales, pueden influenciar el proceso de deposición [35].

Para el presente proceso de deposición, los soportes carbonosos seleccionados no sólo diferían en morfología (cristalino, amorfo, nanoestructurado), sino que también presentaban grandes diferencias en área específica y número de imperfecciones. Por ejemplo, para el caso de los nanotubos, se encontraron grupos ácidos en la superficie luego del proceso de purificación.

Los soportes carbonosos y los compósitos de Sn/C fueron caracterizados mediante análisis BET para determinar su área de superficie específica. Las áreas encontradas para los soportes fueron de $61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el carbono amorfo, $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para los copos de grafito y $72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para los nanotubos. Para los compósitos, las áreas específicas obtenidas fueron de $54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el Sn-BH-SP, debajo del límite de detección para el Sn-BH-G, y $65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el Sn-BH-NT.

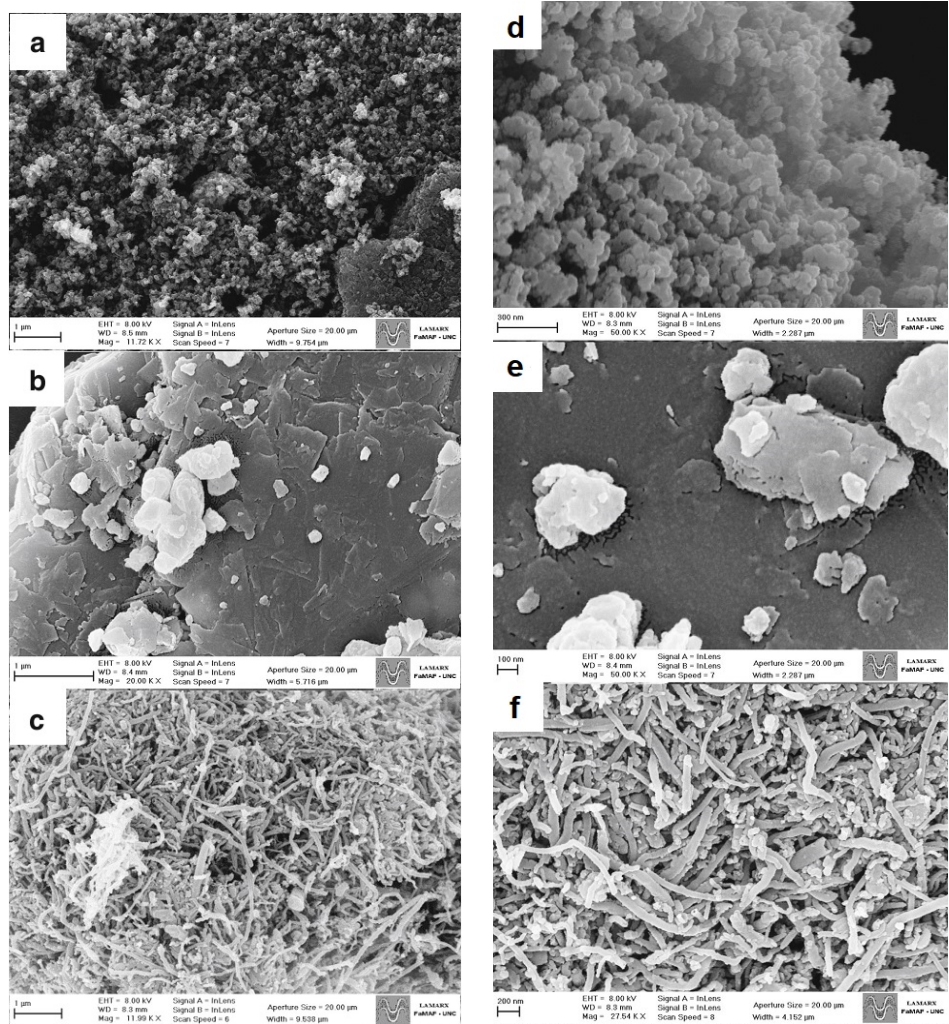


Figura 3.5: Imágenes SEM de las muestras Sn-BH-SP (apartados a y d), Sn-BH-G (apartados b y e) y SN-BH-NT (apartados c y f)

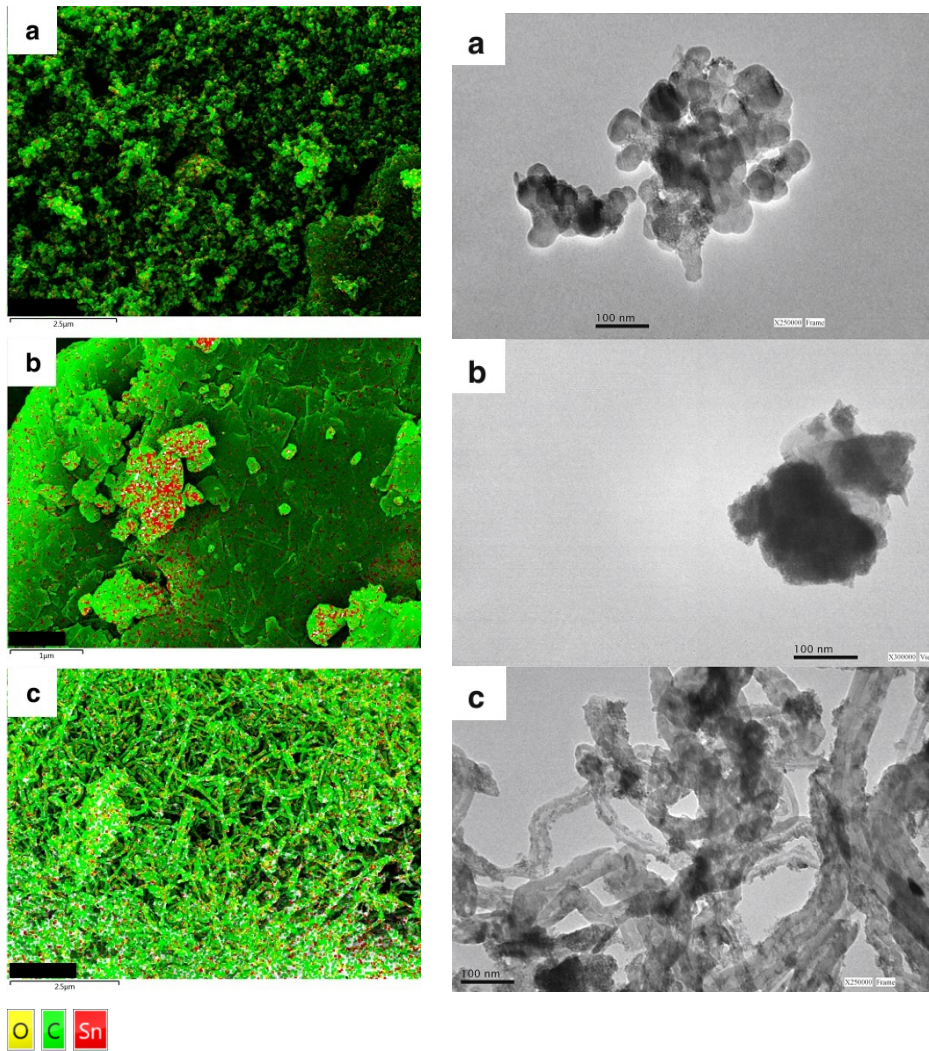


Figura 3.6: (Izquierda, en verde) Imágenes EDS de las muestras Sn-BH-SP (a), Sn-BH-G (b) y Sn-BH-NT (c)

Figura 3.7: (Derecha, en escala de grises) Imágenes TEM de las muestras Sn-BH-SP (a), Sn-BH-G (b) y Sn-BH-NT (c)

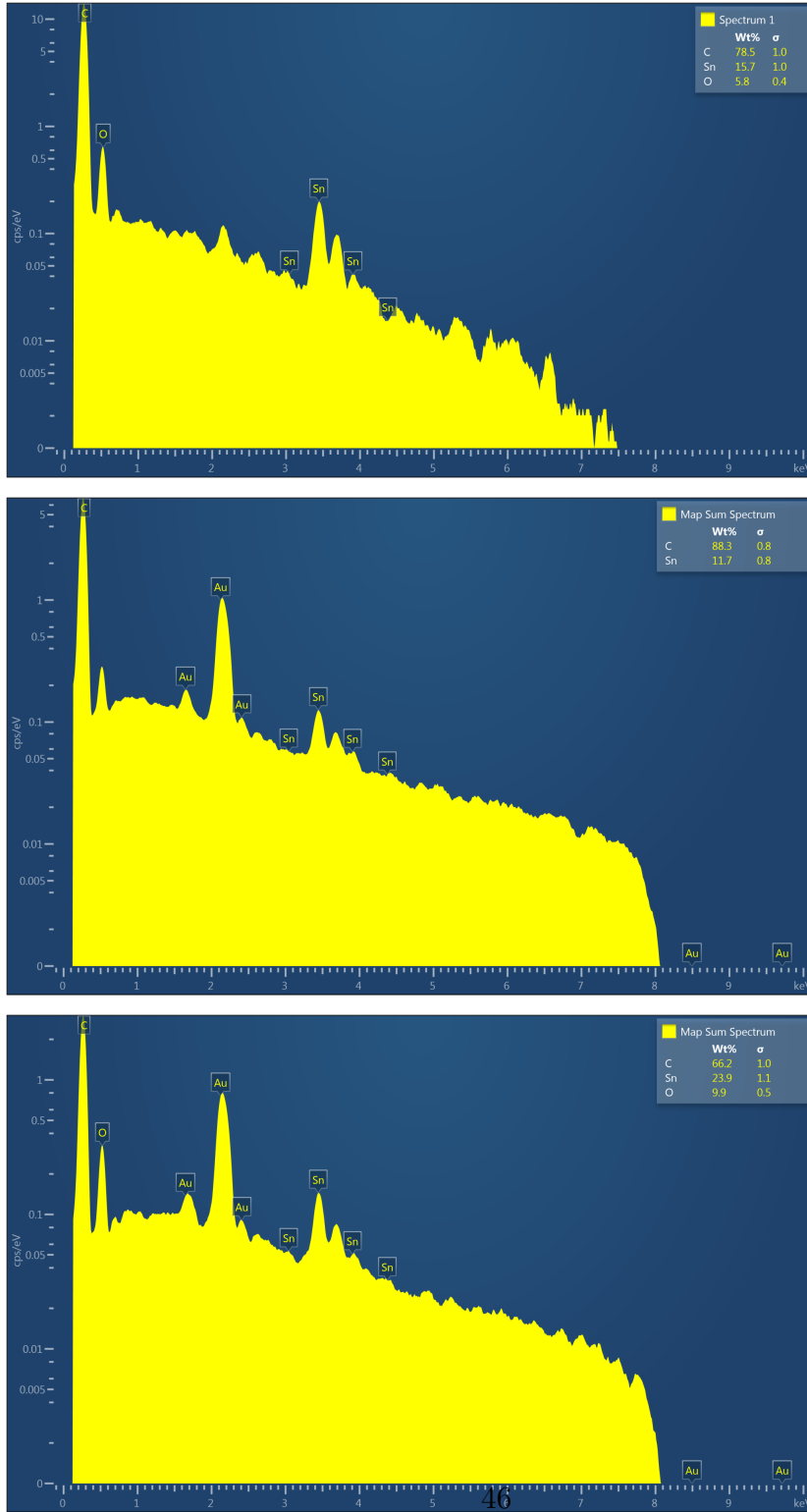


Figura 3.8: Espectros EDS de las muestras Sn-BH-SP (arriba), Sn-BH-G (centro) y Sn-BH-NT (debajo)

3.2.2. Ciclados de Carga-Descarga

La figura 3.9 (a) muestra el desempeño de los electrodos a lo largo de todo el proceso de ciclado. Estos resultados demuestran que el electrodo hecho de Sn-BH-SP posee una capacidad específica de carga (566 mAhg^{-1}), superior a las de los electrodos de Sn-BH-G (350 mAhg^{-1}) y Sn-BH-NT (349 mAhg^{-1}). La muestra de Sn-BH-SP también posee la mayor retención de capacidad tras 20 ciclos a $C/2$, conservando el 92,9 % de su capacidad inicial. Los electrodos de Sn-BH-G y Sn-BH-NT retuvieron respectivamente 83,7 % y 84,4 % de sus capacidades iniciales. En esta etapa se realizaron las voltametrías cíclicas y los análisis EIS de las muestras. Posteriormente se retomó el ciclado a 1C hasta alcanzar los 100 ciclos (70 en el caso de Sn-BH-G). Las diferencias de capacidad encontradas antes y después de las voltametrías (ciclo 20 en adelante) pueden explicarse teniendo en cuenta que la densidad de corriente fue aumentada para obtener más ciclos en un tiempo razonable, a la vez que los electrodos son probados en condiciones más exigentes.

Las capacidades finales de las muestras luego del proceso de ciclado fueron 381 mAhg^{-1} para el Sn-BH-SP, 249 mAhg^{-1} para el Sn-BH-G, y 235 mAhg^{-1} para el Sn-BH-NT.

La figura 3.9 (b) muestra los perfiles de descarga a 1C de los materiales sintetizados. Debido a la naturaleza del proceso de litación del Sn (aleación con litio), estos perfiles no presentan el típico amesetamiento que usualmente se observa en materiales con intercalación de litio [36]. Sin embargo, los potenciales de descarga (al 50 % de estado de carga (*State Of Charge, SOC*)) se encuentran alrededor de 0,5 V para todos los compósitos de Sn/C.

3.2.3. Voltametrías Cíclicas

En la figura 3.10 se muestran las voltametrías cíclicas de los materiales a diferentes velocidades de barrido. Se puede ver que los picos anódicos principales, correspondientes al proceso de delitación de las muestras, se encuentran en la ventana de potencial entre 0.5 V y 0.8 V. Este potencial es

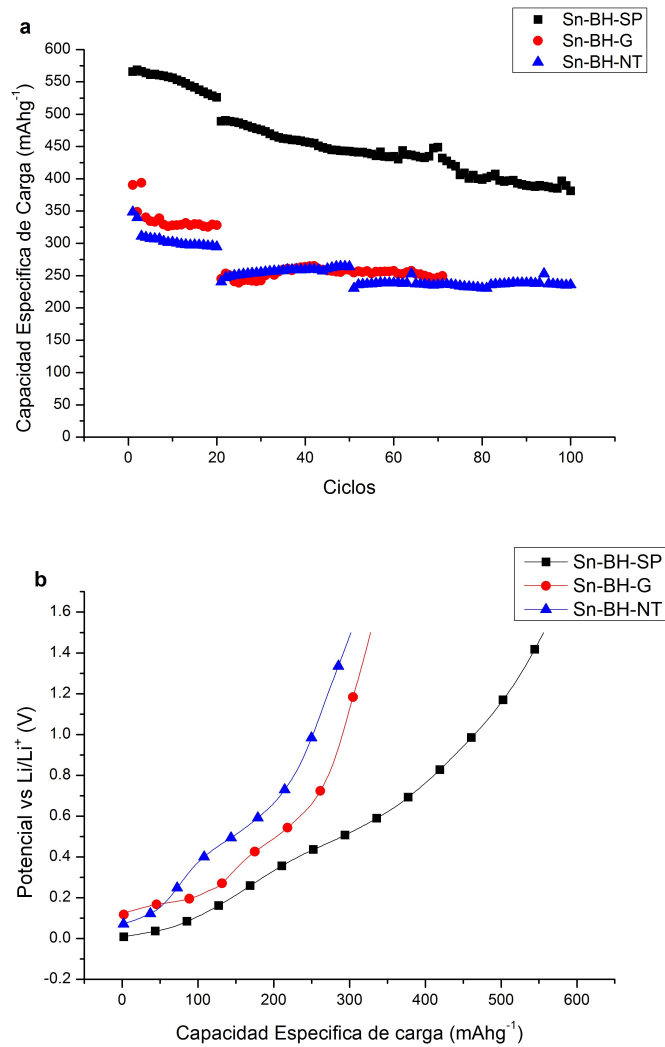


Figura 3.9: (a) Capacidades específicas a lo largo del ciclado, para las muestras Sn-BH-SP (negro), Sn-BH-G (rojo) y Sn-BH-NT (azul). (b) Perfil de descarga al ciclo 5, para las muestras Sn-BH-SP (negro), Sn-BH-G (rojo) y Sn-BH-NT (azul).

