



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”

Silicio con canales conductivos de carbón como ánodo de baterías de ion-Li

Tesis presentada por

Mayara del Pilar Osorio García

para obtener el grado de

Maestra en Ciencias

(En la Especialidad de Ciencia de Materiales)

Dirigida por

Dr. Enrique Quiroga González

Puebla, México

Noviembre, 2017

© 2017 – Mayara del Pilar Osorio García

Derechos Reservados

*La quietud y el orden de la perfección recaen en aburrida monotonía,
por el contrario el caos y el desorden le otorga una interesante dinámica a la vida misma.*

Mayara Osorio

Agradecimientos

Al Dr. Enrique Quiroga González, primeramente por su confianza, además de su paciencia y todo el conocimiento que me ha transmitido. Desde luego también agradezco las jornadas tan amenas de trabajo. Él es una gran persona a quien aprecio y admiro.

A la Dra. Ma. Eugenia Mendoza por darme su confianza, sin conocerme. Por el apoyo recibido no sólo en el ámbito académico, sino también en el personal.

Al comité revisor de esta tesis, al Dr. A. Méndez Blas, a la Dra. E. Gómez Barojas y al Dr. J. Villanueva Cab, por sus comentarios y sugerencias en favor de este trabajo.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” (IFUAP), por su contribución como casa de estudios a mi formación académica. Agradezco las facilidades que se me otorgaron para el uso de instalaciones y equipo, permitiéndome llevar a cabo este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico por medio de la beca de maestría número 586032.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa II. Investigación y Posgrado. Aseguramiento de la calidad en el Posgrado. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2013-2017.

A mis amigos, a los de siempre y a los hechos en este Instituto. He tenido la fortuna de encontrar en el camino a personas maravillosas. Gracias por su amistad y compañía; los aprecio mucho.

Por último pero a los más importantes, a mi familia. Gracias por toda su confianza, apoyo, respeto, y sobre todo, por el amor incondicional que me demuestran todos los días; los amo.

Resumen

En la presente tesis, se aborda el problema de las limitaciones de velocidad de carga/descarga de ánodos a base de Si. La solución propuesta en este trabajo es el crear canales conductivos de carbón en el interior de Si. La propuesta consiste en la fabricación de ánodos de un composito a base de silicio poroso y carbón (SiPC), por medio de grabado químico asistido por metal (MACE, por sus siglas en inglés) de poros en Si (creación de silicio poroso - SiP) y posterior pirólisis de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$, usado como precursor de carbón) en el interior de los poros. La idea es que los canales de carbón aumenten la conductividad electrónica de Si al tenerlo en forma del composito, mejorando así su velocidad de carga/descarga en comparación con SiP. Los resultados de espectroscopía de impedancia (EI) muestran aumento en la conductividad electrónica de SiP debido a la adición de carbón. Esto también se puede inferir de las curvas de ciclado de carga/descarga, donde los ánodos de SiPC alcanzan capacidades mayores a los de SiP a velocidades iguales de carga. Tomando en cuenta que se tiene una misma cantidad de material activo (Si) en ambos conceptos de ánodo, se puede decir que los ánodos de SiPC soportan velocidades de carga/descarga superiores. Con base en los resultados experimentales se presenta un modelo de transporte de carga, que explica el comportamiento eléctrico del material fabricado.

Abstract

In the present thesis, the problem of charging rate limitations of Si anodes is attacked. The solution proposed in this work is to create carbonaceous conductive channels inside Si. The proposal consists of fabricating anodes of a composite of porous silicon and carbon (SiPC), by means of Metal-Assisted Chemical Etching (MACE) of pores in Si (creation of porous silicon - SiP) and subsequent pyrolysis of sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$, used as a carbon precursor) inside the pores. It is intended that the carbonaceous channels increase the electronic conductivity of Si in the form of the composite SiPC, improving its charge/discharge rates in comparison with SiP. Impedance Spectroscopy (IS) observations show increased electron conductivity of SiP by adding carbon. This can also be inferred from charge/discharge cycling curves, where SiPC anodes reach higher capacities than SiP anodes at equal charging rates. Considering that there is a same amount of active material (Si) in both anode types, it can be said that SiPC anodes support higher charge/discharge rates. Based on the experimental results, a charge transport model is presented, which explains the electrical behavior of the fabricated material.

