



Facultad de Matemática,
Astronomía, Física y
Computación



Universidad
Nacional
de Córdoba

Modelado computacional para el desarrollo de electrodos de baterías de ion-litio de próxima generación

por

Francisco Fernandez

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

Doctor en Física

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Abril 2024

Director:

Dr. Daniel BARRACO DÍAZ

Codirector:

Dr. Ezequiel LEIVA (FCQ, UNC)

Tribunal especial:

Dr. Roberto Manuel TORRESI (Instituto de Química, Universidade de São Paulo)

Dr. Alejandro FRANCO (LRCS, Université de Picardie Jules Verne)

Dr. Fabián VACA CHÁVEZ FORNASERO (FAMAFA, UNC)

Tribunal suplente:

Dra. Mariela ORTIZ (INIFTA, Universidad Nacional de La Plata)

Dr. Andrés RUDERMAN (FAMAFA, UNC)



Este trabajo se distribuye bajo una licencia Licencia Creative Commons Atribución-CompartirIgual 4.0
Internacional



Resumen

La industria de los vehículos eléctricos está en crecimiento, debido a la necesidad de utilizar energías renovables para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En este contexto, los sistemas de almacenamiento y transporte de energía se vuelven cruciales. Uno de los mayores desafíos que éstos enfrentan es lograr que los automóviles eléctricos alcancen la autonomía y el tiempo de recarga de los vehículos de combustión interna. Para ello, se requieren electrodos con una gran capacidad y que logren una carga rápida. Esta tesis contempla ambas cuestiones.

En términos generales, se puede afirmar que los dos grandes avances logrados en esta Tesis Doctoral se refieren al establecimiento de una métrica universal sin precedentes para predecir y evaluar el cargado rápido de materiales, y a la predicción de las propiedades de aleaciones amorfas de Li-Si, uno los materiales más promisorios para ser empleado como ánodos de baterías de ion litio de próxima generación.

En la primera parte de la tesis se desarrolla un modelo para predecir el tamaño óptimo de partículas de material activo en los electrodos para que logren una carga rápida del 80 % del Estado de la Carga (SOC) en 15 minutos. El mismo se basa en simulaciones de técnicas galvanostáticas teniendo en cuenta la difusión de los iones dentro del material y la transferencia de carga interfacial. Con este modelo se pueden ajustar datos experimentales del SOC máximo en función de la velocidad de carga galvanostática (C-rate) para distintos materiales y obtener coeficientes de difusión y constantes cinéticas de una forma rápida y simple. Las estimaciones realizadas para los sistemas analizados resultaron estar dentro del intervalo de valores experimentales esperado. Luego, se propone una métrica universal para estandarizar las comparaciones del desempeño de distintos materiales considerados para aplicaciones de carga rápida. Esta métrica presenta una mejora con respecto a una propuesta de literatura previa que supone una transferencia de carga interfacial ultra-rápida.

En la segunda parte de la tesis se estudian las aleaciones amorfas de Li-Si que se forman en la litación de los ánodos de silicio. En el primer capítulo se realizan simulaciones de dinámica molecular utilizando un potencial reactivo y proponiendo un método acelerado de exploración de mínimos locales. En el segundo capítulo se parametriza un modelo DFTB (*density functional tight-binding*) con un algoritmo de ajuste que pondera las distintas estructuras en el conjunto de entrenamiento. Este modelo supera en su exactitud al potencial reactivo del estado del arte para este sistema a la hora de predecir energías de formación tanto en las estructuras cristalinas de entrenamiento como en las estructuras amorfas de evaluación. La función distribución radial de una estructura de silicio amorfa obtenida mediante un templado simulado con este modelo resulta en una concordancia excelente con datos experimentales. En el último capítulo se describe un protocolo de litación para obtener estructuras amorfas a distintas concentraciones de litio. Las configuraciones atómicas obtenidas se analizan en base a modelos considerando los vecinos más cercanos para predecir los resultados de mediciones de resonancia magnética nuclear (RMN), rayos x y Mössbauer. Estas predicciones también presentan una buena concordancia con los experimentos.

Clasificación: Almacenamiento de energía / Baterías / Baterías de litio / Baterías de ión-litio y Física química y química física / Electroquímica

Palabras claves: Baterías de ion-litio, carga rápida, modelo heurístico, métrica de evaluación comparativa, ánodos de silicio, modelos de vecinos más cercanos, predicciones de resultados experimentales.

Abstract

The electric vehicle industry is growing due to the need to use renewable energies to reduce greenhouse gas emissions. In this context, energy storage and transportation systems become essential. One of the biggest challenges facing electric vehicles is to reach the range and recharge time of internal combustion vehicles. To achieve this, electrodes with high capacity and fast charging times are required. This Ph.D. thesis addresses both of these aspects.

In general terms, it can be affirmed that the two great advances achieved in this Doctoral Thesis refer to the establishment of an unprecedented universal metric to predict and evaluate the fast charging of materials, and to the prediction of the properties of amorphous alloys of Li-Si, one of the most promising materials to be used as anodes for next-generation Li-ion batteries.

In the first part of this thesis, a heuristic model is developed to predict the optimal particle size of active material in the electrodes to achieve a fast charge of 80 % State of Charge (SOC) within 15 minutes. This model is based on simulations of galvanostatic techniques taking into account ion diffusion within the material and interfacial charge transfer. With this model it is possible to fit experimental data of the maximum SOC as a function of galvanostatic charging rate (C-rate) for different materials and to obtain diffusion coefficients and kinetic constants in a fast and simple way. The estimations made for the analyzed systems were found to be within the expected range of experimental values. Then, a universal metric is proposed to standardize the performance comparisons of different materials considered for fast charging applications. This metric presents an improvement over a previous literature suggestion that assumes ultrafast interfacial charge transfer.

In the second part of this thesis, amorphous Li-Si alloys formed in the lithiation of silicon anodes are studied. In the first chapter, molecular dynamics simulations are performed using a reactive force field and an accelerated exploration of local minima approach is proposed. In the second chapter, a DFTB (*density functional tight-binding*) model is parameterized with a fitting algorithm that weights the different structures in the training set that is used to develop this potential. It outperforms the state-of-the-art reactive force field for this system in its accuracy in predicting formation energies in both the training crystalline structures and the evaluation amorphous structures. The radial distribution function of an amorphous silicon structure obtained by simulated annealing with this model results in excellent agreement with experimental data. The last chapter describes a lithiation protocol to obtain amorphous structures at different lithium concentrations. The atomic configurations obtained are analyzed with nearest neighbor models proposed here to predict nuclear magnetic resonance (NMR), x-ray and Mössbauer measurements. These predictions also show good agreement with experiments.

Classification: *Energy Storage / Batteries / Lithium Batteries / Lithium-ion batteries and Chemical Physics & Physical Chemistry / Electrochemistry*

Keywords: *Lithium-ion batteries, fast-charging, heuristic model, benchmarking metric, Silicon anodes, nearest neighbor models, predictions of experimental results.*

Índice general

Resumen	III
Abstract	v
Índice general	VII
I Motivación y fundamentos	1
1. Introducción	3
1.1. Contextualización	5
1.2. Energía, transporte y litio	5
1.3. Baterías de ion-litio	7
1.4. Objetivos y estructura de la tesis	12
2. Métodos computacionales	13
2.1. Técnicas de simulación a distintas escalas	15
2.2. Modelos atomísticos	16
2.2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	16
2.2.2. Funcional de la densidad de enlace fuerte (DFTB)	17
2.2.3. Dinámica molecular	19
2.2.4. Análisis de configuraciones atómicas	25
2.3. Modelos del continuo	27
2.3.1. Modelo de una sola partícula	27
2.4. Software	33
II Carga rápida de baterías de ion-litio	35
3. Un modelo heurístico basado en simulaciones galvanostáticas	37
3.1. Introducción	39
3.2. Métodos computacionales	41
3.2.1. Construcción de los diagramas con el modelo de una sola partícula	41
3.2.2. Un modelo heurístico para ajustar sistemas complejos	42
3.3. Resultados y discusiones	42
3.3.1. Preprocesamiento de los datos experimentales	43
3.3.2. Ajuste del modelo	43
3.3.3. Predicción del tamaño óptimo de partícula	48
3.3.4. Comparación de sistemas con un mismo tamaño	49
3.4. Conclusiones del capítulo	51

4. UMBEM: Una métrica universal para comparar el desempeño de materiales de electrodos de carga rápida	53
4.1. Introducción	55
4.2. Métodos computacionales	56
4.3. Conjunto de datos	57
4.4. Resultados y discusiones	58
4.4.1. Jerarquización de materiales con la métrica propuesta	58
4.4.2. Comparación de UMBEM con la Figura de Mérito propuesta por Xia <i>et al.</i>	58
4.4.3. Optimización del desempeño de los materiales basada en un análisis guiado por el mapa	59
4.5. Conclusiones del capítulo	60
III Silicio como ánodo de baterías de ion-litio de próxima generación: Estudio de sus aleaciones	63
5. Caracterización de estructuras amorfas obtenidas con un potencial reactivo	65
5.1. Introducción	67
5.2. Métodos computacionales	67
5.2.1. Campo de fuerzas	67
5.2.2. Configuraciones iniciales	68
5.2.3. Exploración acelerada de mínimos locales	69
5.3. Resultados	70
5.3.1. Comportamiento electroquímico	73
5.3.2. Distribución radial de a pares	74
5.3.3. Número de coordinación	75
5.3.4. Formación de clusters	76
5.3.5. Interconexión de clusters	77
5.3.6. Orden de corto alcance	78
5.4. Conclusiones del capítulo	81
6. Modelo funcional de densidad de enlace fuerte	83
6.1. Introducción	85
6.2. Métodos computacionales	85
6.2.1. Cálculos DFT	85
6.2.2. Detalles técnicos de DFTB	86
6.2.3. Algoritmo de ajuste	87
6.3. Resultados	89
6.3.1. Ajuste de dos conjuntos de parámetros DFTB	89
6.3.2. Curvas de compresión/expansión isotrópica de las estructuras cristalinas de entrenamiento	90
6.3.3. Energías de formación	90
6.3.4. Beneficios del algoritmo de ajuste propuesto	92
6.3.5. Amorfización del silicio mediante un templado simulado y análisis de la función de distribución radial (RDF)	93
6.4. Conclusiones del capítulo	94

7. Predicción de resultados de mediciones de rayos x, RMN y Mössbauer	95
7.1. Introducción	97
7.2. Métodos computacionales	97
7.2.1. Protocolo de litiación	97
7.3. Resultados	98
7.3.1. Rayos x: Funciones de distribución de pares	98
7.3.2. RMN: Corrimiento químico de ⁷ Li	101
7.3.3. Espectroscopia Mössbauer: División de picos	105
7.4. Conclusiones del capítulo	107
IV Comentarios finales y perspectivas futuras	109
8. Comentarios finales y perspectivas futuras	111
8.1. Comentarios finales	111
8.2. Perspectivas futuras	113
V Apéndices	115
A. Software desarrollado	117
A.1. Control de calidad de software	117
A.2. galpynostatic	117
A.3. galpynostatic.metric	118
A.4. Código del protocolo de litiación	119
A.5. macchiato	119
Bibliografía	121

Parte I

Motivación y fundamentos

Capítulo 1

Introducción

Este capítulo pone en contexto las problemáticas que motivan los estudios que se realizan en esta tesis. Se presentan los temas de la energía sustentable, el transporte y el litio, donde se mencionan distintas proyecciones para el futuro de los vehículos eléctricos y la demanda de litio impulsada por los mismos. También se introducen aspectos relevantes de las baterías de ion-litio comerciales y las que se encuentran en etapa de investigación. Por último se concluye con los objetivos y la estructura de la tesis.

1.1 Contextualización

El calentamiento global aparece como el mayor problema ambiental de este siglo. El mismo se refiere al aumento de la temperatura media de la atmósfera y por ende a sus consecuencias en el clima. Esto es debido al efecto que producen las actividades humanas, como por ejemplo la quema de combustibles fósiles, que emite a la atmósfera grandes cantidades de CO₂, entre otros gases de efecto invernadero, o la deforestación. Estos gases absorben la radiación infrarroja emitida por la tierra y la reemiten, provocando un incremento de la temperatura de la misma que lleva asociado un aumento en la frecuencia y la intensidad de eventos climáticos extremos. De acuerdo a el Panel Intergubernamental del Cambio Climático [IPCC, 2023], desde la época preindustrial, las actividades humanas han provocado aproximadamente 1.0°C de calentamiento global y al ritmo actual se van a sobrepasar los 1.5°C antes del 2050, un cambio en la temperatura media que las medidas previas al aumento de las actividades mencionadas no habían llegado a alcanzar. Limitar el calentamiento a esta temperatura requiere que se realicen rápidamente cambios sin precedentes en la tecnología y en el comportamiento humano. Uno de los cambios más importante es el de la matriz energética, en la cual las energías renovables deberán suministrar alrededor del 80 % de la energía para 2050, donde los vectores energéticos, como las baterías de litio, juegan un rol fundamental debido a la intermitencia de estas formas de generación de energía.

El litio es el metal más liviano de la tabla periódica y uno de los elementos más importantes dentro de los minerales necesarios en la producción de baterías de litio. En particular, para la Argentina tiene un interés económico, social, industrial y tecnológico ya que es uno de los países que integran, junto a Bolivia y Chile, el Triangulo de Litio, el cual acumula el 70 % de las reservas mundiales de fácil extracción de este mineral. Esto último debido a que esta cantidad de reservas se encuentran en salares de los que, a grandes rasgos, es más barato extraer litio de ellos en comparación a las rocas de las cuales se puede extraer litio en una minería usual, como las pegmatitas. A pesar de esto se tienen que llevar a cabo distintas consideraciones ambientales, sociales y legales del proceso de extracción e incentivar el desarrollo de valor agregado a dicha extracción [Gutiérrez et al., 2022; Petavratzi et al., 2022; Obaya and Céspedes, 2021; Romero et al., 2021; Heredia et al., 2020; Fornillo and Gamba, 2019].

En esta tesis se presentan estudios computacionales sobre materiales para el desarrollo de electrodos de baterías de ion-litio de próxima generación. Se abordan dos perspectivas, una con el objetivo de tener baterías que frente a una carga rápida retengan un porcentaje considerable de la capacidad y otra utilizando electrodos que permitan almacenar mayor cantidad de energía que los actuales.

1.2 Energía, transporte y litio

En la actualidad se utilizan distintas formas para generar energía y pueden dividirse en dos grandes tipos, las renovables y las no-renovables. Estas últimas dominan la producción de energía mundial y están compuestas principalmente por combustibles fósiles y centrales nucleares, mientras que las energías renovables abarcan más variantes como la biomasa, la hidráulica, la eólica y la solar, pero aún no son lo suficientemente utilizadas. Una de las particularidades de estas fuentes de energías renovables es su producción intermitente mientras que el consumo de la misma, independientemente de cómo se genere, es a demanda. Esto hace que sea necesario el involucramiento de vectores energéticos que permitan almacenar y transportar el excedente de energía que se genera en sus períodos de mayor producción para luego ser utilizada en los momentos de mayor demanda.

El sector del transporte terrestre, marítimo y aéreo es responsable de más de un tercio de las emisiones de CO₂ debido a su dependencia de los combustibles fósiles [IEA, 2023]. Dicho esto, está claro que se debe fomentar opciones de desplazamiento menos intensivas en carbono y con tecnologías más eficientes, como los vehículos eléctricos (EVs), cuyos motores poseen una eficiencia para convertir la energía eléctrica en energía para las ruedas que ronda el 80 %, compárese este valor con las eficiencias entre el 12 % y el 30 % de los motores a combustión interna para la misma tarea [USDOE, 2023].

En los últimos años se ha producido un crecimiento exponencial en las ventas anuales de los EVs, como puede observarse en la Figura 1.1a [EV-volumes.com, 2023]. En la última década, dichas ventas aumentaron aproximadamente un 500 % y se estima que para la próxima década las ventas se multipliquen por 10. Estas ventas están concentradas en China y en algunos países y estados de Europa y Estados Unidos, respectivamente, debido a que en los países en desarrollo y emergentes influye negativamente su costo alto de adquisición y una falta de infraestructura para la recarga de sus baterías. En particular, durante el 2022 en Noruega el 79.3 % de los automóviles patentados fueron eléctricos. En el país que le sigue en la lista, Suecia, se patentó un 32.1 % de EVs en dicho año [strategy&, 2023].

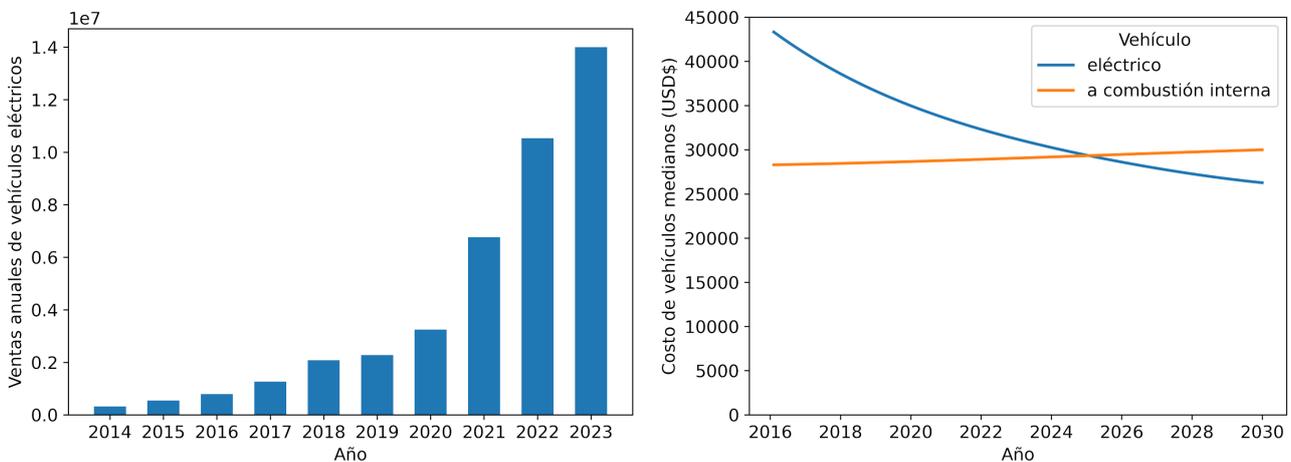


Figura 1.1: (a) Ventas anuales de vehículos eléctricos en la última década. Se proyecta que para el 2030 las ventas asciendan a las 40 millones de unidades frente a las 3 millones del año 2020 [EV-volumes.com, 2023]. (b) Proyección del costo en dólares de vehículos eléctricos y de combustión interna en países desarrollados [BloombergNEF, 2022].

En la Figura 1.1b se muestra la proyección en el costo de los vehículos eléctricos y de combustión interna realizada por la empresa financiera Bloomberg para los países desarrollados [BloombergNEF, 2022]. Se espera que para el año 2026 los costos se igualen y que para el 2030 los EVs sean aproximadamente un 15 % más baratos que los vehículos de combustión interna. Este cambio se debe a la disminución en el precio de la producción de baterías, que actualmente representa aproximadamente el 40 % del costo del EV.

El sector energético en Argentina depende altamente de la utilización de combustibles fósiles, donde la generación de energía está dominada por el gas natural (65 %) y le siguen las centrales hidroeléctricas (18 %), plantas nucleares (8 %), parques eólicos (7 %) y solares (1 %) [IEA, 2023]. En cuanto al potencial de producción de fuentes renovables, Argentina tiene una gran capacidad, en sus fuentes eólicas y solares, por desarrollar. Además, es el cuarto productor mundial más grande de litio, que es un mineral crítico para la manufactura de sistemas de almacenamiento y transporte de energía, claves para la transición energética. El mismo representa el 7 % de la demanda de minerales críticos para vehículos eléctricos mientras que para almacenamiento en la red el porcentaje es del 10 %. Otros metales y minerales críticos se encuentran en la región de América Latina; por ejemplo, Paraguay posee la

reserva más grande del mundo de titanio, Chile es el mayor productor de cobre, Brasil tiene las segundas reservas más grande de níquel y hierro, las terceras de grafito y manganeso, la cuarta de aluminio y la quinta de fósforo, por último, Cuba se encuentra en el tercer puesto de reservas de cobalto.

En la Figura 1.2 se muestra la proyección en la demanda total de litio por año y por aplicación, donde la mayor contribución se encuentra para la utilización del mismo en vehículos eléctricos, mientras que una menor contribución se espera en aplicaciones de sistemas de almacenamiento estacionarios y otras aplicaciones que incluyen dispositivos electrónicos, medicamentos, lubricantes, entre otras [IEA, 2023]. Este aumento de la demanda total de litio para los próximos años también se observa en el resto de los metales y minerales críticos presentes en las distintas componentes de las baterías [IEA, 2023]. Cabe destacar que para el almacenamiento estacionario las baterías de ion-litio es muy probable que compitan con baterías de sodio o magnesio, entre otras. En el histograma de la Figura 1.2 pueden diferenciarse dos regiones, la primera de ellas entre los años 2022 y 2035, donde los aumentos porcentuales de la demanda de litio con respecto a 5 años atrás son del 74 %, 99 % y 76 %. Luego, desde el año 2035 al 2040, el cambio se encuentra en el 32 % y dicho aumento porcentual continúa disminuyendo al 10 % y al 3 % en los períodos subsiguientes.

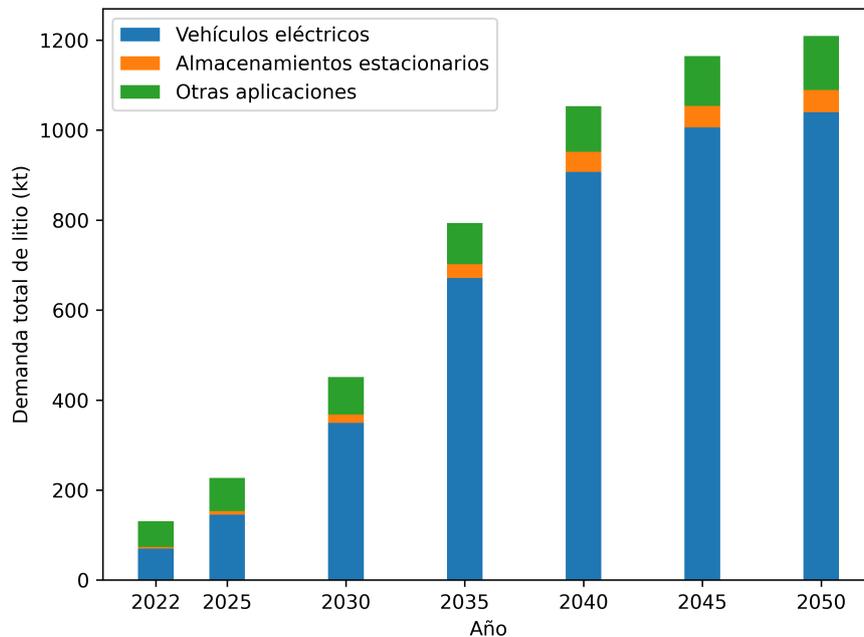


Figura 1.2: Proyección de la demanda total de litio en kilotoneladas para el período 2025-2050 para sus distintas aplicaciones: vehículos eléctricos (en azul), sistemas de almacenamiento de energía estacionarios (en naranja) y otras aplicaciones (en verde). Fuente: [IEA, 2023].

1.3 Baterías de ion-litio

A finales del año 2019, año en el que se comenzó esta tesis, la Real Academia de Ciencias de Suecia le otorgó el Premio Nobel en Química a J. B. Goodenough, M. S. Whittingham y A. Yoshino por sus contribuciones al desarrollo de la batería de ion-litio [NobelPrize.org, 2019]. Esta batería recargable permitió los avances que se vieron en los teléfonos móviles y en las computadoras portátiles, entre otras aplicaciones. Además, contribuye a lograr un mundo

libre de combustibles fósiles ya que se utiliza en vehículos eléctricos y en almacenamientos estacionarios de energía para fuentes renovables. Este galardón resaltó la importancia de muchos aspectos de la ciencia moderna, como la investigación básica, la investigación aplicada, la interdisciplina (JBG fue físico, MSW es un químico y AY un ingeniero), los desarrollos tecnológicos y los problemas concretos de las sociedades. En la década del 1970, MSW desarrolló la primera batería utilizando un ánodo de litio metálico y un cátodo de disulfuro de titanio [Whittingham, 1976]. En 1980, JBG duplicó el voltaje original de dicha batería al introducir un cátodo de óxido de cobalto [Mizushima et al., 1980]. La desventaja de ambas se encontraba en el ánodo de litio metálico, que en los ciclos de carga y descarga se deposita preferentemente en sitios donde ya se ha depositado, dando lugar a estructuras ramificadas, llamadas dendritas, que pueden cortocircuitar la celda y llevar a la explosión de la misma. En 1985, AY reemplazó este material por uno carbonoso que incorpora los iones de litio durante la carga y la descarga, disminuyendo los riesgos mencionados. Basándose en este desarrollo, Sony comenzó a comercializar baterías de ion-litio en 1991. La densidad de energía de estas baterías rondaba los 80 Wh/kg, en la actualidad WeLion comercializa para los EVs de Nio una batería de ion-litio con una densidad de energía de 360 Wh/kg [Li et al., 2023]. En la Figura 1.3 se muestra la evolución de la densidad de energía en baterías de ion-litio comercializadas en los últimos 30 años. La importancia de esta característica para los EVs radica en la relación autonomía/peso. Además de este, existen otros parámetros que tienen que tenerse en cuenta, como la cantidad de ciclos que se pueden realizar, el tiempo que toma realizar la carga y el precio de producción.

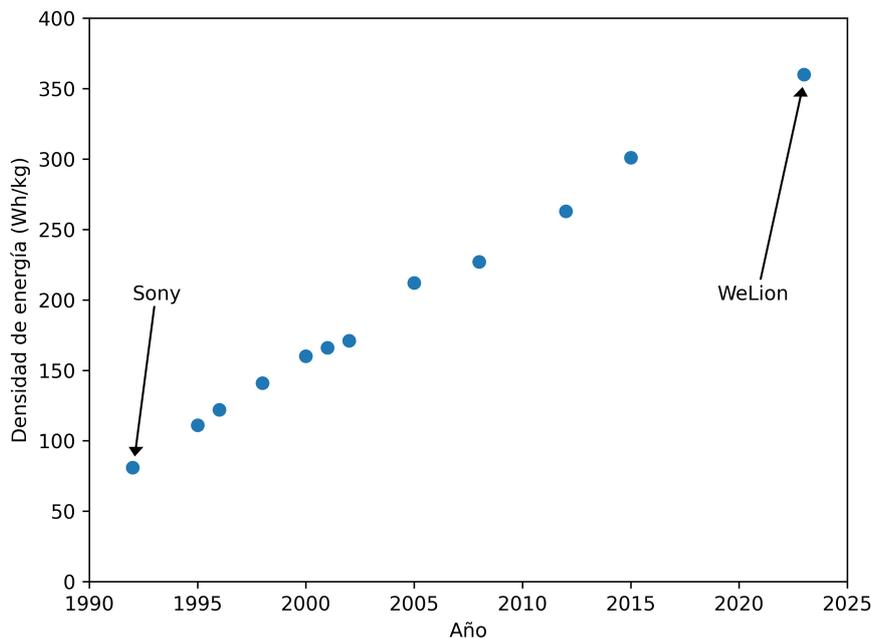


Figura 1.3: Aumento en la densidad de energía en baterías de ion-litio comercializadas en los últimos 30 años. Figura adaptada de [Li et al., 2023].

Las baterías de ion-litio (LIBs, de sus siglas en inglés *Lithium-Ion Batteries*) admiten una gran cantidad de recargas y las mismas están compuestas por celdas electroquímicas conectadas entre sí. Estas celdas electroquímicas son unidades fundamentales que permiten transformar la energía química almacenada en energía eléctrica mediante una reacción redox (reducción-oxidación), en la cual uno de los componentes pierde electrones (se oxida) y el otro gana electrones (se reduce). En la Figura 1.4 se muestra un esquema general con el funcionamiento que presenta una celda electroquímica de ion-litio y se destacan las componentes más relevantes: los electrodos positivo (cátodo, en naranja) y negativo (ánodo, en

azul) donde ocurren las reacciones redox en la carga/descarga de la celda, el electrolito por el cual difunden los iones de litio y el separador (en violeta), que es un material poroso permeable al electrolito que permite que los iones circulen dentro del electrolito y evita que los electrodos se cortocircuiten. En la Figura 1.4a se presenta la batería completamente cargada, donde los iones de Li (en verde) junto a los electrones (en rojo) se encuentran en el ánodo. Durante la descarga (ver Figura 1.4b), en la cual se utiliza la energía almacenada, la reacción redox es espontánea y provoca la difusión de iones de litio por el electrolito desde el ánodo hacia el cátodo (flechas verdes), junto con una corriente eléctrica en un circuito externo (flechas rojas). Cuando la batería se encuentra completamente descargada, los iones de Li y los electrones se encuentran en el cátodo, como se representa en la Figura 1.4c. Durante la carga se debe aplicar una corriente eléctrica externa para tener la reacción inversa (Figura 1.4d). Por el principio de electroneutralidad, la entrada (salida) a cada electrodo de una cierta cantidad de iones de litio, implica recíprocamente la entrada (salida) de un número equivalente de electrones.

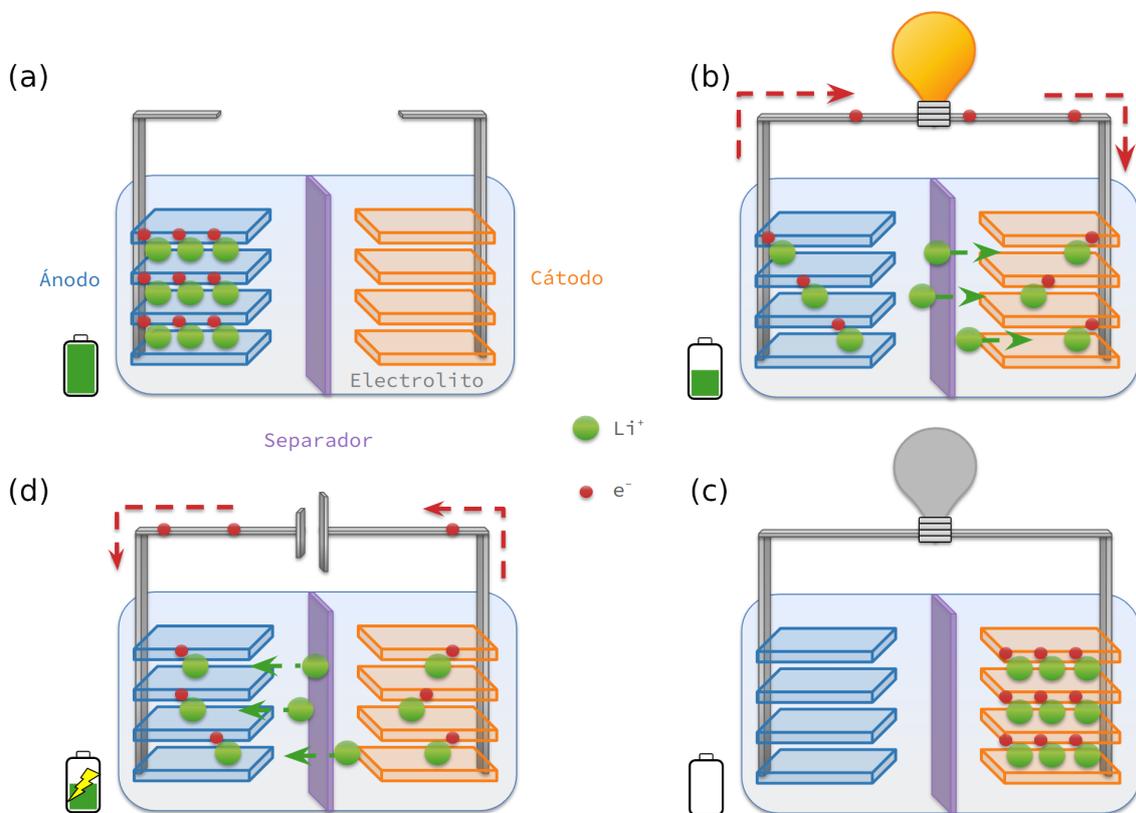


Figura 1.4: Esquema de las componentes y el funcionamiento de una batería de ion-litio: (a) Batería completamente cargada, (b) durante la descarga, (c) completamente descargada, y (d) durante la carga.

La tendencia obtenida en el aumento de densidad de energía, ya observada de la Figura 1.3, fue posible gracias a una mejor ingeniería en la celda. Los próximos grandes desafíos en el área de estudio aparecen en el desarrollo de nuevos materiales en cada uno de los componentes de las baterías. Por ejemplo, la ya mencionada batería de WeLion introduce materiales distintos de aquellos implementados originalmente por Sony. En particular, el salto observado en el año 2005 se debe a la introducción de cátodos de LiFePO₄ (LFP). A continuación se mencionan algunas variantes a las distintas partes de las baterías presentadas en la Figura 1.4 que se encuentran en etapas de investigación y algunas de ellas ya comercializadas.

Con respecto a los cátodos, idealmente deben ser estables a temperatura ambiente, tener un voltaje y una capacidad específica alta. Además, se busca que no sean tóxicos y que sean amigables con el medioambiente. Los cátodos más utilizados suelen hacer uso de metales de transición, como el ya mencionado óxido de cobalto (LiCoO_2 o LCO), que posee una capacidad teórica relativamente alta de 274 mAhg^{-1} y un buen desempeño en su ciclabilidad, pero es un material caro y tóxico [Akhilash et al., 2021]. Una alternativa que aparece frente al mismo es el LiNiO_2 (LNO), que es isoestructural al LCO, posee una capacidad teórica similar de 273 mAhg^{-1} y tiene un menor costo. Sin embargo, es difícil de sintetizar y se ha observado la formación de una fase electroquímicamente inactiva cuando la concentración de litio alcanza el 50 % [Bianchini et al., 2019]. Otra de las variantes propuestas al LCO es la espinela LiMnO_2 (LMO), que presenta un voltaje alto, cercano a los 4 V vs Li/Li^+ , es más barato que el LCO y no es tóxico. Sin embargo, el LMO presenta una pérdida considerable de la capacidad con los ciclos [Bhandari and Bhattacharya, 2016]. Basándose en estos tres metales de transición se han desarrollado compuestos de intercalación con la fórmula general $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ (NMC). Para conseguir un material catódico viable, existen relaciones de compromiso entre las proporciones de cada uno de los metales según los aspectos que se deseen: alta capacidad (más níquel), mejor estabilidad de ciclado (más cobalto) o seguridad/costo (más manganeso). También se han investigado los cátodos $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ (NMO) debido a su densidad de energía similar a la del LCO pero con una reducción en los costos. Además, se han obtenido capacidades cercanas a los 180 mAhg^{-1} a una C-rate de 6 C. Otra de las opciones es el dopaje de LiNiO_2 con cationes de cobalto y aluminio, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)\text{O}_2$ (NCA), que en la composición $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ [Chen et al., 2004] es comercializada dentro de algunos de los modelos de EVs de Tesla, ya que posee una capacidad alta ($\sim 200 \text{ mAhg}^{-1}$) y una gran vida útil comparada a la del LCO. Por otro lado, la olivina LFP fue introducida como material catódico a fines de la década de 1990 por el grupo de Goodenough [Padhi et al., 1997], donde encontraron capacidades menores a los 120 mAhg^{-1} , pero ganó interés debido a su estabilidad térmica, su bajo costo y a la naturaleza ambiental benigna del fosfato de hierro. Los problemas asociados al LFP son la conductividad eléctrica y la difusividad del litio bajas, sin embargo, debido a sus ventajas ya ha sido exitosamente comercializado en EVs.

Los electrolitos son sistemas conformados por una mezcla de disolventes, una sal y aditivos. Las soluciones electrolíticas que se utilizan en las LIBs actuales consisten de disolventes de carbonato de etileno (EC) y carbonatos lineales, como el carbonato de etilo y metilo (EMC) o el carbonato de dimetilo (DMC), combinados con LiPF_6 como sal de litio. Los aditivos que se utilizan en las soluciones comerciales no suelen divulgarse [Schipper and Aurbach, 2016]. Algunas de las investigaciones que se llevan a cabo en la actualidad incluyen solventes de baja viscosidad [Logan and Dahn, 2020], mejoras en su seguridad [Wang et al., 2019b] y electrolitos de estado sólido [Zheng et al., 2018].

En lo que respecta al ánodo, en 1990 el grupo de Jeff Dahn [Fong et al., 1990] propuso la utilización de grafito, que ha dominado el mercado de las baterías debido a la estabilidad de los mismos, su expansión volumétrica leve del 10 % durante la intercalación de litio, su alta conductividad y buena eficiencia; además, es un material abundante y no es tóxico. Otro material anódico de intercalación es el titanato de litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) que posee la ventaja de no sufrir cambios estructurales durante el proceso de intercalación de litio, pero su potencial de operación es relativamente alto y por lo tanto su densidad energética es baja comparada a otros ánodos. Otro proceso que puede darse en los ánodos durante su carga es la aleación de los iones de litio con algún otro elemento químico. Dentro de estos materiales se encuentran el silicio y el estaño que poseen capacidades teóricas de 3579 mAhg^{-1} y 960 mAhg^{-1} , respectivamente. Ambos materiales además cuentan con las ventajas de ser baratos, abundantes y amigables con el medio ambiente. Sin embargo, ambos presentan un

cambio de volumen durante la litación y la deslitación que ronda el 300 % y llevan asociadas pérdidas en la capacidad irreversibles desde el primer ciclo. Algunas de las causantes de estas desventajas son: la pulverización de partículas que provoca la desconexión con el colector de carga, la formación de una SEI (*solid-electrolyte interface*) renovada en cada ciclo y la retención de iones de litio en las aleaciones debido a la cinética lenta o a la formación de aleaciones altamente estables. Para reducir estos problemas se han desarrollado y se continúan estudiando distintas estrategias, entre ellas, por ejemplo, la utilización de nanoestructuras, matrices para disminuir la tensión y construcción de compartimentos para acomodar la expansión volumétrica [Zuo et al., 2017]. Sin embargo, para algunas de ellas son necesarios pasos experimentales complicados que requieren mucho tiempo, son costosos y difíciles de escalar con fines de producción comercial.

Otros materiales que experimentan procesos distintos también han llamado la atención de la comunidad científica [Nitta et al., 2015]; entre ellos destacan el azufre, debido a su capacidad teórica de 1675 mAhg^{-1} , su bajo costo y su abundancia en la tierra. Otro caso llamativo es el de las baterías de litio-oxígeno (LiO_2 , también llamadas baterías de litio-aire) que presentan densidades de energía teóricas 4 veces mayores que las baterías actuales.

En la Figura 1.5 se muestra el incremento en las últimas dos décadas de los artículos científicos publicados en el área de las baterías de litio y, en particular, de las dos ramas estudiadas en esta tesis: la carga rápida y los ánodos de Si. En dicha figura se presentan datos extraídos de la base de datos Scopus [Scopus, 2023], acerca del número de publicaciones anuales normalizado con respecto al número de publicaciones en el año 2003, año en el que hubo 710 publicaciones en baterías de litio, 32 sobre ánodos de Si y 0 sobre carga rápida, por lo que se normalizó en este caso a la única publicación del 2004 en el tema. La normalización y la escala logarítmica en la Figura 1.5 permiten observar cualitativamente que la pendien-

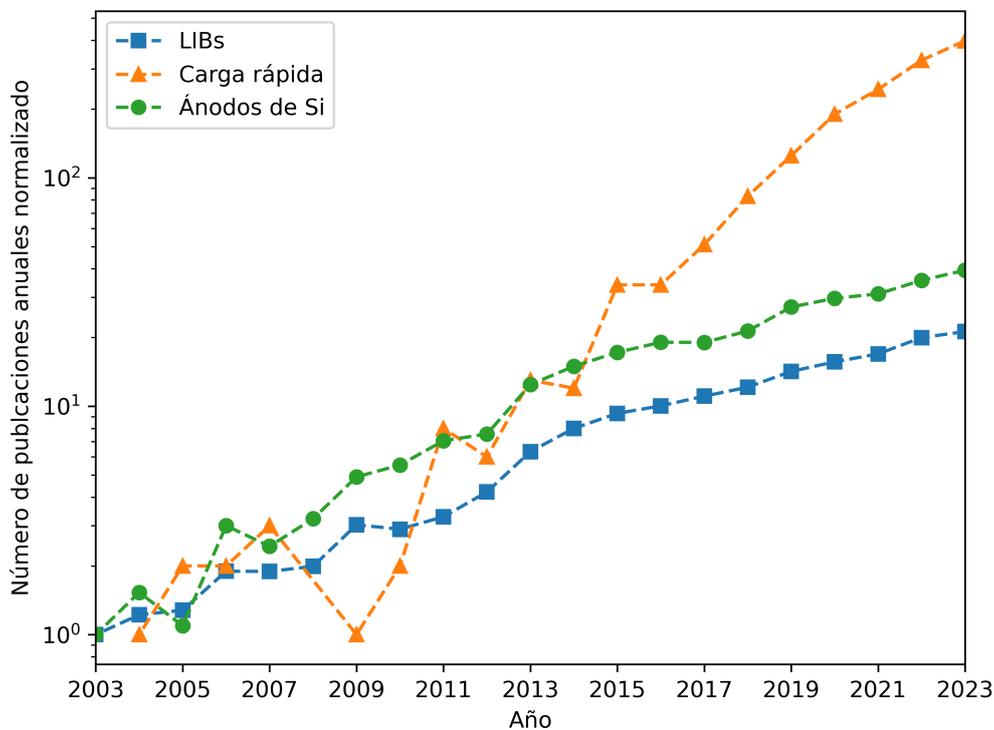


Figura 1.5: Número de publicaciones anuales normalizado con respecto al año 2003. Las consultas realizadas en Scopus [Scopus, 2023] incluyen: lithium AND battery (LIBs, en azul), lithium AND battery AND fast-charging (Carga rápida, en naranja) y lithium AND battery AND silicon anodes (Ánodos de Si, en verde).

te de crecimiento de publicaciones relacionadas con la carga rápida de baterías de litio es considerablemente mayor que de las otras dos. Además, los ánodos de Si se encuentran dentro de lo que sería el crecimiento promedio del área de las baterías de litio. Un análisis cuantitativo permite determinar que en la última década el aumento de porcentaje anual de publicaciones promedio fue del 15 % y 16 % para las baterías de litio y para los ánodos de silicio, respectivamente, mientras que para la carga rápida este porcentaje promedio asciende al 52 %. Este análisis de datos demuestra la relevancia que la comunidad científica le da a los temas estudiados en esta tesis.

1.4 Objetivos y estructura de la tesis

Esta tesis tiene como objetivo estudiar materiales que se utilizan para el desarrollo de electrodos de baterías de ion-litio de próxima generación mediante distintos modelados computacionales. La misma se encuentra dividida en tres partes, la primera de ellas sobre la Motivación y fundamentos consistente de dos capítulos, el capítulo 1 con esta introducción y el capítulo 2 con la descripción de los distintos métodos computacionales utilizados. La Parte II se divide en dos capítulos, ambos relacionados con la carga rápida de baterías de ion-litio. En el capítulo 3 se desarrolla un modelo para ajustar datos experimentales en condiciones galvanostáticas y predecir el tamaño óptimo de partículas que permita retener un 80 % de su capacidad frente a una carga realizada en 15 minutos [Fernandez et al., 2023a]. El capítulo 4 introduce por primera vez en la literatura una métrica universal que permite estandarizar las comparaciones del desempeño entre distintos materiales considerados en aplicaciones de carga rápida. La Parte III se centra en el estudio de las aleaciones presentes en los ánodos de silicio y se divide en tres capítulos. El capítulo 5 caracteriza las estructuras de Li-Si encontradas con un potencial reactivo y con un método de exploración acelerada de mínimos locales propuesto [Fernandez et al., 2021]. En el capítulo 6 se parametriza un modelo DFTB (*density functional tight-binding*) para la interacción Li-Si mediante un algoritmo que asigna pesos a las distintas estructuras consideradas para el ajuste [Oviedo et al., 2023a]. En el capítulo 7 se proponen modelos de vecinos más cercanos para predecir mediciones de rayos x , RMN y Mössbauer a partir de las configuraciones atómicas [Fernandez et al., 2023b]. Cada uno de los capítulos mencionados en estas dos últimas partes se componen de una introducción, detalles de los métodos computacionales utilizados, los resultados junto a las discusiones de los mismos y conclusiones parciales. Por último, se cierra la tesis con el capítulo 8 con los comentarios finales de la misma.

Capítulo 2

Métodos computacionales

En este capítulo se introducen las técnicas de simulación computacional que se utilizan en esta tesis. Esta incluye distintas escalas espaciales y temporales, por lo que se introducen tanto modelos atomísticos como modelos del continuo. Además, se mencionan los softwares que se utilizaron/implementaron a lo largo de la tesis.

2.1 Técnicas de simulación a distintas escalas

Dentro de la física, la química y las ciencias de los materiales existen diversas técnicas computacionales para desarrollar modelos capaces de predecir y entender las propiedades de algún sistema en particular. Estos modelos no son más que abstracciones matemáticas o lógicas de la realidad que permiten obtener dicha información de interés a costa de renunciar a otra [Franco, 2013]. En la Figura 2.1 se muestran aplicaciones específicas de simulaciones numéricas que cubren distintos intervalos de escalas espaciales y temporales. Con respecto a las baterías de litio, se han estudiado distintas componentes de las mismas con técnicas tales como DFT [He et al., 2019], Dinámica molecular [Yao et al., 2022], Monte Carlo [Mercer et al., 2017], Monte Carlo cinético [Gavilán-Arriazu et al., 2021], Dinámica mesoescala [Ryan and Mukherjee, 2019] y Modelos del continuo [Brosa Planella et al., 2022]. En particular, en esta tesis se utilizan las técnicas resaltadas con colores en la Figura 2.1 para estudiar distintos aspectos de materiales de interés en el área de las baterías de ion-litio.

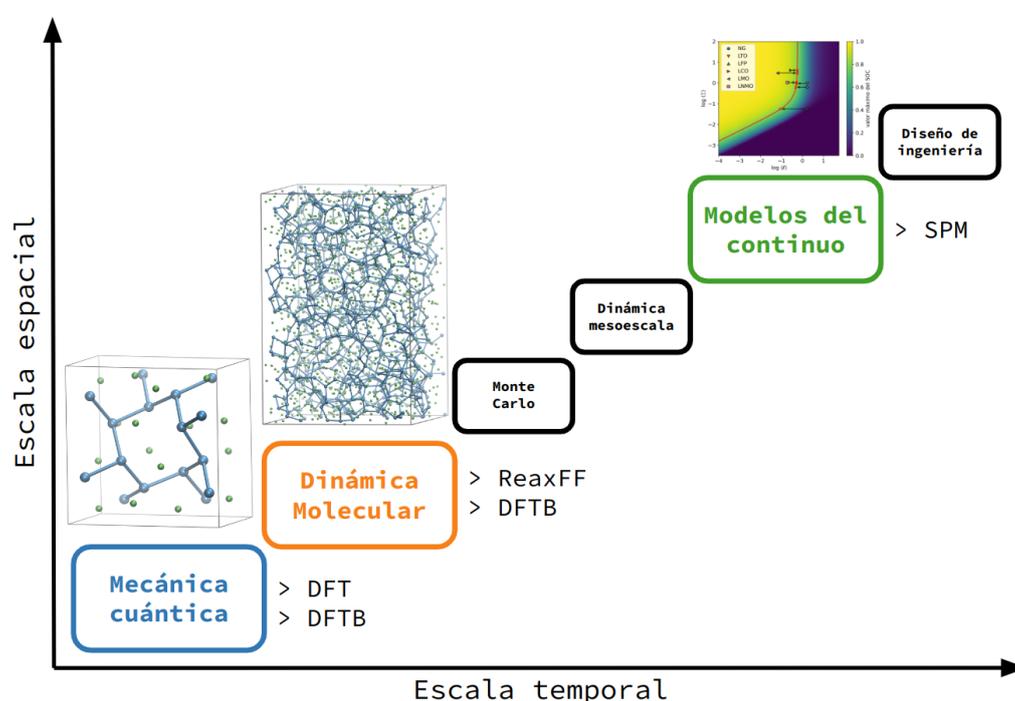


Figura 2.1: Esquema de escalas espaciales y temporales relativas de distintas técnicas de simulaciones computacionales. Se destacan con colores aquellas que se utilizaron en esta tesis mientras que se mencionan otras.