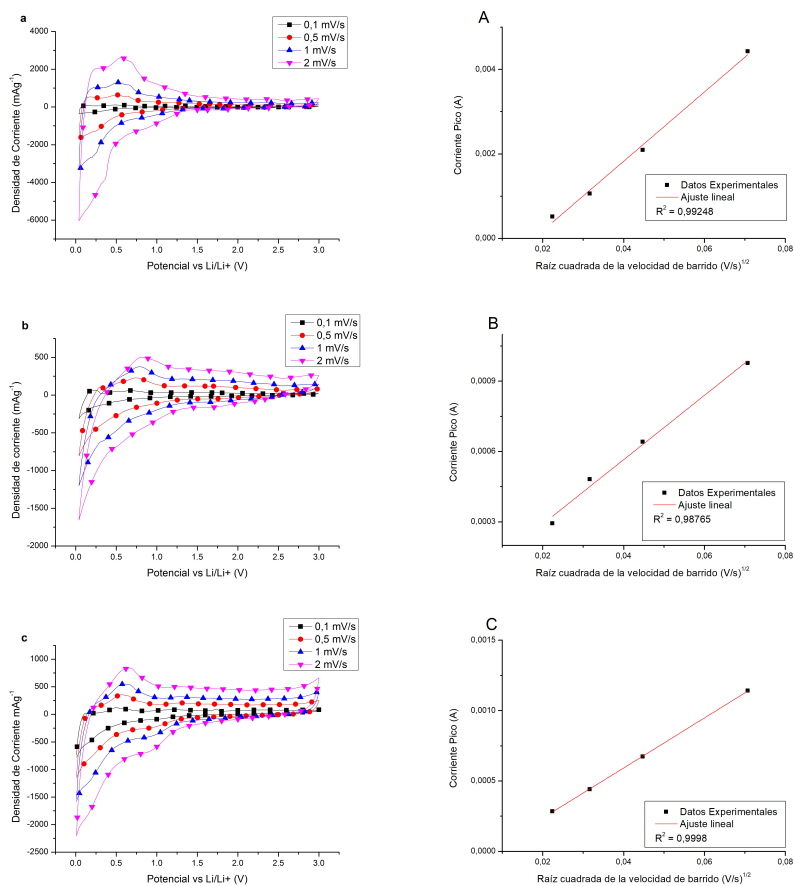


Figura 3.10: (Izquierda) Voltametrías cíclicas de las muestras Sn-BH-SP (a), Sn-BH-G (b) y Sn-BH-NT (c).

Figura 3.11: (Derecha) Densidad de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para las muestras Sn-BH-SP (A), Sn-BH-G (B) y Sn-BH-NT (C). Puntos: datos experimentales; línea continua: ajuste lineal.

más cercano al potencial de delitiación del grafito, que al de otros materiales anódicos como el titanato de litio [37].

En los voltagramas puede verse que el pico de corriente crece al aumentar la velocidad de barrido. Un ajuste lineal de los datos revela que el crecimiento del pico es proporcional al cuadrado de la velocidad de barrido (ver 3.11) Aunque el sistema no es completamente reversible, y la ecuación de Randles-Sevcik no puede aplicarse estrictamente, esta correlación ayuda a visualizar fácilmente el comportamiento difusional de los materiales, utilizando un coeficiente de difusión aparente [38]. La ecuación de Randles-Sevcik a 25°C, afirma que:

$$i_p = 268600n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2} \quad (3.4)$$

Donde i_p es la corriente del pico anódico [A], n es el numero de transferencia, A es el area del electrodo [cm^2], C es la concentración de litio en el material activo [mol cm^{-3}], D es el coeficiente de difusión [cm^2/s], y v es la velocidad de barrido [V s^{-1}]. Esta ecuación puede reescribirse para determinar la difusión en el composite y la transferencia en el electrolito. De esta forma, se obtiene un valor aparente del coeficiente de difusión [38] mediante la ecuación:

$$\frac{i_n}{m} = 268600n^{3/2}A_eCD_{ap}^{1/2}v^{1/2} \quad (3.5)$$

Siendo m la masa del electrodo y A_e el área específica por unidad de masa. El número de transferencia para la litiación-delitiación del material es 1. Tomando en cuenta que la densidad de la fase con el mayor grado de litiación, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, es $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, y que el peso molecular del compuesto es $746,18 \text{ g mol}^{-1}$, se deduce que la máxima concentración de litio en el ánodo es $0,018 \text{ mol cm}^{-3}$. Dado que los materiales son porosos, el area activa por unidad de masa calculada fue de $0,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para todas las muestras. Estos valores fueron obtenidos por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ajustando las frecuencias intermedias con un circuito simple R(R,

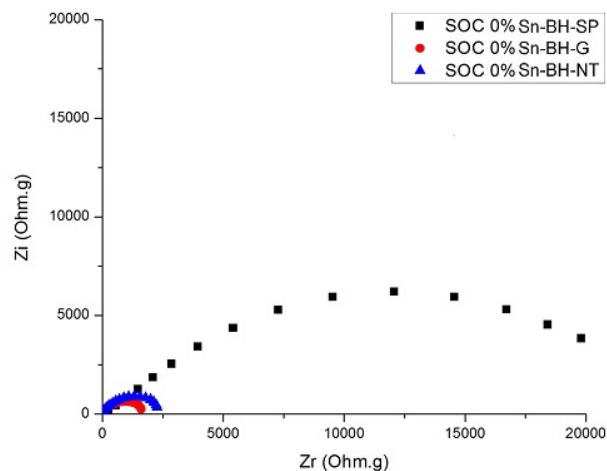


Figura 3.12: Diagramas de Nyquist de la respuesta electroquímica a 0% de estado de carga, para las muestras Sn-BH-SP (negro), Sn-BH-G (rojo) y Sn-BH-NT (azul)

CPE (elemento de fase constante)). Las impedancias de los materiales se muestran en la figura 3.12.

De los resultados de las impedancias es posible observar que los valores de resistencia a la transferencia de carga siguen una tendencia: El grafito presenta la menor resistencia, seguido por los nanotubos de carbono, y luego el carbón amorfo. Esta tendencia puede atribuirse al grado de desordenamiento de las muestras, que se incrementa en ese orden. También es un hecho conocido que las estructuras ordenadas y grafitizadas son mejores conductoras que los materiales carbonosos amorfos.

El coeficiente difusional de las muestras no fue obtenido a partir de los espectros de EIS, dado que la respuesta difusional no estaba bien definida para todas las muestras, mostrando inestabilidad a bajas frecuencias. Se midió la capacitancia de los electrodos, que resultó similar para todos, con un valor aproximado de 1×10^{-5} F. Teniendo en cuenta que la capacidad de la doble capa (C_e) es constante, tiene un valor de 5×10^{-6} Fcm⁻², y que la masa de los electrodos es 1mg, el área por unidad de masa puede expresarse [39]

mediante la ecuación:

$$A_e = CC_e^{-1}m^{-1} \quad (3.6)$$

Los coeficientes aparentes de difusión obtenidos por este método y los datos utilizados se encuentran resumidos en el cuadro 3.1. Puede verse que los coeficientes se encuentran entre los ordenes de 10^{-12} y 10^{-11} cm^2s^{-1} , comparables con otros coeficientes de difusión reportados en literatura. En particular considerando que el coeficiente de difusión promedio de los iones de litio en grafito fue estimado igual a 8.7×10^{-12} cm^2s^{-1} en la dirección perpendicular a los planos de grafeno[40]. Esto es importante ya que el coeficiente de difusión es un factor limitante en la velocidad de carga y descarga de los electrodos.

Muestra	coeficiente aparente de difusión $\times 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Sn-BH-SP	61,2
Sn-BH-G	2,04
Sn-BH-NT	3,23

Cuadro 3.1: Coeficientes aparentes de difusión calculados para cada muestra.

De estos resultados experimentales puede concluirse que las características del material carbonoso de soporte afectan fuertemente la deposición de nanopartículas de Sn. Es posible mejorar ampliamente la respuesta electroquímica de los electrodos tomando en consideración estos aspectos en la fase inicial de la síntesis. Cuando el soporte carbonoso es un material desordenado con alta área específica, las partículas metálicas resultantes son pequeñas, bien distribuidas y con un buen contacto eléctrico, desde el punto de vista de los electrodos. Esto puede aplicarse para mejorar el desempeño de las baterías, el cual es influenciado directamente por la buena distribución de electrolito,

un área electroactiva grande y un coeficiente de difusión alto. Las partículas más pequeñas también son útiles cuando los electrodos son utilizados a altas densidades de corriente. Finalmente, puede inferirse también que los electrodos hechos con nanopartículas soportadas en carbón Super-P[®] (amorfo, buen conductor eléctrico, y con gran área electroactiva) tienen un desempeño superior al de los otros electrodos evaluados en este estudio. Esto es particularmente interesante dado que el carbón amorfo en sí mismo no intercala iones de litio, ya que no posee celdas hexagonales. Por lo tanto la totalidad de la respuesta electroquímica debe provenir de las nanopartículas de Sn.

3.3. Resultados de Cálculos y Simulaciones

Para poder modelar los resultados experimentales, los tres materiales carbonosos fueron simulados mediante cálculos de DFT. La adsorción de un átomo simple fue simulada en diferentes entornos, para poder analizar el primer paso en la nucleación de Sn en las diferentes estructuras carbonosas. Dado que los nanotubos empleados tienen un diámetro relativamente grande (100 nm aprox.), la curvatura de un área de $15 \times 15 \text{ \AA}^2$ es despreciable. Por lo tanto la adsorción de un átomo de Sn en la superficie de estos nanotubos puede ser modelada por una única capa de grafeno. Se consideraron una superficie prístina de grafeno (*Graphene-pr*) y la presencia de defectos tales como la vacancia de un único átomo de carbono (*Graphene-sv*). La adsorción de Sn en los bordes de los nanotubos fue modelada por nanocintas de grafeno. Se consideraron bordes tipo *armchair* (*GNR-armchair*) y zigzag (*GNR-zigzag*). El grafito en bulk fue modelado considerando un bloque de cuatro capas de grafeno con condiciones periódicas de contorno. Se calculó la adsorción de Sn entre las capas del grafito prístino (*Graphite-pr*) y un material defectuoso con una única vacancia de un átomo de carbono en una capa (*Graphite-sv*). El grafito típicamente muestra un gran amesetamiento, el cual puede ser observado en la figura 3.5 (b). Sin embargo, a escala nanométrica, la presencia de escalones se torna apreciable, como se ve en la figura 3.5 (e). La

adsorción de Sn en la vecindad de uno de tales escalones fue modelada utilizando cuatro nanocintas de carbono apiladas con condiciones de contorno periódicas en la dirección perpendicular a la superficie del grafeno (*Graphite-armchair*). En este caso, solo el borde *armchair* fue considerado. El borde zig-zag es aproximadamente 1 eV menos estable por electrón en el borde que el borde *armchair* [41]. Finalmente, la adsorción en estructuras carbonosas amorfas (*Amorphous C*) o desordenadas también fue estudiada para modelar el carbón Super-P® empleado en los experimentos.

Las energías de adsorción E_{ad} , obtenidas de acuerdo a las ecuaciones 3.2 o 3.3 para las diferentes estructuras se resumen en el cuadro 3.2. Las geometrías optimizadas para todos los adsorbatos se muestran en las figuras 3.1, 3.2 y 3.3. Como puede observarse, la adsorción de átomos de Sn es termodinámicamente favorable con respecto al seno del material. Esto se debe a la ocurrencia de átomos de carbono con bordes sueltos. La adsorción en la pared de grandes nanotubos de carbono, tales como los empleados en los experimentos, es mayormente desfavorable, por unos 2,76 eV (ver entrada *Graphene-pr* en el cuadro 3.2). Se espera que la adsorción sólo sea favorable en posiciones con una vacancia, o en los bordes abiertos de los nanotubos. Los cálculos también muestran que dotar al bulk del grafito (*Graphite-pr*) con átomos de Sn es fuertemente desfavorable por 4 eV aprox. Este resultado es consistente con la expansión de las capas de grafito, en las cercanías de los átomos de Sn, por unos 2,8 Å. Esto es consistente con la reducción de las interacciones de Van der Waals entre los átomos de carbono. Como en el caso de los nanotubos, la adsorción de Sn es favorable en el borde del material. Por lo tanto, la nucleación de Sn debería tener lugar en los escalones entre grandes terrazas de grafito plano. La ocurrencia de tales defectos provee al material de una alta densidad de defectos en comparación con los nanotubos de carbono. Esto debería explicar el buen desempeño experimental del grafito en comparación a los nanotubos.

Para el caso del carbono amorfo, los cálculos muestran que los sitios de adsorción poseen un amplio rango de valores para E_{ad} , desde levemente fa-

Sistema		E_{ad} , eV	Carga de Bader $Sn^{(a)}$	$C^{(b)}$
Grafeno Prístino		+2.76	+0.30	-0.30
Grafeno- Vacancia única		-1.07	+0.88	-0.88
Nanotubo-armchair	A	-0.29	+0.88 ^(c)	-1.76
	B	-0.28	+0.79 ^(c)	-1.58
Nanotubo-zigzag	A	-1.78	+0.87 ^(c)	-1.74
	B	-0.85	+0.84 ^(c)	-1.68
Grafito-Prístino		+4.09	+0.82	-0.82
Grafito- Vacancia única		+0.25	+0.99	-0.99
Grafito-armchair	A	-0.62	+0.95 ^(c)	-1.90
	B	-0.51	+0.98 ^(c)	-1.96
	C	-0.66	+0.85 ^(c)	-1.70
	D	-0.86	+0.90 ^(c)	-1.80
Carbono Amorfo	A-1	-0.36	+0.87	-0.87
	A-2	-0.12	+0.88	-0.88
	B-1	-1.19	+0.93	-0.93
	B-2	-1.38	+1.01	-1.01

Cuadro 3.2: Energías de adsorción (E_{ad}) para los sistemas estudiados, calculados en base a las ecuaciones 3.2 y 3.3, y análisis de carga de Bader para los átomos de Sn y el material carbonoso, para cada estructura. La denominación A,B, A1, A2, B1, B2, C y D se corresponde con la utilizada en las figuras 3.1, 3.2 y 3.3. (a) Carga de Bader por cada átomo en la supercelda. (b) Carga de Bader promedio por cada átomo. (c) Promedio para los 2 átomos de Sn en la supercelda.

vorables hasta fuertemente favorables para la adsorción. La alta densidad de sitios favorables de adsorción con respecto a los otros dos materiales carbonosos es la más probable explicación para el mejor desempeño de los materiales como ánodos en una batería de ión litio.

