



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ALAMBRES DE SILICIO PREPARADOS POR
GRABADO QUÍMICO PARA APLICACIÓN EN
BATERÍAS"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:
OSCAR PÉREZ DÍAZ

ASESOR(ES):
**DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ
DR. NICOLÁS RUTILO SILVA GONZÁLEZ**

No. de CVU: 490773

DICIEMBRE DEL 2018

2018-Oscar Pérez Díaz

Derechos reservados

Agradecimientos:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por financiamiento a través de la beca número 378447.

Al Dr. Enrique Quiroga González por depositar su confianza en mí y permitirme ser parte del laboratorio de energía.

Al Dr. Nicolás Rutilio Silva González por compartir su experiencia conmigo durante la realización de la investigación.

Al comité de seguimiento conformado por los Dres. Antonio Méndez Blas, Elías López Cruz y Felipe Pérez Rodríguez por sus observaciones y comentarios durante el desarrollo de la investigación.

A la Dra. Marina Elizabeth Rincón González por aceptar ser parte del comité de seguimiento.

Al Profesor Rainer Adelung, líder del grupo Functional Nanomaterials, por las facilidades otorgadas durante la estancia de investigación en la facultad de ingeniería de la Universidad de Kiel, Alemania.

A los Dres. Sandra Hansen, Melike Baytekin-Gerngroß y Mark-Daniel Gerngroß por su apoyo durante la estancia de investigación.

A la comunidad del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, entre profesores, personal técnico y administrativo por permitirme desarrollarme profesionalmente.

A mis amigos y compañeros del IFUAP, en especial a Sandra, Rodrigo y Carlos; muchas gracias por brindarme su amistad y por los gratos momentos.

A la comunidad del laboratorio de energía, por la convivencia durante estos años.

Finalmente agradezco a mí familia, mi madre Norma, mi padre Oscar y mis hermanos Samantha e Ivan, por estar siempre a mi lado y brindarme apoyo a lo largo de mi vida.

“Plaudite, amici, comedia finita est”

[Ludwig van Beethoven]

Alambres de silicio preparados por grabado químico para aplicación en baterías

Resumen

El desarrollo de dispositivos portátiles requiere de nuevas formas de almacenamiento de energía con mayor capacidad. Cuando se habla de capacidades elevadas, las baterías de ion de Li son la opción. Se está realizando investigación para encontrar un remplazo de los materiales actualmente utilizados como electrodos en baterías para aumentar su capacidad. El grafito es el material más utilizado como material de ánodo debido a su bajo costo de producción, sin embargo, en forma práctica sólo puede proveer una capacidad de 330 mAh/g. Por otro lado el Si puede ofrecer una capacidad de 4200 mAh/g. Sin embargo, el Si en bulto es inútil como ánodo debido a que la incorporación de Li da lugar a una expansión de volumen de un factor de 4 y el estrés resultante fractura el material hasta pulverizarlo durante los ciclos de carga y descarga. Algunos grupos han demostrado que ánodos de baterías basados en microalambres de Si poseen una capacidad diez veces mayor a los de grafito, pero las técnicas actuales para producirlos no son completamente convenientes para su producción en masa.

En el presente trabajo, se presenta una nueva técnica para la fabricación de los microalambres de Si. El método consiste en la combinación de dos métodos de grabado: el grabado asistido por metal catalizador (MACE por sus siglas en inglés) en soluciones de HF, y el grabado químico en soluciones de KOH. Las estructuras obtenidas presentan cierta porosidad; sin embargo, no colapsan. Se fabricaron electrodos de pasta usando los microalambres en combinación con negro de carbón y carboximetilcelulosa. Se fabricaron baterías de media celda y se caracterizaron por medio de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia. Los electrodos presentaron una capacidad de 2212 mAh/g, y soportan la expansión de volumen durante litiaciones, debido a la porosidad que presentan.

Silicon wires by chemical etching for application in batteries

Abstract

The development of portable devices requires new forms of energy storage, with higher capacities. Li ion batteries are the option when talking about high capacities. Investigation is being made to search for a replacement of the current battery-electrode materials to further increase the capacity. Graphite is the most commonly used anode material, due to its low production cost, but it can only provide a practical capacity of 330 mAh/g. Si, on the other hand, has a nominal capacity of 4200 mAh/g. However, Si in its bulk state is useless as an anode, because the incorporation of Li leads to a volume expansion of up to a factor of 4, and the resulting stress fractures the material into dust rather sooner than later during cycling. Some groups have demonstrated that battery anodes based on Si microwires have a capacity more than ten times higher than the present anodes based on graphite, but the actual techniques for producing them are not completely suitable for mass production.

In the present work, a new technique for the fabrication of Si microwires is presented. The method consists of the combination of two etching methods: Metal Assisted Chemical Etching (MACE) in HF-based solutions and chemical etching in KOH-based solutions. The final structures present some porosity; however, they do not collapse. Paste electrodes were prepared using Si microwires, carbon black and carboxymethyl cellulose. Half-battery cells were assembled and characterized by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. The electrodes exhibit a capacity of 2212 mAh/g, and stand the volume changes during lithiation due the porosity of them.

Publicacion

"Silicon microstructures through the production of silicon nanowires by Metal Assisted Chemical Etching, used as sacrificial material". Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, "Journal of Materials Science (JMASC)". Vol 54, p. 2351–2357. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3003-z>.

Participaciones en eventos

Silicon Microwires by a Combination of Chemical Etching Techniques, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, "Porous Semiconductors School", Morelos, México (2014).

Battery Anodes Composed of Si Microwires Prepared by a Combination of Chemical Etching Techniques, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, "Energy Storage Discussions 2014", Puebla, México (2014).

Si Anode for High Capacity Li Batteries for Renewable Energy Storage, Prepared By Low-Cost Technique, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, "MHTC 2105 IEEE Mexican Humanitarian Technology Conference 2015", Puebla, México (2015).

Silicon Microwires with Tunable Sizes as Anodes of Li Ion Batteries, Prepared by Novel Etching Method, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, "XXIV International Materials Research Congress", Cancún, México (2015).

Silicon Microwires by a Combination of Chemical Etching Techniques for Application in Li Ion Batteries, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, "International Energy Congress 2015 (CIE 2015)", Ciudad de México, México (2015).

Giving Functionality to Silicon in Li Ion Batteries by Chemical Microstructuring, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, “Advances in Solid State”, Morelia, México (2015).

Silicon Structures Obtained by Dissolution of Porous Silicon from Metal Assisted Chemical Etching, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, “Porous Semiconductors Science and Technology (PSST 2016)”, Tarragona, España (2016).

Silicon Microwire Arrays Obtained by Chemical Etching as Anodes For Li Ion Batteries, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, “XXVI International Materials Research Congress”, Cancún, México (2017).

Si Microwires Obtained by Chemical Etching as Anodes for Li Ion Batteries, Oscar Pérez Díaz, Enrique Quiroga González, Nicolás Rutilo Silva González, “Energy Storage Discussions 2017”, Puebla, México (2017).

Contenido

Capítulo 1 Introducción	1
Objetivos	2
Objetivos Generales	2
Objetivos Particulares	3
Capítulo 2 Marco Conceptual	4
2.1 Baterías de ion de Li	4
2.2 Utilización de Si en baterías de ion de Li	7
2.3 Grabado Químico Asistido por Metal (MACE).....	11
2.3.1 Descripción del Método	12
2.4 Litografía	17
2.5 Caracterización de baterías	22
2.5.1 Voltamperometría cíclica	22
2.5.1.1. Ciclado galvanostático	26
2.5.3. Espectroscopia de impedancia	29
2.5.3.1 Configuración experimental.....	32
Capítulo 3 Detalles Experimentales	34
3.1 Preparación de las muestras	34
3.1.1 Obtención de los microalambres de Si.....	34
3.1.2 Fabricación de los ánodos con los alambres obtenidos.....	38
3.1.3 Ensamble de las baterías	38
3.2 Métodos de caracterización	39
Capítulo 4 Resultados y Discusión	41
4.1 Prueba de concepto	41
4.1.1 Proceso de litografía.....	41
4.1.2 Optimización del proceso de grabado asistido por metal catalizador	43
4.1.3 Obtención de microestructuras con gradiente de porosidad.....	46
4.1.4 Reducción de la porosidad en las estructuras.....	50
4.3 Ánodos obtenidos	55
4.4 Caracterización de los ánodos obtenidos	56
4.4.1 Determinación de voltaje de operación por voltamperometría cíclica.....	56

4.4.2 Ciclado de las baterías ensambladas	58
4.4.3 Análisis de los ánodos por medio de espectroscopía de impedancia	61
Conclusiones.....	66
Referencias	68

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El crecimiento exponencial de dispositivos electrónicos como los teléfonos celulares y computadoras portátiles ha creado, durante la década pasada, un enorme interés en baterías compactas, livianas con altas densidades de energía [1]. En respuesta a la necesidad de mejores baterías, las baterías de ion de Li fueron concebidas y desarrolladas en Japón por Asahi Kasei Co. y primeramente comercializadas por Sony Co. en 1991 [2]. Las baterías de ion de Li fueron aceptadas inmediatamente debido a su alta densidad de energía, buen rendimiento, y mínimo efecto de memoria, a diferencia de las baterías de Ni-Cd o Ni-MH (Figura 1.1). Las baterías de ion de Li se han utilizado principalmente para la electrónica portátil, especialmente en teléfonos celulares y laptops [3].

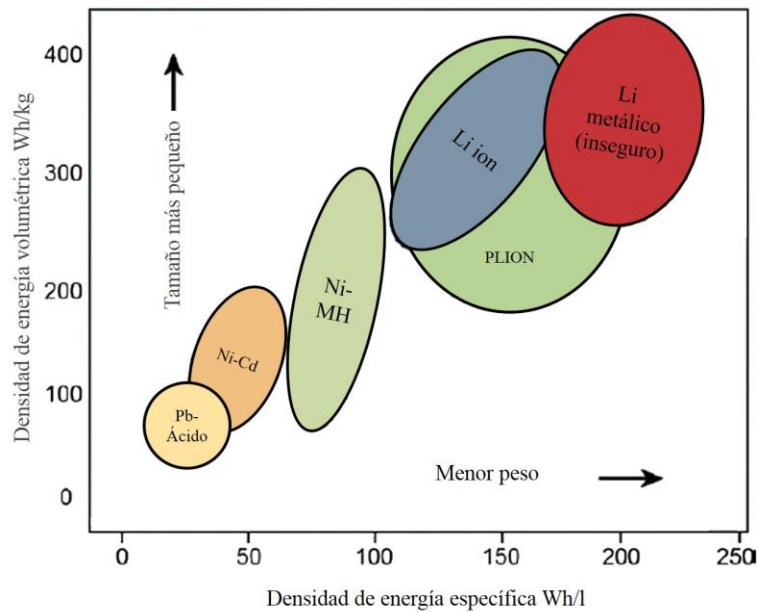


Figura 1.1 Densidad de energía volumétrica (Wh/kg) y densidad de energía específica (Wh/l) para los principales sistemas de baterías recargables [4]

El uso de baterías de ion de Li no se limita a aparatos electrónicos ya que el inevitable agotamiento de los combustibles fósiles y los problemas ambientales, como las emisiones de CO₂, han forzado a la humanidad a tratar de cambiar los combustibles fósiles como la

principal fuente de generación de energía. En algún punto del desarrollo de la humanidad la generación de energía por medio de recursos naturales reemplazará a las tradicionalmente utilizadas. Sin embargo algunas fuentes como lo son la solar o la eólica son periódicas o intermitentes, de ahí la necesidad de desarrollar nuevas baterías que no solamente almacenen eficientemente la electricidad, sino también que sean capaces de suministrarla de acuerdo a la demanda.

Por otro lado, el desarrollo de nuevas alternativas de transporte como lo son los vehículos híbridos o los vehículos completamente eléctricos requieren de baterías con características específicas como lo son altas densidades de energía, durabilidad, bajo costo y seguridad.

Por lo que la clave para que se lleve a cabo lo anteriormente mencionado es el desarrollo de materiales que provean mayor capacidad para almacenar energía, con procesos de fabricación baratos para garantizar su producción en masa, y además que tanto los materiales como los procesos sean amigables con el medio ambiente.

El hablar de baterías es hablar de un campo extenso de investigación, esto se debe a que cada componente (ánodos, cátodos, separadores etc.) requieren de materiales con propiedades específicas. El material más utilizado es grafito debido a su bajo costo de fabricación; sin embargo, solo puede proveer de una capacidad de carga de 330 mAh/g, por otro lado el Si, material abundante en la corteza terrestre, puede ofrecer una capacidad de carga de 4200 mAh/g, diez veces la de grafito. El presente trabajo se limitará a investigar al Si como material de ánodos en baterías de ion de Li.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

- Estudiar los mecanismos de grabado puramente químico que permitan la obtención de alambres de Si en un arreglo para ser usados como ánodo en baterías de Li.
- Probar los alambres obtenidos como ánodos en baterías de Li, y comprobar si hay correlación entre el rendimiento de los mismos y la técnica de fabricación usada.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Definir patrones de grabado sobre obleas de Si por medio de la utilización de mascarillas de fotorresina, y el posterior depósito de puntos de metal catalizador.
- Optimizar las condiciones de grabado para la producción de alambres por medio de variación de temperatura, concentración de solución grabante, tipo de solución, etc.
- Caracterizar el proceso de grabado por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) sobre las muestras producidas.
- Preparar electrodos de pasta compuestos de material activo (alambres), aglutinante CMC (carboxymethyl-celulosa) y un aditivo conductivo CB (carbon black).
- Caracterizar los ánodos en baterías de Li por medio de voltametría cíclica, pruebas de carga y descarga además de análisis de alambres litiados.
- Probar si los ánodos obtenidos muestran un rendimiento comparable a los reportados en la literatura.
- Estudiar de qué forma afectan los restos de metal catalizador en el rendimiento de los ánodos de microhilos de Si.
- Explicar los mecanismos de carga y descarga en los ánodos obtenidos, y su efecto en el rendimiento.

CAPÍTULO 2

MARCO CONCEPTUAL

2.1 BATERÍAS DE ION DE LI

Actualmente las baterías de ion de Li ofrecen la mayor densidad de energía de entre las demás baterías recargables dominando por décadas el mercado de dispositivos móviles [5]. Las baterías de ion de Li convencionales emplean materiales cristalinos los cuales tienen potenciales electroquímicos estables para permitir la intercalación de los iones de Li entre las capas o espacios intersticiales [6].

En la Figura 2.1 [7] se presenta el esquema de la batería de ion de Li. Los componentes se enuncian a continuación: **Ánodo (Electrodo negativo)** el cual está constituido por un compuesto de C por lo regular grafito, la principal razón de utilizarlo se debe a su bajo costo. El mecanismo de almacenamiento se basa en la intercalación de los iones de Li^+ dentro de los espacios entre las monocapas de grafito. La capacidad específica teórica del grafito es de 370 mAh/g debido a que por cada 6 átomos de C existe solamente uno de Li. Sin embargo, en los últimos años se ha investigado una serie de materiales alternos a los compuestos de C como lo son las aleaciones metálicas de Li y M ($M=\text{Sb, Pb, Si, In, \dots}$) que en principio ofrecen una mayor capacidad específica que la presentada por el grafito, como lo es 710 contra 370 mAh/g en el caso del Sn [8], [9].

Cátodo (Electrodo Positivo): aquí es donde la reducción electroquímica toma lugar. Cuando la corriente fluye, electrones del circuito y cationes de la solución electrolítica en el dispositivo se mueven hacia el cátodo. Tres clases de cátodos prevalecen hoy en día, incluyendo los óxidos de metal de transición en capas, espinelas y olivinos. Cada estructura posee varias ventajas y desventajas. Los óxidos en capas típicamente ofrecen las más altas capacidades, pero sufren problemas respecto al costo y a la seguridad. Las espinelas pueden almacenar elevada densidad de potencia con bajos costos, pero sufren de baja conductividad electrónica y problemas relacionados con la estabilidad estructural. Los olivinos, por otro

lado, pueden ofrecer seguridad y largo tiempo de vida a bajo costo, pero se sacrifica capacidad y voltaje [10], [11].

Electrolito: es una mezcla de solventes orgánicos y un compuesto de sales electrolíticas. Los solventes más comunes son una mezcla de ésteres carbonosos cíclicos como lo son el carbonato de etileno o el carbonato de propileno y ésteres carbonosos lineales como lo son el carbonato de dimetilo y el carbonato dietílico. La solución se completa con la adición de un compuesto salino como LiPF_6 o LiBF_4 . Las soluciones electrolíticas deben permitir el libre transporte de los iones de Li que requieren de una alta constante dieléctrica y una baja viscosidad. Los ésteres carbonosos cíclicos tienen una alta constante dieléctrica, pero también poseen una viscosidad alta, mientras que los ésteres carbonosos lineales poseen una baja viscosidad, pero una constante dieléctrica baja por lo que los electrolitos adecuados se obtienen mezclando ambos [12].

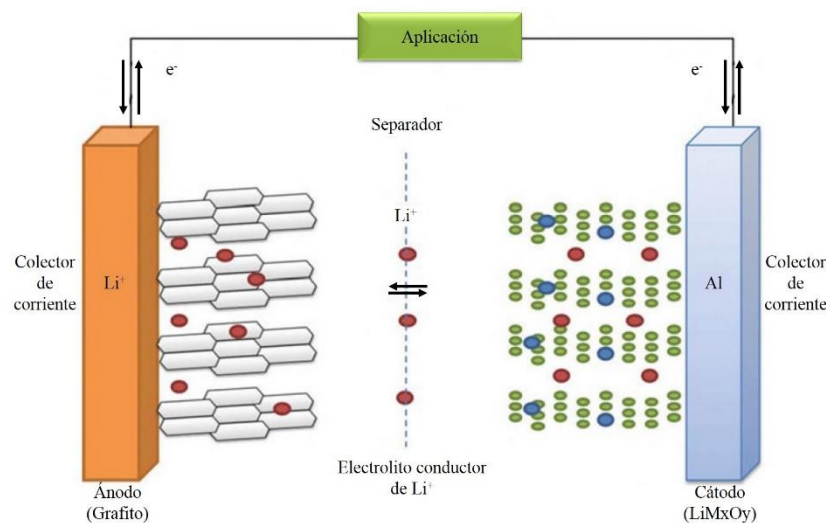


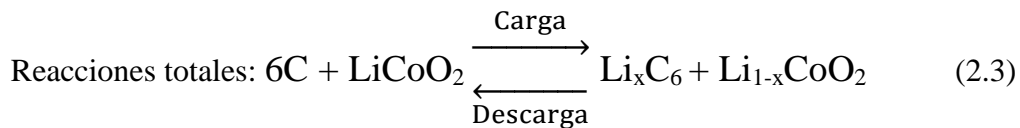
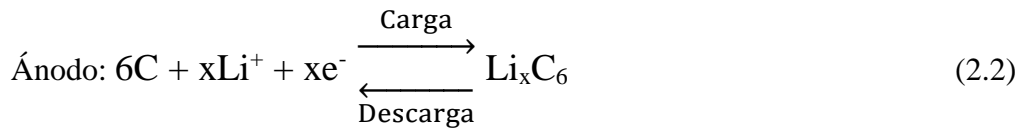
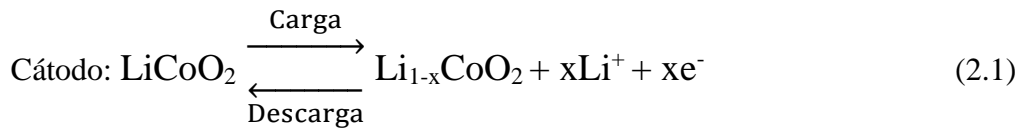
Figura 2.1 Diagrama de una batería de ion de Li [7]

Separador: los separadores más comunes son películas porosas de polietileno, polipropileno o compuestos de polietileno/polipropileno. Estas películas son típicamente de $20\ \mu\text{m}$ de espesor aunque es posible encontrar más delgadas o más gruesas. La función del separador es prevenir el contacto directo entre el ánodo y el cátodo. Los poros en el separador permiten la transferencia de los iones de Li por difusión durante la carga y descarga [13].

Colector de corriente: los materiales más comunes son láminas delgadas de Cu (usado como sustrato para los materiales activos del ánodo) y aluminio (usado como sustrato

para el material activo del cátodo). El rol del colector de corriente es transferir la corriente uniformemente a través de la batería al material activo, para proveer soporte mecánico al material activo y como punto de conexión mecánica que permita transferir corriente dentro de la batería [9].

El principio de funcionamiento de una batería de ion de Li, tomando LiCoO_2 y grafito como materiales típicos para los electrodos, se ilustra en la Figura 2.1 y en las siguientes ecuaciones se presentan las reacciones en los electrodos [14]:



LiCoO_2 tiene una red octaédrica con un arreglo alternado de capas de Li^+ y Co^{3+} . Durante el proceso de carga, los iones de Li (estado iónico) se desintercalan de la estructura en capas del cátodo, se libera un electrón y al mismo tiempo Co^{3+} se oxida en Co^{4+} . Los iones de Li que se intercalan entre las capas del grafito, en el ánodo, obtendrán electrones de la red del grafito para formar Li_xC_6 . Durante el proceso de descarga el Li pierde un electrón regresando al estado iónico y se desintercala de las capas de grafito [14].

2.2 UTILIZACIÓN DE SI EN BATERÍAS DE ION DE LI

Como se mencionó anteriormente, los ánodos en baterías de ion de Li se componen de materiales de intercalación; sin embargo, existen los llamados metales de aleación reversible con Li, los cuales ofrecen una capacidad mucho mayor a la ofrecida por el grafito (Figura 2.2). En este sentido Si posee la mayor capacidad de entre todas las posibilidades (Sb, Pb, In).

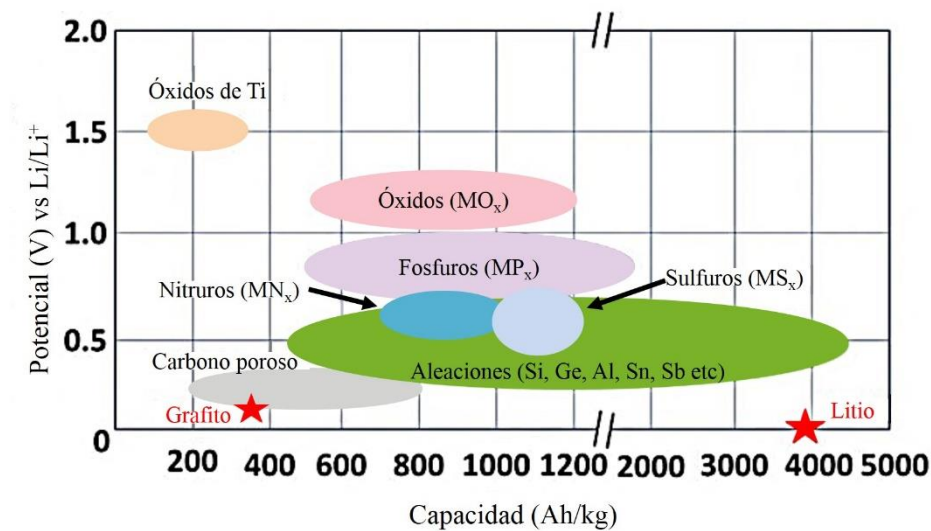


Figura 2.2 Materiales para ánodos presentados como alternativas al grafito, una comparación de sus capacidades y potenciales [6].

El Si es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, es duro, pero frágil, de peso ligero y químicamente inactivo a temperatura ambiente. Además, tiene una importancia tecnológicamente significativa debido a que es el material básico para la manufactura de dispositivos semiconductores para la industria electrónica. Por otro lado existen técnicas bien definidas para la fabricación de sistemas basados en Si. Para aplicaciones biológicas es también un material conveniente, ya que no presenta toxicidad.