Los métodos experimentales tradicionales de prueba y error requieren demasiado tiempo como para seguir el ritmo rápido de crecimiento en la demanda de sistemas de almacenamiento y transporte de energía. Esto ha atraído la atención de investigadores e ingenieros hacia el desarrollo de modelos computacionales, desde la escala atómica hasta la escala del continuo, y la integración de las mismas, para tener una herramienta predictiva para resolver los problemas relacionados a los electrones, los átomos, los clusters, las partículas, los electrodos, las celdas e incluso el pack de baterías [Shi et al., 2015]. En particular, en la escala atómica usualmente se tienen predicciones bajo equilibrio termodinámico de propiedades como la estructura, transformaciones de fase, energías de activación, entre otras, como se lo realiza en la Parte III de esta tesis para el caso de los ánodos de silicio. Además de esto, se busca encontrar relaciones que mapeen dichas propiedades con descriptores más simples de obtener [Juan et al., 2021], como se propone en la Parte II de esta tesis al ajustar datos experimentales con un modelo del continuo.

Como perspectiva futura, las técnicas de simulación a distintas escalas mencionadas aquí pueden combinarse para desarrollar modelos multi-escala [Franco et al., 2019], y a su vez también pueden aplicarse métodos de inteligencia artificial/aprendizaje automático [Lombardo et al., 2021], con el objetivo diseñar y optimizar las baterías de litio de próxima generación.

2.2 Modelos atomísticos

2.2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

El desarrollo de la mecánica cuántica, y las observaciones experimentales que la validan, fue uno de los avances científicos más significativos del siglo XX. Esta teoría permite estudiar cómo varía la energía de los materiales con la ubicación de los átomos. Esto gracias a la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa el movimiento de los núcleos del de los electrones al considerar que los primeros son mucho más pesados que los segundos. Esto implica que se puede considerar que los electrones responden mucho más rápido a los cambios en su entorno que los núcleos, lo que permite resolver las ecuaciones que describen su movimiento fijando las posiciones de los núcleos atómicos. Así se encuentra el estado fundamental de los electrones, es decir, su configuración de menor energía [Shankar, 2012].

La ecuación de Schrödinger no-relativista e independiente del tiempo,

$$H\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

caracteriza un sistema físico desde un enfoque cuántico, donde ψ es un conjunto de soluciones, o autoestados, del Hamiltoniano H que tienen asociados los autovalores E que satisfacen dicha ecuación.

La cantidad que puede medirse es la probabilidad de que los N electrones estén en un conjunto de posiciones $\{\mathbf{r}_i\}$ en cualquier orden. Una cantidad relacionada a dicha probabilidad es la densidad de electrones, $n(\mathbf{r})$, que en el caso de un sistema de electrones independientes se puede escribir como

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde la suma se realiza sobre todos los electrones i y el producto de ψ_i con su complejo conjugado ψ_i^* es el cálculo de la probabilidad asociada al electrón i . Lo destacable de esta ecuación es que reduce la solución completa de la función de onda de la ecuación de Schrödinger de $3N$ coordenadas a tan sólo 3 y, además, contiene una gran cantidad de información que es observable, $n(\mathbf{r})$.

La teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT por sus siglas en inglés *Density functional theory*) es un método altamente efectivo para encontrar soluciones a la ecuación fundamental que describe el comportamiento cuántico de átomos y moléculas en sistemas de materia condensada, la ecuación 2.1 de Schrödinger, en situaciones de utilidad práctica [Sholl and Steckel, 2022]. La misma se basa en dos teoremas matemáticos fundamentales demostrados por Hohenberg y Kohn [Hohenberg and Kohn, 1964] y la derivación de un conjunto de ecuaciones realizada por Kohn y Sham [Kohn and Sham, 1965].

El primero de los teoremas establece: “La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional unívoco de la densidad electrónica”, es decir que la energía E puede expresarse como $E[n(\mathbf{r})]$.

El segundo teorema define la siguiente propiedad: “La densidad electrónica que minimiza

la energía del funcional global es la densidad verdadera de los electrones correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger". Si se conociera la forma del funcional "verdadera" podría variarse la densidad electrónica hasta que se minimice su energía, este es el principio variacional y en la práctica se lo utiliza con formas aproximadas del funcional.

Al funcional de la energía se lo puede plantear en dos términos,

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{conocido}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{XC}}[\{\psi_i\}]. \quad (2.3)$$

El primero de ellos involucra cuatro contribuciones que pueden expresarse analíticamente: la energía cinética del electrón y las interacciones de tipo Coulomb (electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo), mientras que el segundo de los términos es el funcional de la correlación de intercambio que se define para incluir todos los efectos mecánico cuánticos que no estén incluidos en los términos "conocidos". Kohn y Sham demostraron que la solución de la ecuación puede plantearse en términos de la función de onda de un sólo electrón que depende de tres variables espaciales.

De la "derivada" del funcional de la correlación de intercambio puede definirse el potencial de correlación de intercambio como sigue

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.4)$$

La solución exacta de la densidad electrónica ha sido demostrada para un gas uniforme de electrones. Luego, una aproximación local de la densidad (LDA, *local density approximation*) utiliza la densidad local para definir un potencial de correlación de intercambio aproximado,

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = V_{\text{XC}}^{\text{gas de electrones}}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.5)$$

Otras aproximaciones también utilizan información del gradiente local en la densidad electrónica, lo cual define la aproximación generalizada del gradiente (GGA, *generalized gradient approximation*). Uno de los funcionales más utilizados para sólidos es el de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

2.2.2. Funcional de la densidad de enlace fuerte (DFTB)

El formalismo del funcional de densidad de enlace fuerte (DFTB, *density functional tight-binding*) ha sido ampliamente descrito en la literatura [Elstner et al., 1998a; Frauenheim et al., 2000; Seifert, 2007; Gaus et al., 2011]. El método DFTB se basa en una expansión a segundo orden de la energía de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con respecto a una fluctuación de la densidad electrónica de referencia [Foulkes and Haydock, 1989]. La energía de DFTB resultante puede escribirse de la siguiente manera:

$$E_{\text{DFTB}} = \sum_i^{\text{occ}} \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{AB} \gamma_{AB} \Delta q_A \Delta q_B + E_{\text{rep}}^{AB} \quad (2.6)$$

donde ψ_i denota los orbitales Kohn-Sham (KS) de una partícula y se expande en una combinación lineal de un conjunto de orbitales de valencia pseudoatómicos de tipo Slater ϕ_v ,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_v c_{vi} \phi_v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A), \quad (2.7)$$

que se determinan resolviendo la ecuación secular KS

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} \left(H_{v\mu}^0 - \epsilon_i S_{v\mu} \right) = 0, \quad \forall v, i \quad (2.8)$$

donde $S_{v\mu} = \langle \phi_v | \phi_{\mu} \rangle$ y ϵ_v son la matriz de superposición y los autovalores de un átomo aislado, respectivamente. $H_{v\mu}^0$ es el Hamiltoniano efectivo KS generado con la densidad electrónica de referencia, ρ^0 , y está definido como

$$H_{v\mu}^0 = \begin{cases} \epsilon_{\mu} & \text{si } v = \mu \\ \langle \phi_v | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} [\rho_A^0 + \rho_B^0] | \phi_v \rangle & \text{si } \mu \in A, v \in B \text{ y } A \neq B \\ 0 & \text{si no} \end{cases} \quad (2.9)$$

donde ρ_X^0 es la densidad de referencia de un átomo neutro X y v_{eff} el potencial KS efectivo, construido a partir de la superposición de densidades centradas en átomos neutros. En particular, los elementos de la matriz del Hamiltoniano dependen solo de los átomos A y B , por lo tanto sólo se calculan explícitamente los elementos de dos centros de las matrices del Hamiltoniano y de superposición en función de la distancia y la orientación, usando las reglas de transformación de Slater-Koster [Slater and Koster, 1954].

Una de las partes cruciales del uso del método DFTB es calcular las funciones base y las densidades atómicas ϕ y ρ^0 , respectivamente. Los orbitales pseudoatómicos y las densidades se obtienen de resolver las ecuaciones atómicas KS modificadas en las que se agrega un potencial de confinamiento, V_{conf} ,

$$[\hat{T} + V_{\text{eff}} + V_{\text{conf}}] \phi_{\mu} = \epsilon_{\mu} \phi_{\mu}. \quad (2.10)$$

Una práctica común dentro de la comunidad de DFTB consiste en elegir un potencial de confinamiento parabólico, cuadrático, o una función de ley de potencia.

El segundo término en la ecuación 2.6 es la energía debida a las fluctuaciones de cargas y se parametriza analíticamente como una función de las cargas orbitales y de γ_{AB} , que a su vez es una función de la separación interatómica y del parámetro de Hubbard, U , que se obtienen suponiendo que son iguales a los de los átomos aislados y se calculan como la diferencia de la afinidad electrónica y la energía de ionización para distintos momentos angulares orbitales [Elstner et al., 1998b]. $\Delta q_X = q_X - q_X^0$ es la carga de Mulliken inducida autoconsistente en el átomo X [Elstner et al., 1998a].

La contribución restante a la energía total de DFTB en la ecuación 2.6 es E_{rep} y se corresponde con el potencial repulsivo diatómico que depende de la distancia y contiene los efectos de los electrones del núcleo, los términos de repulsión ion-ion y efectos de intercambio-correlación. La energía total repulsiva de un sistema es una suma de contribuciones de potenciales repulsivos $V_{\text{rep}}(r)$ de cada par de átomos

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(r_{ij}) \quad (2.11)$$

donde i y j son los índices de los átomos en el sistema y r_{ij} es la distancia entre ellos. Generalmente se considera que V_{rep} es una función empírica que se determina al ajustar datos de cálculos de estructura electrónica de un nivel superior, como DFT. También se han utilizado métodos de aprendizaje automático para ajustar el potencial de repulsión, por ejemplo, en grafito [Panosetti et al., 2021; Anniés et al., 2021].

2.2.3. Dinámica molecular

En la mayoría de los experimentos que se realizan en un laboratorio se obtiene una serie de mediciones sobre sistemas macroscópicos, usualmente constituidos por más de 10^{20} moléculas, durante un período de tiempo, a las cuales luego se les realiza un promedio. La mecánica estadística ofrece una interpretación de las propiedades del equilibrio de sistemas macroscópicos a partir de una teoría molecular aplicada a su configuración microscópica [Hill, 1986].

Esta teoría relaciona el promedio temporal de una variable mecánica con el promedio de ensambles, donde un ensamble es una colección de un número muy largo de sistemas construidos de manera tal que reproducen las propiedades termodinámicas del sistema en cuestión a partir de sus configuraciones atómicas [Salinas, 2001]. Esto es el primer postulado de la Mecánica estadística y se lo conoce como la *hipótesis ergódica*: “El promedio temporal de una variable mecánica M en el sistema termodinámico de interés es igual al promedio de ensambles de M , en el límite del conjunto de ensambles que tiende a infinito, siempre que los sistemas del conjunto de ensambles reproduzcan el estado termodinámico y el entorno del sistema real de interés”. Para poder aplicar este postulado se necesita conocer la probabilidad relativa de cada uno de los estados presentes en el ensamble. A esto se refiere el segundo postulado de la Mecánica estadística de *igual probabilidad a priori*: “En un conjunto de ensambles representativo de un sistema termodinámico aislado, los sistemas del conjunto de ensambles se distribuyen uniformemente, es decir, con igual probabilidad o frecuencia, sobre los posibles estados con los valores especificados de dicho sistema termodinámico aislado”. En otras palabras, cada estado está representado por la misma cantidad de sistemas en el ensamble.

Cuando las *fluctuaciones* son pequeñas, la función de distribución de probabilidad de la variable mecánica M tiene una forma gaussiana en torno a su valor medio \bar{M} , por lo que su dispersión puede caracterizarse completamente por su desviación estándar σ_M , es decir,

$$\sigma_M = \sqrt{(M - \bar{M})^2}. \quad (2.12)$$

Puede demostrarse que las *fluctuaciones* de la variable mecánica M decrecen a medida que aumenta el número de partículas N presentes en el sistema de forma proporcional a la inversa de su raíz,

$$\frac{\sigma_M}{\bar{M}} \approx \mathcal{O}(N^{-1/2}). \quad (2.13)$$

Las simulaciones de Dinámica Molecular (MD, de sus siglas en inglés, *Molecular Dynamics*) consideran un sistema clásico de muchos cuerpos interactuantes bajo un campo de fuerzas newtoniano para estudiar propiedades de equilibrio y transporte. Dada la configuración de N partículas se tiene el siguiente sistema de ecuaciones de Newton por resolver

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.14)$$

donde m_i es la masa del átomo i , \mathbf{r}_i su posición y \mathbf{F}_i la fuerza. Estas ecuaciones de movimiento son integradas en intervalos de tiempo pequeños que permiten obtener la evolución temporal del sistema, es decir, su trayectoria. Ya introducida la mecánica estadística, pueden extraerse propiedades macroscópicas del sistema en equilibrio al considerar configuraciones microscópicas representativas a distintos instantes de tiempo de la trayectoria [Allen and Tildesley, 2017; Frenkel and Smit, 2001].

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama de flujo de un algoritmo típico de dinámica

molecular para entender el funcionamiento de esta técnica de simulación. El mismo está conformado por las siguientes partes:

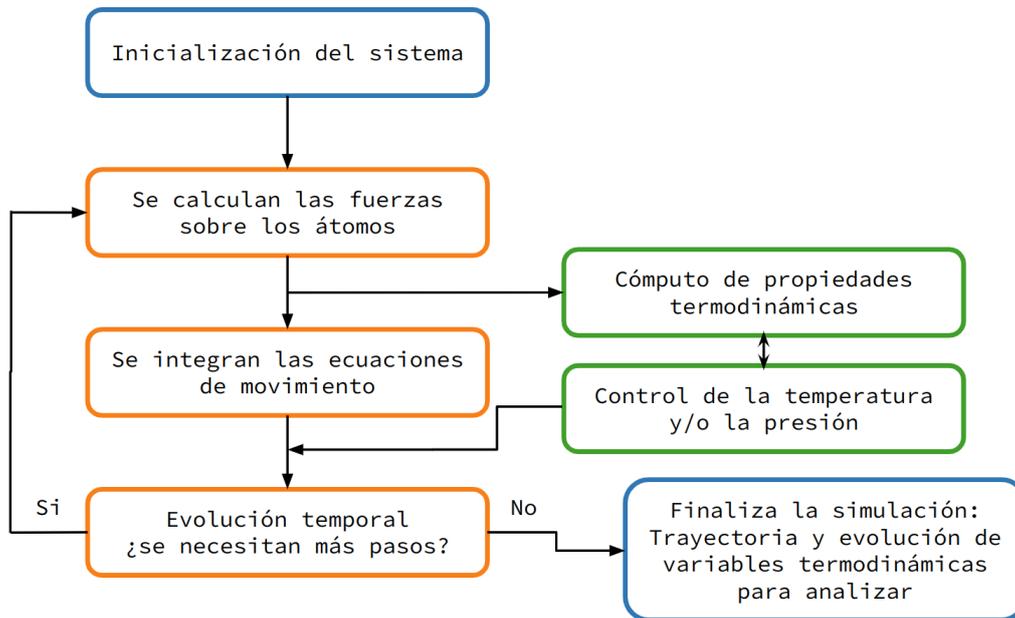


Figura 2.2: Esquema de un diagrama de flujo de una dinámica molecular usual.

1. **Inicialización del sistema:** se especifican las posiciones y velocidades iniciales de los átomos, el tamaño y la forma de la celda de simulación. También se elige un paso temporal y las condiciones de contorno.
2. **Campo de fuerzas:** con el sistema inicializado se calcula la fuerza sobre cada uno de los átomos.
3. **Cómputo de propiedades termodinámicas:** se realizan los cálculos de distintas cantidades de interés, como las energías potencial y cinética, la presión y la temperatura, etc.
4. **Integración de las ecuaciones de movimiento:** se integran las ecuaciones de Newton mediante algún integrador que obtiene las posiciones y velocidades del paso temporal siguiente a partir del actual.
5. **Control de la temperatura y/o la presión:** para que la simulación se realice en el ensemble termodinámico deseado.
6. **Evolución temporal:** se incrementa el tiempo adicionando un paso temporal y se vuelve a realizar el cálculo de las fuerzas sobre las nuevas configuraciones hasta alcanzar el número de pasos temporales deseados.

Luego de este proceso se tiene la evolución temporal de las distintas propiedades termodinámicas de interés y la trayectoria del sistema para ser analizada posteriormente, por ejemplo con los observables que se definirán en la sección 2.2.4. A continuación se dan más detalles sobre cada uno de los pasos mencionados.

2.2.3.1. Inicialización del sistema

Existe una base de datos, Materials Project [Jain et al., 2013], ampliamente utilizada en el ámbito académico y en la industria que recopila estructuras optimizadas con DFT, realiza nuevos cálculos y está abierta a la comunidad para su uso y colaboración. Antes de que los datos se carguen en la página, los mismos son comparados con resultados experimentales para determinar si están dentro de un rango de validez definido. En esta tesis en particular, se utilizaron distintas estructuras cristalinas de esta base de datos como condiciones iniciales para las posiciones y los tamaños de las celdas de simulación.

Las velocidades de los átomos suelen ser generadas de manera aleatoria, a través de un generador de números pseudo-aleatorio, tomando como argumento una semilla para la reproducibilidad de la simulación y una temperatura deseada para el sistema. Estos números son generados con una distribución gaussiana, donde el centro se fija a cero para que no haya una velocidad en el centro de masa y el ancho está relacionado a la temperatura seleccionada.

Además de dar la configuración inicial de los átomos, es necesario especificar si los mismos se encuentran dentro de una celda de simulación, con un tamaño en particular para cada una de las direcciones del sistema, o si interactúan fuera del borde de la estructura que conforman los mismos. En el primero de los casos se tienen condiciones periódicas de contorno (PBC, por sus siglas en inglés, *periodic boundary conditions*), que busca reproducir un sistema infinito, para que no existan efectos de borde, y consiste en considerar que los átomos se encuentran dentro de una celda unidad de una red infinita de celdas idénticas; en donde si un átomo sale por un extremo de la celda, ingresa por el opuesto.

2.2.3.2. Campo de fuerzas

Los potenciales interatómicos empíricos o semi-empíricos que usualmente se utilizan en las simulaciones de MD relacionan la fuerza sobre un átomo con el entorno del mismo a través de una forma funcional conocida. Existe una gran variedad de estos potenciales y la elección de uno de ellos depende del sistema de estudio, ya que algunos potenciales representan de mejor manera gases y otros metales. Por ejemplo, el potencial de Coulomb [Coulomb, 1789] considera las partículas como cargas puntuales que interactúan electrostáticamente. Los potenciales de Tersoff [Tersoff, 1988] o de Stillinger-Weber [Stillinger and Weber, 1985] se desarrollaron especialmente para el modelado de materiales con enlaces covalentes fuertes. El método del átomo embebido (EAM, de sus siglas en inglés) [Daw and Baskes, 1984] y el EAM modificado (MEAM) [Baskes, 1992] están diseñados para simular sistemas metálicos. Otros potenciales con enfoques más avanzados permiten simular reacciones químicas en algunos sistemas, como es el caso de el COMB (*charge-optimized many-body*) [Liang et al., 2012], que incorpora una equilibración de las cargas en el modelo, o el del ReaxFF (*reactive force fields*) [Van Duin et al., 2001], que combina en un solo modelo distintas componentes de las que fueron mencionadas. En el último tiempo también se han desarrollado potenciales interatómicos de aprendizaje automático [Behler, 2016, 2017; Deringer et al., 2019], que no tienen una forma funcional con una interpretación física, si no más bien un mapeo entre las posiciones y la fuerza o la energía de un cálculo de un nivel más complejo, como puede ser DFT.

Para calcular la fuerza que actúa sobre el átomo i se utiliza el opuesto de la derivada del potencial,

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.15)$$

Para entender el comportamiento de los campos de fuerza se considera como ejemplo representativo el potencial de a pares de Lennard-Jones [Lennard-Jones, 1931], debido a que tiene una expresión simple de analizar,

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.16)$$

donde r es la distancia entre dos átomos, ϵ indica la profundidad del pozo del potencial que se encuentra en $r_m = 2^{1/6}\sigma$ y σ es el radio del átomo. En la figura 2.3 se muestra el comportamiento de este potencial, si la distancia entre dos átomos es menor a r_m entonces se repelen, si es mayor a dicha distancia, se atraen. Cuando la distancia entre dos átomos es infinita, los mismos no interactúan, en el caso práctico se define una distancia de corte, conocida como el *radio de corte*, r_{cut} , a partir de la cual se considera que el potencial es nulo. Para evitar discontinuidades en este punto se suelen utilizar distintas técnicas como el truncado y desplazado o se multiplica al potencial alrededor de dicho punto por una función suave, que hace que el potencial se aproxime suavemente a cero.

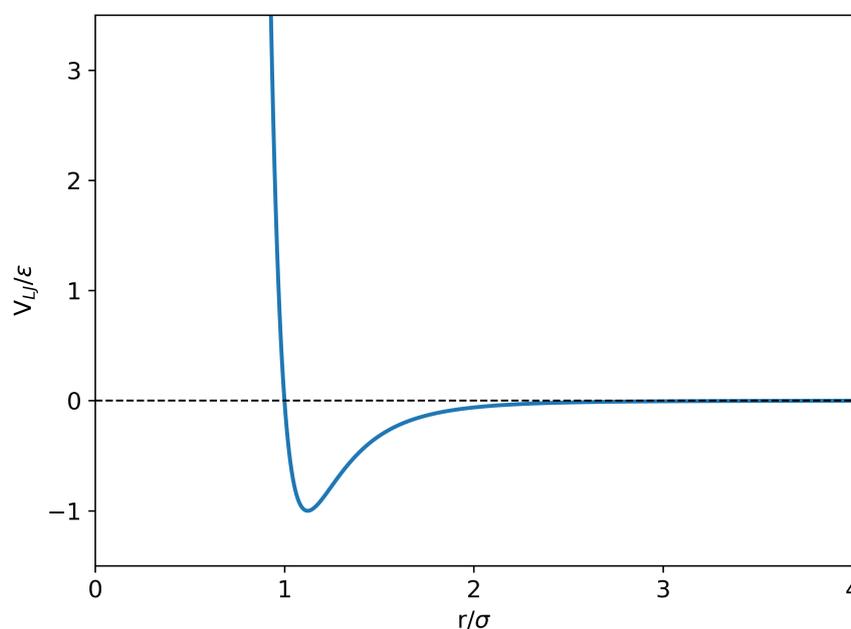


Figura 2.3: Gráfico de un potencial de Lennard-Jones en unidades reducidas.

El ReaxFF [Van Duin et al., 2001] es el potencial reactivo del estado del arte para utilizar en simulaciones de MD de sistemas de interés en baterías de litio, ya que representa adecuadamente la asociación y disociación de enlaces de átomos al considerar que la energía del sistema, E_{system} , se encuentra dividida en varias contribuciones de energías parciales,

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}. \quad (2.17)$$

Una de las suposiciones fundamentales del ReaxFF es que el orden de enlace entre un par de átomos puede obtenerse directamente de la distancia que los separa, esto se asegura con el término E_{bond} . E_{over} y E_{under} se agregan para imponer penalidades a los átomos sobrecordinados o subcoordinados, utilizando la teoría de la valencia del enlace. E_{val} considera la contribución a la energía por el ángulo de valencia, mientras que E_{pen} penaliza sistemas para reproducir la estabilidad de sistemas con dos dobles enlaces que comparten un átomo en un ángulo de valencia. Las contribuciones a la energía de los ángulos de torsión y de los efectos

de conjugación están dados por E_{tors} y E_{conj} , respectivamente. Por último, las interacciones repulsivas a distancias interatómicas cortas y las atractivas a distancias largas son incluidas para todos los pares de átomos mediante un término de van der Waals, E_{vdWaals} , utilizando un potencial de Morse, y uno de Coulomb, E_{Coulomb} , donde las cargas de los átomos se aproximan a través de un método de equilibración.

La expresión dada en la ecuación 2.17 implica una gran cantidad de parámetros ajustables que se obtienen a partir de cálculos de química cuántica sobre la disociación de enlaces, reacciones de moléculas pequeñas, energías de formación y geometrías de distintos compuestos. Una parametrización ya existente para el sistema Li-Si [Fan et al., 2013] se utiliza en el capítulo 5.

En los capítulos 6 y 7 se utiliza un enfoque híbrido que consiste en considerar el hamiltoniano del método DFTB, introducido en la sección 2.2.2, en la ecuación 2.15 para calcular las fuerzas en una dinámica molecular.

2.2.3.3. Cómputo de propiedades termodinámicas

Una vez que ya se conocen las posiciones, velocidades y fuerzas de todos los átomos, se tiene toda la información necesaria para computar distintas cantidades de interés. Por ejemplo, para el cálculo de la energía total (E_{tot}) se tiene la suma de la contribución potencial (E_{pot}) y de la cinética (E_{cin}),

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{cin}}. \quad (2.18)$$

La primera de ellas viene dada por

$$E_{\text{pot}} = \sum_{i<j} u(\mathbf{r}_{ij}), \quad (2.19)$$

donde $u(\mathbf{r}_{ij})$ es la contribución proveniente de la interacción entre los átomos i y j . Por otro lado, la energía cinética puede calcularse a partir de las velocidades de cada uno de los átomos como

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2, \quad (2.20)$$

donde m_i es la masa del átomo i y v_i^2 el módulo de su velocidad.

También suele ser de interés obtener el valor de la temperatura y de la presión del sistema. La temperatura en un paso de la simulación puede calcularse utilizando que

$$k_B T = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{N_f}, \quad (2.21)$$

donde k_B es la constante del Boltzmann y N_f los grados de libertad, aproximados usualmente por $3N$ para sistemas lo suficientemente grandes. Por último, la presión puede calcularse como

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{d \cdot V} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \quad (2.22)$$

donde ρ es la densidad, d la dimensión y V el volumen de la celda de simulación. El segundo término es conocido como el virial, donde \mathbf{r}_{ij} y $\mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij})$ son las distancias y las fuerzas entre los

átomos i y j .

2.2.3.4. Integración de las ecuaciones de movimiento

Para la integración de las ecuaciones de movimiento se utiliza un integrador que cumple con la función de evolucionar las velocidades y las posiciones de los átomos una vez que ya se conocen las fuerzas aplicadas sobre cada uno de ellos. Un integrador estándar, utilizado en esta tesis, es el *velocity Verlet*. Para las posiciones se tiene una actualización de las mismas, a partir del paso actual, como un desarrollo de Taylor de orden 2,

$$r(t + dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{f(t)}{2m}dt^2, \quad (2.23)$$

donde dt es el paso temporal y m la masa del átomo. Para las velocidades se tiene

$$v(t + dt) = v(t) + \frac{f(t + dt) + f(t)}{2m}dt, \quad (2.24)$$

es importante notar que para calcular la velocidad del paso temporal siguiente se necesita tener computadas las fuerzas anteriores y posteriores, por lo cual primero se calculan las posiciones y, a partir de ellas, las fuerzas y recién luego las velocidades.

2.2.3.5. Control de la temperatura y/o la presión

Debido a que la dinámica molecular usual se realiza en un ensamble con el número de partículas, el volumen y la energía total constantes (NVE) y la mayoría de los experimentos con los cuales se pueden comparar resultados se llevan a cabo en condiciones de temperatura y/o presión constante, es necesario introducir distintos termostatos y barostatos que permitan controlar estos parámetros en las simulaciones realizadas. Para modelar el comportamiento directamente de estados de equilibrio en estos ensambles, se puede modificar la dinámica molecular.

Desde el punto de vista de la mecánica estadística, a un sistema se le puede imponer una temperatura (ensamble NVT) si se lo pone en contacto con un baño térmico lo suficientemente grande. En dicho caso la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de energía viene dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann,

$$P(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp(-\beta p^2/(2m)), \quad (2.25)$$

donde β es la energía térmica $1/(k_B T)$. Esto quiere decir que la velocidad de un átomo no se mantiene constante cuando está en contacto con un baño térmico, sino que la misma puede fluctuar y la fluctuación va a depender de dicha temperatura de la siguiente forma

$$\sigma_T^2 = \frac{2}{3N} \langle T \rangle_{NVT}^2, \quad (2.26)$$

que proviene de calcular el segundo y el cuarto momento de la ecuación 2.25.

De manera análoga se puede dejar de suponer al volumen como constante y empezar a pensar que el mismo es una variable, acoplado el sistema a un pistón para tener una presión deseada (NPT).

Distintos termostatos y barostatos fueron utilizados durante esta tesis, ellos son: el termostato y barostato de Berendsen [Berendsen et al., 1984], el termostato de Langevin [Schneider

and Stoll, 1978; Kröger, 2005], el termostato de Nosé-Hoover [Nosé, 1984a,b; Hoover, 1985] y el barostato de Parrinello-Rahman [Parrinello and Rahman, 1981].

2.2.4. Análisis de configuraciones atómicas

Para analizar las configuraciones atómicas, provenientes de trayectorias de MD o de cálculos DFT, existen distintos observables usuales que pueden obtenerse a partir de las posiciones. Algunos de ellos dan información de carácter estructural, como puede ser la función distribución radial, y otros de carácter dinámico, como el desplazamiento cuadrático medio que puede ser utilizado para estimar coeficientes de difusión.

2.2.4.1. Funciones distribución radial

La función de distribución radial (RDF, de sus siglas en inglés *radial distribution function*), usualmente referida como $g(r)$, permite caracterizar la estructura local de un fluido describiendo la probabilidad de encontrar un átomo en una cáscara a una distancia r de un átomo de referencia,

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}), \quad (2.27)$$

donde V es el volumen de la celda de simulación, N el número de átomos y r_{ij} la distancia entre el átomo i y el j . Esta cantidad también puede calcularse como la razón entre la densidad media ρ a una distancia r del átomo de referencia y la densidad a esa misma distancia de un gas ideal.

Para el caso de sistemas que están conformados por más de un elemento se pueden analizar las distribuciones radiales de a pares parciales [Lamparter, 1995], donde se discrimina el tipo de átomos al considerar la probabilidad de encontrar un átomo, de tipo B, en un cascarón a una distancia r de un átomo de referencia, de tipo A, para definir las funciones distribución radial parciales

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_A N_B} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \delta(r - r_{ij}), \quad (2.28)$$

donde N_A y N_B son los números de átomos de tipo A y B, respectivamente.

Una característica importante de la RDF es que si sus picos están bien definidos, a distancias largas, entonces la estructura se corresponde con un sólido, si sus picos están ensanchados con respecto a estos y a medida que la distancia aumenta, la $g(r)$ empieza a oscilar alrededor de la unidad, entonces se corresponde con un líquido.

2.2.4.2. Función distribución radial de a pares

La combinación de las RDFs parciales de la ecuación 2.28 permite calcular la función distribución radial de a pares, $G(r)$, [Billinge, 2019]

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 \left[\sum_{\langle A,B \rangle} \frac{b_A b_B}{\langle b \rangle^2} g_{AB}(r) - 1 \right], \quad (2.29)$$

donde ρ_0 es la densidad de la celda de simulación, $\langle A,B \rangle$ considera las permutaciones sin repeticiones de A y B, b_A y b_B son los factores de dispersión de los átomos A y B, respec-

tivamente, y $\langle b \rangle$ es el factor de dispersión promedio de la celda de simulación. La $G(r)$ es directamente comparable con la función distribución radial de a pares (PDF) que se puede medir con rayos x.

2.2.4.3. Número de coordinación

El número de coordinación (CN, de sus siglas en inglés, *coordination number*), también llamado ligancia, de un átomo dado en un sistema, se define como el número de átomos, moléculas o iones unidos a él. El mismo se puede calcular a partir de la integral de la RDF,

$$\text{CN} = \int_0^{r_{\text{cut}}} g(r) dV, \quad (2.30)$$

donde r_{cut} es un radio de corte definido por el mínimo de la $g(r)$ después de su primer pico. De manera análoga pueden definirse el número de coordinación para segundos vecinos, cambiando los límites de integración para considerar el segundo pico de la $g(r)$, y así sucesivamente.

Así como se definieron las RDFs parciales en la ecuación 2.28, pueden definirse los números de coordinación de distintos tipos de átomos, CN_{AB} , que se corresponde con la cantidad de átomos vecinos de tipo B para un átomo central de tipo A. Para la elección del radio de corte en este caso se considera la $g_{\text{AB}}(r)$ correspondiente.

2.2.4.4. Observables electroquímicos

La energía de formación $F(\mathbf{r})$ de un compuesto es la energía que se requiere para generar una estructura a partir de los elementos puros de sus constituyentes. En particular, para un sistema binario A_xB (donde x es la cantidad de átomos de A en el sistema donde hay una estructura B) con la configuración atómica \mathbf{r} , se la puede calcular de la siguiente manera

$$F(\mathbf{r}) = E_{\text{A}_x\text{B}}(\mathbf{r}) - \frac{x E_{\text{A}} + E_{\text{B}}}{x + 1}, \quad (2.31)$$

donde $E_{\text{A}_x\text{B}}$ es la energía de la estructura A_xB por átomo, E_{A} y E_{B} son las energías cohesivas de los elementos puros.

Si esta energía de la ecuación 2.31 se utiliza como una aproximación a la energía de formación de Gibbs, entonces el potencial V viene dado por [Urban et al., 2016; Aydinol et al., 1997]

$$V(x) = -\frac{1}{e} \frac{dF(x)}{dx}, \quad (2.32)$$

donde e es la carga del electrón.

Algunos sistemas, como los ánodos de silicio estudiados en la parte III de esta tesis, presentan expansiones volumétricas que pueden caracterizarse con el cambio volumétrico fraccionario (fvc, *fractional volume change*) que se define utilizando una normalización relativa al número de átomos de tipo B en la estructura de acuerdo a

$$\text{fvc} = \frac{N_{\text{B}}}{V_{\text{B}}} \left(\frac{V_{\text{B},x}}{N_{\text{B},x}} - \frac{V_{\text{B}}}{N_{\text{B}}} \right), \quad (2.33)$$

donde V_{B} y N_{B} son el volumen y el número de átomos de tipo B en la celda unidad de B, $V_{\text{B},x}$ y $N_{\text{B},x}$ son el volumen y el número de átomos de tipo B en la celda de simulación de A_xB

para el valor correspondiente de x . Esta cantidad puede ser comparada con mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM, *atomic force microscopy*).

2.3 Modelos del continuo

A partir de los modelos atomísticos, introducidos en la sección 2.2, se encontró que desde el enfoque de la mecánica cuántica y de la mecánica estadística, se puede obtener información sobre cómo se comportan los materiales que componen las distintas partes de las baterías de ion-litio en la nanoescala. Esta información tiene una importancia crucial, pero sin embargo suele estar limitada por el tamaño (unos cientos o miles de átomos) y el tiempo (del orden de los nanosegundos) que pueden simular. Como consecuencia de esto, se suelen implementar modelos del continuo para estudiar a una escala mayor. En lo que respecta a las baterías de ion-litio, estos modelos consideran sus diferentes componentes como un medio continuo, en vez de considerar partículas discretas o átomos, lo que permite manejar escalas espaciales y temporales considerablemente mayores [Brosa Planella et al., 2022].

Los modelos de batería de tipo continuo pueden dividirse en dos categorías: empíricos y basados en física. Los modelos empíricos consisten en ajustar incrementalmente ecuaciones y parámetros para encontrar la mejor correspondencia con datos experimentales, representando así el comportamiento de la batería. Como ventaja de estos modelos puede destacarse su velocidad de cómputo y su conjunto reducido de parámetros, sin embargo no se basan en la física subyacente, lo que limita obtener una interpretación de los mecanismos internos de la batería. En contraste, los modelos basados en física representan los fenómenos físicos que gobiernan el comportamiento de la batería y pueden utilizarse para producir simulaciones con una precisión mayor, respecto a los empíricos. También existen modelos híbridos que combinan los mejores aspectos de ambas aproximaciones para lograr un compromiso adecuado entre la precisión y la velocidad computacional.

Muchos de los electrodos de intercalación de litio que se investigan en los laboratorios o que son incorporados en las baterías comerciales, pueden ser simulados con modelos matemáticos complejos que consideran las particularidades de cada caso [Doyle and Newman, 1995]. Los modelos que poseen un mayor nivel de detalles pueden ofrecer una mayor precisión sobre las propiedades específicas de un electrodo determinado, pero a su vez pueden dificultar la comprensión de los aspectos físicos ya que requieren una parametrización detallada, lo cual, además de ser una carga a veces innecesaria, dificulta una descripción más general del problema.

2.3.1. Modelo de una sola partícula

Los modelos de orden reducido buscan simplificar modelos más complejos pero conservar sus capacidades predictivas. Estos pueden mejorar la comprensión física y proporcionar soluciones precisas a un costo computacional significativamente menor. Este es el caso de los modelos de una sola partícula (SPM, *single particle model*), como el que se utiliza en esta tesis, se supone que todas las partículas dentro del electrodo se comportan de manera similar, lo que hace que todas puedan ser representadas por una sola partícula promedio para reducir la complejidad del modelado del continuo. Estos modelos pueden ofrecer predicciones rápidas y precisas de materiales de baterías reales, lo que tiene numerosas aplicaciones posibles. Por ejemplo, pueden utilizarse como herramientas de diseño para predecir qué tamaño de partícula debería ser necesario para obtener una dada performance del material, como se realiza en la parte II de esta tesis.

En esta tesis se utiliza un modelo de una sola partícula recientemente propuesto [Gavilán-Arriazu et al., 2023] para construir diagramas galvanostáticos de la capacidad máxima al-

canzada por una sola partícula en función de dos parámetros adimensionales: uno cinético,

$$\Xi = k^0 \sqrt{\frac{t_h}{C_r D}}, \quad (2.34)$$

y el otro de difusión finita,

$$\ell = d \frac{V}{A} \frac{C_r}{D t_h}, \quad (2.35)$$

donde k^0 es la constante cinética, D el coeficiente de difusión, V/A es la proporción volumen/superficie, d es el tamaño característico de la partícula, t_h el tiempo de una hora (en las unidades que corresponda) y C_r denota la velocidad de carga galvanostática (C-rate), que indica cuántas veces se puede cargar o descargar una batería en una hora. Los parámetros de todas las ecuaciones que siguen a continuación se presentan en la Tabla 2.1, y la forma en que emergen los parámetros Ξ y ℓ se detalla en la Sección 2.3.1.1.

En este modelo, el grado de intercalación x en el punto r y al tiempo t se obtiene resolviendo numéricamente la ecuación diferencial 1D de Fick [Bard et al., 2022]:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{(z-1)}{r} \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right) \right], \quad (2.36)$$

donde D es el coeficiente de difusión y z depende del tipo de geometría de la partícula [Vasiliev et al., 2016]. La ecuación 2.36 puede resolverse utilizando el método de Crank-Nicolson mediante diferencias finitas [Crank and Nicolson, 1947] con las siguientes condiciones de contorno en la superficie de la partícula ($r = 0$),

$$\left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)_0 = -\frac{I_c}{FA \frac{\rho}{M_r} D}, \quad (2.37)$$

y al centro de la partícula ($r = d$),

$$\left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)_d = 0. \quad (2.38)$$

En el caso galvanostático, que es el considerado en esta tesis, la condición de corriente constante se fija con la ecuación de Butler-Volmer [Bard et al., 2022]

$$I_c = FA \frac{\rho}{M_r} k^0 \left\{ x_s \exp \left[\frac{(1-\alpha)F(E-E^0)}{RT} \right] - (1-x_s) \exp \left[-\frac{\alpha F(E-E^0)}{RT} \right] \right\} \quad (2.39)$$

El modelo parte de las siguientes suposiciones:

El transporte de carga dentro de la partícula está limitado por el movimiento de los iones insertados, es decir que el transporte electrónico es rápido.

La difusión de los iones obedece la segunda Ley de Fick 1D para geometría plana, cilíndrica o esférica.

Se ignoran limitaciones en la transferencia de masa en el electrolito, dado que el coeficiente de difusión de Li^+ en este medio es del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Valøen and Reimers, 2005], es decir, varios órdenes de magnitud mayor que en cualquiera de los materiales analizados.

Tabla 2.1: Parámetros involucrados en las ecuaciones del modelo de una sola partícula.

Parámetro	Definición
$\Xi = k^0 \sqrt{t_h / (C_r D)}$	Parámetro galvanostático cinético
$\ell = d(V/A)(C_r / (Dt_h))$	Parámetro galvanostático de difusión finita
D	Coefficiente de difusión del Li^+
t, t_h	Tiempo y tiempo para una hora
C_r	velocidad de carga galvanostática (C-rate)
x, x_s	Grado de intercalación en el electrodo y en la interfase electrodo/electrolito
$Q, Q_{\text{máx}}$	Capacidad y capacidad máxima
SOC	Estado de la Carga, $\text{SOC} = Q/Q_{\text{máx}}$
z	Parámetro para establecer la geometría de la partícula: plana ($z = 1$), cilíndrica ($z = 2$) o esférica ($z = 3$)
d	Longitud de difusión – radio de la partícula – espesor de la lámina
r	Distancia definida entre 0 y d ($0 \leq r \leq d$)
V	Volumen del material activo
A	Área superficial del electrodo/electrolito
V/A	Proporción volumen/superficie, para la geometría plana toma el valor de d , cilíndrica ($d/2$) o esférica ($d/3$)
I_c, i_c	Corriente y densidad de corriente (constantes)
k^0	Constante cinética
E, E^0, E_{off}	Potencial del electrodo de trabajo vs Li/Li^+ , potencial de equilibrio y de corte
α	Coefficiente de transferencia de carga
ρ	Densidad del material
M_r	Masa molecular del material
F	Constante de Faraday
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta

El coeficiente de difusión, D , permanece constante durante todo el proceso de intercalación.

El flujo de iones en el centro de la partícula es cero.

La transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito se describe mediante la ecuación de Butler-Volmer.

La constante cinética, k^0 , es la misma durante todo el proceso de intercalación.

La resistencia de la celda está dada por un valor constante, R_Ω .

Se ignora la interacción entre los iones intercalados.

No se consideran los cambios volumétricos de la partícula durante su carga/descarga.

También se ignoran migraciones de los iones por la presencia de un campo eléctrico y reacciones secundarias.

La influencia de la mayoría de estas limitaciones a la hora de obtener la capacidad de la partícula se discuten en la referencia [Gavilán-Arriazu et al., 2023].

2.3.1.1. Derivación de los parámetros adimensionales

En esta sección se derivan los parámetros adimensionales Ξ y ℓ introducidos en las ecuaciones 2.34 y 2.35, respectivamente, considerando una geometría plana ($z = 1$ en la ecuación 2.36) y las siguientes condiciones de contorno para la ecuación de Fick,

$$x(r, 0) = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial x(r, t)}{\partial r} \right)_{r=d} = 0, \quad (2.40)$$

lo que significa que la perturbación a la concentración inicial es nula a tiempo 0 y que no hay flujo de iones en el centro del material, respectivamente. Se comienza aplicando una transformada de Laplace,

$$\hat{f}(s) = \mathcal{L}[f] = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt, \quad (2.41)$$

término de la izquierda de la ecuación 2.36 de Fick

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial x(r, t)}{\partial t} \right] = s\hat{x}(r, s) \quad (2.42)$$

y al derecho

$$\mathcal{L} \left[D \frac{\partial^2 x(r, t)}{\partial r^2} \right] = D \frac{\partial^2 \hat{x}(r, s)}{\partial r^2}. \quad (2.43)$$

Esto lleva a una ecuación diferencial ordinaria (ODE) de segundo orden

$$\frac{\partial^2 \hat{x}(r, s)}{\partial r^2} - \frac{s}{D} \hat{x}(r, s) = 0, \quad (2.44)$$

donde a las condiciones de contorno de la ecuación 2.40 también es necesario aplicarles la transformada de Laplace, pero al ser nula para ambos casos esto se mantiene. Como la ecuación 2.44 es una ODE lineal homogénea con coeficientes constantes, su solución general tiene la siguiente forma

$$\hat{x}(r, s) = a(s)e^{-\sqrt{s/D}r} + b(s)e^{\sqrt{s/D}r}. \quad (2.45)$$

donde $a(s)$ y $b(s)$ son constantes de integración independientes de r , para la condición de contorno considerada y definiendo la transformada de Laplace del flujo (\hat{j}) como la derivada de la concentración con respecto a la posición se puede encontrar que

$$b(s) = a(s)e^{-2\sqrt{s/D}r}, \quad (2.46)$$

por lo cual

$$\hat{x}(r, s) = \frac{\hat{J}(r, s) \left\{ e^{-\sqrt{s/D}r} + e^{\sqrt{s/D}(r-2d)} \right\}}{\sqrt{Ds} \left\{ e^{-\sqrt{s/D}r} - e^{\sqrt{s/D}(r-2d)} \right\}}. \quad (2.47)$$

Si se multiplica y divide por $e^{\sqrt{s/D}d}$ se tiene que

$$\hat{x}(r, s) = \frac{\hat{J}(r, s)}{\sqrt{Ds}} \coth[\sqrt{s/D}(d-r)], \quad (2.48)$$

de donde al aplicar el teorema de convolución ¹ se obtiene que

$$x(r, t) = \int_0^t \frac{1}{d-r} \Theta_3 \left(0 \left| \frac{D}{(d-r)^2} (t-\tau) \right. \right) J(r, \tau) d\tau. \quad (2.50)$$

donde $\Theta_3(v|x)$ es la función tita [Bieniasz, 2015] dada por la siguiente expresión

$$\Theta_3(v|x) = \frac{1}{\sqrt{\pi x}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{x}(v+n)^2}. \quad (2.51)$$

En la frontera $r = 0$, donde la transferencia de carga ocurre se tiene

$$x(0, t) = \int_0^t \frac{1}{d} \Theta_3 \left(0 \left| \frac{D}{d^2} (t-\tau) \right. \right) J(0, \tau) d\tau, \quad (2.52)$$

por lo que se concluye que la concentración está relacionada con la convolución de la corriente en dicha frontera.

Ahora, con el propósito de relacionar la concentración con la corriente ahí, se utiliza la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 2.39) con la definición $\xi = (nF/RT)(E - E^0)$

$$\frac{i}{nF} = k^0 \left\{ c_R e^{\alpha_a \xi} + c_O e^{-\alpha_c \xi} \right\}, \quad (2.53)$$

donde c_R es la concentración de iones de Li insertados y c_O es la concentración de sitios disponibles. Como $c_O = c^0 - c_R$ y suponiendo que $\alpha_a + \alpha_c = 1$

$$\frac{i}{nF} = k^0 (e^{\alpha_a \xi} + e^{-\alpha_c \xi}) \left\{ c^0 \frac{1}{(1 + e^{-\xi})} - c_O \right\}, \quad (2.54)$$

Considerando la desviación de la concentración de la especie oxidada con respecto a su valor inicial,

$$x(r, t) = c(r, t) - c^0, \quad (2.55)$$

¹Teorema de convolución:

$$\mathcal{L}^{-1}\{\hat{f}(s)\hat{g}(s)\} = \int_0^t f(t-\tau)g(\tau)d\tau \quad (2.49)$$

con $f(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\hat{f}(s)\}$ y $g(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\hat{g}(s)\}$. En este caso se consideró $g(\tau) = \mathcal{L}^{-1}\hat{J}(r, s)$ y $f(\tau) = (1/\sqrt{D})\mathcal{L}^{-1}\left\{1/\sqrt{s} \coth[\sqrt{s/D}(d-x)]\right\}$.

se puede reescribir la ecuación 2.52 como

$$c(0, t) = c^0 + \int_0^t \frac{1}{d} \Theta_3 \left(0 \left| \frac{D}{d^2} (t - \tau) \right. \right) J(0, \tau) d\tau, \quad (2.56)$$

que junto a la ecuación 2.54 se la puede utilizar para obtener que [Aoki et al., 1984]

$$\frac{i}{nFc^0} = k^0 (e^{\alpha_a \xi} + e^{-\alpha_c \xi}) \left\{ c^0 \frac{1}{(1 + e^{-\xi})} - \frac{d}{D} \int_0^{u=\frac{Dt}{d^2}} \Theta_3(0 | (u - z)) \frac{i}{nFc^0} dz \right\}, \quad (2.57)$$

donde se realizó el cambio de variables $z = \frac{D}{d^2} \tau$ y se utilizó la relación entre el flujo y la densidad de corriente $J(0, \tau) = \frac{i}{nF}$.