El análisis de carga de Bader, reportado en el cuadro 3.2, revela que una carga de 0,8-0,9 e es transferida de los átomos de Sn al material carbonoso de soporte en todos los casos en los que tiene lugar un proceso de adsorción termodinámicamente favorable. Aunque este es el caso del grafito bulk (*Grafito-pr*, cuadro 3.2), el gran incremento en distancia interplanar (2 Å, aprox.) y la consecuente disminución de las interacciones de Van der Waals C-C, responden a la adsorción desfavorable de Sn. Una transferencia de carga del mismo orden también ha sido observada en cálculos similares para un átomo de Sn adsorbido en capas de grafeno prístinas y defectuosas [42]. Un análisis de Densidad de Estados Proyectados (pDOS) muestra que existe una interacción covalente entre átomos de Sn y C en sitios defectuosos, debido a una fuerte hibridización del orbital C-2p con orbitales Sn-5s y Sn-5p. Tomando en cuenta que la electronegatividad del C (2,55) es mayor que la del Sn (1,96) [43], entonces es razonable esperar una mayor densidad electrónica, y por lo tanto una carga negativa en los átomos de C luego de la formación del enlace.

Los valores de energía reportados en el cuadro 3.2 pueden traducirse fácilmente en la escala electroquímica. Si el potencial es referido a un electrodo de Sn en la misma solución, denominado V_{Sn} , y los efectos entrópicos son despreciables, puede escribirse la ecuación 3.7.

$$V_{Sn} = -ze_0E_{ad} \quad (3.7)$$

Dónde $z=2$, e_0 es la carga electrónica y V_{Sn} y E_{ad} son dados en V y eV respectivamente. Entonces, los valores positivos del cuadro 3.2 corresponden a la deposición de Sn a sobrepotencial, mientras que los valores negativos corresponden a deposiciones a subpotenciales. Se puede ver que algunos sitios del carbón amorfo fueron nucleados bajo condiciones moderadamente reductoras, mientras que la inserción dentro del grafito prístino queda completamente excluida. Lo mismo puede decirse sobre la deposición de Sn en láminas de grafeno prístino, donde se predice un sobrepotencial de 1,38 V. Dado que los nanotubos utilizados en este estudio presentan un gran radio de

curvatura, la situación para la deposición de Sn en su superficie debería ser similar a la del grafeno. Además podemos concluir que la nucleación de Sn en estos nanotubos solo puede tener lugar en los sitios con defectos, o en los extremos del nanotubo, mientras estos no estén saturados por otras especies reactivas.

3.4. Resumen

Se estudió la reducción de SnCl_2 mediante NaBH_4 en tres soportes carbonosos, así como su respuesta electroquímica al ser utilizados como electrodos negativos de baterías de ión litio. Morfológicamente, se encontró que las partículas logradas son más pequeñas y mejor distribuidas cuando el SnCl_2 es reducido en presencia de un substrato rico en defectos, y que grandes clusters de partículas se forman sobre substratos más ordenados. En todos los casos, las capacidades de los electrodos fueron superiores a la del grafito utilizado comercialmente. En términos de ciclabilidad, los electrodos muestran un buen desempeño durante aproximadamente 100 ciclos. De los tres casos analizados, la muestra Sn-BH-SP tuvo la mayor retención de capacidad (67% después de 100 ciclos a una densidad de corriente de 1C) y es por lo tanto una buena candidata para posteriores desarrollos. Es notorio que la respuesta electroquímica del Sn-BH-SP se debe mayoritariamente a las nanopartículas de Sn dispersas en el material, ya que el carbono amorfo no puede litiarse. El coeficiente aparente de difusión de las muestras fue levemente menor al coeficiente de difusión del grafito comercial, implicando que los ánodos de Sn pueden ser buenos candidatos para aplicaciones a altas corrientes. [26]

Consistentemente con los resultados experimentales, los cálculos a partir de primeros principios muestran que el carbono amorfo debería ser más fácilmente decorado con Sn que los otros materiales, e incluso, predicen que si un nanotubo (o un copo de grafito) largo, perfecto y aislado fuera utilizado en estas condiciones, solo podría decorarse bajo condiciones reductoras extremas, probablemente fuera del alcance de las condiciones experimentales

actuales.

Capítulo 4

Mapeo de las propiedades electroquímicas de ánodos compuestos de Sn, Si y grafito, dependientes de la composición

4.1. Introducción

En el capítulo anterior se estableció la conveniencia de desarrollar materiales que combinen diferentes fases electroactivas con el objetivo de mejorar el desempeño de los ánodos. Mediante un método de síntesis química se obtuvieron materiales compuestos tanto de Sn como de materiales carbonosos, y se observaron mejoras en la ciclabilidad y en la capacidad general del material. Cabría preguntarse entonces si este efecto sinérgico de la combinación de dos fases electroactivas puede mejorarse mediante la incorporación de una tercera.

Entre estos materiales, el silicio es considerado uno de los más prometedores, dada su abundancia relativa, su alta capacidad gravimétrica (3579 mAhg^{-1}), y su potencial de litación/delitación (menor a $0,5 \text{ V vs Li/Li}^+$)

[44]. Sin embargo, el Si tiene dos desventajas principales que bloquean su aplicación comercial: una es la gran expansión volumétrica que experimenta durante la litación (300% aprox.), mayor incluso que la del Sn. Por esta razón, tiene también una baja estabilidad mecánica, que lleva a un deterioro en la capacidad y una corta vida útil. Otra gran desventaja es la baja conductividad electrónica del material[45, ?]. Para poder superar estos obstáculos, varios autores han intentado recubrir el Si con materiales carbonosos[46, 47, 48]. Aunque ha sido demostrado que la proximidad de los potenciales de intercalación del Si y del carbono contribuyen a la estabilidad electroquímica del compuesto, el alto contenido de carbono puede disminuir la capacidad total del material. Otra estrategia exitosa para superar el volumen cambiante que experimenta el Si, consiste en reducir el tamaño de las partículas hasta la nano-escala[49, 50, 51]. Las nanopartículas y nanoalambres tienen una alta relación superficie/volumen que incrementa la tolerancia de la masa activa al estrés durante los cambios de volumen, pero el costo de la nano-estructuración es alto y se desea encontrar métodos basados en otras estrategias menos costosas.

Recientemente, aleaciones Si-M, incluyendo materiales tanto activos como inactivos, han sido ampliamente estudiadas. Entre estos materiales, el Sn ha llamado fuertemente la atención, gracias a su abundancia y su alta conductividad. El Sn puede almacenar hasta 4,4 átomos de Li por átomo de Sn, resultando en una capacidad teórica de 994 mAhg^{-1} [52]. Desafortunadamente, el Sn también sufre de grandes cambios volumétricos en la litación. Por lo tanto la combinación Sn/Si presenta los mismos desafíos que los materiales prístinos.

Para resolver estos problemas, Yang et al. [44] prepararon un material compuesto ($\text{Si}_{0,40}/\text{Sn}_{0,55}@\text{C-G}_{0,05}$) que demostró una eficiencia coulombica relativamente alta (81,5%) y una capacidad estable y reversible de $612,6 \text{ mAhg}^{-1}$ después de 100 ciclos a $0,1 \text{ Ag}^{-1}$. Los autores demostraron que la presencia de Sn actúa como una matriz activa aumentando la conductividad del compuesto y disminuyendo la resistencia a la polarización del material.

Resultados similares fueron obtenidos previamente por Kawasaki et al. [52], quienes sintetizaron un nano-compuesto basado en SiSn/óxido de grafeno reducido. Los materiales fueron preparados por una vía en solución, resultando en un material con una composición atómica de Si:Sn:C igual a 4:3,5:100, que corresponde a una composición nominal de 85 mol % de grafito/15 mol % ($\text{Si}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$). Los materiales obtenidos por ese método exhibieron una capacidad inicial de 470 mAhg^{-1} y una capacidad final de 80 mAhg^{-1} luego de 30 ciclos.

Por otro lado, Rock y Kumta [53] dispersaron un compuesto de $\text{Si}_{0,66}\text{Sn}_{0,34}$ en una matriz carbonosa usando molienda mecánica de alta energía en medios secos y húmedos. Los materiales sintetizados utilizando tolueno como solvente ($\text{Si}_{0,66}\text{Sn}_{0,34}$) demostraron una capacidad reversible de descarga de 800 mAhg^{-1} y una pérdida de capacidad de 1,36 % por ciclo. Xu et al. [54] sintetizaron nanocompuestos de Sn-Si-C por molienda mecánica analizando el efecto del tiempo de molienda en la composición de fases y la morfología de las muestras. Encontraron que al utilizar 85 % [$\text{Si}_{0,66}\text{Sn}_{0,34}$] - 15 % grafito, y moliendo durante 10 horas, es posible obtener una capacidad inicial de 1000 mAhg^{-1} con una retención de 80 % después de 50 ciclos.

Como puede verse, la combinación de Sn/Si/C resulta ampliamente beneficiosa para el desempeño electroquímico de electrodos para baterías de ion litio. En este capítulo se reporta el estudio sistemático de diferentes materiales compuestos de Sn/Si/C, preparados con una composición variable de cada precursor. Los compuestos fueron preparados mediante molienda mecánica de alta energía, utilizando Sn, Si y grafito de bajo costo. Los materiales preparados fueron caracterizados y evaluados como ánodos para baterías de ion litio. Se tuvo por objetivo identificar las composiciones óptimas de Sn, Si y C que dotan al material de buena capacidad, y una buena vida útil como electrodo. Los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados en la revista especializada internacional *Batteries & Supercaps* [55].

4.2. Procedimientos

4.2.1. Materiales y Reactivos

El polvo de Sn (100 mesh) fue adquirido de Alfa Aesar. El silicio (325 mesh) y el ácido poliacrílico (PAA) fueron comprados a Sigma-Aldrich. El grafito micrograf fue de Nacional de Grafito (tamaño medio de partícula $2 \mu\text{m}$). El carbón super P TIMCAL fue de MTI Technologies. Los otros reactivos utilizados fueron grado batería y utilizados sin mayor purificación.

4.2.2. Síntesis del material y caracterización

Todos los polvos fueron manipulados dentro de una caja seca con atmósfera de argón (Contenido de O_2 y $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$). Los compuestos fueron preparados por un procedimiento de un solo paso de molienda mecánica. Para ello, los polvos comerciales de Sn, Si y grafito fueron mezclados en proporciones variables y molidos por 6 horas en un molino Fritsch Pulverisette 7, conservando la atmósfera de argón. El tratamiento se llevó a cabo a temperatura ambiente, y la relación de masas entre la muestra y las bolas de molienda fue de 35:1 a 400 rpm. Para tener un control adecuado de la temperatura, el proceso de molienda se realizó en intervalos de 30 minutos, con recesos de otros 30 minutos entre ciclos. Los viales no fueron abiertos en ningún momento durante la molienda. Una vez completado el proceso, se recolectó la muestra de los viales en aire y se los almacenó en la caja seca. Cada muestra fue rotulada de acuerdo a su composición inicial, como $\text{Sn}_x\text{Si}_y\mu\text{G}_z$, donde x , y y z representan la concentración en porcentaje de peso de cada material al iniciar la molienda, respectivamente. El cuadro 4.1 resume las composiciones estudiadas y sus nomenclaturas.

La caracterización estructural de los compuestos fue hecha por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Philips PW1800/10 operado a 40 kV y 30 mA con una fuente de radiación Cu- $K\alpha$ y complementado con imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), obtenidas en un

Nombre	%Sn	%Si	%C
Sn ₃₃ Si ₃₃ μG ₃₃	33	33	33
Sn ₅₀ Si ₂₅ μG ₂₅	50	25	25
Sn ₂₅ Si ₅₀ μG ₂₅	25	50	25
Sn ₂₅ Si ₂₅ μG ₅₀	25	25	50
Sn ₃₃ Si ₆₆	33	66	0
Sn ₆₆ Si ₃₃	66	33	0
Sn ₃₃ μG ₆₆	33	0	66
Sn ₆₆ μG ₃₃	66	0	33
Si ₃₃ μG ₆₆	0	33	66
Si ₆₆ μG ₃₃	0	66	33
Sn ₁₀₀	100	0	0
Si ₁₀₀	0	100	0
μG ₁₀₀	0	0	100

Cuadro 4.1: Composición de las muestras sintetizadas.

microscopio FE-SEM, Sigma Zeiss (LAMARX) operado a 5 kV.

4.2.3. Procedimiento Electroquímico

Para poder evaluar las características electroquímicas de las muestras, se prepararon electrodos moliendo 80 % P/P del material activo con 10 % P/P TIMCAL carbón Super P y 10 % P/P ácido poliacrílico (PAA) como aglutinante. Una solución 0,1 M de ácido cítrico pH 3,00 fue usada como solvente. Todos los componentes fueron mezclados físicamente a 600 rpm por 5 minutos usando el molino de alta energía. La pintura obtenida fue depositada en un film de cobre usando un procedimiento *doctor blade*, y luego secada 24 h en un horno a 80°C. El producto seco fue cortado en electrodos circulares de 1,13 cm² y almacenados en la caja seca para el ensamblado de la celda. Una celda tipo T Swagelok fue utilizada para las caracterizaciones electroquímicas

de los ánodos. Se utilizó también film de litio metálico como contra electrodo y electrodo de referencia, y fibra de vidrio como separador. El electrolito utilizado fue una solución 1,0 M de LiPF_6 en solvente de EC/EMC 1:1 en peso, con 10 % P/P de fluor etilen carbonato (FEC). El FEC fue añadido para prevenir la agregación del Si[56]. Todas las celdas fueron cicladas bajo densidad de corriente constante: 0,1, 0.5 y 1,5 Ag^{-1} . Los ciclos se mantuvieron en el rango de potencial 0,01 V - 3,0 V. Las capacidades específicas (expresadas en mAhg^{-1}) y las densidades de corrientes se calcularon en términos de la masa total del material activo ($\text{Sn}_x\text{Si}_y\mu\text{G}_z$).

4.3. Resultados Experimentales

4.3.1. Difracción de Rayos X.

La figura 4.1 muestra el difractograma de todos los compósitos que contienen Sn, Si y grafito en sus composiciones. Para una mejor comparación, se añadieron los espectros de rayos X correspondientes a las muestras patrón puras de Sn, Si y grafito. Todas las intensidades fueron normalizadas por la intensidad más alta.