Participación en eventos

- ❖ Silicon with carbonaceous conductive channels as anode for Li-ion batteries. M. Osorio-García, E. Quiroga-González. MicroEchem 2016 / Energy Storage Discussions. Querétaro, México. Noviembre 7th – 9th (2016).
- ❖ Silicon with carbonaceous conductive channels as anode for Li-ion batteries. M. Osorio-García, E. Quiroga-González. XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017). Cancún, México, Agosto 20-25 (2017).
- ❖ Enhancing the cycling rate of silicon anodes for Li ion batteries incorporating carbonaceous conductive channels. M. Osorio-García, E. Quiroga-González. Energy Storage Discussions. Puebla, México, Noviembre 20 – 21 (2017).

Contenido

| | |
|---|------------|
| Agradecimientos | iv |
| Resumen | v |
| Abstract | vi |
| Participación en eventos | vii |
| Capítulo 1: Introducción | 1 |
| Capítulo 2: Marco teórico | 5 |
| 2.1 Fundamentos de baterías | 5 |
| 2.1.1 Parámetros fundamentales de baterías secundarias | 6 |
| 2.1.2 Baterías de ion-Li | 8 |
| 2.1.3 Ánodos de Si-C | 10 |
| 2.2 Técnicas de caracterización de baterías | 12 |
| 2.2.1 Voltamperometría Cíclica | 13 |
| 2.2.2 Espectroscopía de Impedancia | 15 |
| 2.3 Técnicas de micro-fabricación de electrodos | 21 |
| 2.3.1 Grabado Químico Asistido por Metal (MACE) | 21 |
| Capítulo 3: Detalles Experimentales | 25 |
| 3.1 Preparación de compositos | 25 |
| 3.2 Preparación de ánodos de pasta | 28 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 3.3 | Ensamble de baterías de media celda | 29 |
| 3.4 | Caracterización | 30 |
| Capítulo 4: Resultados y discusión | | 31 |
| 4.1 | Características de SiP y SiPC | 31 |
| 4.1.1 | Estructura de SiP | 31 |
| 4.1.2 | Estructura y composición del composito SiPC | 33 |
| 4.1.3 | Espectroscopía de Impedancia de SiP y SiPC | 37 |
| 4.2 | Características de los ánodos y su comportamiento en baterías | 45 |
| 4.2.1 | Morfología del ánodo de pasta | 45 |
| 4.2.2 | Voltamperometría Cíclica | 46 |
| 4.2.3 | Pruebas de rendimiento en baterías | 47 |
| 4.2.4 | Espectroscopía de Impedancia de baterías de media celda | 49 |
| Capítulo 5: Conclusiones | | 60 |
| Bibliografía | | 61 |

Capítulo 1

Introducción

Las baterías surgen de la necesidad de almacenar energía eléctrica en forma práctica y segura. Hoy en día existe una amplia gama de ellas, con diferentes características para una variedad de aplicaciones. Una de las baterías con mayor aceptación es la denominada batería de iones de Li (usualmente denotada en la literatura como LiB [1]) debido principalmente a su alta densidad energética y su mínimo efecto de memoria [2, 3]. La densidad de energía hace referencia a la cantidad de energía (en forma de carga eléctrica) que puede almacenar un dispositivo por unidad de peso o volumen. Por otra parte, el efecto memoria es el fenómeno que se da en baterías de condicionarse (capacidad de “recordar”) a cierto nivel máximo de carga o descarga al que continuamente se está sometiendo, impidiendo poder cargarse o descargarse más allá de ese límite.

Sin embargo, el continuo desarrollo de dispositivos eléctricos conlleva la necesidad de baterías con mayor capacidad de almacenamiento, volúmenes cada vez más pequeños y mejor rendimiento en general. Para ello se trabaja en la investigación de nuevos electrolitos y materiales para electrodos. Uno de los elementos de la batería que recibe mucha atención de la comunidad científica y tecnológica, por representar una gran área de oportunidad de mejora, es el ánodo.