Para demostrar la invariancia de la capacidad con los parámetros $\Xi = k^0 \sqrt{t_h / (C_r D)}$ (ecuación 2.34) y $\ell = d(V/A)(C_r / (Dt_h))$ (ecuación 2.35) se necesita relacionar la ocupación con el tiempo y la velocidad de carga galvanostática (C_r) con la corriente. Para esto último se tiene que

$$I_c = \frac{Q}{t_h} C_r \quad (2.58)$$

y a su vez

$$x = \frac{t}{t_h} C_r, \quad (2.59)$$

por lo que en condiciones galvanostáticas el tiempo de carga y la ocupación están linealmente relacionadas. A su vez, puede obtenerse que

$$\frac{i_c}{nFc^0} = \frac{V C_r}{A t_h}. \quad (2.60)$$

Si consideramos esta última ecuación y la corriente constante en la ecuación 2.57

$$\frac{V C_r}{A t_h} = k^0 (e^{\alpha_a \xi} + e^{-\alpha_c \xi}) \left\{ \frac{1}{(1 + e^{-\xi})} - \frac{V C_r d}{A t_h D} \int_0^{u=\frac{Dt}{d^2}} \Theta_3(0 | (u - z)) dz \right\}. \quad (2.61)$$

Si se define ahora la ecuación 2.35, que para el caso de un plano se tiene $\ell = \frac{d^2}{D} \left(\frac{C_r}{t_h} \right)$, y se usa que

$$\int_0^{z=u=\frac{Dt}{d^2}} \Theta_3(0 | u - z) dz = \frac{D t_h}{d^2 C_r} \int_0^{x'=x} \Theta_3 \left(0 \left| \frac{Dt_h x}{C_r d^2} - \frac{Dt_h x'}{C_r d^2} \right. \right) \quad (2.62)$$

se tiene

$$\frac{d C_r}{t_h} = k^0 (e^{\alpha_a \xi} + e^{-\alpha_c \xi}) \left\{ \frac{1}{(1 + e^{-\xi})} - \int_0^{x'=x} \Theta_3 \left(0 \left| \left(\frac{x}{\ell} - \frac{x'}{\ell} \right) \right. \right) dx' \right\}. \quad (2.63)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por el factor $\sqrt{\frac{t_h}{C_r D}}$

$$d \frac{C_r}{t_h} \sqrt{\frac{t_h}{C_r D}} = k^0 \sqrt{\frac{t_h}{C_r D}} (e^{\alpha_a \xi} + e^{-\alpha_c \xi}) \left\{ \frac{1}{(1 + e^{-\xi})} - \int_0^{x'=x} \Theta_3 \left(0 \left| \left(\frac{x}{\ell} - \frac{x}{\ell} \right) \right. \right) dx' \right\}, \quad (2.64)$$

de donde emerge la relación para Ξ (ecuación 2.34) y resulta que las soluciones de x en función de ξ sólo dependen de los parámetros ℓ y Ξ :

$$\sqrt{\ell} = \Xi (e^{\alpha_a \xi} + e^{-\alpha_c \xi}) \left\{ \frac{1}{(1 + e^{-\xi})} - \int_0^{x'=x} \Theta_3 \left(0 \left| \left(\frac{x}{\ell} - \frac{x}{\ell} \right) \right. \right) dx' \right\}. \quad (2.65)$$

2.4 Software

En la actualidad existe una gran cantidad de códigos que permiten realizar simulaciones de los distintos métodos descritos en las secciones anteriores de manera eficiente, aprovechando la estructura paralela de los procesadores o las tarjetas gráficas. A continuación se mencionan los softwares utilizados en esta tesis para cada caso:

DFT: se utilizó tanto el paquete de simulación GPAW [Enkovaara et al., 2010; Mortensen et al., 2005] del Entorno de Simulación Atómica [Larsen et al., 2017] como el programa QUANTUM ESPRESSO [Giannozzi et al., 2009, 2017].

DFTB: para el desarrollo del modelo DFTB, en el capítulo 6, se utilizó Hotcent [Van den Bossche, 2019b] y TANGO [Van den Bossche, 2018] junto a un programa Milonga que ejecuta distintas instancias de TANGO. Luego, para las simulaciones realizadas con esta parametrización de DFTB se utilizó DFTB+ [Hourahine et al., 2020].

Dinámica molecular: para estas simulaciones se empleó el software LAMMPS [Plimpton, 1995; Thompson et al., 2022], un código centrado en el modelado de materiales que permite simular con distintos campos de fuerzas, ensambles y condiciones de contorno. También se realizaron simulaciones con versiones modificadas de GEMS [Paz, 2020], que posee métodos de aceleración que no se encuentran en el primero.

Visualizaciones: para visualizar las trayectorias y obtener imágenes de estructuras representativas se utilizó VMD [Humphrey et al., 1996].

Análisis de las configuraciones atómicas: para el post-procesamiento de las trayectorias y las series temporales de las propiedades termodinámicas se escribieron distintos códigos en Python, los más relevantes se presentan en el apéndice A.

Modelo de una sola partícula: las simulaciones de perfiles galvanostáticos y la construcción de diagramas de diagnóstico se realizaron con un código escrito en C++. Luego, para seguir el enfoque de ajustar datos experimentales a esta superficie construida (ver capítulo 3) se escribió una librería en Python (apéndice A.2), que también se utilizó para proponer una métrica universal en el capítulo 4.

Parte II

Carga rápida de baterías de ion-litio

Capítulo 3

Un modelo heurístico basado en simulaciones galvanostáticas

Una de las características a modificar más importantes para conseguir una mejora de los vehículos eléctricos, frente a los de combustión interna, es la carga rápida. Con el objetivo de optimizar los materiales activos, en este capítulo se presenta un modelo heurístico que permite encontrar las condiciones de carga rápida, correspondientes a obtener el 80 % del Estado de la Carga en 15 minutos, de electrodos de una sola partícula de baterías de ion-litio, aprovechando así la máxima capacidad posible. Se propone una guía basada en un modelo general que considera las limitaciones por la difusión de los iones y por la transferencia de carga interfacial en condiciones de corriente constante. Para la utilización de la misma, se desarrolló una librería en Python que es de libre acceso y fácil de usar para realizar el preprocesamiento de datos experimentales y realizar estimaciones.

3.1 Introducción

Dentro de la industria de vehículos eléctricos, la carga rápida es una de las principales características a ser mejorada. Para dar una idea del desafío con el cual nos encontramos, cabe mencionar que el tiempo de recarga de la batería de los autos eléctricos de Nivel 2 se encuentra entre las 4 y las 10 horas [USDOT, 2023]. Este número es dos órdenes de magnitud mayor que el tiempo que toma recargar un auto a combustión interna.

Existen distintos criterios para definir que una carga sea rápida. Uno de ellos, pensado para la aplicación de vehículos eléctricos, aspira lograr una autonomía de 30 km por minuto de carga [Dufek et al., 2022]. Otro criterio, definido por el USABC (de sus siglas en inglés, *United States Advanced Battery Consortium*), tiene como objetivo obtener el 80 % del Estado de la Carga (SOC, *State-of-Charge*) en 15 minutos [USCAR, 2023]. Este último es el criterio elegido para esta tesis. Para cumplir con el mismo, es necesario entender la física de los materiales de intercalación y cómo estos se comportan durante el cargado, ya que esto podría permitir una optimización en el diseño de los electrodos.

La carga rápida es un problema multi-escala [Franco, 2013; Franco et al., 2019] y, por lo tanto, las mejoras en la velocidad de carga de las celdas electroquímicas requieren de una comprensión desde el nivel atómico hasta el ingenieril. Dentro de lo que es la escala micro-métrica, los procesos que determinan la velocidad de carga al nivel de una sola partícula de los materiales de electrodos son la difusión de iones de litio dentro de electrodos y la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, por lo cual es necesario favorecer ambos procesos [Liu et al., 2019b; Tomaszewska et al., 2019; Weiss et al., 2021]. También se ha estudiado la importancia del rol del tamaño y la geometría de las partículas en el desempeño electroquímico [Gavilán-Arriazu et al., 2020a, 2022]. Así, incluso descartando otros factores que podrían influir en la carga de la batería (como los cambios de volumen durante la intercalación de iones de litio, las características termodinámicas particulares de los sistemas, la formación de interfase electrolito/sólido, etc), es complicado realizar un análisis detallado del desafío general que representa este problema.

La electroquímica de electrodos de una sola partícula [Ventosa, 2021; Heubner et al., 2020; Takahashi et al., 2020; Wahab et al., 2020; Xu et al., 2020; Tao et al., 2019; Fukui et al., 2011] permite estudiar la respuesta “pura” de los materiales activos, esto es, sin el efecto de otros aditivos presentes en los electrodos compuestos. Esta información detallada es valiosa, ya que da a conocer los factores limitantes para su carga rápida y su respuesta frente a la misma. Enmarcado en este contexto, en este capítulo se utiliza un modelo de una sola partícula que fue introducido en la sección 2.3.1.

Las relaciones de escaleo suelen dar una respuesta simple, aunque aproximada, a problemas complejos, esta cualidad ha hecho que tengan una gran popularidad en la física y en la química. Quizás uno de los casos más conocidos sea el de los gases ideales

$$\frac{pV}{nT} = R, \quad (3.1)$$

que no es más que escalear el producto de la presión y el volumen, pV , por la temperatura absoluta, T , y el número de moles, n , para obtener una constante universal. Aunque de forma aproximada, esta ecuación proporciona una guía importante para resolver muchos problemas prácticos y es utilizada como referencia para entender el comportamiento de fluidos más complejos que los gases ideales.

Dentro de esta perspectiva, en un trabajo reciente se ha propuesto una figura de mérito que permite establecer una jerarquía entre distintos materiales de carga rápida [Xia et al., 2022]. Esta consiste en combinar los efectos de los coeficientes de difusión y los tamaños geométricos para definir el tiempo característico de difusión, $\tau = d^2/D$, y es presentada en

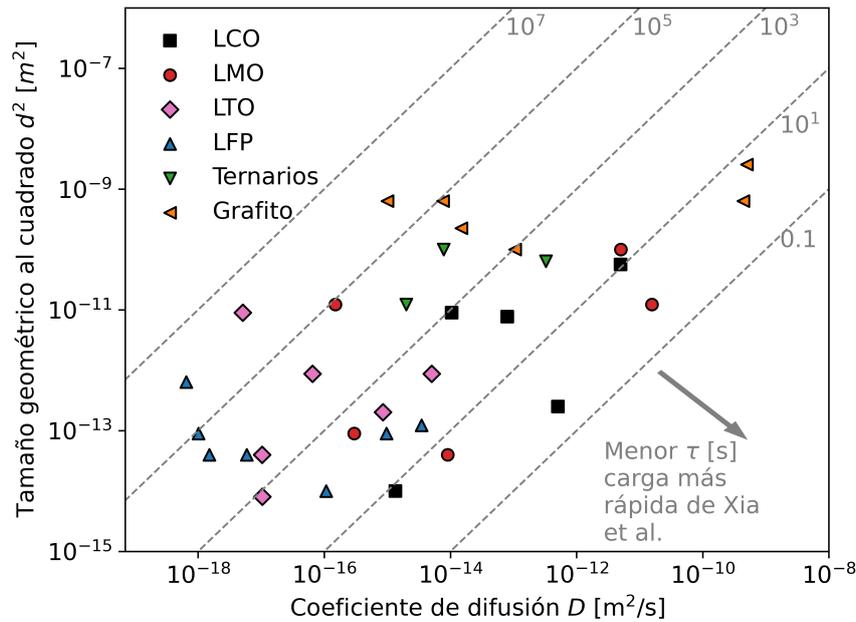


Figura 3.1: Figura de mérito definida como el tiempo característico de difusión, $\tau = d^2/D$, propuesta por Xia *et al.* [Xia *et al.*, 2022]. Las líneas grises discontinuas indican valores de τ constantes que dividen a los materiales en clases con diferentes capacidades de carga rápida.

la Figura 3.1. Esta figura de mérito supone un sólido semi-infinito y una reacción interfacial ultrarrápida, es decir que supone que el proceso limitante es la difusión de los iones dentro del material. Extendiendo estas consideraciones, el modelo de una sola partícula que se utiliza aquí además de considerar el coeficiente de difusión y el tamaño de la partícula, también tiene en cuenta la constante cinética en la interfase y la velocidad de carga galvanostática (C-rate) en dos parámetros adimensionales: uno cinético, $\Xi = k^0 \sqrt{\frac{t_h}{C_r D}}$ (ecuación 2.34), y el otro de difusión finita, $\ell = d \frac{V}{A} \frac{C_r}{D t_h}$ (ecuación 2.35), que pueden emplearse para construir diagramas galvanostáticos de la capacidad máxima alcanzada a un dado potencial de corte, $\text{SOC}_{\text{máx}}$. Estos parámetros Ξ y ℓ son relaciones de escaleo útiles para realizar una primera predicción cualitativa de la capacidad que un material alcanzaría a una dada C-rate. Esto es relevante, ya que permite realizar la tarea no-trivial de clasificar distintos materiales, cada uno caracterizado por los descriptores D , k^0 y d . Se ha demostrado [Gavilán-Arriazu *et al.*, 2022] que la capacidad de carga máxima que un material puede alcanzar en el cargado galvanostático hasta un dado sobrepotencial, $\text{SOC}_{\text{máx}}$, puede expresarse como una función universal de dichos parámetros de escaleo Ξ y ℓ ,

$$\text{SOC}_{\text{máx}} = f(\Xi, \ell) = f(d, D, k^0, C_r). \quad (3.2)$$

Estos valores se ilustran en las Figuras 3.2b y 3.2c como triángulos marcados en las abscisas. Como no se tiene una expresión analítica para esta función f , la misma puede ser obtenida en un mapeo (Ξ, ℓ) de simulaciones galvanostáticas, como se la presenta en la Figura 3.2a en un gráfico de colores de dos dimensiones. Dicho mapa se construye con los cortes con el eje de las abscisas de los perfiles galvanostáticos al potencial de corte de 150 mV debajo del potencial de equilibrio (en las Figuras 3.2b y c se presentan ejemplos para algunos valores particulares de Ξ y ℓ).

Desde el punto de vista del trabajo de Xia *et al.* [Xia *et al.*, 2022], la ecuación 3.2 evaluada en el punto (Ξ, ℓ) también puede introducirse como una figura de mérito. Supongamos que

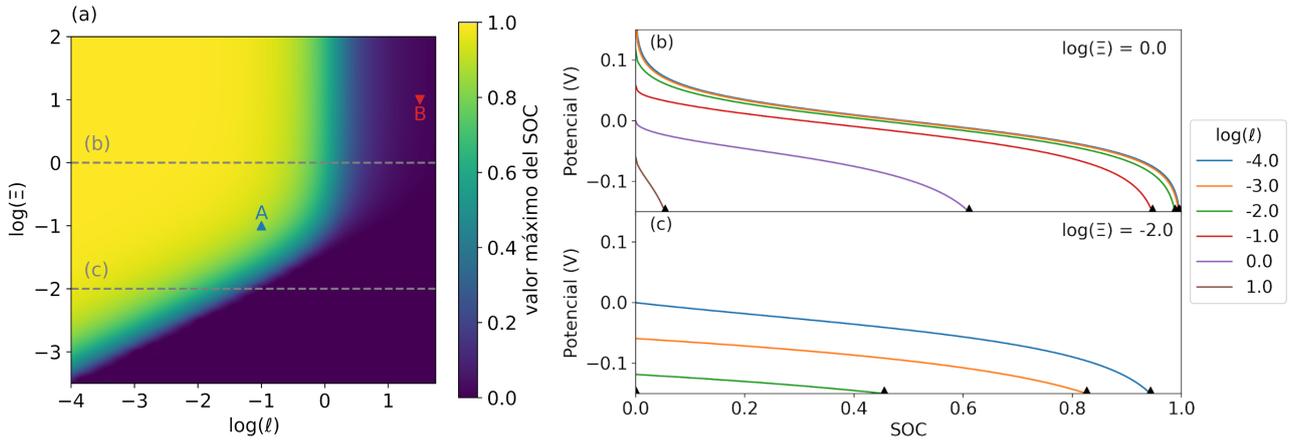


Figura 3.2: (a) Diagrama de nivel para una geometría esférica con un voltaje de corte de 150 mV y condiciones de contorno detalladas en la sección 2.3.1. Los datos de los puntos A y B se encuentran en la Tabla 3.1. (b) y (c) muestran perfiles voltaje/capacidad para diferentes valores particulares de Ξ y ℓ (ver líneas grises discontinuas en la Figura 3.2a), los triángulos negros sobre el eje SOC indican los valores de $\text{SOC}_{\text{máx}}$ alcanzados.

Tabla 3.1: Ejemplo de dos materiales, A y B, caracterizados por sus coeficientes de difusión, sus constantes cinéticas y sus tamaños.

Material	D [cm^2/s]	k^0 [cm/s]	d [cm]	$\log(\Xi)$	$\log(\ell)$
A	3.7×10^{-9}	2.03×10^{-7}	0.001	-1.0	-1.0
B	1.17×10^{-11}	1.14×10^{-6}	0.001	1.5	1.0

tenemos dos materiales, A y B, con las propiedades dadas en la Tabla 3.1 y se quiere determinar si alguno de ellos es un buen candidato para una carga en 15 minutos. Entonces, con los datos de las columnas 2–4 de la Tabla 3.1 se pueden calcular los valores de Ξ y ℓ , utilizando las ecuaciones 2.34 y 2.35, presentados en la quinta y la sexta columna de la Tabla 3.1. Los puntos correspondientes a estos materiales se presentan en el mapa de la Figura 3.2a. A partir de este, podemos ver que el material A es un buen candidato para una carga en 15 minutos mientras que el material B no lo es.

El principal objetivo de este capítulo es proponer que estos diagramas generales sean utilizados con un enfoque heurístico, aprovechando datos experimentales de la literatura, para mostrar que pueden proporcionar una guía simple y rápida para estudiar la cinética y el comportamiento de materiales específicos bajo condiciones de carga rápida.

3.2 Métodos computacionales

3.2.1. Construcción de los diagramas con el modelo de una sola partícula

El modelo de una sola partícula introducido en la sección 2.3.1 proporciona la respuesta de los perfiles galvanostáticos en función de dos parámetros adimensionales Ξ y ℓ . Esto permite construir diagramas universales. Para este fin se definió una grilla logarítmica de N puntos en el espacio $\log(\Xi)$ – $\log(\ell)$ y se fijó un potencial de corte. Para cada punto en la grilla se realizó la simulación y se guardó el valor de intercalación de litio alcanzado, denotado por $\text{SOC}_{\text{máx}}$. Para la construcción de los diagramas se simuló algunos miles de puntos que luego fueron suavizados mediante un spline que también se usa para interpolar.

3.2.2. Un modelo heurístico para ajustar sistemas complejos

El modelo introducido en la sección 2.3.1 se presenta como una alternativa para tener una descripción universal del comportamiento de distintos materiales, ya que permite obtener la capacidad en condiciones de cargado galvanostático en electrodos de una sola partícula en función de 4 parámetros: la C-rate, el tamaño de partícula, el coeficiente de difusión y la constante cinética.

Algunas de las suposiciones del modelo pueden no cumplirse en muchos experimentos; sin embargo, el mismo puede ser utilizado como una guía heurística para entender el comportamiento global de los distintos materiales y para diseñar los materiales activos, en lo que respecta a su tamaño de partícula medio. La obtención de dicho comportamiento universal sólo puede obtenerse al resignar a las particularidades de cada sistema.

El modelo heurístico basado en simulaciones galvanostáticas, que se presenta a continuación, tiene asociado un software que fue escrito en Python, *galpynostatic*, es open-source y fácil de usar, el mismo se describe en el Apéndice A.2. Este modelo permite obtener información cinética de una manera simple y rápida, además, también tiene por objeto predecir el tamaño óptimo de la partícula para lograr una carga del 80 % en 15 minutos. El mismo consiste en la utilización de los diagramas universales, como el que se presenta en la Figura 3.2, para determinar los valores de Ξ y ℓ que mejor se ajustan a datos experimentales. Esto se logra al realizar una búsqueda de grilla con distintas combinaciones posibles del coeficiente de difusión D y de la constante cinética k^0 , manteniendo constantes los otros parámetros involucrados en Ξ y ℓ , como el tamaño de la partícula d y el factor geométrico z . Luego, para cada valor de C-rate considerado se tiene el valor experimental del $\text{SOC}_{\text{máx}}$ y se lo compara con el predicho.

Para cada elección de parámetros (D, k^0) se calcula en valor de $\text{SOC}_{\text{máx}}$ con el diagrama y se obtiene el error cuadrático medio (MSE, *mean square error*) referido a los valores experimentales de la siguiente manera

$$\text{MSE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\text{SOC}_{\text{máx},i}^{\text{exp}} - \text{SOC}_{\text{máx},i}^{\text{pred}} \right)^2, \quad (3.3)$$

donde n es el número de mediciones, $\text{SOC}_{\text{máx},i}^{\text{exp}}$ y $\text{SOC}_{\text{máx},i}^{\text{pred}}$ son los valores experimentales y predichos por el modelo, respectivamente, de la capacidad máxima alcanzada. Luego de una exploración exhaustiva, se obtiene el conjunto de parámetros que minimizan el MSE. Esta exploración provee los valores de D y k^0 que caracterizan a un material de intercalación en particular. Con esta información se puede predecir el tamaño óptimo de la partícula para que el sistema alcance una capacidad deseada a una dada C-rate.

3.3 Resultados y discusiones

Los resultados se presentan a continuación en el orden en el que se emplean los pasos en la librería *galpynostatic* de Python: una primera sección para el preprocesamiento de los datos experimentales, luego otra para el ajuste de estos datos con el modelo heurístico, y, por último, la utilización de éste para predecir las condiciones del tamaño de partícula para lograr una carga rápida de 15 y 5 minutos. Sumado a esto, también se compara el comportamiento que tendrían los distintos materiales, dados sus parámetros fundamentales, a distintos tamaños.

3.3.1. Preprocesamiento de los datos experimentales

Un procedimiento experimental usual para evaluar los materiales de las baterías consiste en medir los perfiles galvanostáticos a distintos valores de C-rate. En la Figura 3.3 se muestran como ejemplo las mediciones realizadas por Wang *et al.* [Wang et al., 2019a] para LiCoO_2 (LCO) recubierto con TiO_2 . Además, se agrega una línea punteada horizontal que se corresponde con el potencial de equilibrio reportado en el trabajo citado, 3.9 V, y otra 0.15 V por debajo, que es el valor que corresponde al potencial de corte elegido en este capítulo. Esta es la región de interés en el gráfico, ya que los valores en los que el SOC se interseca con esta última curva ($\text{SOC}_{\text{máx}}$) son los que se utilizan para ajustar el modelo en función de C-rate.

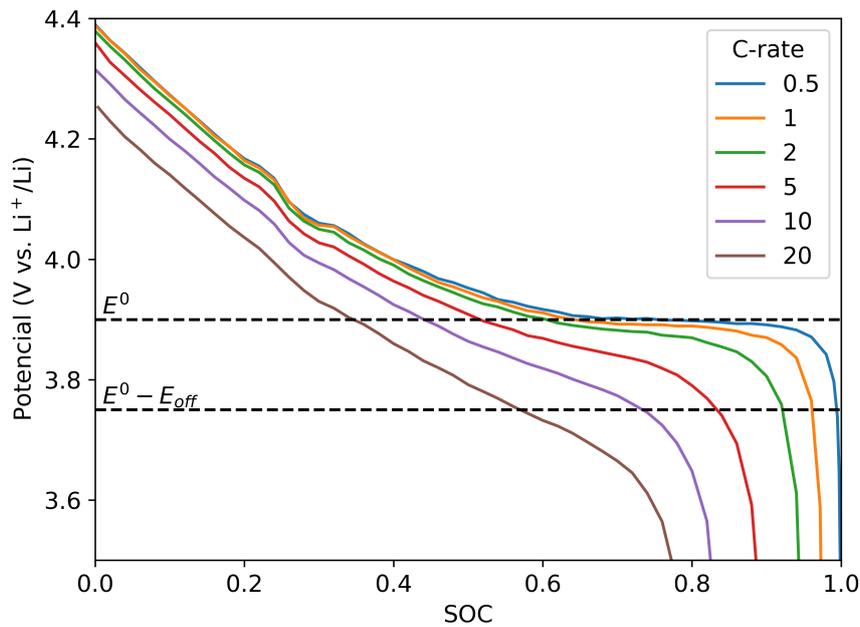


Figura 3.3: Perfiles galvanostáticos para distintos valores de C-rate para el sistema LiCoO_2 (LCO) recubierto de TiO_2 . Las líneas horizontales indican el potencial de equilibrio y el de corte utilizado para determinar la capacidad máxima normalizada alcanzada ($\text{SOC}_{\text{máx}}$) a cada C-rate. Reproducido del trabajo de Wang *et al.* [Wang et al., 2019a].

Es importante destacar que, en el trabajo citado, los perfiles galvanostáticos se presentan en función del SOC normalizado, que no siempre es el caso. La forma usual en la que estos resultados son reportados es en función de la capacidad de descarga. En estos casos, es necesario normalizarla con respecto a la capacidad máxima ($Q_{\text{máx}}$) alcanzada por el material, para así obtener el SOC normalizado. El criterio utilizado en este capítulo para encontrar $Q_{\text{máx}}$ fue considerar el valor máximo de la capacidad alcanzado por la medición a la C-rate más baja. Gráficos similares al presentado en la Figura 3.3 son obtenidos en el resto de los trabajos experimentales que se utilizan en los ajustes que siguen.

3.3.2. Ajuste del modelo

En la Figura 3.4 se muestran los datos experimentales y los ajustes del modelo para el $\text{SOC}_{\text{máx}}$ alcanzado al potencial de corte *versus* la C-rate para los resultados de la Figura 3.3 y otros materiales de uso común en los electrodos de las baterías de ion-litio. Puede observarse una buena concordancia en general entre el modelo y los experimentos. Esto también se

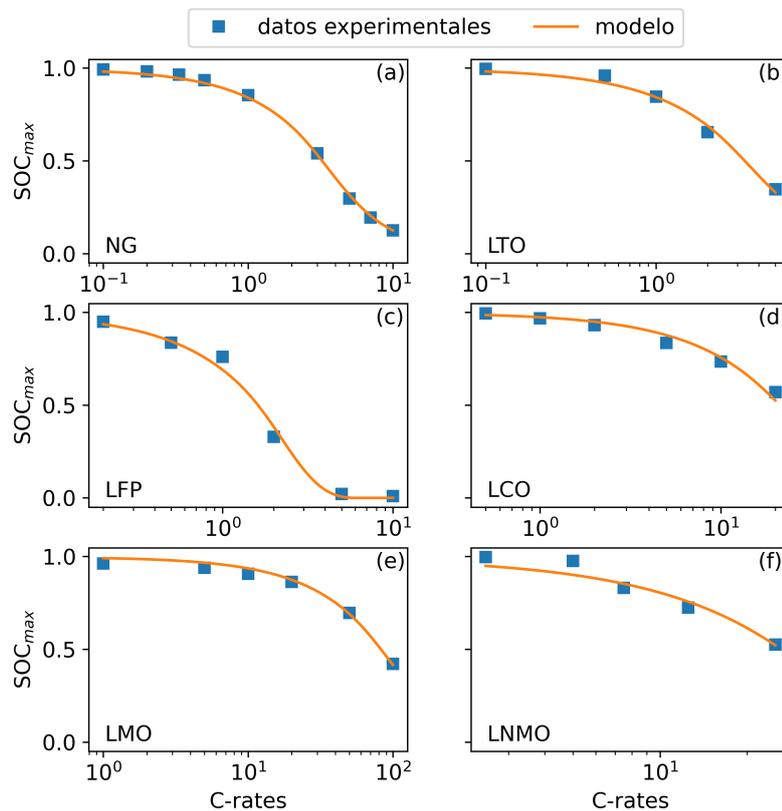


Figura 3.4: Ajuste del modelo a los datos $SOC_{m\acute{a}x}$ versus C-rate para los distintos materiales de electrodos considerados: (a) Grafito natural (NG) [Mancini et al., 2022], (b) $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) [He et al., 2012], (c) $LiFePO_4$ (LFP) [Lei et al., 2015], (d) $LiCoO_2$ (LCO) [Wang et al., 2019a], (e) $LiMn_2O_4$ (LMO) [Bak et al., 2011], (f) $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO) [Nishikawa et al., 2017].

observa en la Figura 3.5, donde se muestran los valores predichos para $SOC_{m\acute{a}x}$ en funci3n de los experimentales, junto con el coeficiente de determinaci3n de cada ajuste.

El trabajo de Mancini *et al.* [Mancini et al., 2022] aport3 nuevos conocimientos sobre el efecto de esferoidizaci3n en las caracteristicas de las partculas de grafito natural (NG) y su impacto en el comportamiento electroquimico, como se muestra en la Figura 3.4a. En este caso, el intervalo de C-rates reportadas cubre una amplia regi3n del $SOC_{m\acute{a}x}$, desde un material totalmente cargado hasta uno casi totalmente descargado. Esto no es lo habitual, ya que en la mayoria de los experimentos s3lo se reportan curvas con un buen rendimiento (capacidad alta), lo que limita los ajustes realizados a una regi3n concreta del diagrama. El coeficiente de difusi3n y la constante cinetica obtenidos en el ajuste para este sistema son $1.23 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $2.31 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{s}$, respectivamente. Para esto se consider3 un tama3o de partcula de $7.5 \mu\text{m}$ y una geometria esférica. Este valor se corresponde con la media de la distribuci3n de tama3os, que es reportada junto a los cuartiles en el trabajo citado. Para los casos que siguen, en los que no se tiene informaci3n precisa de la distribuci3n de tama3os, se considera el punto medio del rango reportado para el tama3o de las partculas y se utiliza para definir el parámetro d en el modelo.

Los ánodos de $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) presentan caracteristicas excelentes de seguridad y una capacidad teorica de 175 mAhg^{-1} . He *et al.* [He et al., 2012] sintetizaron nanopartculas cristalinas y esféricas de LTO a diferentes proporciones atómicas de Li/Ti, con un tama3o entre los $0.5 \mu\text{m}$ y los $3 \mu\text{m}$. Se supone entonces un valor de $d = 1.75 \mu\text{m}$ y se utilizan los datos de

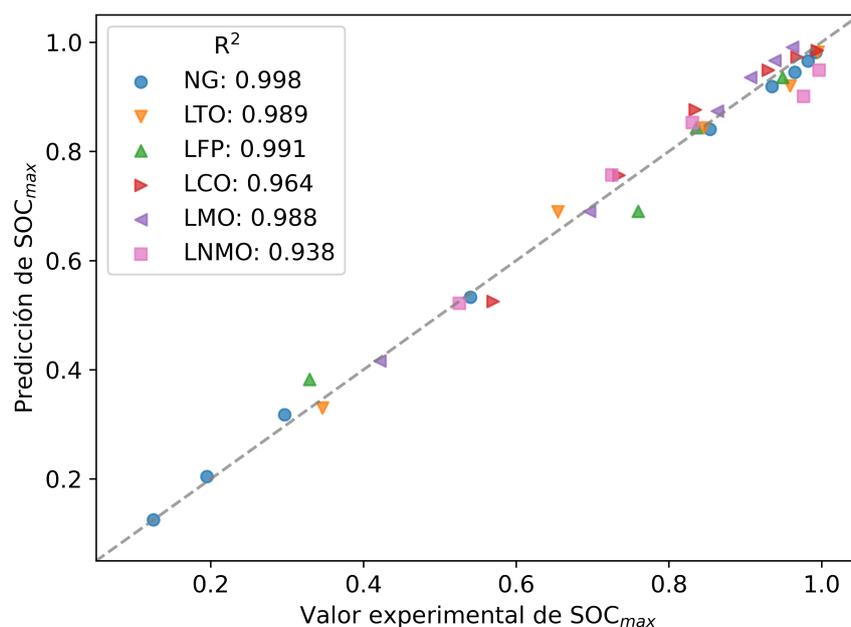


Figura 3.5: Predicciones del SOC_{máx} en función de los valores experimentales, junto al coeficiente de determinación de cada sistema R^2 .

la proporción usual del LTO para ajustar el modelo, teniéndose como resultado un valor de D de 6.58×10^{-12} cm²/s. El valor experimental de D reportado por He *et al.* para esta proporción atómica fue de 5.12×10^{-12} cm²/s. Con respecto al valor de k^0 , se obtuvo 8.11×10^{-8} cm/s. Comparar este valor con el experimental no es tan directo, ya que lo que reportan es la densidad de corriente de intercambio, $i^0 = 2.7 \times 10^{-4}$ mA/cm². Utilizando la ecuación 2.39 de Butler-Volmer se tiene una relación entre k^0 e i^0 dada por

$$i^0 = F \frac{\rho}{M_r} k^0 (x_s)^\alpha (1 - x_s)^{1-\alpha}, \quad (3.4)$$

donde las definiciones de los parámetros están dadas en la Tabla 2.1. Suponiendo un valor de 0.5 para el coeficiente de transferencia α , un SOC de 0.5 y utilizando los valores del precursor LTO, $M_r = 459.1$ g/mol y $\rho = 3.48$ g/cm³ [Project, 2020] se obtiene un valor para k^0 de 7.38×10^{-10} cm/s, que presenta una discrepancia de dos ordenes de magnitud con respecto al ajustado en el modelo. Sin embargo, en la literatura se encuentran valores de i^0 con una gran dispersión entre $i^0 = 1.1 \times 10^{-3}$ mA/cm² [Medina *et al.*, 2015] e $i^0 = 0.5$ mA/cm² [Umirov *et al.*, 2019] que darían valores de k^0 entre 3.00×10^{-9} cm/s y 1.37×10^{-6} cm/s, respectivamente. Por lo cual puede afirmarse que el valor estimado por el modelo es razonable, dada la simplicidad del mismo.

Otro sistema en el cual las C-rates a las que se midieron los perfiles galvanostáticos cubren valores de SOC_{máx}, que van desde el estado completamente cargado a completamente descargado, es el de LiFePO₄ (LFP) de Lei *et al.* [Lei *et al.*, 2015], como puede verse en la Figura 3.4c. En este trabajo se consideraron sistemas LFP/nanotubos de carbono/grafeno (LFP-CNT-G) como materiales catódicos. Comparándolos con sistemas LFP-CNT y LFP-G, estos presentaron una alta capacidad y un desempeño en el ciclado a densidades de corriente relativamente altas considerablemente mayor. En este trabajo los autores midieron los coeficientes de difusión de cada uno de los sistemas, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), y obtuvieron valores de 1.04×10^{-12} cm²/s, 1.738×10^{-13} cm²/s y 8.225×10^{-13} cm²/s, respectivamente para cada uno de los sistemas mencionados.

Al ajustar los datos experimentales del primero de ellos con el modelo que se presenta aquí, considerando un tamaño de partícula de $0.35\mu\text{m}$, se obtuvo un valor de $2.85 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ para dicho parámetro. Se aprecia una discrepancia de un orden de magnitud para el mismo, aunque se encuentra dentro de los valores medidos para las otras síntesis. El valor ajustado para k^0 de $1.00 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ muestra una concordancia excelente con el valor experimental de $1.23 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$, que fue obtenido utilizando la ecuación 3.4, $i^0 = 5.127 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, $M_r = 157.75 \text{ g/mol}$ y $\rho = 1.36 \text{ g/cm}^3$ [Jin et al., 2018].

Para el caso del LCO se obtuvo un valor de D de $5.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un valor de k^0 de 1.00×10^{-5} al ajustar los datos experimentales de Wang *et al.* [Wang et al., 2019a]. Estos datos ya se presentaron en la Figura 3.3 y ahora se muestran junto al ajuste en la Figura 3.4d. En dicho trabajo sintetizaron partículas esféricas en el rango de 5 a $40 \mu\text{m}$ y utilizaron una técnica de microelectrodo de una sola partícula, la cual les permitió seleccionar partículas de $20 \mu\text{m}$, por lo que éste fue el valor utilizado para d . En este experimento, el recubrimiento de TiO_2 mejora la eficiencia coulombica, el rendimiento de la sobrecarga, la *rate capability* y la estabilidad con los ciclos a alto voltaje. El valor acá ajustado para el coeficiente de difusión se encuentra en el rango de los presentados en este trabajo (10^{-10} – $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) en la ventana de potencial 4.0–4.4 V.

Bak *et al.* [Bak et al., 2011] sintetizaron nanopartículas híbridas de la espinela LiMn_2O_4 (LMO) con óxido de grafeno reducido de unos 0.01 – $0.04 \mu\text{m}$. Utilizando los datos de este trabajo, considerando una geometría esférica y un tamaño característico de difusión de $0.025 \mu\text{m}$ se obtuvo un D de $3.51 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ y una k^0 de $1.87 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ mediante el ajuste que se muestra en la Figura 3.4e.

Por último, en la Figura 3.4f, se tiene la fase espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), que es un material prometedor para ser utilizado como cátodo debido a su voltaje alto de operación de $4.7 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$. En este caso, Nishikawa *et al.* [Nishikawa et al., 2017] también utilizaron una técnica de medición de una sola partícula para este sistema con diámetros en el intervalo de 10 a $20 \mu\text{m}$. En su trabajo estimaron el área superficial de la partícula seleccionada, asumiendo una forma esférica, de donde se obtuvo un tamaño de partícula de $8 \mu\text{m}$. Los valores ajustados para el coeficiente de difusión y la constante cinética son $1.23 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $1.23 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, respectivamente. Como se realizó en los casos del LTO y LFP, se obtuvo un valor de la k^0 al utilizar la densidad de corriente de intercambio reportada por Nishikawa *et al.*, 0.2 mA/cm^2 . Además, se utilizó M_r y ρ de 182.7 g/mol y 2.3 g/cm^3 , respectivamente, y se obtuvo $k^0 = 3.29 \times 10^{-7}$, que sólo difiere en un orden de magnitud con el valor ajustado.

También es ilustrativo presentar la zona del diagrama de $\text{SOC}_{\text{máx}}$ en el plano $\log(\Xi)$ – $\log(\ell)$ donde se realizaron los ajustes de las simulaciones galvanostáticas con el presente modelo heurístico, como se muestra en la Figure 3.6.

Los parámetros obtenidos de los ajustes para los distintos materiales están agrupados en la Tabla 3.2 con su incerteza correspondiente. Las mismas fueron calculadas usando la matriz de covarianza de los parámetros del modelo. Para ello se supone que la incerteza en C-rate es mucho menor que en $\text{SOC}_{\text{máx}}$ y que los parámetros del modelo dependen de estos valores, entonces dicha matriz está estrechamente relacionada a sus incertidumbres

$$\sigma_{a_j, a_k}^2 = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\partial a_k}{\partial \text{SOC}_{\text{máx}, i}} \frac{\partial a_j}{\partial \text{SOC}_{\text{máx}, i}}, \quad (3.5)$$

donde en este caso a_j y a_k pueden ser D y k^0 . Las incertezas en estos parámetros están dadas en la diagonal de la matriz,

$$\sigma_D^2 = \sum_{i=0}^{N-1} \left(\frac{\partial D}{\partial \text{SOC}_{\text{máx}, i}} \right)^2 \quad (3.6)$$

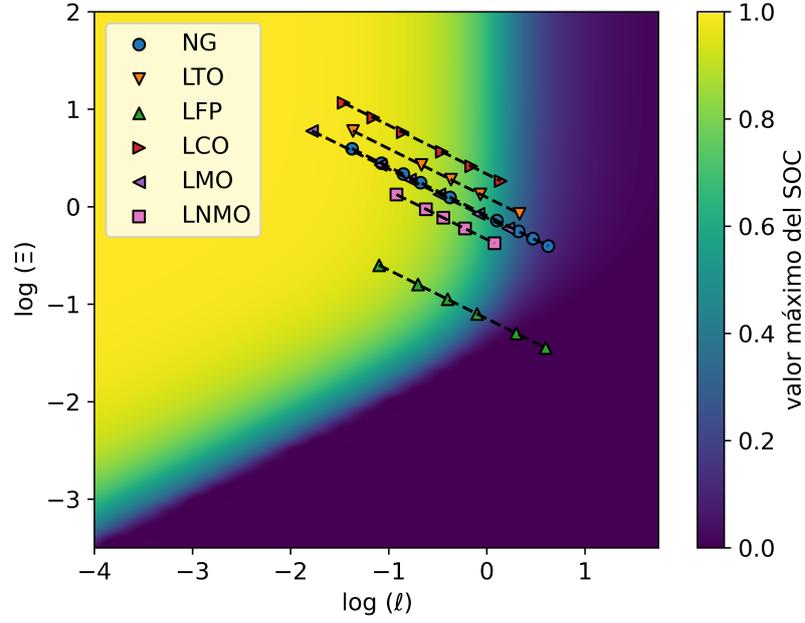


Figura 3.6: Región del diagrama de nivel de capacidades máximas $SOC_{\text{máx}}$ en la que se encuentra cada uno de los experimentos de literatura analizados aquí [Mancini et al., 2022; He et al., 2012; Lei et al., 2015; Wang et al., 2019a; Bak et al., 2011; Nishikawa et al., 2017] luego del ajuste.

y

$$\sigma_{k^0}^2 = \sum_{i=0}^{N-1} \left(\frac{\partial k^0}{\partial SOC_{\text{máx},i}} \right)^2. \quad (3.7)$$

Si tuviéramos una expresión analítica, es decir si conociéramos la expresión explícita dada en la ecuación 3.2, se podría calcular fácilmente estos valores. Dado que este no es el caso, lo que se hace es resolverlo numéricamente aproximando la matriz de covarianza por la inversa de la matriz Hessiana, que a su vez también es aproximada por el producto de la matriz Jacobiana con su transpuesta [Bard, 1974].

Tabla 3.2: Valores ajustados para D y k^0 con su incerteza obtenida a través de la propagación numérica de errores. Para su comparación con los experimentos en ordenes de magnitud, referirse al texto.

Material del electrodo	D [cm^2/s]	k^0 [cm/s]
NG [Mancini et al., 2022]	$(1.233 \pm 0.001) \times 10^{-10}$	$(2.31 \pm 0.01) \times 10^{-7}$
LTO [He et al., 2012]	$(6.58 \pm 0.06) \times 10^{-12}$	$(8.1 \pm 0.7) \times 10^{-8}$
LFP [Lei et al., 2015]	$(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-13}$	$(1.00 \pm 0.03) \times 10^{-11}$
LCO [Wang et al., 2019a]	$(5.3 \pm 0.2) \times 10^{-9}$	$(1.0 \pm 0.9) \times 10^{-5}$
LMO [Bak et al., 2011]	$(3.51 \pm 0.03) \times 10^{-14}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-8}$
LNMO [Nishikawa et al., 2017]	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-9}$	$(1.2 \pm 0.9) \times 10^{-6}$

3.3.3. Predicción del tamaño óptimo de partícula

Como ya ha sido mencionado a lo largo de esta tesis, el criterio de carga rápida está definido por la obtención del 80 % de la capacidad del electrodo en 15 minutos, lo cual se traduce en un $\text{SOC}_{\text{máx}}$ de 0.8 y una C-rate de 4 C. La Figura 3.7 muestra donde se encuentra cada sistema analizado en el diagrama $\log(\Xi)\text{--}\log(\ell)$ para dicha C-rate. También se presenta una curva de nivel con una línea roja correspondiente a $\text{SOC}_{\text{máx}} = 0.8$. Puede observarse que tres de los materiales ya se encuentran en la región de $\text{SOC}_{\text{máx}}$ mayor a 0.8 (LCO, LMO y LNMO), mientras que los otros se encuentran por debajo de este valor (NG, LTO y LFP). Haciendo uso del diagrama se puede predecir de una forma simple y rápida el tamaño de partícula requerido para satisfacer el criterio de carga rápida. Dado que los valores de D y k^0 ya fueron ajustados y que el de C-rate está dado por el criterio elegido ($C_r = 4$ C), el valor de Ξ es constante. Luego, para alcanzar el valor de 0.8 de $\text{SOC}_{\text{máx}}$ hay que variar ℓ y esto se logra disminuyendo o aumentando el tamaño de la partícula, según sea necesario (ver ecuación 2.35). Este desplazamiento necesario está representado por las flechas en la Figura 3.7 para cada caso. Ya se ha apreciado que tres sistemas se encuentran en la región optimizada (LCO, LMO y LNMO), por lo que en estos casos los tamaños predichos para alcanzar $\text{SOC}_{\text{máx}} = 0.8$ a 4 C serán mayores que los experimentales. Por el contrario, el resto de los materiales (NG, LTO y LFP) tienen que ser mejorados con una reducción del tamaño de partícula para cumplir la condición. En la tercera columna de la Tabla 3.3 se reportan los tamaños de partícula predichos para todos los materiales, que son necesarios para lograr $\text{SOC}_{\text{máx}} = 0.8$ a $C_r = 4$ C. Las incertidumbres se determinaron por propagación de errores con derivadas parciales, ya que el tamaño de la partícula sólo aparece en el parámetro ℓ , al definir ℓ_{opt} como el valor al cual el $\text{SOC}_{\text{máx}}$ alcanza el valor deseado de 0.8 y usar que $V/A = d/z$ se puede despejar de la ecuación 2.35 que

$$d = \sqrt{\frac{t_h z D 10^{\ell_{\text{opt}}}}{C_r}}. \quad (3.8)$$

Si además se supone que toda la incertidumbre está asociada al coeficiente de difusión D , al cual ya se le calculó su incerteza, se puede obtener que

$$\Delta d = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{t_h z 10^{\ell_{\text{opt}}}}{C_r D}} \Delta D. \quad (3.9)$$

Al observarse un buen desempeño para la carga de 15 minutos, se puede exigir un poco más que este criterio y predecir el tamaño de partícula requerido para una C-rate más alta, por ejemplo, 80 % de la carga en 5 minutos (12 C). Si bien este criterio puede parecer sobredemandante a primera vista, reportes recientes consideran protocolos de carga de 10 minutos [Mattis et al., 2021; Attia et al., 2020]. Los resultados se muestran en la última columna de la Tabla 3.3. Como puede observarse, el comportamiento depende del sistema y del experimento en particular considerado. El único caso donde se cumple este último criterio de carga rápida es el LMO, ya que el tamaño experimental sobrecumple el criterio. Aunque el LCO y el LNMO no cumplen con esto último, las mejoras requeridas en sus tamaños son menores. En el resto de los casos, para el LFP se necesitaría una disminución de un orden de magnitud en su tamaño, mientras que para el NG o el LTO se requeriría una disminución de su tamaño en un factor de 3.

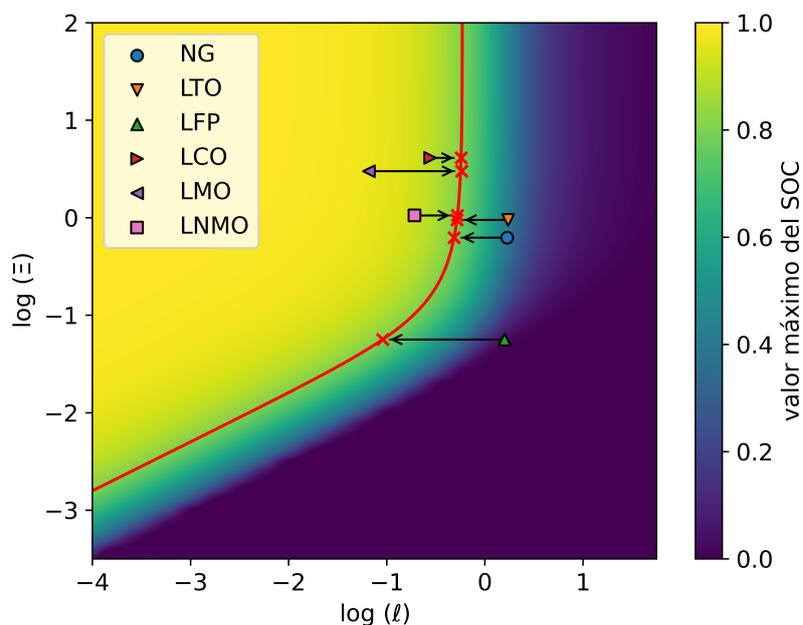


Figura 3.7: Diagrama de $\text{SOC}_{\text{máx}}$ mostrando la ubicación de los materiales usuales de LIBs a 4 C para las referencias consideradas [Mancini et al., 2022; He et al., 2012; Lei et al., 2015; Wang et al., 2019a; Bak et al., 2011; Nishikawa et al., 2017]. En los casos en los que la curva de cargado a 4 C no estaba disponible, el valor del punto fue predicho con el modelo. La línea roja muestra la curva de nivel correspondiente al valor 0.8 de $\text{SOC}_{\text{máx}}$. Las flechas muestran el cambio en el tamaño de la partícula que debería efectuarse para obtener dicho valor a la C-rate dada. Las cruces sobre la línea muestran la posición de estos tamaños de partícula nuevos.