El Si posee un potencial de descarga bajo (alrededor de 0.7 V) y forma compuestos inter metálicos con Li lo que permite una mayor capacidad de almacenamiento del mismo, es decir, el Si nos ofrece una capacidad de carga de 4200 mAhg^{-1} [15], [16], [17]. Sin

embargo, aunque su capacidad es más de diez veces mayor que la de los ánodos existentes basados en grafito y mucho más grande que la de varios nitruros y óxidos [18], [19] el Si en bulto es inútil como ánodo.

La incorporación de Li en Si conduce a una expansión de volumen en Si de hasta un factor de 300%, valor excesivamente alto comparado al que sufre el grafito (~10%) [20]. Este efecto, en el caso de Si en bulto, fractura al material y lo pulveriza en pocos ciclos de carga/descarga debido a la tensión resultante introducida en la red [21] ocasionando pérdida de contacto eléctrico entre Si y colector de corriente que finalmente se traduce en pérdida de capacidad de almacenamiento de energía en la batería (Figura 2.3).

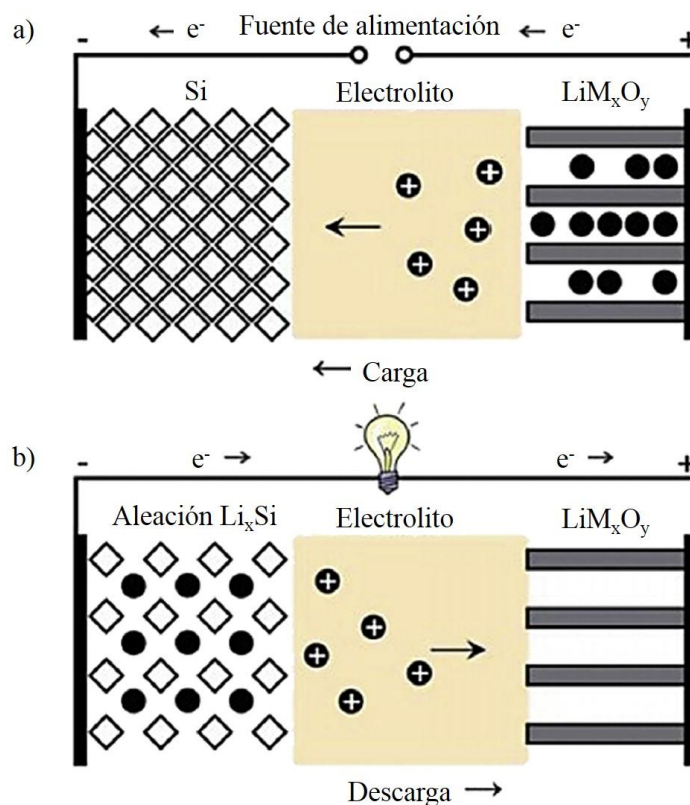


Figura 2.3 Esquema de una batería de ion de Li con ánodo de Si y un óxido metálico con Li durante a) carga y b) descarga [22].

A partir de estas observaciones se sugirió que existe un tamaño límite de partícula en la cual el Si sería capaz de soportar la expansión y contracción sin pulverizarse por lo que surgió la necesidad de estructurar el Si de modo que soporte el estrés causado por la

incorporación de Li a la red [23], [24]. A partir de lo anteriormente mencionado se han propuesto diversas geometrías para estructurar al Si y así ser utilizado como ánodo, siendo los nanoalambres la geometría más prometedora debido a las siguientes razones [25]:

Los diámetros pequeños de los alambres permiten una mejor respuesta mecánica ante los grandes cambios de volumen. El espacio entre alambres permite alojar la expansión que sufre el material. De esta forma se evitan fracturas, mismas que ocurren en el material en bulto o en tamaño de varias micras.

Cada alambre se encuentra eléctricamente conectado al colector de corriente metálico. Por tanto, cada alambre contribuye a la capacidad. Además, se elimina la necesidad de aglutinantes o aditivos conductores, que añaden peso adicional.

Los alambres de Si tienen vías electrónicas directas en una dimensión que permiten un transporte de carga eficiente.

En la Figura 2.4a se presenta un esquema de ánodos a base de película de Si y a base de partículas de Si. Como se puede apreciar, debido al cambio de volumen de los ánodos durante el ciclado, éstos tienden a pulverizarse. Por otro lado, gran parte del material pierde contacto con el colector de corriente, lo que resulta en un transporte pobre de electrones. La Figura 2.4b muestra un esquema de ánodo a base de alambres de Si crecidos directamente sobre un colector de corriente. Como se puede observar los alambres no se pulverizan o rompen en partículas más pequeñas durante el ciclado.

Los nanoalambres en los que se basaron los enunciados anteriores fueron crecidos por medio de la técnica vapor-líquido-sólido (VLS) sobre un sustrato de acero que sirvió como colector de corriente. La técnica VLS ofrece la posibilidad de crecer alambres de Si con diámetro, densidad, longitud, posición y dopaje controlados. Para el crecimiento en VLS el Au es el metal catalizador más popular, mientras que el silano (SiH_4) y el tetracloruro de Si (SiCl_4) son comúnmente utilizados como los precursores gaseosos del Si. Brevemente, el crecimiento VLS de alambres implica las siguientes etapas: (1) formación de gotas líquidas de aleación de metal-Si sobre sustrato; (2) disolución y difusión del precursor gaseoso de Si en las gotitas de aleación; y (3) precipitación del Si y crecimiento axial del cristal debido a la sobresaturación y la nucleación en la interface líquido/sólido [26].

Los nanoalambres obtenidos por Chan et al presentaron un diámetro promedio de 100 nm y longitud de alrededor 10 μm [27] mostrando capacidades superiores, alrededor de 2100

mAh/g, a las ofrecidas por el grafito. A partir de simulaciones realizadas confirmadas por experimentos Ryu *et al.* propusieron que el tamaño crítico de los microalambres debe ser menor a los 300 nm, lo que les permitiría soportar el cambio de volumen incluso si existen grietas previas, argumentando que el Li se difunde rápidamente por lo que solamente se generarán estreses pequeños [28].

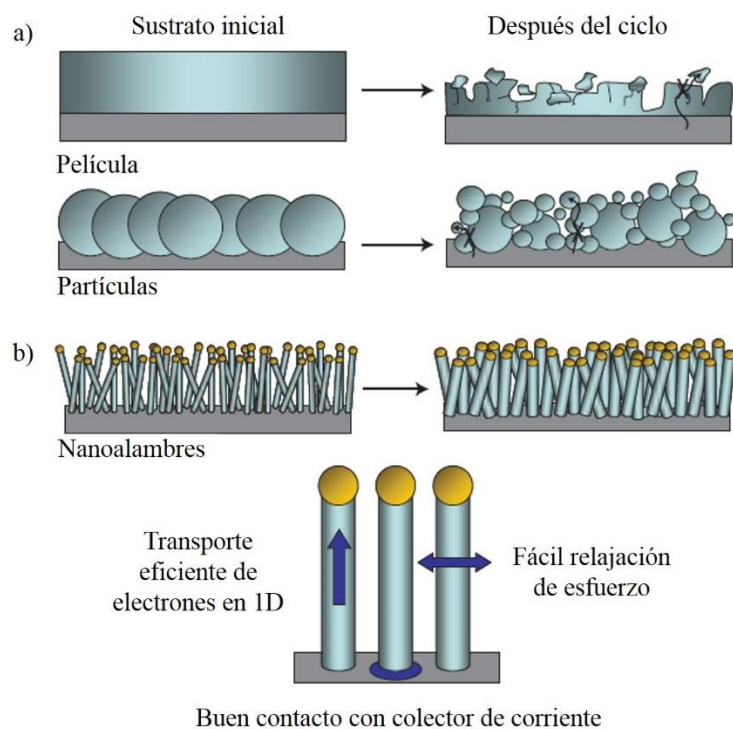


Figura 2.4 Esquema de cambios morfológicos que se producen en ánodos compuestos de Si durante el ciclado electroquímico [25].

Trabajos actuales introdujeron la posibilidad de que el tamaño máximo predicho puede ser mayor, aproximadamente tres veces más [29]. Los alambres utilizados en esta prueba son de un diámetro de $1\mu\text{m}$ en los cuales se observó la inexistencia de fracturas aun después de 100 ciclos de carga y descarga. La forma en que se obtuvieron estas estructuras de Si fue por medio de grabado electroquímico de macroporos seguido por un sobre-ataque químico. Este proceso consiste de cuatro pasos principales: (1) grabado electroquímico de macroporos con diámetros modulados. Secciones con diámetros más estrechos se crean con el fin de producir (dos) planos de estabilización en los alambres finales. El material de partida son obleas de Si con un arreglo de pozos definido por litografía. (2) El segundo paso es sobre-

ataque químico de las paredes de los poros, con una solución grabante basada en KOH. Este paso se realiza hasta que los poros se fusionan, dejando un segmento de Si en forma de alambres. (3) El tercer paso es el depósito químico de una capa semilla de Cu hasta cierta profundidad. (4) El cuarto paso es el depósito electroquímico de Cu sobre la capa semilla de Cu para crear el colector de corriente del ánodo final. Después de este paso, el ánodo es separado del sustrato de Si tirando de la capa de Cu [30].

El buen rendimiento de los microalambres se debe a que los arreglos cuentan con soportes interconstruidos que guardan el espacio entre ellos mientras que los nanoalambres crecidos por VLS no presentan patrón alguno, además de que los autores han tomado el cuidado de cargar los ánodos en el rango de voltaje y velocidad de inserción-extracción de Li adecuados.

En general ambos métodos son capaces de proporcionar estructuras de Si de buena calidad, el único inconveniente que presentan son las instalaciones y equipos requeridos, por lo que la producción en masa de las baterías basadas en Si es una realidad aun distante.

2.3 GRABADO QUÍMICO ASISTIDO POR METAL (MACE)

El grabado es un paso importante en el proceso de dispositivos basados en semiconductores. Las técnicas de grabado se clasifican normalmente en dos categorías: el grabado húmedo y el seco. Para el grabado húmedo, el reactivo de ataque se suministra desde la fase líquida y se puede llevar a cabo simplemente en un vaso de precipitados como en el *Grabado Químico Asistido por Metal* (MACE por sus siglas en inglés). Para el grabado en seco, el grabante se suministra en forma gaseosa. Las técnicas más comunes de grabado en seco incluyen el *Reactive Ion Etching (RIE)*, *Inductively Coupled Plasma (ICO)-RIE*, *Chemical Assisted Ion Beam Etching (CAIBE)*, todos éstos requieren vacío, generación de plasma etc. Cuando se utiliza la máscara apropiada para prevenir el grabado local las técnicas tanto húmedas como las secas son capaces de producir estructuras 3D con variaciones topográficas que son definidas por las condiciones de la máscara y el grabante [31].

Por otro lado el grabado seco puede ser direccional ya que el grabante se ioniza en la fase gaseosa y es acelerado hacia la superficie donde el grabado toma lugar. De entre las estructuras que se pueden obtener al grabar Si, los alambres ya sea a escala nano o micrométrica han llamado la atención debido a que poseen propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y termoeléctricas únicas, lo que se traduce en un gran número de aplicaciones [26]. De los métodos mencionados anteriormente el MACE ha llamado la atención en los últimos años por varias razones. En primer lugar, es un método simple y de bajo costo para la fabricación de diversas estructuras de Si con la capacidad de controlar varios parámetros, por ejemplo, la forma de la sección transversal, diámetro, longitud, orientación, tipo y nivel de dopaje. Casi todos los procedimientos pueden llevarse a cabo en un laboratorio de química sin equipo costoso.

En segundo lugar, permite controlar la orientación de las estructuras de Si (por ejemplo, de nanoalambres, poros) con relación al sustrato. En contraste con el crecimiento de nanoalambres por medio de la técnica VLS donde la orientación cristalográfica del alambre depende de su diámetro [32]. Tercero, en el método VLS sólo se pueden obtener estructuras con sección transversal circular, mientras que el MACE es mucho más flexible y puede ser utilizado para crear estructuras de gran relación superficie-volumen [33], [34]. Cuarto, la calidad cristalina de los microalambres fabricados por MACE a partir de Si monocristalino generalmente es alta. Aunque sus superficies sean típicamente más rugosas que las obtenidas por VLS, los microalambres no contienen defectos; mientras que en el grabado en seco (por ejemplo RIE) se tiende a introducir defectos en la región cercana a la superficie grabada del Si [35]. En conclusión el método puede utilizarse para fabricar poros con diámetros tan pequeños como 5 nm o tan largos como 1 μm y alambres bien definidos y derechos [36].

2.3.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

El método MACE involucra dos procesos: el depósito del metal catalizador (Au, Ag o Pt [37]) y el subsecuente grabado anisotrópico utilizando una solución compuesta por HF y un agente oxidante (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o KMnO_4 [38], [39]).

En el presente trabajo se utiliza Ag como metal catalizador mediante deposición electrolítica a partir de una solución de HF/AgNO₃. El grabado es completado con una solución de HF utilizando H₂O₂ como agente oxidante, por lo que se procederá a explicar el método utilizando los reactivos previamente mencionados.

La deposición electrolítica de Ag a partir de HF/AgNO₃ se encuentra gobernada por las siguientes reacciones [40], [41], [42]:



En la Figura 2.5 se presenta el diagrama de energía el cual indica que los electrones de enlace en la superficie de Si pueden ser transferidos a los iones de Ag⁺ una vez que la muestra ha sido introducida a la solución de HF/AgNO₃. En el sistema redox Ag⁺/Ag con niveles de energía fuertemente superpuestos con los enlaces de valencia de Si, la inyección de huecos es más probable y la reducción de Ag⁺ no se limita por la concentración de portadores minoritarios. Tal transferencia de carga constituye la corriente de corrosión que fluye de los sitios catódicos locales para los sitios anódicos y resulta en la deposición de átomos de Ag en los sitios catódicos de la superficie de Si y también la disolución de átomos de Si de la superficie. La oxidación anódica de la disolución de Si debe ocurrir en las cercanías de los núcleos de Ag para realizarse el transporte directo de los electrones [40], [43].

Tan pronto como el depósito de metal inicia, los iones de Ag⁺ cercanos a la superficie del Si capturan electrones de la banda de valencia de Si y se depositan a escala nanométrica en forma de núcleos de Ag. Los núcleos adheridos a la superficie de Si tienen una mayor electronegatividad que el Si por lo que atraen fuertemente electrones del Si para así quedar negativamente cargados [41].

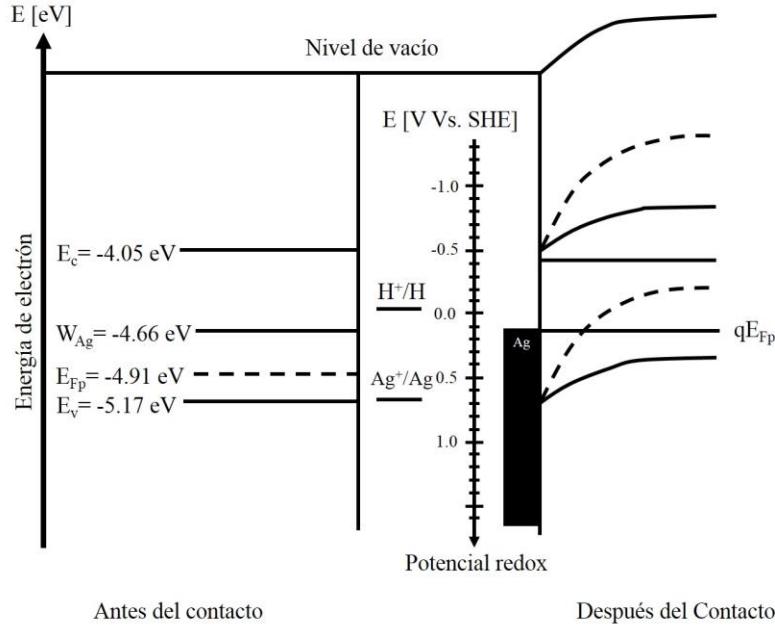


Figura 2.5 Diagrama de bandas de energía para Si tipo p en solución acuosa de HF/AgNO₃. Izquierda: antes del contacto, se muestran valores típicos para niveles de energía con referencia al vacío y a SHE (Estándar Hydrogen Electrode). Derecha: después del contacto, desdoblamiento de las bandas de Si y la formación de una barrera tipo Schottky en la interface Ag/Si. qE_{Fp} denota el nivel quasi-Fermi en la interface [40].

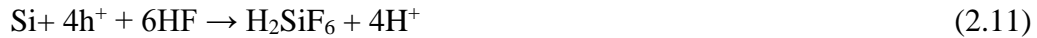
Estos núcleos de Ag poseen actividad fuerte catalítica para la reacción catódica y pueden proveer una superficie catalítica para la misma, es decir, los iones de Ag que se aproximen a la superficie del Si se reducirán preferentemente en los núcleos metálicos en lugar de en el Si descubierto mientras que los electrones se transfieren a través de la interface Ag/Si por lo que los núcleos crecerán en partículas de mayor tamaño. Debido a que la barrera de energía para los huecos en la interface Ag/Si es relativamente baja los electrones pueden ser transferidos de los núcleos de Ag a los iones de Ag⁺ en la solución por la inyección de huecos a través de la barrera tipo Schottky para huecos. El mecanismo es similar al presentado en el depósito de Cu sobre Si en solución ácida [44].

Una vez depositado el metal sobre la superficie del Si es posible sumergir la muestra en una solución que contenga HF-H₂O₂. Para que se lleve a cabo la oxidación y disolución de Si es necesaria la transferencia de carga. Es aceptado el hecho de que el H₂O₂ se reduce en el metal [45].





En la superficie del Si las nanopartículas depositadas trabajan como microcátodos los cuales catalizan la reducción del H_2O_2 en la superficie que encara al grabante, consumiendo protones (H^+) y electrones en este proceso (ecs. 2.9 y 2.10). Los huecos generados debido a la reducción del oxidante son transferidos al Si que se encuentra en contacto con la partícula metálica y el Si es oxidado debido a la inyección de huecos y disuelto en la interface Si/metal por el HF (ec. 2.11). El reactivo (HF) y los subproductos se difunden a lo largo de la interface entre el Si y el metal [46].



Reacción global:



La concentración de huecos tiene su máximo en la interface Si/metal (Figura 2.6), por lo que el Si en contacto con la partícula será grabado más rápido por el HF que la superficie no cubierta con metal.

Las concentraciones de H_2O_2 y HF no sólo afectan la velocidad de grabado sino también la morfología de las estructuras grabadas. La morfología ha sido determinada por el parámetro ρ definido como [47]:

$$\rho = \frac{[\text{HF}]}{[\text{HF}] + [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (2.13)$$

Basados en experimentos y mediciones es posible predecir la forma que tendrán los poros a partir de la relación anterior. Si el valor de ρ esta entre 100% y 70%, es decir, la solución tiene una alta concentración de HF, los poros formados son rectos o curvos con el diámetro igual a la nanopartícula misma que se encuentra en la parte inferior del poro (Figura 2.7a y 2.7b). Reduciendo la concentración de HF, ρ entre 70% y 20%, se da lugar a la

ampliación del diámetro del poro y a la formación de poros casi cónicos con las nanopartículas metálicas en el fondo, especialmente para valores $\sim 30\%$ (Figura 2.7c).

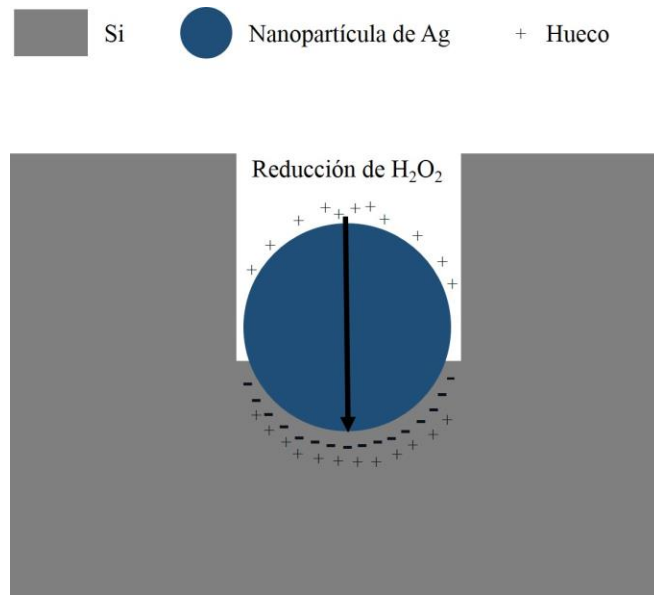


Figura 2.6 Grabado asistido por metal

En este caso el diámetro del fondo corresponde al de la nanopartícula mientras que la apertura del poro es más grande. Esto se debe a que la concentración de huecos en la interfaz metal/Si es elevada por lo que éstos empiezan a difundirse a través de las paredes de los poros, las cuales se encuentran en contacto con el electrolito dando como resultado su disolución y en consecuencia se obtengan poros cónicos.

Reduciendo aún más la concentración de HF, p entre 20% y 9%, se obtienen cráteres de varios micrómetros de diámetro, el diámetro se incrementará al aumentar la concentración de H₂O₂ (Figura 2.7d). Si el valor de p es aún menor, 9% a 0%, la superficie que se obtendrá no será ni porosa ni con cráteres, sino más bien será una superficie picada, pero suave a nivel macroscópico [47]. Este método se subdivide en MACE de un paso [48] y en MACE de dos pasos [49]; en el proceso de un solo paso la muestra es sumergida en una solución en donde el depósito del metal y el grabado son realizados simultáneamente. Sin embargo, en esta variación del método el metal se seguirá depositando durante todo el proceso lo que puede llevar a la obtención de estructuras porosas que a nivel micro o nanométrico pudieran no ser convenientes [46]. En el MACE de dos pasos primero se deposita el metal a utilizar para

grabar y posteriormente se sumerge la muestra, ahora con el metal sobre la superficie, en una nueva solución con el grabante y el oxidante.

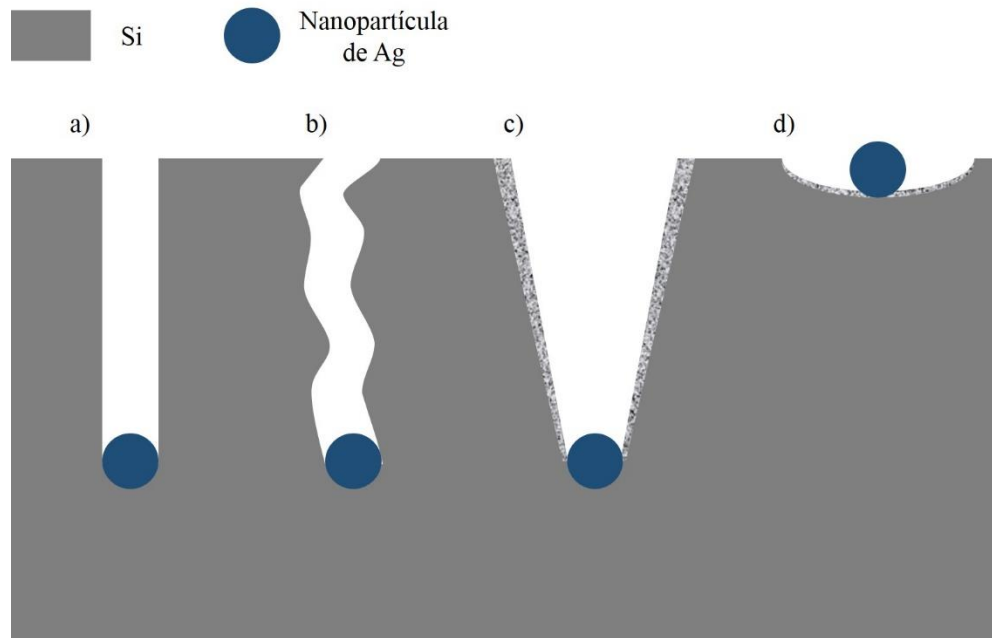


Figura 2.7 Morfologías obtenidas a diferentes valores de p .