Actualmente el material más usado como ánodo en las LiBs es grafito, debido a que es un material de bajo costo y de bajo voltaje de operación, y principalmente a que presenta una estructura cristalina laminar, permitiendo que se alojen iones Li^+ entre las capas del material. No obstante, las aplicaciones actuales que demandan más energía hacen que la capacidad de grafito (372 mAh/g) no sea suficiente, motivando la búsqueda de un sustituto [4]. Silicio es considerado uno de los materiales para ánodo más atractivos para sustituir al grafito, no sólo por su alta capacidad volumétrica (2400 mAh/cm³) y gravimétrica (4200 mAh/g) [5], sino también por su abundancia, bajo costo y baja toxicidad.

La capacidad gravimétrica y volumétrica de Si 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 [3, 6,7]. Sin embargo, al ser empleado sin ningún aditivo conductor, presenta deficiencias en las velocidades de carga/descarga. Son varios los informes que se pueden encontrar en la literatura en años recientes, en los que se pretende mejorar la conductividad de los ánodos de Si mediante el recubrimiento con una capa conductora. En la mayoría de estos trabajos, se ha utilizado carbón como aditivo conductor [8-13], mostrando mejoras en la conducción electrónica.

Además, para usar Si como ánodo es necesario micro- o nano-estructurarlo [14-16], ya que al ser utilizado en bulto tiende a fracturarse provocando pérdidas irreversibles de capacidad. Para lo anterior se han utilizado diversas técnicas de micro-fabricación. Entre ellas, las más recurridas son las técnicas de grabado, dentro de las cuales el grabado químico asistido por metal (MACE, por sus siglas en inglés) ha mostrado ser un método competitivo debido a su sencillez y bajo costo. Este método se ha utilizado principalmente en campos como la conversión de energía solar, en sensores químicos y biológicos, en conversión de energía térmica y en almacenamiento de energía [17-19].

Las limitaciones de velocidad en ánodos a base de Si son atendidas en esta tesis. Mediante la creación de canales conductivos de carbón en el interior de Silicio poroso (SiP), haciendo poros en Si por medio de MACE y realizando una posterior pirólisis de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

(sacarosa) en el interior de los poros. Este material orgánico (sacarosa) tiene la ventaja de ser económico y es posible obtenerlo en grado reactivo, lo cual facilita la reproducibilidad de los experimentos. La hipótesis de la tesis es que los canales de carbón en Si (produciendo composites SiPC) permitirán una mejora en la velocidad de carga/descarga, en comparación con los ánodos basados sólo en SiP, debido al mejoramiento del transporte de carga, específicamente el transporte electrónico.

El presente trabajo se encuentra dividido en cinco capítulos que muestran el desarrollo del mismo. En el segundo capítulo (marco teórico), se presentan las herramientas para introducir al argot sobre baterías, y conocer sobre las técnicas y métodos que fueron empleados como parte de la metodología de este trabajo, procurando un mejor entendimiento del mismo. El tercer capítulo presenta los detalles experimentales del trabajo, desde la metodología para la obtención del material anódico hasta el procedimiento para las pruebas de rendimiento del dispositivo final. Los resultados obtenidos se presentan y discuten en el cuarto capítulo. Para finalizar, se derivan las conclusiones del trabajo en el quinto capítulo.

Objetivo general y objetivos específicos

Objetivo general:

Hacer canales conductivos de carbón en el interior de micropartículas de Si para mejorar la velocidad de carga/descarga de Si al usarlo como ánodo en baterías de ion-Li.