Tabla 3.3: Tamaño de partícula experimental y valores predichos para cargar el 80% del electrodo en 15 y 5 minutos. Las incertezas fueron obtenidas a través de la propagación numérica de los errores informados en la Tabla 3.2.

Material del electrodo	Tamaño experimental [μm]	Tamaño predicho para 15 minutos [μm]	Tamaño predicho para 5 minutos [μm]
NG	7.5	4.027 ± 0.002	2.167 ± 0.001
LTO	1.75	0.962 ± 0.004	0.530 ± 0.002
LFP	0.35	0.084 ± 0.002	0.0309 ± 0.0006
LCO	20	28.8 ± 0.6	16.4 ± 0.4
LMO	0.025	0.0734 ± 0.0003	0.0418 ± 0.0002
LNMO	7.999	13 ± 2	7.3 ± 0.8

3.3.4. Comparación de sistemas con un mismo tamaño

La curva de los distintos experimentos ajustados sigue el mismo comportamiento para todos los sistemas, como se mostró en la Figura 3.6, esto es un efecto esperado debido a las definiciones de Ξ y ℓ , todas las curvas exhiben una pendiente de $-1/2$ dada por la siguiente ecuación

$$\log(\Xi) = \log(B) - \frac{1}{2} \log(\ell), \quad (3.10)$$

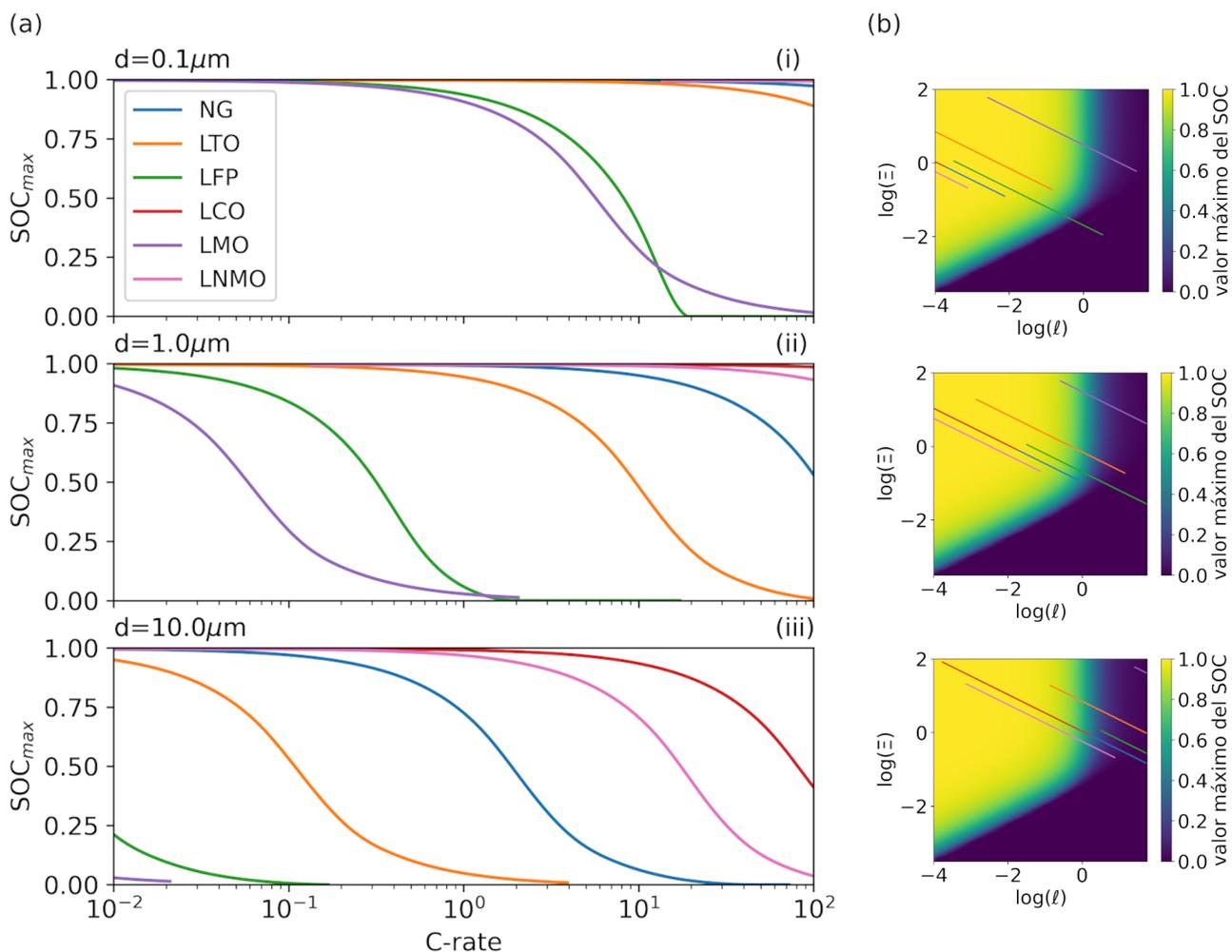


Figura 3.8: Comparación de los sistemas considerados con distintos tamaños de partícula entre $0.1 \mu\text{m}$ y $10.0 \mu\text{m}$ en el rango experimental usual para valores de C-rates: (a) $\text{SOC}_{\text{máx}}$ versus C-rate. (b) Diagramas.

donde el valor de B puede obtenerse al eliminar C-rate de las ecuaciones 2.34 y 2.35 para obtener

$$\log(\Xi) = \log\left(\frac{k^0 d}{D\sqrt{z}}\right) - \frac{1}{2}\log(\ell), \quad (3.11)$$

donde se ve que la ordenada al origen contiene una composición de los parámetros fundamentales considerados.

Si se quieren comparar los méritos de los distintos materiales, en términos de sus propiedades intrínsecas de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito (k^0) y difusión de iones dentro de ellos (D), se debería comparar el comportamiento de las partículas para un mismo tamaño a distintas C-rate, lo cual se presenta en la Figura 3.8. En particular, en la Figura 3.8a se muestra el $\text{SOC}_{\text{máx}}$ en función de la C-rate, considerando un conjunto de tamaños de partículas y C-rates en un rango físicamente razonable. Para obtener estos resultados se utilizaron los valores de D y k^0 ajustados en la sección 3.3.2.

En el gráfico (i) de la Figura 3.8a para $0.1 \mu\text{m}$ está claro que los únicos materiales que muestran una pérdida de la capacidad para C-rates altas son LFP y LMO, el resto retiene más del 80 % de la capacidad, incluso a 100 C. En el segundo gráfico (ii) de la Figura 3.8a para $1 \mu\text{m}$, el LTO y el NG tienen una caída en el SOC por debajo del 50 % para 100 C, mientras que LCO y LNMO están por encima del 80 %. Por último, el tamaño de partícula

más grande que se considera, $10\ \mu\text{m}$ (Figura 3.8a, gráfico (iii)), todos los materiales presentan una retención de la capacidad por debajo del 80 % a la C-rate más alta. En la Figura 3.8b estos comportamientos están presentados en el diagrama construido con las simulaciones galvanostáticas para dar una idea de las regiones en las que cada sistema se encuentra.

Cabe destacar que la secuencia de materiales dada en la Figura 3.8 fue obtenida utilizando los valores de k^0 y D ajustados con el modelo a los datos experimentales. Ajustar otros experimentos podría alterar esta secuencia. Idealmente, las mediciones deberían estar realizadas sobre electrodos de una sola partícula.

3.4 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentó un método simple para optimizar el tamaño de las partículas de los materiales utilizados en las baterías de ion-litio que permita el cumplimiento de un dado criterio de carga rápida. El enfoque que se siguió fue uno heurístico, basado en un método universal para una sola partícula en condiciones de carga a corriente constante. A pesar de la simplicidad del método, este muestra un gran potencial al reproducir la física básica detrás del fenómeno de intercalación, regulado por la difusión de iones dentro de los electrodos y la transferencia de carga en la interfase. Utilizando datos experimentales de literatura, se realizaron predicciones sobre los tamaños de partícula necesarios para cargar el 80 % de su capacidad en 15 y 5 minutos. Por otro lado, la herramienta presentada resulta ser atractiva, simple y rápida para estimar valores del coeficiente de difusión y la constante cinética mediante un ajuste simple del Estado de la Carga máxima en función de la C-rate. Para los sistemas estudiados se obtuvieron valores sólidos y físicamente correctos de dichos parámetros. Si bien esto fue realizado para materiales activos de electrodos de baterías de ion-litio, dada la universalidad del modelo, este mismo método puede ser luego aplicado en materiales de otras baterías de próxima generación que sigan el mismo fenómeno de intercalación, como pueden ser las baterías de sodio o magnesio. Además, se desarrolló un software en Python que es fácil de usar, cumple con los requisitos establecidos por la comunidad y es de libre acceso.

Capítulo 4

UMBEM: Una métrica universal para comparar el desempeño de materiales de electrodos de carga rápida

En la búsqueda de una métrica universal que permita estandarizar las comparaciones del desempeño de distintos materiales que pueden emplearse en aplicaciones en las que se requiere una carga rápida, se define aquí la métrica UMBEM (*Universal Metric for Benchmarking Electrode Materials*) como el estado de la carga máxima retenida cuando el material es cargado por 15 minutos en condiciones de corriente constante. Esta proposición se basa en un modelo general que considera la influencia de la difusión finita, la cinética de la transferencia de carga interfacial, el tamaño de la partícula y la C-rate, que ya fue introducido en el capítulo 3. Además, se establece una jerarquía de materiales de acuerdo a su valor UMBEM y se predicen las modificaciones en los parámetros requeridas para alcanzar la carga rápida.

4.1 Introducción

Como ya se ha mencionado en esta tesis, lograr una carga rápida de una batería de ion-litio no es una tarea simple de realizar ya que a diferentes escalas ocurren distintos procesos que deben optimizarse [Franco, 2013]. En particular, en lo concerniente al tamaño del electrodo, se tiene que las dimensiones de las partículas se encuentran en el orden de los nano/micro-metros y que a dicho nivel la velocidad de carga depende en gran medida de la difusión de iones dentro del material activo y del intercambio de los mismos en la interfase electrodo/electrolito [Weiss et al., 2021]. Mientras que el primero de los procesos mencionados puede considerarse como una propiedad intrínseca del material, el segundo de ellos es menos específico y, por lo tanto, más modificable ya que depende de muchos factores como el solvente [Levin et al., 2017], la estructura cristalina [Li et al., 2022], la orientación de los cristales [Mala et al., 2020], modificaciones en la superficie o distintas composiciones de electrodos [Kaur and Gates, 2022]. Con respecto al material activo, el tamaño y la geometría de las partículas imponen las condiciones más relevantes para el transporte de iones dentro de ellas. Otros factores como la composición, la porosidad, la tortuosidad y la distribución del material conductivo del electrodo también son importantes [Weiss et al., 2021]. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 3, si estos factores están optimizados, las limitaciones estarán impuestas por los anteriormente mencionados. Esto último le da relevancia a un análisis del comportamiento de los materiales de electrodos utilizando un enfoque de una sola partícula.

Al momento de la escritura de esta tesis se carece de una métrica universal para comparar mediciones de distintos sistemas reportados en publicaciones científicas, lo cual obstaculiza el desarrollo de materiales de electrodos de carga rápida. Sería especialmente atractivo contar con una métrica que estandarice las comparaciones de una manera simple y que sea capaz de realizar predicciones fiables. Por ejemplo, una práctica usual es comparar las capacidades de los electrodos a una misma C-rate, pero, a pesar de que esta da algunas veces un diagnóstico aproximado del problema, no facilita un análisis integral ya que, por ejemplo, el efecto del tamaño y la geometría de las partículas no son tenidos en cuenta. Por otro lado, el coeficiente de difusión suele ser reportado como un parámetro relevante para evaluar el desempeño de los electrodos, pero por sí solo no aporta una información completa ya que omite la influencia de la cinética en la interfase. En consecuencia, una métrica confiable debe tener en cuenta todos estos factores y la relación entre ellos. Un avance reciente en esta dirección ha sido realizado por Xia *et al.* en un artículo de perspectiva [Xia et al., 2022]. Los autores presentaron una figura de mérito (FOM, *Figure of Merit*) para estandarizar las comparaciones de los materiales de baterías de carga rápida. Esta FOM combina los efectos de los coeficientes de difusión y los tamaños de las partículas para calcular el tiempo característico de difusión como un parámetro fundamental para la evaluación del cargado rápido. Para obtener este parámetro, suponen una transferencia de carga extremadamente alta y una geometría plana en condiciones de difusión semi-infinita. En sus conclusiones, los autores expresaron la necesidad de refinar este modelo para mejorar el diagnóstico. El objetivo de este capítulo es proponer la métrica UMBEM (*Universal Metric for Benchmarking Electrode Materials*) para materiales de carga rápida de baterías de ion-litio en condiciones de cargado galvanostático. Con este objetivo, se considera una difusión finita dentro de cada partícula y una cinética en la interfase electrolito/partícula controladas por cuatro parámetros: el coeficiente de difusión de los iones dentro del material (D), la constante cinética de transferencia de carga (k^0), la C-rate (C_r) y el tamaño de partícula (d).

4.2 Métodos computacionales

El modelo utilizado ya fue explicado en la sección 2.3.1 del capítulo 3, un resumen de la explicación del mismo se encuentra en la Figura 4.1. En la Figura 4.1a se muestra un esquema del modelo de una sola partícula para obtener el estado de la carga del material en cuestión. Luego, la utilización de dos parámetros Ξ y ℓ adimensionales, resumidos en la Figura 4.1b, permiten la construcción de un diagrama universal (Figura 4.1c), que se extendió con respecto al capítulo 3 y se seleccionó un potencial de corte de 200 mV. Esto lo que permite es calcular la UMBEM como el SOC máximo alcanzado cuando el material es cargado en 15 minutos en condiciones de carga constante; una ilustración de esta definición se presenta en la Figura 4.1d, la cual muestra el comportamiento cualitativo de perfiles galvanostáticos típicos. La UMBEM es igual a 1 cuando el electrodo se encuentra completamente cargado, tiene un valor ≥ 0.8 cuando satisface el criterio del USABC [USCAR, 2023] y valores menores (hasta 0) cuando el material no califica como de cargado rápido dadas las condiciones definidas. La curva verde representa el caso UMBEM = 0.8, mientras que la violeta un caso de UMBEM = 0.3. La UMBEM tiene por objetivo estandarizar las comparaciones entre el desempeño de distintos materiales como para considerarse en una aplicación factible de carga rápida de electrodos de baterías de ion-litio, también permite establecer una jerarquía de materiales de acuerdo a su valor. Para la utilización de la métrica se implementó un nuevo modulo, *metric*, en el software *galpynostatic*, descrito en el Apéndice A.3.

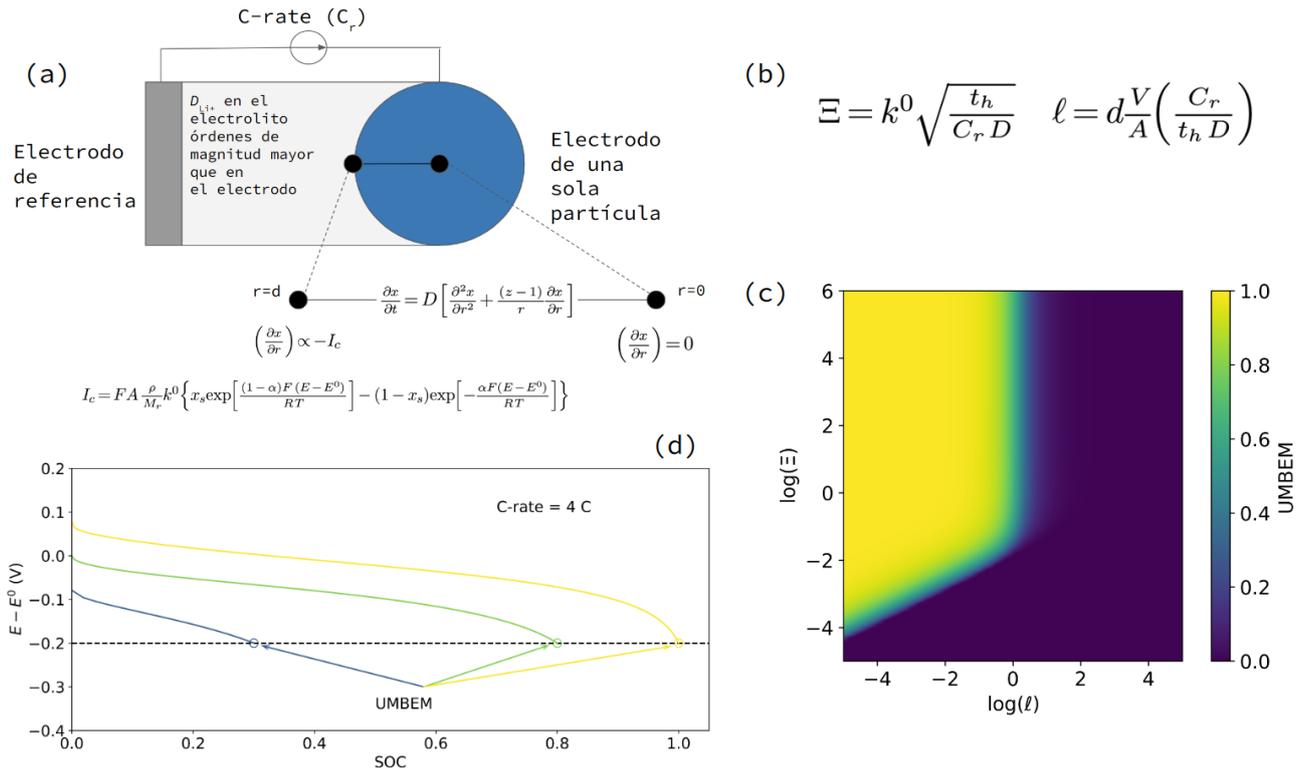


Figura 4.1: Esquema del modelo utilizado para construir el diagrama y hacer las predicción de carga rápida. (a) Modelo de una sola partícula. (b) Parámetros adimensionales que se derivan de las condiciones del modelo en la sección 2.3.1.1. (c) Diagrama universal construido con simulaciones galvanostáticas que representa el estado de carga alcanzado para un potencial de corte de 200 mV y una geometría esférica. (d) Ilustración de la métrica UMBEM que se presenta en este capítulo.

4.3 Conjunto de datos

La Tabla 4.1 resume la información experimental (d , D) que se requiere para evaluar con la métrica UMBEM distintos sistemas de aplicación frecuente como materiales de electrodo en LIBs, la misma fue extraída de la referencia [Xia et al., 2022]. Sin embargo, como la discusión

Tabla 4.1: Datos experimentales de distintos sistemas requeridos para evaluar la métrica UMBEM.

Material	d [μm]	D [cm^2/s]	Referencia
Ternarios	10	7.8×10^{-11}	[Zhang et al., 2020]
	8	1.7×10^{-11} – 6.5×10^{-9}	[Yang et al., 2012]
	2–5	1×10^{-11} – 3×10^{-11}	[Ashton et al., 2020]
LCO	5–10	10^{-11} – 10^{-7}	[Dokko et al., 2001]
		10^{-10} – 1.5×10^{-9}	[Barker et al., 1996]
	0.5	10^{-10} – 10^{-8}	[Balke et al., 2010]
	1–5	4×10^{-11} – 1.7×10^{-10}	[Zhu et al., 2019]
	0.1	1.34×10^{-11}	[Rano et al., 2019]
LMO	0.2	9.04×10^{-11}	[Wang et al., 2020]
		1.5×10^{-12}	[Kamenskii et al., 2019]
	0.3	2.97×10^{-12}	[Zhou et al., 2019]
	2–5	1.57×10^{-7}	[Mao et al., 2017]
	10	10^{-9} – 10^{-7}	[Marzec et al., 2002]
LFP	0.1	1.07×10^{-12}	[Weng et al., 2020]
	0.2	1.3×10^{-14} – 1.7×10^{-14}	[Budumuru et al., 2018]
	0.2–0.5	1.11×10^{-12} – 6.86×10^{-11}	[Li et al., 2020a]
	0.2–0.4	7.86×10^{-15} – 1.24×10^{-14}	[Li et al., 2020b]
	0.05–0.35	1.25×10^{-14} – 1.06×10^{-13}	[Zhang et al., 2019]
	0.1–0.5	1.13×10^{-12} – 1.83×10^{-11}	[Yan et al., 2020]
	0.8	6.48×10^{-17} – 1.29×10^{-14}	[Prosini et al., 2002]
LTO	0.45	10^{-12} – 1.6×10^{-11}	[Takami et al., 2011]
		2×10^{-13} – 1.1×10^{-12}	[Shi et al., 2020]
	0.2	1.03×10^{-13}	[Kawade et al., 2018]
	1–5	5.12×10^{-14}	[Wang et al., 2019c]
	0.09	1.04×10^{-13}	[Wang et al., 2018]
Grafito		10^{-11}	[Adams et al., 2019]
	15	1.06×10^{-10} – 1.93×10^{-10}	[Gruet et al., 2018]
	10	1.1×10^{-10} – 2.0×10^{-9}	[Cabanero et al., 2018]
		7.6×10^{-11}	[Umegaki et al., 2017]
		4.4×10^{-6}	[Persson et al., 2010]
	1-100	10^{-9} – 10^{-5}	[Funabiki et al., 1998]

se realizará en el contexto del modelo esquematizado en la Figura 4.1, también se necesita considerar la constante cinética k^0 . Valores experimentales típicos para este parámetro fundamental se encuentran en un intervalo que va desde 10^{-5} hasta 10^{-9} cm/s [Gavilán-Arriazu et al., 2020b], por lo cual se utiliza un valor intermedio de 10^{-7} cm/s para todos los materiales. La C-rate fue fijada a 4 C, que se corresponde con 15 minutos, de acuerdo a la propuesta del USABC.

4.4 Resultados y discusiones

4.4.1. Jerarquización de materiales con la métrica propuesta

Los cuatro valores de parámetros (d , D , k^0 , C_r) presentados en la sección 4.3 se utilizan para calcular los parámetros adimensionales Ξ y ℓ y así ubicar cada experimento en el mapa ya simulado, como se muestra en la Figura 4.2a. Como referencia para delimitar la región de carga rápida del resto, se grafica la línea discontinua gris a $UMBEM = 0.8$. Se puede resaltar que los puntos correspondientes a un material presentan una dispersión mayor a lo largo del eje $\log(\ell)$ debido a la dependencia de este parámetro con el tamaño al cuadrado de la partícula (ecuación 2.35). La Figura 4.2b muestra esta misma información en un gráfico de barras, agrupadas por materiales. Los sistemas se encuentran ordenados por valor promedio de $UMBEM$ decreciente. La línea discontinua horizontal es la misma que en el diagrama, 0.8. Esto permite visualizar si el material cumple o no con el criterio para ser clasificado como de carga rápida o no. Como se observa en las Figuras 4.2a y b, con la excepción de un dato, LCO y LMO se encuentran en la región superior del mapa ($UMBEM \geq 0.8$). Una mitad de los puntos del LTO y del LFP se encuentran en la zona de carga rápida y la otra mitad en la zona de no-carga rápida. Por último, con la excepción de un caso de grafito, el grafito y los materiales ternarios están fuera de la región de carga rápida.

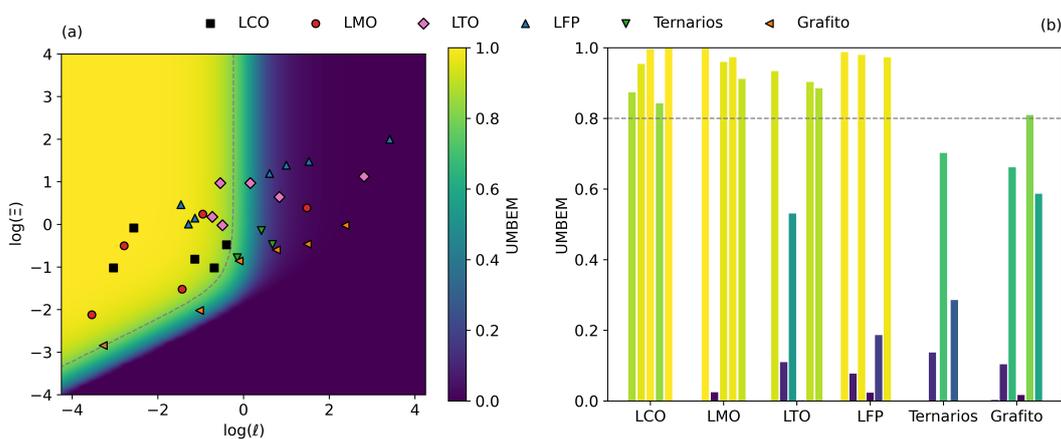


Figura 4.2: (a) Posición de cada experimento mencionado en la Tabla 4.1 en el mapa simulado representando el valor de la $UMBEM$. (b) Histograma con los valores de la $UMBEM$, ordenados por el desempeño promedio de cada sistema.

4.4.2. Comparación de $UMBEM$ con la Figura de Mérito propuesta por Xia et al.

Xia et al. [Xia et al., 2022] utilizaron los datos experimentales de d y D que se encuentran en la Tabla 4.1 para calcular su FOM para cada uno de ellos, como se muestra en los puntos

de la Figura 4.3a. Los valores de la UMBEM obtenidos en la Figura 4.2 son utilizados para colorear cada uno de ellos con el propósito de comparar ambas métricas, como se muestra en la barra de colores de la Figura 4.3a. A continuación se analiza la posible existencia de una correspondencia entre ambas métricas en consideración, la FOM y la UMBEM. Si hubiera una correspondencia perfecta entre las dos métricas, todos los puntos situados a lo largo de las líneas grises discontinuas deberían tener el mismo color. Sin embargo, puede apreciarse cómo a lo largo de los puntos que se encuentran sobre una dada línea, el valor de la UMBEM decrece a medida que aumentan el tamaño de la partícula y el coeficiente de difusión. De este modo, para una relación constante de d^2/D , se espera un mejor desempeño si tanto d como D son menores.

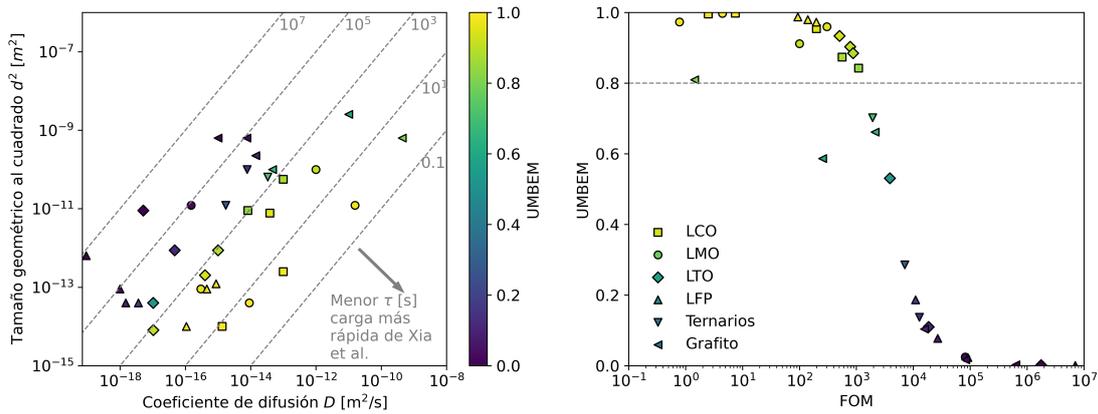


Figura 4.3: (a) Cuadro con los puntos de la Figura de Mérito (FOM) de Xia *et al.* coloreados de acuerdo a los valores de la UMBEM. (b) UMBEM en función de FOM.

La Figura 4.3b presenta la UMBEM en función de la FOM para la presente elección de k^0 . Se puede observar una correlación entre ambas métricas. Puede afirmarse que un valor de FOM menor a 10^3 s es considerado por la UMBEM como carga rápida. Sin embargo, se observan algunos valores fuera de lo esperado, especialmente en el caso del grafito, que para dos experimentos arroja un valor de FOM menor a 10^3 s pero un valor de UMBEM menor, comparándolo con otros materiales como valores similares de FOM. El bajo desempeño del grafito en comparación a los otros materiales puede entenderse al observar los dos puntos del grafito que se encuentran al borde de la zona de carga rápida de la Figura 4.2a. Esto muestra que a pesar de que el valor de d^2/D indica un tiempo de carga favorable (Figura 4.3a), el coeficiente de difusión mayor da un valor menor de Ξ (Figura 4.2a) que resulta en un bajo rendimiento cinético, que no es descripto por la métrica FOM.

Otra ventaja de la UMBEM sobre la FOM es que da un valor definido entre 0 y 1, permitiendo una estimación cuantitativa de la condición de carga rápida de un material dado. Mientras que la FOM no tiene un valor máximo y mínimo claramente definido, ni un valor a partir del cual clasificar un material como de carga rápida o no.

4.4.3. Optimización del desempeño de los materiales basada en un análisis guiado por el mapa

La Figura 4.4a muestra un diagrama de nivel, indicando la zona de carga rápida y la de carga lenta separadas por una línea correspondiente a UMBEM = 0.8. Como ya se ha dicho, este es el menor valor de carga rápida propuesto por el USABC. Fuera de la región de carga rápida se encuentran dos sistemas de ejemplo (cuadrado y círculo rojos) para dar una idea cualitativa de cómo un análisis guiado por el mapa puede ayudar a optimizar el desempeño

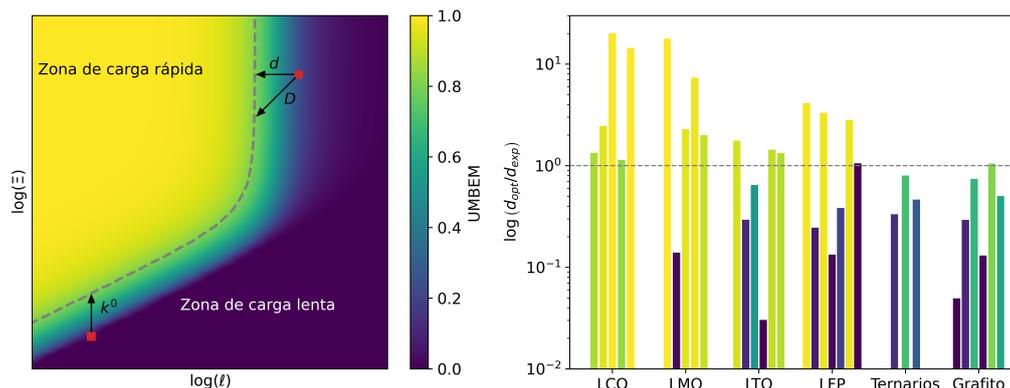


Figura 4.4: (a) Diagrama con las distintas maneras de optimizar el rendimiento de un material. (b) Relación entre el tamaño óptimo predicho (d_{opt}) y el experimental (d_{exp}) en escala logarítmica. El tamaño óptimo predicho es el requerido para obtener un valor de UMBEM de 0.8. El color de cada barra está dado por su desempeño previo y están en el mismo orden que en la Figura 4.2a.

de estos sistemas. El cuadrado que se encuentra en la parte inferior izquierda del gráfico podría desplazarse verticalmente para alcanzar la línea divisoria. Para que ese desplazamiento ocurra se necesitaría un aumento en k^0 , como detalla la flecha apuntando hacia arriba en la Figura 4.4a. Con respecto al círculo que se encuentra arriba a la derecha, se muestran dos opciones para optimizarlo. Una consiste en moverse horizontalmente hacia la izquierda en el diagrama, lo cual puede lograrse reduciendo el tamaño de la partícula, como se muestra con la flecha horizontal etiquetada con el símbolo d . La otra opción es moverse en diagonal incrementando el coeficiente de difusión, como muestra la flecha etiquetada con D . En principio, cambiar el tamaño de la partícula sería la más fácil de las tres opciones (cambiar k^0 , d o D) para optimizar la carga retenida, ya que experimentalmente es posible controlar este parámetro regulando las condiciones de síntesis de los materiales. En el párrafo siguiente se analiza la optimización en d para todos los experimentos considerados.

Se realizaron las predicciones de los tamaños óptimos de partícula para que todos los materiales alcancen un valor de UMBEM de 0.8, tanto para aquellos que excedían dicho valor como para los que estaban por debajo. Esto se presenta en la Figura 4.4b, donde se dividieron las predicciones de los tamaños óptimos (d_{opt}) por los tamaños experimentales (d_{exp}) para permitir una comparación mejor entre los datos de los distintos materiales. El color de cada barra en el histograma está dado por su desempeño original, ya que con el nuevo tamaño todos tendrían el mismo color correspondiente a la UMBEM de 0.8. La línea discontinua se corresponde al caso $d_{opt} = d_{exp}$.

4.5 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se definió una métrica universal para comparar el desempeño de carga rápida de diferentes materiales de electrodos (UMBEM). Esta se definió como el estado de la carga alcanzado cuando el material se carga en condiciones de corriente constante durante 15 minutos. Esta métrica presenta una mejora respecto de la definida en un trabajo anterior de literatura al considerar la difusión finita, la transferencia de carga, el tamaño de la partícula y el tiempo de carga. Basándose en el valor de la UMBEM para distintas caracterizaciones experimentales, fue posible establecer una jerarquía de sistemas y predecir las

mejoras necesarias para clasificarlos como materiales de carga rápida.

Parte III

Silicio como ánodo de baterías de ion-litio de próxima generación: Estudio de sus aleaciones

Capítulo 5

Caracterización de estructuras amorfas obtenidas con un potencial reactivo

En este capítulo se caracterizan estructuralmente las aleaciones amorfas de Li_xSi a distintas concentraciones, mediante simulaciones computacionales, utilizando un campo de fuerzas reactivo y una exploración acelerada de mínimos locales, propuesta aquí para encontrar estructuras cercanas al equilibrio. Se analiza la función distribución radial de a pares, los números de coordinación de los primeros y segundos vecinos más cercanos y el ordenamiento a corto alcance. Además, la estructura compleja del segundo pico de la función de distribución radial de Si-Li es dilucidada a partir de un análisis de interconexión de clusters.

5.1 Introducción

La información experimental que puede obtenerse de la estructuras de las distintas fases amorfas que se forman durante el ciclado de los electrodos de silicio es bastante limitada. Estas estructuras son inestables y amorfas, lo cual dificulta su caracterización mediante técnicas experimentales tradicionales. Por ejemplo, la difracción de rayos x permitió caracterizar la fase cristalina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ que está presente en el electrodo cuando éste se encuentra completamente cargado [Obrovac and Christensen, 2004], pero esta técnica tiene ciertas limitaciones a la hora de estudiar estructuras amorfas que se encuentran en los procesos de carga y descarga. Por otro lado, el análisis de la función distribución de pares de Si *ex-situ* de datos de rayos x hizo posible investigar el orden a corto alcance de las estructuras amorfas de Li_xSi [Key et al., 2011] y proponer una explicación al mecanismo de litación.

Dentro de este contexto, las simulaciones computacionales se posicionan como una herramienta poderosa para acceder al comportamiento atómico de las estructuras de Li_xSi y los cambios que sufren durante la litación. Actualmente no existe un único modelo computacional robusto que permita estudiar todos los diferentes procesos presentes en los electrodos de silicio, por lo que se han llevado a cabo distintos esfuerzos en los últimos años para estudiar este sistema, donde el mayor obstáculo está relacionado con la naturaleza intrínseca de multi-escala del silicio. A pesar de su gran precisión, los estudios de DFT se encuentran drásticamente limitados en el número de átomos que se pueden utilizar para modelar las estructuras complejas de las fases litiadas. Una solución a este problema es utilizar potenciales interatómicos semi-empíricos, para los cuales se necesita una parametrización que sea robusta y transferible. En este capítulo se utiliza un potencial reactivo para sistemas de Li-Si parametrizado por Fan *et al.* [Fan et al., 2013], en la cual optimizaron el campo de fuerzas usando cálculos de DFT, considerando datos de las energías, distintas geometrías y cargas de las fases cristalinas de Li, Si y aleaciones de Li-Si. En su trabajo lo utilizaron en simulaciones de MD para caracterizar las propiedades mecánicas de las estructuras amorfas de Li_xSi , incluyendo litación de capa fina, compresión biaxial, tensión y compresión uniaxial y la tensión que puede soportar el sistema antes de deformarse.

5.2 Métodos computacionales

5.2.1. Campo de fuerzas

El campo de fuerzas de Fan *et al.* ha sido ampliamente utilizado en simulaciones de MD para estudiar el proceso de litación de distintas estructuras de silicio, desde estructuras periódicas a nanoestructuras. Previo a la realización del trabajo de este capítulo, se consultó la bibliografía para verificar esto y asegurar la transferibilidad del potencial.

Además de los resultados reportados por Fan *et al.* [Fan et al., 2013], la estructura, el estrés y la difusividad fue estudiada durante la litación de Si amorfo (a-Si) y Si cristalino (c-Si) en diferentes orientaciones cristalográficas [Chen et al., 2020; Kim and Qi, 2015]. Ding *et al.* [Ding et al., 2017] reportaron la variación de la velocidad de migración en la frontera de fases y la difusividad de Li en función del estrés externo aplicado, demostrando que la tensión acelera la velocidad de litación, mientras que la compresión la retarda. Kim *et al.* [Kim et al., 2014] realizaron simulaciones de MD para caracterizar la evolución estructural de la frontera de fases entre c-Si, con diferentes planos de orientación, con una fase amorfa de litación máxima. Posteriormente, Fan *et al.* [Fan et al., 2018] estudiaron nanoestructuras, computando la respuesta mecánica de nanopilares de c-Si en la orientación (111) durante la litación. Un trabajo similar, pero para la orientación (100), fue realizado por Cao *et al.* [Cao et al., 2019]. Tang *et al.* [Tang et al., 2019] investigaron la evolución y la permanencia de la

porosidad de nanocapas de Si durante los procesos de litación y deslitación. Ostadhossein *et al.* [Ostadhossein et al., 2015] caracterizaron la litación de nanohilos de c-Si y mostraron que este potencial ReaxFF reproduce en forma precisa las barreras de energía de la migración de Li obtenidas por DFT, tanto en c-Si como en a-Si.

La aplicación de este potencial no estuvo sólo limitada a simulaciones de MD, sino que fue empleado en otros métodos de simulación, por ejemplo, simulaciones de Monte Carlo en el ensamble gran canónico, que fueron realizadas para estudiar un ciclo de litación y deslitación de un electrodo de a-Si [Basu et al., 2019]. Trochet y Mousseau [Trochet and Mousseau, 2017] caracterizaron el paisaje energético a concentraciones relativamente bajas de impurezas de Li en c-Si, usando una técnica de activación-relajación cinética. Kim *et al.* [Kim et al., 2017] desarrollaron un algoritmo para investigar la respuesta a la deslitación de una capa delgada de silicio recubierta de óxido de aluminio. El ReaxFF también fue combinado con otros campos de fuerza, como los potenciales de Tersoff y Lennard-Jones, para simular la litación de nanopartículas de Si recubiertas con carbono, que permitieron observar una correlación entre el crecimiento del estrés y la densidad de carga [Zheng et al., 2019, 2020]. Propiedades mecánicas de interfase Si/SiO₂ litiada fueron reportadas por Verners y Simone [Verners and Simone, 2019].

No es posible llevar a cabo un estudio sobre las propiedades electrónicas con el uso del ReaxFF, ya que esta es una de sus limitaciones. Sin embargo, de la discusión previa, puede observarse que ha sido capaz de predecir un número importante de propiedades del sistema Li-Si.

5.2.2. Configuraciones iniciales

5.2.2.1. Estructuras cristalinas

En este capítulo se estudian las propiedades de las estructuras amorfas Li_xSi para distintos valores de x en un intervalo que va de 0.21 a 4.2. Para algunas de estas concentraciones se encuentran estructuras cristalinas, las cuales fueron extraídas del Materials Project [Jain et al., 2013] (mp-1314, mp-672287, mp-569849, mp-29720) y sus posiciones utilizadas para

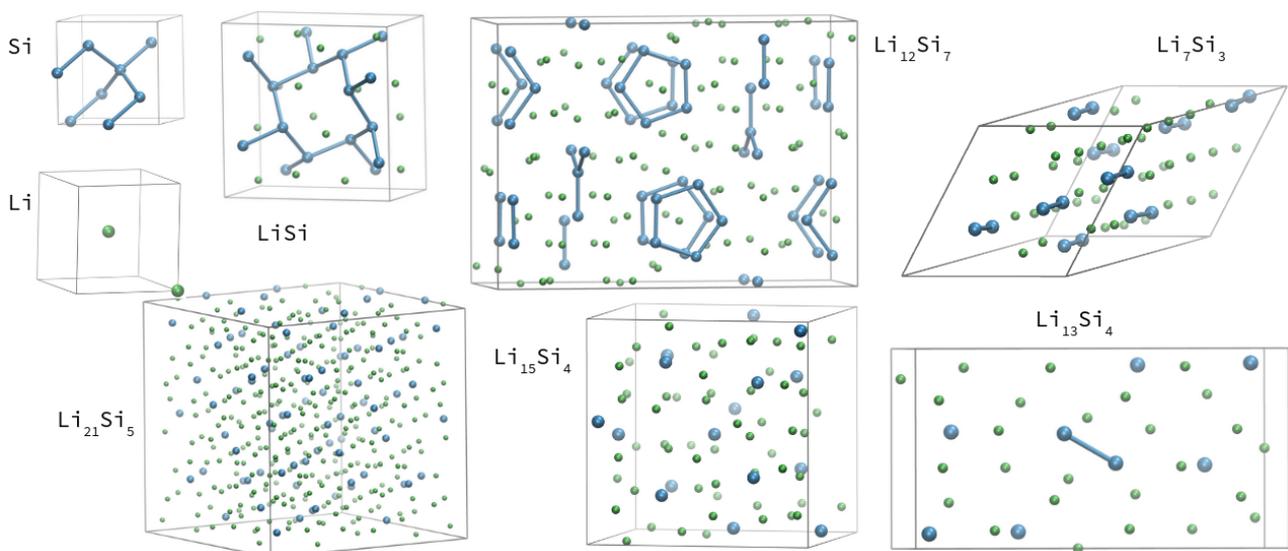


Figura 5.1: Estructuras cristalinas de Li-Si. Las estructuras no están a escala entre sí. Los átomos de Si se muestran en azul y los de Li en verde, mientras que la celda periódica en gris. Los enlaces de Si-Si están graficados si la distancia entre dos de estos átomos es menor a 3.0 Å.

definir los estados iniciales. Las celdas primitivas de las estructuras cristalinas se muestran en la Figura 5.1, donde están en orden creciente de concentración de Li. Las mismas son Si, LiSi, Li₁₂Si₇, Li₇Si₃, Li₁₃Si₄, Li₁₅Si₄, Li₂₁Si₅ y Li. En la estructura de LiSi se tiene una remanencia de la estructura tipo diamante del Si en los enlaces, en la Li₁₂Si₇ hay dos tipos de conglomerados (clusters) de átomos de Si, pentágonos y estrellas, en la Li₇Si₃ los átomos de Si se encuentran en mancuernas, en la Li₁₃Si₄ se tienen las mismas mancuernas junto a algunos átomos aislados y, por último, todos los átomos de Si se encuentran aislados tanto en la Li₁₅Si₄ como en la Li₂₁Si₅. Estas estructuras cristalinas fueron observadas a temperaturas altas [Wen and Huggins, 1981], pero no se encuentran en el funcionamiento de una batería [Obrovac and Christensen, 2004]. Sin embargo, sus posiciones pueden tomarse como iniciales para simular estructuras amorfas a las concentraciones correspondientes.

5.2.2.2. Protocolo de deslitiación

Para obtener configuraciones iniciales para valores de x distintos a los de las cristalinas se siguió un protocolo de deslitiación, en el cual se selecciona la estructura cristalina más cercana con un valor de x superior al deseado, se le extrae un átomo de Li de manera aleatoria y se realiza una dinámica en el ensamble NPT durante 2 ps para relajar el volumen. Para estas simulaciones se utilizó el termostato de Nosé-Hoover [Nosé, 1984a,b; Hoover, 1985] a 300.0 K, un barostato a 0.0 atm y un paso temporal de 1 fs utilizando el software LAMMPS [Plimpton, 1995; Thompson et al., 2022]. La extracción del átomo de Li y la simulación en el ensamble NPT fueron repetidas hasta alcanzar una concentración deseada. Por último, para algunas concentraciones en particular, se seleccionó la estructura con la menor presión absoluta como estado inicial para la exploración acelerada de mínimos locales que se introduce en la siguiente sección.

5.2.3. Exploración acelerada de mínimos locales

Las simulaciones de MD tienen un gran poder predictivo para el estudio de procesos presentes en las baterías de litio, sin embargo, las escalas de tiempo están limitadas a unos pocos ns o μ s. El número de operaciones que se necesita para alcanzar las escalas de tiempo de la operación de una batería experimental son prohibitivos, incluso considerando el uso de potenciales semi-empíricos como el ReaxFF en supercomputadoras. Como consecuencia de esto, la MD usual no es suficiente para una exploración del espacio de las fases y las estructuras de Li-Si observadas van a estar cercanas a las configuraciones iniciales mientras que en el sistema real probablemente pueden aparecer otras configuraciones. Un método simple y poderoso para acelerar la exploración de mínimos locales en sistemas moleculares es el templado simulado [Kirkpatrick et al., 1983], en el cual básicamente se busca mejorar la exploración del espacio de las fases en simulaciones de MD utilizando temperaturas altas y luego reduciéndola progresivamente hasta encontrar un mínimo de energía a temperatura ambiente. El templado simulado múltiple (MSA, de sus siglas en inglés *Multiple simulated annealing*) utiliza esta idea en distintas copias del sistema y fue utilizado para explorar y encontrar distintas estructuras mínimas relevantes cercanas al equilibrio [Hao et al., 2015].

La presente técnica de simulación, exploración acelerada de mínimos locales (AELM, de sus siglas en inglés *accelerated exploration of local minima*), es similar a la MSA pero en vez de calentar y enfriar lentamente el sistema, se utiliza un sesgo en la función de energía potencial para sobrepasar las barreras de energía y luego se realiza una minimización local, con algún minimizador local como gradientes conjugados o LBFGS, para encontrar el mínimo. Este método permite obtener muchas estructuras con energías mínimas relevantes, que son de interés a la hora de estudiar electrodos de Li-Si muy ciclados.

Las aleaciones de Li-Si presentan interacciones fuertes entre los átomos que las conforman, especialmente en el enlace Si-Si donde la energía de enlace es del orden de ≈ 2 eV [Wypych, 2018]. Se espera que las barreras de energía potencial sean de ese orden de magnitud, por lo cual un muestreo de una MD a temperatura ambiente parece no ser viable. Para explorar ampliamente las distintas configuraciones del sistema, \mathbf{r} , se transforma la superficie de energía potencial (PES, de sus siglas en inglés *potencial energy surface*), $V(\mathbf{r})$, usando un potencial sesgado

$$V_b(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + (\alpha - 1)V(\mathbf{r}) = \alpha V(\mathbf{r}), \quad (5.1)$$

donde α es el factor de compresión. El principal efecto de la ecuación 5.1 es reducir las barreras de la PES, por lo cual el tiempo de residencia en estados metaestables es menor que en el sistema sin sesgar y la exploración de configuraciones de sistemas diferentes es más eficiente y alcanzada en un tiempo de simulación razonable. El término $(\alpha - 1)V(\mathbf{r})$ es usualmente referido como la “función de sesgo”.