2.4 LITOGRAFÍA

Muchos métodos de miniaturización comienzan con litografía, la técnica usada para transferir copias de un patrón maestro sobre la superficie de un material sólido como lo es una oblea de Si. La palabra litografía del griego litos (piedra) y grafía (escritura) se refiere al proceso inventado en 1796 por Aloys Senefelder quien descubrió que al tratar un pedazo de piedra apropiadamente con tinta y químicos se podía transferir la imagen tallada al papel [50].

La fotolitografía, también conocida como litografía óptica, es un proceso utilizado en la micro-fabricación para remover selectivamente partes de una película delgada o un sustrato en bulto. Cuando la luz ultravioleta (UV) incide sobre la fotomáscara, el patrón se transfiere a un químico sensible a la luz (fotorresina) depositada sobre el sustrato. Después de una serie de tratamientos químicos, el material debajo de la fotorresina es grabado con el mismo

patrón. Esta técnica es ampliamente utilizada en circuitos integrados tales como los CMOS [51].

Dentro de la fotolitografía existen tres técnicas: (a) impresión por contacto, (b) impresión por proximidad e (c) impresión por proyección, ilustradas en la Figura 2.8 [52]. En la **impresión por contacto**, la máscara es presionada sobre la capa de fotorresina durante la exposición. Esto se traduce en alta resolución del patrón sobre la superficie de la oblea; una desventaja importante es que el contacto físico con la oblea desgasta gradualmente la máscara (Figura 2.8a).

En la **impresión por proximidad**, la máscara es separada de la capa de fotorresina a una distancia de 10 a 20 μm . Esto elimina el desgaste de la máscara, pero la resolución de la imagen se reduce ligeramente (Figura 2.8b). La **impresión por proyección**, implica el uso de un sistema de lentes de alta calidad (o espejos) para proyectar la imagen a través de la máscara sobre la oblea (Figura 2.8c). Esto se ha convertido en la técnica preferida porque es sin contacto, por lo tanto, no hay desgaste de la máscara, y el patrón de ésta puede ser reducido a través de la proyección óptica para obtener alta resolución [52]. Como se observa en esta figura, las técnicas comparten componentes similares, a continuación se hace una breve descripción de los mismos.

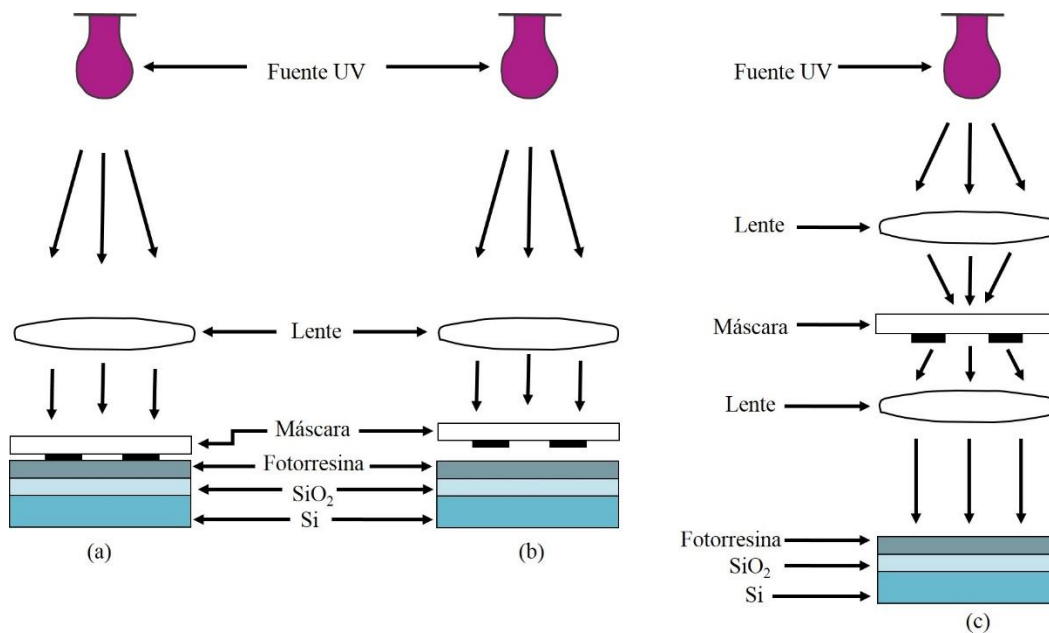


Figura 2.8 Técnicas de exposición: (a) impresión por contacto, (b) impresión por proximidad e (c) impresión por proyección [52]

Fuente de luz UV. En la mayoría de los procesos que involucran litografía, la fuente de luz será una lámpara de mercurio de amplio espectro. Con un filtro para restringir a una línea espectral (I=365.4 nm o G=435.8 nm). Usualmente el proveedor de la fotorresina da las especificaciones sobre el tiempo de exposición y la longitud de onda a utilizar [53].

Máscaras. Son las plantillas utilizadas para generar un patrón deseado sobre una oblea cubierta con fotorresina. Constan de un vidrio plano (transparente al ultravioleta cercano) o una placa de cuarzo (transparente al ultravioleta profundo) con un patrón de metal (por ejemplo una capa delgada de Cr de 800 Å de espesor). La máscara es típicamente colocada sobre la superficie cubierta con la fotorresina y el sistema máscara/oblea es expuesto a la luz ultravioleta. El patrón en la fotomáscara es opaco a la luz ultravioleta, mientras que el vidrio o cuarzo son transparentes. El patrón en la máscara es generado por litografía de haz de electrones (e-beam lithography), técnica que posee mayor resolución que la fotolitografía [54].

Fotorresinas. La función principal de las fotorresinas es la de proteger al Si a la hora de realizar el grabado dando como resultado que la oblea posea el patrón deseado. Los componentes principales de las fotorresinas son polímeros (a base de resina), un sensibilizador, y un solvente orgánico. El polímero cambia de estructura cuando es expuesto a la radiación; los sensibilizadores controlan la reacción química en la fase polimérica y el solvente permite la aplicación por medio de centrifugado y la formación de capas delgadas sobre la superficie de la oblea. Los solventes y otros aditivos no se relacionan directamente con la fotoactividad de la resina [53].

Existen dos tipos de fotorresinas: la **Positiva** que al ser expuesta a la radiación se incrementa la solubilidad en las áreas expuestas a la solución reveladora, mientras que en la **Negativa** la solubilidad de las partes expuestas se reduce, es decir, las partes cubiertas serán solubles en la solución reveladora. Generalmente, la polimerización y el revelado en fotorresinas negativas es acompañado por cambios dimensionales que limitan la resolución del proceso más que para las fotorresinas positivas [53], [55]; en la Figura 2.9 se muestran las diferencias entre las fotorresinas.

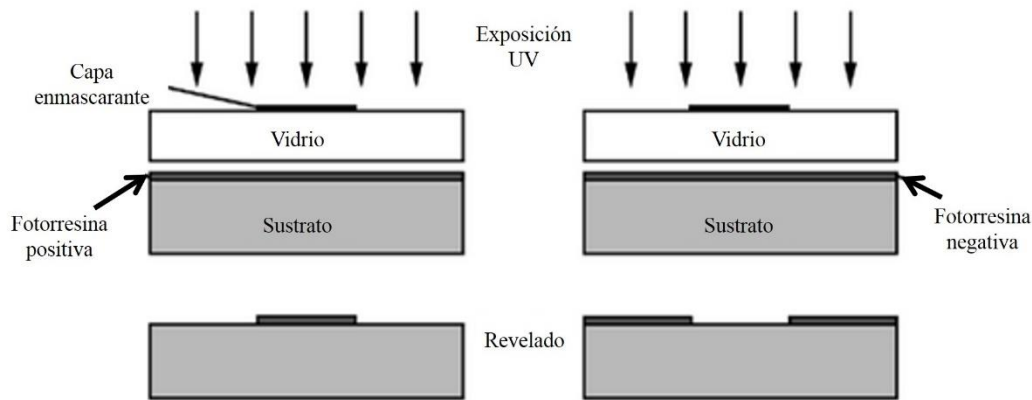


Figura 2.9 Tipos de fotorresina [56]

La secuencia para realizar el proceso de fotolitografía es la siguiente: **(1) preparación de la superficie.** La oblea es limpiada apropiadamente para promover la humectación y la adhesión de la fotorresina. **(2) Aplicación de la fotorresina.** Usualmente se aplica vía rocío o por spin coating siendo este último un proceso más simple, la tolerancia para grosores de películas, uniformidad y repetitividad plantean un número importante de cuestiones que se deben entender y controlar. Una vez realizado cualquier de los dos procesos la fotorresina cubrirá todo el sustrato de manera uniforme (Figura 2.10a). **(3) Horneado suave.** Después de aplicar la fotorresina, se tienen que remover los solventes que aún se encuentran presentes en la capa depositada por lo que es común realizar un “horneado suave” sobre una parrilla o un horno. Al hornear se promueve la adhesión y se endurece la capa protectora (Figura 2.10b). **(4) Exposición.** En este punto tanto la oblea con la fotorresina como la fotomáscara con el patrón deseado son montadas sobre el sistema de proyección donde tanto la máscara como la oblea serán alineadas. Una vez que se encuentren propiamente alineadas, luz ultravioleta es transmitida a través de la máscara para exponer las áreas deseadas de la fotorresina (Figura 10c). **(5) Revelado de la fotorresina.** Después de la exposición de las áreas seleccionadas, las regiones solubles pueden ser removidas sumergiendo la oblea, con la capa de fotorresina, en una solución con el solvente apropiado. Típicamente un lavado de 30-90 s es suficiente para quitar las regiones solubles de la fotorresina expuesta. Para detener el proceso de revelado, la oblea se traspasa de la solución reveladora a un recipiente con agua desionizada.

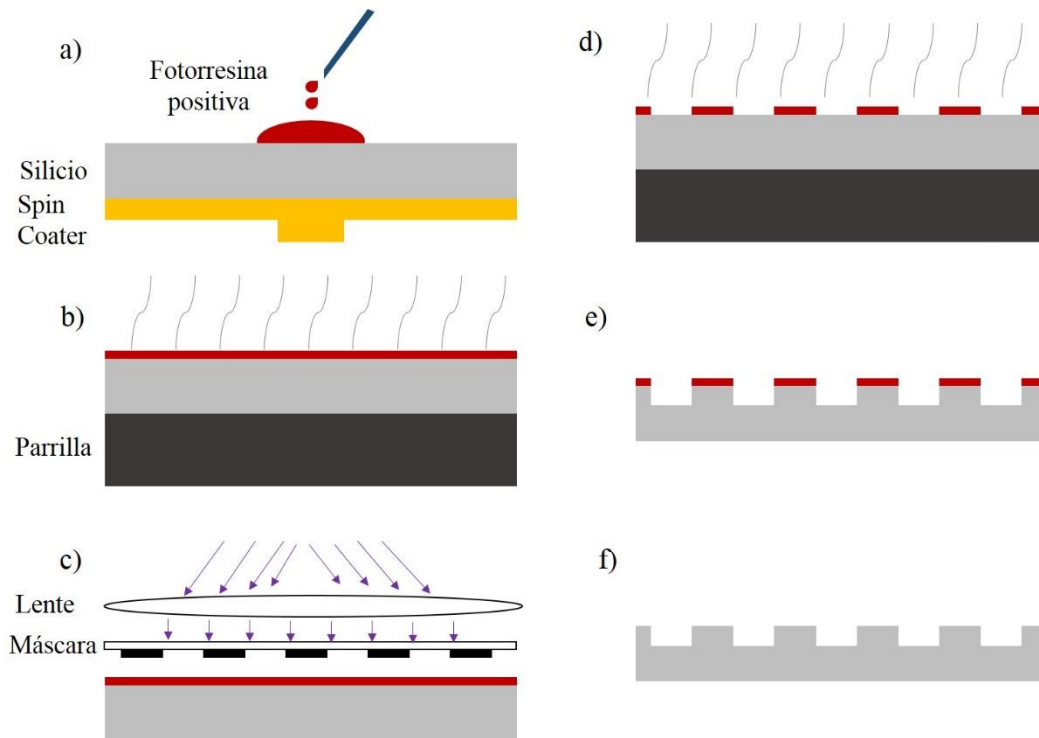


Figura 2.10 Proceso de fotolitografía, a) aplicación de la fotorresina, b) horneado suave, c) exposición de la muestra, d) revelado y horneado, e) grabado y f) remoción de la resina

(6) Horneado fuerte. En esta etapa se terminan de expulsar los compuestos volátiles restantes de la solución de revelado y se aumenta la adherencia de la fotorresina (Figura 2.10d). **(7) Grabado.** La superficie de la muestra que se encuentra cubierta con la fotorresina, ahora con el patrón transferido, posee áreas “abiertas” (donde la fotorresina ha sido removida) en las cuales se puede agregar (depósito) o remover (grabar) material (Figura 2.10e). **(8) Remoción de la fotorresina.** Después del grabado el material no deseado, la fotorresina, tiene que ser removido por una de las siguientes maneras: usando un solvente apropiado o grabando con plasma (a veces denominado incineración). Comúnmente la acetona es utilizada como solvente para la fotorresina y usualmente es suficiente para limpiar la superficie. Por otro lado el grabado con plasma consiste de un plasma de O_2 que reacciona químicamente con la materia orgánica sobre la superficie de la oblea consumiendo por tanto la fotorresina (Figura 2.10f) [57].

2.5 CARACTERIZACIÓN DE BATERÍAS

Para considerar la utilidad de un material en baterías de ion de Li, éste debe ser caracterizado por **voltamperometría cíclica**, **ciclado galvanostático** y **espectroscopia de impedancia**. Con estas pruebas se observa el rendimiento que posee al ser utilizado en una batería de ion de Li.

2.5.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La información cualitativa acerca de reacciones electroquímicas se obtiene comúnmente a través de la técnica denominada Voltamperometría cíclica. El poder de esta técnica resulta de su habilidad para proveer información considerable sobre la termodinámica de procesos de reducción y la cinética de las reacciones de transferencia heterogénea de electrones, y sobre reacciones químicas no acopladas o procesos de adsorción. La voltamperometría cíclica usualmente es el primer experimento realizado en un estudio electroquímico. En particular ofrece una localización rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas y una evaluación conveniente del efecto del medio sobre los procesos redox [58].

Un proceso de reducción en el electrodo se puede representar de forma general como:



Un sistema potenciostático establece los parámetros de control del experimento. Su propósito es imponer un barrido de potencial cíclico en el electrodo de trabajo. Este barrido es descrito por el potencial inicial, potencial de cambio y potencial final. El rango de potencial es escaneado en una dirección a partir de un potencial inicial, el punto a en la Figura 2.11, donde no ocurre reacción del electrodo y se mueve al potencial donde ocurre la reducción u oxidación del material bajo estudio, punto b en la figura.

La dirección del barrido lineal se invierte después de atravesar la región de potencial en la que tienen lugar una o más reacciones del electrodo formando productos que pueden

ser detectados, punto c de la figura. Por lo tanto, la onda generalmente tiene la forma de un triángulo isósceles. Esto tiene la ventaja de que el producto de la reacción de transferencia de electrones, que se produjo en la exploración directa, puede sondearse nuevamente en la exploración inversa. La escala de tiempo del experimento se controla mediante la velocidad de exploración [59].

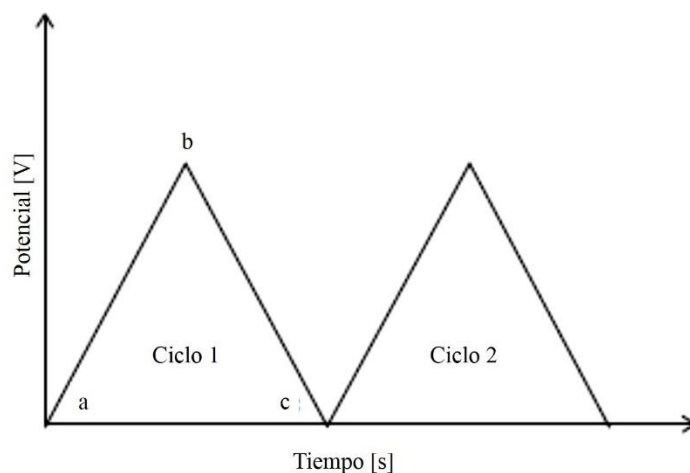


Figura 2.11 Forma de onda del potencial en voltametría cíclica [59] .

El cambio de potencial con respecto al tiempo se define como velocidad de escaneo, v , cuyas unidades son V/s. Para cualquier tiempo t en el barrido hacia adelante, el potencial está dado por [60]:

$$V = V_i - vt \quad (2.15)$$

Cuando $t = t_{cambio}$ el potencial alcanza el valor V_v y se invierte el sentido (la dirección) de barrido. Para $t > t_{cambio}$

$$V = V_v + v (t - t_{cambio}) \quad (2.16)$$

O equivalentemente

$$V = 2V_v - V_i + vt \quad (2.17)$$

Dado que

$$t_{\text{cambio}} = (V_i - V_v) / v \quad (2.18)$$

Durante este proceso se registra la corriente I proporcional a la velocidad de transferencia de electrones. La gráfica de corriente contra el potencial presenta máximos característicos y es llamada *voltagrama cíclico*; en la Figura 2.12 se presenta un voltagrama cíclico para un sistema redox reversible. Los máximos característicos pueden ser usados para adquirir información cualitativa sobre las velocidades relativas de reacción y el reactivo de difusión en un sistema electroquímico. En dicha figura se puede observar que cuando el potencial del electrodo de trabajo es más positivo que el par redox los reactivos correspondientes pueden ser oxidados y producir una corriente anódica. La corriente máxima ocurre cuando el potencial alcanza el valor en el que todos los reactivos electroquímicamente activos en la superficie del electrodo son consumidos completamente. Cuando el potencial es controlado a este valor la velocidad del transporte de masa del bulto a la superficie del electrodo alcanza un máximo impulsado por el mayor gradiente de concentración entre ellos.

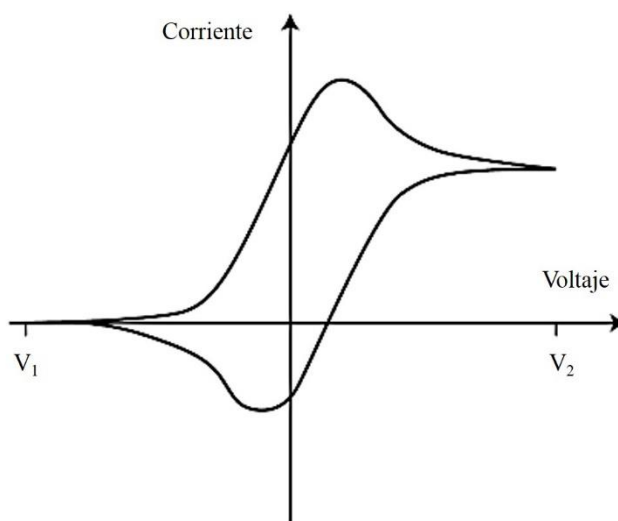


Figura 2.12 Curva típica de un voltagrama cíclico [61]

Después de este pico la corriente disminuirá debido al incremento del espesor de la doble capa, dando como resultado un gradiente de concentración con menor pendiente para

el reactivo activo. En el barrido con voltaje inverso, mientras el potencial del electrodo de trabajo se vuelve más negativo que el potencial de reducción del par redox, puede ocurrir la reducción y causar una corriente catódica. Un voltograma cíclico puede tener varios máximos anódicos o catódicos debido a mecanismos de reacciones intrínsecos [61].

Los parámetros importantes en un voltograma cíclico son los máximos de potencial y los máximos de corriente. Si el proceso de transferencia de electrones es rápido comparado con otro, por ejemplo difusión, la reacción es considerada como electroquímicamente reversible y la separación de los picos es [61]:

$$V_p^{ox} - V_p^{Red} = 2.303(RT/nF) \quad (2.19)$$

Donde V_p^{ox} y V_p^{Red} son los potenciales a los cuales ocurren los procesos de oxidación y reducción, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta (en K), n es el número de electrones intercambiados y F es la constante de Faraday.

Para una reacción reversible la concentración está relacionada con el pico de corriente mediante la expresión de Randles-Sevcik (a 25°C) [61]:

$$I_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C^0 \quad (2.20)$$

Donde I_p es la corriente pico (en Amperes), A es el área del electrodo (en cm^2), D es el coeficiente de difusión (en cm^2/s), ν es la velocidad de barrido de potencial (en V/s) y C^0 es la concentración de la solución en bulto (en mol/cm^3). Así, si las reacciones electroquímicas son reversibles la posición de los picos de oxidación y reducción no cambian con la velocidad de barrido de potencial. Como se ve en la Figura 2.13a la altura de los picos es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencia de acuerdo a la ecuación (2.19) y (2.20).

Si la velocidad del proceso de transferencia de electrones es lenta comparada con otro proceso, por ejemplo la difusión, las reacciones electroquímicas serán cuasi-reversibles o irreversibles en lugar de completamente reversibles. Por lo tanto la reversibilidad de una reacción electroquímica es siempre un término relativo relacionado con la velocidad de

barrido. Una reacción que es reversible a bajas velocidades de barrido puede convertirse en cuasi-reversible o incluso irreversible a velocidades de barrido altas.

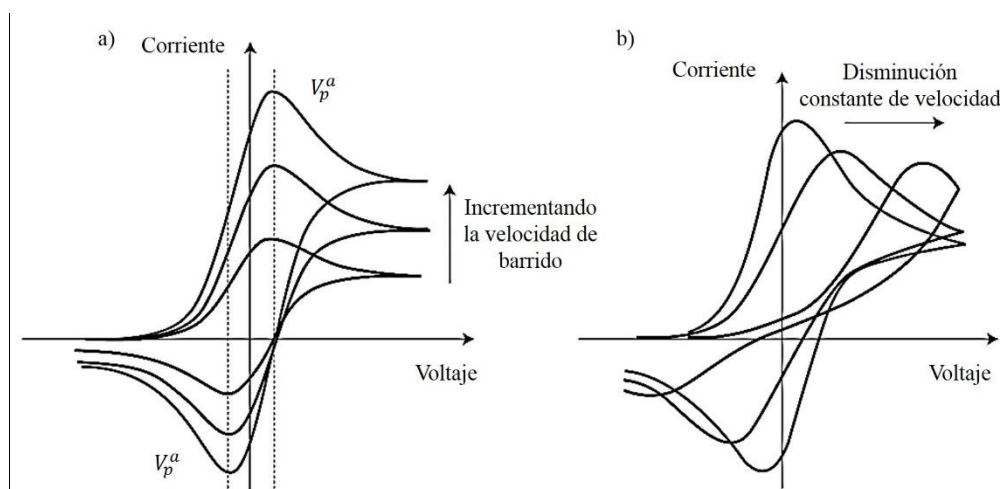


Figura 2.13 Dependencia de a) velocidad de barrido y b) velocidad del proceso de transferencia de electrón en un voltamperograma cíclico [61]

En estos casos, el potencial pico anódico se vuelve más positivo y el potencial pico catódico se convierte más negativo. Esto ocurre debido a que la corriente toma más tiempo para responder a un voltaje aplicado que en el caso reversible. La separación de los dos picos también se vuelve más larga que en caso reversible como se muestra en la Figura 2.13b [61]. Por tanto la voltamperometría cíclica puede ser utilizada para estudiar la cinética de las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de un electrodo.