Como puede verse, en el difractograma de grafito se encuentran presentes los tres picos típicos, en las posiciones $2\theta = 26^\circ$, 54° y 77° atribuidos a los planos (002), (004) y (110)[57]. En el caso del silicio, se observan los picos en posiciones $2\theta = 28^\circ$, 47° y 56° debidos a los planos (111), (220) y (311) del silicio metálico [58]. Para el Sn, están presentes las señales en $2\theta = 30^\circ$, 32° , 44° , 45° , 55° , 62° , 64° , 72° y 73° debidas a los planos (200), (101), (220), (211), (301), (112), (400), (321) y (420) [51]. La señal a 63° es parte del espectro del Sn y se encuentra presente en la bibliografía [59]. Las mezclas tratadas de Sn/Si/C no exhiben los picos característicos del grafito, indicando el alto grado de amorfización del mismo. No se observa un cambio en la posición de los picos de Sn y Si respecto a los patrones de referencia en ninguna muestra, lo que indica que no hay formación de aleaciones en el proceso de síntesis.

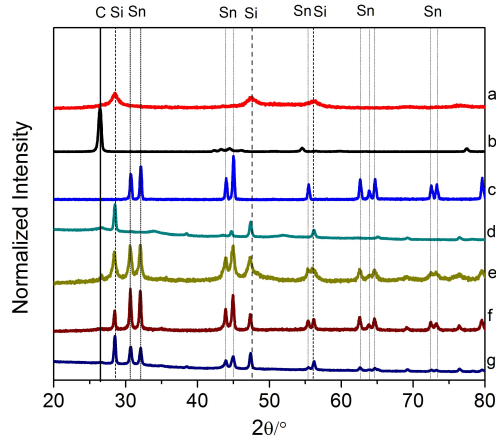


Figura 4.1: Espectros de difracción de Rayos X de las muestras Si (a), μG (b), Sn (c), $Sn_{25}Si_{25}\mu G_{50}$ (d), $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{25}$ (e), $Sn_{50}Si_{25}\mu G_{25}$ (f), $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$ (g).

Esta observación es corroborada por la ausencia de nuevas señales luego del proceso de molienda. Es importante notar que no hay formación de carburos de silicio cristalinos ni $FeSn_2$, dos subproductos potenciales de este tipo de procesos. En unos pocos casos, en materiales compuestos de Si/Sn se observa una nueva señal a 49° . Esta señal es atribuida al hierro proveniente de la degradación de los recipientes de acero inoxidable durante la molienda.

4.3.2. Análisis SEM y EDS

Se realizaron imágenes de microscopía electrónica de barrido de todas las muestras para caracterizarlas morfológicamente. La Figura 4.2 muestra las imágenes de las tríadas estudiadas.

Como puede verse, $Sn_{50}Si_{25}\mu G_{25}$ presenta la morfología más rica en aglomeraciones. Las muestras preparadas con un contenido de Sn de 25 % P/P (B y C) y 33 % P/P (D) muestran una superficie más suave con tamaños medios de partícula más chicos. Este resultado podría estar relacionado con la mayor concentración de Sn, ya que este metal puede fundirse durante la molienda,

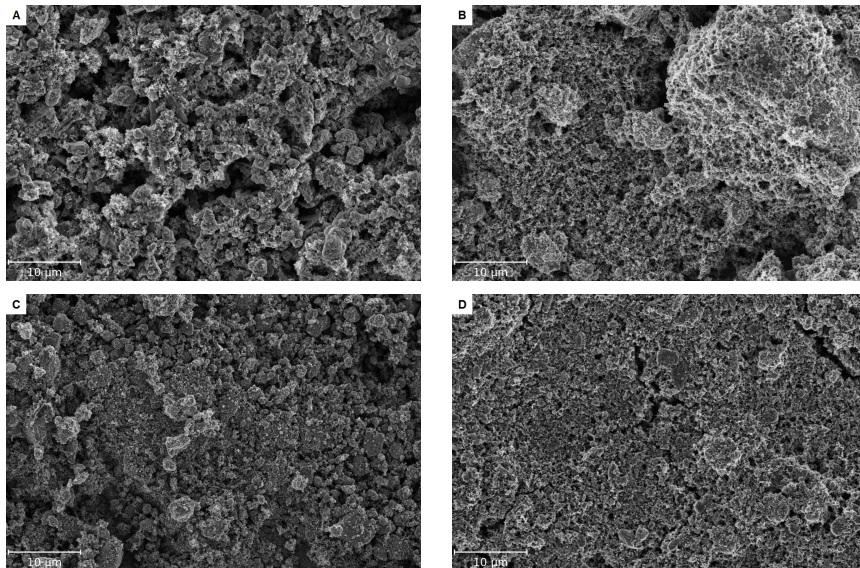


Figura 4.2: Imágenes SEM de las muestras $Sn_{50}Si_{25}\mu G_{25}$ (A), $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{25}$ (B), $Sn_{25}Si_{25}\mu G_{50}$ (C), y $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$ (D).

produciendo las aglomeraciones observadas. A mayores concentraciones de grafito, aumenta la difusión del calor en la muestra durante la molienda, reduciendo el grado de aglomeración.

4.3.3. Caracterización Electroquímica

Cada material fue caracterizado electroquímicamente confeccionando electrodos de acuerdo al procedimiento expuesto en la sección 2.2. Cada electrodo fue ciclado por 120 ciclos a tres densidades de corriente diferentes. Los primeros tres ciclos se realizaron a $0,1 \text{ Ag}^{-1}$, para asegurar la completa formación de la interfase sólido-electrolito [60] Posteriormente, la densidad de corriente se incrementó a $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ hasta completar 50 ciclos, luego a $1,5 \text{ Ag}^{-1}$ por otros 50 ciclos para observar el comportamiento de la celda en condiciones más exigentes, finalmente se volvió a bajar a $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ para observar posibles efectos de memoria respecto a las altas densidades de corriente. La figura

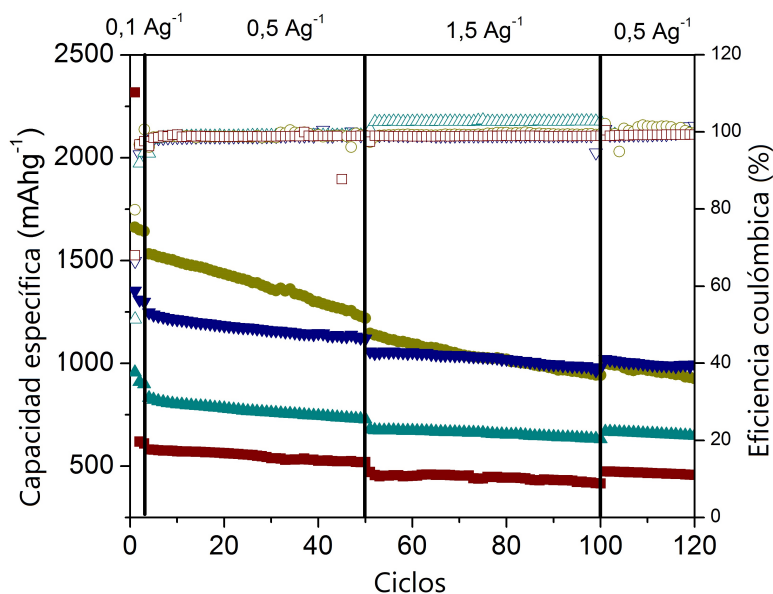


Figura 4.3: Capacidades específicas de descarga para las muestras $Sn_{50}Si_{25}\mu G_{25}$ (cuadrado bordó), $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{25}$ (círculo amarillo), $Sn_{25}Si_{25}\mu G_{50}$ (triángulo hacia arriba, cian), y $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$ (Triángulo hacia abajo, azul).

4.3 compara los datos de ciclado para algunas celdas destacadas, y el cuadro 4.2 resume los resultados destacados del desempeño electroquímico de todos los electrodos. Los datos correspondientes a electrodos de muestras patrones se incluyen para una mejor comparación. Tanto el patrón de Sn como el de Si exhiben un pobre desempeño, proveniente de los problemas de cambio de volumen que afectan a este tipo de electrodos.

Las capacidades teóricas más altas están directamente relacionadas al contenido de Si de las muestras. Sin embargo, analizando la retención de capacidad de las muestras $Sn_{33}Si_{66}$ y $Si_{66}\mu G_{33}$ resulta notorio que la retención aumenta cuando se reemplaza Sn por C. Este resultado puede estar relacionado con un aumento en la elasticidad del material que permita acomodar mejor los cambios de volumen del Si. Una tendencia similar se observa en

Muestra	capacidad teórica mAhg ⁻¹	Q ₃ mAhg ⁻¹	Q ₅₀ mAhg ⁻¹	Q ₁₂₀ mAhg ⁻¹	Retención de capacidad %
Sn ₃₃ Si ₃₃ μG ₃₃	1633	1300	1120	994	76,4
Sn ₅₀ Si ₂₅ μG ₂₅	1486	609	520	457	75,0
Sn ₂₅ Si ₅₀ μG ₂₅	2132	1642	1231	926	56,3
Sn ₂₅ Si ₂₅ μG ₅₀	1330	900	729	648	72,0
Sn ₃₃ Si ₆₆	2691	1091	982	862	79,0
Sn ₆₆ Si ₃₃	1840	549	287	216	39,3
Sn ₃₃ μG ₆₆	575	422	340	325	77,0
Sn ₆₆ μG ₃₃	781	371	272	213	57,4
Si ₃₃ μG ₆₆	1426	1131	939	819	72,4
Si ₆₆ μG ₃₃	2484	2090	1476	1078	51,5
Sn ₁₀₀	998	421	51	35	8,3
Si ₁₀₀	3579	2485	1155	623	25,0
μG ₁₀₀	372	244	248	234	95,0

Cuadro 4.2: Resultados selectos del desempeño de las diferentes muestras. Para cada muestra se detalla, a modo de referencia, la capacidad teórica máxima de una mezcla con la misma composición inicial. En la columna Q₃ se listan las capacidades de descarga de los electrodos al ciclo 3, etapa en la cual se considera que la SEI se ha estabilizado. En la columna Q₅₀ pueden verse las capacidades de descarga al ciclo 50, previo al cambio del régimen de corriente. En la columna Q₁₂₀ están las capacidades de descarga al finalizar el proceso, en el ciclo 120. Finalmente, en la columna retención de capacidad, se calcula el cociente $Q_{120} \times 100 / Q_3$ para visualizar la pérdida de capacidad a lo largo de todo el ciclado.

las muestras que contienen la misma cantidad de Si, pero cantidades variables de carbono y Sn (Sn₆₆Si₃₃ vs. Si₃₃μG₆₆; Sn₂₅Si₂₅μG₅₀ vs. Sn₅₀Si₂₅μG₂₅). La capacidad de retención de los compuestos fue mejorada hasta aproxima-

damente 76 % en el ciclo 120, para el caso del $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$. Tal mejora se atribuye a una conductividad electrónica alta, y una disminución de la pérdida de contacto eléctrico, lograda por la incorporación de Sn, que se suman a las ya descritas ventajas del Si y el C. Para una caracterización más detallada, se examinaron los perfiles de capacidad diferencial (dQ/dV) de las muestras $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$ y $\text{Sn}_{25}\text{Si}_{50}\mu\text{G}_{25}$ (Figura 4.4 A y B, respectivamente). Se eligieron estas muestras dadas sus capacidades específicas sobresalientes. Como referencia se incluyen los perfiles dQ/dV de cada material prístino en la figura 4.4 C, D y E.

Para ambas muestras, $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$ y $\text{Sn}_{25}\text{Si}_{50}\mu\text{G}_{25}$, y para el tercer ciclo en el barrido catódico, se observan varios picos a 0,660 V, 0,411 V, 0,304 V, 0,248 V y 0,097 V. Los picos a 0,660 V y 0,411 V pueden asignarse a la formación de aleaciones de Li-Sn, mientras los picos de reducción a 0,304 V y 0,248 V pueden relacionarse con la litiación del Si. La última señal a 0,097 V puede explicarse por la transformación de Li_xSi a $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, además de la litiación del grafito, la cual ocurre al mismo potencial. Por otro lado, en el barrido anódico se observan picos correspondientes a la delititación del grafito en 0,100 V. El pico de oxidación a 0,431 V y su correspondiente hombro a mayores potenciales se deben a la delititación tanto del Si como del Sn. Los tres picos siguientes, observados a 0,600 V, 0,704 V y 0,773 V provienen de la delititación del Sn. La designación de todos los picos es consistente con los perfiles de los materiales prístinos, expuestos en la figura 4.4 C-E, y demuestran que cada componente del material, Si, Sn y grafito, participa en forma activa en el proceso electroquímico. Analizando la evolución de las señales desde el tercer ciclo hasta el sexagésimo, se observa un cambio notorio en los picos correspondientes al Si. Durante el barrido catódico, hay una disminución marcada del pico centrado en 0,53 V, y un aumento en una señal ancha en 0,26 V. Este cambio de forma está relacionado con la amorfización gradual del Si durante el ciclado. A pesar de que la amorfización ocurre en cada muestra, la relación entre la disminución del pico principal y el aumento de la señal ancha no es constante en cada muestra. Comparando este aspecto

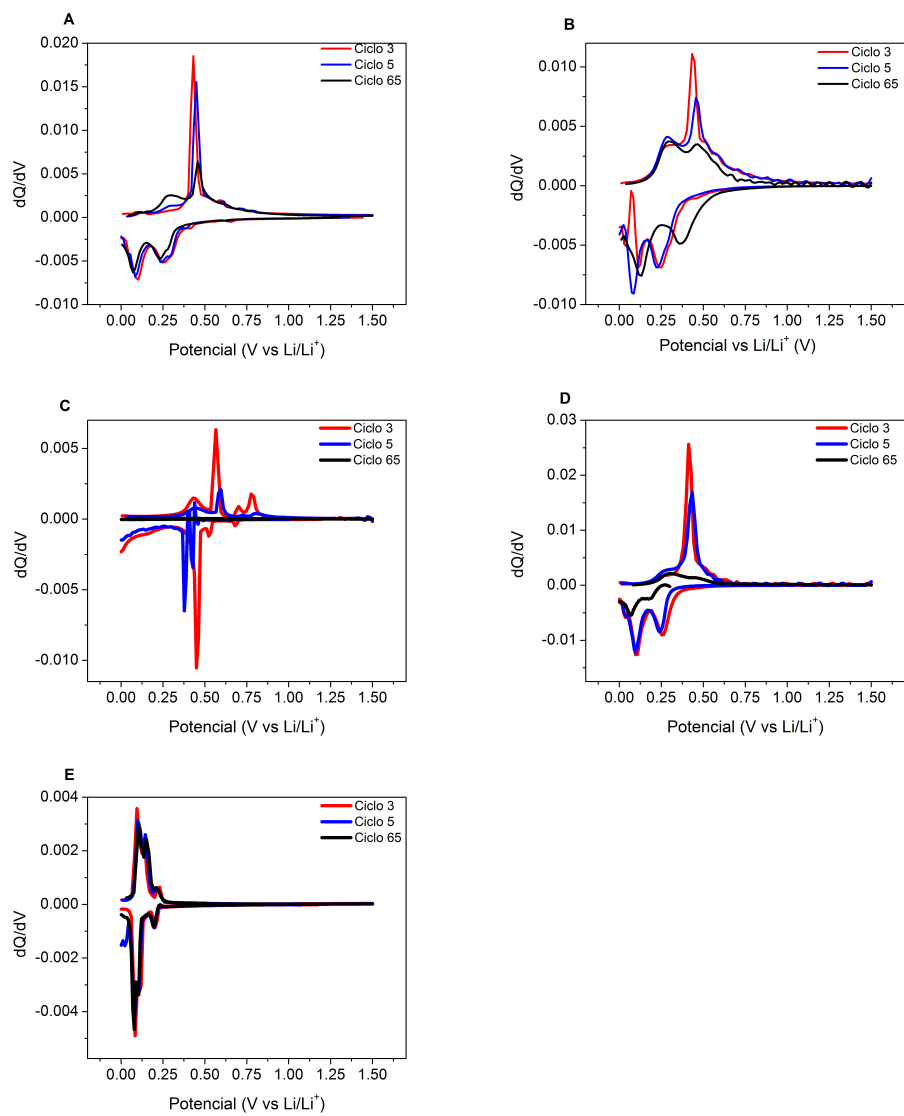


Figura 4.4: Diagramas de carga diferencial de las muestras $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$ (A), $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{25}$ (B), Sn_{100} (C), Si_{100} (D), y μG_{100} (E).