La adición de esta función de sesgo a la PES constituye la base del método de hiperdinámica (HD), desarrollado por Voter [Voter, 1997b,a] para acelerar la exploración de un sistema sin perder su comportamiento dinámico a tiempos largos. En una simulación típica de HD, para recuperar el promedio de alguna propiedad, las configuraciones muestreadas son repesadas por un factor w que involucra una función exponencial y depende del sesgo aplicado. Debido a que este sistema involucra cambios grandes en las energías de interacción, comparado con la energía térmica $k_B T$, lo que implica que la función exponencial en w toma valores muy grandes, esto provoca que el procedimiento numérico sea inestable y la recuperación de la propiedad de interés, como la energía potencial, no sea posible. Ya que este capítulo se centra en un estudio estructural de los sistemas, podemos ignorar el cálculo del tiempo real evolucionado en la simulación. Además, como el funcionamiento de las baterías luego se da a temperatura ambiente, es de esperar que una vez que se alcance un mínimo local, el sistema explore configuraciones cercanas a este. Por este motivo se aplica el método de gradientes conjugados (CG) a cada una de las configuraciones de la HD y de esa forma se muestrea la multiplicidad de estructuras.

Este método de exploración introducido en esta tesis se asemeja al templado simulado, aunque el objetivo es explorar muchas estructuras diferentes en vez de encontrar el mínimo global. El templado simulado fue utilizado anteriormente con este mismo objetivo, Hao *et al.* utilizó la técnica MSA para obtener distintas estructuras de mínima energía de péptidos [Hao et al., 2015]. En este método AELM se usa HD en vez de temperaturas altas para favorecer la exploración, y se realizan múltiples minimizaciones por CG en vez de simular un enfriado.

5.3 Resultados

Las simulaciones aceleradas fueron llevadas a cabo en el ensamble NVT a 300.0 K con un termostato de Langevin [Schneider and Stoll, 1978] utilizando una versión modificada de GEMS [Paz, 2020]. A cada estructura se le realizó una minimización de gradientes conjugados con el software LAMMPS [Plimpton, 1995; Thompson et al., 2022]. El tamaño de los sistemas y la cantidad de estructuras utilizadas para obtener los siguiente resultados se presentan en la Tabla 5.1.

La Figura 5.2 muestra los histogramas para las energías mínimas de las estructuras de Li_xSi obtenidas con el método AELM para los valores de x estudiados y distintos valores de compresión α . En cada fila hay un histograma de energías representativo para las estructuras de concentración cercana, por lo cual en el análisis sólo son nombradas algunas de

Tabla 5.1: Conjunto de datos relevantes empleados en las simulaciones de dinámica acelerada.

x en Li_xSi	N_{Li}	N_{Si}	$N_{\text{estructuras}}$	E/N [eV]
0.21	140	667	774	-4.399 ± 0.003
0.62	416	670	1665	-4.002 ± 0.005
1.25	839	671	1224	-3.521 ± 0.004
1.71	1152	672	2132	-3.286 ± 0.002
2.17	693	319	1699	-3.126 ± 0.002
2.71	865	319	1504	-2.964 ± 0.002
3.25	1040	320	1464	-2.856 ± 0.003
3.75	1080	288	2660	-2.777 ± 0.002
4.20	1344	320	1600	-2.717 ± 0.001

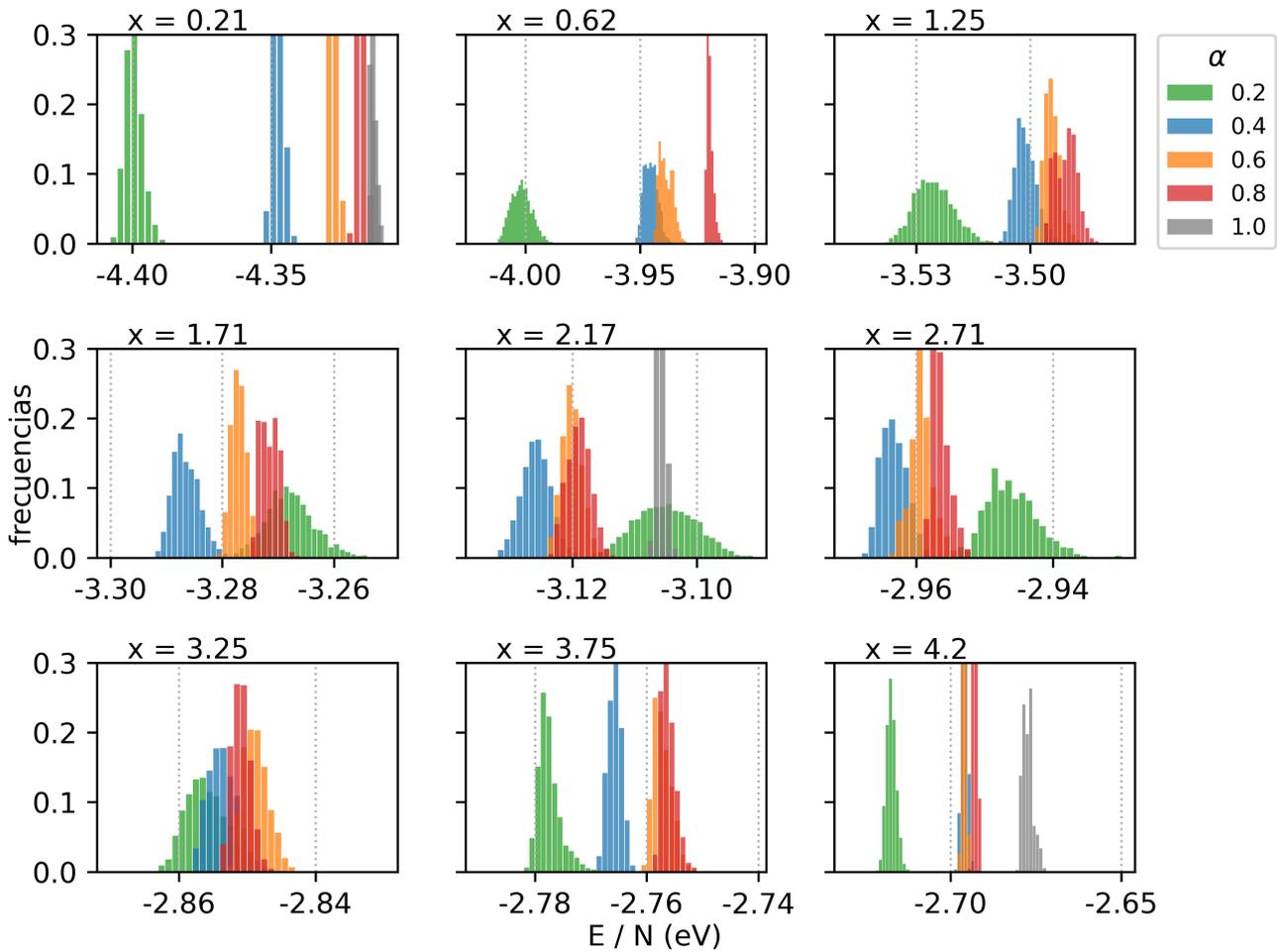


Figura 5.2: Histogramas correspondientes a la energía potencial de las estructuras obtenidas con el método AELM, con distintos valores de α en la ecuación 5.1, para cada composición de Li_xSi estudiada.

estas concentraciones. Para el primer caso, donde $x = 0.21$, se puede apreciar cómo el uso de valores más pequeños de α permite que estructuras con menor energía sean encontradas. El principal efecto de este factor α sobre la PES es la disminución de sus barreras de energía, mejorando la exploración del espacio de las fases. Este efecto se vuelve más drástico a

medida que el valor de α tiende a cero. Para estas concentraciones representativas también se realizaron simulaciones de MD usuales, es decir, con un valor de $\alpha = 1$, de modo que el sistema no puede sobrepasar las barreras de energías durante el tiempo simulado. En estos casos, el sistema permanece cercano al mínimo local asociado a la configuración inicial. Por otro lado, el uso de $\alpha = 0.2$ en el método de AELM resulta en un acceso rápido a estructuras de energías menores. Un comportamiento similar se observa para $x = 2.17$, sin embargo, en este caso el valor más pequeño de α tiende a encontrar energías más altas que en los otros casos, dando lugar a una distribución similar a la de MD ordinaria pero con mayores fluctuaciones. Esto probablemente se deba a una exploración demasiado extensa, donde el sistema difunde a través de una gran región del espacio de las fases y las minimizaciones múltiples de CG no son capaces de encontrar mínimos de menor energía. Por último, para la concentración más alta, correspondiente a un valor de $x = 4.2$, las simulaciones de AELM con un valor de $\alpha = 0.2$ son capaces de encontrar estructuras que reducen fuertemente la energía potencial del sistema.

De los histogramas de la Figura 5.2 se seleccionan los factores de aceleración óptimos, es decir que producen energías menores, para obtener las propiedades estructurales que se discuten a continuación. Para estos valores se muestra una estructura representativa a cada composición en la Figura 5.3. Para $x = 0.21$ puede verse que la red amorfa de silicio permanece con su estructura tetraédrica desordenada. Algunos enlaces Si-Si comienzan a romperse a medida que la concentración de litio aumenta, como puede verse para las estructuras cercanas a $x = 2.17$. Por último, para las concentraciones más altas de litio, se alcanzan estructuras que involucran cadenas unidimensionales periódicas de silicio. Una estructura similar ha sido reportada por Ostadhossein *et al.* [Ostadhossein et al., 2015]. En las próximas secciones se caracterizan dichas estructuras.

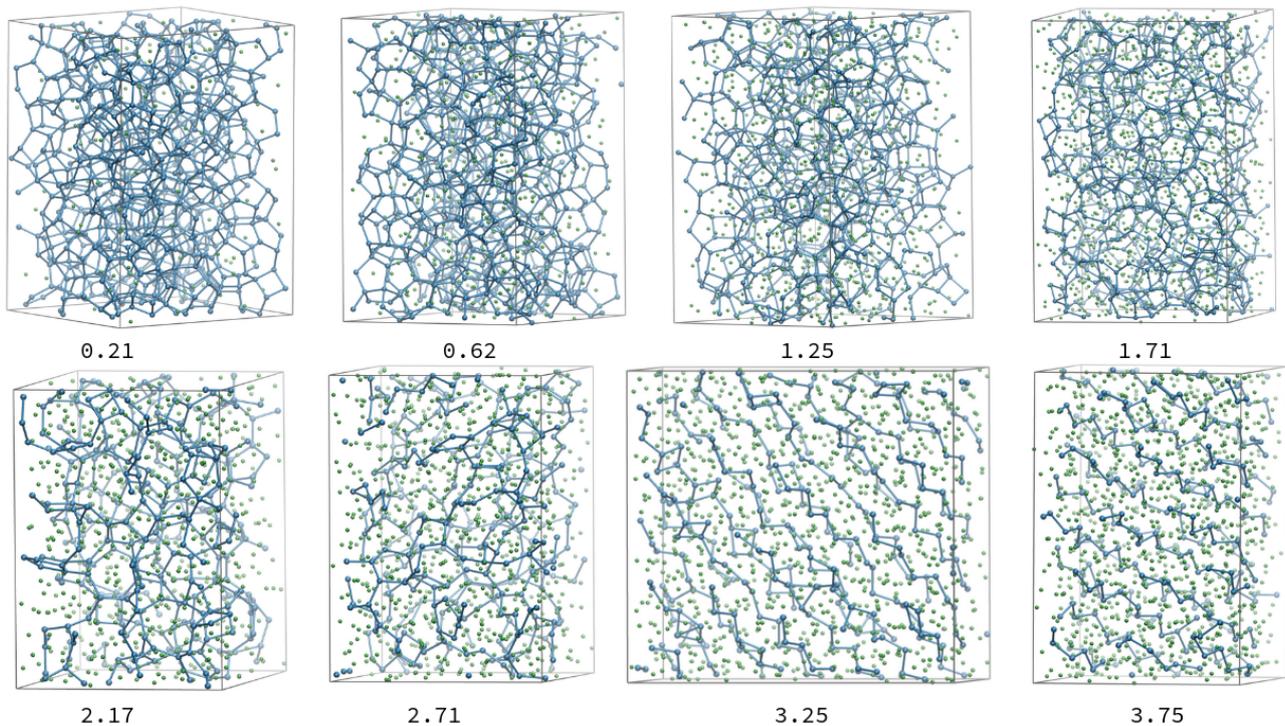


Figura 5.3: Configuración amorfa para distintos valores de x empleados en las aleaciones de composición Li_xSi . Los átomos de Si se muestran en azul mientras que los de Li en verde.

5.3.1. Comportamiento electroquímico

5.3.1.1. Cambio de volumen fraccionario

El cambio de volumen fraccionario, calculado con la ecuación 2.33 de la sección 2.2.4.4, para las distintas estructuras de Li_xSi estudiadas se presenta en la Figura 5.4. En la misma se comparan los valores obtenidos con datos experimentales de AFM (*atomic force microscopy*) medidos por Beaulieu *et al.* [Beaulieu et al., 2003] y con valores de DFT de cambio volumétrico fijo utilizado por Chevrier y Dahn [Chevrier and Dahn, 2009]. Los mismos muestran que el potencial ReaxFF proporciona una tendencia correcta, tanto cualitativa como cuantitativamente.

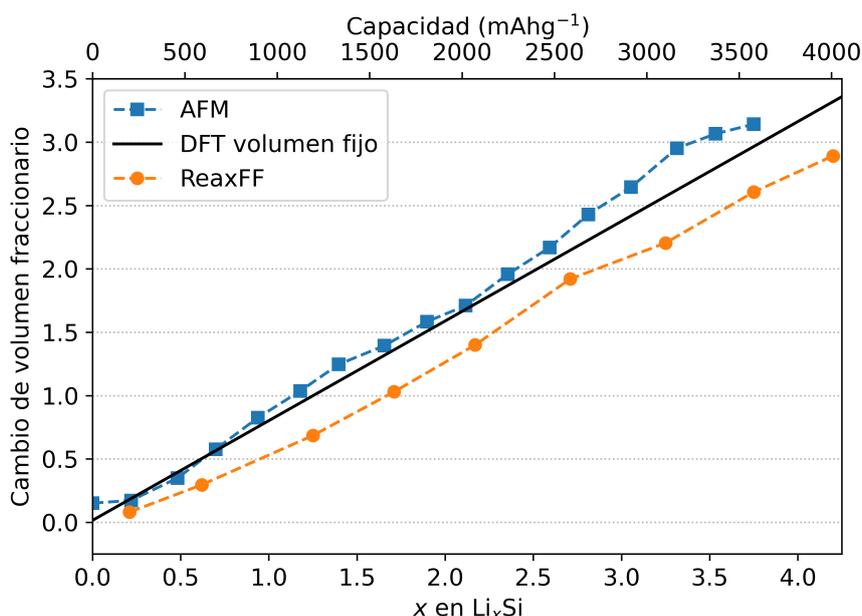


Figura 5.4: Cambio de volumen fraccionario en función de la composición de la aleación. Los valores experimentales de AFM [Beaulieu et al., 2003] se muestran con cuadrados azules, la línea recta se corresponde con cálculos de DFT [Chevrier and Dahn, 2009] y los círculos naranjas son resultados de este trabajo.

5.3.1.2. Voltaje

Las energías obtenidas pueden ser utilizadas para evaluar el funcionamiento del modelo para predecir propiedades electroquímicas, como fue sugerido por Chevrier y Dahn [Chevrier and Dahn, 2009]. Para ello primero se calculan las energías de formación con la ecuación 2.31 de la sección 2.2.4.4, que se muestran en la Tabla 5.2. Estas se utilizan luego para calcular el potencial de Li_xSi versus Li metálico, para lo cual se realiza un *spline* a estos valores, mostrados en el recuadro de la Figura 5.5, se obtienen los valores de $V(x)$ a partir de la ecuación 2.32, que se grafican en función de la composición en la Figura 5.5 con una línea naranja. Para comparar, se incluyen en la misma Figura las curvas experimentales medidas para la litación y la deslitación de silicio amorfo [Hatchard and Dahn, 2004] y la curva teórica de cálculos de primeros principios [Chevrier and Dahn, 2009]. Se puede afirmar que los resultados obtenidos con el ReaxFF son satisfactorios.

Tabla 5.2: Energías de formación obtenidas a través de la ecuación 2.31

x en Li_xSi	Energía de formación [eV]
0.21	0.503 ± 0.003
0.62	0.121 ± 0.007
1.25	-0.12 ± 0.01
1.71	-0.236 ± 0.007
2.17	-0.355 ± 0.007
2.71	-0.410 ± 0.007
3.25	-0.52 ± 0.01
3.75	-0.62 ± 0.01
4.20	-0.699 ± 0.007

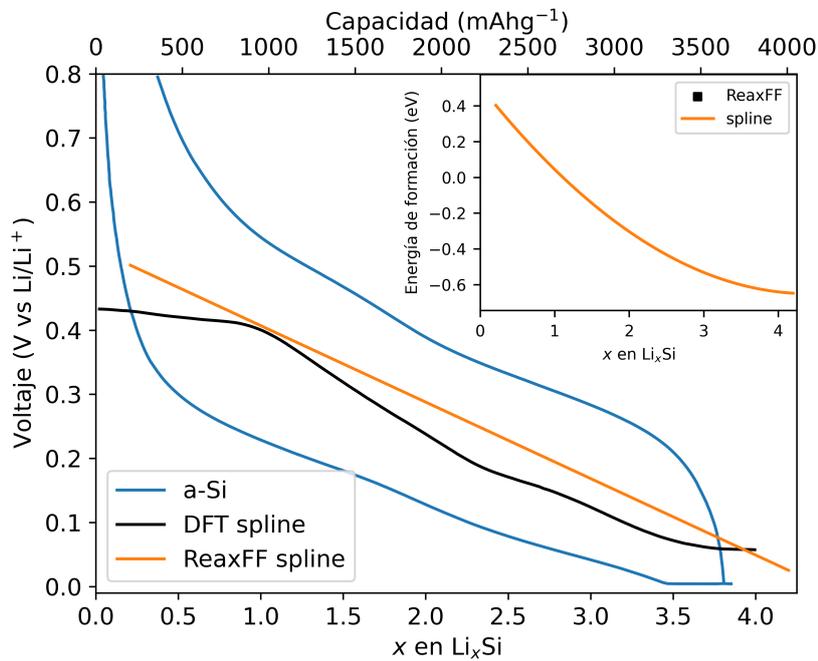


Figura 5.5: Curvas potencial-concentración para la litación de ánodos de Si. La línea negra corresponde a cálculos de DFT [Chevrier and Dahn, 2009], las líneas azules a curvas medidas experimentalmente en la litación de Si amorfo [Hatchard and Dahn, 2004] y la línea roja es la derivada del *spline* ajustado a los datos de la energía de formación obtenidos con el ReaxFF, presentados en el recuadro.

5.3.2. Distribución radial de a pares

La distribución radial de a pares, introducida en la sección 2.2.4.1, puede ser utilizada para describir la estructura de materiales amorfos. Para considerar las distintas $g(r)$ (Li-Li, Si-Si y Si-Li) se utiliza la ecuación 2.28. En la Figura 5.6 se muestran los resultados obtenidos para las RDF de Li-Li, Si-Si y Si-Li. En cada una de ellas se analizan los cambios en la estructura que se dan para los distintos valores de x en Li_xSi estudiados, las curvas se calculan sobre las estructuras minimizadas de la HD.

Lo más relevante a destacar de la $\text{RDF}_{\text{Li-Li}}$ es que su primer pico comienza centrado en 2.45 \AA para las concentraciones de iones de Li más bajas y que luego dicho pico aumenta su posición a distancias más grandes a medida que aumenta x hasta permanecer en 2.95 \AA para

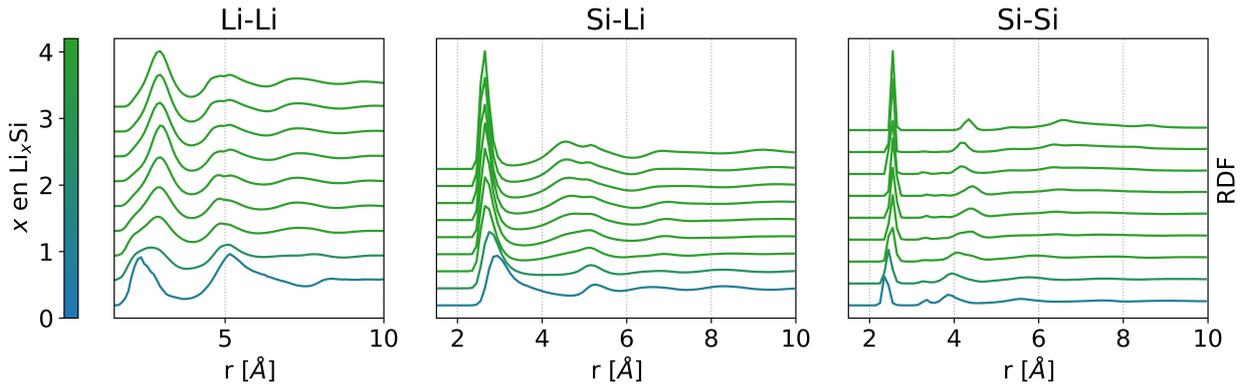


Figura 5.6: Distribución radial de a pares parciales de Li-Li, Si-Li y Si-Si para las estructuras minimizadas. Cada curva se corresponde con un valor de concentración distinto.

x mayores a 1.71. La altura de este pico aumenta en un 50 % luego de la litiación completa, relativa a la menor concentración.

Este mismo efecto se ve en el primer pico de la RDF_{Si-Si} , el centro del mismo se encuentra en 2.4 Å para $x = 0.21$ y luego se desplaza a distancias mayores, después de $x = 1.25$ el centro se encuentra entre 2.52 y 2.56 Å. Mientras que la altura del pico aumenta, se ve un decrecimiento en el ancho del pico, el valor del FWHM va de 0.14 Å a 0.05 Å para $x = 0.21$ y $x = 3.75$, respectivamente. Por otro lado, el segundo pico de la RDF_{Si-Si} también se desplaza hacia distancias mayores, se divide en dos picos para valores de x entre 0.62 y 1.71 y vuelve a comportarse como un sólo pico para concentraciones mayores. Entre el primer y el segundo pico se observa un hombro, como señalaron previamente Fan *et al.* [Fan *et al.*, 2013].

Para el primer pico de la RDF_{Si-Li} se ve el comportamiento contrario, el centro del mismo se desplaza a distancias menores a medida que la concentración de litio aumenta. Esto es acompañado con un aumento de la altura del pico y una disminución de su ancho. Para el segundo pico también se observa un desplazamiento del mismo hacia distancias menores, pero por encima de $x = 1.71$ el pico se divide en dos picos con distintas alturas dependiendo de la concentración. Esto es analizado con mayor detalle en la sección 5.3.5.

5.3.3. Número de coordinación

De la misma manera que se utilizaron las distribuciones radiales parciales, se pueden obtener los números de coordinación para un dado tipo de átomo utilizando la ecuación 2.30 definida en la sección 2.2.4.3 con la $g(r)$ correspondiente. Debido a que en los materiales amorfos la primera y la segunda esfera de coordinación pueden llegar a estar superpuestas, el límite superior de integración no está definido unívocamente para todas las concentraciones consideradas [Lamparter, 1995]. El número de coordinación promedio para átomos de Si vecinos de otros átomos de Si se calculó utilizando un radio de corte de 3 Å. Lo mismo se realizó para Li-Li definiendo un radio de corte de 4 Å. Para el caso de Si-Li se utilizó el criterio de considerar como radio de corte el valor r para el cual la $g(r)$ presenta un mínimo entre los dos picos a primeros y segundo vecinos. Los resultados se muestran en la Figura 5.7a.

Para el caso del CN_{Si-Si} , se tiene que esta cantidad decrece de 4 a 2, a medida que la concentración de Li aumenta. Esto indica que a valores pequeños de x la estructura de Si mantiene sus conexiones tetraédricas, mientras que para valores grandes de x el Si tiende a formar cadenas periódicas unidimensionales. En la red de silicio amorfa, analizada con más detalle en la sección 5.3.4, se presenta una estructura 3d-periódica para valores bajos de x ,

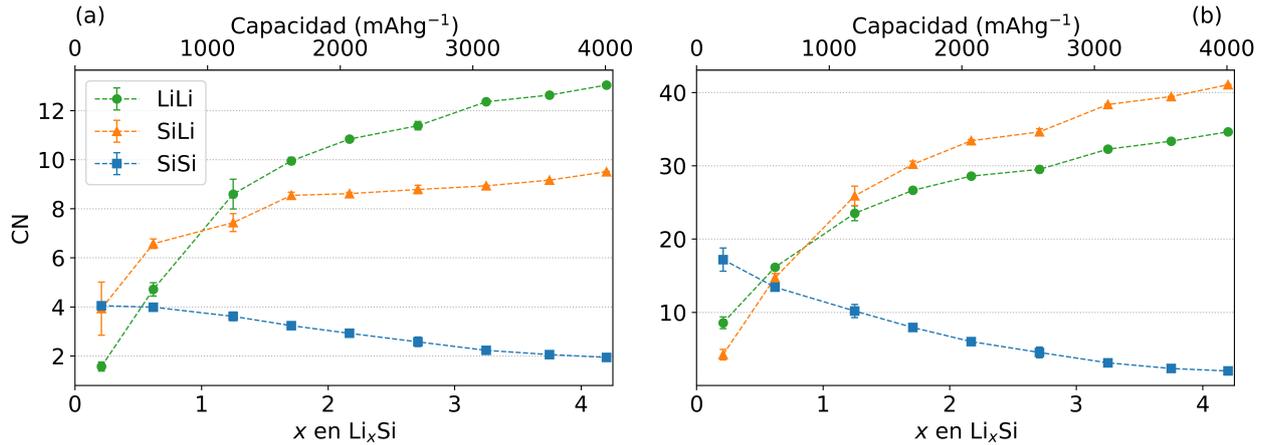


Figura 5.7: Número de coordinación en función de la concentración de litio para Li-Li, Si-Si y Si-Li. Como radios de corte se utilizaron las distancias del pico de la RDF correspondiente. En los casos en que no se aprecia la barra de error, la misma es menor que el tamaño de los puntos. (a) Primero número de coordinación. (b) Segundo número de coordinación.

donde el CN se encuentra alrededor de 4. Luego, se alcanza una estructura 1d-periódica para valores grandes de x , donde los enlaces Si-Si tienden a formar cadenas, que pueden verse para $x = 3.75$ donde se tiene $\text{CN} = 2.05$, por ejemplo. El CN de Si-Li y Li-Li presenta valores pequeños para concentraciones bajas y aumenta monótonamente hasta alcanzar valores de 10 y 12, respectivamente, que se asemejan al valor de una estructura de empaquetamiento compacto.

Los resultados para el segundo número de coordinación se presentan en la Figura 5.7b. Estos resultados se obtuvieron considerando un cascarón con un radio de corte interno y otro externo, elegidos de manera tal que incluyan el segundo pico de la RDF. La elección de dichos valores varió dependiendo del tipo de átomos que se consideraron. En todos ellos se tomó como radio de corte interno el radio de corte del primero número de coordinación. Luego, para el radio de corte externo se utilizaron valores de 5.0 \AA para Si-Si y 6.0 \AA para Li-Li y Si-Li.

Para los valores de $\text{CN}_{\text{Si-Si}}$ se observa un aumento para concentraciones bajas de Li, si se lo compara con el CN de primeros vecinos. Para valores mayores de x , se puede ver cómo el valor de CN también tiende a 2, lo cual es coherente con la formación de cadenas que se notó previamente. La tendencia cualitativa del segundo CN para Li-Li y Si-Li es la misma que la observada en el primer CN, sólo que ahora empieza en un valor cercano a 5 y tiende a 35 y 40, respectivamente. Este valor es mucho mayor que el que se tiene para los segundos vecinos en una estructura de empaquetamiento compacto, que es 6 para la estructura cristalina FCC. Incluso es mayor a la suma del segundo (6) y del tercer vecino (24) esperado para la red FCC.

5.3.4. Formación de clusters

Analizando la formación de clusters por medio del algoritmo DBSCAN [Ester et al., 1996], en el cual puede definirse un radio de corte para el cual se deja de considerar que los átomos están enlazados entre sí (es decir, formando clusters), se encuentra que las estructuras amorfas de silicio no pueden ser clasificadas en diferentes tipos de clusters, las mismas reflejan más bien una red amorfa. Esto viene de interpretar los gráficos que se presentan en la Figura 5.8.

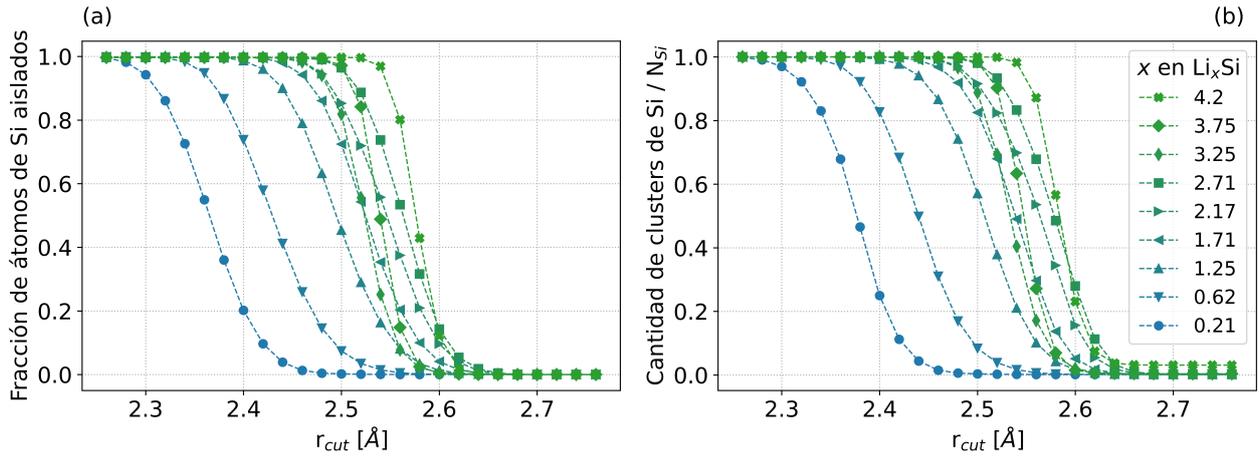


Figura 5.8: Formación de clusters indicando una red amorfa de silicio. (a) Fracción de átomos de Si aislados en función de la elección del radio de corte. (b) Número de clusters de Si sobre el número total de átomos de Si.

En particular, en la Figura 5.8a se define la fracción de átomos de Si que están a una distancia mayor que r_{cut} de otros átomos de Si. Cuando el radio de corte es mayor que la distancia a la cual termina el primer pico de la $\text{RDF}_{\text{Si-Si}}$, no se tienen átomos de Si que cumplan esta propiedad, es decir, no hay átomos de Si que se encuentren aislados en el sistema, incluso a concentraciones altas de Li. Esto refleja que el a-Si se comporta como una red en la cual todos los átomos de silicio están interconectados entre sí, cosa que también se puede deducir de la Figura 5.8b, en la cual se tiene que cuando el radio de corte es menor que el primer pico de la $\text{RDF}_{\text{Si-Si}}$ el número de clusters es igual al número de átomos de Si, pero que cuando este radio es más grande que la distancia a la cual termina el primer pico, hay un solo cluster.

5.3.5. Interconexión de clusters

Para determinar qué es lo que genera una estructura compleja en el segundo pico de la $\text{RDF}_{\text{Si-Li}}$, ver Figura 5.6, se realizó un análisis similar al reportado por Ding *et al.* [Ding *et al.*, 2015]. Estos autores analizaron la correlación en la distancia de a pares de los segundos vecinos más cercanos en términos de las conexiones entre clusters, definiendo un poliedro de coordinación alrededor del átomo central considerado para la RDF y sus segundos vecinos. El número de átomos compartidos entre estos dos poliedros de coordinación enlazados fueron utilizados para establecer categorías y analizar sus contribuciones a la RDF. Estas categorías dependen del hecho de que los poliedros comparten un vértice (1 átomo), una arista (2 átomos), una cara de los poliedros (3 átomos) o cuadriláteros distorsionados o tetraedros aplastados (4 átomos). De una forma similar al trabajo de Ding, se deconvolucionó el segundo pico de la RDF calculando la RDF parcial de distintas categorías, donde cada categoría se define por el número de átomos de Li que interconectan un átomo de Si con su segundo vecino de Li. El comportamiento detallado se presenta en la Figura 5.9. Puede afirmarse a grandes rasgos que para concentraciones bajas de Li en las aleaciones, hay una predominancia de segundos vecinos de Li que tienen una o ninguna interconexión con los vecinos de Li de la primera esfera de coordinación Si-Li. Para $x > 1.0$ la contribución del segundo vecino de Li interconectado con dos o más átomos de Li de la primera esfera de coordinación Si-Li comienza a ser predominante y la contribución de los átomos de Li sin conectarse empieza a decaer. Para $x > 3.0$, la contribución del primer pico del segundo vecino de Li interconec-

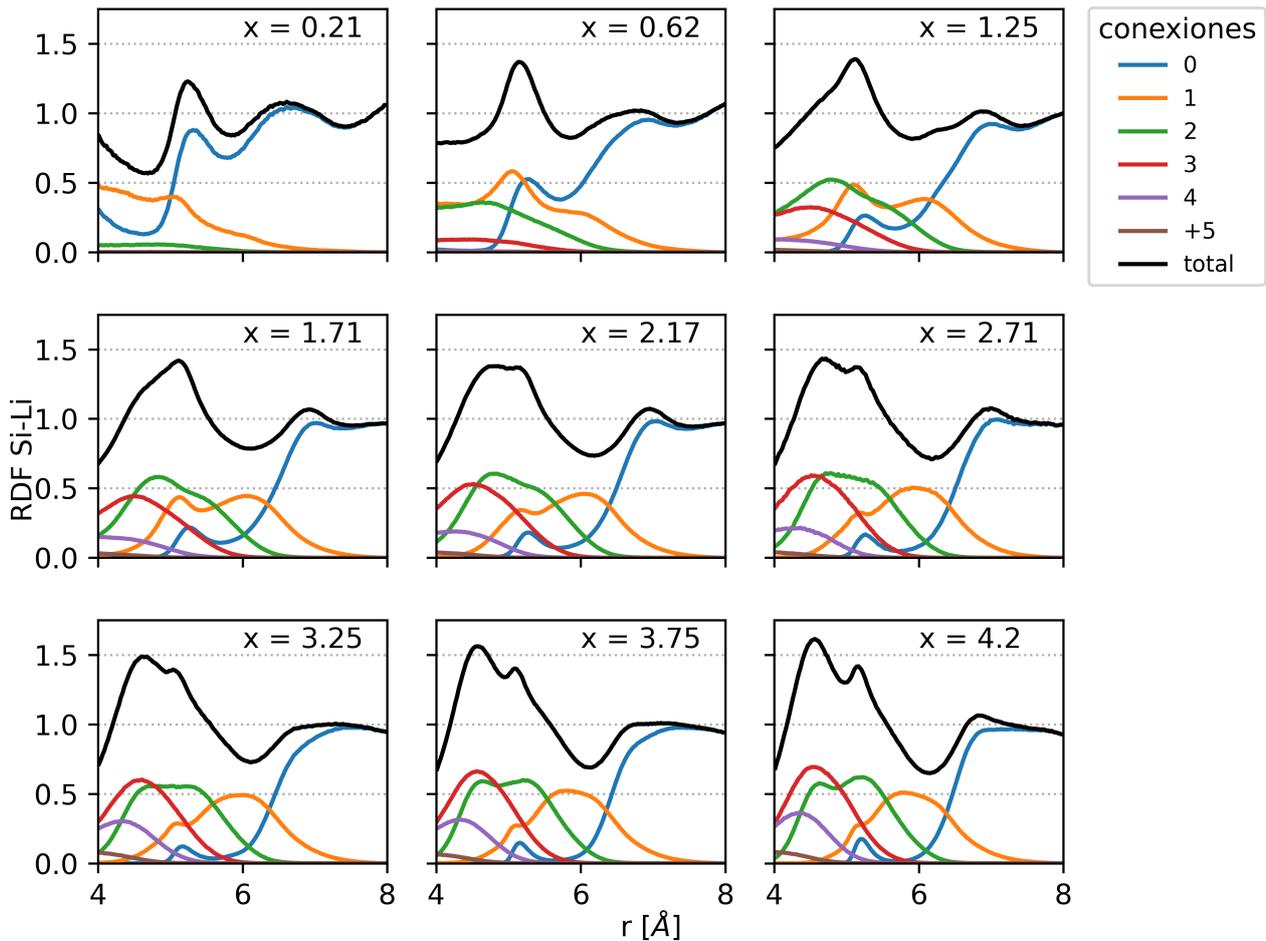


Figura 5.9: Interconexiones de los segundos vecinos más cercanos de Li con un átomo central de Si para cada valor de x en Li_xSi considerado [Ding et al., 2015]. El número de primeros vecinos más cercanos que conectan a los segundos vecinos más cercanos con el átomo central de Si se indica en el recuadro de las figuras. Además de la $\text{RDF}_{\text{Si-Li}}$ total, se grafica cada una de las contribuciones de los diferentes tipos de interconexiones posibles.

tado dos o tres veces se vuelve relevante mientras que aparecen contribuciones de cuatro o más interconexiones.

Mientras que el comportamiento presentado en la Figura 5.9 es más bien complejo, pueden establecerse tendencias generales que ayudan a entender mejor que es lo que sucede. Si se divide la $\text{RDF}_{\text{Si-Li}}$ en dos contribuciones de segundos vecinos, la primera de ellas, que se encuentra a una distancia entre 4.0 Å y 5.0 Å, se puede atribuir a los átomos que tienen dos o más interconexiones de Li, mientras que la segunda de ellas, entre 5.0 Å y 5.6 Å, se corresponde con los átomos que tiene una o ninguna interconexión de Li. Utilizando esta clasificación, se muestra en la Figura 5.10 la fracción del área que representa cada una de estas categorías en función de la concentración de litio.

5.3.6. Orden de corto alcance

El término orden de corto alcance (SRO, de sus siglas en inglés *short-range order*) se utiliza para denotar el ordenamiento de los átomos que rodean a uno específico en una cáscara determinada. Del mismo modo, el término *clustering* se ha definido como la tendencia de los átomos similares a estar cerca unos de otros. Ambos conceptos se refieren a un orden estructural entre átomos vecinos, pero no son necesariamente persistentes a distancias más

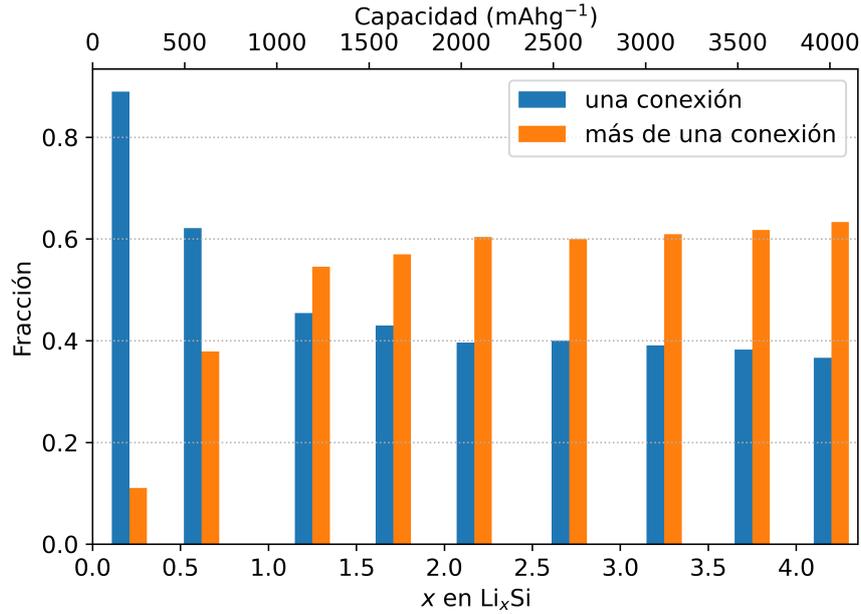


Figura 5.10: Evolución con la concentración de la fracción que representa cada categoría de interconexiones de Li al área total del segundo pico de la RDF_{Si-Li} .

largas. Warren [Warren, 1969] y Cowley [Cowley, 1950] definieron un parámetro (WCP) para caracterizar estos tipos de ordenamientos de la siguiente manera:

$$WCP = 1 - \frac{p_{A-B}}{m_B} = 1 - \frac{p_{B-A}}{m_A}, \quad (5.2)$$

donde p_{A-B} (p_{B-A}) es la probabilidad de tener un átomo de tipo B (A) como vecino de un átomo de tipo A (B) y m_B (m_A) es la concentración global de átomos B (A), expresadas en fracciones molares. La igualdad, en ambas definiciones posibles del WCP, viene del hecho de que la probabilidad de encontrar a un átomo de tipo A como vecino de un átomo de tipo B es igual a la de tener un átomo de tipo B como vecino de un átomo de tipo A, esto es $m_A p_{A-B} = m_B p_{B-A}$.

Los valores que se obtienen de utilizar el parámetro WCP en sistemas del tipo A_xB indica una aleatoriedad completa si es igual a cero, preferencia por átomos de distinto tipo si $WCP < 0$ y preferencia por átomos del mismo tipo si $WCP > 0$. Aunque este parámetro permite un análisis cuantitativo notable, sólo se define para sistemas cristalinos en los que cada átomo tiene el mismo número de vecinos [Warren, 1969].

A continuación se extiende esta idea para definir un nuevo parámetro, θ_{A-B} , que es adecuado para caracterizar estructuras amorfas, de la siguiente manera:

$$\theta_{A-B} = \ln \left(\frac{C_{A-B}}{C_{Bulk}} \right), \quad (5.3)$$

donde A indica la naturaleza del átomo que se considera como central y B el tipo de átomo que se considera como vecino, equivalente a la definición de WCP. En este caso, la relación entre la concentración local y la concentración global se calcula a partir de la integración de la distribución radial de pares parciales, $g_{A-B}(r)$, en una esfera al rededor del átomo central,

$$\frac{C_{A-B}}{C_{Bulk}} = \frac{1}{V(r_{cut})} \int_0^{r_{cut}} g_{A-B}(r) dV, \quad (5.4)$$

donde r_{cut} y $V(r_{cut})$ son el radio de corte y el volumen de la esfera considerada. Ya que en $g_{A-B}(r)$ no hay dependencia angular, dV puede escribirse como $4\pi r^2 dr$. Esta cantidad puede pensarse como la concentración promedio dentro de la esfera relativa a la del material masivo. Así, de forma análoga al parámetro de WCP, θ_{A-B} indica la tendencia SRO o de *clustering* para cualquier tipo de átomo dado. Si θ es positivo, indica una acumulación de átomos relativa al material masivo (*bulk*), mientras que si es negativo indica una disminución. Si es igual a cero se tiene una aleatoriedad completa. Este nuevo parámetro también satisface la relación $\theta_{A-B} = \theta_{B-A}$ de la misma manera que se discutió para el parámetro de WCP, ya que por definición $g_{A-B}(r) = g_{B-A}(r)$. Por lo cual se tiene que el parámetro θ_{A-B} da información similar a la que provee el WCP, pero además es aplicable a sistemas amorfos.

La Figura 5.11 muestra la variación del parámetro θ en función de la concentración de Li. Hay tres posibilidades para el análisis de θ en sistemas de Li_xSi (θ_{Li-Li} , θ_{Si-Si} y θ_{Si-Li}), ya que $\theta_{Si-Li} = \theta_{Li-Si}$. Para todos los casos se consideraron los mismos radios de corte que en los cálculos del número de coordinación, luego del primer pico de la RDF correspondiente.

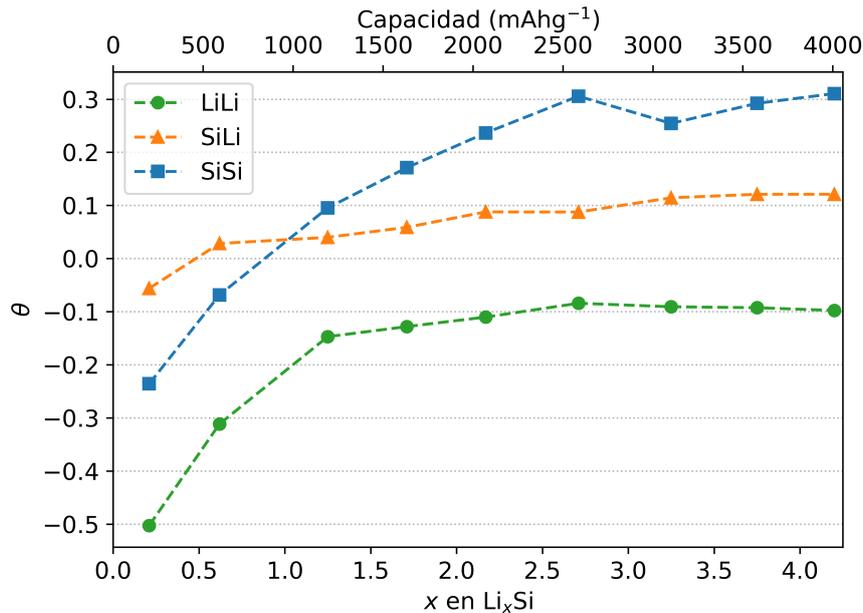


Figura 5.11: Parámetros θ_{Li-Li} , θ_{Si-Li} y θ_{Si-Si} en función de la concentración de Li. El primer subíndice indica el tipo de átomo que se considera como central mientras que el segundo es el vecino. El radio de corte se eligió luego del primer pico de la RDF correspondiente.

Como tendencia general, puede notarse que todos los valores de θ aumentan cuando crece la cantidad de litio en el sistema, x , y que se estabiliza para valores grandes de x . Este comportamiento monótono y la disminución en la pendiente para concentraciones altas está correlacionado con el comportamiento presentado en el análisis de los números de coordinación.

En el caso de θ_{Si-Si} , éste alcanza un valor positivo aproximadamente constante para $x > 2.5$, mostrando una correlación fuerte con la presencia de cadenas lineales de Si, previamente discutidas y observadas en la Figura 5.3. Aunque la presencia de estas cadenas se puede inferir a partir de los valores de los CN en x altos, θ es más sensible al SRO, ya que está

normalizado por la concentración global. Esta propiedad de θ permite un análisis más claro incluso si las cadenas están interactuando entre sí, como es el caso para concentraciones bajas de litio.

$\theta_{\text{Si-Li}}$ presenta variaciones pequeñas y un valor positivo para todo $x > 0.5$, mostrando una acumulación constante de Li alrededor del Si, o, análogamente, una acumulación de Si alrededor del Li. Este comportamiento se le puede atribuir a la interacción atractiva fuerte en los pares Si-Li. En el caso de $\theta_{\text{Li-Li}}$, este parámetro es siempre negativo, lo que indica una interacción débil Li-Li y la correspondiente disminución de vecinos Li-Li. Por último, el parámetro $\theta_{\text{Si-Si}}$ tiene un valor negativo para $x < 1.0$, sugiriendo que la presencia de concentraciones bajas de litio tiende a separar los átomos de silicio entre sí. Sin embargo, $\theta_{\text{Si-Si}}$ se vuelve positivo para $x > 1.0$, implicando una acumulación de vecinos de Si sobre átomos de Si, relativo a la concentración global. Esto se debe a la formación de estructuras Si-Si. Para $x > 2.5$ puede observarse un valor constante de $\theta_{\text{Si-Si}} \approx 0.3$, revelando la formación de estructuras estables de Si-Si dadas por las cadenas previamente mencionadas.

5.4 Conclusiones del capítulo

Con el fin de emular las estructuras amorfas encontradas en muchos experimentos electroquímicos, en este capítulo se generaron por computadora estructuras desordenadas de aleaciones de Li_xSi para varios valores de x utilizando un algoritmo de dinámica acelerada y un campo de fuerzas reactivo. La exploración acelerada de mínimos locales (AELM) permitió la caracterización de una amplia gama de estructuras amorfas. El cambio de volumen de las estructuras litiadas en relación con el Si está en concordancia con los resultados experimentales de microscopía de fuerza atómica. Las energías de las estructuras obtenidas representan bien el comportamiento electroquímico de la curva de potencial en función de la concentración de Li. Se analizó la función de distribución radial de a pares para los diferentes tipos de pares atómicos y se dilucidó la estructura compleja del segundo pico del RDF Si-Li mediante un análisis de interconexión de clusters. Además, haciendo un análisis de la formación de clústeres en función del radio de corte, se demostró que las estructuras amorfas no presentan diferentes enlaces de Si ni átomos de Si aislados. En su lugar, se encontró que el sistema se comporta como una red amorfa. Estudiando los números de coordinación de primeros y segundos vecinos para las diferentes concentraciones, se mostró que esta red amorfa mantiene las conexiones tetraédricas para bajas concentraciones de Li y que tiende a formar cadenas lineales para altas concentraciones de Li. Por último, la definición de un nuevo parámetro permitió determinar el orden de corto alcance de las estructuras amorfas, definido por interacciones débiles Li-Li e interacciones fuertes Li-Si y Si-Si. El método propuesto AELM resulta ser un método rápido y eficaz para obtener mínimos energéticamente relevantes. Se hizo una analogía con el templado simulado múltiple.