2.5.1. CICLADO GALVANOSTÁTICO

El ciclado galvanostático (corriente constante) es un método en el que el material estudiado es utilizado como uno de los electrodos en una celda que contiene un material de referencia, por ejemplo Li metálico como el otro electrodo. El potencial de la celda representa el potencial del electrodo muestra relativo a una referencia constante. La celda está sometida a cargas y descargas de una corriente constante, revirtiendo la corriente cuando el potencial de la celda alcanza el límite positivo o negativo predeterminado. Durante esta prueba la corriente de carga y descarga usualmente se expresa como “C-rate” [62].

El “C-rate” es una medida de la velocidad a la cual una batería es cargada o descargada relativa a su capacidad máxima. Por ejemplo, C-rate a 1 C significa que se aplica la corriente necesaria para cargar o descargar completamente la batería o el material a investigar en una hora. De igual modo 0.1 C o C/10 significa que la carga y descarga dura 10 h.

En la Figura 2.14 se presenta el primer ciclo (potencial contra capacidad) del electrodo de grafito a C/20 (carga y descarga en 20 h) entre 2 V y 10 mV contra Li⁺/Li, y del electrodo de LiCoO₂ a C/50 (carga y descarga en 50 h) entre 3 y 4.2 V contra Li⁺/Li en presencia de LiPF₆. Las curvas se obtuvieron midiendo el voltaje contra el tiempo a una corriente constante (modo galvanostático) en media celda conteniendo grafito o LiCoO₂ como electrodo de trabajo y Li metálico como electrodo de referencia. Un separador Celgard empapado con el electrolito es colocado entre el electrodo de trabajo (grafito o LiCoO₂) y el electrodo de referencia (Li metálico), posteriormente tanto corriente negativa como positiva son convencionalmente aplicadas sucesivamente para insertar y retirar al Li del material huésped respectivamente [63].

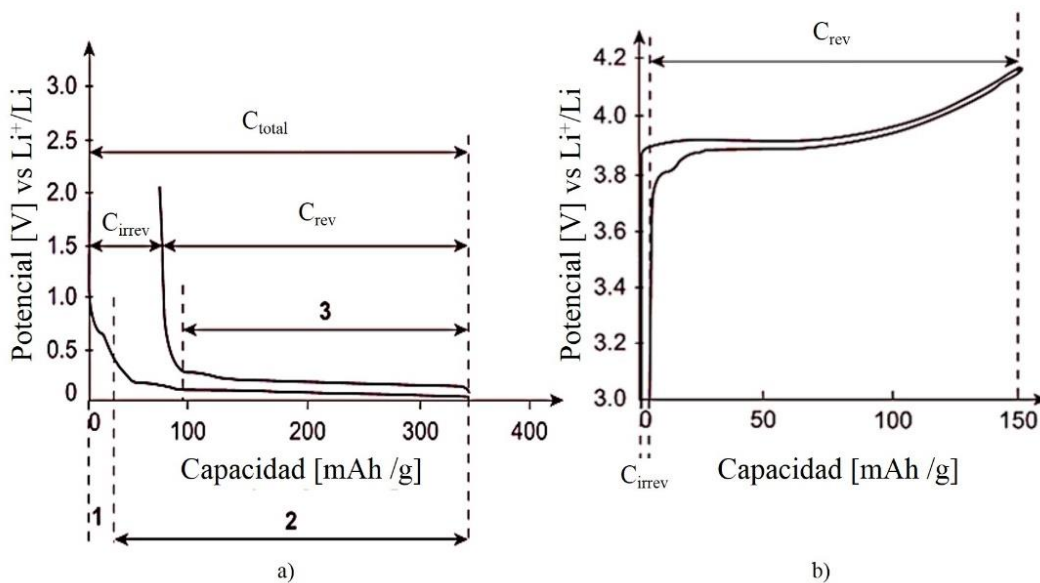


Figura 2.14 Ciclado galvanostático en a) un electrodo de grafito (C/20) y b) un electrodo compuesto de LiCoO₂ (C/50) para el primer ciclo de intercalación-desintercalación en presencia de LiPF₆ [63]

En la Figura 2.14a) se observa la inserción de Li primeramente en el grafito aplicando una corriente negativa hasta que el voltaje de la celda alcanza 10 mV (región 2 en Figura 2.11a). Una corriente positiva es entonces aplicada en la celda hasta alcanzar un voltaje de 2 V (región 3) con el fin de extraer por completo y reversiblemente al Li del grafito. Del mismo modo en la Figura 2.11b) se aplica una corriente positiva para extraer al Li del LiCoO₂ hasta que la celda alcanza un voltaje de 4.2 V. Por arriba de 4.2 V se aplica una corriente negativa hasta los 3 V con el fin de insertar al Li en LiCoO₂.

La corriente aplicada para cargar y descargar los materiales usados como electrodos depende de la elección de la “*C-rate*” y de la capacidad del electrodo. En la Figura 2.14a, la región 1 corresponde a la formación de la capa pasiva sobre la superficie del grafito debido a la reducción del electrolito. En la región 2 se muestra la presencia de mesetas las cuales son atribuidas a la inserción de Li dentro de las capas del grafito. También en la región 3 se observan mesetas y éstas corresponden a las extracción de Li durante la descarga.

Las curvas presentadas en la Figura 2.14b) permiten calcular la capacidad reversible y la irreversible, que se traduce en la cantidad de electricidad almacenada en un gramo de material y la cantidad de electricidad por gramo de material usado para lograr otra reacción secundaria como la formación de la capa pasiva. Actualmente la capacidad reversible es considerada como la cantidad de electricidad necesaria para extraer la totalidad de los iones de Li previamente insertados.

La capacidad irreversible puede ser calculada de la capacidad total y la capacidad reversible [63].

$$C_{\text{irrev}} = C_{\text{total}} - C_{\text{rev}} \quad (2.21)$$

Es posible tener una buena idea de la habilidad de ciclado de un material en un electrolito al graficar la variación de la capacidad reversible y la capacidad irreversible como una función del número de ciclos.

2.5.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

La espectroscopia de impedancia (EI), también referida como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) que involucra medición y análisis de materiales en los cuales domina la conducción iónica, como lo son los electrolitos, sólidos o líquidos, vidrios y polímeros iónicamente conductivos y cristales no-estequiométricos iónicamente unidos o materiales dieléctricos: materiales no conductores, líquidos o sólidos, cuyas características eléctricas involucran rotación dipolar. Esta técnica es valiosa para el estudio de celdas de combustible, baterías recargables y corrosión [64], [65].

Uno de los aspectos más atractivos de la EI como herramienta para investigar las propiedades eléctricas y electroquímicas de materiales y sistemas es la conexión directa que existe entre el comportamiento de un sistema real y el de un circuito idealizado con componentes eléctricos discretos. Usualmente se comparan o ajustan los datos de impedancia a un circuito equivalente, que es representativo de los procesos físicos que tienen lugar en el sistema bajo investigación [66].

La impedancia (Z) es un concepto más general que la resistencia pura o la capacitancia, ya que tiene en cuenta la diferencia de fase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida. Al igual que la resistencia, la impedancia es la relación entre el voltaje y la corriente, lo que demuestra la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica, representado por el término "impedancia real", pero también refleja la capacidad de un circuito para almacenar energía eléctrica en el término "impedancia imaginaria". La impedancia se puede definir como una resistencia compleja encontrada cuando la corriente fluye a través de un circuito compuesto por varias resistencias, capacitores e inductores. Esta definición se aplica tanto a corriente directa (DC) como a corriente alterna (AC) [67].

El número complejo Z se puede escribir como:

$$Z = Z_{re} + iZ_{im} \quad (2.22)$$

Donde Z_{re} y Z_{im} son las partes real e imaginaria respectivamente.

La impedancia de un capacitor, Z_C , se puede expresar de la siguiente manera:

$$Z_C = -i / \omega C \quad (2.23)$$

Mientras que la impedancia de un inductor, Z_L , se expresa de la siguiente manera:

$$Z_L = i \omega L \quad (2.24)$$

En AC la corriente y el voltaje varían con el tiempo de manera periódica, en donde un ciclo es conjunto completo de ondas periódicas, cuya frecuencia, f (Hz), es el número de ciclos completados en un segundo. El periodo de la onda, P (s), es el tiempo requerido para completar un ciclo. Por lo que la relación entre frecuencia y periodo es:

$$P = 1/f \quad (2.25)$$

De entre las ondas periódicas, la onda sinusoidal es la más importante debido a que, matemáticamente, es más fácil trabajar con ella. La expresión matemática general para la onda sinusoidal del voltaje está dada por:

$$V(t) = V_m \text{Sen}(\omega t + \theta) \quad (2.26)$$

Donde $V(t)$ es el valor instantáneo del voltaje en el tiempo t , V_m es el pico de la amplitud de la onda de voltaje sinusoidal (V), θ es el ángulo de fase, ω es la frecuencia angular (rad/s) y t es el tiempo (s). Dado que el giro de un ángulo en un ciclo es 2π radianes, entonces:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.27)$$

Por tanto:

$$P = (2\pi) / \omega \quad (2.28)$$

Sustituyendo la ec. 2.27 en la 2.26 se obtiene:

$$V(t) = V_m \text{Sen}(2\pi ft + \theta) \quad (2.29)$$

Similarmente, la ecuación para la onda de corriente sinusoidal es:

$$I(t) = I_m \text{Sen}(2\pi ft + \phi) \quad (2.30)$$

Donde $I(t)$ es el valor instantáneo de la corriente al tiempo t ; I_m es la amplitud o el valor máximo de la onda de corriente sinusoidal (A); ϕ es el ángulo de fase, f es la frecuencia (Hz) y t es el tiempo (s) [68].

De forma general la EI se aplica a sistemas con contactos eléctricos y consiste en la medición de una corriente eléctrica, $I(\omega)$, a cierta frecuencia angular, ω , cuando se aplica al sistema un cierto voltaje, $V(\omega)$, o bien la medición de $V(\omega)$ a una $I(\omega)$ aplicada.

La impedancia está definida por [69]:

$$Z = [V(t)] / [I(t)] \quad (2.31)$$

Idealmente durante las mediciones de impedancia, el sistema se mantiene en un estado estable fijo mediante la imposición de restricciones estacionarias tales como la corriente continua, la intensidad de iluminación etc., y Z se mide escaneando la frecuencia en una multitud de valores $f = \omega/2\pi$. A cada frecuencia el medidor de impedancia debe verificar que $Z(\omega)$ es estable [69].

Generalmente se puede representar el espectro de impedancia a través de un diagrama de *Nyquist* o de *Bode* (Figura 2.15). El diagrama de Nyquist es formato más popular para evaluar los parámetros electroquímicos como la resistencia de la solución electrolítica, la resistencia del electrodo de polarización, la capacitancia de doble capa etc.

El diagrama representa Z_{re} y Z_{im} en un plano imaginario a una frecuencia de medición diferente (Figura 2.15a). El diagrama de Bode representa $Z(\omega)$ absoluta y el ángulo de fase $\theta(\omega)$ en el dominio de la frecuencia. Tanto en el diagrama de Nyquist como en el de Bode la medición suele comenzar a una frecuencia alta y terminar a una baja, lo que permite encontrar rápidamente la resistencia inicial [68], [70], [71]. El procesamiento de los datos se puede

realizar con varios paquetes computacionales de modo que se puedan ajustar las curvas a un modelo eléctrico.

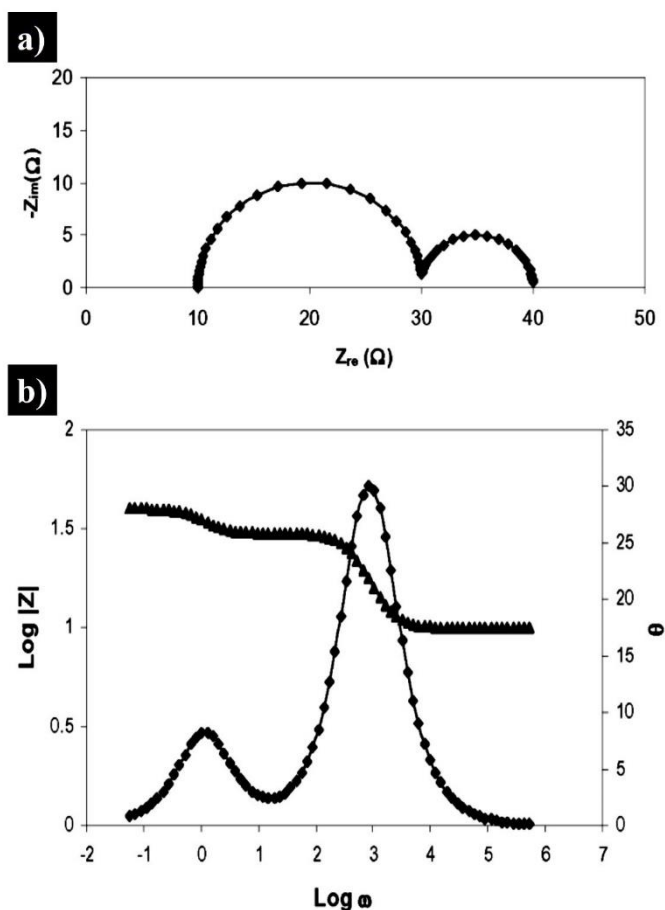


Figura 2.15 a) Diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode [68]

2.5.3.1 CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

El sistema usado para el análisis de las propiedades en AC de celdas electroquímicas se presenta en la Figura 2.16, típicamente consiste de un potenciostato (a veces llamado interface electroquímica) junto con un analizador de respuesta de frecuencia (FRA por sus siglas en inglés). El potenciostato no es solo responsable de mantener un potencial en DC a un nivel definido sino también para aplicar un voltaje en AC predeterminado para analizar al sistema. Hay dos opciones para controlar la perturbación al sistema medido: una es para controlar la perturbación de corriente y luego registrar la respuesta de voltaje del sistema; la

otra es controlar la perturbación de voltaje y luego registrar la respuesta de corriente. El FRA es un instrumento de cuatro terminales. Dos de ellas son utilizadas para generación de corriente o voltaje. Las otras dos miden la respuesta de voltaje o corriente. Al dividir el voltaje de respuesta por la corriente de perturbación, se puede obtener la impedancia compleja (tanto de magnitud como de fase) a la frecuencia medida. Este procedimiento se repite una y otra vez a cualquier frecuencia deseada.

Una PC, que ejecuta un software de aplicación, se usa generalmente para proporcionar control de la instrumentación, almacenamiento de datos, visualización de resultados gráficos y funciones detalladas de análisis (incluido el acceso a ajustes de circuitos equivalentes y programas de análisis de datos) [65], [67], [68].

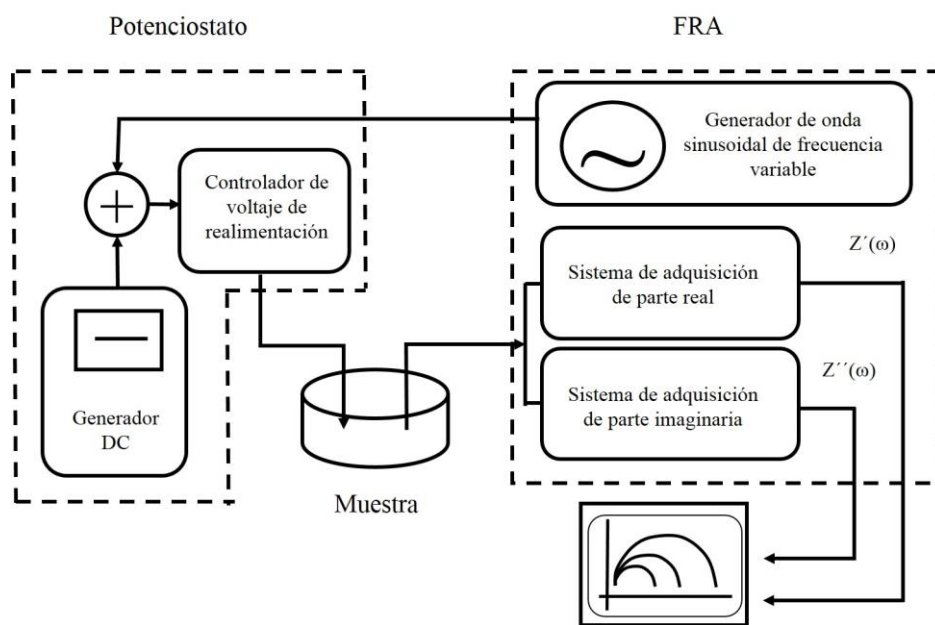


Figura 2.16 Configuración experimental para realizar la espectroscopía de impedancia [72]

CAPÍTULO 3

DETALLES EXPERIMENTALES

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.1.1 OBTENCIÓN DE LOS MICROALAMBRES DE SI

Para la obtención de los microalambres obleas de Si de 6 pulgadas tipo p dopadas con B con resistividad de 15-25 Ωcm y grosor de $675 \pm 25 \mu\text{m}$ fueron utilizadas. La metodología para la obtención de las estructuras consistió en someter al Si a un proceso de grabado químico asistido por metal catalizador seguido de un proceso para remover las secciones ya grabadas con el fin de obtener un arreglo de microalambres. La metodología propuesta consta de los siguientes pasos:

1. Pre-estructuración por medio de litografía convencional (Figura 3.1 a).
2. Depósito de metal catalizador en solución acuosa (Figura 3.1 b).
3. Grabado en solución basada en HF-H₂O₂ (Figura 3.1 c).
4. Sobregrabado en solución basada en KOH (Figura 3.1 d).

La pre-estructuración de la muestra se realizó para definir las secciones en donde se llevaría a cabo tanto el depósito del metal catalizador como el grabado de Si. Para la prueba de concepto se utilizó fotorresina muy común en la serigrafía. Los primeros experimentos se realizaron de forma “artesanal”, es decir, la fotorresina se untó sobre la superficie de la muestra y se dejó reposar a temperatura ambiente en un cuarto oscuro debido a la sensibilidad de la misma a la radiación UV. El patrón fue impreso en una hoja de acetato por medio de una impresora láser, cabe mencionar que las dimensiones de las figuras utilizadas en los patrones son superiores a las 100 μm , debido a que la resolución de la impresora no permitía reducirlas más.

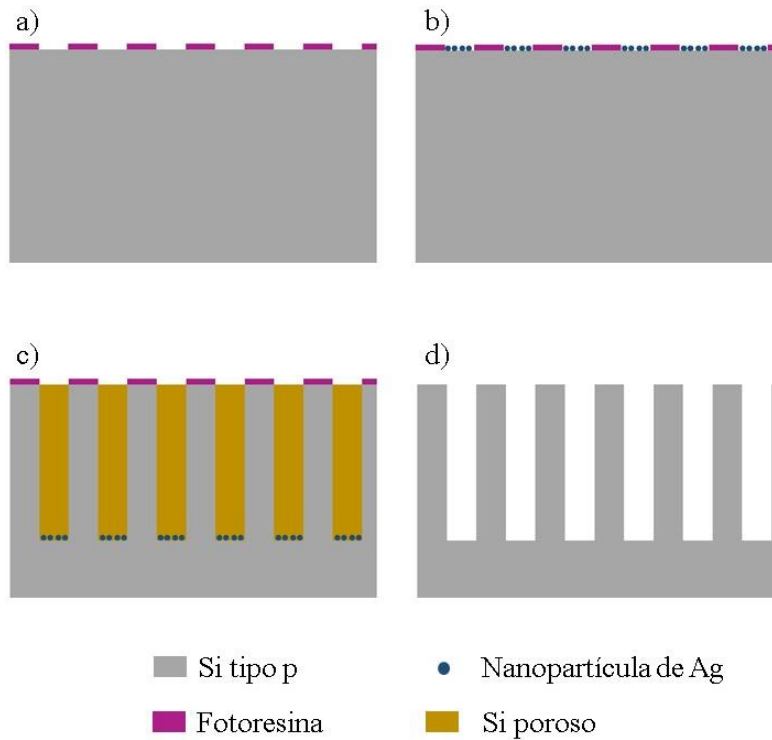


Figura 3.1 Proceso para la obtención de los microalambres de Si

Para las pruebas preliminares se utilizó un patrón con forma de tablero de ajedrez, de esta forma se esperaba obtener estructuras con secciones cuadradas conectadas en los vértices (Figura 3.2) las cuales al ser sometidas al sobregrabado se separarían dejando un arreglo ordenado de estructuras.

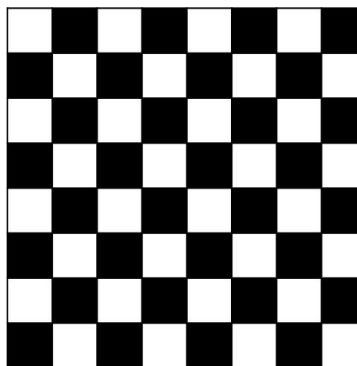


Figura 3.2 Patrón utilizado en forma de tablero de ajedrez.

Para realizar la exposición se utilizó la configuración mostrada en la Figura 3.3; el patrón se colocó en la parte superior de la muestra, en contacto con la fotorresina, la cual a

su vez se ubicó entre dos sustratos de vidrio, el de la parte inferior utilizado simplemente como soporte mecánico mientras que la finalidad del encontrado en la parte superior era mantener al acetato lo más plano posible para evitar interferencias causadas por curvaturas del mismo. Una vez expuesta la muestra se procedió a realizar el revelado el cual, durante las primeras pruebas, tuvo que ser optimizado (Capítulo 4).

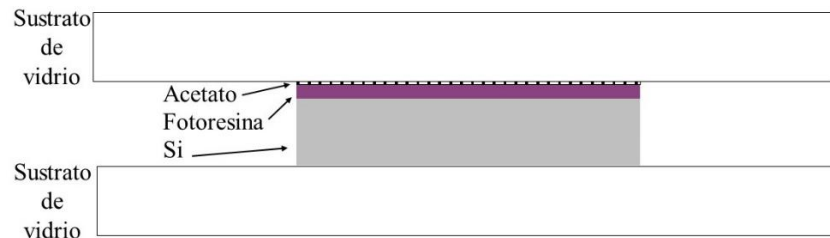


Figura 3.3 Configuración para realizar el proceso de fotolitografía

Durante la estancia de investigación en la Facultad Técnica de la Universidad Christian Albrecht de Kiel fue posible realizar el proceso de fotolitografía en cuarto limpio y transferir un patrón micrométrico, el proceso se llevó a cabo utilizando un *SUSS MA/BA6 mask aligner* en modo de contacto y la fotorresina *AZ5214 E*. El procedimiento se describe a continuación:

Previo a la aplicación de la fotorresina, a la oblea se le da un tratamiento térmico a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ que remueve la posible humedad de la superficie y mejora la adición de la fotorresina. Una vez terminado el tratamiento térmico la oblea es colocada en un spin coater donde se le colocan 5 mL de fotorresina la cual se esparce a 4000 rpm durante 30 s dejando un espesor de película de aproximadamente $1.4\text{ }\mu\text{m}$. Para remover los solventes de la película se realiza un horneado suave a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 50 s, de acuerdo a especificaciones del proveedor. Para traspasar el patrón es necesario exponer la muestra a una intensidad de 59 mJ/cm^2 .