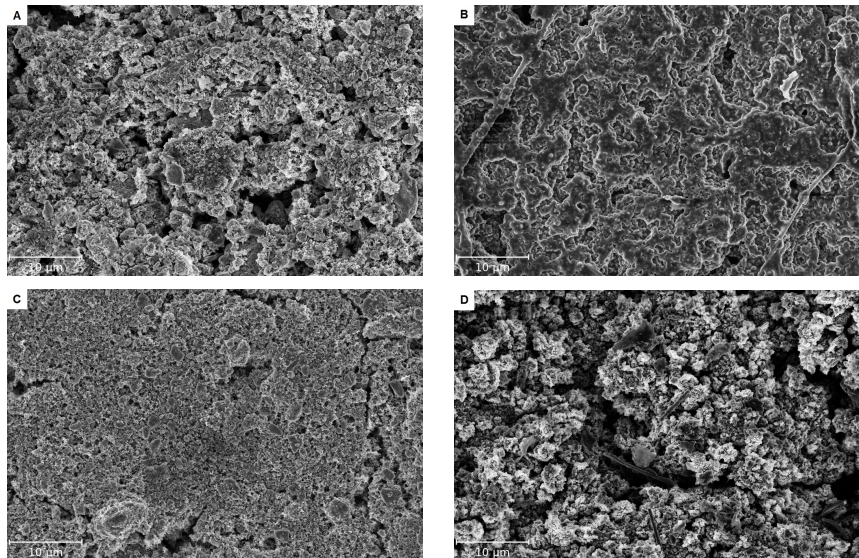


Figura 4.5: Imágenes SEM de los electrodos hechos con las muestras $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{.33}$, antes de ciclar (A) y después de ciclar (B), y con la muestra $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{.25}$, antes de ciclar (C) y después de ciclar (D).

en el caso de ánodos de $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{.33}$ y $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{.25}$, el primero presenta el mayor aumento en la corriente del pico de amorfización. Esto puede ser un indicador de que en el $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{.25}$ el Si amorfo pierde conectividad y se pasiva electroquímicamente, lo que es coherente con la pérdida de capacidad pronunciada que se observa en este material. Para complementar los estudios realizados, se realizaron estudios mediante microscopía SEM en los electrodos preparados con estos materiales, antes y después del ciclado. La figura 4.5 presenta las imágenes SEM correspondientes a los electrodos de las composiciones anteriormente analizadas.

Como puede verse, los electrodos preparados con $Sn_{25}Si_{50}\mu G_{.25}$ muestran una cobertura más inhomogénea que el $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{.33}$ luego del ciclado, en buena concordancia con el granulado de mayor tamaño observado en los polvos prístinos. En todo caso, hay una mayor aglomeración de partículas y grietas en la superficie, indicando que las condiciones de molienda utilizadas

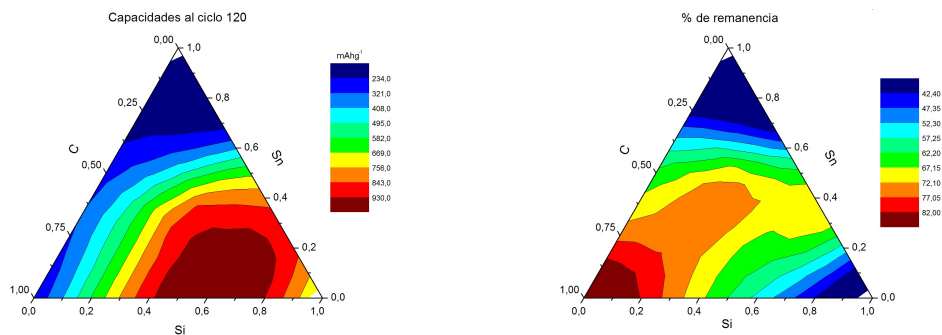


Figura 4.6: Izquierda: Gráfico ternario que ilustra las capacidades específicas de los electrodos al ciclo 120 en función de su composición. Derecha: Porcentaje de retención de capacidad al ciclo 120, en referencia a la capacidad inicial.

para la confección de las pinturas permiten una buena mezcla y distribución de todos los componentes. Luego del ciclo 120 (figura 4.5 B y D) se observa que los electrodos están recubiertos de una capa (SEI), dado el cambio morfológico marcado. No se ven rupturas de importancia que pudieran comprometer el funcionamiento del electrodo, apoyando nuestra hipótesis de que el grafito estaría actuando como buffer, conteniendo los cambios de volumen durante la litación/delitación.

4.3.4. Mapeos del área de composiciones

Para resumir gráficamente los resultados obtenidos, elaboramos gráficos ternarios de capacidad específica al ciclo 120 y de retención de capacidad, ambos en función de la composición porcentual de cada material (ver figura 4.6). Estos gráficos fueron construidos utilizando los datos obtenidos de nuestras mediciones para cada composición estudiada, llenando los espacios con splines cúbicas. Analizando estos gráficos se puede ver una tendencia para la capacidad específica, ubicando sus valores máximos en la región entre el centro del triángulo de composiciones y el extremo del Si. Por otro lado, la

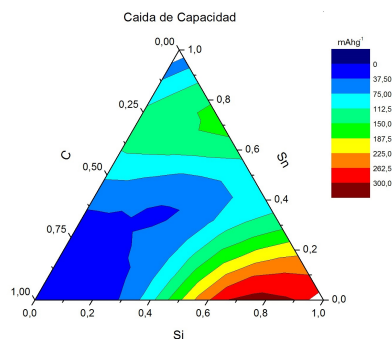


Figura 4.7: *Caída de capacidad de las celdas al aumentar la densidad de corriente, en función de la composición de los electrodos.*

retención de capacidad muestra un máximo en el extremo del grafito puro, pero se desprende desde allí una zona de alta retención que atraviesa el centro del área de composiciones. Estos resultados demuestran que no ha sido trivial la asignación de roles para ninguno de los tres precursores en el planteo de este estudio.

Pero incluso con estos resultados, la zona de composición óptima aún resulta ambigua. Se necesita un criterio adicional para definir mejor la zona. Para cubrir esta necesidad, se determinó la caída de capacidad de los electrodos, cuando la densidad de corriente aumenta de $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ a $1,5 \text{ Ag}^{-1}$. Con estos datos, se construyó un tercer gráfico ternario que ilustra estimativamente el cambio en el desempeño de los electrodos a altas corrientes. Este gráfico se muestra en la figura 4.7.

A pesar de las altas capacidades y sus respectivas remanencias al ciclo 120, las muestras con un contenido más elevado de Si presentan las mayores caídas en la capacidad cuando la densidad de corriente aumenta. Las mejores respuestas a este cambio en la corriente, en términos de las menores caídas, se obtienen en las muestras ricas en grafito. Nuevamente, se observa una región de desempeño sobresaliente que se proyecta desde el extremo del grafito puro y hacia el centro del área de composiciones.

Para combinar coherentemente los tres criterios expuestos, definimos la

eficiencia de un material con la siguiente ecuación:

$$E = w_1 \left(\frac{Q_{120} - Q_{120}^{min}}{Q_{120}^{max} - Q_{120}^{min}} \right) + w_2 \left(\frac{C_{ret,120} - C_{ret,120}^{min}}{C_{ret,120}^{max} - C_{ret,120}^{min}} \right) + w_3 \left(\frac{C_{drop} - C_{drop}^{max}}{-(C_{drop}^{min} - C_{drop}^{max})} \right) \quad (4.1)$$

donde Q_{120} es la capacidad específica de descarga luego de 120 ciclos, $C_{ret,120}$ es la retención de capacidad luego de 120 ciclos, y C_{drop} es la caída de capacidad cuando se aumenta la densidad de corriente de $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ a $1,5 \text{ Ag}^{-1}$. Los superíndices en esta ecuación indican los valores máximos (max) y mínimos (min) hallados en este estudio, respectivamente. Los factores w_1 , w_2 y w_3 son factores de peso que satisfacen la condición: $w_1 + w_2 + w_3 = 1$

La ecuación 4.1 se interpreta de la siguiente forma: cada término entre paréntesis puede variar entre 0 y 1, indicando el desempeño de cada muestra de acuerdo al criterio correspondiente estudiado. Los factores de peso pueden elegirse para enfatizar la contribución de determinada propiedad en la eficiencia deseada. Si asignamos pesos equivalentes para cada contribución, $w_1 = w_2 = w_3 = 1/3$, obtenemos el orden de eficiencias listado en el cuadro 4.3.

En el cuadro 4.3 observamos que combinando con pesos equivalentes los criterios de alta capacidad específica, buena retención de capacidad luego de 120 ciclos y baja caída en la capacidad al aumentar la corriente de carga, la mejor condición se encuentra en el centro del área de composiciones, coincidiendo con la muestra $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$. Esto demuestra que las cantidades de Sn, Si y μG juegan un papel fundamental en el desempeño del electrodo. Mientras que el Si provee una buena capacidad, el Sn otorga un buen contacto eléctrico, y el grafito microcristalino amortigua los cambios de volumen durante la litación/delitación, produciendo un efecto sinérgico muy favorable para sus aplicaciones en baterías de ión-litio.

Muestra	Eficiencia
$\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$	0.871
$\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{66}$	0.794
$\text{Sn}_{25}\text{Si}_{50}\mu\text{G}_{25}$	0.768
$\text{Sn}_{33}\text{Si}_{66}$	0.744
μG_{100}	0.731
$\text{Sn}_{25}\text{Si}_{25}\mu\text{G}_{50}$	0.727
$\text{Sn}_{33}\mu\text{G}_{66}$	0.636
$\text{Sn}_{50}\text{Si}_{25}\mu\text{G}_{25}$	0.591
$\text{Si}_{66}\mu\text{G}_{33}$	0.508
$\text{Sn}_{66}\mu\text{G}_{33}$	0.408
$\text{Sn}_{66}\text{Si}_{33}$	0.325
Sn_{100}	0.301
Si_{100}	0.268

Cuadro 4.3: Orden de las muestras sintetizadas de acuerdo a la eficiencia calculada, de mayor a menor.

4.4. Resumen

En este capítulo hemos implementado un procedimiento de molienda mecánica para fabricar materiales compósitos de Sn/Si/grafito microcristalino para ser utilizados como ánodos en baterías de ión-litio. Se llevó a cabo un estudio sistemático de la capacidad de almacenamiento de iones de Li utilizando diferentes composiciones.

Las características evaluadas fueron la capacidad específica luego de 120 ciclos de operación, la retención de la capacidad inicial luego de este número de ciclos y la caída de capacidad al incrementar la corriente de carga en un factor de 3.

De todas las composiciones estudiadas, y otorgando igual peso a los tres criterios, concluimos que la muestra $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$ resulta el material más

prometedor como ánodo de baterías de ión-litio. Este resultado demuestra la sinergia entre los tres componentes y la importancia individual de cada uno de ellos.

Capítulo 5

Resonancia Magnética Nuclear aplicada al estudio de la litiación de compósitos ternarios Sn/Si/nanografito

5.1. Introducción

En el capítulo anterior, se probaron varias composiciones de compósitos Sn/Si/ μ G para fabricar ánodos de baterías de ión-litio. De acuerdo a nuestros criterios, se determinó que la composición óptima es la composición Sn₃₃Si₃₃C₃₃. Para explicar las capacidades observadas se necesita investigar en detalle las estructuras formadas en estos materiales durante la litiación/delitiación. A través de una identificación precisa de estas estructuras podemos explicar las capacidades observadas, sus remanencias e incluso los mecanismos de litiación, delitiación, contención y fractura del material activo. Para ello se llevaron a cabo mediciones de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), por medio de la técnica *Magic Angle Spinning* (MAS). Adicionalmente, se realizaron cálculos de DFT que permiten modelar teóricamente la

formación de las fases Li_xSn encontradas, lo que añade información valiosa en la discusión sobre el funcionamiento de los electrodos de $\text{Sn/Si}/\mu\text{G}$. Al momento de la escritura de esta tesis, los resultados y conclusiones halladas en este capítulo se encuentran en proceso de revisión por parte de nuestro equipo para ser enviados a una revista especializada internacional para su publicación.

5.2. Procedimientos

5.2.1. Experimental

Los materiales activos elegidos para este estudio fueron $\text{Si}_{66}\text{C}_{33}$, $\text{Sn}_{66}\text{C}_{33}$, μG puro, y $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\text{C}_{33}$. Se sintetizó material activo y se confeccionaron electrodos mediante el procedimiento descrito en el capítulo anterior. Se ensamblaron celdas Swagelok tipo T utilizando nuestras muestras como ánodo, litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia y fibra de vidrio como separador. El electrolito utilizado fue una solución líquida de LiPF_6 , 1,0 M en etil-carbonato /etil-metil carbonato (EC/EMC) 1:1 v/v, con un añadido de 10% P/P fluor-etilen carbonato [referencia al FEC]. Las celdas fueron cicladas galvanostáticamente bajo una densidad de corriente de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$. Cada electrodo fue estudiado en dos estados de carga: completamente cargado y completamente descargado. Para ello, las celdas fueron cicladas 2 ciclos completos para estabilizar la interfase sólido-electrolito, y luego se diferenciaron dos casos. El electrodo completamente descargado se cicló un ciclo más, mientras que el electrodo cargado fue sometido a medio ciclo (litiación). Las celdas fueron armadas y desarmadas en una caja seca bajo atmósfera de Ar, y tras desarmarlas se dejó secar los electrodos en la misma atmósfera.

Se realizaron experimentos de RMN en estado sólido, con la técnica Magic Angle Spinning (MAS). El equipo utilizado fue modelo Bruker Avance II con un imán de 7,05 T, correspondiente a una frecuencia de Larmor de 116,5 MHz para el Li, y una sonda de MAS de 4mm. Los espectros de RMN fueron

registrados con un pulso único de excitación a 90° , y de duración $t_{90} = 2,7 \mu\text{s}$.

5.2.2. Aspectos computacionales

Se realizaron cálculos de DFT utilizando las estructuras iniciales disponibles en el inventario de The Materials Project [61]. La estabilidad termodinámica y el tensor de apantallamiento fueron calculados utilizando el software Quantum Espresso [62, 63]. En ambos casos la energía de corte para las ondas planas y la densidad de carga fueron 55 Ry y 500 Ry, respectivamente. Los cálculos estructurales fueron hechos muestreando el espacio recíproco con una grilla de $8 \times 8 \times 8$ puntos k. El funcional de correlación-intercambio fue el propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) para la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [14]. Los tensores de apantallamiento fueron calculados utilizando una grilla de $4 \times 4 \times 4$ puntos k. Los pseudopotenciales fueron los PBE adaptados a la *gauge including projector augmented wave* (GIPAW) [64].