Capítulo 6

Modelo funcional de densidad de enlace fuerte

La capacidad de predicción de las simulaciones de dinámica molecular está limitada principalmente por la escala temporal y por la fiabilidad del campo de fuerzas utilizado. La complejidad de las aleaciones amorfas de Li_xSi requiere que ambas cuestiones se aborden simultáneamente. El método del Funcional de Densidad de Enlace Fuerte (DFTB, *Density functional tight-binding*) aparece como una solución de complejidad intermedia a este problema, ya que es capaz de describir la naturaleza electrónica de diferentes entornos, dándole una transferibilidad mayor que la de los campos de fuerzas clásicos, a un costo computacional más bajo comparado a DFT (*Density Functional Theory*). En este capítulo se presenta un conjunto de parámetros DFTB adecuados para modelar las aleaciones amorfas de Li_xSi . Dichos parámetros se construyen haciendo especial hincapié en su transferibilidad para todo el intervalo de carga. Esto se logra al introducir un algoritmo de optimización que pesa las distintas estequiometrías para mejorar la predicción de algún observable, en este caso sus energías de formación. El modelo resultante se muestra robusto para la predicción de estructuras cristalinas y amorfas, presentando una excelente concordancia con cálculos DFT y superando el potencial ReaxFF del estado-del-arte para este sistema que se presentó en el capítulo anterior.

6.1 Introducción

Las simulaciones computacionales pueden facilitar la aplicación industrial de los ánodos de silicio. Sin embargo, la disciplina debe afrontar los problemas intrínsecos de la complejidad del sistema. Las simulaciones deben ser capaces de seguir los cambios drásticos que se producen en el material durante los ciclos de carga y descarga. El ánodo de silicio pasa por varias aleaciones con distintas propiedades fisicoquímicas que ya han sido mencionadas en capítulos anteriores. En el capítulo 5 se utilizó un potencial ReaxFF [Fan et al., 2013] junto con un método de exploración que permitió predecir distintas estructuras amorfas que podrían presentarse en electrodos altamente ciclados.

En este capítulo se provee un modelo transferible capaz de representar con precisión las regiones no exploradas del espacio de configuraciones en su parametrización, permitiendo el descubrimiento de estructuras presentes en los electrodos y previniendo falsos positivos. DFTB implica un nivel de teoría más riguroso que los campos de fuerza clásicos, como el ReaxFF, y es más rápido que los cálculos de DFT, lo que permite estudiar también la dinámica. También se presenta un algoritmo de parametrización que permite optimizar el modelo reproduciendo otros observables más allá de las energías absolutas. Con esta idea se centra la discusión en la reproducción de las energías de formación de Li_xSi , una característica clave para lograr robustez y transferibilidad.

6.2 Métodos computacionales

6.2.1. Cálculos DFT

Los cálculos de DFT de las estructuras cristalinas necesarias para parametrizar el DFTB fueron obtenidos usando el paquete de simulación GPAW [Enkovaara et al., 2010; Mortensen et al., 2005] del Entorno de Simulación Atómica [Larsen et al., 2017]. El paquete GPAW provee un algoritmo de grillado del espacio real basado en el método de la función de onda aumentada por proyector [Blöchl, 1994] que utiliza la aproximación del núcleo congelado. Las coordenadas de Li, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, LiSi y Si se descargaron del Materials Project [Jain et al., 2013] (códigos mp: 135, 569849, 672287, 1201871, 1314, 795 y 149) correspondiente al Li BCC, $x \approx 3.75, 3.25, 2.33, 1.71, 1$ y Si tipo diamante, respectivamente. Los cálculos DFT se realizaron utilizando el funcional de intercambio-correlación PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) y la integración de la zona de Brillouin se efectuó con grillas Monkhorst-Pack con una densidad de 2.5 puntos k por \AA^{-1} .

También se estudiaron, con cálculos DFT, estructuras amorfas de Li_xSi siguiendo el protocolo de litación propuesto por Chevrier y Dahn [Chevrier and Dahn, 2009, 2010]. Se utilizó un esquema de celda repetida con 12 átomos de silicio y N de litio por celda unidad, con $N \in [0, 45]$ cubriendo todo el intervalo $x \in [0, 3.75]$. Cada estructura $\text{Li}_{N+1}\text{Si}_{12}$ se obtuvo agregando un átomo de litio en la esfera vacía más grande de la celda $\text{Li}_N\text{Si}_{12}$ y realizando una optimización geométrica de las posiciones atómicas y del volumen de la celda. En este caso, se realizaron los cálculos con el programa QUANTUM ESPRESSO [Giannozzi et al., 2009, 2017], utilizando el funcional de intercambio-correlación PBE con una energía cinética de corte de 1090 eV y una integración de la zona de Brillouin con grillas Monkhorst-Pack con una densidad de 7 puntos k por \AA^{-1} . Las posiciones atómicas y el volumen de la celda se optimizaron utilizando el algoritmo BFGS hasta que la fuerza fuera menor a 0.08 eV/ \AA para cada estructura.

6.2.2. Detalles técnicos de DFTB

El formalismo de DFTB ya fue introducido en el capítulo 2, sección 2.2.2. A la hora de elegir el potencial de confinamiento de la ecuación 2.10 se mencionó que lo usual es elegir uno parabólico, cuadrático, o una función de ley de potencias, siendo esta última opción la utilizada debido a que es la que está implementada en el código `Hotcent` [Van den Bossche, 2019b],

$$V_{\text{conf}}(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^\sigma \quad (6.1)$$

donde r_0 y σ son números reales que pueden ser elegidos de para cada orbital atómico ϕ y cada densidad ρ^0 .

En la Tabla 6.1 se presentan las configuraciones electrónicas utilizadas, junto a las energías en el sitio de los orbitales de valencia y a los parámetros de Hubbard calculados, que se introducen en el segundo término de la ecuación 2.6.

Tabla 6.1: Configuraciones electrónicas, energías en el sitio de los orbitales de valencia y parámetros de Hubbard calculados con el funcional de intercambio y correlación PBE.

Elemento	Capa de valencia	ε_s	ε_p	U_s	U_p
Li	2s ¹	-0.105127	–	0.167057	–
Li	3s ² 3p ²	-0.395452	-0.150169	0.329247	0.244483

El potencial de repulsión utilizado para definir la ecuación 2.11 se ajustó utilizando el código `TANGO` [Van den Bossche, 2018], donde el potencial repulsivo está dado por:

$$V_{\text{rep}}(r) = \begin{cases} e^{-a_1 r + a_2} + a_3 & 0 \leq r < r_{\text{mín}} \\ \sum_{i=2}^m c_i (r_{\text{cut}} - r)^i & r_{\text{mín}} \leq r < r_{\text{cut}} \\ 0 & r_{\text{cut}} \leq r \end{cases} \quad (6.2)$$

los valores que se utilizan para $r_{\text{mín}}$ y r_{cut} se encuentran en la Tabla 6.2. Los parámetros a_i se ajustan para reproducir las energías de DFT para cada estructura elegida para el entrenamiento utilizando el algoritmo de Levenber-Marquardt. Se eligió el grado del polinomio $m = 8$ y los coeficiente c_i se optimizaron con un ajuste por cuadrados mínimos.

Tabla 6.2: Valores de $r_{\text{mín}}$ y r_{cut} utilizados en la ecuación 6.2

	$r_{\text{mín}}$ [Å]	r_{cut} [Å]
Si-Si	1.7760	3.4410
Si-Li	1.7925	4.1825
Li-Li	1.9456	4.7360

Los códigos `Hotcent` y `TANGO` proveen valores por defecto para cualquier otro parámetro que no haya sido explícitamente descripto.

6.2.3. Algoritmo de ajuste

Para la obtención de los parámetros Li-Si de DFTB se siguió el método de aprendizaje descrito en los trabajos de van den Bossche *et al.* [Van den Bossche et al., 2018; Van den Bossche, 2019a]. Esto se realizó para dos conjuntos de parámetros, denotados como conjunto A y conjunto B, que difieren entre ellos en el ajuste del término de la energía de bandas. En el conjunto A se ajusta la estructura de bandas de Li y Si por separado, mientras que en el conjunto B se utiliza para esto la estructura Li_7Si_3 . La elección de esta última estructura se debe a que el valor para la energía de formación es el menor entre todas las aleaciones cristalinas consideradas [Jain et al., 2013]. La parametrización de los orbitales pseudoatómicos y de las densidades electrónicas consisten en optimizar los valores de r_0 y σ en la ecuación 6.1 para ajustar la estructura de bandas de referencia de DFT. La Tabla 6.3 muestra los valores de los parámetros de confinamiento optimizados.

Tabla 6.3: Parámetros del potencial de confinamiento r_0 y σ para los orbitales atómicos ϕ y las densidades ρ^0 de Li y Si

Elemento	conjunto A				conjunto B			
	$r_0(\phi)$	$\sigma(\phi)$	$r_0(\rho^0)$	$\sigma(\rho^0)$	$r_0(\phi)$	$\sigma(\phi)$	$r_0(\rho^0)$	$\sigma(\rho^0)$
Li	4.899	1.889	7.233	1.986	4.843	1.927	7.210	1.999
Si	4.558	6.909	6.318	2.188	3.556	2.382	6.292	1.891

Por otro lado, el conjunto de datos de entrenamiento requerido para ajustar el término de repulsión de pares se obtuvo utilizando las estructuras cristalinas ya mencionadas. Llámese S al conjunto de estructuras cristalinas. A cada una de ellas se le realizaron compresiones y expansiones isotrópicas utilizando un factor de escaleo que varió de 0.4 a 1.45 con un equiespaciado de 0.05 unidades, generando así 22 estructuras por estequiometría. La energía de cada estructura se computó con DFT y se descartaron aquellas que superaban los 10 eV del mínimo de la estequiometría. De este procedimiento se obtuvieron 108 estructuras para el conjunto de entrenamiento. Para cada estructura s de una dada estequiometría en S ($s \in S$) se denota por N_s la cantidad de estructuras asociadas a ella. Además, para cada estequiometría s , se denota con \mathbf{r}_i^s la i -ésima estructura y con $\check{\mathbf{r}}^s$ la estructura correspondiente a la menor energía de DFT. Se usará el símbolo “ \sim ” para denotar el argumento del mínimo de otras funciones.

Teniendo esto en cuenta, se obtiene el conjunto de parámetros $\check{\mathbf{p}} = (\{\check{c}_i\}, \{\check{a}_i\})$ (ver ecuación 2.11) de DFTB que minimizan la sumatoria de los residuos de la energía

$$\text{Res}_E(\mathbf{p}) = \sum_{s \in S} \sum_{i=1}^{N_s} \omega_i^s [E_{\text{DFT}}(\mathbf{r}_i^s) - (E_{\text{DFTB}}(\mathbf{r}_i^s; \mathbf{p}) - C)]^2 \quad (6.3)$$

donde C es una constante que desplaza la energía DFTB para corregir tendencias sistemáticas a sobre- o sub-estimar energías [Van den Bossche et al., 2018; Van den Bossche, 2019a], $E_{\text{DFTB}}(\mathbf{r}_i^s; \mathbf{p})$ es la energía calculada utilizando DFTB con el conjunto de parámetros \mathbf{p} , ω_i^s permite controlar el peso relativo de cada estructura \mathbf{r}_i^s en el proceso de ajuste.

Con el fin de minimizar la ecuación 6.3 es necesario elegir los pesos relativos ω_i^s . En la referencia [Van den Bossche, 2019a], los autores sugieren una distribución tipo Boltzmann

$$\tilde{\omega}_i^s = \exp\left(-\frac{E_{\text{DFT}}(\mathbf{r}_i^s) - E_s}{b_i^s}\right) \quad (6.4)$$

donde b_i^s se considera proporcional al número de átomos n_i^s en cada estructura y E_s es la energía de referencia. Como se sugiere en la documentación del código TANGO [Van den Bossche, 2018], se puede fijar $b_i^s = 0.1n_i^s$ eV y una elección adecuada para E_s sería la energía más baja de la estequiometría s

$$E_s = E_{\text{DFT}}(\check{\mathbf{r}}_s) \leq E_{\text{DFT}}(\mathbf{r}_i^s) \quad \forall i \in [1, N_s]. \quad (6.5)$$

La motivación subyacente para esta ecuación es aumentar la precisión del modelo DFTB resultante para predecir estructuras de baja energía, renunciando a tener dicha precisión en estructuras de alta energía, que tienen menos probabilidad de ser encontradas durante una simulación canónica. Cabe destacar que este factor de peso sólo se aplica a las estructuras de la estequiometría s y no pesa las distintas estequiometrías.

Al elegir los pesos de las estructuras en el conjunto de entrenamiento en la ecuación 6.3, se puede configurar el alcance de la aplicación para la parametrización de DFTB resultante. En otras palabras, para cada conjunto de pesos hay un conjunto de parámetros de DFTB ($\check{\mathbf{p}}$) distinto que minimiza la ecuación 6.3. Basándose en esta idea, se puede elegir que los pesos sean

$$\omega_i^s = \zeta_s \tilde{\omega}_i^s = \zeta_s \exp\left(-\frac{E_{\text{DFT}}(\mathbf{r}_i^s) - E_s}{b_i^s}\right) \quad (6.6)$$

reteniendo así el enfoque en las estructuras de menor energía para cada estequiometría pero incluyendo un nuevo conjunto de coeficientes $\check{\zeta} = (\check{\zeta}_{\text{Li}}, \dots, \check{\zeta}_{\text{Si}})$ que permite controlar el peso relativo entre las distintas estequiometrías. Con esta definición, los parámetros óptimos de DFTB para la ecuación 6.3, $\check{\mathbf{p}}$, pueden considerarse como una función que depende de $\check{\zeta}$, $\check{\mathbf{p}}(\check{\zeta})$. Lo cual introduce un segundo proceso de optimización para obtener los coeficientes $\check{\zeta}$.

El objetivo final de este capítulo es la parametrización de un modelo DFTB que permita luego simular la litación de ánodos de silicio. Este es un proceso muy complejo ya que involucra distintos entornos químicos, con un intervalo amplio de composiciones de Li_xSi . Sin embargo, es importante que la parametrización mantenga su precisión para el mayor rango posible de concentraciones, para evitar la necesidad de cambiar de modelo “*on-the-fly*” durante una simulación, por lo que se requiere que la parametrización sea lo más transferible posible entre las distintas estequiometrías. En este sentido, el objetivo principal de la parametrización es que la misma realice predicciones fiables de algún observable, en este caso de las energías de formación relativas por átomo (definidas en la ecuación 2.31) evaluadas en las estructuras $\{\check{\mathbf{r}}_s\}$. Por lo tanto, se optimizan los valores de los coeficientes $\check{\zeta}$ tal que minimizan la sumatoria de los residuos de las energías de formación relativas por átomo

$$\text{Res}_F(\check{\zeta}) = \sum_{s \in S} [F_{\text{DFT}}(\check{\mathbf{r}}^s) - F_{\text{DFTB}}(\check{\mathbf{r}}^s; \check{\mathbf{p}}(\check{\zeta}))]^2 \quad (6.7)$$

La minimización de este residuo resulta en un conjunto de parámetros de DFTB $\check{\mathbf{p}}(\check{\zeta})$ óptimo en el conjunto de entrenamiento donde las estequiometrías también son pesadas para dar un residuo mínimo en su energía de formación.

En la Figura 6.1 se muestra un diagrama de flujo con los pasos principales del algoritmo de ajuste descrito arriba. La minimización de la ecuación 6.3 se realiza con el código TANGO [Van den Bossche, 2018]. Para minimizar la ecuación 6.7, se desarrolló un programa llamado MiLonga que ejecuta varias instancias de TANGO, una por cada evaluación de $\text{Res}_F(\check{\zeta})$ requerida por el proceso de minimización.

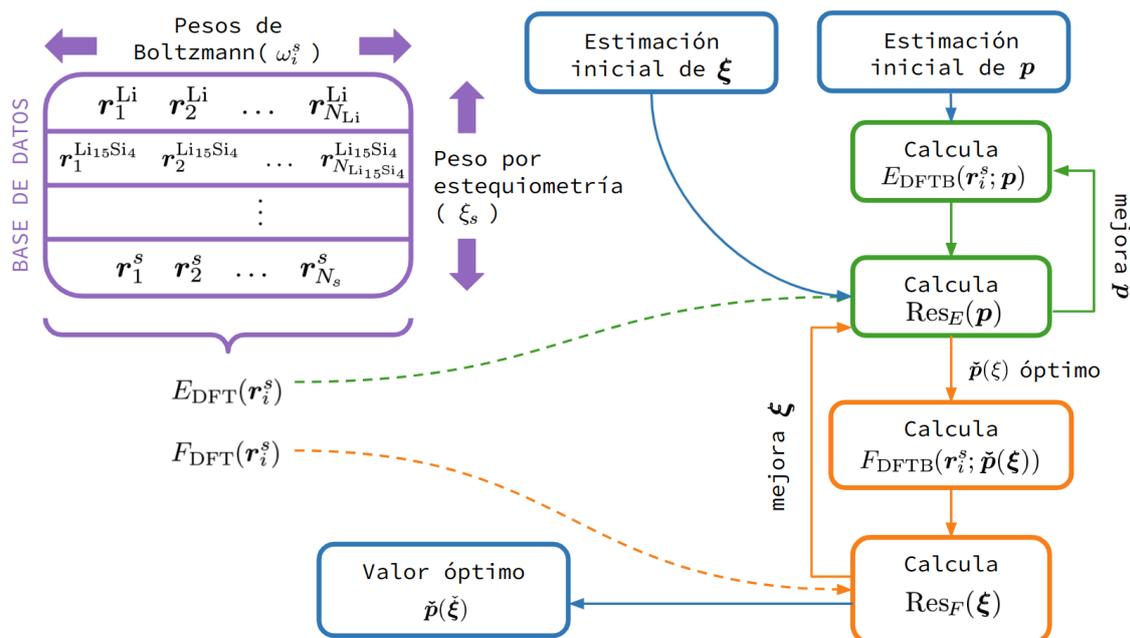


Figura 6.1: Diagrama de flujo del algoritmo de ajuste. Se realizan dos procedimientos de optimización anidados: la minimización de Res_E (ecuación 6.3) utilizando el código TANGO [Van den Bossche, 2018] (resaltado en verde) y la minimización de Res_F (ecuación 6.7) utilizando un código llamado *Milonga* (resaltado en naranja). Cada mejora de los pesos ξ requiere una minimización completa de Res_E para obtener los parámetros óptimos DFTB asociados $\tilde{p}(\xi)$.

6.3 Resultados

6.3.1. Ajuste de dos conjuntos de parámetros DFTB

Como fue introducido en la sección 2.2.2, para el método DFTB hay dos grupos de parámetros a ser determinados, los electrónicos (los orbitales pseudoatómicos y las densidades electrónicas) y los potenciales repulsivos para cada par de elementos químicos (Si-Si, Si-Li y Li-Li). La optimización de cada uno de ellos está sujeta a reproducir alguna propiedad deseada, como la estructura de bandas, las energías de atomización, entre otras. Para el ajuste de la estructura de bandas se siguió el trabajo de van den Bossche [Van den Bossche, 2019a], considerándose para el Li los electrones de valencia 2s mientras que para el Si los 3s y los 3p. La comparación de la estructura de bandas entre DFTB y DFT para los conjuntos A y B de parámetros se analiza en profundidad en la referencia [Oviedo et al., 2023a].

Para la parametrización del potencial de repulsión de cada uno de los conjuntos A y B se siguió el algoritmo de ajuste descrito en la sección 6.2.3 que permite optimizar los pesos de cada una de las estructuras en el conjunto de entrenamiento. Los coeficientes ξ_s minimizados para cada conjunto, A y B, se reportan en la Tabla 6.4. Es interesante que para el conjunto A el algoritmo reduce los pesos relativos del Li y del Si puro y aumenta los de las aleaciones. Mientras que para el conjunto B sucede lo contrario, los pesos óptimos son mayores para los elementos puros y menores para las aleaciones. Este comportamiento se debe a que el término de la energía de bandas del conjunto A se construye utilizando los elementos puros mientras que el mismo término para el conjunto B utiliza una de las aleaciones. Resulta razonable que el término de repulsión, que busca compensar el residuo de la energía dada por todas las demás contribuciones energéticas, sea menos importante para las estructuras consideradas en el ajuste de las energías de banda y más importante para el resto. Así, los

Tabla 6.4: Pesos óptimos, $\check{\xi}_s$, de cada conjunto.

s	conjunto A	conjunto B
Li	0.23×10^{-2}	0.49
Li ₁₅ Si ₄	0.15	0.28×10^{-21}
Li ₁₃ Si ₄	0.21	0.17×10^{-1}
Li ₇ Si ₃	0.21	0.11×10^{-1}
Li ₁₂ Si ₇	0.23	0.11×10^{-2}
LiSi	0.21	0.35×10^{-3}
Si	0.83×10^{-7}	0.49

coeficientes óptimos $\check{\xi}_s$ parecen ser capaces de percibir esta situación y tratar de compensarla al centrar la parametrización en las estructuras que más la necesitan.

Otra observación que surge de la Tabla 6.4 es el peso relativo bajo que resulta en ambos conjuntos para la aleación cristalina Li₁₅Si₄, en comparación con el resto de las aleaciones. En particular, para el conjunto B este peso es prácticamente igual a cero, indicando que la inclusión de estas estructuras en el conjunto de entrenamiento no contribuye a una mejora de la predicción de las energías de formación relativas. Esto puede deberse a que la estructura de Li₁₅Si₄ tiene una naturaleza particular que difiere del resto de las aleaciones e interfiere de alguna manera con el ajuste de los parámetros del modelo. Por ejemplo, una explicación posible puede ser que el entorno químico de esta estructura es bastante diferente al del resto de las aleaciones por lo que la predicción global puede ser mejorada al centrar el ajuste en el resto de las aleaciones. En este sentido, el procedimiento de optimización propuesto en este capítulo puede considerarse como una herramienta para detectar peculiaridades dentro del conjunto de entrenamiento.

6.3.2. Curvas de compresión/expansión isotrópica de las estructuras cristalinas de entrenamiento

La Figura 6.2 muestra las energías de DFT para las 108 estructuras en el conjunto de entrenamiento, junto con las predicciones de DFTB correspondientes a los conjuntos de parámetros A y B. En general, se encuentra un buen acuerdo para ambos conjuntos, aunque se aprecian diferencias mayores en las curvas de compresión para los elementos puros con el conjunto A de parámetros. Esto es consistente con el peso relativo bajo que se obtuvo para los mismos en el proceso de ajuste (ver Tabla 6.4). Por lo tanto, esta variación mayor en la energía para los elementos puros es una consecuencia del algoritmo de optimización de pesos. Sin embargo, cabe destacar de nuevo que el objetivo es obtener una transferibilidad de los parámetros sobre un intervalo amplio de fracciones molares al centrar el modelo en reproducir las energías relativas en vez de sus valores absolutos.

6.3.3. Energías de formación

La ecuación 2.31 de energía de formación definida en la sección 2.2.4.4 se presenta usualmente (como en el Materials Project [Jain et al., 2013]) en función de la fracción molar de Si (Θ en Li_{1- Θ} Si Θ), donde su relación con x viene dada por

$$x = \frac{1 - \Theta}{\Theta}. \quad (6.8)$$

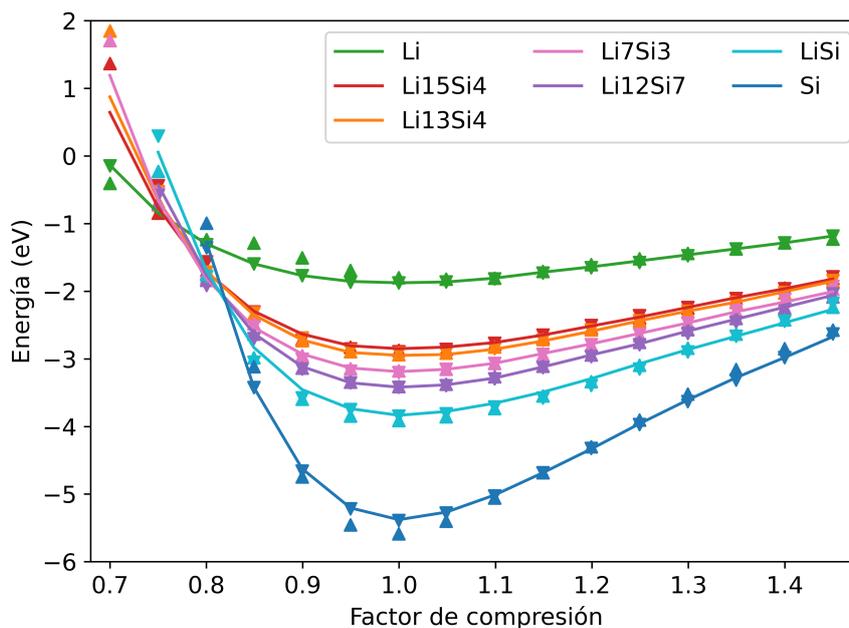


Figura 6.2: Perfiles de energía para la compresión/expansión isotrópica de las estructuras cristalinas de Li-Si, calculadas usando DFT (líneas continuas) y DFTB con los conjuntos A (triángulos apuntando hacia arriba) y B (triángulos apuntando hacia abajo) de parámetros.

Los valores de DFT que se utilizan para ajustar ambos conjuntos de parámetros A y B se presentan en la Figura 6.3a con puntos negros. En azul y verde se muestran los resultados para los dos conjuntos de parámetros A y B, respectivamente, luego de la optimización de pesos. Además, para comparar, se incluyen resultados obtenidos con la parametrización del ReaxFF realizada por Fan *et al.* [Fan et al., 2013], que es el potencial reactivo del estado-del-arte para este sistema. Se observa una buena concordancia para ambos conjuntos de parámetros de DFTB, en particular el conjunto B resulta ser la mejor de todas las aproximaciones. Las mayores diferencias entre los modelos DFTB y DFT son para las aleaciones $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\Theta \approx 0.24$) y $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\Theta \approx 0.21$), en especial para esta última. Llamativamente, esta es la única estructura que obtiene pesos relativos bajos luego del proceso de ajuste. Como

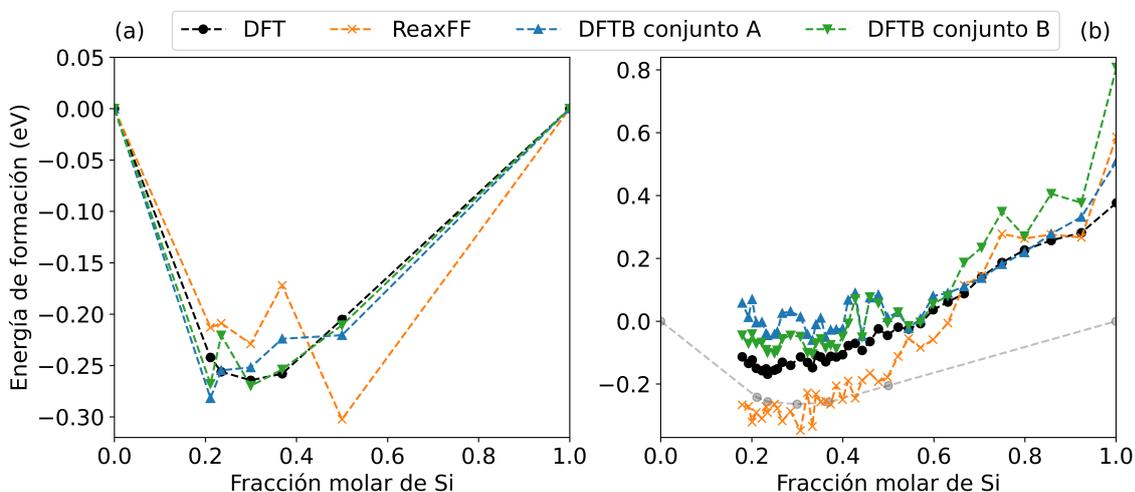


Figura 6.3: Energías de formación calculadas con DFT, ReaxFF y con los dos conjuntos A y B de parámetros de este capítulo. (a) Estructuras cristalinas de Li-Si de entrenamiento. (b) Estructuras amorfas de Li_xSi de evaluación.

se mencionó con anterioridad, esto puede indicar que la estructura de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ tenga alguna peculiaridad que la haga difícil de ajustar junto a las otras estructuras del conjunto de datos de entrenamiento. Sin embargo, hay una mejora general con respecto al potencial ReaxFF para este sistema y las diferencias obtenidas en las energías de formación son menores.

A continuación se analiza la capacidad de predicción de ambas parametrizaciones de DFTB para el conjunto de evaluación de estructuras amorfas de Li_xSi . Al igual que para las estructuras cristalinas, se compara con los valores calculados con DFT y con ReaxFF. La obtención de estas estructuras se introdujo en la sección 6.2.1 y los resultados de las mismas se muestran en la Figura 6.3b; se deja el caso de los resultados con DFT de las estructuras cristalinas como referencia. En general, se tiene una buena reproducción de los valores de DFT con ambas parametrizaciones. Es más, una inspección minuciosa permite concluir que DFTB es capaz de imitar la tendencia de los datos DFT, siguiendo la ocurrencia de los distintos máximos y mínimos locales. Por otro lado, las energías de formación obtenidas con ReaxFF muestran una desviación considerable con respecto a DFT cuando el silicio se encuentra mayormente litiado ($\Theta < 0.5$), donde se predice erróneamente que las estructuras amorfas son incluso más estables que las cristalinas. Otra observación interesante a resaltar es que las predicciones del conjunto A de DFTB son significativamente mejores para aleaciones con baja concentración de litio, mientras que para el conjunto B se cumple lo contrario. La mayor precisión para cada conjunto se produce para aquellas aleaciones con concentraciones similares a las estructuras utilizadas para ajustar el término de energía de banda que son Li_7Si_3 ($\Theta \approx 0.3$) para el conjunto B y Li y Si puros para el conjunto A.

6.3.4. Beneficios del algoritmo de ajuste propuesto

Para analizar las ventajas del algoritmo de ajuste de pesos propuesto, se obtiene un conjunto de parámetros DFTB utilizando pesos fijos e iguales para todas las aleaciones. En otras palabras, se saltea el paso de optimización de los coeficientes ζ . Estos nuevos conjuntos se denotan por A_0 y B_0 . En la Figura 6.4a se muestra el valor absoluto de los residuos de las energías de formación de las estructuras cristalinas para ambos conjuntos y se los compara con los obtenidos para los conjuntos A y B con los pesos ζ optimizados. Aunque alguna aleación en particular aumenta el residuo de su energía de formación luego de la optimiza-

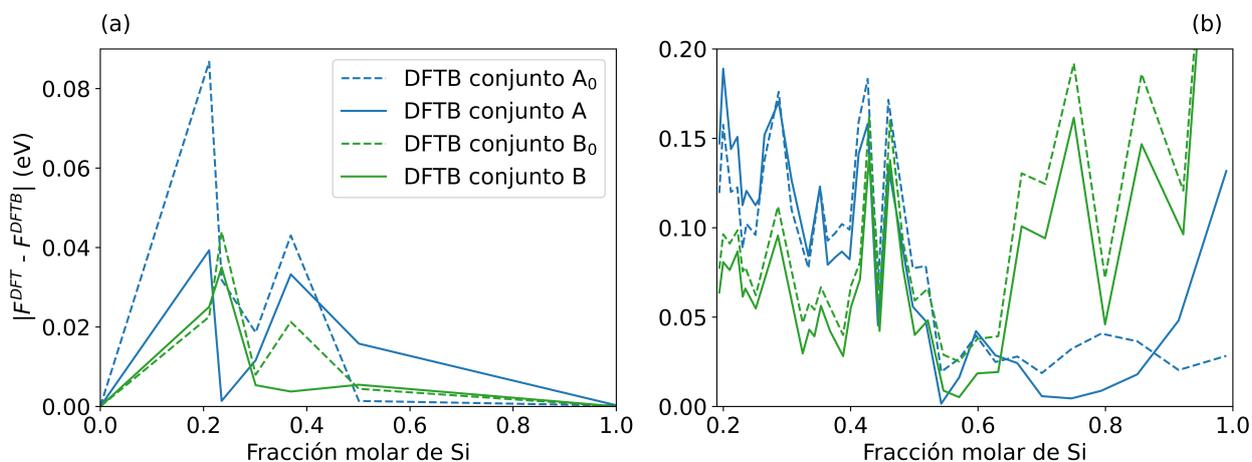


Figura 6.4: Residuos de las energías de formación obtenidos con DFTB (respecto a DFT) con los conjuntos de parámetros antes de la optimización de los pesos ζ (A_0 y B_0) y después de la misma (A y B). (a) Estructuras cristalinas de Li-Si de entrenamiento. (b) Estructuras amorfas de Li_xSi de evaluación.

ción de pesos por estequiometría, se confirma que este paso mejora la tendencia general en las predicciones.

Este chequeo también se realiza en el conjunto de evaluación de estructuras amorfas en la Figura 6.4b. De estos datos se concluye que el algoritmo de ajuste propuesto en la sección 6.2.3 ayuda a aumentar la precisión a la hora de predecir las energías de formación. Esto es especialmente cierto para el conjunto B, que para todas las aleaciones amorfas presenta residuos menores que el conjunto B₀. En el caso del conjunto A, la optimización de pesos permite una mayor precisión entre $0.35 < \Theta < 0.9$ pero no para los valores extremos de Θ . Esto puede deberse a que la optimización de pesos en este conjunto se focaliza en las aleaciones intermedias, mientras que los pesos de los elementos puros son considerablemente menores.

6.3.5. Amorfización del silicio mediante un templado simulado y análisis de la función de distribución radial (RDF)

Por último, las mayores discrepancias entre las energías de formación calculadas con DFTB con respecto a DFT se corresponden a estructuras de silicio amorfo, por lo cual, se realizó una evaluación extra para este caso. En la Figura 6.5 se muestran las RDFs Si-Si (ver ecuación 2.27) obtenidas por un templado simulado para cada una de las parametrizaciones. Además, se compara con el potencial previo de ReaxFF [Fan et al., 2013] y con una determinación experimental [Laaziri et al., 1999]. Para obtener las estructuras amorfas se comenzó con una celda de c-Si con 64 átomos a la cual se le realizó un templado simulado en el ensamble *NVT* utilizando el termostato de Nosé-Hoover. El mismo consistió en una etapa inicial de calentamiento lineal desde temperatura ambiente hasta 3000 K durante 100 ps, luego una termalización a dicha temperatura por 600 ps y, por último, un enfriamiento exponencial de 600 ps hasta llegar a temperatura ambiente. Para todas las etapas se utilizó un paso temporal de 1 fs. Para el cómputo de las RDFs que se muestran en la Figura 6.5 se equilibró la estructura alcanzada a temperatura ambiente durante 100 ps. Puede destacarse

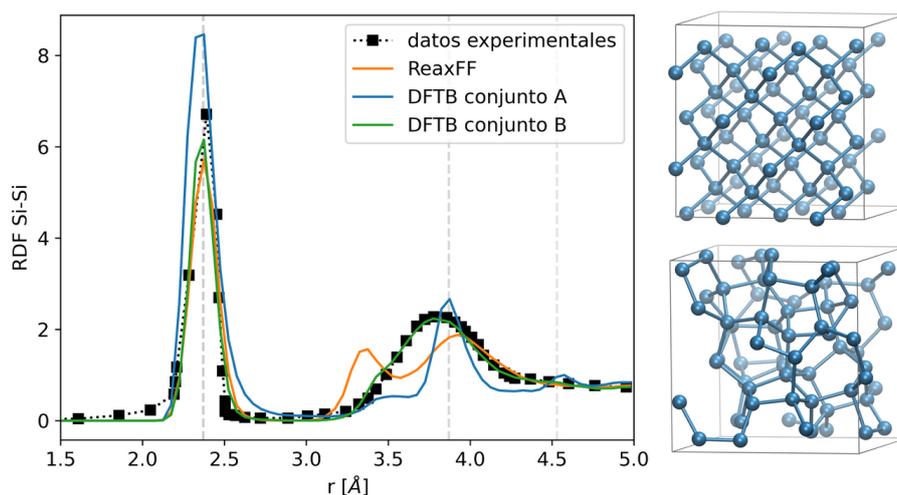


Figura 6.5: Función de distribución radial (RDF) de silicio amorfo para los conjuntos A y B de parametrizaciones. Los resultados se comparan con mediciones de la referencia [Laaziri et al., 1999] y con los resultados obtenidos utilizando el ReaxFF [Fan et al., 2013]. Las líneas grises discontinuas verticales muestran dónde estarían los picos del silicio cristalino a 0 K. Se encuentra una concordancia excelente entre el experimento y la parametrización del conjunto B. Las estructuras al costado del gráfico se corresponden a la c-Si inicial y a la a-Si alcanzada con la parametrización B.

que los resultados del conjunto B de parámetros muestran una concordancia excelente con los datos experimentales de la referencia [Laaziri et al., 1999], lo que convierte a esta parametrización en la más adecuada para simulaciones futuras. Los archivos de dichos parámetros están disponibles en un repositorio público [Oviedo et al., 2023b].

6.4 Conclusiones del capítulo

Se desarrolló un esquema de parametrización DFTB que permite optimizar otros observables además de las energías absolutas. En este caso fue utilizado para ajustar las energías de formación relativas de las estructuras cristalinas de Li-Si. El modelo obtenido presentó predicciones óptimas de las energías de formación tanto en el conjunto de entrenamiento cristalino como en el conjunto de evaluación amorfo para todo el rango de composiciones Li_xSi presente en la litación de los ánodos de silicio. Para el caso del Si amorfo puro, que exhibió las mayores discrepancias con respecto a DFT, la distribución radial de pares simulada resultó en una reproducción excelente del experimento. El gran desempeño de este modelo lo convierte en una elección adecuada para utilizarlo en simulaciones futuras, como se lo hace en el capítulo siguiente.

Capítulo 7

Predicción de resultados de mediciones de rayos x, RMN y Mössbauer

En este capítulo se analizan las configuraciones atómicas de las estructuras amorfas de Li-Si utilizando el modelo DFTB desarrollado en el capítulo anterior. Se ataca el principal obstáculo para aprovechar la alta capacidad del silicio al relacionar estas estructuras con distintas observaciones experimentales. Para lograr esto se proponen modelos de vecinos más cercanos para predecir resultados experimentales de la función distribución radial de pares de rayos x, de espectros de corrimiento químico de RMN de ^7Li y de la división de picos en espectros de Mössbauer. Las estructuras que predicen estos observables se publican en un repositorio de libre acceso.

7.1 Introducción

Conocer la estructura de los materiales activos de las baterías a un nivel atómico permite diseñar estrategias que mitigan sus limitaciones y mejoran considerablemente su desempeño [Liu et al., 2019a]. Esto ha inspirado a la comunidad científica a aplicar numerosas técnicas de caracterización microscópicas y espectroscópicas. El comportamiento intrínseco de los ánodos de Si lleva a la formación de aleaciones amorfas de Li-Si durante la carga/descarga del mismo. Esto convierte a la estructura de corto alcance especialmente relevante. Se ha afirmado que la transición de fase cristal a amorfo que ocurre en este sistema representa el principal obstáculo para mejorar su desempeño electroquímico, principalmente porque dificulta los intentos de relacionar las estructuras atómicas con las observaciones experimentales [Key et al., 2011]. Aunque hay experimentos relacionados con la estructura local como la resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopia Mössbauer (MB), la función distribución radial de pares (PDF) de rayos x, entre otras, su interpretación es evasiva sin un modelo teórico preciso capaz de predecir las estructuras microscópicas del sistema y correlacionarlas con los observables experimentales. Como ejemplo, siempre se observan dos estados de iones de litio, y una transición intermedia que aún no ha sido dilucidada, en voltagramas [Pan et al., 2019], coeficientes de difusión [Ding et al., 2009] y experimentos de RMN [Key et al., 2009].

En el capítulo 6 se parametrizó un potencial DFTB que exhibió una precisión notable en la predicción de energías de formación de estructuras cristalinas y amorfas de Li_xSi en un rango amplio de composiciones. Aún más, utilizando este potencial, un templado simulado simple de una estructura de Si cristalino (c-Si) resultó en una estructura amorfa (a-Si) que presentó una concordancia excelente con resultados experimentales [Laaziri et al., 1999]. Teniendo en cuenta estos resultados, en este capítulo se realiza la litiación de dicha estructura y se analizan las configuraciones atómicas obtenidas con modelos de vecinos más cercanos propuestos aquí para interpretar mediciones de RMN [Ogata et al., 2014; Key et al., 2011; Köster et al., 2011; Key et al., 2009], MB [Li et al., 2009] y PDF de rayos x [Key et al., 2011; Laaziri et al., 1999].

7.2 Métodos computacionales

7.2.1. Protocolo de litiación

Se propone un protocolo de litiación, similar al que presentaron Chevrier y Dahn [Chevrier and Dahn, 2009] que se utilizó en la sección 6.2.1, que consiste en los siguientes pasos:

1. Agregar un átomo de Li en el centro de la esfera vacía más grande que se pueda definir en el sistema. Para encontrar dicho punto se calculan los centros de la triangulación de Delaunay, que se corresponden a los vértices de un diagrama de Voronoi [Aurenhammer, 1991]. Desde estos puntos se computa la distancia al átomo más cercano y se selecciona como centro aquel que tenga la mayor distancia.
2. Aumentar el volumen y escalar las coordenadas por un factor para seguir la expansión experimental del sistema.
3. Minimizar localmente las coordenadas, con el algoritmo LBFGS [Liu and Nocedal, 1989] en este caso.
4. Correr una simulación de dinámica molecular en el ensamble *NPT*, en este caso utilizando el termostato y el barostato de Berendsen [Berendsen et al., 1984] disponibles en el código DFTB+ [Hourahine et al., 2020] por 10 ps.

5. Seleccionar la estructura con menor presión absoluta.
6. Si $x < 3.75$ se vuelve al paso 1 y sino se termina la litación.

El paso (4) representa una modificación ligera que mejora la optimización a cambio de volumen fijo como se realiza en la referencia [Chevrier and Dahn, 2009]. Al código escrito para la utilización de este protocolo de litación se lo explica en el Apéndice A.4 Partiendo de la estructura de silicio amorfo obtenida en la sección 6.3.5 y siguiendo este protocolo de litación, se obtienen estructuras amorfas para un rango amplio de concentraciones de Li en Li_xSi . Se comienza con los 64 átomos de Si iniciales ($x = 0$) y se llega a un total de 304 átomos para la estructura completamente litiada ($x = 3.75$). Todos los observables que se presentan a continuación para cada valor particular de x se calcularon utilizando una trayectoria más larga de 0.5 ns. Los valores optimizados de x son 0.20, 0.56, 0.89, 1.50, 2.00, 2.50, 3.28, 3.75. Estas estructuras se muestran en la Figura 7.1 y, además, fueron publicadas en un repositorio de libre acceso [Fernandez et al., 2023c]. Para el análisis de las mismas se escribió una librería en Python, *macchiato*, que se presenta en el Apéndice A.5.

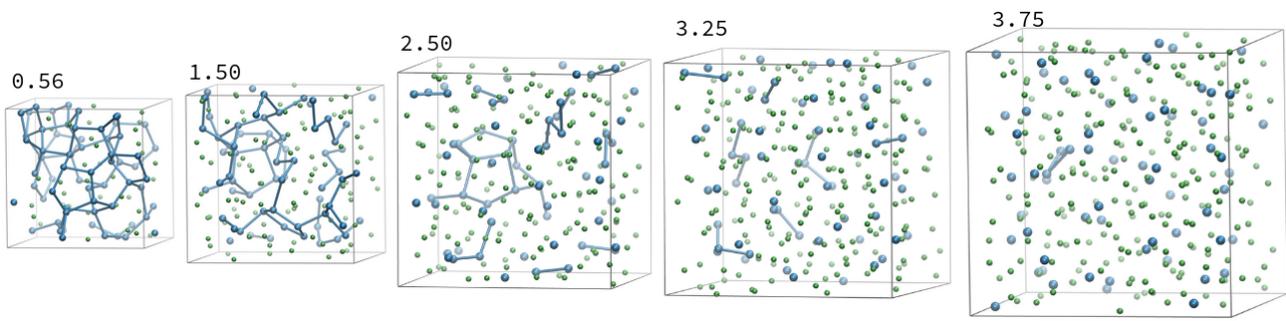


Figura 7.1: Estructuras amorfas de Li_xSi obtenidas con el protocolo de litación propuesto para distintos valores de x (etiquetas de cada estructura). Los átomos de Si se muestran en azul, los de Li en verde y la celda periódica en gris. Los enlaces Si-Si están graficados si la distancia entre los mismos es menor a 3.0 Å. Las estructuras no se encuentran a escala entre sí.

7.3 Resultados

7.3.1. Rayos x: Funciones de distribución de pares

Se comienza caracterizando las estructuras amorfas obtenidas con el protocolo de litación propuesto en la sección 7.2.1 a través de las funciones distribución radial (RDF) parciales, definidas en la ecuación 2.28 de la sección 2.2.4.1. Las curvas correspondientes a la RDF parcial de Li-Li, Si-Li y Si-Si se muestran en la Figura 7.2. Como puede observarse, la naturaleza de las distribuciones calculadas es la típica de las estructuras amorfas, presentando un primer pico bien definido a distancias cortas y picos decrecientes a medida que aumenta la distancia. Para el caso del Li-Li y del Si-Li la forma de la distribución se preserva para los distintos valores de x en Li_xSi . El comportamiento más interesante a analizar se encuentra en la RDF de Si-Si. Al aumentar la concentración de litio se aprecia una disminución del pico correspondiente al primer vecino junto con un desplazamiento del segundo pico desde 3.8 Å hacia 4.7 Å. Esto indica que los enlaces Si-Si de la estructura amorfa inicial se rompen durante la litación y aparecen Si aislados. Observando con mayor detalle se aprecia un hombro en el segundo pico a distancias mayores a 5 Å. Esto se relaciona con la persistencia de algunos enlaces Si-Si, es decir, un Si aislado tiene un segundo vecino a 4.7 Å. Si este

último se encuentra enlazado a otro Si, entonces este se encuentra a una distancia de 5.0 Å del primero. Cabe señalar que el modelo DFTB desarrollado en el capítulo 6 permite capturar estas características a un costo computacional considerablemente menor que el que se tendría con DFT.

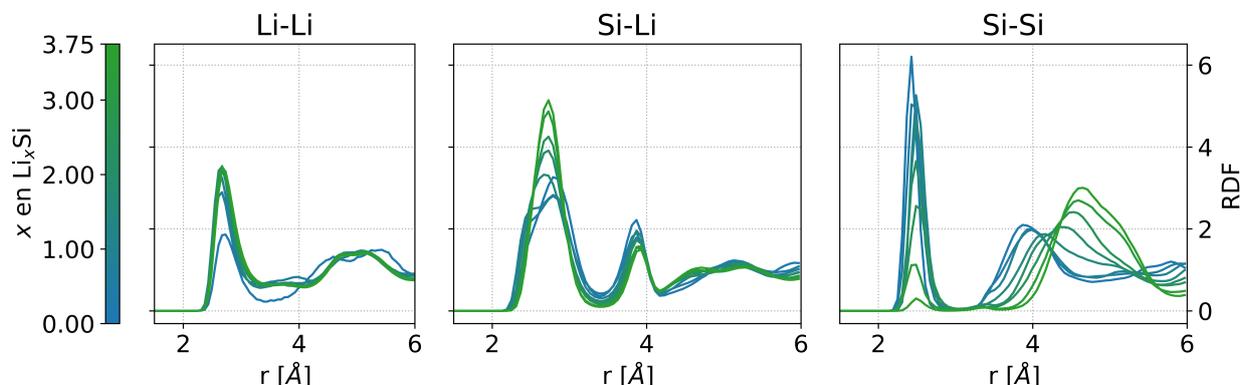


Figura 7.2: Funciones distribución radial (RDF) parciales para Li-Li, Si-Li y Si-Si para los valores x en Li_xSi optimizados (ver texto de sección 7.2.1). El color de la curva cambia de azul (predominio del Si) a verde (predominio del Li). Las barras de error son menores que el ancho de las líneas.