Una vez expuesta la muestra, la fotorresina se comportará como una resina positiva, es decir, las regiones expuestas serán solubles en la solución reveladora, en consecuencia lo que se obtendría sería un arreglo con cavidades con las cuales es posible obtener estructuras. Sin embargo, el proceso tardaría mucho ya que una vez grabadas las cavidades los diámetros se tienen que hacer crecer hasta unirse de modo que los intersticios entre ellos sean las estructuras obtenidas. No obstante, con este tipo de resina es posible revertir el patrón, es decir, que en lugar de obtener cavidades se obtengan “islas” las cuales desde el inicio del

proceso determinarán tanto la forma como la posición de las estructuras. Para llevar a cabo esto es necesario poner la muestra en una parrilla a 120 °C por 2 min después de la exposición con la máscara, este proceso es llamado *reversal bake*, para que las zonas que fueron expuestas se solidifiquen mientras que las regiones cubiertas se mantendrán fotosensibles. Es en este momento que se requiere de una segunda exposición con radiación superior a los 200 mJ/cm², ahora sin la máscara.

El revelador utilizado durante todas las pruebas fue el AZ726, el tiempo de revelado fue de 2 min seguido de un proceso de enjuagado en agua desionizada. A continuación se realizó un horneado fuerte para fijar la fotorresina a la superficie, este proceso se llevó a cabo a 120 °C por 1 min.

Para remover el Si de las regiones desprotegidas se emplea el grabado químico asistido por metal en dos pasos, descrito en el capítulo anterior, en el presente trabajo se utilizó Ag como metal catalizador del grabado. La muestra es sumergida en una solución de HF-AgNO₃. Los parámetros iniciales para la solución de Ag se muestran en la Tabla 3.1 [73].

PARÁMETRO	CANTIDAD
HF (48 %)	0.5 ml.
AgNO ₃ (99 %)	0.1 mM
TEMPERATURA	Ambiente
TIEMPO	1.5 min

Tabla 3.1 Parámetros iniciales para el depósito de Ag [73]

La muestra con Ag, estratégicamente depositada, es sumergida en una solución de HF en combinación con un agente oxidante, en el presente trabajo se utilizó H₂O₂. El Si se grabará debajo de las partículas metálicas dejando secciones con Si poroso. Los parámetros iniciales para llevar a cabo el grabado se presentan en la Tabla 3.2 [73].

PARÁMETRO	CANTIDAD
HF (48 %)	2 ml.
H ₂ O ₂ (30 %)	3.5 ml

Tabla 3.2 Parámetros iniciales para el proceso de grabado [73]

Lo obtenido hasta este momento es un sustrato con secciones de Si poroso, de modo que para lograr las microestructuras es necesario remover este material. Esta tarea es completada al sumergir la muestra en una solución que grabe Si de forma anisotrópica, es decir que consuma las regiones porosas, por ejemplo en una solución de KOH debido a que es bien conocido que este tipo de soluciones tienden a grabar a distintas velocidades los planos del Si (Figura 3.1 d) [74].

3.1.2 FABRICACIÓN DE LOS ÁNODOS CON LOS ALAMBRES OBTENIDOS

Los ánodos producidos con las estructuras obtenidas se denominan *electrodos de pasta*. La fabricación de los mismos consiste en mezclar el material activo, *los microalambres de Si*, con un aditivo conductivo, *Carbon Black (CB)*, y un aglutinante, *Carboximetilcelulosa (CMC)*. Los electrodos fabricados poseen la siguiente relación en peso: 45 % de microalambres de Si, 45 % de CB y 10 % de CMC. Los materiales se mezclaron de forma manual en una superficie lisa agregando agua desionizada hasta formar una pasta homogénea, la cual se colocó sobre la placa de Cu, conformando de esta forma los ánodos. Para remover el exceso de solvente se colocaron en un horno a 90 °C por 12 h.

3.1.3 ENSAMBLE DE LAS BATERÍAS

La configuración de la batería ensamblada se presenta en la Figura 3.5. La batería ensamblada consta de un recipiente de acero inoxidable que sirve como soporte metálico y como contacto eléctrico. Es en este recipiente que el ánodo es colocado seguido del separador *whatman*, 300 μ L de electrolito LiPF₆, como cátodo se utilizó Li metálico. Un tornillo en la parte superior sirvió para que los electrodos se mantuvieran en contacto. Esta configuración proporciona dos grandes ventajas, la primera radica en que el arreglo puede utilizarse en más de una ocasión, mientras que la segunda es que el ánodo puede ser fácilmente removido para posibles caracterizaciones. En ambos casos el ensamble se realizó en una caja de guantes con atmósfera de Ar.

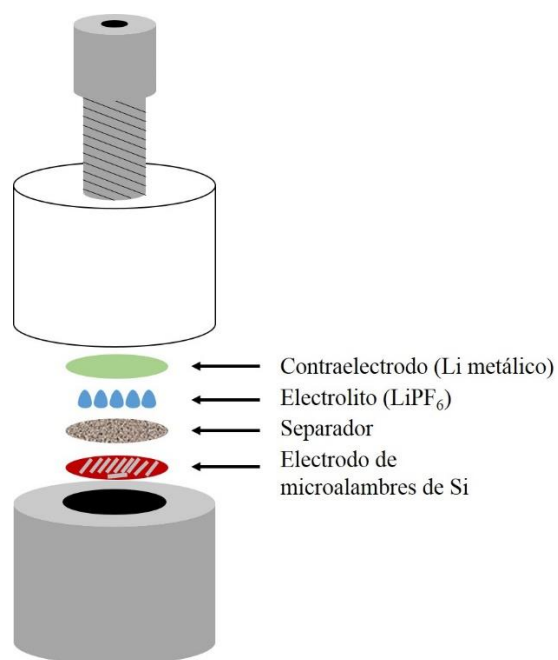


Figura 3.5 configuración de las baterías ensambladas.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La obtención de los microalambres requirió de la optimización de los procesos previamente mencionados. Una vez obtenidas las estructuras y fabricadas las baterías se procedió con la caracterización electroquímica. Las técnicas utilizadas durante el presente trabajo se enuncian a continuación.

Microscopia óptica. Durante el proceso de fotolitografía es importante controlar si se ha transferido con éxito el patrón, en caso de que la fotorresina no se haya removido por completo al momento de revelar provocará que la plata no se deposite en el Si y en consecuencia el grabado no se lleve a cabo, por lo que un simple análisis bajo un microscopio óptico es suficiente para garantizar que el patrón se ha transferido con éxito.

Microscopia electrónica de barrido (SEM). Se utilizó para analizar la morfología de las partículas depositadas así como de los poros y monitorear las velocidades de grabado bajo distintas condiciones. Las observaciones fueron realizadas en un microscopio *JEOL 7800-F* y en un *Zeiss ULTRA PLUS*.

Voltamperometría cíclica (VC). Una vez contruidos los ánodos y ensambladas las baterías, se realizaron pruebas de VC con el objetivo de determinar el voltaje de operación de los ánodos. Estas pruebas se realizaron en el equipo *Zahner Zennium*.

Pruebas de carga y descarga. Una vez contruidas las baterías se procedió a probar su rendimiento, el equipo utilizado es un ciclador *Battery analyzer bts test control*. La prueba consiste en someter a la batería a una corriente constante, la cual llegará a un valor de voltaje mínimo, previamente obtenido por VC, una vez alcanzado este valor la polaridad de la corriente se cambia de modo que se alcance un valor de voltaje máximo. La velocidad de carga depende de la corriente que se suministra a la batería, esta corriente depende de la cantidad de material activo, en este caso los microalambres, que se encuentra en el ánodo. Se utilizaron velocidades de carga lentas en las baterías dado que a velocidades lentas se garantiza que el material mantendrá su estructura y podrá llegar a un valor elevado de capacidad de carga.

Espectroscopia de impedancia. Con el objetivo de documentar el comportamiento de los microalambres en baterías, se realizó el estudio de espectroscopia de impedancia en dos estados, el primero cuando la batería se encuentra recién ensamblada y el segundo cuando a los microalambres se les inserta el Li. Las pruebas se realizaron a circuito abierto en un rango de frecuencias que va desde los 2 Hz hasta 500 kHz. Las pruebas se realizaron en el equipo *Zahner Zennium*.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fabricación de las microestructuras no se encuentra estandarizada por lo que fue necesario optimizar ciertos procesos, como el depósito de metal catalizador, el grabado y el sobregrabado. A continuación se detallan los resultados obtenidos durante la presente investigación.

4.1 PRUEBA DE CONCEPTO

4.1.1 PROCESO DE LITOGRAFÍA

Una vez establecida la metodología fue necesario realizar la prueba de concepto. El proceso de fotolitografía se realizó de manera artesanal, es decir, la fotorresina se untó sobre la superficie de la oblea de forma manual por lo que tuvo que ser optimizado. A partir de distintas pruebas fue posible determinar tanto la cantidad de fotorresina a utilizar, la cual es el equivalente a una gota, así como la forma idónea en la que se tenía que esparcir para obtener una película lo más homogénea posible. En la Figura 4.1 se presenta una micrografía en sección transversal de una muestra de Si con la fotorresina en su superficie, como se puede apreciar el espesor es considerablemente mayor comparado con el obtenido por spin coating.

Esta etapa es de suma importancia ya que el proceso entero depende de la misma, en otras palabras, una capa no homogénea implicará secciones con recubrimiento grueso que requerirá más tiempo de exposición y mayor tiempo de revelado, además de secciones con recubrimientos delgados, que requerirán menor tiempo de exposición y de revelado, por lo que en consecuencia no se traspasará completamente el patrón.

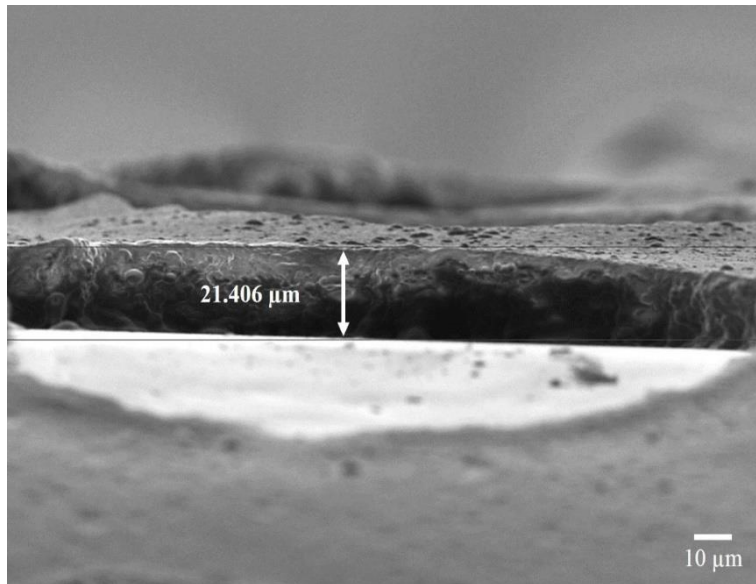


Figura 4.1 Grosor de la capa de fotorresina.

El tiempo de exposición de la muestra a la radiación UV es otro factor optimizado, se realizaron distintos experimentos en donde el tiempo se varió sistemáticamente hasta encontrar el tiempo óptimo. En un principio la muestra fue expuesta durante 10 s, sin embargo debido a que la película es relativamente gruesa el patrón no se traspasó y al momento de realizar el revelado, la fotorresina se removió por completo. Por esta razón se decidió a extender el tiempo de exposición a 30 s, 1 min y a tiempos aún más prolongados (superiores a 5 min). De estas pruebas se determinó que el tiempo idóneo para el tipo de películas que se estaban obteniendo es de 1 min y esto se debe a que con 30 s la fotorresina se removía por completo a la hora de revelar mientras que a tiempos prolongados de exposición la película presentaba cierta resistencia a ser removida, en otras palabras, parecía que la fotorresina había sido expuesta sin patrón alguno.

Después de exponer la muestra, con el patrón a traspasar, es necesario remover las partes que no se solidificaron. Existe una gran ventaja en la fotorresina utilizada durante las primeras pruebas y es que para el proceso de revelado basta solamente con utilizar agua, no obstante, este proceso también tuvo que ser optimizado. En primera instancia la muestra se sumergió en el agua y se agitó con el movimiento de la muñeca, sin embargo con este tipo de procedimiento la remoción de la fotorresina toma demasiado tiempo y conforme se va humectando la misma el patrón va perdiendo forma, por lo que esta técnica quedó descartada. La siguiente forma para revelar fue colocándola en un vaso de precipitado con un agitador

magnético, esta técnica permitió una mejor limpieza de la muestra; sin embargo, se detectaba a simple vista que solo se removía la parte superior dejando una película delgada que seguía recubriendo al Si.

Posteriormente se optó por utilizar el baño ultrasónico; no obstante, la película se removía completamente si la muestra permanecía más de 30 s. La solución para el problema fue el dar pulsos con intervalos de “descanso” durante los cuales la muestra fue colocada en una parrilla a 100 °C en donde se le removía el exceso de agua, evitando así la humectación de la película, luego se colocaba nuevamente en el baño ultrasónico y se repetía el proceso. El tiempo que se daba de vibración es de 15 s. mientras que los tiempos de secado eran de un minuto, el proceso se repetía cuatro veces. Posterior a estos periodos la muestra se colocó en una parrilla a 100 °C por 10 min para mejorar la adherencia de la fotorresina a la superficie.

En la Figura 4.2 se presenta el patrón transferido por medio del proceso previamente descrito. Es de notarse que la forma no es exacta debido a la resolución de la impresora.

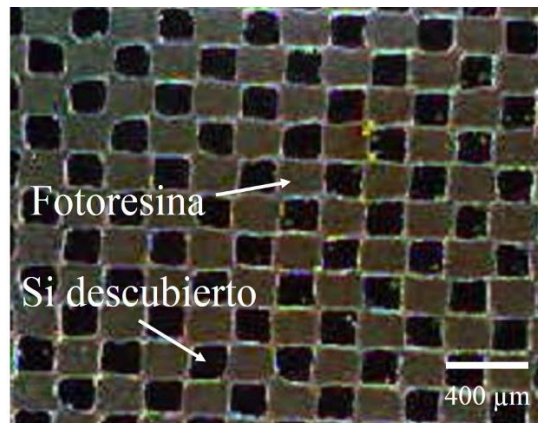


Figura 4.2 Patrones trasferidos.

4.1.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE GRABADO ASISTIDO POR METAL CATALIZADOR

Inicialmente el depósito del metal se llevó a cabo en secciones de Si sin patrón alguno con el propósito de documentar la forma y dispersión de las partículas obtenidas. Lo deseable es obtener un depósito uniforme para disolver la mayor cantidad de Si, además de que las partículas depositadas produzcan poros rectos. La plata fue depositada de dos formas: por simple inmersión o utilizando baño ultrasónico. Posteriormente se realiza el proceso de

grabado a temperatura ambiente por una hora para determinar la velocidad de grabado de las partículas, los experimentos se realizaron utilizando los valores de las Tablas 1 y 2.

En la Figura 4.3 se presenta la superficie de la muestra con el metal depositado por simple inmersión (inserto). Como se puede apreciar las partículas no se encuentran depositadas de manera uniforme y tienden a presentar formas esféricas con una dispersión de tamaños que va desde los 18 los 194 nm.

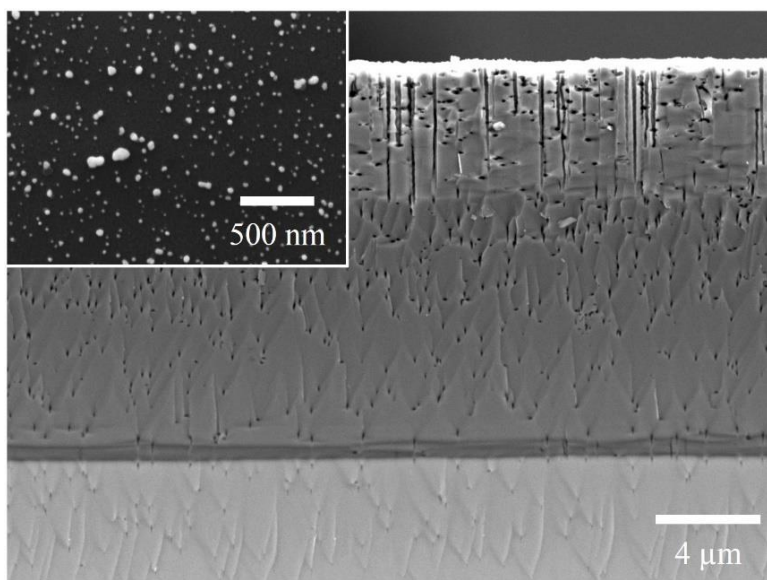


Figura 4.3 Grabado de muestra asistido por catalizador. En el inserto se observa el depósito de Ag por inmersión

En la Figura 4.3 se presenta la muestra en sección transversal después del grabado, Una característica de los poros obtenidos es que la longitud no es la misma, esto se debe a los diferentes tamaños de partículas, en otras palabras, las de mayor tamaño producirán poros de mayor longitud que las de menor tamaño. Por lo que en la parte superior de la muestra existe mayor cantidad de poros que en la parte inferior. La longitud promedio de los poros fue de 30 μm.

En el inserto de la Figura 4.4 se presenta el metal depositado por baño ultrasónico, se puede observar una mejor dispersión en la superficie de las partículas. Nuevamente tienden a formarse esferas y al igual que en el caso anterior los diámetros no son semejantes. El tamaño de las partículas va de los 20 a los 90 nm.

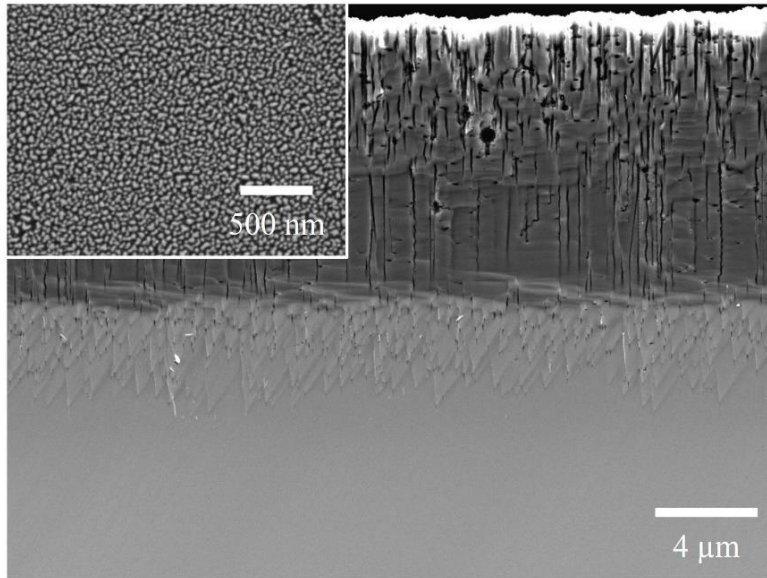


Figura 4.4 Grabado de muestra asistido por catalizador. En el inserto se observa el depósito de Ag por baño ultrasónico.

La longitud de los poros producidos es de 28 μm . Al igual que con la muestra anterior se puede observar que la densidad de poros cercanos a la superficie es superior a los encontrados en el fondo, no obstante, la porosidad es mayor que cuando el depósito se realiza por inmersión.

Con los resultados anteriores, es posible obtener las estructuras que servirán como prueba de concepto. En la Figura 4.5 se presentan las estructuras obtenidas después de emplearse la metodología propuesta. El tiempo de grabado en la solución de $\text{HF-H}_2\text{O}_2$ fue de 8 h a temperatura ambiente, mientras que la disolución de las secciones porosas fue de 1 h en una solución de 100 ml de KOH al 20 % p/p a 50 $^\circ\text{C}$ [21].

Con la metodología propuesta fue posible transferir con éxito el patrón a la muestra. La altura final de las estructuras es de 94 μm mientras que la longitud de los lados de las caras es de 330 μm . Una vez obtenidas las macroestructuras se procedió a aplicar el procedimiento a nivel micrométrico.

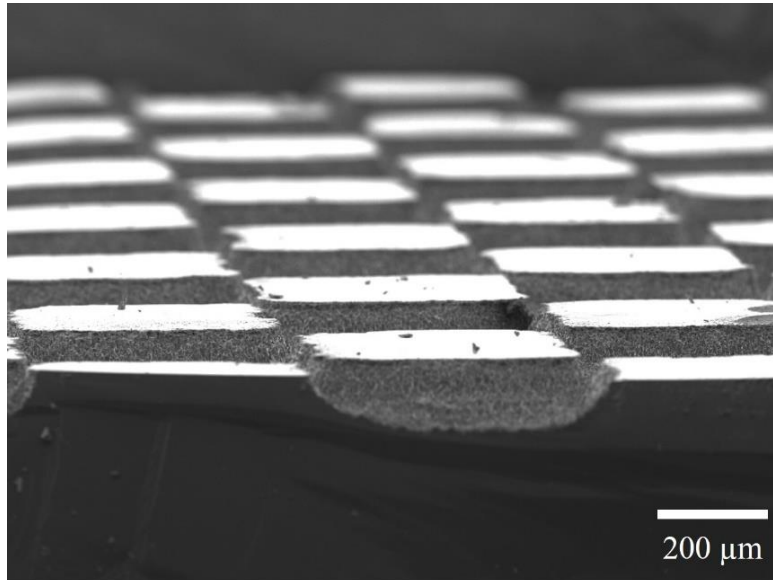


Figura 4.5 Estructuras obtenidas con el método propuesto.

4.1.3 OBTENCIÓN DE MICROESTRUCTURAS CON GRADIENTE DE POROSIDAD

En la Figura 4.6 se presenta la superficie de Si con el patrón transferido, lo obtenido es un arreglo de círculos, que corresponden a las regiones con fotorresina, con diámetro de $1.7 \mu\text{m}$ y espaciamiento entre radios de $3 \mu\text{m}$, estos círculos corresponden a los lugares en donde estarán posicionadas las microestructuras.

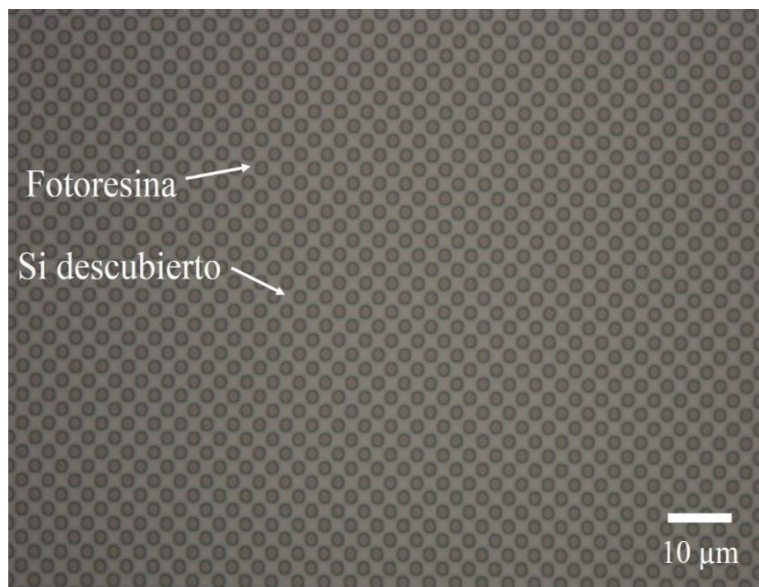


Figura 4.6 Patrón micrométrico transferido a la superficie de Si.