5.3. Resultados Experimentales

5.3.1. Caracterización electroquímica

El comportamiento de los ánodos seleccionados fue determinado para los primeros 3 ciclos, a $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ en una celda T estándar. El desempeño de los mismos se muestra en la figura 5.1. Puede observarse que las capacidades obtenidas para los ciclos iniciales son coherentes con aquellas reportadas en el capítulo anterior para los mismos electrodos. Esta coherencia es un buen indicador de que los resultados obtenidos son reproducibles en las mismas condiciones. Para poder discernir las fases involucradas en la litiación, estudiamos los perfiles de capacidad diferencial (dQ/dV) expuestos en la figura 5.2. Estos perfiles corresponden a los ciclos de la figura 5.1. Como era esperado, el ánodo mayoritariamente compuesto de $\text{Si}_{66}\mu\text{G}_{33}$ presenta la capacidad inicial más alta, seguido por el de $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$, $\text{Sn}_{66}\mu\text{G}_{33}$ y finalmente μG .

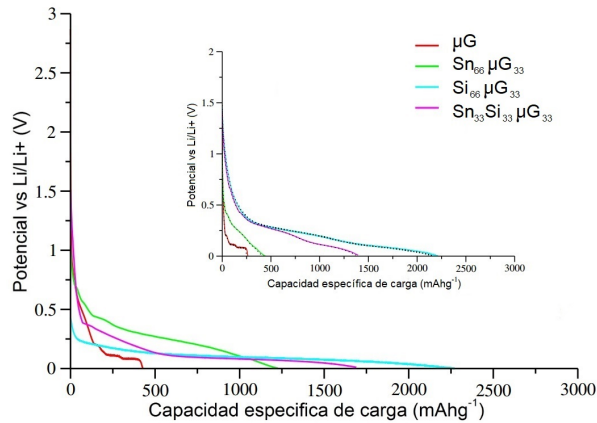


Figura 5.1: Primer ciclo de los ánodos preparados con las muestras $Sn_{66}\mu G_{33}$, $Si_{66}\mu G_{33}$, μG , y $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$. Recuadro interior: Segundo y tercer ciclo, en líneas sólida y punteada, respectivamente.

El ánodo $Sn_{66}\mu G_{33}$ muestra un pico agudo en la primera litación a 410 mV (figura 5.2 a). Huggins *et. al.* relacionan este pico a la formación de aleaciones tipo Li_xSn , con x en el rango 2,6 a 3,5 ($Li_{13}Sn_5$ a Li_7Sn_2) [65]. Ulus *et. al.* observaron este pico a 426 mV [66]. A medida que la celda es ciclada, este pico se mueve hacia potenciales más positivos. Esto implica la formación nuevas fases de aleación tales como Li_7Sn_3 y Li_5Sn_2 [65, 66]. Durante el segundo y el tercer ciclo aparece un nuevo proceso catódico a 660 mV. Este pico indica la formación de una nueva fase litiada Li_7Sn_{10} [65]. La presencia de Li_7Sn_3 , $Li_{13}Sn_5$ y Li_5Sn_2 serán corroboradas mediante los análisis de RMN. El ánodo de $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$ muestra un pequeño pero ancho pico catódico en la región entre 400 mV y 480 mV, que puede relacionarse a la formación de otras aleaciones diferentes de Li_xSn .

El primer ciclo correspondiente al ánodo de $Si_{66}\mu G_{33}$ muestra dos picos catódicos a 250 mV y 120 mV. Hay reportes extensivos en la literatura sobre las interacciones del Si amorfo y el Li en la ventana de potenciales entre 260 mV y 220 mV [67, 68] y de la litación del Si cristalino en 120 mV [69].

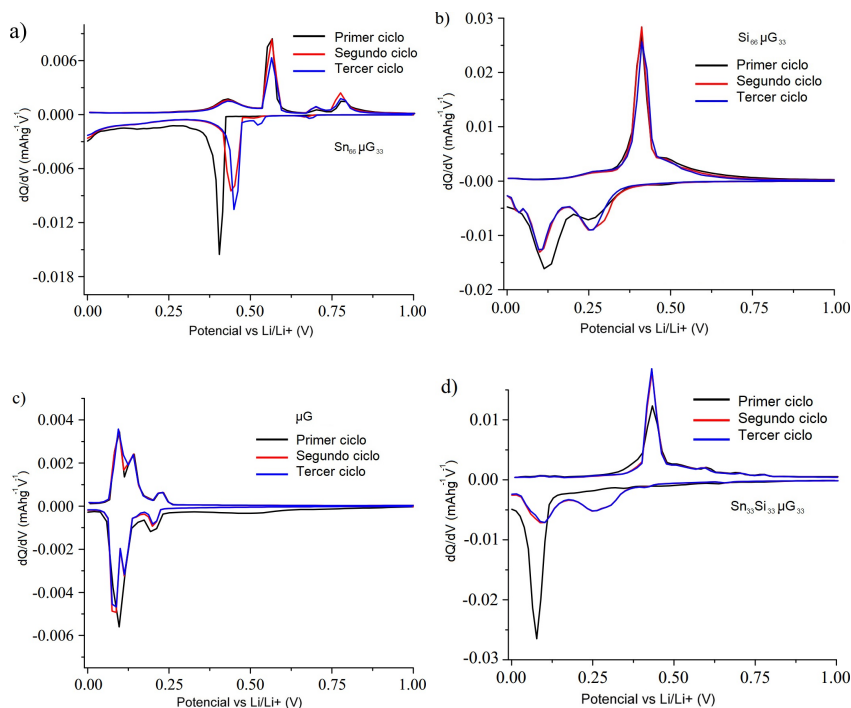


Figura 5.2: Diagramas de carga diferencial para los electrodos en los tres ciclos. Muestras $\text{Sn}_{66} \mu\text{G}_{33}$ (a), $\text{Si}_{66} \mu\text{G}_{33}$ (b), μG (c), y $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33} \mu\text{G}_{33}$ (d).

Durante el segundo y el tercer ciclo aparece un pico nuevo en 35 mV, este proceso está relacionado con la formación de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristalino por debajo de los 50 mV [70]. Estos potenciales están en concordancia con nuestros resultados. Incluso, puede observarse que el área del pico amorfo de Si aumenta a medida que disminuye el pico de la litiación del Si cristalino. Este comportamiento evidencia la ya conocida amorfización del Si cristalino. Algunos de estos procesos están presentes en la curva del $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$ en potenciales similares figura 5.2 (d). En el primer ciclo el Li reacciona principalmente con el Si cristalino, y es en el segundo ciclo donde ocurre la litiación del Si amorfo. Estas reacciones contribuyen en gran medida a la capacidad observada durante la litiación. El pico relacionado a la formación de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristalino está presente a partir del segundo ciclo. Estos resultados tienen una fuerte

correlación con los espectros de RMN obtenidos.

Los diagramas dQ/dV del electrodo de μG , que se muestran en la figura 5.2 (c), presentan dos picos en el primer ciclo, y tres en los ciclos siguientes. Estos picos están en 90 mV, 110 mV y 200 mV, y se deben a la formación de los estadios de litación del grafito I, II y IV, respectivamente [71]. Otros procesos observados en el primer ciclo a potenciales altos son atribuidos a la formación de SEI.

5.3.2. Resonancia Magnética Nuclear en Magic Angle Spinning

Se llevaron a cabo experimentos de RMN para correlacionar los procesos electroquímicos observados en los electrodos con los diferentes entornos químicos en los que el litio está presente. Esta correlación nos permite obtener información sobre los mecanismos de litación.

En la figura 5.3 se puede ver el espectro del ánodo litiado de $Sn_{66}\mu G_{33}$, el cual presenta un perfil complejo. La deconvolución del perfil muestra siete picos, con corrimientos en rangos que van desde -9 ppm hasta 42 ppm. La señal angosta observada aproximadamente a -0,9 ppm corresponde a la SEI y a restos del electrolito utilizado. De acuerdo a los resultados experimentales de Bekaert et al. para los compuestos Li_xSn_y , se debería observar un pico de resonancia próximo a 17,5 ppm debido al Li_7Sn_3 [72]. Este pico coincide con la señal observada en 17,2 ppm obtenida en nuestros experimentos. Wang et al. reportan una estructura similar correspondiente a Li_2Sn_3 en 17 ppm [73]. Otro pico, relacionado a la formación de Li_2O , se observa a 2 ppm.

De acuerdo a la referencia [72] no hay aún explicación para la señal que se observa a 21 ppm, y fue asignada por los autores a impurezas en el proceso de síntesis de $Li_{13}Sn_5$. Sin embargo, su presencia en nuestros experimentos y cálculos DFT utilizando GI-PAW (vide infra) confirman que esta señal es debida al $Li_{13}Sn_5$. Cerca de 41 ppm observamos otro pico que puede ser asignado a dos posibles estructuras: Li en el sitio 8a de la aleación $LiSn$ [72],

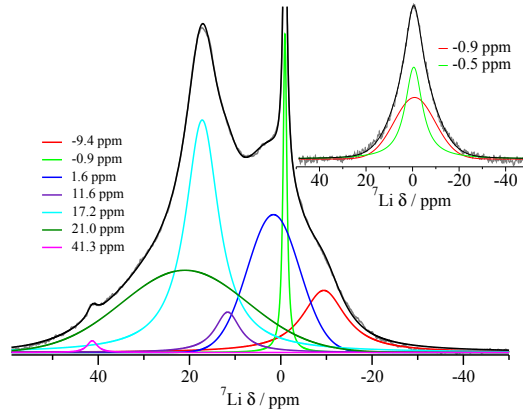


Figura 5.3: Espectro de RMN de la muestra $\text{Sn}_{66} \mu\text{G}_{33}$ en sus estados de carga 100 % litiado (figura principal) y 0 % litiado (recuadro interior).

o a Li intercalado entre capas de grafito formando LiC_6 [74]. Sin embargo, tomando en cuenta su forma e intensidad, es más probable que se deba a la fase LiSn . El pico a 11,6 ppm puede relacionarse con Li_5Sn_2 , reportado a 9,5 ppm [72]. El desplazamiento en frecuencia puede ser producido por una sobre litiación de la fase, que disminuye el desplazamiento Knight. Esta explicación puede aplicarse a las estructuras de LiC_6 - LiC_{12} , que se observan en la figura 5.5. Pero no puede aplicarse a este caso ($\text{Sn}_{66}\mu\text{G}_{33}$), a pesar de que el μG conforma un tercio del material activo. Finalmente, no se han encontrado referencias en literatura que expliquen el pico en -9.4 ppm.

El cuadro 5.1 muestra las intensidades relativas de las señales y sus fases correspondientes. Las señales predominantes corresponden a las estructuras de Li_7Sn_3 y $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$. (El vínculo entre la señal a 21 ppm y la aleación $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ se clarificará luego mediante cálculos DFT de corrimiento químico). Por lo tanto, el análisis del espectro RMN respalda la hipótesis de que el pico en el dQ/dV la figura 5.2 (a) a 410 mV está relacionado con las aleaciones de Li_7Sn_3 y $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$.

En la figura 5.3 puede verse el espectro RMN de la muestra $\text{Sn}_{66}\mu\text{G}_{33}$ delitiada. Solo las fases diamagnéticas están presentes. Sin embargo, la señal ancha podría implicar la permanencia de algunas fases en baja proporción

Cuadro 5.1: Intensidad relativa de las señales y sus estructuras posibles para el ánodo $\text{Sn}_{66} \mu\text{G}_{33}$ completamente litiado.

ppm	Estructura	Intensidad
-9,4	desconocido	10 %
-0,9	SEI-electrolito	5 %
1,6	Li_2O	20 %
11,6	$\text{Li}_5\text{Sn}_2/\text{Li}_6\text{-LiC}_{12}$	4 %
17,2	Li_7Sn_3	32 %
21,0	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	28 %
41,3	LiSn	1 %

que indicarían la irreversibilidad de algunas reacciones de la litiación.

La figura 5.4 muestra los resultados para el ánodo compuesto de $\text{Si}_{66} \mu\text{G}_{33}$. Cuando se carga la batería (imagen principal), aparecen dos resonancias en diferentes lugares. La primera, a 0 ppm, corresponde a estructuras diamagnéticas de la SEI [75]. A 6 ppm surge otro pico que está relacionado con Li^+ que interactúa con iones aislados de Si [75].

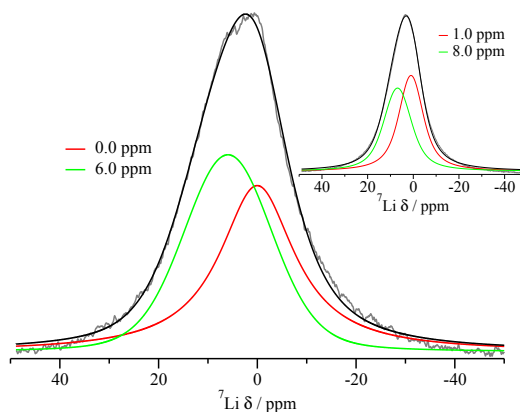


Figura 5.4: Espectro de RMN de la muestra $\text{Si}_{66} \mu\text{G}_{33}$ en sus estados de carga 100 % litiado (figura principal) y 0 % litiado (recuadro interior).

A pesar de que la figura 5.2 (b) presenta dos picos de litación (amorfo y cristalino), La técnica de RMN sólo muestra una estructura de Li-Si, indicando que todo el Li^+ podría tener un entorno electrónico similar. Luego de que el ánodo es delitiado (ver el interior de la figura 5.4), la señal de la SEI se mueve a 1 ppm y la señal de 6 ppm se mueve a 8 ppm. Esto indica una irreversibilidad en el proceso de litación, vinculada a la pulverización del Si. Esta pulverización agrieta el material desconectando clusters de Si-Li de la matriz conductora.

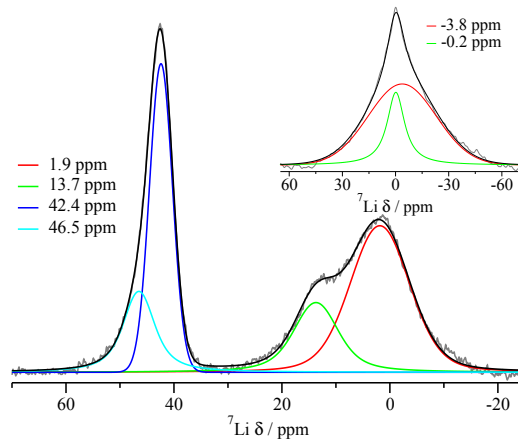


Figura 5.5: Espectro de RMN de la muestra μG en sus estados de carga 100 % litiado (figura principal) y 0 % litiado (recuadro interior).