Se utilizan ahora las curvas de la Figura 7.2 para calcular la función de distribución radial de a pares, $G(r)$, con la ecuación 2.29 definida en la sección 2.2.4.2. Para ello se consideran los factores de dispersión para Li y Si que valen 3 y 14, respectivamente, lo que resulta en una contribución del 82 % para la RDF parcial de Si-Si, un 16 % para la Si-Li y un 3 % para la Li-Li. La $G(r)$ puede ser directamente comparada con la PDF obtenida de mediciones de rayos x. Los triángulos de la Figura 7.3 se corresponden con mediciones de los casos extremos de Si amorfo (abajo) y Si completamente litiado (arriba), las mediciones son las reportadas por Laaziri *et al.* [Laaziri et al., 1999] y Key *et al.* [Key et al., 2011], respectivamente. Los resultados obtenidos utilizando estructuras amorfas se muestran en color azul y se agrega en naranja, para comparar, lo que se obtendría si se consideraran sólo estructuras cristalinas. Para el Si amorfo se grafica directamente la $G(r)$ promedio de la estructura simulada, resultando en una concordancia excelente con el experimento, como se observa en la parte inferior de la Figura 7.3. Para el caso del ánodo de Si completamente litiado, se espera que la muestra experimental esté compuesta principalmente de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ amorfo ($\text{a-Li}_{15}\text{Si}_4$), aunque también puede esperarse que haya una contribución cristalina ($\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$). Además, también es posible que presente una contribución de Si puro, debido a una litiación incompleta que resulte de varios factores experimentales como mala conectividad, eventos cinéticamente limitados o, incluso, una descomposición del $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [Key et al., 2009, 2011]. Por esto, para la curva en la parte superior de la Figura 7.3 se ajustaron los datos experimentales utilizando una combinación lineal de $G_s(r)$ de cada estructura $s \in \{\text{c-Si}, \text{c-Li}_{15}\text{Si}_4, \text{a-Si}, \text{a-Li}_{15}\text{Si}_4\}$, de la siguiente manera

$$G(r) = \sum_s w_s \cdot G_s(r), \quad (7.1)$$

donde cada $G_s(r)$ se presenta en la Figura 7.4. Para el ajuste de los pesos de las estructuras se minimizó el error cuadrático medio y se obtuvieron los valores que se presentan en la Tabla 7.1. Llamativamente, los pesos resultantes para las fases cristalinas son bastante pequeños, ya que representan el 9.78 % para $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ y 0 % para c-Si . Esto destaca la importancia de

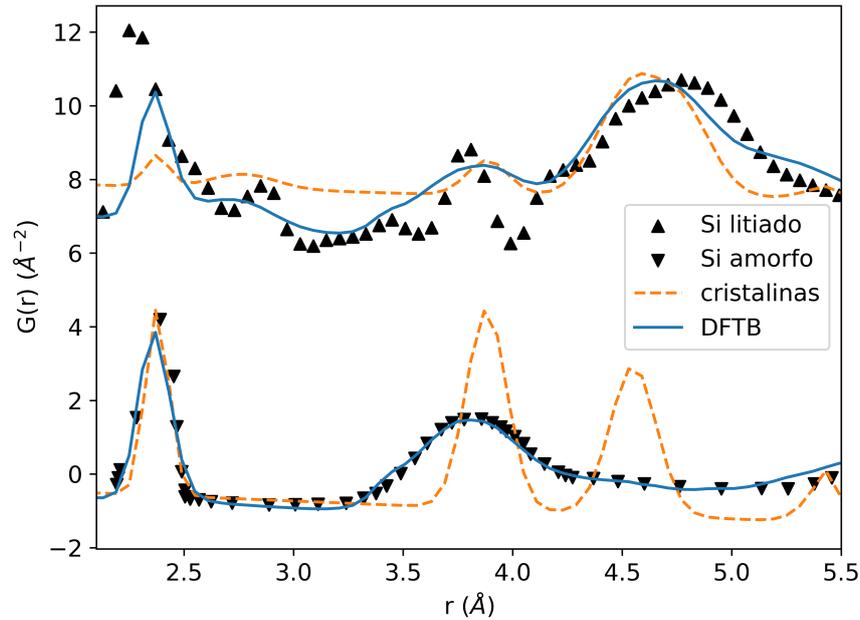


Figura 7.3: Funciones de distribución de pares $G(r)$ para Si amorfo y completamente litiado contrastadas con datos experimentales. Los triángulos que apuntan hacia abajo corresponden al experimento de a-Si de Laaziri *et al.* [Laaziri *et al.*, 1999], mientras que los que apuntan hacia arriba corresponden al experimento de Key *et al.* [Key *et al.*, 2011]. Las curvas DFTB azules consideran tanto las estructuras cristalinas como las amorfas. Las contribuciones de cada una están en la Tabla 7.1. Los datos del Si litiado se desplazan en una contribución extra de 8 \AA^{-2} para tener las dos curvas en el mismo gráfico. Las barras de error son menores que el ancho de las líneas.

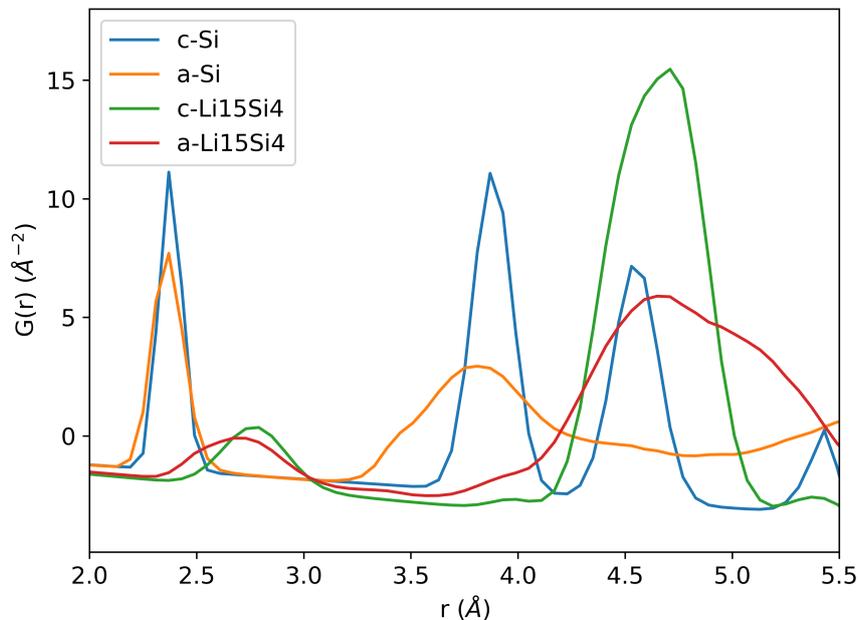


Figura 7.4: Funciones de distribución de pares $G(r)$ de estructuras cristalinas y amorfas utilizadas para calcular las curvas de la Figura 7.3.

considerar estructuras amorfas para entender determinaciones experimentales. Al contrario,

si sólo se consideraran estructuras cristalinas se tendría un ajuste considerablemente peor. Cabe destacar que, a pesar de que no se logran describir completamente algunas características de la PDF, existe una mejora significativa con respecto a un ajuste previo realizado por Key *et al.* [Key *et al.*, 2011].

Tabla 7.1: Factor de peso de cada contribución (c-Si, c-Li₁₅Si₄, a-Si y a-Li₁₅Si₄) a la función distribución radial de pares $G(r)$ del Si litiado (ver las Figuras 7.4 y 7.3 y la ecuación 7.1). El porcentaje que representa cada peso se agrega entre paréntesis.

Ajuste	c-Si	c-Li ₁₅ Si ₄	a-Si	a-Li ₁₅ Si ₄
DFTB amorfo	0.0 (0.0 %)	0.036422 (9.78 %)	0.187971 (50.48 %)	0.147955 (39.74 %)
cristalino	0.03358 (30.15 %)	0.077784 (69.85 %)	–	–

7.3.2. RMN: Corrimiento químico de ⁷Li

La medición directa de la estructura atómica local es una tarea compleja. Sin embargo, algunas técnicas espectroscópicas permiten inferir la estructura local debido a la gran dependencia de la propiedad medida con respecto al entorno local, como lo es el caso de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), resumida en la Figura 7.5. En este esquema puede observarse la aplicación de un campo magnético externo B_0 en una dirección determinada, y un ion de Li (en verde) que posee una nube electrónica (en azul), la cual provoca un apantallamiento del campo externo, haciendo que el ion de Li perciba un campo efectivo, B_{eff} . La señal de RMN está caracterizada por un pico Voigt, que corresponde a una convolución de una función lorentziana, que es intrínseca al fenómeno de RMN, y una función gaussiana, debida al detector [Higinbotham and Marshall, 2001]. Cada ion en la estructura introduce un corrimiento a la señal, corrimiento químico (δ), que puede definirse como la variación del apantallamiento respecto al apantallamiento de referencia (ver ecuaciones de la Figura 7.5). Este apantallamiento electromagnético es producido por el entorno local y, por lo tanto, por la estructura local. Luego, el espectro total medido para una muestra es la suma de las

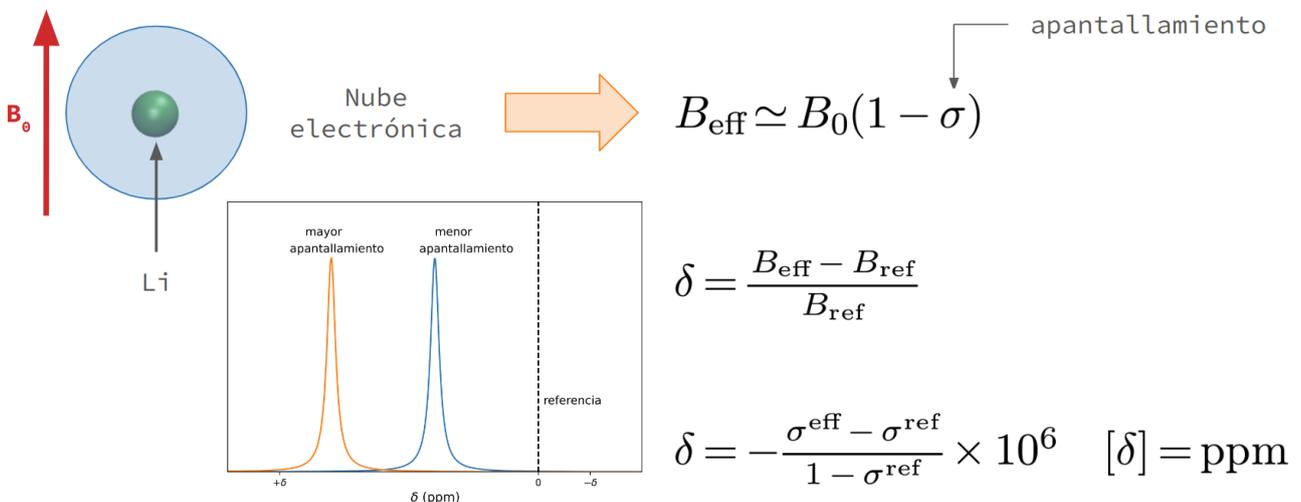


Figura 7.5: Esquema de la técnica de medición de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) junto a sus ecuaciones y espectros típicos.

contribuciones de todos los átomos de ${}^7\text{Li}$ en la estructura. En los espectros del ejemplo vemos la referencia en 0, mientras que para el lado derecho tenemos corrimientos negativos, para el lado izquierdo corrimientos positivos. En azul se muestra un espectro con menor corrimiento y en naranja uno con mayor corrimiento.

Para utilizar esta técnica en Li-Si, Key *et al.* [Key et al., 2009] prepararon estructuras a distintas concentraciones de litio y midieron los espectros de corrimiento químico del ${}^7\text{Li}$. En estas mediciones, Key *et al.* [Key et al., 2009] le asignaron un pico en 18 ppm al corrimiento químico del átomo de ${}^7\text{Li}$ cercano a un Si enlazado. Por otro lado, atribuyeron el pico en 6 ppm a un átomo de ${}^7\text{Li}$ cercano a un Si aislado. Sin embargo, no está claro cómo interpretar la ocurrencia de picos entre 6 y 18 ppm, que de hecho se observan en las mediciones de RMN de estructuras amorfas de Li-Si.

El modelo de vecinos más cercanos que se propone acá para emular e interpretar las mediciones de espectros de corrimiento químico de ${}^7\text{Li}$ en aleaciones de Li-Si define el corrimiento químico del i -ésimo átomo de Li como

$$\delta_i = \frac{1}{N_i^{\text{Si}}} \sum_{\alpha}^{N_i^{\text{Si}}} \delta_{\text{Key}}(\alpha), \quad (7.2)$$

donde

$$\delta_{\text{Key}}(\alpha) = \begin{cases} 18\text{ppm} & \text{si } \alpha \text{ es un átomo de Si enlazado} \\ 6\text{ppm} & \text{si } \alpha \text{ es un átomo de Si aislado} \end{cases} \quad (7.3)$$

La ecuación 7.3 es una formulación matemática a la hipótesis planteada por los experimentalistas [Key et al., 2009] que suponen que el corrimiento químico se produce esencialmente por dos categorías de iones de Li: aquellos que se encuentran próximos a átomos de Si que están enlazados a otros átomos de Si (18 ppm), y aquellos que se encuentran próximos a Si que están aislados (6 ppm).

La sumatoria en la ecuación 7.2 considera a los vecinos más cercanos de Si al átomo i -ésimo (N_i^{Si}) y δ_{Key} se define considerando los corrimientos propuestos por Key *et al.* [Key et al., 2009], como se discutió previamente. Para determinar los vecinos más cercanos de Si se considera una distancia de corte que se elige como la posición del mínimo entre el primer y el segundo pico de la RDF parcial de Si-Li, que es aproximadamente 3.4 Å. De manera similar, para el enlace de Si se considera una distancia de corte de 3.0 Å, que es la posición del mínimo entre el primer y el segundo pico de la RDF parcial de Si-Si.

El espectro total de RMN se construye como un histograma de picos cuyas posiciones vienen dadas por la ecuación 7.2. A este histograma se lo grafica sumando *kernels* Voigt (V) centrados en δ_i sobre todos los átomos de Li en la estructura,

$$I(x) = \sum_i V(x, \delta_i, \sigma, \gamma), \quad (7.4)$$

donde x es el corrimiento químico, σ es la desviación estándar de la componente gaussiana debida al detector y γ es el ancho medio a la altura media de la componente lorentziana intrínseca del fenómeno de RMN. Estos dos parámetros se ajustan a los datos experimentales. Por último, se promediaron los resultados sobre las estructuras obtenidas en las trayectorias de dinámica molecular.

En la Figura 7.6 se muestra una celda unidad simplificada en dos dimensiones con condiciones periódicas de contorno para explicar el modelo de vecinos más cercanos de las ecuaciones 7.2, 7.3 y 7.4 para predecir los resultados del corrimiento químico de RMN para

espectros del sistema Li-Si. Cada átomo de Li contribuye con un pico Voigt, donde su centro

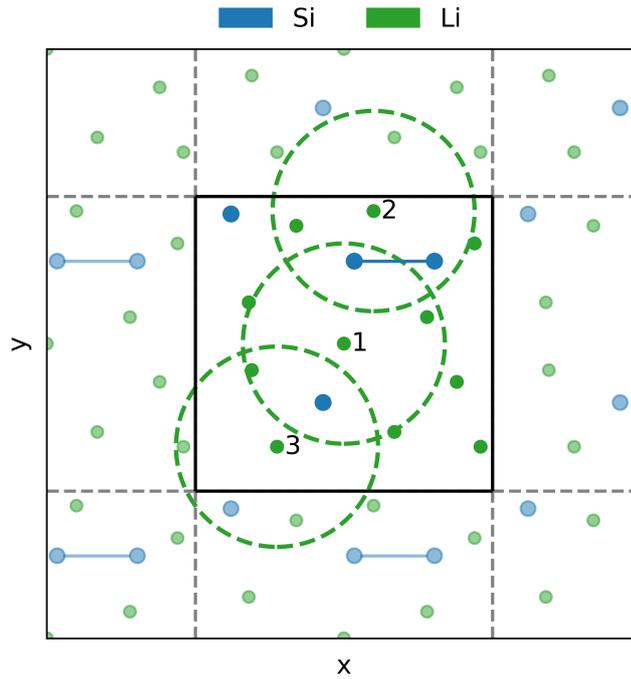


Figura 7.6: Diagrama explicativo del modelo de vecinos más cercanos que predice los espectros de RMN en sistemas Li-Si.

depende del tipo de átomos de Si (enlazado o aislado) en su primera esfera de coordinación. El radio de corte para dicha esfera es igual a 3.4 Å para todas las concentraciones, esto puede verse en la RDF parcial de Si-Si en la Figura 7.2. Por ejemplo, para el átomo de Li 1 de la Figura 7.6 se tiene

$$\delta_1 = \frac{18\text{ppm} + 6\text{ppm}}{2} = 12\text{ppm}, \quad (7.5)$$

donde 18 ppm y 6 ppm vienen del átomo enlazado y del aislado, respectivamente, que se observa en su primera esfera de coordinación. De la misma manera, para el átomo 2 de Li de la Figure 7.6 se tiene

$$\delta_2 = \frac{18\text{ppm} + 18\text{ppm}}{2} = 18\text{ppm}, \quad (7.6)$$

y para el átomo 3 de Li

$$\delta_3 = \frac{6\text{ppm} + 6\text{ppm}}{2} = 6\text{ppm}. \quad (7.7)$$

Luego, la intensidad del espectro generada por estos tres átomos es la suma de sus contribuciones con picos Voigt centrados en los corrimientos químicos calculados

$$I = V_1(x, 12\text{ppm}, \sigma, \gamma) + V_2(x, 18\text{ppm}, \sigma, \gamma) + V_3(x, 6\text{ppm}, \sigma, \gamma) + \dots, \quad (7.8)$$

y así puede considerarse el resto de los átomos de Li en la estructura.

Como primera prueba a este modelo se presenta el corrimiento químico de ^7Li predicho para las estructuras cristalinas en la Figura 7.7. Las estructuras cristalinas se extrajeron del Materials Project [Jain et al., 2013] y el ancho de los picos se ajustó a la precisión de los experimentos de Key *et al.* [Key et al., 2009] una vez que se determinó el centro de los mismos con

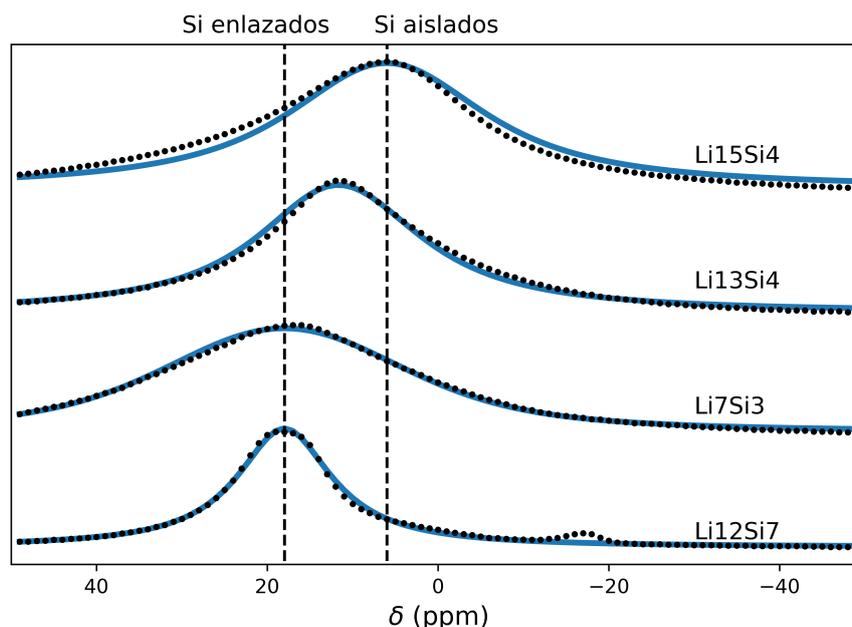


Figura 7.7: Espectros de corrimiento químico de ${}^7\text{Li}$ para aleaciones cristalinas. Los puntos corresponden a las mediciones de Key *et al.* [Key *et al.*, 2009] y las líneas al modelo de vecinos más cercanos propuesto aquí. Las líneas verticales indican las contribuciones del Si enlazado y aislado. Las barras de error son menores que el ancho de las líneas.

el modelo de las ecuaciones 7.2 y 7.3. Las predicciones del modelo se muestran con curvas continuas mientras que las mediciones de Key se corresponden con los puntos. Para todas las aleaciones se reproduce el centro del pico con gran precisión. En las aleaciones $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ y Li_7Si_3 todos los átomos de Si se encuentran enlazados. En la primera de ellas forman pentágonos de cinco átomos y estrellas de cuatro, mientras que en la segunda todos los enlaces son mancuernas. Esto hace que el modelo centre las contribuciones de todos los átomos de Li en 18 ppm. Para la aleación $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ sólo se tienen Si aislados, lo cual centra todas las contribuciones en 6 ppm. Mientras tanto, hay una coexistencia de Si enlazados y Si aislados en $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ que produce contribuciones intermedias al espectro, consistente con el experimento.

Habiéndose obtenido estos resultados prometedores para las estructuras cristalinas, la discusión que sigue se centra en estructuras amorfas, que son las que usualmente se encuentran en los experimentos electroquímicos. En este caso se calculan los espectros de corrimiento químico de ${}^7\text{Li}$ con el modelo de vecinos más cercanos utilizando las estructuras amorfas de Li_xSi simuladas con dinámica molecular. Se consideran valores de x que pueden relacionarse con los potenciales de electrodo a los cuales Key *et al.* realizaron las mediciones [Key *et al.*, 2009]. Para facilitar la comparación de las predicciones del modelo con los datos experimentales, se incluyó un pico a -0.3 ppm que representa la interfase electrolito sólido (SEI), como sugieren los autores citados. Estos resultados se los muestra en la Figura 7.8, que a pesar de algunas diferencias que se explican a continuación, presenta una concordancia razonable entre los resultados computacionales y los experimentales. Esto es particularmente cierto para el caso del pico en 18 ppm, donde el modelo es capaz de imitar su desplazamiento a 6 ppm a concentraciones altas. Este cambio es la evidencia más clara que sustenta la visión atomística actual del sistema: Al principio de la litación las estructuras están conformadas por átomos de Si enlazados, luego, a concentraciones intermedias, hay una coexistencia entre Si enlazados y Si aislados y, a concentraciones altas de litio, hay una predominancia de estos últimos sobre los primeros.

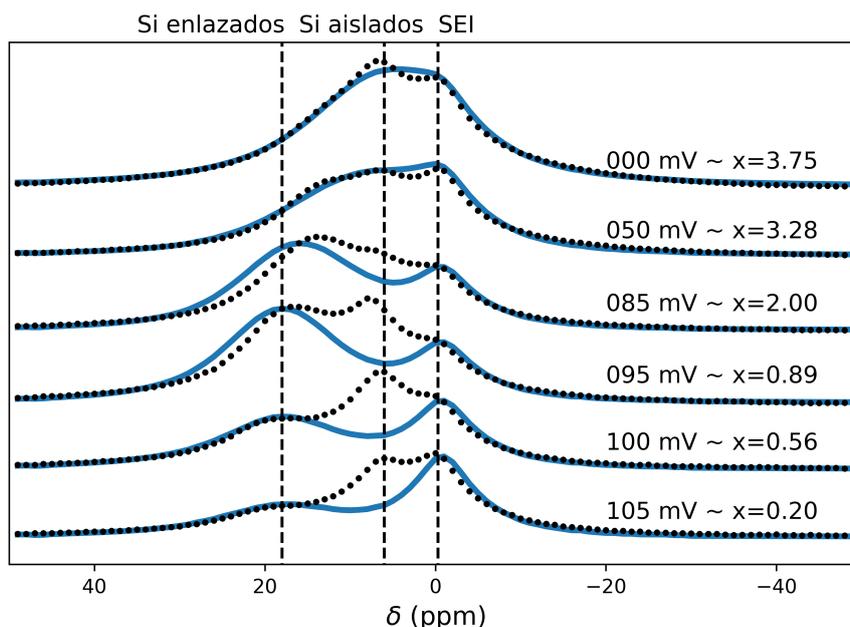


Figura 7.8: Espectros de corrimiento químico de ${}^7\text{Li}$ para estructuras amorfas. Los puntos corresponden a las mediciones de Key *et al.* [Key *et al.*, 2009]. Las predicciones del modelo se representan con líneas continuas y se añade una contribución de la SEI para comparar con el experimento. Las líneas verticales indican las contribuciones de la SEI y de los átomos de Si enlazados o aislados. Las barras de error son menores que el ancho de las líneas. Las discrepancias a 6 ppm pueden deberse a una litación inhomogénea en los experimentos, como se explica en la referencia [Key *et al.*, 2009].

Hay una mejor concordancia entre las predicciones del modelo y los experimentos a concentraciones altas de Li. A concentraciones bajas de Li, las predicciones del modelo muestran una discrepancia considerable con los resultados experimentales. Sin embargo, esto no debe ser atribuido a una deficiencia del modelo, sino más bien a que la litación en el experimento es sumamente inhomogénea [Key *et al.*, 2009]. Esto es, la contribución extra en el espectro experimental a 6 ppm se la atribuye a Si aislados en regiones altamente litiadas que no son incluidas en las estructuras simuladas. Las simulaciones de dinámica molecular realizadas se corresponden a estructuras en equilibrio termodinámico y no tienen en cuenta estas fases metaestables altamente litiadas que aparecen en los experimentos de Key *et al.* [Key *et al.*, 2009] a bajas concentraciones de Li globales.

7.3.3. Espectroscopia Mössbauer: División de picos

Una perspectiva diferente en el estudio de la estructura atómica local puede obtenerse con la técnica espectroscópica de Mössbauer (MB), que consiste en medir la emisión o la absorción de rayos gamma asociada a las transiciones de niveles de energía en el núcleo [Long and Grandjean, 2013]. Estos niveles de energía están influenciados por el entorno local, que puede cambiar o dividir estos niveles. En la Figura 7.9 se presenta un esquema donde puede observarse un núcleo emisor de rayos γ (en rojo) y un núcleo receptor (en verde), que corresponde a la muestra sobre la que se mide con un detector (en gris) si hay absorción o no de dichos rayos. En el gráfico de la derecha se muestran dos espectros típicos de Mössbauer. En el eje de las abscisas se tiene la velocidad, en mm/s, a la cual se hace oscilar el núcleo emisor de rayos γ , y en el eje de las ordenadas se tienen los dosespectros de absorción: (δ) corresponde al desplazamiento isómero en el cual el centro de la absorción

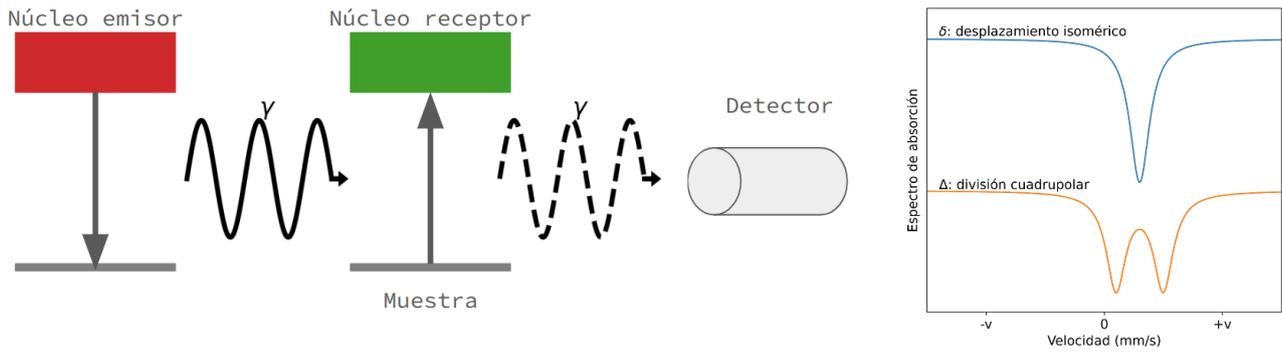


Figura 7.9: Esquema de la técnica de medición de espectroscopia Mössbauer que mide la emisión o absorción de rayos γ asociada a las transiciones de niveles de energía en el núcleo.

está desplazado del cero y se debe a diferencias en el entorno de los electrones s entre el núcleo emisor y el receptor; (Δ) corresponde a la división cuadrupolar debida a la división de los niveles de energía nucleares cuando hay una distribución de carga no esférica y un número cuántico de momento angular l mayor que $1/2$.

Esta técnica fue utilizada por Li *et al.* [Li *et al.*, 2009] para medir los espectros de Mössbauer de rayos gamma de ^{119}Sn en estructuras amorfas de $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{Sn}_y$ para $0 < x < 3.5$ y valores pequeños de y . Se utilizó Sn debido a que el Si no es sensible a esta técnica de medición, mientras que el Sn sí lo es. Dadas las concentraciones bajas de estaño, los autores suponen que los átomos de Sn ocupan los mismos sitios que los de átomos de Si en este material, haciendo que las conclusiones inferidas para el Sn sean equivalentes para el Si [Hatchard *et al.*, 2005]. La señal de MB en este sistema consiste de dos picos que se superponen casi completamente en los casos extremos de concentraciones bajas o altas de Li, pero están claramente

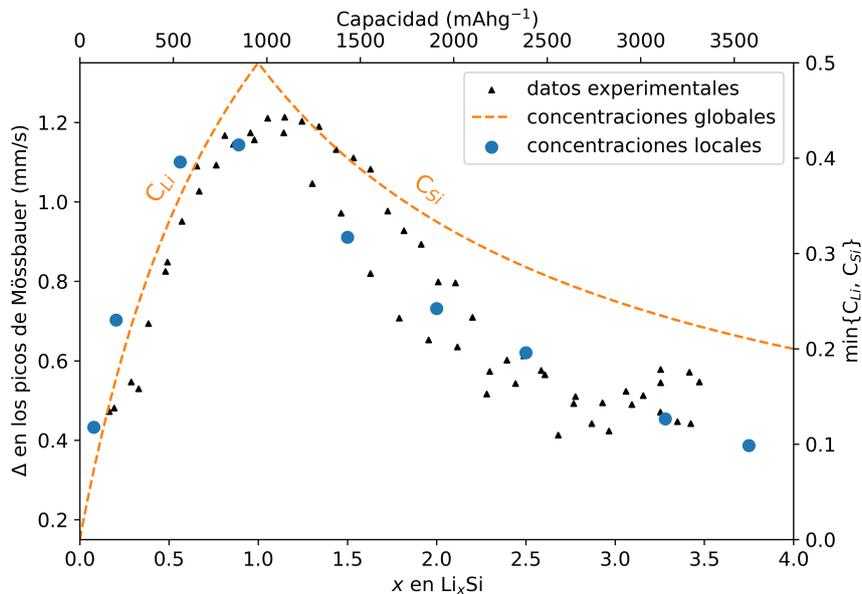


Figura 7.10: Separación entre los dos picos en los espectros de efecto Mössbauer. Los triángulos que apuntan hacia arriba corresponden a dos medidas de Li *et al.* [Li *et al.*, 2009] (eje de la izquierda), la línea naranja discontinua es la predicción de la ecuación 7.10, utilizando concentraciones globales de Li y Si. Los círculos azules son las predicciones dadas por la ecuación 7.10, con C_{Li} , C_{Si} calculados a partir de la concentración de los vecinos más cercanos (eje de la derecha). Las barras de error son menores que el tamaño de los puntos.

separados para casos intermedios. Se espera que la distancia de separación Δ sea sensible al entorno local de los átomos de Sn. Δ alcanza un valor máximo alrededor de 1.2 mm/s para $x \sim 1$ y decrece para valores mayores o menores de x (ver los triángulos en la Figura 7.10). Los autores sugieren que el valor máximo de Δ se obtiene cuando los átomos de Sn (y por analogía los de Si) están rodeados por una mezcla equimolar de Si y Li, y luego decrece cuando alguno de los dos tipos de átomos predomina. Con el fin de formular en términos cuantitativos esta idea, se define la concentración de átomos de Li (C_{Li}) y la concentración de átomos de Si (C_{Si}) en términos del número de átomos de Li en la fórmula Li_xSi :

$$C_{\text{Li}} = \frac{x}{1+x} \quad y \quad C_{\text{Si}} = 1 - C_{\text{Li}}. \quad (7.9)$$

Ahora, como se observa en los datos experimentales de la Figura 7.10 que Δ tiende a un valor constante para valores pequeños y grandes de x , se propone el siguiente *ansatz* para Δ :

$$\Delta = a \text{ mín} \{C_{\text{Li}}, C_{\text{Si}}\} + b. \quad (7.10)$$

Regulando los valores de a y b es posible ver (curva naranja discontinua en la Figura 7.10) que esta dependencia simple produce la tendencia cualitativa del experimento. Sin embargo, la definición dada en la ecuación 7.9 depende de la concentración promedio de Li en la aleación, mientras que MB percibe el entorno local. Se puede buscar una mejor concordancia si se calculan estos valores de concentraciones de Li y Si considerando los vecinos más cercanos de cada átomo de Si para cada estructura amorfa obtenida en las simulaciones de dinámica molecular. Si se reemplazan estos valores locales de C_{Li} y C_{Si} en la ecuación 7.10 se obtienen los puntos azules de la Figura 7.10, que muestran una mejora en la concordancia con los experimentos.

7.4 Conclusiones del capítulo

Los resultados obtenidos en este capítulo pueden resumirse destacando que se utilizó el modelo de DFTB desarrollado en el capítulo previo para generar estructuras amorfas de Li-Si para distintas concentraciones de Li, cubriendo el intervalo experimental usualmente estudiado mediante técnicas electroquímicas. La función distribución radial de a pares obtenida de sus configuraciones atómicas resultó en una concordancia excelente con los datos experimentales. Cuando las mismas estructuras fueron analizadas con los modelos de vecinos más cercanos propuestos para predecir el corrimiento químico de RMN de ^7Li y la separación entre los picos en espectroscopia de Mössbauer también se encontró una buena concordancia con los experimentos.

Parte IV

Comentarios finales y perspectivas futuras

Capítulo 8

Comentarios finales y perspectivas futuras

8.1 Comentarios finales

Las baterías de ion-litio han permitido que se desarrollaran una gran variedad de dispositivos electrónicos, por ejemplo los teléfonos inteligentes o las computadoras portátiles. A su vez son utilizadas en vehículos eléctricos y en sistemas de almacenamiento estacionarios de energía para fuentes renovables, lo cual las convierte en un actor crucial para la sustitución de los combustibles fósiles en el consumo energético. En rasgos generales, se puede afirmar que los dos grandes avances logrados aquí se refieren al establecimiento de una métrica universal sin precedentes para predecir y evaluar el cargado rápido de materiales al nivel de una partícula, y a la predicción de las propiedades de aleaciones amorfas de Li-Si, uno los materiales más promisorios para ser empleado como ánodos de baterías de ion-Li de próxima generación. De este modo, en esta tesis doctoral se aplicaron distintos modelados computacionales para estudiar electrodos de baterías de ion-litio de próxima generación, las técnicas utilizadas fueron introducidas en el capítulo 2. Los resultados obtenidos fueron divididos en dos partes: **Carga rápida de baterías de ion-litio** (Parte II) y **Silicio como ánodo de baterías de ion-litio de próxima generación: Estudio de sus aleaciones** (Parte III). Parte de los resultados obtenidos fueron publicados en revistas científicas de referencia en el área:

1. Fernandez, F., Otero, M., Oviedo, M. B., Barraco, D. E., Paz, S. A., & Leiva, E. P. M. (2023). NMR, x-ray, and Mössbauer results for amorphous Li-Si alloys using density functional tight-binding method. *Physical Review B*, 108(14), 144201.
2. Fernandez, F., Gavilán-Arriazu, E. M., Barraco, D. E., Visintin, A., Ein-Eli, Y., & Leiva, E. P. M. (2023). Towards a fast-charging of LIBs electrode materials: a heuristic model based on galvanostatic simulations. *Electrochimica Acta*, 464, 142951.
3. Oviedo, M. B., Fernandez, F., Otero, M., Leiva, E. P., & Paz, S. A. (2023). Density Functional Tight-Binding Model for Lithium–Silicon Alloys. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(11), 2637-2645.
4. Fernandez, F., Paz, S. A., Otero, M., Barraco, D., & Leiva, E. P. (2021). Characterization of amorphous Li x Si structures from ReaxFF via accelerated exploration of local minima. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(31), 16776-16784.

Se encuentran en redacción otros manuscritos a ser publicados.

En el capítulo 3 se desarrolló un modelo que permite predecir el tamaño óptimo que deberían tener las partículas de material activo en un electrodo para alcanzar el 80 % del Estado de la Carga (SOC) en 15 minutos, que es el criterio establecido para considerar que la batería sea de carga rápida. Además, se desarrolló un software en Python que cumple con los requisitos establecidos por la comunidad, es de libre acceso y fácil de usar para realizar el

preprocesamiento de datos experimentales y las estimaciones de parámetros que emplea el modelo. En esta oportunidad, se utilizaron datos experimentales de literatura de distintos materiales de relevancia en el área de estudio (NG, LTO, LFP, LCO, LMO, LNMO). Para todos ellos, en un preprocesamiento de los datos se obtuvo el SOC máximo en función de la velocidad de carga galvanostática (C-rate) y se ajustó el modelo, de donde se obtuvieron coeficientes de difusión y constantes cinéticas físicamente correctas. Dicho ajuste se realiza de manera heurística sobre una superficie obtenida mediante un método de simulación universal de una sola partícula en condiciones de carga a corriente constante, que es capaz de reproducir la física básica del proceso de intercalación de litio, regulado por la difusión de los iones dentro de la partícula y la transferencia de carga en su interfase. Una vez ajustado el modelo a cada sistema, se lo utilizó para predecir el tamaño óptimo de partícula para cargas de 15 y 5 minutos y se discutió cada caso en particular. Por último, se compararon los méritos de los materiales entre sí en términos de sus propiedades intrínsecas y a igual tamaño de partícula.

Dentro de la misma área de estudio, en el capítulo 4 se propuso, por primera vez en la literatura, una métrica universal para comparar el desempeño de carga rápida de materiales de electrodos (UMBEM, de sus siglas en inglés, *Universal Metric for Benchmarking fast-charging Electrode Materials*). Esta se definió como el SOC alcanzado cuando el material se carga en condiciones de corriente constante durante 15 minutos. La UMBEM puede ser analizada con distintas técnicas experimentales o computacionales, en este caso se la analizó utilizando el método empleado en el capítulo anterior. El mismo presenta una mejora con respecto a una figura de mérito (FOM, de sus siglas en inglés *Figure of Merit*) publicada en un trabajo anterior de literatura, ya que, además de considerar el tamaño de la partícula y la difusión de los iones, considera la transferencia de carga interfacial y la C-rate. Utilizando el mismo conjunto de datos de caracterizaciones experimentales que el trabajo de la FOM, se obtuvo el valor de la UMBEM para cada sistema y se estableció una jerarquía de materiales. También se compararon estos valores con los de la FOM. Además, basándose en un análisis guiado por la superficie del método computacional empleado, se predijeron las mejoras necesarias para clasificarlos como materiales de carga rápida.

Como primera etapa en el estudio de las aleaciones de LiSi que se forman durante la litación de los ánodos de silicio, en el capítulo 5 se obtuvieron estructuras amorfas de Li_xSi para distintos valores de x que cubren el intervalo experimental. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular con un campo de fuerzas reactivo y se encontraron estructuras cercanas al equilibrio con un método de exploración acelerada de mínimos locales. Para dichas estructuras se calculó el cambio volumétrico fraccional, que resultó en concordancia con experimentos de microscopía de fuerza atómica. También se obtuvo una buena representación del comportamiento electroquímico al reproducir la curva de potencial en función de la concentración de Li a partir de las energías de las estructuras obtenidas. Se analizaron las funciones distribución radial (RDF) y los números de coordinación de los primeros y segundos vecinos. Mediante análisis de formación e interconexión de clusters se caracterizaron las estructuras a los distintos valores de x y se dilucidó la estructura compleja observada en el segundo pico de la RDF de Si-Li, respectivamente. Por último, se definió un parámetro que permitió determinar el orden de corto alcance de estructuras amorfas y los tipos de interacciones.

En el capítulo 6 se parametrizó un modelo DFTB (*Density Functional Tight-Binding*) para LiSi, que tiene una complejidad intermedia entre DFT (*Density Functional Theory*) y los campos de fuerza clásicos. Para obtener el conjunto de parámetros se introdujo un algoritmo de ajuste que pondera las distintas estequiometrías que se consideran en el conjunto de entrenamiento para mejorar la predicción de algún observable. En este caso se consideró como objetivo las energías de formación relativas de las estructuras cristalinas de LiSi, cu-

yas configuraciones atómicas fueron extraídas de la base de datos del Materials Project. A este conjunto de estructuras se le agregaron las producidas por compresiones y expansiones isotrópicas, a las cuales se les analizaron sus perfiles de energía comparándolos con los calculados con DFT. Con el modelo obtenido se realizaron predicciones óptimas de las energías de formación en el conjunto de entrenamiento cristalino y en el conjunto de evaluación amorfo para todo el intervalo de concentraciones de Li presentes en la litación de los ánodos de Si. Se compararon los residuos de dichas predicciones con las que se obtendrían si se obviara el paso del algoritmo de ajuste de pesos para demostrar los beneficios del mismo. Como las mayores discrepancias con DFT se observaron para Si amorfo puro, se amorfizó una estructura de Si mediante un templado simulado y se analizó la RDF que resultó en una reproducción excelente del experimento. Como conclusión general de este capítulo, se encontró que el modelo DFTB mostró robustez en sus predicciones al obtenerse una gran concordancia con DFT y superarse el desempeño del potencial reactivo del estado-del-arte para este sistema.

Utilizando el modelo DFTB desarrollado en el capítulo 6, se obtuvieron configuraciones atómicas de estructuras amorfas Li_xSi siguiendo un protocolo de litación de literatura ligeramente modificado. Las estructuras obtenidas fueron analizadas en base a modelos que consideran los vecinos más cercanos para predecir los resultados de mediciones de rayos x, RMN y Mössbauer. Para el caso de rayos x se computaron las RDFs parciales, de las cuales se obtuvo la distribución radial de pares, $G(r)$, y se la comparó con la PDF (*Pair Distribution Function*) de un experimento de Si amorfo y otro de Si completamente litiado. Para este último caso se hizo un ajuste de coeficientes de una combinación lineal de las distintas estructuras que pueden aparecer, como sugieren los experimentos. Por otro lado, en los espectros de RMN de corrimiento químico de ^7Li suelen asignarse picos según el criterio de si los vecinos de Si de los átomos de Li están enlazados a otros átomos de Si o aislados. Siguiendo el argumento experimental, se realizó una formulación matemática de esta hipótesis y se propuso un modelo para simular e interpretar dichas mediciones. Por último, se propuso una dependencia lineal entre la separación de picos en espectroscopia de Mössbauer y el mínimo de concentración entre Li y Si. Cuando se usan las concentraciones locales para realizar los cálculos se nota una mejora con respecto a los valores globales y una mejor representación del experimento. Para todos los casos las predicciones presentaron una buena concordancia con los experimentos.

8.2 Perspectivas futuras

A lo largo de esta tesis se han utilizado distintas técnicas de simulación que operan en diversas escalas temporales y espaciales. De ambas partes de la misma surgen distintas alternativas para trabajos futuros.

En el caso del modelo y la métrica propuestos en la parte de la tesis referida a la carga rápida, estos podrían ser utilizados en baterías de próxima generación además de las de ion-litio, que sigan los mismos fenómenos físicos, como pueden ser las baterías de sodio, que se presentan entre las alternativas más prometedoras [Morais et al., 2021; Leite et al., 2020]. Por otro lado, podrían estudiarse los efectos que tienen las distintas suposiciones del modelo para condiciones galvanostáticas. Por ejemplo, se podría utilizar la base de datos SQL LiionDB [Wang et al., 2022] o algún sistema de extracción automático/semi-automático de datos de publicaciones, como LIBAC [El-Bousiydy et al., 2023], para recopilar una gran cantidad de determinaciones experimentales y a partir de ellas estudiar la influencia de la interacción entre los iones intercalados a la hora de predecir distintos parámetros, como los coeficientes de difusión. Esto sería posible si se modifica ligeramente el modelo para

que, además de recibir los cuatro descriptores del sistema presentados, considere también la isoterma de inserción.

En lo que refiere a las aleaciones de Li-Si, las estructuras encontradas que predijeron resultados de mediciones de rayos x, RMN y Mössbauer podrían usarse dentro de otros modelos, que podrían elaborarse para predecir otros experimentos o utilizarlas en otras técnicas de simulación ya establecidas para determinar, por ejemplo, el coeficiente de difusión de litio en silicio amorfo en función de la concentración o el potencial aplicado.

Por último, se podría plantear el diseño de un modelo multiescala al estilo del de Liu et al [Liu et al., 2021] para electrodos de composites grafito/silicio, donde estructuras obtenidas con dinámicas moleculares de grano grueso sean utilizadas como parámetros de entrada en un modelo 3D del continuo que acopla simulaciones electroquímicas y mecánicas. En el caso del tema abordado en esta tesis podría calcularse el coeficiente de difusión de Li en Si en función de la concentración de Li, con las estructuras ya obtenidas como configuraciones iniciales, junto con su isoterma y el cambio volumétrico, e introducir estos parámetros en el modelo de una sola partícula, modificando las ecuaciones para que considere estos efectos relevantes en este sistema. Por otro lado, también podrían aplicarse distintos modelos de aprendizaje automático utilizando los resultados de esta tesis como base de datos para obtener un campo de fuerzas. Por ejemplo, se podrían considerar las estructuras amorfas de LiSi para predecir resultados experimentales de manera similar al uso que hicimos de los modelos de vecinos más cercanos propuestos. Se podría también desarrollar un modelo de orden reducido que permita predecir el estado de carga máxima alcanzado entrenando dicho valor sobre los descriptores que permiten obtener los perfiles galvanostáticos simulados.

Parte V

Apéndices

Apéndice A

Software desarrollado

En la última década, Python se ha convertido en uno de los lenguajes de programación más importantes dentro de la comunidad científica debido a su facilidad de uso y versatilidad en la manipulación y visualización de datos [Millman and Aivazis, 2011]. Por lo tanto, los software diseñados en esta tesis han sido escritos en este lenguaje y construidos sobre las librerías usuales del cómputo científico como NumPy [Harris et al., 2020], SciPy [Virtanen et al., 2020], pandas [McKinney et al., 2010], matplotlib [Hunter, 2007] y scikit-learn [Pedregosa et al., 2011; Buitinck et al., 2013].

A.1 Control de calidad de software

El control de calidad del software hace referencia al conjunto de reglas y procedimientos que deben utilizarse para verificar que el software cumple determinados estándares de calidad subjetivos. Un procedimiento habitual son las pruebas unitarias (*unit testing* en inglés), que consisten en aislar una función del código y comprobar que funciona como se espera [Jazayeri, 2007]. Otro procedimiento habitual se define a partir de este y es el *code-coverage*, que determina que proporción del software se ha testeado [Miller and Maloney, 1963]. El estilo y la legibilidad del código también es importante y aquí se ha seguido la guía de estilo PEP8 de Python, la misma se asegura con la herramienta flake8. Además, los mismos fueron desarrollados utilizando control de versiones git y distribuidos bajo la Licencia MIT, fomentando su uso tanto en entornos académicos como comerciales. Todo esto se realizó buscando que el software sea fácil de mantener y que respete los estándares de la comunidad Python.

A.2 galpynostatic

Este paquete denominado galpynostatic fue escrito para la utilización del modelo heurístico presentado en el capítulo 3. El mismo distribuye los datos de los diagramas galvanostáticos, un módulo de preprocesamiento de datos para obtener capacidades de descarga a un potencial de corte dado a partir de medidas de perfiles galvanostáticos y una clase que realiza la regresión sobre la superficie y permite diferentes tipos de gráficos y estimaciones de parámetros.