Una vez transferido el patrón a la oblea se realizó el proceso completo, el resultado se presenta en la Figura 4.7. Como se puede observar no fue posible obtener las microestructuras ya que el patrón no se transfirió a la muestra. Esto debido a que la superficie presenta rastros de la fotorresina, representados por cilindros, que no mantuvieron su posición debido a la utilización del baño ultrasónico en el depósito de la plata, de modo que las partículas se depositaron homogéneamente en la superficie teniendo como resultado la obtención de Si poroso. Por otro lado al hacer un análisis de la muestra a incidencia normal (inserto de la figura) se pudo observar que la superficie presenta poros en la dirección $\langle 110 \rangle$. Algunos autores sugieren que si la partícula de Ag es menor a los 30 nm el grabado puede realizarse en direcciones diferentes a la $\langle 100 \rangle$ [38], [75].

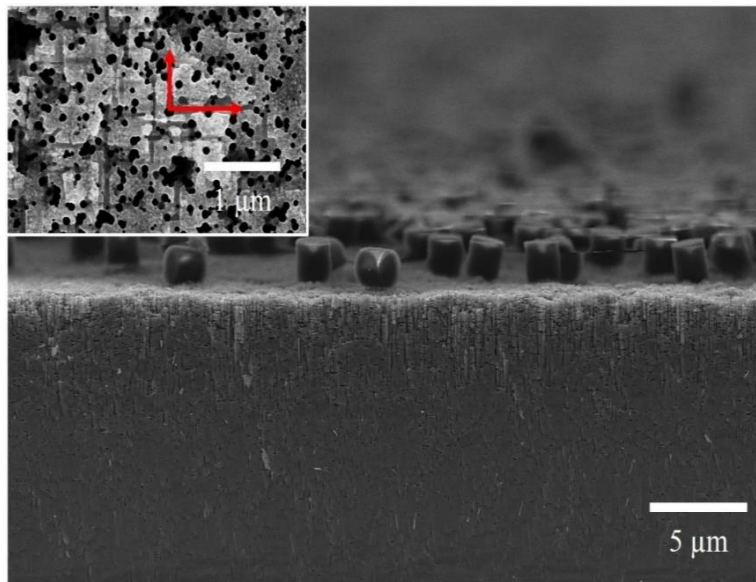


Figura 4.7 Muestra en sección trasversal con patrón micrométrico después de realizar el proceso previamente mencionado. Inserto; Muestra a incidencia normal.

La solución a este problema fue depositar partículas de mayor tamaño. Por lo que la solución de AgNO_3 se elevó hasta 0.01 M manteniendo la cantidad de HF y el tiempo de depósito constante. Como las partículas se removían de la superficie de la muestra al utilizarse baño ultrasónico, dejando secciones sin metal, el depósito se llevó a cabo por simple inmersión. Al igual que la solución anterior las partículas depositadas no presentan formas definidas, no obstante el incremento de tamaño es notable alcanzando valores superiores a los 100 nm (ver Figura 4.8). En esta Figura también se observa que entre las

partículas de mayor tamaño se encuentran otras inferiores a los 50 nm, que es necesario remover debido a que el grabado producido por éstas puede ser contraproducente para las microestructuras. Para la remoción de las mismas se introduce un proceso de “pre-grabado”. En este proceso la muestra es sumergida en la solución grabante por 1 min con el fin de que las partículas de mayor tamaño se incrusten en Si y puedan resistir el proceso de limpieza, el cual tiene como propósito el de la remoción de la fotorresina y la remoción de las partículas de menor tamaño. La limpieza se realiza sumergiendo la muestra en acetona por 3 min en baño ultrasónico. Algo que es de suma importancia mencionar es que el hecho de tener partículas de mayor tamaño se traduce en una mayor cantidad de huecos, debido a la descomposición del H_2O_2 en la Ag, por lo que se realizó un estudio sistemático, variando la cantidad de H_2O_2 y manteniendo el HF constante hasta encontrar la relación óptima para fomentar el grabado en la dirección $\langle 100 \rangle$. La relación de HF: H_2O_2 fue 2:0.5 v/v respectivamente y con el fin de garantizar la reproducibilidad de las muestras, se optó por fijar la temperatura del electrolito a 30 °C.

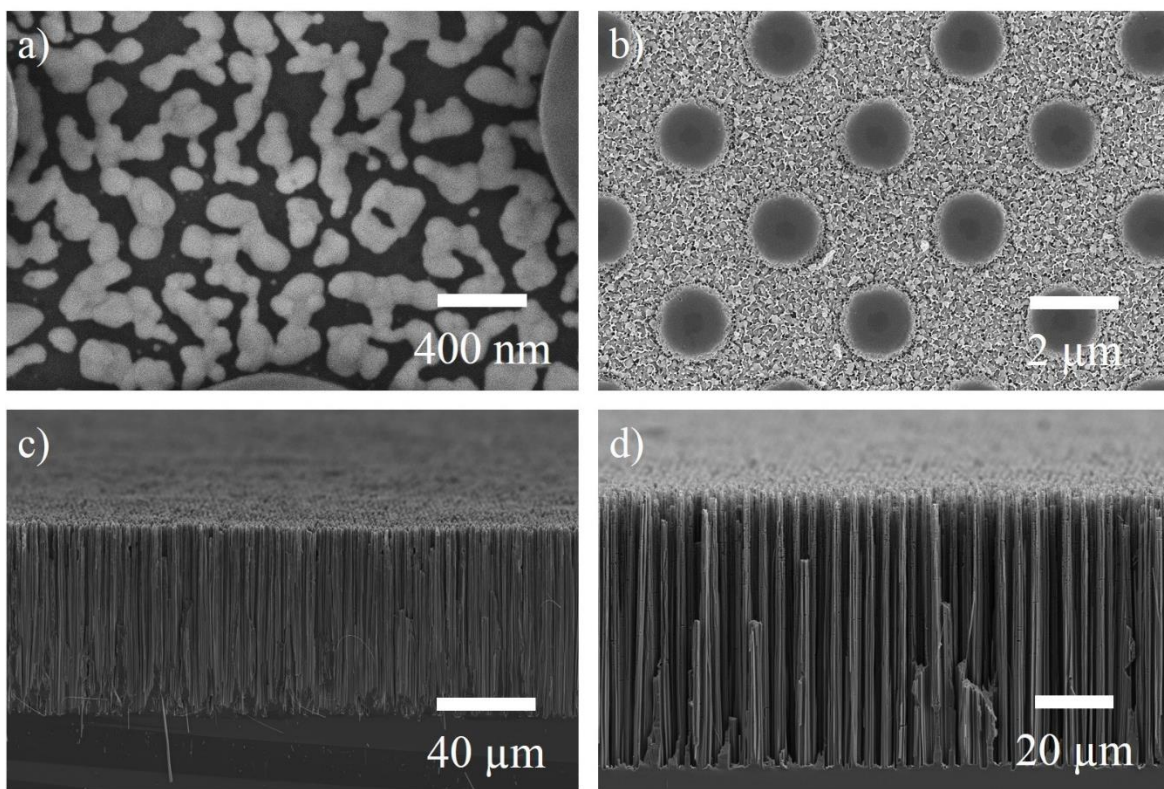


Figura 4.8 Proceso para la obtención de los microalambres; a) depósito de Ag. b) proceso de pregrabado, c) proceso de grabado y d) microalambres con gradiente de porosidad.

En la Figura 4.8b se presenta la muestra después del proceso de pre-grabado, las circunferencias representan las secciones donde se encontraba la fotorresina, mientras que las regiones que las rodean son en donde las partículas realizaron el grabado, la altura de las secciones circulares es de 400 nm. Es posible observar que el patrón ha sido transferido con éxito, sin embargo, para la obtención de las microestructuras es necesario someter la muestra a tiempos de grabado más prolongados, por lo que la muestra es nuevamente sometida al proceso de grabado en una solución nueva con la misma concentración que la del pre-grabado. Así la muestra se grabará completamente; sin embargo; las regiones en donde se encuentra Ag se grabaran más rápido que aquellas en las que no hay metal. El resultado se exhibe en la Figura 4.8c, como se puede observar el grabado se dio en la dirección $\langle 100 \rangle$.

La velocidad de grabado es de 30 $\mu\text{m/h}$. Como en el espacio entre las partículas y los microalambres se producen regiones con nanoalambres es necesario removerlas para obtener las microestructuras, esto se logra sumergiendo la muestra en una solución de KOH. Sin embargo, la concentración se tendrá que reducir debido a que el diámetro de los nanoalambres está en el rango de 114 a 130 nm. Para la determinación de la concentración idónea de KOH se realizó un estudio sistemático. La disolución de estas secciones se dio en una solución de 100 ml de KOH al 0.45 % p/p a 50 °C durante 45 min garantizando de esta forma la obtención de los microalambres. El arreglo obtenido se observa claramente en la Figura 4.8d. La longitud de las estructuras dependerá del tiempo de grabado, es posible obtener estructuras tan cortas como 50 μm y tan largas como 130 μm , mientras que el diámetro varía de 1.4 a 1.7 μm .

Una característica de estas estructuras es que presentan un gradiente de porosidad, no obstante las estructuras se mantienen de pie. En la Figura 4.9 se presenta un esquema que ilustra el posible mecanismo para la obtención de estas estructuras. En los primeros instantes del proceso las partículas de mayor tamaño graban en la dirección $\langle 100 \rangle$. No obstante, estudios previos han sugerido que las partículas de Ag en soluciones basadas en HF-H₂O₂ pueden ser disueltas en forma de iones metálicos, que a su vez se re-depositarían en forma metálica en las paredes de las microestructuras (Figura 4.9a) [76] [77]. Estas nuevas partículas al no tener más iones disponibles para crecer de tamaño, como es el caso en soluciones de AgNO₃, sólo alcanzarán tamaños nanométricos. Al ser así de pequeñas, pueden grabar también en forma horizontal (Figura 4.9b). El gradiente se debe a que las partículas

más cercanas a la superficie están más tiempo en contacto con el electrolito que aquellas que se encuentran en la parte media o en la parte baja de las estructuras. Es importante mencionar que el tamaño de las partículas de Ag no es igual al principio del proceso de grabado que al final (indicado con líneas puntadas en Figura 4.9 a y b).

La porosidad no causa problema en las estructuras, dado que no colapsan. Adicionalmente podría permitir que la expansión de Si no sea tan drástica durante la inserción de Li, además de que podría permitir un mejor transporte iónico. Sin embargo, también podría ser contraproducente, debido a que la porosidad pudiera introducir resistencia electrónica disminuyendo la velocidad de carga/descarga.

Se ha encontrado que microalambres con longitud superior a $75\ \mu\text{m}$ poseen resistencias críticas para la velocidad de ciclado [78], por lo que fue necesario pensar en una estrategia que permitiera obtener microalambres de menor longitud, así como reducir la porosidad de los mismos.

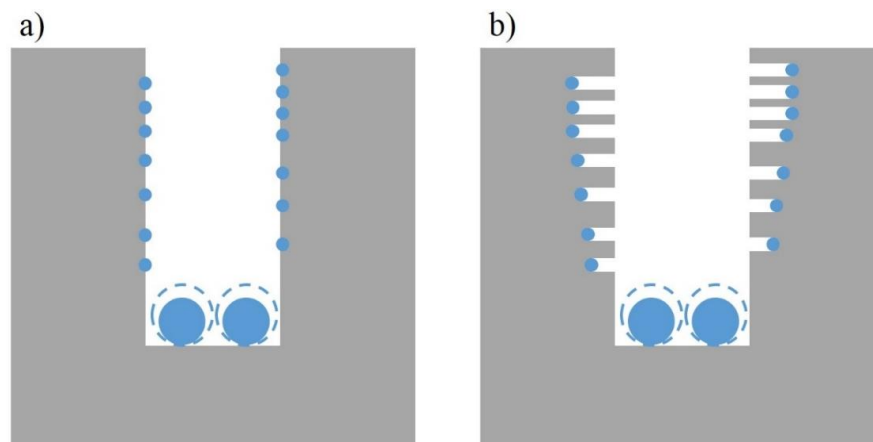


Figura 4.9 Esquema de la obtención de estructuras con gradiente de porosidad

4.1.4 REDUCCIÓN DE LA POROSIDAD EN LAS ESTRUCTURAS

Para la obtención de estructuras de menor longitud basta con disminuir el tiempo de grabado, no obstante para reducir la cantidad de poros es necesario deshacerse completamente de las partículas con tamaños inferiores a los $20\ \text{nm}$, además de garantizar que las partículas se disolverán lo menos posible en la solución grabante.

La solución fue extender el tiempo de depósito de la Ag a 3 min, de esta forma se garantiza la formación de partículas de mayor tamaño, que disolverán una mayor cantidad de Si, por lo que el tiempo de grabado puede ser reducido, evitando de esta forma la disolución y re-depósito de las partículas en la solución de HF-H₂O₂. En la Figura 4.10 se presenta la muestra con el patrón micrométrico y el depósito de Ag con la nueva concentración.

Como se puede apreciar, las partículas han cubierto en su totalidad al Si descubierto. Al igual que con la concentración anterior, las partículas presentan dispersión de tamaño que va desde los 184 nm hasta 1.32 μ m. En el inserto se pueden observar dos peculiaridades: la primera consiste en que el crecimiento de las partículas se da en dirección perpendicular a la superficie de Si con una altura promedio de 400 nm, mientras que la segunda se trata de la existencia de partículas muy pequeñas, con tamaños alrededor de 14 nm, entre las partículas de mayor tamaño. Como se mencionó anteriormente, estas partículas tienen la probabilidad de grabar en direcciones diferentes, por lo que es preferible removerlas antes de realizar el grabado de Si.

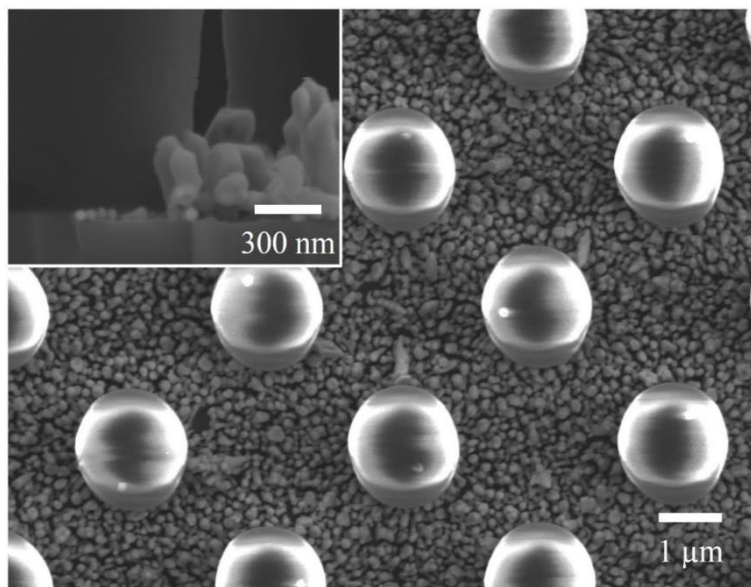


Figura 4.10 Muestra con patrón micrométrico y partículas de Ag utilizando la nueva concentración. El inserto exhibe partículas de 14 nm entre las de mayor tamaño.

Con el propósito de remover las partículas de menor tamaño, la muestra se sumerge en una solución que disuelva Ag. Esto se consigue con una mezcla de HNO₃ y agua desionizada en relación 1:3 v/v [79]. El tiempo de inmersión es de gran importancia para que

se disuelvan las partículas de menor tamaño sin que ocurra lo mismo con las mayores. Cabe mencionar que la inmersión en la solución de HNO_3 pueda dar lugar a que la fotorresina sea disuelta y que las partículas de mayor tamaño migren hacia los lugares anteriormente cubiertos, lo que dará como resultado el grabado de la superficie de Si sin la obtención de microestructuras. Al igual que con las estructuras anteriores es necesario un proceso de pre-grabado. El uso de partículas de mayor tamaño implica reducir la cantidad de H_2O_2 en la solución grabante a la mitad. Con este ajuste se garantiza que las partículas grabarán en la dirección $\langle 100 \rangle$ y se disolverán lo menos posible. En la Figura 4.11 se presenta la muestra después del proceso de pre-grabado.

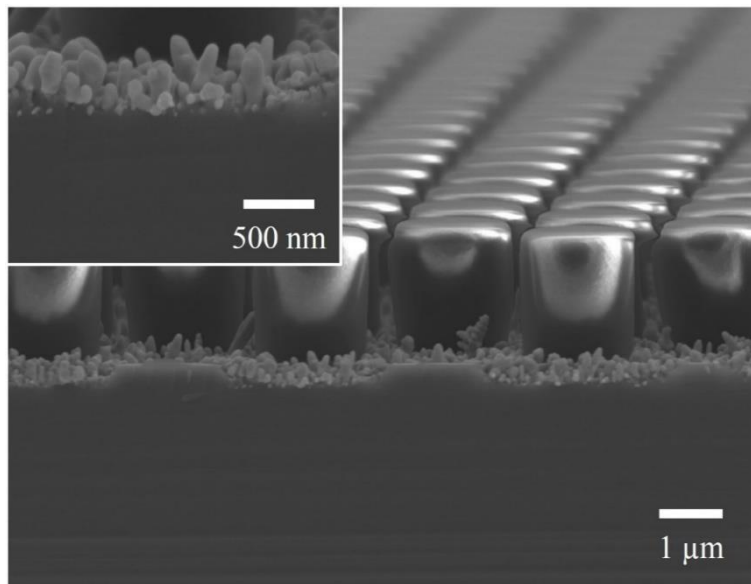


Figura 4.11 Muestra después del pre-grabado, el inserto presenta un acercamiento a las partículas de Ag

El tiempo de este paso es de 30 s, suficiente para incrustar las partículas de mayor tamaño. La altura obtenida fue de 360 nm. En el inserto de la figura se presenta un acercamiento en donde es posible distinguir partículas muy pequeñas entre las de mayor tamaño. Para removerlas la muestra se sumerge en una solución de HNO_3 , por 30 s seguido de un enjuague en agua desionizada. La Figura 4.12 exhibe el resultado después de la disolución de las partículas de mayor tamaño.

Como se puede apreciar las partículas de menor tamaño se disolvieron por completo mientras que las de mayor volumen se encuentran incrustadas en el Si. Después de este proceso se procede a grabar la muestra en la solución de $\text{HF-H}_2\text{O}_2$.

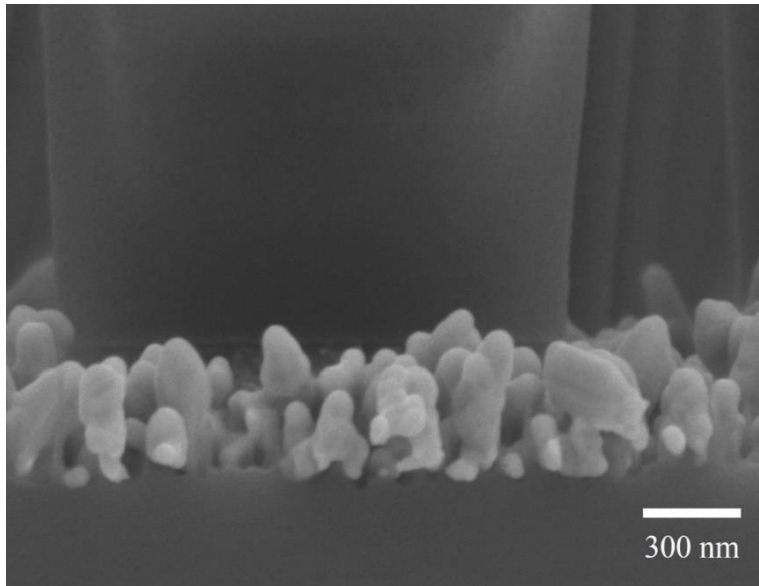


Figura 4.12 Muestra después de la disolución de las partículas de Ag

En la Figura 4.13 se presenta la muestra concluido el proceso de grabado, empleado para ello 1h. Se logró la obtención de microalambres con longitudes de 27 μm . No obstante, debido a que la separación entre las partículas es menor existen secciones de nanoalambres de Si como se puede apreciar en el inserto de la figura. Este material es removido utilizando una solución de KOH. Como el diámetro de estos nanoalambres es aún menor que en el caso anterior, nuevamente se realizó un estudio sistemático para obtener la concentración de la solución, la temperatura y el tiempo apropiado para disolverlos (100 ml de KOH al 0.25 % p/p a 50 °C y 1.5 h). El resultado se muestra en la Figura 4.14.

Como se puede observar el arreglo de microalambres presenta longitudes y diámetros promedio de 24 y 1.5 μm , respectivamente. Dado que la muestra se sumergió por completo en la solución de KOH, los nanoalambres son disueltos mientras que los microalambres son atacados en la parte superior. Además las estructuras no son sólidas sino que presentan poros en la parte superior, aunque esta porosidad es menor que la de las estructuras que se exhiben en la Figura 4.8d.

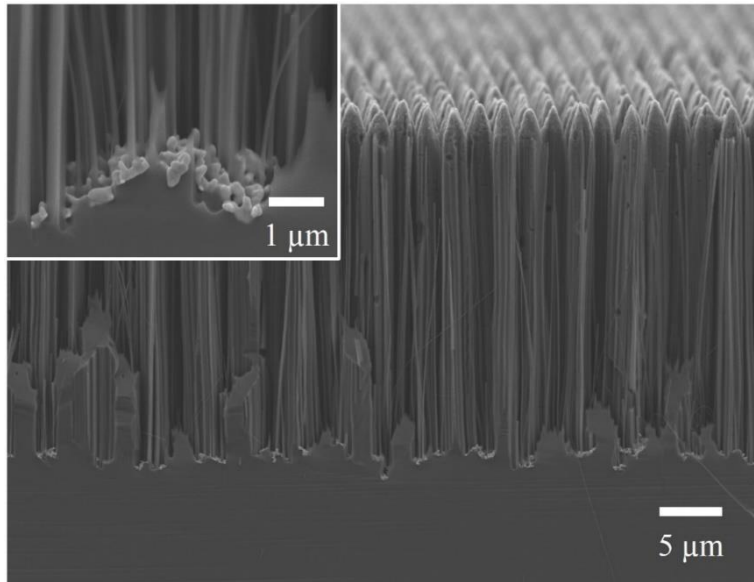


Figura 4.13 Muestra después del proceso de grabado en HF-H₂O₂ por una hora. El inserto exhibe partículas de Ag con algunos nanoalambres.

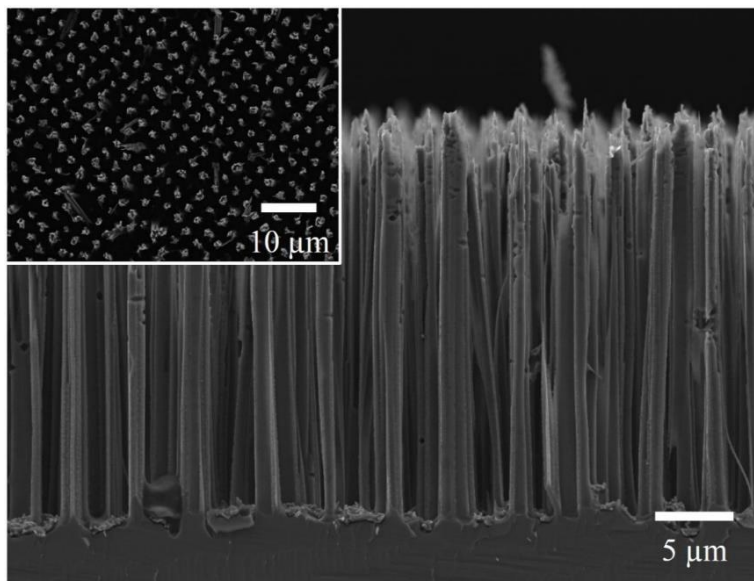


Figura 4.14 Arreglo de microalambres de Si en sección trasversal. Inserto: arreglo a incidencia normal.