La figura 5.5 muestra los espectros de RMN del ánodo de μG al final de cada hemiciclo, para el ciclo 3. Luego de la litación es posible ver que el espectro está compuesto de cuatro fases, distribuidas en tres regiones diferentes. El pico ancho localizado alrededor de 2 ppm, en la región diamagnética, está asociado con las SEI y otras estructuras diamagnéticas, como Li_2O amorfo [72], [73], [76], [77]. Estas estructuras se forman durante las primeras etapas de la carga y son irreversibles. Una señal menos intensa aparece en 14 ppm. De acuerdo con la literatura, este pico está asociado con estructuras de Li interactuando con carbono, en la superficie gráfitica. Estas estructuras son del tipo LiC_x con $6 \leq x \leq 12$ [78].

ppm	Estructura	Intensidad relativa
1.9	SEI-Li ₂ O	41 %
13.7	LiC ₆ -LiC ₁₂	16 %
42-47	LiC ₆	43 %

Cuadro 5.2: Intensidad relativa de las fases del ánodo litiado de μG .

Por último, entre 42 ppm y 46 ppm se observan 2 picos que pueden vincularse al Li⁺ intercalado en las capas de grafito como LiC₆ [74, 76, 78]. De acuerdo al cuadro 5.2, que resume el área de los picos, la mayoría de la carga en el estado de litiación completa se presenta en forma de litio intercalado. En el recuadro interior de la figura 5.5 se muestra el espectro del ánodo luego de la delitiación del tercer ciclo. La deconvolución muestra picos en la región diamagnética, debidos a la SEI, a electrolito remanente y a estructuras como la del LiOH [76]. Al no observarse carga correspondiente a estructuras del tipo LiC_x, corroboramos la reversibilidad de la intercalación.

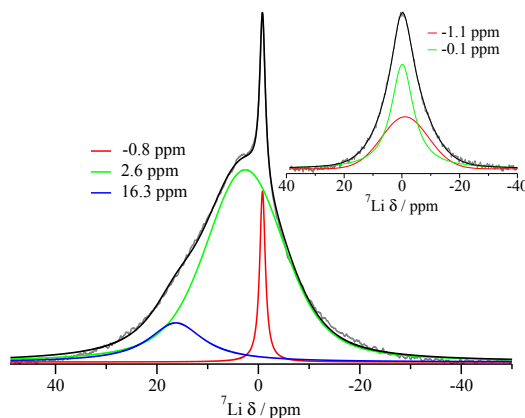


Figura 5.6: Espectro de RMN de la muestra $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$ en sus estados de carga 100 % litiado (figura principal) y 0 % litiado (recuadro interior).

El espectro RMN del ánodo $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$ se muestra en la figura 5.6. Se observa que el espectro no es la mera adición de las interacciones observadas

en las figuras 5.3, 5.4 y 5.5, ya que aparece un nuevo comportamiento. Cuando la batería está en el estado cargado, aparecen tres picos, pero ninguno de ellos en el rango de 20 ppm a 46 ppm. El primero a -0,8 ppm corresponde al electrolito remanente y a la SEI. El pico a 2,6 ppm puede asignarse al Li+ interactuante con iones aislados de Si [79].

La señal a 16,3 ppm está relacionada con la interacción de iones Li con clusters de Si [75] y no hay un pico relacionado con la formación de aleaciones Li-Sn. Esto se refleja en los potenciales a los que aparecen los procesos observados en la figura 5.2 (d). La fase de clusters de Li/Si no aparece en el espectro RMN del ánodo $\text{Si}_{66}\mu\text{G}_{33}$. Más aún, el movimiento de la señal asociada al Li^+ interactuante con iones aislados de Si, a más bajos ppm que la señal del $\text{Si}_{66}\mu\text{G}_{33}$, de la figura 5.6, indica la formación de una fase mas litiada $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$. Esto refuerza la idea de que el Sn provee más soporte estructural y conectividad eléctrica, que capacidad de litiación.

El interior del recuadro de la figura 5.6 muestra otro efecto interesante, luego de la delitiación del ánodo. A diferencia del espectro del Si delitiado, visto en el recuadro de la figura 5.4, el espectro RMN muestra solo dos picos en la región diamagnética. Esto significa que el efecto de cracking observado antes, como en el pico a 8 ppm, no ocurre en presencia del Sn, confirmando los efectos de estabilización que el Sn aporta al ánodo.

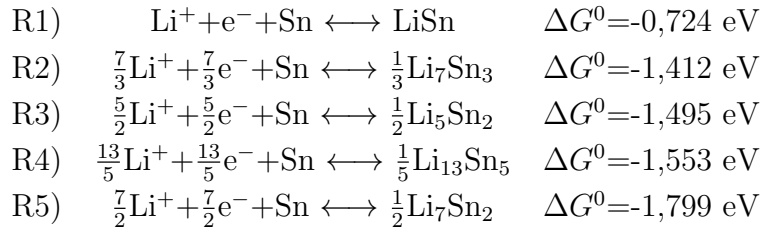
5.4. Estabilidad termodinámica y cálculos de corrimiento químico.

La energía libre de formación ΔG^0 puede ser utilizada como indicador para determinar la estabilidad de las aleaciones de Li-Sn. Esta energía puede ser estimada mediante cálculos de DFT. Para una dada estructura, ΔG^0 está dado por la ecuación:

$$\Delta G^0 = E_{\text{Li}_x\text{Sn}_y} - xE_{\text{Li}_{\text{bulk}}} - yE_{\text{Sn}_{\text{bulk}}}. \quad (5.1)$$

Donde E_{Libulk} y E_{Snbulk} son las energías por átomo en el interior de los respectivos metales, y $E_{Li_xSn_y}$ es la energía por átomo de la aleación. La estructura utilizada para representar el Sn metálico fue el β -Sn, que pertenece al grupo espacial 141;I41/amd, y fue elegida por su estabilidad a la presión y la temperatura estándar [80]. La energía del Li metálico fue calculada usando una estructura bcc con un valor convergido de $a_0 = 3,453 \text{ \AA}$. El cuadro 5.3 muestra los resultados de los cálculos de ΔG^0 para las diferentes aleaciones Li_xSn_y . De estos resultados podemos obtener el potencial de equilibrio E_0 para la formación de cada aleación, igualando $\Delta G^0 = -nFE_0$, donde n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday.

Para analizar las estabildades relativas de las aleaciones a diferentes potenciales, es útil escribir las reacciones de aleación por mol de Sn y sus respectivas energías libres de formación:



Cuadro 5.3: *Energía libre de formación calculada para aleaciones de Li y Sn*

La energía libre de cada reacción permite establecer un criterio de espontaneidad para la reacción de un mol de Sn con diferentes cantidades n_{Li^+} de iones Li^+ en solución, y n_e electrones en el electrodo de trabajo. Esta reacción produce diferentes especies litiadas, P_i , con el coeficiente estequiométrico n_i . Entonces, en general tenemos:



Con esta notación, la energía libre para cualquiera de las reacciones R1-R5 puede ser escrita como:

$$\Delta G_i = n_i \mu_i - \mu_{Sn} - n_{Li^+} \tilde{\mu}_{Li^+}^S - n_e \tilde{\mu}_e^W, \quad (5.2)$$

Donde μ y $\tilde{\mu}$ designan los potenciales químicos y electroquímicos respectivamente. Entonces, $\tilde{\mu}_e^W$ representa el potencial electroquímico de los electrones en el electrodo de trabajo y $\tilde{\mu}_{Li^+}^S$, el potencial electroquímico de los iones Li^+ en solución. Los últimos dos términos de la ecuación 5.2 representan a los electrones e iones que pueden fluir tanto hacia dentro como hacia afuera del material que se está litiando.

Suponiendo que el potencial del electrodo se mide en relación a un electrodo de referencia de litio puro inmerso en la misma solución que el electrodo de trabajo, tomando en cuenta que $n_{Li^+} = n_e$, y sumando y restando el término $n_e \mu_{Li^0}$ (con μ_{Li^0} representando al potencial químico de los átomos de Li en el metal puro), llegamos a:

$$\begin{aligned} \Delta G_i = n_i \mu_i - \mu_{Sn} - n_e \mu_{Li^0} + n_e \tilde{\mu}_e^R + n_{Li^+} \tilde{\mu}_{Li^+}^R \\ - n_{Li^+} \tilde{\mu}_{Li^+}^S - n_e \tilde{\mu}_e^W. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Donde hemos utilizado el hecho de que para el electrodo de referencia de Li , $\mu_{Li^0} = \tilde{\mu}_e^R + \tilde{\mu}_{Li^+}^R$, siendo $\tilde{\mu}_e^R$ y $\tilde{\mu}_{Li^+}^R$ respectivamente los potenciales electroquímicos de los electrones y los iones en el seno del material. Dado que los iones Li^+ son libres de fluir entre el electrodo de trabajo y el de referencia, tenemos que $\tilde{\mu}_{Li^+}^R = \tilde{\mu}_{Li^+}^S$.

Por lo tanto la ecuación 5.3 se reduce a:

$$\Delta G_i = n_i \mu_i - \mu_{Sn} - n_e \mu_{Li^0} + n_e (\tilde{\mu}_e^R - \tilde{\mu}_e^W). \quad (5.4)$$

Si tomamos en cuenta que el potencial de la celda, V_{cell} , medido respecto al electrodo de litio metálico, es $V_{cell} = (\tilde{\mu}_e^R - \tilde{\mu}_e^W) / e_0$, con e_0 la unidad de carga elemental, llegamos finalmente a:

$$\Delta G_i = n_i \mu_i - \mu_{Sn} - n_e \mu_{Li^0} + e_0 n_e V_{cell}. \quad (5.5)$$

La ecuación 5.5 nos permite predecir la estabilidad del Sn respecto a la formación de diferentes aleaciones a determinado potencial, indicando su capacidad de obtener los productos detallados en las reacciones R1-R5. Por último cabe recordar que el término $n_i\mu_i - \mu_{Sn} - n_e\mu_{Li^0}$ no es otra cosa que ΔG^0 , calculado anteriormente por DFT.

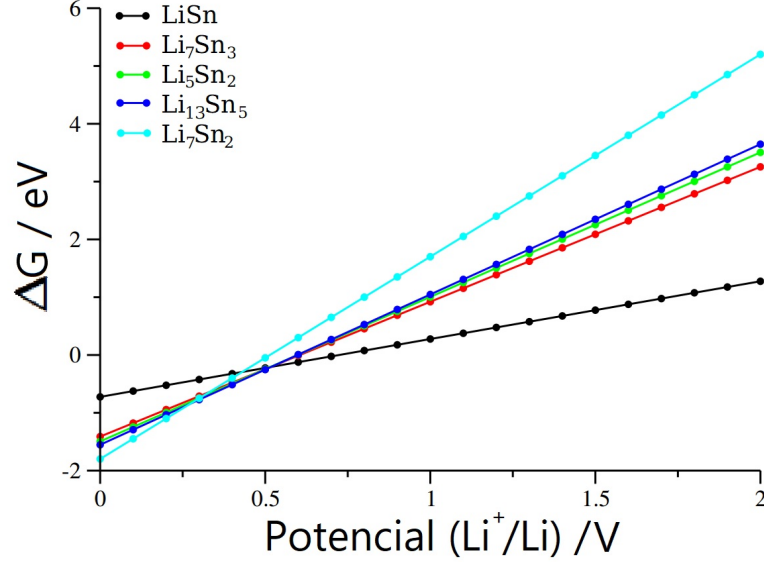


Figura 5.7: Energía libre versus potencial (Li^+/Li) para varias posibles aleaciones de $Li-Sn$. ΔG fue calculado utilizando la ecuación 5.4.

De acuerdo a la figura 5.7, a menores potenciales la fase Li_7Sn_2 tiene el menor ΔG^0 . Por lo tanto, el pico observado en la figura 5.2a), a 180 mV puede ser asignado a esta aleación. En el rango entre 300 mV y 500 mV, tres aleaciones tienen estabilidades similares: Li_7Sn_3 , $Li_{13}Sn_5$ y Li_5Sn_2 . La formación de estas aleaciones explica el pico observado a 400 mV. A potenciales mayores que 500 mV, $LiSn$ tiene la menor energía libre y puede asociarse a procesos observados a 520 mV y 680 mV durante el segundo y tercer ciclo.

Para confirmar que la señal observada a 21.03 ppm en la figura 5.3 está

relacionada al $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, se realizaron cálculos de DFT utilizando la formulación GIPAW [64] para determinar el tensor de apantallamiento para esta aleación.

La relación entre el corrimiento químico isotrópico teórico δ_{iso} y el tensor de apantallamiento es σ_{iso} :

$$\delta_{iso} = -a(\sigma_{iso} - \sigma_{ref}) \quad (5.6)$$

Para obtener el valor de σ_{ref} es posible realizar cálculos en sistemas externos de referencia, tales como LiCl. Sin embargo la discordancia entre estructuras nos impide llevar a cabo esta estrategia. Por lo tanto σ_{ref} fue calculado de forma que obtuviéramos el mejor ajuste lineal de la ecuación 5.6 con los valores experimentales de δ_{iso} , imponiendo la condición de que la pendiente sea igual a -1. La figura 5.8 muestra los resultados de los cálculos realizados para dos aleaciones y sus ajustes. Por un lado, los cálculos para LiSn muestran dos resonancias conocidas y vinculadas a los sitios cristalográficos 8e (42,5 ppm) y 4b (32 ppm) [72]. El ajuste libre da una pendiente de -0,84. Por el otro lado, cálculos en el sistema $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ también muestran dos resonancias. El ajuste libre de los datos experimentales, considerando la fase desconocida reportada por Bekaert et al., da una pendiente de -0,922.

El cuadro 5.4 muestra los corrimientos químicos experimentales en comparación con los corrimientos teóricos, luego del cálculo de σ_{ref} . Los valores teóricos de δ_{iso}^{theo} coinciden en buen grado con los valores experimentales δ_{iso}^{exp} . En particular, la señal observada a $\delta_{iso}^{exp}=22$ ppm en la aleación pura $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ [72] es predicha en la posición $\delta_{iso}^{theo}=21,8$ ppm. En nuestros experimentos, la segunda señal atribuida al $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ en el electrodo $\text{Sn}_{66}\mu\text{G}_{33}$, es observada a 21 ppm, muy cerca del valor calculado.

5.5. Resumen

En el capítulo 4 se demostró que la muestra $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$ presenta el mejor desempeño electroquímico en términos de capacidad específica, ciclabilidad y caída de capacidad a alta corriente, comparada con mezclas de

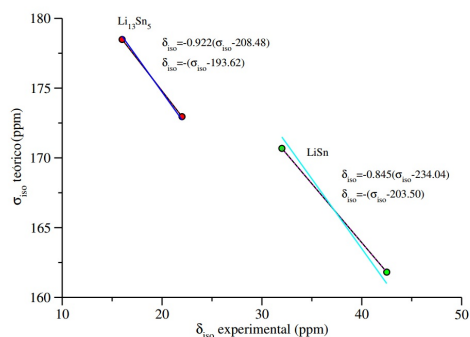


Figura 5.8: *Corrimiento químico isotrópico experimental vs. apantallamiento de corrimiento químico teórico calculado para $LiSn$ y $Li_{13}Sn_5$. Línea negra punteada: datos experimentales, línea de colores: cálculo teórico (azul para $Li_{13}Sn_5$ y celeste para $LiSn$).*

otras composiciones. La técnica de RMN, en conjunto con nuevos ciclados electroquímicos y modelado DFT, indica que tanto el Sn como el μG proveen estabilidad a las partículas de Si presentes, evitando la pérdida de contacto eléctrico y la falla mecánica por pulverización. Ninguna de las fases de Li-Sn observadas en el espectro RMN de la muestra $Sn_{66}\mu G_{33}$, e identificadas mediante DFT, fueron observadas en el espectro RMN de la muestra $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$. Adicionalmente una nueva señal de clusters de Li-Si aparece en la muestra $Sn_{33}Si_{33}\mu G_{33}$, que no se observa en la muestra $Si_{66}\mu G_{33}$. Estos cambios en los espectros indican un efecto estabilizador del Sn en el Si que reduce la pulverización.