A continuación se muestra un ejemplo de uso:

```
import galpynostatic
import numpy as np

# datos del grafito
C_rates = np.array(
    [0.1, 0.2, 1 / 3, 0.5, 1, 3, 5, 7, 10]
```

```

).reshape(-1, 1)
soc = np.array(
    [
        0.992,
        0.982,
        0.965,
        0.935,
        0.854,
        0.540,
        0.297,
        0.195,
        0.125,
    ]
)

# cargamos los datos del diagrama para la geometría
# esférica
dataset = galpynostatic.datasets.load_spherical()

# longitud de difusión característica en cm
d = 7.5e-4

# regresor galvanostático: modelo heurístico
greg = galpynostatic.model.GalvanostaticRegressor(
    dataset, d, 3
)

# ajuste del modelo
greg.fit(C_rates, soc)

# obtención del coeficiente de difusión
greg.dcoeff_

# y de la constante cinética
greg.k0_

# gráfico de datos predichos versus los experimentales
greg.plot.versus_data(C_rates, soc)

```

A galpynostatic se le realizan múltiples pruebas unitarias sobre datos de de electrodos actuales y de materiales de investigación de próxima generación en baterías de litio, el *coverage* del mismo alcanza el 100% del software en su versión inicial.

Por último, el código fuente está disponible en un repositorio público (<https://github.com/fernandezfran/galpynostatic>) y todos los nuevos cambios confirmados en este repositorio se prueban automáticamente con el servicio de integración continua de GitHub Actions. También se genera una documentación a partir de los docstrings del código, junto con una guía de instalación, tutoriales y ejemplos con aplicaciones reales, que se hacen públicos en el servicio read-the-docs (<https://galpynostatic.readthedocs.io/en/latest/>). Además, galpynostatic está disponible para su instalación en el Python Package-Index (<https://pypi.org/project/galpynostatic/>).

A.3 galpynostatic.metric

En el capítulo 4 se definió la métrica UMBEM, para la utilización de la misma se extendió el software previo (galpynostatic) con un nuevo modulo (metric) que tiene dos modos de uso, el primero especificando los descriptores del material en un diccionario:

```

# velocidad de carga galvanostática de 15 minutos
C_rate = np.array([[4.0]])

# información del material
info = {
    "d": 0.001, # [cm]
    "dcoeff_": 1.07e-12, # [cm^2/s]
    "k0_": 1.0e-7, # [cm/s]
}

# UMBEM con full_output True
output = galpynostatic.metric.umbem(
    info, full_output=True
)

# valor de UMBEM
output.value

# True si es mayor a 0.8 y False si no
output.criteria

# grafica el punto en el mapa universal construido con
# simulaciones
output.greg.plot.in_map(C_rate)

```

y el segundo pasando un objeto *galpynostatic.model.GalvanostaticRegressor* ya ajustado

```

# greg es un galpynostatic.model.GalvanostaticRegressor
# ya ajustado, full_output toma el valor False (default)
# y value sólo tiene el valor de UMBEM entre 0 y 1
value = galpynostatic.metric.umbem(greg)

```

En ambos casos, según el valor de `full_output` se tiene como resultado sólo el valor de UMBEM o a su vez un booleano si se cumple el criterio de USABC o no y un objeto que permite graficar el punto en el mapa simulado o hacer una predicción sobre el tamaño óptimo de partícula.

A.4 Código del protocolo de litación

Para el protocolo de litación propuesto en el capítulo 7 se escribió un código utilizando la librería *MDAnalysis* [Michaud-Agrawal et al., 2011; Gowers et al., 2016] para leer las posiciones de los átomos y realizar cálculos de distancias considerando condiciones periódicas de contorno. Dichas distancias además de involucrar las posiciones de los átomos de Li y de Si, también considera los vértices de un diagrama de Voronoi (calculado utilizando <http://www.qhull.org/> en SciPy [Virtanen et al., 2020]) para encontrar la esfera vacía más grande e insertar el nuevo átomo de Li en el centro de la misma. Adicionalmente, mediante un script de bash se manejan las ubicaciones en directorios de los archivos necesarios para correr con DFTB+ [Hourahine et al., 2020] las minimizaciones y las simulaciones de dinámica molecular en el ensamble *NPT* desde Python. Dicho código se encuentra disponible en el siguiente link: https://github.com/fernandezfran/lithiation_protocol

A.5 macchiato

El paquete *macchiato* permite predecir resultados de mediciones de rayos x, RMN y Mössbauer a partir de las configuraciones atómicas de estructuras de Li-Si mediante los

modelos de vecinos más cercanos introducidos en el capítulo 7. El modo de uso es similar para los distintos módulos desarrollados, a continuación se muestra un ejemplo de cálculo del corrimiento químico de la estructura cristalina $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$:

```
import macchiato.chemical_shift
import MDAnalysis as mda
import pandas as pd

# datos experimentales del corrimiento químico de
# c-Li13Si4
experimental_nmr = pd.read_csv("Li13Si4.csv")
ppm = experimental_nmr["ppm"].to_numpy().reshape(-1, 1)
intensity = experimental_nmr["intensity"]

# posiciones atómicas de Li13Si4 del materials project
u = mda.Universe("Li13Si4.xyz")

# obtención de los centros de los picos de cada átomo
# utilizando el modelo de vecinos más cercanos
csc = macchiato.chemical_shift.ChemicalShiftCenters(u)
csc.fit(ppm)

# dados los centros, ajuste del ancho y la altura de los
# picos para coincidir con la precisión experimental
csw = macchiato.chemical_shift.ChemicalShiftWidth(csc)
csw.fit(ppm, intensity)

# gráfico del espectro predicho versus el experimental
plotter = macchiato.chemical_shift.ChemicalShiftSpectra(
    csc, csw
)
plotter.plot.versus_data(ppm, intensity)
```

Al igual que galpynostatic, macchiato cumple con la calidad de software descrita en el Apéndice A.1. El código fuente está disponible en un repositorio de GitHub público (<https://github.com/fernandezfran/macchiato>), su documentación se encuentra en el servicio read-the-docs (<https://macchiato.readthedocs.io/en/latest/>) y para su instalación se distribuye en el Python Package-Index (<https://pypi.org/project/macchiato/>).

Bibliografía

- Adams, R. A., Varma, A., and Pol, V. G. (2019). Temperature dependent electrochemical performance of graphite anodes for K-ion and Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 410:124–131.
- Akhilash, M., Salini, P., John, B., and Mercy, T. (2021). A journey through layered cathode materials for lithium ion cells—from lithium cobalt oxide to lithium-rich transition metal oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 869:159239.
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (2017). *Computer simulation of liquids*. Oxford university press.
- Anniés, S., Panosetti, C., Voronenko, M., Mauth, D., Rahe, C., and Scheurer, C. (2021). Accessing structural, electronic, transport and mesoscale properties of li-GICs via a complete DFTB model with machine-learned repulsion potential. *Materials*, 14(21):6633.
- Aoki, K., Tokuda, K., and Matsuda, H. (1984). Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space: Part II. Totally irreversible and quasi-reversible cases. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 160(1-2):33–45.
- Ashton, T. E., Baker, P. J., Bauer, D., Groves, A. R., Sotelo-Vazquez, C., Kamiyama, T., Matsukawa, T., Kojima, K. M., and Darr, J. A. (2020). Multiple diffusion pathways in Li x Ni 0.77 Co 0.14 Al 0.09 O 2 (NCA) Li-ion battery cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(23):11545–11552.
- Attia, P. M., Grover, A., Jin, N., Severson, K. A., Markov, T. M., Liao, Y.-H., Chen, M. H., Cheong, B., Perkins, N., Yang, Z., et al. (2020). Closed-loop optimization of fast-charging protocols for batteries with machine learning. *Nature*, 578(7795):397–402.
- Aurenhammer, F. (1991). Voronoi diagrams—a survey of a fundamental geometric data structure. *ACM Computing Surveys (CSUR)*, 23(3):345–405.
- Aydinol, M., Kohan, A., Ceder, G., Cho, K., and Joannopoulos, J. (1997). Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 56(3):1354.
- Bak, S.-M., Nam, K.-W., Lee, C.-W., Kim, K.-H., Jung, H.-C., Yang, X.-Q., and Kim, K.-B. (2011). Spinel LiMn 2 O 4/reduced graphene oxide hybrid for high rate lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43):17309–17315.
- Balke, N., Jesse, S., Morozovska, A., Eliseev, E., Chung, D., Kim, Y., Adamczyk, L., Garcia, R., Dudney, N., and Kalinin, S. (2010). Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode. *Nature nanotechnology*, 5(10):749–754.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., and White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.

- Bard, Y. (1974). *Nonlinear Parameter Estimation*. Academic Press.
- Barker, J., Pynenburg, R., Koksang, R., and Saidi, M. (1996). An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of Li_xCoO_2 . *Electrochimica acta*, 41(15):2481–2488.
- Baskes, M. I. (1992). Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical review B*, 46(5):2727.
- Basu, S., Koratkar, N., and Shi, Y. (2019). Structural transformation and embrittlement during lithiation and delithiation cycles in an amorphous silicon electrode. *Acta Materialia*, 175:11–20.
- Beaulieu, L., Hatchard, T., Bonakdarpour, A., Fleischauer, M., and Dahn, J. (2003). Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(11):A1457.
- Behler, J. (2016). Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations. *The Journal of chemical physics*, 145(17).
- Behler, J. (2017). First principles neural network potentials for reactive simulations of large molecular and condensed systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(42):12828–12840.
- Berendsen, H. J., Postma, J. v., van Gunsteren, W. F., DiNola, A., and Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8):3684–3690.
- Bhandari, A. and Bhattacharya, J. (2016). Manganese dissolution from spinel cathode: few unanswered questions. *Journal of the electrochemical society*, 164(2):A106.
- Bianchini, M., Roca-Ayats, M., Hartmann, P., Brezesinski, T., and Janek, J. (2019). There and back again—the journey of LiNiO_2 as a cathode active material. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(31):10434–10458.
- Bieniasz, L. K. (2015). *Modelling electroanalytical experiments by the integral equation method*. Springer.
- Billinge, S. J. (2019). The rise of the X-ray atomic pair distribution function method: a series of fortunate events. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 377(2147):20180413.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24):17953.
- BloombergNEF (2022). New Energy Finance: Electric Vehicle Outlook. <https://www.bloomberg.com/>.
- Brosa Planella, F., Ai, W., Boyce, A. M., Ghosh, A., Korotkin, I., Sahu, S., Sulzer, V., Timms, R., Tranter, T. G., Zyskin, M., et al. (2022). A continuum of physics-based lithium-ion battery models reviewed. *Progress in Energy*, 4(4):042003.
- Budumuru, A. K., Viji, M., Jena, A., Nanda, B., and Sudakar, C. (2018). Mn substitution controlled Li-diffusion in single crystalline nanotubular LiFePO_4 high rate-capability cathodes: experimental and theoretical studies. *Journal of Power Sources*, 406:50–62.
- Buitinck, L., Louppe, G., Blondel, M., Pedregosa, F., Mueller, A., Grisel, O., Niculae, V., Prettenhofer, P., Gramfort, A., Grobler, J., et al. (2013). API design for machine learning software: experiences from the scikit-learn project. *arXiv preprint arXiv:1309.0238*.

- Cabanero, M. A., Boaretto, N., Röder, M., Müller, J., Kallo, J., and Latz, A. (2018). Direct determination of diffusion coefficients in commercial Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5):A847.
- Cao, L., Yang, H., and Fan, F. (2019). Stress generation during anisotropic lithiation in silicon nanopillar electrodes: A reactive force field study. *Physics Letters A*, 383(33):125955.
- Chen, C., Liu, J., Stoll, M., Henriksen, G., Vissers, D., and Amine, K. (2004). Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *Journal of power Sources*, 128(2):278–285.
- Chen, S., Du, A., and Yan, C. (2020). Molecular dynamic investigation of the structure and stress in crystalline and amorphous silicon during lithiation. *Computational Materials Science*, 183:109811.
- Chevrier, V. and Dahn, J. R. (2009). First principles model of amorphous silicon lithiation. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(6):A454.
- Chevrier, V. and Dahn, J. R. (2010). First principles studies of disordered lithiated silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(4):A392.
- Coulomb, C. A. (1789). *Mémoires sur l'électricité et la magnétisme*. Chez Bachelier, libraire.
- Cowley, J. (1950). An approximate theory of order in alloys. *Physical Review*, 77(5):669.
- Crank, J. and Nicolson, P. (1947). A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 43(1), pages 50–67. Cambridge University Press.
- Daw, M. S. and Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443.
- Deringer, V. L., Caro, M. A., and Csányi, G. (2019). Machine learning interatomic potentials as emerging tools for materials science. *Advanced Materials*, 31(46):1902765.
- Ding, B., Wu, H., Xu, Z., Li, X., and Gao, H. (2017). Stress effects on lithiation in silicon. *Nano Energy*, 38:486–493.
- Ding, J., Ma, E., Asta, M., and Ritchie, R. O. (2015). Second-nearest-neighbor correlations from connection of atomic packing motifs in metallic glasses and liquids. *Scientific reports*, 5(1):1–9.
- Ding, N., Xu, J., Yao, Y., Wegner, G., Fang, X., Chen, C., and Lieberwirth, I. (2009). Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si. *Solid State Ionics*, 180(2-3):222–225.
- Dokko, K., Mohamedi, M., Fujita, Y., Itoh, T., Nishizawa, M., Umeda, M., and Uchida, I. (2001). Kinetic characterization of single particles of LiCoO₂ by AC impedance and potential step methods. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5):A422.
- Doyle, M. and Newman, J. (1995). The use of mathematical modeling in the design of lithium/polymer battery systems. *Electrochimica Acta*, 40(13-14):2191–2196.
- Dufek, E. J., Abraham, D. P., Bloom, I., Chen, B.-R., Chinnam, P. R., Colclasure, A. M., Gering, K. L., Keyser, M., Kim, S., Mai, W., et al. (2022). Developing extreme fast charge battery protocols—A review spanning materials to systems. *Journal of Power Sources*, 526:231129.

- El-Bousiydy, H., Troncoso, J. F., Johansson, P., and Franco, A. A. (2023). Libac: An annotated corpus for automated “reading” of the lithium-ion battery research literature. *Chemistry of Materials*, 35(5):1849–1857.
- Elstner, M., Porezag, D., Jungnickel, G., Elsner, J., Haugk, M., Frauenheim, T., Suhai, S., and Seifert, G. (1998a). Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260.
- Elstner, M., Porezag, D., Jungnickel, G., Elsner, J., Haugk, M., Frauenheim, T., Suhai, S., and Seifert, G. (1998b). Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260.
- Enkovaara, J., Rostgaard, C., Mortensen, J. J., Chen, J., Duřak, M., Ferrighi, L., Gavnholt, J., Glinsvad, C., Haikola, V., Hansen, H., et al. (2010). Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of physics: Condensed matter*, 22(25):253202.
- Ester, M., Kriegel, H.-P., Sander, J., Xu, X., et al. (1996). A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. In *kdd*, volume 96(34), pages 226–231.
- EV-volumes.com (2023). The Electric Vehicle World Sales Database. <https://www.ev-volumes.com/>.
- Fan, F., Huang, S., Yang, H., Raju, M., Datta, D., Shenoy, V. B., Van Duin, A. C., Zhang, S., and Zhu, T. (2013). Mechanical properties of amorphous Li_xSi alloys: a reactive force field study. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(7):074002.
- Fan, F., Yang, H., and Zeng, Z. (2018). An atomistic perspective on lithiation-induced stress in silicon nanopillars. *Scripta Materialia*, 152:74–78.
- Fernandez, F., Gavilán-Arriazu, E., Barraco, D., Visintin, A., Ein-Eli, Y., and Leiva, E. (2023a). Towards a fast-charging of LIBs electrode materials: a heuristic model based on galvanostatic simulations. *Electrochimica Acta*, 464:142951.
- Fernandez, F., Otero, M., Oviedo, M., Barraco, D., Paz, S., and Leiva, E. (2023b). NMR, x-ray, and Mössbauer results for amorphous Li-Si alloys using density functional tight-binding method. *Physical Review B*, 108(14):144201.
- Fernandez, F., Otero, M., Oviedo, M. B., Barraco, D. E., Paz, S. A., and Leiva, E. P. (2023c). Structures of the amorphous LiSi system obtained with DFTB model. https://github.com/fernandezfran/DFTB_LiSi_amorphous/. DOI: 10.5281/zenodo.8274845.
- Fernandez, F., Paz, S. A., Otero, M., Barraco, D., and Leiva, E. P. (2021). Characterization of amorphous Li_xSi structures from ReaxFF via accelerated exploration of local minima. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(31):16776–16784.
- Fong, R., Von Sacken, U., and Dahn, J. R. (1990). Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(7):2009.
- Fornillo, B. and Gamba, M. (2019). Industria, ciencia y política en el Triángulo del Litio. *Ciencia, docencia y tecnología*, 58:1–38.
- Foulkes, W. M. C. and Haydock, R. (1989). Tight-binding models and density-functional theory. *Physical review B*, 39(17):12520.

- Franco, A. A. (2013). Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: concepts, methods and challenges. *Rsc Advances*, 3(32):13027–13058.
- Franco, A. A., Rucci, A., Brandell, D., Frayret, C., Gaberscek, M., Jankowski, P., and Johansson, P. (2019). Boosting rechargeable batteries R&D by multiscale modeling: myth or reality? *Chemical reviews*, 119(7):4569–4627.
- Frauenheim, T., Seifert, G., Elsterner, M., Hajnal, Z., Jungnickel, G., Porezag, D., Suhai, S., and Scholz, R. (2000). A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. *physica status solidi (b)*, 217(1):41–62.
- Frenkel, D. and Smit, B. (2001). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier.
- Fukui, H., Nakata, N., Dokko, K., Takemura, B., Ohsuka, H., Hino, T., and Kanamura, K. (2011). Lithiation and delithiation of silicon oxycarbide single particles with a unique microstructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(7):2318–2322.
- Funabiki, A., Inaba, M., Ogumi, Z., Yuasa, S.-i., Otsuji, J., and Tasaka, A. (1998). Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(1):172.
- Gaus, M., Cui, Q., and Elstner, M. (2011). DFTB3: Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (SCC-DFTB). *Journal of chemical theory and computation*, 7(4):931–948.
- Gavilán-Arriazu, E., Barraco, D., Ein-Eli, Y., and Leiva, E. (2022). Fast charging of alkali-ion batteries at the single-particle level: the impact of particle geometry on diffusional and kinetic bottlenecks in voltammetry. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 26(9):1995–2003.
- Gavilán-Arriazu, E. M., Barraco, D. E., Ein-Eli, Y., and Leiva, E. P. (2023). Galvanostatic Fast Charging of Alkali-Ion Battery Materials at the Single-Particle Level: A Map-Driven Diagnosis. *ChemPhysChem*, 24(6):e202200665.
- Gavilán-Arriazu, E. M., Mercer, M., Barraco, D., Hoster, H. E., and Leiva, E. P. M. (2021). Kinetic Monte Carlo simulations applied to Li-ion and post Li-ion batteries: a key link in the multi-scale chain. *Progress in Energy*, 3(4):042001.
- Gavilán-Arriazu, E. M., Mercer, M. P., Pinto, O. A., Oviedo, O. A., Barraco, D., Hoster, H., and Leiva, E. P. M. (2020a). Numerical simulations of cyclic voltammetry for lithium-ion intercalation in nanosized systems: finiteness of diffusion versus electrode kinetics. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24:3279–3287.
- Gavilán-Arriazu, E. M., Pinto, O. A., De Mishima, B. L., Barraco, D., Oviedo, O. A., and Leiva, E. P. M. (2020b). Kinetic Monte Carlo applied to the electrochemical study of the Li-ion graphite system. *Electrochimica Acta*, 331:135439.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46):465901.

- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., et al. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502.
- Gowers, R. J., Linke, M., Barnoud, J., Reddy, T. J., Melo, M. N., Seyler, S. L., Domanski, J., Dotson, D. L., Buchoux, S., Kenney, I. M., et al. (2016). MDAAnalysis: a Python package for the rapid analysis of molecular dynamics simulations. In *Proceedings of the 15th python in science conference*, volume 98, page 105. SciPy Austin, TX.
- Gruet, D., Delobel, B., Sicsic, D., Lucas, I. T., Turmine, M., and Vivier, V. (2018). Electrochemical behavior of pure graphite studied with a powder microelectrode. *Electrochemistry Communications*, 95:23–27.
- Gutiérrez, J. S., Moore, J. N., Donnelly, J. P., Dorador, C., Navedo, J. G., and Senner, N. R. (2022). Climate change and lithium mining influence flamingo abundance in the Lithium Triangle. *Proceedings of the Royal Society B*, 289(1970):20212388.
- Hao, G.-F., Xu, W.-F., Yang, S.-G., and Yang, G.-F. (2015). Multiple Simulated Annealing-Molecular Dynamics (MSA-MD) for Conformational Space Search of Peptide and Mini-protein. *Sci Rep*, 5(1):15568.
- Harris, C. R., Millman, K. J., Van Der Walt, S. J., Gommers, R., Virtanen, P., Cournapeau, D., Wieser, E., Taylor, J., Berg, S., Smith, N. J., et al. (2020). Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825):357–362.
- Hatchard, T. and Dahn, J. (2004). In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(6):A838.
- Hatchard, T., Obrovac, M., and Dahn, J. (2005). A comparison of the reactions of the SiSn, SiAg, and SiZn binary systems with L3i. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2):A282.
- He, Q., Yu, B., Li, Z., and Zhao, Y. (2019). Density functional theory for battery materials. *Energy & Environmental Materials*, 2(4):264–279.
- He, Z., Wang, Z., Wu, F., Guo, H., Li, X., and Xiong, X. (2012). Spherical Li₄Ti₅O₁₂ synthesized by spray drying from a different kind of solution. *Journal of alloys and compounds*, 540:39–45.
- Heredia, F., Martinez, A. L., and Surraco Urtubey, V. (2020). The importance of lithium for achieving a low-carbon future: overview of the lithium extraction in the ‘Lithium Triangle’. *Journal of Energy & Natural Resources Law*, 38(3):213–236.
- Heubner, C., Langklotz, U., Lämmel, C., Schneider, M., and Michaelis, A. (2020). Electrochemical single-particle measurements of electrode materials for Li-ion batteries: Possibilities, insights and implications for future development. *Electrochimica Acta*, 330:135160.
- Higinbotham, J. and Marshall, I. (2001). NMR lineshapes and lineshape fitting procedures. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 43:59–120.
- Hill, T. L. (1986). *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Corporation.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.

- Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695.
- Hourahine, B., Aradi, B., Blum, V., Bonafé, F., Buccheri, A., Camacho, C., Cevallos, C., Deshayé, M., Dumitrică, T., Dominguez, A., et al. (2020). DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *The Journal of chemical physics*, 152(12):124101.
- Humphrey, W., Dalke, A., and Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1):33–38.
- Hunter, J. D. (2007). Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing in science & engineering*, 9(03):90–95.
- IEA (2023). International Energy Agency. <https://www.iea.org/>.
- IPCC (2023). The Intergovernmental Panel on Climate Change. <https://www.ipcc.ch/>.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., et al. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1):011002.
- Jazayeri, M. (2007). Some trends in web application development. In *Future of Software Engineering (FOSE'07)*, pages 199–213. IEEE.
- Jin, Y., Tang, X., Wang, Y., Dang, W., Huang, J., and Fang, X. (2018). High-tap density LiFePO₄ microsphere developed by combined computational and experimental approaches. *CrystEngComm*, 20(42):6695–6703.
- Juan, Y., Dai, Y., Yang, Y., and Zhang, J. (2021). Accelerating materials discovery using machine learning. *Journal of Materials Science & Technology*, 79:178–190.
- Kamenskii, M., Eliseeva, S., Tolstopjatova, E., Volkov, A., Zhuzhelskii, D., and Kondratiev, V. (2019). The advantages of mass normalized electrochemical impedance spectra for the determination of the kinetic parameters of LiMn₂O₄ cathodes. *Electrochimica Acta*, 326:134969.
- Kaur, G. and Gates, B. D. (2022). Surface Coatings for Cathodes in Lithium Ion Batteries: From Crystal Structures to Electrochemical Performance. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(4):043504.
- Kawade, U. V., Jayswal, M. S., Ambalkar, A. A., Kadam, S. R., Panmand, R. P., Ambekar, J. D., Kulkarni, M. V., and Kale, B. B. (2018). Surface modified Li₄Ti₅O₁₂ by paper templated approach for enhanced interfacial Li⁺ charge transfer in Li-ion batteries. *RSC advances*, 8(67):38391–38399.
- Key, B., Bhattacharyya, R., Morcrette, M., Seznec, V., Tarascon, J.-M., and Grey, C. P. (2009). Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 131(26):9239–9249.
- Key, B., Morcrette, M., Tarascon, J.-M., and Grey, C. P. (2011). Pair distribution function analysis and solid state NMR studies of silicon electrodes for lithium ion batteries: understanding the (de) lithiation mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*, 133(3):503–512.

- Kim, K. J. and Qi, Y. (2015). Vacancies in Si can improve the concentration-dependent lithiation rate: molecular dynamics studies of lithiation dynamics of Si electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(43):24265–24275.
- Kim, K. J., Wortman, J., Kim, S.-Y., and Qi, Y. (2017). Atomistic simulation derived insight on the irreversible structural changes of Si electrode during fast and slow delithiation. *Nano letters*, 17(7):4330–4338.
- Kim, S.-P., Datta, D., and Shenoy, V. B. (2014). Atomistic mechanisms of phase boundary evolution during initial lithiation of crystalline silicon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31):17247–17253.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., and Vecchi, M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing. *Science*.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133.
- Köster, T. K.-J., Salager, E., Morris, A. J., Key, B., Seznec, V., Morcrette, M., Pickard, C. J., and Grey, C. P. (2011). Resolving the Different Silicon Clusters in Li₁₂Si₇ by ²⁹Si and ⁶Li Solid-State NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(52):12591–12594.
- Kröger, M. (2005). *Models for polymeric and anisotropic liquids*, volume 675. Springer Science & Business Media.
- Laaziri, K., Kycia, S., Roorda, S., Chicoine, M., Robertson, J., Wang, J., and Moss, S. (1999). High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon. *Physical review letters*, 82(17):3460.
- Lamparter, P. (1995). Structure of metallic glasses. *Physica Scripta*, 1995(T57):45.
- Larsen, A. H., Mortensen, J. J., Blomqvist, J., Castelli, I. E., Christensen, R., Dułak, M., Friis, J., Groves, M. N., Hammer, B., Hargus, C., et al. (2017). The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(27):273002.
- Lei, X., Zhang, H., Chen, Y., Wang, W., Ye, Y., Zheng, C., Deng, P., and Shi, Z. (2015). A three-dimensional LiFePO₄/carbon nanotubes/graphene composite as a cathode material for lithium-ion batteries with superior high-rate performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 626:280–286.
- Leite, M. M., Martins, V. L., Vichi, F. M., and Torresi, R. M. (2020). Electrochemistry of sodium titanate nanotubes as a negative electrode for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 331:135422.
- Lennard-Jones, J. E. (1931). Cohesion. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, 43(5):461.
- Levin, E. E., Vassiliev, S. Y., and Nikitina, V. A. (2017). Solvent effect on the kinetics of lithium ion intercalation into LiCoO₂. *Electrochimica Acta*, 228:114–124.
- Li, J., Smith, A., Sanderson, R., Hatchard, T., Dunlap, R., and Dahn, J. (2009). In situ ¹¹⁹Sn Mössbauer effect study of the reaction of lithium with Si using a Sn probe. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(4):A283.

- Li, Q., Yang, Y., Yu, X., and Li, H. (2023). A 700 Whkg⁻¹ Rechargeable Pouch Type Lithium Battery. *Chinese Physics Letters*, 40(4):048201.
- Li, S., Wang, K., Zhang, G., Li, S., Xu, Y., Zhang, X., Zhang, X., Zheng, S., Sun, X., and Ma, Y. (2022). Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: current status and perspectives. *Advanced Functional Materials*, 32(23):2200796.
- Li, W., Garg, A., Le, M. L. P., Ruhatiya, C., Gao, L., et al. (2020a). Electrochemical performance investigation of LiFePO₄/C_{0.15-x} (x= 0.05, 0.1, 0.15 CNTs) electrodes at various calcination temperatures: Experimental and Intelligent Modelling approach. *Electrochimica Acta*, 330:135314.
- Li, Y., Zhang, K., Chen, Z., Wang, Y., Wang, L., Liang, F., and Yao, Y. (2020b). Concentration-controlled and phytic acid-assisted synthesis of self-assembled LiFePO₄ as cathode materials for lithium-ion battery. *Nano*, 15(01):2050003.
- Liang, T., Devine, B., Phillpot, S. R., and Sinnott, S. B. (2012). Variable charge reactive potential for hydrocarbons to simulate organic-copper interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(30):7976–7991.
- Liu, C., Arcelus, O., Lombardo, T., Oularbi, H., and Franco, A. A. (2021). Towards a 3d-resolved model of si/graphite composite electrodes from manufacturing simulations. *Journal of Power Sources*, 512:230486.
- Liu, D., Shadike, Z., Lin, R., Qian, K., Li, H., Li, K., Wang, S., Yu, Q., Liu, M., Ganapathy, S., et al. (2019a). Review of recent development of in situ/operando characterization techniques for lithium battery research. *Advanced Materials*, 31(28):1806620.
- Liu, D. C. and Nocedal, J. (1989). On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Mathematical programming*, 45(1-3):503–528.
- Liu, Y., Zhu, Y., and Cui, Y. (2019b). Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials. *Nature Energy*, 4(7):540–550.
- Logan, E. and Dahn, J. (2020). Electrolyte design for fast-charging Li-ion batteries. *Trends in Chemistry*, 2(4):354–366.
- Lombardo, T., Duquesnoy, M., El-Bouysidy, H., Årén, F., Gallo-Bueno, A., Jørgensen, P. B., Bhowmik, A., Demortière, A., Ayerbe, E., Alcaide, F., Reynaud, M., Carrasco, J., Grimaud, A., Zhang, C., Vegge, T., Johansson, P., and Franco, A. A. (2021). Artificial intelligence applied to battery research: hype or reality? *Chemical reviews*, 122(12):10899–10969.
- Long, G. J. and Grandjean, F. (2013). *Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science*, volume 1. Springer Science & Business Media.
- Mala, K., Wahid, M., Gosavi, S., Patil, S., and Jejurikar, S. M. (2020). Investigating the role of crystallographic orientation of single crystalline silicon on their electrochemical lithiation behavior: Surface chemistry of Si determines the bulk lithiation. *Surfaces and Interfaces*, 20:100585.
- Mancini, M., Martin, J., Ruggeri, I., Drewett, N., Axmann, P., and Wohlfahrt-Mehrens, M. (2022). Enabling fast-charging lithium-ion battery anodes: influence of spheroidization on natural graphite. *Batteries & Supercaps*, 5(7):e202200109.

- Mao, Y., Xiao, S., and Liu, J. (2017). Nanoparticle-assembled LiMn₂O₄ hollow microspheres as high-performance lithium-ion battery cathode. *Materials Research Bulletin*, 96:437–442.
- Marzec, J., Świerczek, K., Przewoźnik, J., Molenda, J., Simon, D., Kelder, E., and Schoonman, J. (2002). Conduction mechanism in operating a LiMn₂O₄ cathode. *Solid State Ionics*, 146(3-4):225–237.
- Mattis, W., Amine, K., Lamp, P., and Yonemoto, B. (2021). New High-Energy & Safe Battery Technology with Extreme Fast Charging Capability for Automotive Applications (Final Technical Report). Technical report, Microvast, Inc., Stafford, TX (United States); Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States); BMW AG, Munich (Germany).
- McKinney, W. et al. (2010). Data structures for statistical computing in python. In *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, volume 445(1), pages 51–56. Austin, TX.
- Medina, P., Zheng, H., Fahlman, B., Annamalai, P., Swartbooi, A., Le Roux, L., and Mathe, M. K. (2015). Li₄Ti₅O₁₂/graphene nanoribbons composite as anodes for lithium ion batteries. *SpringerPlus*, 4:1–7.
- Mercer, M. P., Finnigan, S., Kramer, D., Richards, D., and Hoster, H. E. (2017). The influence of point defects on the entropy profiles of Lithium Ion Battery cathodes: a lattice-gas Monte Carlo study. *Electrochimica Acta*, 241:141–152.
- Michaud-Agrawal, N., Denning, E. J., Woolf, T. B., and Beckstein, O. (2011). MDAAnalysis: a toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 32(10):2319–2327.
- Miller, J. C. and Maloney, C. J. (1963). Systematic mistake analysis of digital computer programs. *Communications of the ACM*, 6(2):58–63.
- Millman, K. J. and Aivazis, M. (2011). Python for scientists and engineers. *Computing in science & engineering*, 13(2):9–12.
- Mizushima, K., Jones, P., Wiseman, P., and Goodenough, J. B. (1980). Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6):783–789.
- Morais, W. G., Leite, M. M., and Torresi, R. M. (2021). Titanium-and niobium-doped fluorophosphates as positive electrodes for sodium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 897:115595.
- Mortensen, J. J., Hansen, L. B., and Jacobsen, K. W. (2005). Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Physical review B*, 71(3):035109.
- Nishikawa, K., Zettsu, N., Teshima, K., and Kanamura, K. (2017). Intrinsic electrochemical characteristics of one LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel particle. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799:468–472.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., and Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5):252–264.
- NobelPrize.org (2019). The Nobel Prize in Chemistry 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>.
- Nosé, S. (1984a). A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52(2):255–268.

- Nosé, S. (1984b). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1):511–519.
- Obaya, M. and Céspedes, M. (2021). Análisis de las redes globales de producción de baterías de ion de litio: implicaciones para los países del triángulo del litio. *Documentos de Proyectos*.
- Obrovac, M. and Christensen, L. (2004). Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(5):A93.
- Ogata, K., Salager, E., Kerr, C., Fraser, A., Ducati, C., Morris, A. J., Hofmann, S., and Grey, C. P. (2014). Revealing lithium–silicide phase transformations in nano-structured silicon-based lithium ion batteries via in situ NMR spectroscopy. *Nature communications*, 5(1):3217.
- Ostadhossein, A., Cubuk, E. D., Tritsarlis, G. A., Kaxiras, E., Zhang, S., and Van Duin, A. C. (2015). Stress effects on the initial lithiation of crystalline silicon nanowires: reactive molecular dynamics simulations using ReaxFF. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(5):3832–3840.
- Oviedo, M. B., Fernandez, F., Otero, M., Leiva, E. P., and Paz, S. A. (2023a). Density Functional Tight-Binding Model for Lithium–Silicon Alloys. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(11):2637–2645.
- Oviedo, M. B., Fernandez, F., Otero, M., Leiva, E. P. M., and Paz, S. A. (2023b). DFTB Model for Lithium-Silicon Alloys. https://github.com/alexispaz/DFTB_LiSi. DOI: 10.5281/zenodo.7643588.
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., and Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(4):1188.
- Pan, K., Zou, F., Canova, M., Zhu, Y., and Kim, J.-H. (2019). Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-Ion batteries. *Journal of Power Sources*, 413:20–28.
- Panosetti, C., Anniés, S. B., Grosu, C., Seidlmayer, S., and Scheurer, C. (2021). DFTB modeling of lithium-intercalated graphite with machine-learned repulsive potential. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(2):691–699.
- Parrinello, M. and Rahman, A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12):7182–7190.
- Paz, S. A. (2020). GEMS is an Extensible Molecular Simulator. <https://github.com/alexispaz/GEMS>.
- Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., Blondel, M., Prettenhofer, P., Weiss, R., Dubourg, V., et al. (2011). Scikit-learn: Machine learning in Python. *the Journal of machine Learning research*, 12:2825–2830.
- Persson, K., Sethuraman, V. A., Hardwick, L. J., Hinuma, Y., Meng, Y. S., Van Der Ven, A., Srinivasan, V., Kostecki, R., and Ceder, G. (2010). Lithium diffusion in graphitic carbon. *The journal of physical chemistry letters*, 1(8):1176–1180.
- Petavratzi, E., Sanchez-Lopez, D., Hughes, A., Stacey, J., Ford, J., and Butcher, A. (2022). The impacts of environmental, social and governance (ESG) issues in achieving sustainable lithium supply in the Lithium Triangle. *Mineral Economics*, 35(3-4):673–699.

- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1):1–19.
- Project, T. M. (2020). Materials data on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by materials project. *n.j.*
- Prosini, P. P., Lisi, M., Zane, D., and Pasquali, M. (2002). Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 . *Solid state ionics*, 148(1-2):45–51.
- Rano, S., Laberty-Robert, C., Ngo, K., Sánchez-Sánchez, C. M., and Vivier, V. (2019). Characterization of LiCoO_2 nanoparticle suspensions by single collision events. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(10):5416–5423.
- Rho, Y. H. and Kanamura, K. (2004). Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol–gel method. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6):2094–2100.
- Romero, A., Aylwin, J., and Didier, M. (2021). Globalización de las empresas de energía renovable: extracción de litio y derechos de los pueblos indígenas en Argentina, Bolivia y Chile (Triángulo del Litio). Observatorio Ciudadano.
- Ryan, E. M. and Mukherjee, P. P. (2019). Mesoscale modeling in electrochemical devices—A critical perspective. *Progress in Energy and Combustion Science*, 71:118–142.
- Salinas, S. (2001). *Introduction to statistical physics*. Springer Science & Business Media.
- Schipper, F. and Aurbach, D. (2016). A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, 52(12):1095–1121.
- Schneider, T. and Stoll, E. (1978). Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Physical Review B*, 17(3):1302.
- Scopus (2023). Expertly curated abstract and citation database. <https://www.scopus.com/>.
- Seifert, G. (2007). Tight-binding density functional theory: an approximate Kohn-Sham DFT scheme. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5609–5613.
- Shankar, R. (2012). *Principles of quantum mechanics*. Springer Science & Business Media.
- Shi, S., Gao, J., Liu, Y., Zhao, Y., Wu, Q., Ju, W., Ouyang, C., and Xiao, R. (2015). Multi-scale computation methods: Their applications in lithium-ion battery research and development. *Chinese Physics B*, 25(1):018212.
- Shi, Z., Wang, S., and Wei, Q. (2020). Crystal structure, solid phase diffusion path and coefficient of Zr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Functional Materials Letters*, 13(01):1951007.
- Sholl, D. S. and Steckel, J. A. (2022). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- Slater, J. C. and Koster, G. F. (1954). Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical review*, 94(6):1498.
- Stillinger, F. H. and Weber, T. A. (1985). Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical review B*, 31(8):5262.
- strategy& (2023). Electric Vehicle Sales Review Q4 2022. <https://www.strategyand.pwc.com/de/en/industries/automotive/electric-vehicle-sales-review-full-year-2022/strategyand-electric-vehicle-sales-q4-2022.pdf>.

- Takahashi, Y., Yamashita, T., Takamatsu, D., Kumatani, A., and Fukuma, T. (2020). Nanoscale kinetic imaging of lithium ion secondary battery materials using scanning electrochemical cell microscopy. *Chemical Communications*, 56(65):9324–9327.
- Takami, N., Hoshina, K., and Inagaki, H. (2011). Lithium diffusion in $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ particles during insertion and extraction. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(6):A725.
- Tang, J., Yin, Q., Wang, Q., Li, Q., Wang, H., Xu, Z., Yao, H., Yang, J., Zhou, X., Kim, J.-K., et al. (2019). Two-dimensional porous silicon nanosheets as anode materials for high performance lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 11(22):10984–10991.
- Tao, B., Yule, L. C., Daviddi, E., Bentley, C. L., and Unwin, P. R. (2019). Correlative Electrochemical Microscopy of Li-Ion (De) intercalation at a Series of Individual LiMn_2O_4 Particles. *Angewandte Chemie*, 131(14):4654–4659.
- Tersoff, J. (1988). New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical review B*, 37(12):6991.
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., and Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271:108171.
- Tomaszewska, A., Chu, Z., Feng, X., O'kane, S., Liu, X., Chen, J., Ji, C., Endler, E., Li, R., Liu, L., et al. (2019). Lithium-ion battery fast charging: A review. *ETransportation*, 1:100011.
- Trochet, M. and Mousseau, N. (2017). Energy landscape and diffusion kinetics of lithiated silicon: A kinetic activation-relaxation technique study. *Physical Review B*, 96(13):134118.
- Umegaki, I., Kawauchi, S., Sawada, H., Nozaki, H., Higuchi, Y., Miwa, K., Kondo, Y., Månsson, M., Telling, M., Coomer, F. C., et al. (2017). Li-ion diffusion in Li intercalated graphite C 6 Li and C 12 Li probed by μ^+ SR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(29):19058–19066.
- Umirov, N., Yamada, Y., Munakata, H., Kim, S.-S., and Kanamura, K. (2019). Analysis of intrinsic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ using single-particle technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 855:113514.
- Urban, A., Seo, D.-H., and Ceder, G. (2016). Computational understanding of Li-ion batteries. *npj Computational Materials*, 2(1):1–13.
- USCAR (2023). United States Advanced Battery Consortium (USABC). <https://uscar.org/usabc/>.
- USDOE (2023). U.S. Department of Energy, Energy efficient. <https://www.fueleconomy.gov/feg/evtech.shtml>.
- USDOT (2023). U.S. Department of Transportation, Electric Vehicle Charging Speeds. <https://www.transportation.gov/>.
- Valøen, L. O. and Reimers, J. N. (2005). Transport properties of LiPF_6 -based Li-ion battery electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5):A882.
- Van den Bossche, M. (2018). TANGO: Tight-binding Approximation-enhanced Global Optimization. <https://gitlab.com/mvdb/tango>.

- Van den Bossche, M. (2019a). DFTB-assisted global structure optimization of 13- and 55-atom late transition metal clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(13):3038–3045.
- Van den Bossche, M. (2019b). Hotcent. <https://gitlab.com/mvdb/hotcent>.
- Van den Bossche, M., Gronbeck, H., and Hammer, B. (2018). Tight-binding approximation-enhanced global optimization. *Journal of chemical theory and computation*, 14(5):2797–2807.
- Van Duin, A. C., Dasgupta, S., Lorant, F., and Goddard, W. A. (2001). ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396–9409.
- Vassiliev, S. Y., Levin, E. E., and Nikitina, V. A. (2016). Kinetic analysis of lithium intercalating systems: cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 190:1087–1099.
- Ventosa, E. (2021). Why nanoelectrochemistry is necessary in battery research? *Current Opinion in Electrochemistry*, 25:100635.
- Verners, O. and Simone, A. (2019). Characterization of the structural response of a lithiated SiO₂/Si interface: A reactive molecular dynamics study. *Mechanics of Materials*, 136:103030.
- Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., Haberland, M., Reddy, T., Cournapeau, D., Burovski, E., Peterson, P., Weckesser, W., Bright, J., et al. (2020). SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nature methods*, 17(3):261–272.
- Voter, A. F. (1997a). A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events. *The Journal of chemical physics*, 106(11):4665–4677.
- Voter, A. F. (1997b). Hyperdynamics: Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Physical Review Letters*, 78(20):3908.
- Wahab, O. J., Kang, M., and Unwin, P. R. (2020). Scanning electrochemical cell microscopy: A natural technique for single entity electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry*, 22:120–128.
- Wang, A., O’Kane, S., Planella, F. B., Le Houx, J., O’Regan, K., Zyskin, M., Edge, J., Monroe, C., Cooper, S., Howey, D. A., et al. (2022). Review of parameterisation and a novel database (liiondb) for continuum li-ion battery models. *Progress in Energy*, 4(3):032004.
- Wang, F., Jiang, Y., Lin, S., Wang, W., Hu, C., Wei, Y., Mao, B., and Liang, C. (2019a). High-voltage performance of LiCoO₂ cathode studied by single particle microelectrodes— influence of surface modification with TiO₂. *Electrochimica Acta*, 295:1017–1026.
- Wang, L., Wang, F., Zhu, J., Zhang, X., Tang, Y., and Wang, X. (2018). Synthesis and electrochemical performance of three-dimensional ordered hierarchically porous Li₄Ti₅O₁₂ for high performance lithium ion batteries. *Ceramics International*, 44(2):1296–1303.
- Wang, Q., Jiang, L., Yu, Y., and Sun, J. (2019b). Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. *Nano Energy*, 55:93–114.
- Wang, S., Liu, H., Xiang, M., Guo, J., Bai, W., Bai, H., Liu, X., and Su, C. (2020). Improved electrochemical properties and kinetics of an LiMn₂O₄-based cathode co-modified via Cu doping with truncated octahedron morphology. *New Journal of Chemistry*, 44(25):10569–10577.

- Wang, Z., Sun, L., Yang, W., Yang, J., Sun, K., Chen, D., and Liu, X. (2019c). Unveiling the synergic roles of Mg/Zr co-doping on rate capability and cycling stability of Li₄Ti₅O₁₂. *Journal of the electrochemical society*, 166(4):A658.
- Warren, B. E. (1969). *X-ray diffraction*. Dover publications.
- Weiss, M., Ruess, R., Kasnatscheew, J., Levartovsky, Y., Levy, N. R., Minnmann, P., Stolz, L., Waldmann, T., Wohlfahrt-Mehrens, M., Aurbach, D., et al. (2021). Fast charging of lithium-ion batteries: a review of materials aspects. *Advanced Energy Materials*, 11(33):2101126.
- Wen, C. J. and Huggins, R. A. (1981). Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *Journal of solid state chemistry*, 37(3):271–278.
- Weng, S., Huo, T., Liu, K., Zhang, J., and Li, W. (2020). In-situ polymerization of hydroquinone-formaldehyde resin to construct 3D porous composite LiFePO₄/carbon for remarkable performance of lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 818:152858.
- Whittingham, M. S. (1976). Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 192(4244):1126–1127.
- Wypych, G. (2018). *Handbook of material weathering*. Elsevier.
- Xia, H., Zhang, W., Cao, S., and Chen, X. (2022). A figure of merit for fast-charging Li-ion battery materials. *ACS nano*, 16(6):8525–8530.
- Xu, W., Tian, Y., Zou, G., Hou, H., and Ji, X. (2020). Single particles electrochemistry for batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 872:113935.
- Yan, Z., Huang, D., Lai, A., Chu, Y., Zheng, F., Cai, Y., Pan, Q., Wang, H., Huang, Y., and Li, Q. (2020). Nickel catalyzed graphitized carbon coated LiFe_{1-x}Ni_xPO₄ composites as cathode material for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 353:136565.
- Yang, S., Wang, X., Yang, X., Bai, Y., Liu, Z., Shu, H., and Wei, Q. (2012). Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in spherical Li [Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}] O₂. *Electrochimica Acta*, 66:88–93.
- Yao, N., Chen, X., Fu, Z.-H., and Zhang, Q. (2022). Applying classical, ab initio, and machine-learning molecular dynamics simulations to the liquid electrolyte for rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 122(12):10970–11021.
- Zhang, W., Liang, L., Zhao, F., Liu, Y., Hou, L., and Yuan, C. (2020). Ni-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ coated with Li-ion conductive Li₃PO₄ as competitive cathodes for high-energy-density lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 340:135871.
- Zhang, Y., Alarco, J. A., Nerkar, J. Y., Best, A. S., Snook, G. A., and Talbot, P. C. (2019). Improving the rate capability of LiFePO₄ electrode by controlling particle size distribution. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(16):A4128.
- Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., and Lu, L. (2018). Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 389:198–213.
- Zheng, Y.-T., He, M., Cheng, G.-x., Zhang, Z., Xuan, F.-Z., and Wang, Z. (2019). The mechanism of carbon-addition-enhanced electrochemical kinetics. *Chemical Physics Letters*, 732:136665.

- Zheng, Y.-T., He, M., Cheng, G.-x., Zhang, Z., Xuan, F.-Z., and Wang, Z. (2020). Electrostatic-field-triggered stress in the lithiation of carbon-coated silicon. *Journal of Power Sources*, 459:228100.
- Zhou, J., Zhang, Y., Chen, H., Liu, Z., Yang, Y., and Yu, L. (2019). $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ultrathin nanosheets with faster Li^+ diffusion for highly reversible Li-ions batteries. *Materials Letters*, 236:358–361.
- Zhu, Y., Pham, H., and Park, J. (2019). A new aspect of the Li diffusion enhancement mechanism of ultrathin coating layer on electrode materials. *ACS applied materials & interfaces*, 11(42):38719–38726.
- Zuo, X., Zhu, J., Müller-Buschbaum, P., and Cheng, Y.-J. (2017). Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy*, 31:113–143.