Una vez optimizado el proceso y obtenidas las estructuras es posible construir los ánodos que serán probados en las baterías.

4.3 ÁNODOS OBTENIDOS

Como se mencionó en el capítulo 3 se fabricaron ánodos de pasta empleando los microalambres, mecánicamente removidos del sustrato, *CB* y *CMC*. En la Figura 4.15 se presenta una micrografía de la pasta, en donde se puede observar homogeneidad en la misma, es decir, las microestructuras se encuentran totalmente conectadas entre sí por medio del *CB* y el *CMC*.

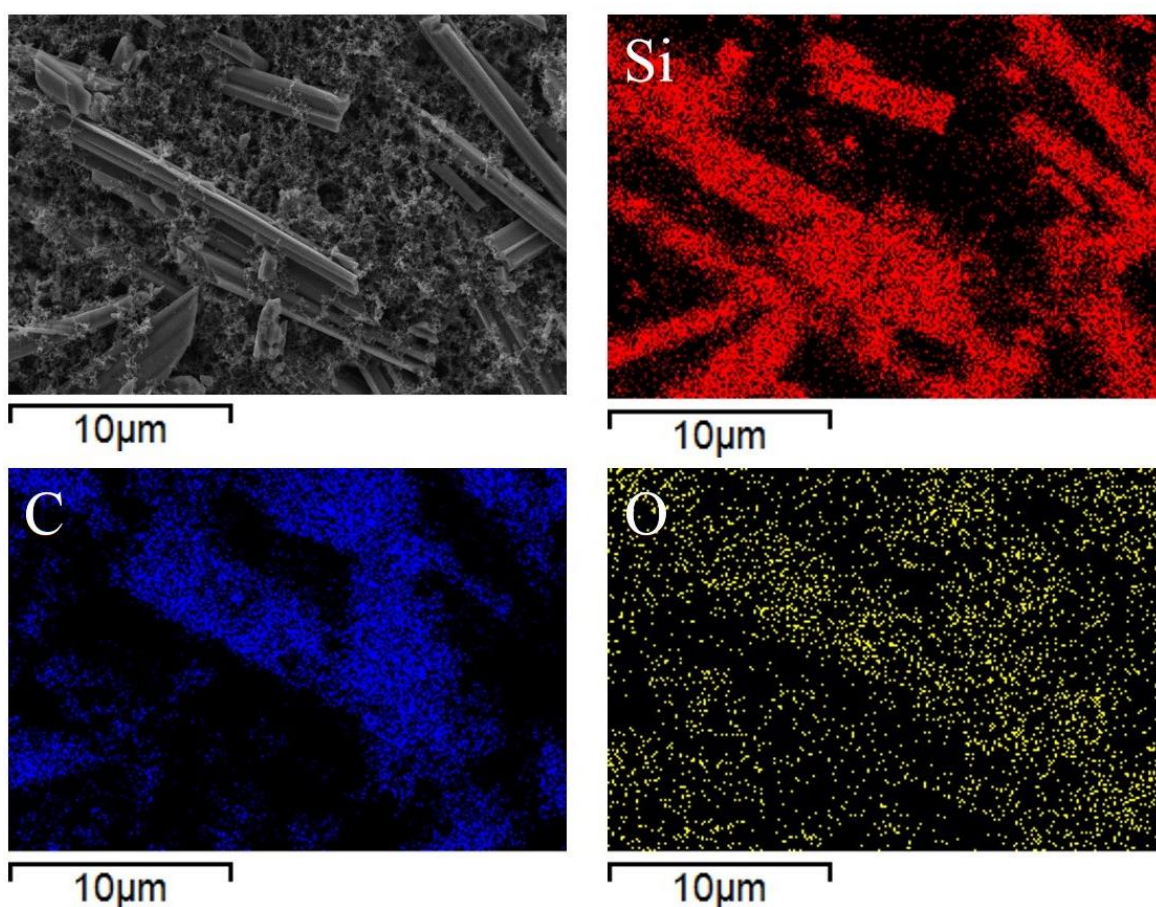


Figura 4.15 Pasta utilizada en los ánodos; mapeo elemental de la pasta.

Esto se puede confirmar por el mapeo elemental presentado en las imágenes adyacentes, el color rojo hace referencia a los microalambres de Si, el azul corresponde al C del aditivo conductivo y aglutinante mientras que el color amarillo corresponde a la señal de O debida a la formación de óxido en las microestructuras. La pasta obtenida presenta buena

viscosidad y adherencia al Cu por lo que es posible garantizar que la misma se mantendrá en su lugar durante las pruebas.

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁNODOS OBTENIDOS

4.4.1 DETERMINACIÓN DE VOLTAJE DE OPERACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Una vez fabricados los ánodos y ensambladas las baterías, se procedió a determinar la ventana de potencial de los ánodos, por lo que se realizó voltamperometría cíclica, el rango de voltaje utilizado fue de 0.01 a 1.5 V con una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{V/s}$. Se realizaron 3 ciclos. El voltamperograma obtenido se exhibe en la Figura 4.16 y concuerda con los ya reportados en distintos estudios [80], [81], [82]. Los picos mostrados representan la interacción del Li con el Si. El pico A corresponde a la formación de la fase electrolítica sólida (SEI por sus siglas en inglés) debida a la descomposición del electrolito sobre el material activo, formándose una capa alrededor de los microalambres que actuará como una capa elástica que mantiene la integridad estructural del Si durante la litiación [83].

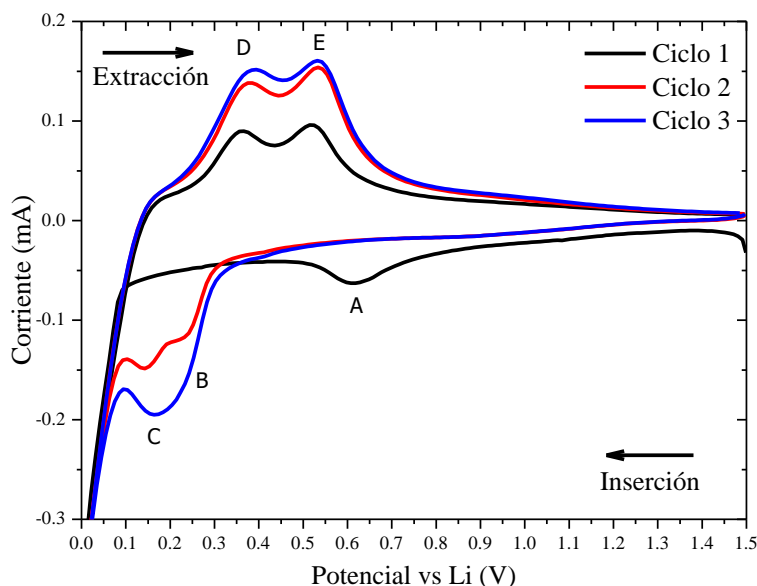


Figura 4.16 Voltamperograma de los ánodos con los microalambres de Si.

El pico A sólo se presenta durante el primer ciclo debido a que la formación del SEI únicamente se da en éste [29], [84], Los picos que se encuentran por debajo de los 0.61 V corresponden a la interacción de Si con Li. El pico B, en 0.25 V, representa la litiación parcial de Si, en este punto se espera la formación de $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ en fase amorfa [85], [86], [87]. A un potencial de 0.16 V es posible encontrar el punto C correspondiente a la fase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [27], [87], es decir, el Si se encuentra completamente litiado y por tanto se ha alcanzado la máxima capacidad de almacenaje de energía.

Los picos D y E se asocian a la extracción del Li. El pico D (0.38 V) corresponde a la extracción parcial del Li, en esta posición se espera la formación de la fase Li_xSi_y , mientras que el pico E (0.53 V) corresponde a la extracción total del Li [85], [86], [87]. A partir del análisis de las curvas fue posible determinar la ventana de potencial de los ánodos la cual va de 0.1– 0.7V, de esta forma se puede garantizar que el Li reaccionará con el Si.

Debido a la forma de fabricación de los ánodos, éstos contienen partículas de Ag. Por esto fue necesario comprobar si este metal reacciona con Li. Para llevar a cabo el estudio se preparó un ánodo de pasta (con CMC y CB) con partículas de Ag comerciales, como material activo. Con este electrodo se ensambló una batería de media celda para ser caracterizada por voltamperometría cíclica durante tres ciclos. En la Figura 4.17 se exhiben las curvas obtenidas.

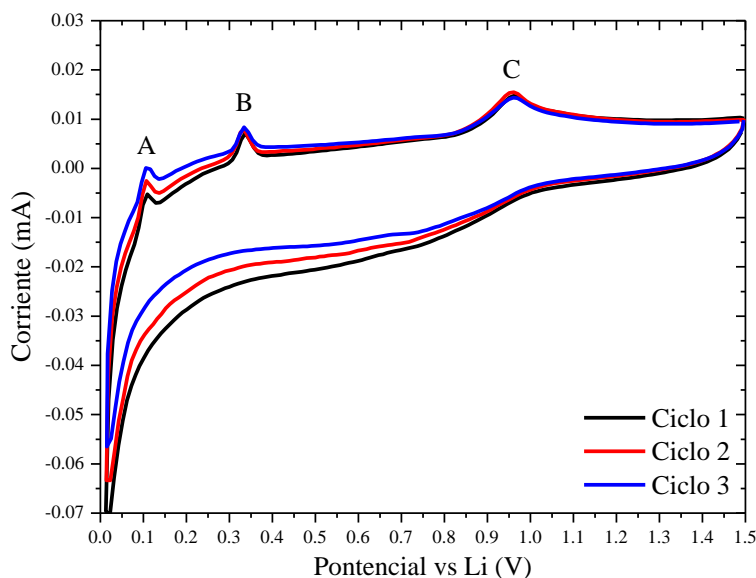


Figura 4.17 Voltamperograma de las partículas de Ag.

Los picos presentes en el voltamperograma se muestran una amplitud constante de ciclo a ciclo. Esto es un indicativo de que el material activo (Ag) no se pierde o transforma de forma irreversible. Sin embargo, los picos presentes son de un orden de magnitud menor a los picos de la Figura 4.16 (atribuibles a Si).

Ya que los electrodos de Ag tienen mucho más Ag que los ánodos de microhilos de Si, pero aun así sus voltamperogramas presentan bajas corrientes, se puede inferir que la incorporación de Li in Ag es no significativa (menor al 1% del total). Las partículas de Ag no afectan el rendimiento de los ánodos a base de microhilos de Si, al presentar reacciones reversibles. Por otro lado, su aportación a la capacidad total es imperceptible.

4.4.2 CICLADO DE LAS BATERÍAS ENSAMBLADAS

Una vez determinado el potencial de operación de la batería es posible realizar las pruebas de carga/descarga. El proceso de carga se llevó a cabo en forma galvanostática. Sin embargo, debido a que la corriente mínima que puede suministrar el equipo es de 0.1 mA, lo que implica velocidades de carga relativamente rápidas, y el hecho de que las baterías presentan impedancia elevada, el resultado (1796 mAh/g) no fue el esperado a pesar de haber realizado diversas pruebas con distintas cantidades de material activo y pasta con microalambres.

Por tal razón el ciclado de las baterías tuvo que realizarse de otra forma, utilizando ahora el equipo *Zahner Zennium*, que también puede utilizarse como una fuente de voltaje o corriente, la ventaja del equipo radica en que es posible alcanzar valores de corriente pequeños. El ciclado se dio de la siguiente manera: se inició de forma galvanostática utilizando una corriente de 90 μ A, C/26, hasta que el voltaje alcanzara un valor cercano a los 0.1 V (línea negra de la Figura 4.18).

Una vez alcanzado este potencial se procedió a realizar el ciclado en forma potencioestática (línea azul), por lo que se aplicó un voltaje constante, 0.1 V, hasta llegar a una valor cercano al 10 % de la corriente registrada al principio de la prueba (Figura 4.18). Para calcular la capacidad de la batería es necesario sumar las capacidades obtenidas en ambas curvas, para el caso galvanostático la capacidad se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$C = (It)/m \quad (4.1)$$

Donde I es la corriente en mA, t el tiempo en h y m la cantidad de material activo, en este caso la cantidad de microalambres. Por otro lado, para calcular la capacidad en modo potencioestático es necesario determinar el área bajo la curva, la cual se dividirá entre la cantidad de material (microalambres). La capacidad total alcanzada de la batería es de 2212 mAh/g. Una vez litiado el ánodo, se realizó el análisis del mismo por SEM.

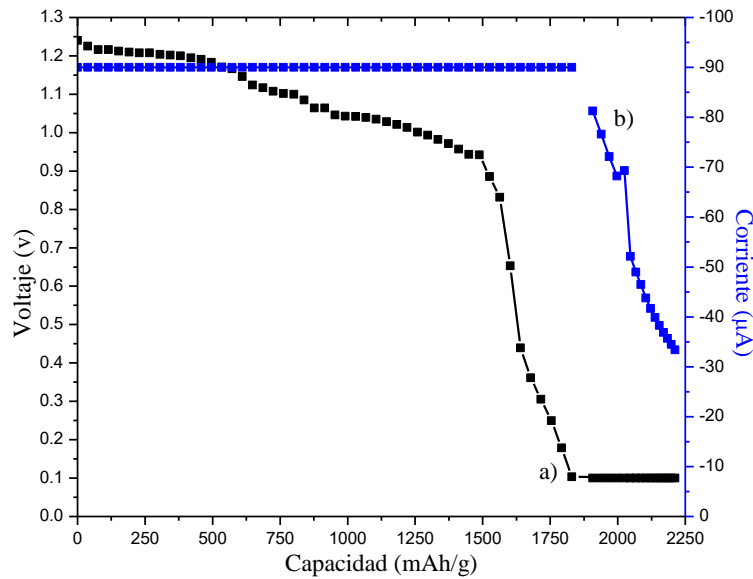


Figura 4.18 Ciclado de las baterías; a) en forma galvanostática y b) en forma potencioestática

El espectro muestra elementos como C, O y F. El C es parte del CB mientras que el O y el F se pueden asociar a la formación del SEI en la superficie de los microalambres. Por otro lado, se registró un aumento en el diámetro de los alambres con un valor promedio de 2.21 μm , lo que implica un 48 % del volumen original. Para poder visualizar mejor la expansión sufrida por los microalambres, fue necesario idear la forma de mantener el arreglo de las estructuras sin removerlas del sustrato y realizar la litiación del mismo modo que con los ánodos de pasta.

En la figura 4.19 se presenta una micrografía de la pasta después que el Li se insertara en el microalambre, así como un espectro EDS en la superficie del mismo.

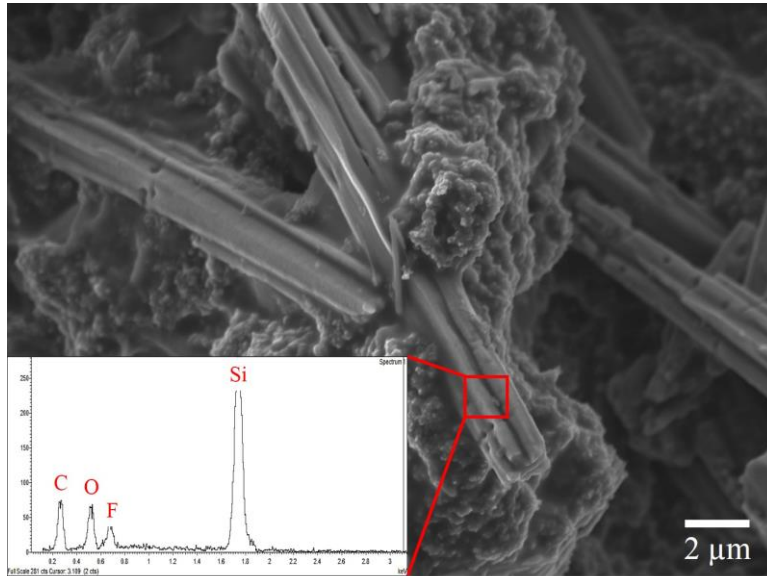


Figura 4.19 Micrografía del ánodo después de la inserción de Li en el Si, así como el espectro EDS de la zona marcada.

En la Figura 4.20 se presenta el arreglo de los microalambres antes y después de insertar el Li. Como se puede apreciar, los alambres aumentaron su tamaño manteniendo la forma, aunque las superficies de los mismos presentan rugosidad.

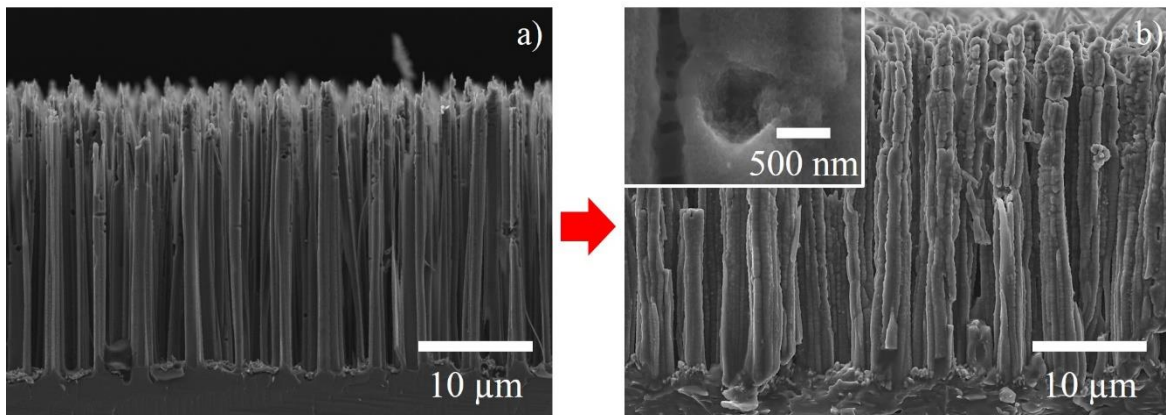


Figura 4.20 Arreglo de microalambres: a) antes y b) después de la inserción de Li. En el inserto se presenta el “llenado” de los poros.

La expansión de volumen no fue tan notoria debido a que las estructuras obtenidas presentan poros los cuales se “llenan” cuando se lleva a cabo la inserción de Li (Inserto de la

Figura 4.20 b). A partir de los resultados anteriores se realizó espectroscopia de impedancia de los ánodos antes y después de insertar el Li en las microestructuras.

4.4.3 ANÁLISIS DE LOS ÁNODOS POR MEDIO DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA

El análisis de espectroscopia de impedancia se realizó en el rango de 2 Hz a 500 kHz aplicando una señal de voltaje en AC de 50 mV, las mediciones se realizaron en circuito abierto. En la Figura 4.21 se presenta el espectro de impedancia de la batería recién ensamblada.

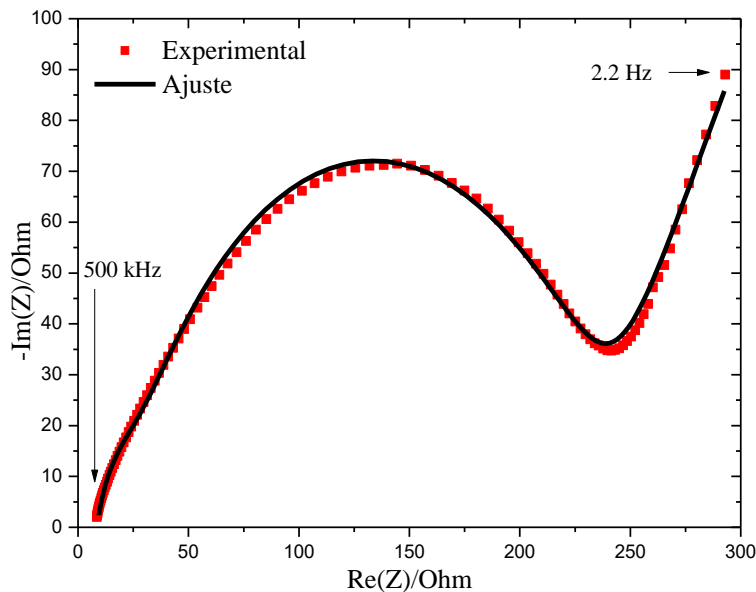


Figura 4.21 Diagrama de Nyquist de la batería recién ensamblada

Una vez obtenido el espectro experimental se procedió a hacer el ajuste de la curva para proponer un circuito eléctrico, el ajuste se llevó a cabo por medio del software EC-Lab. En la parte superior de Figura 4.22 se presenta el modelo propuesto para nuestro sistema, los microalambres en la pasta. Debido a que los microalambres se encuentran inmersos en una matriz de C y el grosor de la capa no es homogéneo no se pueden considerar efectos capacitivos ideales sino elementos de fase constante (Q). El modelo propuesto se compone de una resistencia en serie y tres resistencias en paralelo con un elemento de fase constante, RQ (Figura 4.22a).

En la parte inferior de Figura 4.22 se presenta un esquema en donde es posible apreciar la asociación de cada elemento eléctrico. R_E y Q_E corresponden al electrolito, R_{Si} y Q_{Si} al Si y, R_M y Q_M se asocian a la matriz, la mezcla entre el *CB* y el *CMC*. La resistencia en serie (R_S) puede atribuirse a los contactos eléctricos como el tornillo, el soporte y los cables. Por otro lado, los resistores con un elemento de fase constante en paralelo usualmente describen procesos de transferencia de carga [88], [89].

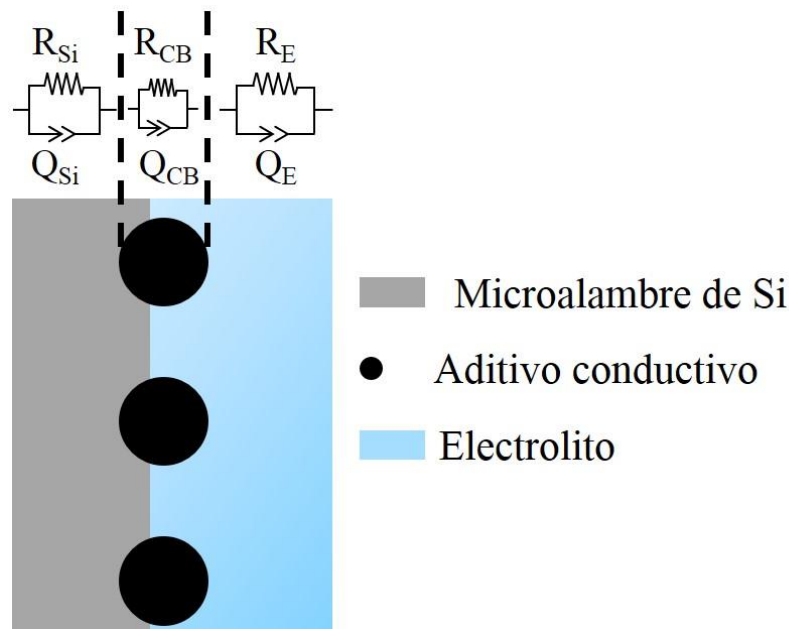


Figura 4.22 Modelo propuesto para los ánodos de pasta.

La asociación de los valores con los elementos fue posible debido al producto RQ también llamado constante de tiempo (τ), la cual caracteriza diferentes procesos como la conducción iónica o electrónica. Se determinaron 3 constantes de tiempo, una de ellas presentó el valor más elevado, por lo que se asoció a la transferencia de carga a través de los microalambres de Si ($\tau_{Si}= 2.17$ s) mientras que las constantes más pequeñas se asociaron con procesos rápidos como la conducción iónica asociada con la transferencia de carga a través del electrolito ($\tau_E= 2.58$ ms) y electrónica asociada a la conducción a través de la matriz ($\tau_M= 12$ μ s) [90]. Los valores asociados a cada elemento se exhiben en la Tabla 4.1, el elemento “a” se asocia con la idealidad que tiene Q con respecto a un capacitor ideal.