Objetivos específicos:

- ❖ Porosificar Si por medio de MACE.
- ❖ Hacer canales conductivos en el interior de los poros en Si, obteniendo compositos Si-carbón.
- ❖ Realizar caracterización morfológica y eléctrica de los compositos obtenidos.
- ❖ Preparar ánodos de baterías con los compositos obtenidos.
- ❖ Realizar pruebas de rendimiento de los ánodos en baterías de iones Li^+ .
- ❖ Analizar la mejora en conductividad y velocidad de carga/descarga de ánodos a base de los compositos en comparación con ánodos Si porosificado sin canales de carbón.
- ❖ Confirmar que dados los mecanismos de transporte en un ánodo poroso de silicio, principalmente el transporte electrónico se ve afectado al introducir canales de carbón.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Fundamentos de baterías

Una batería es un dispositivo que transforma la energía química (contenida en los materiales activos) en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción. Básicamente, en el interior de una batería encontramos una o varias celdas, las cuales están formadas por dos electrodos de metal o de material compuesto. Al electrodo negativo se le conoce como ánodo, y al positivo como cátodo. Estos electrodos están inmersos en un conductor iónico llamado electrolito [20], como se esquematiza en Fig. 2.1. Entre dichos electrodos se coloca un separador, que es un elemento aislante electrónico que impide el corto circuito entre electrodos y, a la vez, permite la conducción iónica. A los contactos eléctricos hacia los electrodos se les denomina colectores de corriente. Para ello se usan comúnmente láminas de Cu (para el ánodo) y Al (para el cátodo) [21].

Las baterías se pueden clasificar en primarias y secundarias. Las primeras no permiten la recarga, es decir, que después de haber extraído la energía contenida en ellas son desechadas. Por otro lado, las baterías secundarias permiten su descarga y recarga por un número finito de ciclos [22]. Este número de ciclos representa la vida útil del dispositivo, la cual está determinada por la estabilidad mecánica, eléctrica y química los materiales del

mismo. Según los materiales con los cuales esté fabricada una batería, existen varios tipos de ellas, como se muestra en Tabla 2.1.

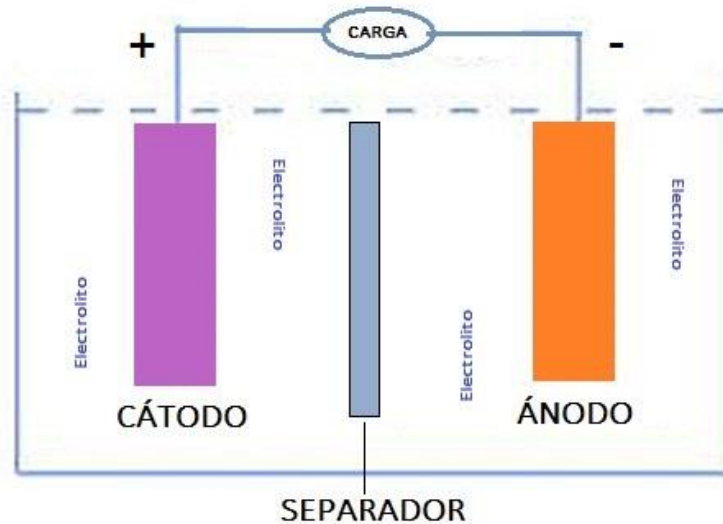


Fig. 2.1. Representación básica de los componentes de una batería.

Tabla 2.1. Algunos tipos de baterías primarias y secundarias.

| Baterías primarias (no recargables) | Baterías secundarias (recargables) |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| Zinc/Carbono o pilas secas (comunes) | Níquel/Cadmio |
| Zinc/Dióxido de Manganeso (alcalinas) | NiMH |
| Óxido de Mercurio | Plomo Ácido |
| Zinc/Aire | Ion Litio |

2.1.1 Parámetros fundamentales de baterías secundarias

Existen diferentes parámetros con los cuales se evalúa el funcionamiento de una batería secundaria. La duración de un ciclo de carga y descarga, por ejemplo, depende de

la energía contenida y de la corriente que demanda el sistema [23]. Otros parámetros a considerar son las capacidades volumétricas y gravimétricas, las velocidades de carga/descarga, la eficiencia coulombica y la pérdida irreversible por ciclo, las cuales se explican a continuación.