Aleación	Experimental [72]	Teórico	
	δ_{iso} (ppm)	δ_{iso} (ppm)	σ_{iso} (ppm)
LiSn	32	32.82	170.68
	42.5	41.69	161.81
Li ₁₃ Sn ₅	16	16.24	178.49
	22	21.77	172.95

Cuadro 5.4: *Corrimientos químicos experimentales y teóricos para aleaciones Li₁₃Sn₅ y LiSn.*

Capítulo 6

Conclusiones

6.1.

En el capítulo 1 se estableció la necesidad de realizar la transición de una matriz energética dependiente de los combustibles fósiles hacia una matriz sustentable que genere energía por medios renovables. Para lograr este objetivo es necesario contar con vectores energéticos limpios, regenerables y de alta capacidad. Nuestra hipótesis supone que con el debido desarrollo las baterías de litio pueden cumplir ese rol. Para ello hemos investigado la síntesis y aplicación de materiales activos como electrodos de baterías. Hemos seleccionado los materiales precursores (Sn, C, Si) y los métodos de síntesis de acuerdo a sus perspectivas de escalabilidad, y esperamos que los resultados obtenidos en esta tesis puedan ser aplicados industrialmente en el futuro para beneficio de Argentina y la región.

Actualmente el ánodo más utilizado comercialmente es el grafito, con una capacidad teórica de 372 mAhg^{-1} , y una capacidad real incluso más baja. Por lo tanto, los resultados de esta tesis serán comparados con ese valor.

En el capítulo 3 se estudió la reducción de SnCl_2 utilizando NaBH_4 como agente reductor, sobre tres diferentes sustratos carbonosos. Mediante microscopía electrónica de barrido observamos diferencias morfológicas entre los depósitos de Sn logrados dependiendo de los defectos presentes en el subs-

trato. Al ser reducido sobre carbono amorfo el Sn se deposita en partículas pequeñas y dispersas, que pueden soportar mejor las tensiones y los cambios de volumen durante la litación/delitación. En comparación, el Sn depositado sobre nanotubos o grafito, presenta grandes clusters que resultan propensos al agrietamiento y pulverización. En todos los casos, las capacidades iniciales de los electrodos fueron superiores a la del grafito utilizado comercialmente. Tras 100 ciclos se obtuvieron capacidades de 381 mAhg^{-1} para la muestra sintetizada con carbono amorfo (Sn-BH-SP), 249 mAhg^{-1} para la muestra sintetizada con grafito (Sn-BH-G), y 235 mAhg^{-1} para la muestra sintetizada con nanotubos (Sn-BH-NT). Asimismo, la muestra con mejor retención de capacidad fue la Sn-BH-SP, con una retención del 67 % tras 100 ciclos, a una corriente de 1C. Estos resultados son debidos a la litación de los depósitos de Sn presentes, ya que el carbono amorfo no puede litiarse. Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se determinaron las áreas activas de los electrodos y se estimó el coeficiente aparente de difusión para cada uno. Estos coeficientes resultaron similares al del grafito, obteniendo nuevamente los mejores resultados la muestra Sn-BH-SP.

Los cálculos a partir de primeros principios demostraron que el carbono amorfo puede ser más fácilmente decorado con Sn que los otros materiales. También se demostró que un nanotubo (o un copo de grafito) sólo puede decorarse bajo condiciones reductoras extremas, fuera del alcance de las condiciones experimentales utilizadas.

Dada la buena sinergia entre Sn y C, en el capítulo 4 se incorporó Si como material activo. Esta incorporación requirió un cambio de procedimiento, ya que la reducción química no es adecuada para el Si. Mediante un procedimiento de molienda mecánica, sintetizamos diferentes compósitos de Sn/Si/grafito y fabricamos electrodos con los mismos. Para sintetizar estos materiales elegimos 13 composiciones diferentes, que representen a grandes rasgos las posibilidades de combinación de Sn, Si y C. Llevamos a cabo un estudio sistemático de los mismos para observar los efectos sinérgicos presentes.

Para evaluar el desempeño de los electrodos tomamos en cuenta tres criterios diferentes: la capacidad específica luego del ciclo 120, la retención de capacidad al final el ciclado y la caída de capacidad a alta corriente. Realizamos un mapeo de cada una de estas características sobre el área de composiciones. Finalmente, calculamos la eficiencia de cada electrodo otorgando igual peso a cada uno de los criterios. En general, los electrodos fabricados por este método alcanzan capacidades muy superiores a la del electrodo de grafito (1300 mAhg^{-1} al ciclo 3 para la muestra $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$, y 1642 mAhg^{-1} , al mismo ciclo, para la muestra $\text{Sn}_{25}\text{Si}_{50}\mu\text{G}_{25}$).

En este capítulo encontramos que la mejor composición de Sn, Si y C es aquella que se logra con partes iguales de los tres precursores. El estudio de los mapeos de composición demostró que si bien el Si es el principal material activo, el C y el Sn también desempeñan papeles importantes en los electrodos (amortiguación de los cambios de volumen y contacto eléctrico respectivamente).

En el capítulo 5 profundizamos el estudio de los compósitos ternarios de Sn, Si y C mediante RMN y DFT. Realizamos nuevos ciclados de las muestras para concentrarnos en los procesos iniciales (primeros 3 ciclos). A través de RMN corroboramos que no hay litiación del Sn ni del C. Las fases litiadas en la muestra $\text{Sn}_{66}\text{C}_{33}$ no aparecen en la muestra $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$. Una nueva fase de Li-Si aparece en la muestra $\text{Sn}_{33}\text{Si}_{33}\mu\text{G}_{33}$, pero no en la muestra $\text{Si}_{66}\text{C}_{33}$. Estos resultados indican un efecto de competencia entre estos materiales activos, que en última instancia llevan a la estabilización del Si durante la litiación/delitiación.

En conclusión, a lo largo de esta tesis hemos obtenido resultados que consistentemente superan el desempeño del electrodo comercial de grafito durante más de 100 ciclos. Hemos llevado a cabo estudios de optimización de los mismos que dejan al descubierto relaciones de sinergia entre materiales activos y hemos explicado tales relaciones utilizando métodos teóricos y experimentales. Esperamos que en el futuro tales resultados sean de utilidad para los investigadores que trabajen en el desarrollo de nuevos materiales

anódicos de baterías de ión litio, para el provecho de Argentina y de toda la humanidad.

Bibliografía

- [1] *The Economist* **2016**.
- [2] A Lopez, M. O. *Banco Interamericano de Desarrollo* **2019**.
- [3] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; Elsevier, 2001.
- [4] Harris, W. S. *Ph.D. Thesis UCRL-8381* **1958**.
- [5] Whittingham, M. S. *Science* **1976**, *192*, 1126–1127.
- [6] M Otero, G Lener, J. T. D. B. M. N. O. F. E. L. *Applied Surface Science* **2016**, *383*, 64 – 70.
- [7] Goldstein, J. **2018**.
- [8] C Y Tang, Z. Y. *Membrane Characterization, chapter 8* **2017**.
- [9] J Herzfeld, A. B. *J. Chem. Phys* **1980**, *73*, 6021–6030.
- [10] E Barsoukov, J. M. **2005**.
- [11] Schrodinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, *28*, 1049–1070.
- [12] P Hohenberg, W. K. *Phys Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [13] W. Kohn, L. S. *Phys. Rev* **1965**, *140*.
- [14] J P Perdew, K Burke, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*(18), 3865.

- [15] H-Y Lee, S.-M. L. *Journal of Power Sources* **2002**, *112*, 649–654.
- [16] Derrien, J Hassoun, P. *Adv Mater* **2007**, *19*, 2336–2340.
- [17] JS Chen, LA Archer, X. L. *J Mater Chem* **2011**, *21*, 9912–9924.
- [18] AR Kamali, D. F. *Rev Adv Mater Sci* **2011**, *27*, 14–24.
- [19] Y Wang, JY Lee, T. D. *J Electrochem Soc* **2004**, *151*, A1804–A1809.
- [20] A Trifonova, M Wachtler, M. W. *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 51–59.
- [21] J Yao, X Shen, B. W. *Electrochem Commun* **2009**, *11*, 1849–1852.
- [22] IT Kim, J Lee, J. A. *Int J Electrochem Schi* **2016**, *11*, 5807–5818.
- [23] S Smrekar, M Zolof Michoff, J. T. C. C. L. F. A. V. E. L. D. B. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2018**, *22*, 1721–1733.
- [24] Chee, S.; Lee, J. *Electron Mater Lett* **2012**, *8*, 587–593.
- [25] LY Hsiao, J. D. *J Electron Mater* **2006**, *35*, 1755–1760.
- [26] P Gianozzi, S Baroni, N. B. *J Phys Condens Matter* **2009**, *21*, 395502.
- [27] HJ Shin, KK Kim, A. B. *Adv Func Mater* **2009**, *19*, 1987–1992.
- [28] HJ Monkhorst, J. P. *Phys Rev B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [29] Plimpton, S. *J Comput Phys* **1995**, *117*, 1040–1053.
- [30] K Chenoweth, ACT van Duin, W. G. *J Phys Chem* **2008**, *112*, 1040–1053.
- [31] NA Marks, NC Cooper, D. M. *Phys Rev B* **2002**, *67*, 75411.
- [32] J Han, W Gao, J. Z. *Phys Rev B* **2007**, *75*, 155418.
- [33] M Zhang, D Lei, D. Z. *J Mater Chem* **2010**, *21*, 1673–1676.

- [34] Hartono, T. *Journal of Colloid and interface science* **2009**, *333*, 114–119.
- [35] E Auer, A Freund, J. P. *Appl Catal A Gen* **1998**, *173*, 259–271.
- [36] H Zheng, K Jiang, T. A. *Carbon* **2006**, *44*, 203–210.
- [37] D Ahn, X. X. *Electrochem Commun* **2011**, *13*, 796–799.
- [38] DYW Yu, C Fietzek, W. W. *J Electrochem Soc* **2007**, *154*, A253–A257.
- [39] CB Robledo, JE Thomas, G. L. *Electrochim Acta* **2014**, *140*, 160–167.
- [40] K Persson, V Sethuraman, L. H. Y. H. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 1176–1180.
- [41] Okada, S. *Phys Rev B* **2008**, *77*, 41408.
- [42] M Sun, Y. P. *Appl Surf Sci* **2014**, *307*, 158–164.
- [43] Lide, R. *CRC Press, Boca Raton* **1999**, *80th edn.*
- [44] D Yang, e. a. *Electrochim. Acta* **2018**, *259*, 1081–1088.
- [45] W J Lee, T H Hwang, J. O. H. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 621.
- [46] L Y Yang, H Z Li, J. L. Z. Q. S. S. S. T. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10908.
- [47] M Ko, S Chae, J. M. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16113.
- [48] R Zhou, R Fan, Z. T. *J. Alloys Compd* **2016**, *658*, 91–97.
- [49] S Goriparti, E Miele, F. A. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421–443.
- [50] H Wu, Y. C. *Nano Today* **2012**, *7*, 414–429.
- [51] M Gu, Y He, J. Z. *Nano Energy* **2015**, *17*, 366–383.
- [52] M Kawasaki, V Laokawee, T. S. *Journal of Applied Physics* **2016**, *120*.

- [53] N L Rock, P. N. K. *J. Power Sources* **2007**, *164*(2), 829–838.
- [54] J Xu, M Ling, L. T. H. Z. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, A1378–A1383.
- [55] S Smrekar, M V Bracamonte, E. P. G. L. J. T. D. B. E. L. *Batteries and Supercaps* **2020**.
- [56] I A Shkrob, J F Wishart, D. P. J. A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14954–14964.
- [57] G Sun, X Li, X. W. *Mater Lett.* **2008**, *62*(4), 703–706.
- [58] E A Odo, D T Britton, G. G. G. *The African Review of Physics* **2012**, pages 45–56.
- [59] J Wu, Z Zhu, H. Z. H. F. H. L. A. W. H. Z. *Nature Scientific Reports* **2016**, *6*.
- [60] U S Vogl, S F Lux, E. J. C. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A603–A607.
- [61] Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. a. *APL Materials* **2013**, *1*(1), 011002.
- [62] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; others. *Journal of physics: Condensed matter* **2009**, *21*(39), 395502.
- [63] Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; Bunau, O.; Nardelli, M. B.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Cococcioni, M.; others. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, *29*(46), 465901.
- [64] Charpentier, T. *Solid State Nuc. Magn. Res.* **2011**, *40*(1), 1–20.
- [65] Huggins, R. A. *Journal of Power Sources* **1999**, *81*, 13–19.

- [66] Ulus, A.; Rosenberg, Y.; Burstein, L.; Peled, E. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*(5), A635–A643.
- [67] Maranchi, J.; Hepp, A.; Kumta, P. *Electrochemical and solid-state letters* **2003**, *6*(9), A198–A201.
- [68] Cui, L.-F.; Ruffo, R.; Chan, C. K.; Peng, H.; Cui, Y. *Nano letters* **2008**, *9*(1), 491–495.
- [69] Obrovac, M.; Krause, L. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*(2), A103–A108.
- [70] Obrovac, M.; Christensen, L. *Electrochem. Solid-state Lett.* **2004**, *7*(5), A93–A96.
- [71] Datta, M. K.; Kumta, P. N. *Journal of Power Sources* **2009**, *194*(2), 1043–1052.
- [72] Bekaert, E.; Robert, F.; Lippens, P. E.; MÃ©trier, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*(14), 6749–6754.
- [73] Wang, Y.; Sakamoto, J.; Huang, C.; Surampudi, S.; Greenbaum, S. *Solid State Ionics* **1998**, *110*(3-4), 167–172.
- [74] Conard, J.; Nalimova, V.; Guerard, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *245*(1), 25–30.
- [75] Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznec, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(26), 9239–9249.
- [76] Meyer, B. M.; Leifer, N.; Sakamoto, S.; Greenbaum, S. G.; Grey, C. P. *Electrochem. Solid-state Lett.* **2005**, *8*(3), A145–A148.
- [77] Goward, G.; Leroux, F.; Power, W.; Ouvrard, G.; Dmowski, W.; Egami, T.; Nazaraa, L. *Electrochemical and solid-state letters* **1999**, *2*(8), 367–370.

- [78] Imanishi, N.; Kumai, K.; Kokugan, H.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. *Solid State Ionics* **1998**, *107*(1-2), 135–144.
- [79] Ogata, K.; Salager, E.; Kerr, C.; Fraser, A.; Ducati, C.; Morris, A. J.; Hofmann, S.; Grey, C. P. *Nat. Comm.* **2014**, *5*, 3217.
- [80] Legrain, F.; Manzhos, S. *AIP Advances* **2016**, *6*(4), 045116.