Elemento	Valor	Unidades
R_S	8.56	Ohm
Q_{Si}	1.675×10^{-3}	F
a_{Si}	0.6613	
R_{Si}	1300	Ohm
Q_M	0.939×10^{-6}	F
a_M	0.9348	
R_M	12.84	Ohm
Q_E	11.93×10^{-6}	F
a_E	0.7258	
R_M	216.7	Ohm

Tabla 4.1 Valores para los distintos elementos del circuito propuesto para una batería recién ensamblada.

Para continuar con el estudio del ánodo, se analizó la impedancia de la batería cargada bajo las mismas condiciones que con la batería recién ensamblada. Como en el caso anterior también fue posible ajustar un circuito constituido por una resistencia en serie con tres sistemas RQ en paralelo. El espectro de impedancia se presenta en la Figura 4.23 en donde se puede apreciar un cambio en la forma de la curva además de que los valores crecieron por un orden de magnitud.

Con la finalidad de aclarar lo sucedido en el sistema, en la Figura 4.24 se presenta un esquema de los elementos de la batería cargada. La R_E y Q_E aparecen nuevamente debido a que se espera que el electrolito no se degrade al cargarse la batería. Por otro lado es posible apreciar la presencia de dos sistemas RQ ausentes en la batería recién ensamblada: uno asociado con el microalambre de Si aleado con el Li y otro que tiene que ver con la formación del SEI [91], [92], [93].

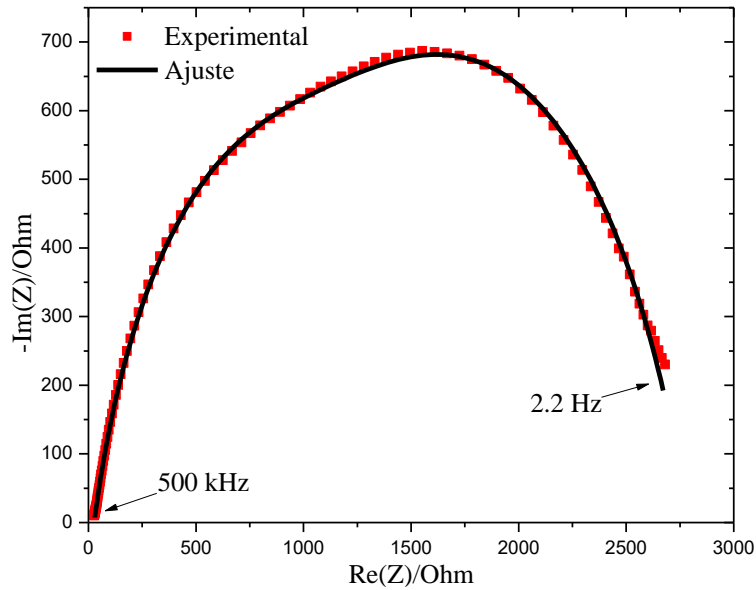


Figura 4.23 Diagrama de Nyquist para una batería cargada.

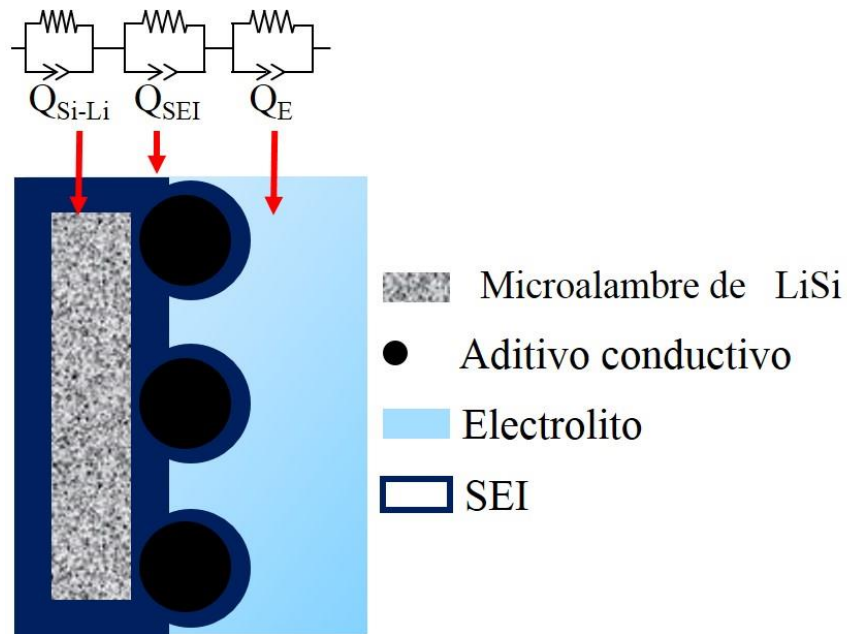


Figura 4.24 Modelo propuesto para los ánodos de pasta después de la inserción de Li.

Haciendo uso de la τ (constante de tiempo) fue posible asociar los elementos eléctricos con los componentes de los ánodos. La constante de tiempo de mayor valor se asocia con la transferencia de carga a través del microalambre, que en esta ocasión no se encuentra solamente compuesto por Si sino que ahora es una aleación con Li ($\tau_{\text{LiSi}} = 18.58$ ms). Mientras que la de menor valor se pudo asociar con la transferencia de carga a través del SEI ($\tau_{\text{SEI}} = 1.85$

ms). Los valores de los elementos se presentan en la tabla 4.2. El hecho de que los elementos asociados a la matriz no aparezcan se debe a que sus valores son pequeños comparados a los del sistema (microalambres de LiSi y SEI).

Elemento	Valor	Unidades
R_s	26.62	Ohm
Q_{SiLi}	10.79 x10 ⁻⁶	F
a_{SiLi}	0.7286	
R_{SiLi}	1722	Ohm
Q_{SEI}	2.262 x10 ⁻⁶	F
a_{SEI}	0.7991	
R_{SEI}	818	Ohm
Q_E	11.93 x10 ⁻⁶	F
a_E	0.7258	
R_E	216.7	Ohm

Tabla 4.2 Valores para los distintos elementos del circuito propuesto para una batería cargada.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se propuso una metodología para la obtención de microalambres de Si por medio de grabado químico para su utilización en baterías de ion de Li. A partir de los resultados presentados se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Con la metodología propuesta fue posible obtener microalambres de Si con un diámetro de 1.4 a 1.7 μm y con longitud modulable, las estructuras obtenidas podían ser de tan cortas como 50 μm y tan largas como 130 μm .
- Los microalambres obtenidos poseían una característica interesante, un gradiente de porosidad debido a la disolución el re-depósito de las partículas de Ag, no obstante el patrón se mantuvo.
- Al modificar la metodología propuesta fue posible reducir la porosidad de los microalambres. Estos últimos fueron utilizados para las pruebas en baterías.
- Tanto los microalambres con gradiente de porosidad como los de porosidad reducida probaron ser altamente reproducibles.

Una vez obtenidas las estructuras se procedió a la fabricación de ánodos de pasta utilizando los microalambres de Si, CB y CMC, a partir de las pruebas realizadas se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se determinó el voltaje de operación de los ánodos de pasta por medio de voltamperometría cíclica, la ventana de potencial se encuentra en un rango de 0.1 a 0.7 V. También fue posible observar el potencial de la formación del SEI en los microalambres.
- Por medio de voltamperometría cíclica también se determinó que las partículas de Ag interaccionan de forma mínima con Li, y lo hacen de manera reversible. Debido a que su cantidad en los ánodos es menor al 1 %, su presencia no afectará el rendimiento de los ánodos.
- La ciclabilidad de las baterías no fue lo esperado ya que la capacidad decaía a partir del segundo ciclo, después de un estudio extensivo se llegó a la conclusión de que las baterías

ensambladas poseen alta impedancia por lo que el equipo no alcanzaba a cargar por completo la batería. La capacidad máxima alcanzada con el ciclador fue de 1796 mAh/g.

- Se ideó otra forma de cargar las baterías, de forma galvanostática y potenciostática, alcanzando una capacidad de 2212 mAh/g.
- Los microalambres con el Li incorporado presentaron una expansión de volumen de 48 %. En este sentido, la poca porosidad de las estructuras ayudó a contener la expansión de las mismas cuando se incorporó el Li al Si y por tanto se mantiene la estructura.
- Los microalambres presentaron la formación del SEI, esto se confirmó por medio de EDS. La capa formada está compuesta de F y O, elementos presentes en el electrolito.
- Se realizó un estudio de espectroscopía de impedancia de la batería antes de iniciar la carga y después de la carga. Fue posible ajustar un circuito RQ al sistema además de poder asociar los elementos eléctricos con los componentes del ánodo fabricado.
- Al cargarse la batería algunos de los elementos cambian, con excepción del electrolito, y por tanto los valores de los elementos eléctricos. Tal es el caso de los microalambres dado que no son de Si sino ahora son una aleación de Si con Li. Otro caso es la formación del SEI y debido a que los valores son superiores, por un orden de magnitud, es difícil poder observar la contribución de la matriz al circuito eléctrico.

REFERENCIAS

- [1] A. Manthiram, "Materials aspects: an overview," in *Lithium batteries, science and technology*, USA, Springer Science & Business, 2009.
- [2] T. Nagaura, *Progress in batteries and solar cells* Vol. 10, USA: JEC Press Inc. , 1991.
- [3] R. J. Brodd, "Introduction: synopsis of the lithium-ion battery markets," in *Lithium-ion batteries science and technology*, USA, Springer Science & Business, 2009.
- [4] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, pp. 359-367, 2001.
- [5] J. Chen, "Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries," *Materials*, vol. 6, pp. 156-183, 2013.
- [6] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo and R. P. Raffaele, "Carbon nanotubes for lithium ion batteries," *Energy & Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 638-656, 2009.
- [7] Y. Abu-Lebdeh, *Nanotechnology for lithium-ion batteries*, USA: Springer Science & Business, 2013.
- [8] B. Scrosati, "Recent advances in lithium ion battery materials Recent advances in lithium ion battery materials," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 2461-2446, 2000.
- [9] M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong and C. O'Dwyer, "Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 9433-9460, 2014.
- [10] L. Monconduit, L. Croguennec and R. Dedryvère, *Electrodes for Li-ion batteries: materials, mechanisms and performance*, UK: John Wiley & Sons, 2015.
- [11] S. Santhanagopalan, K. Smith, J. Neubauer, G.-H. Kim, A. Pesaran and M. Keyser, *Design and analysis of large lithium-ion battery systems*, USA: Artech House, 2015.
- [12] A. Yoshino, "Development of the lithium-ion batteries and recent technological tend," in *Lithium-ion batteries: advances and applications*, USA, Springer Science+Business Media, 2014.
- [13] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White and R. T. Long, *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*, USA: Springer Science+Business Media, 2011.
- [14] Y. Wu, X. Yuan, S. Zhao and T. v. Ree, "Introduction," in *Lithium-ion batteries: fundamentals and applications*, USA, CRC Press, 2015.
- [15] R. Alcántara, P. Lavela, C. Pérez-Vicente and J. L. Tirado, "Anode materials for lithium-ion batteries," in *Lithium-ion batteries advanced materials and technology*, USA, CRC Press, 2012.

- [16] C. J. Wen and R. Huggins, "Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system," *J. Solid State Chem.*, vol. 37, pp. 271-278, 1981.
- [17] B. A. Boukamp, G. C. Lesh and R. A. Huggins, "All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, pp. 725-729, 1981.
- [18] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima and J. Yamaki, "Study of $\text{Li}_3-x\text{M}_x\text{N}$ (M: Co, Ni or Cu) system for use as anode material in lithium rechargeable cells," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 785-789, 1996.
- [19] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.-M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries," *Nature*, vol. 407, pp. 496-499, 2000.
- [20] H. Zhao, "Lithium titanate-based anode materials," in *Rechargeable batteries: materials, technologies and new trends*, USA, Springer, 2015.
- [21] E. Quiroga-González, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen and H. Föll, "How to make optimized arrays of si wires suitable as superior anode for li-ion batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, pp. E119-E123, 2011.
- [22] B. Liang, Y. Liu and Y. Xu, "Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 469-490, 2014.
- [23] R. A. Huggins and W. D. Nix, "Decrepitation model for capacity loss during cycling of alloys in rechargeable electrochemical systems," *Ionics*, vol. 6, pp. 57-63, 2000.
- [24] A. Mauger and C. M. Julien, "Nanoscience supporting the research on the negative electrodes of li-ion batteries," *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 2279-2301, 2015.
- [25] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcilwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires," *Nat. Nanotech.*, vol. 3, pp. 31-35, 2008.
- [26] K.-Q. Peng, X. Wang, L. Li, Y. Hu and S.-T. Lee, "Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage," *Nano Today*, vol. 8, pp. 75-97, 2013.
- [27] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, R. A. Huggins and Y. Cui, "Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires," *J. Power Sources*, vol. 189, pp. 34-39, 2009.
- [28] I. Ryu, J. W. Choi, Y. Cui and W. D. Nix, "Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 59, pp. 1717-1730, 2011.
- [29] E. Quiroga-González, J. Carstensen and H. Föll, "Good cycling performance of high-density arrays of Si microwires as anodes for Li ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 101, no. 1, pp. 93-98, 2013.

- [30] E. Quiroga-González, J. Carstensen and H. Föll, "Scalable processing and capacity of Si microwire array anodes for Li ion batteries," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, pp. 417-421, 2014.
- [31] X. Li, "Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures: a review of characteristics and applications in photovoltaics," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 16, pp. 71-81, 2012.
- [32] V. Schmidt, S. Senz and U. Gosele, "Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires," *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 931-935, 2005.
- [33] W. K. Choi, T. H. Liew and M. K. Dawood, "Synthesis of silicon nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching," *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 3799-3802, 2008.
- [34] J. d. Boor, N. Geyer, J. V. Wittemann, U. Gösele and V. Schmidt, "Sub-100 nm silicon nanowires by laser interference lithography and metal-assisted etching," *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 095302-095306, 2012.
- [35] S. G. Cloutier, C. H. Hsu, P. A. Kossyrev and J. Xu, "Enhancement of radiative recombination in silicon via phonon localization and selection-rule breaking," *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 841-844, 2006.
- [36] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. d. Boor and U. Gösele, "Metal-assisted chemical etching of silicon: a review," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 285-308, 2011.
- [37] S. Yae, Y. Morii, N. Fukumuro and H. Matsuda, "Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 352-356, 2012.
- [38] K. Tsujino and M. Matsumura, "Morphology of nanoholes formed in silicon by wet etching in solutions containing HF and H₂O₂ at different concentrations using silver nanoparticles as catalysts," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 28-34, 2007.
- [39] T. Hadjersi, N. Gabouze, E. S. Kooij, A. Zinine, A. Ababou, W. Chergui, H. Cheraga, S. Belhousse and A. Djeghri, "Metal-assisted chemical etching in HF/Na₂S₂O₈ or HF/KMnO₄ produces porous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 459, pp. 271-275, 2008.
- [40] K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan and S. T. Lee, "Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution," *Chem. Eur. J.*, vol. 12, pp. 7942-7947, 2006.
- [41] M. Abouda-Lachiheb, N. Nafie and M. Bouaicha, "The dual role of silver during silicon etching in HF solution," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 455-459, 2012.
- [42] S. Bastide, N. L. Quang, R. Monna and C. Lévy-Clément, "Chemical etching of Si by Ag nanocatalysts in HF-H₂O₂: application to multicrystalline Si solar cell texturisation," *Phys Status Solidi C*, vol. 6, pp. 1536-1540, 2009.
- [43] Y. Liu, G. Ji, J. Wang, X. Liang, Z. Zuo and Y. Shi, "Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H₂O₂ concentration," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 663-671, 2012.

- [44] H. Morinaga, M. Suyama and T. Ohmi, "Mechanism of metallic particle growth and metal-induced pitting on si wafer surface in wet chemical processing," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 2834-2841, 1994.
- [45] X. Li and P. W. Bohn, "Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, pp. 2572-2572, 2000.
- [46] S. Li, W. Ma, Y. Zhou, X. Chen, Y. Xiao, M. Ma, W. Zhu and F. Wie, "Fabrication of porous silicon nanowires by MACE method in HF/H₂O₂/AgNO₃ system at room temperature," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, pp. 196-203, 2014.
- [47] C. Chartier, S. Bastide and C. Lévy-Clément, "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂," *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 5509-5516, 2008.
- [48] T. Shimizu, T. Yamaguchi, F. Inoue, M. Inada and S. Shingubara, "AgNO₃-dependent morphological change of si nanostructures prepared by single-step metal assisted etching method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 11PE02, 2012.
- [49] Z. R. Smith, R. L. Smith and S. D. Collins, "Mechanism of nanowire formation in metal assisted chemical etching," *Electrochim. Acta*, vol. 92, pp. 139-147, 2013.
- [50] M. J. Madou, *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*, USA: CRC Press, 2002.
- [51] M. Lu, *Silicon heterojunction solar cell and crystallization of amorphous silicon*, Newark, Delaware: Ph. D dissertation, Dept. of Physics & Astronomy , UD, 2008.
- [52] M. P. Groover, *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems*, USA: John Wiley & Sons, 2010.
- [53] D. Banks, *Microengineering, MEMS and interfacing: a practical guide*, USA: CRC Press, 2006.
- [54] M. J. Madou, *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology volume II: manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology*, USA: CRC Press, 2011.
- [55] S. Landis, *Lithography*, UK: John Wiley & Sons, 2011.
- [56] E. T. Carlen, J. G. Bommer, J. W. v. Nieuwkastele and A. v. d. Berg, "Silicon and glass micromachining," in *Lab on a chip technology: fabrication and microfluidics*, UK, Horizon Scientific Press, 2009.
- [57] D. R. Hines, N. P. Siwak, L. A. Mosher and R. Ghodssi, "MEMS lithography and micromachining techniques," in *MEMS materials and processes handbook*, USA, Springer Science & Business, 2011.
- [58] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [59] S. Bilal, "Cyclic voltammetry," in *Encyclopedia of applied electrochemistry*, New York, Springer, 2014.

- [60] R. G. Compton, E. Laborda and K. R. Ward, *Understanding voltammetry: simulation of electrode processes*, Singapore: World Scientific, 2013.
- [61] J. Wu, X.-Z. Yuan and H. Wang, "Cyclic Voltammetry," in *PEM fuel cell diagnostic tools*, USA, CRC Press, 2012.
- [62] A. D. Spong, G. Vitins and J. R. Owen, "High-throughput discovery of battery materials," in *Combinatorial and high-throughput discovery and optimization of catalysts and materials*, USA, CRC Press, 2006.
- [63] A. Chagnes, "Fundamentals in electrochemistry and hydrometallurgy," in *Lithium process chemistry: resources, extraction, batteries, and recycling*, USA, Elsevier, 2015.
- [64] B. F. D. Blasio, "Impedance spectroscopy," in *Encyclopedia of medical devices and instrumentation*, Canada, John Wiley & Sons, 2006.
- [65] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy," *Annals of biomedical engineering*, vol. 20, pp. 289-305, 1992.
- [66] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, "Theory," in *Impedance spectroscopy: theory, experiments, and applications*, USA, John Wiley & Sons, 2005.
- [67] V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*, USA: John Wiley & Sons, 2012.
- [68] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang and J. Zhang, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells*, UK: Springer Science & Business, 2010.
- [69] J. Bisquert and F. Fabregat-Santiago, "Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells," in *Dye-sensitized solar cells*, France, EPFL Press, 2010.
- [70] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, USA: John Wiley & Sons, 2008.
- [71] A. I. Zia and S. C. Mukhopadhyay, *Electrochemical sensing: carcinogens in beverages*, Switzerland: Springer, 2016.
- [72] S.-M. Park and J.-S. Yoo, "Peer reviewed: electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements," *Anal. Chem.*, vol. 75, p. 455A–461A, 2003.
- [73] M. O. Farooq, *Study of electroless mesoporousification of lightly doped Silicon p-type by different methods*, Kiel, Schleswig-Holstein: MSc. dissertation, Faculty of engineering, CAU, 2014.
- [74] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions, i. orientation dependence and behavior of passivation layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, pp. 3612-3626, 1990.

- [75] K. Peng, A. Lu, R. Zhang and S.-T. Lee, "Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, p. 3026–3035, 2008.
- [76] N. Geyer, B. Fuhrmann, H. S. Leipner and P. Werner, "Ag-mediated charge transport during metal-assisted chemical etching of silicon nanowires," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, p. 4302–4308, 2013.
- [77] X. Zhong, Y. Qu, Y.-C. Lin, L. Liao and X. Duan, "Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, p. 261–270, 2011.
- [78] S. Hansen, E. Quiroga-González, J. Carstensen and R. Adelung, "Size-dependent physicochemical and mechanical interactions in battery paste anodes of Si-microwires revealed by Fast-Fourier-Transform Impedance Spectroscopy," *J. Power Sources*, vol. 349, pp. 1-10, 2017.
- [79] H.-J. Choi, S. Baek, H. S. Jang, S. B. Kim, B.-Y. Oh and J. H. Kim, "Optimization of metal-assisted chemical etching process in fabrication of p-type silicon wire arrays," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, pp. S25-S29, 2011.
- [80] M. Ge, J. Rong, X. Fang, A. Zhang, Y. Lu and C. Zhou, "Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes," *Nano Res.*, vol. 6, p. 174–181, 2013.
- [81] M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyan, Y. H. Lee and D. Pribat, "Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 9566–9586, 2013.
- [82] L. Zhong, C. Beaudette, J. Guo, K. Bozhilov and L. Mangolini, "Tin nanoparticles as an effective conductive additive in silicon nodes," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 30952, 2016.
- [83] L. Hu, A. Tornheim, S. S. Zhang and Z. Zhang, "Additives for functional electrolytes of Li-ion batteries," in *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends*, Springer, 2015, p. 263.
- [84] P. Verma, P. Maire and P. Novák, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 6332–6341, 2010.
- [85] E. Quiroga-Gonzalez, J. Carstensen and H. Föll, "Structural and electrochemical investigation during the first charging cycles of silicon microwire array anodes for high capacity Lithium ion batteries," *Materials*, vol. 6, p. 626, 2013.
- [86] M. Obrovac and L. Krause, "Reversible cycling of crystalline silicon powder," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, p. A103, 2007.
- [87] K. Kang, H. Lee, D. Han, G. Kim, D. Lee, G. Lee, Y. Kang and M. Jo, "Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three dimensional Li-ion battery," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 0531101, 2010.
- [88] H. Beyenal and B. J. T., *Biofilms in bioelectrochemical systems: from laboratory practice to data interpretation*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

- [89] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang and A. Manivannan, "Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 3981-3987, 2011.
- [90] S. Hansen, E. Quiroga-González, J. Carstensen and H. Föll, "Size-dependent cyclic voltammetry study of silicon microwire anodes for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 217, p. 283-291, 2016.
- [91] S. Noehren, E. Quiroga-González, J. Carstensen and H. Foell, "Electrochemical fabrication and characterization of silicon microwire anodes for li ion batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, pp. A373-A379, 2016.
- [92] X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu and H. Gao, "Regulated breathing effect of silicon negative electrode for dramatically enhanced performance of Li-ion battery," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, p. 1329-1469, 2015.
- [93] J. Wan, A. F. Kaplan, J. Zheng, X. Han, Y. Chen, N. J. Weadock, N. Faenza, S. Lacey, T. Li, J. Guo and L. Hu, "Two dimensional silicon nanowalls for lithium ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 6051-6057, 2014.