Capacidad gravimétrica y volumétrica. La capacidad de almacenamiento de energía de una batería es la cantidad de carga que puede almacenar y entregar. Las unidades de este parámetro están definidas en mAh. De esta manera, una batería con capacidad de 2400 mAh puede entregar al sistema una corriente de 2.4 A (2400 mA) durante 1 h. La capacidad gravimétrica se define como la capacidad por unidad de peso, mientras que la volumétrica es por unidad de volumen. Por ejemplo, el Si posee una capacidad gravimétrica de 4200 mAh/g, y una capacidad volumétrica de 2400 mAh/cm³ [5].

Velocidad de carga/descarga. La velocidad de carga/descarga de una batería se describe comúnmente en unidades C. Éstas indican la porción de la capacidad total que se alcanza en 1 h de carga o descarga [24]. Cuando una batería de 10mAh se carga a 1 C, se le debe proporcionar 10 mA por 1 h. Si la misma batería se carga a una velocidad de 0.5 C, se le debe proporcionar una corriente de 5 mA por 2 h, y si se carga a una velocidad de 2 C, se le suministra una corriente de 20 mA por 30 min.

El “ciclado” de carga/descarga es aplicar una corriente constante de carga que representa cierta velocidad (en unidades C) hasta alcanzar un límite superior de voltaje determinado por la ventana de voltaje de operación del material activo; una vez alcanzado el límite de voltaje, se hace fluir corriente de descarga de la misma magnitud, pero en sentido contrario, hasta alcanzar un límite inferior de voltaje.

Eficiencia coulombica. Una batería no entrega toda la energía que recibe durante el proceso de carga debido a que no todos los electrones que se “inyectan” contribuyen a las reacciones efectivas de una batería. Los electrones que no contribuyen al almacenamiento de carga se desperdician en reacciones parásitas. Del total de electrones

inyectados típicamente sólo el 92-99% contribuyen a la energía entregada durante la descarga. A dicho porcentaje se le llama eficiencia coulombica (CE), y es la relación entre la carga extraída de una batería durante la descarga en comparación con la carga suministrada durante el proceso de carga [25].

$$CE = \left(\frac{\text{capacidad de descarga}}{\text{capacidad decarga}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

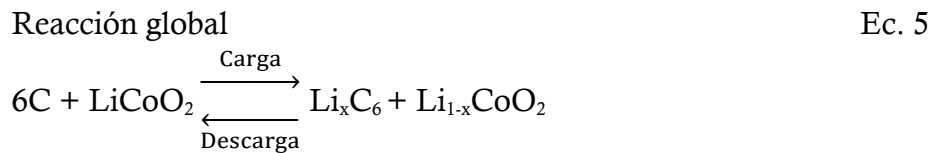
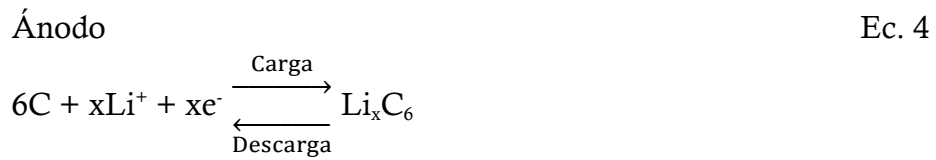
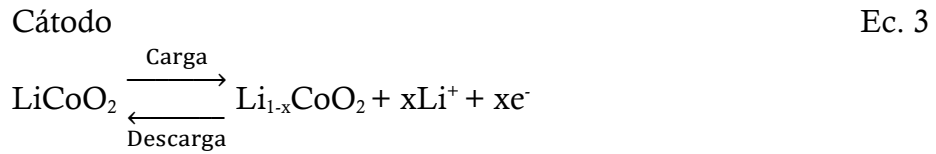
Pérdida irreversible por ciclo. La diferencia entre la capacidad inicial (C_{Inicial}) y la capacidad final (C_{Final}), dividida entre el número de ciclos, nos da la pérdida por ciclo. Entre más pequeña sea esta pérdida, se considera que el rendimiento de la batería es mejor.

$$\text{Pérdida por ciclo} = \frac{C_{\text{Final}} - C_{\text{Inicial}}}{\text{N}^{\circ} \text{de ciclos}} \quad \text{Ec. 2}$$

2.1.2 Baterías de ion-Li

En 1985, un equipo de investigación de la compañía Asahi Chemical dirigido por el japonés Akira Yoshino construyó el primer prototipo de la LiB; una versión recargable y más estable de la batería de Li [2]. Sony fue la primera compañía en comercializar este tipo de baterías, en el año de 1991 [3, 26]. Como se mencionó anteriormente, el éxito y pronta aceptación de estas baterías se debe a su alta densidad de energía, buen rendimiento y mínimo efecto de memoria, a diferencia de los otros conceptos de baterías recargables [21].

El funcionamiento de este tipo de baterías se basa en el tránsito de iones Li^+ entre electrodos. Dichos iones son transportados de electrodo a electrodo a través del electrolito. Para ejemplificar las reacciones que ocurren durante los procesos de carga/descarga, en las siguientes ecuaciones químicas se presentan los procesos de una batería con un cátodo de LiCoO_2 y un ánodo de grafito (los materiales más comunes de electrodos de LiBs) [22]:



Durante el proceso de carga, los iones Li^+ se des-intercalan de la estructura en capas del cátodo (el cual tiene una red octaédrica con un arreglo alternado de capas de Li^+ y Co^{3+}) debido a la diferencia de potencial aplicada (voltaje externo). Al mismo tiempo se libera un electrón oxidando Co^{3+} a Co^{4+} . Esto último ocurre para compensar la carga. El proceso de descarga ocurre al cerrar el circuito (conectándole a la batería un elemento que consuma energía), debido a la diferencia de potencial entre electrodos [19]. Durante la descarga los iones Li^+ se intercalan nuevamente en el cátodo. Para compensar la carga, Co^{4+} se reduce a Co^{3+} ganando un electrón a través del circuito externo. En el ánodo de grafito ocurre un proceso análogo, pero complementario (cuando el cátodo se litia, el ánodo se de-litia) [27]. Fig. 2.2 esquematiza el proceso de descarga de esta clase de baterías. Un ciclo completo de carga y descarga en este tipo de dispositivos es sólo posible gracias a la naturaleza reversible de las reacciones químicas implicadas.

Existen dos formas principales de almacenar iones Li^+ en los electrodos de LiBs. La primera es “intercalación”, los iones Li^+ se alojan entre las capas o canales de los electrodos. La otra forma, es por medio de una aleación física entre Li y el material de los electrodos. Una aleación es una mezcla de dos o más metales o la mezcla entre metales y no metales a nivel atómico. El tipo más simple de aleación es una solución sólida, que consiste de dos o

más elementos dispersos atómicamente en una única fase cristalina [28]. Existen varios elementos que son usados como ánodos formando aleación con Li, algunos de estos elementos se muestran más adelante en la Tabla 2.2, en la cual se comparan características como su capacidad, toxicidad y costo. Por lo general estos materiales presentan capacidades más altas que los materiales que almacenan Li^+ por medio de intercalación.

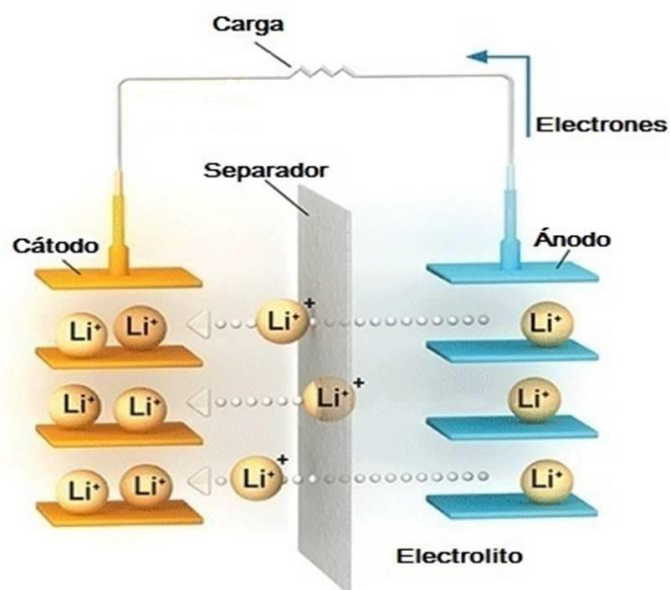


Fig. 2.2. Esquematización del proceso de descarga de una LiB.

2.1.3 Ánodos de Si-C

Los metales en aleación con Li ofrecen una mayor capacidad de almacenamiento de carga que grafito (ver Tabla 2.2). En este sentido Si es el mejor candidato, puesto que su capacidad (gravimétrica y volumétrica) es equivalente a almacenar 4.4 átomos de Li por cada átomo de Si, en la aleación $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [29].

Además de poseer la capacidad más alta entre los materiales de almacenamiento de Li por aleación, silicio es uno de los elementos más abundantes en el planeta. Por otro lado, presenta nula actividad química a temperatura ambiente, y hoy en día sigue siendo uno de

los materiales más usados en la industria de los semiconductores, posibilitando el estructurar el material por una gran variedad de técnicas estándar.

Tabla 2.2. Propiedades de elementos que hacen aleación con Li [30].

| Elemento | Capacidad gravimétrica (mAh/g) | Capacidad volumétrica (mAh/cm ³) | Costo | Toxicidad | Seguridad |
|----------|--------------------------------|--|-------|-----------|-----------|
| Si | 4,200 | 2,400 | Bajo | No | Alto |
| Ge | 1,568 | 2,300 | Alto | Alto | Alto |
| Sn | 990 | 2,020 | Bajo | No | Alto |
| P | 2,600 | 2,250 | Bajo | Alto | Bajo |
| Sb | 660 | 1,890 | Bajo | Alto | Bajo |
| Pb | 549 | 1,790 | Bajo | Alto | Bajo |

A pesar de la gran capacidad de Si, la cual lo convierte en un buen candidato para material anódico, su baja conductividad electrónica genera deficiencias en las velocidades de carga/descarga. En varios trabajos en los que se pretende mejorar la conductividad de los ánodos de Si, lo hacen mediante el recubrimiento con una capa conductora de carbón. En la Tabla 2.3, se presentan algunos de estos trabajos [31]. En la misma tabla se han incluido un par de conceptos de ánodos de Si sin recubrimiento, como referencia.

Particularmente, hablando de las LiBs y de usar Si como material anódico, es importante considerar que la incorporación de Li⁺ en Si conduce a una expansión de volumen en Si de hasta un 300%, valor excesivamente alto comparado con el que presenta grafito (~10%) [32]. Al utilizar Si en bulto estos cambios de volumen fracturan el material,

y dichas fracturas pueden hacer que se pierda el contacto eléctrico entre las partes del ánodo, dejando secciones inactivas (secciones que no se cargan, y sólo añaden peso o volumen al electrodo) [33]. Para mitigar esos efectos, es conveniente realizar micro- o nano-estructurado de Si [12, 13].

Tabla 2.3. Velocidades de carga y pérdidas por ciclo en ánodos de Si/C en LiBs [31].

| Forma | Vel. de carga (unidades C*) | Perdidas por ciclo (mAh/g) |
|---|--------------------------------|-------------------------------|
| Hilos de núcleo de carbón recubierto con Si | 0.119 | 7.27 |
| Partículas porosas de Si recubiertas de carbón | 0.024 | 16.66 |
| Nanohilos de Si recubiertos de carbón, con nanotubos de carbón como aditivo conductor | 0.200 | 7.86 |
| Si-macroporoso recubierto de carbón | 0.008 | 15.00 |
| Nano alambres de Si | 0.200 | 8.75 |
| Nano pilares de Si | 3.788 | 17.18 |

2.2 Técnicas de caracterización de baterías

Los materiales utilizados en LiBs se pueden caracterizar por diversas técnicas, de las que las dos más usadas son la Voltamperometría Cíclica y la Espectroscopía de Impedancia (EI). Estas técnicas de caracterización permiten conocer características eléctricas y electroquímicas de los materiales estudiados.

2.2.1 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría es una técnica de caracterización de materiales en una celda electroquímica aplicando voltaje o corriente (puede ser en modo potencioestático o galvanostático). La respuesta del material/sistema proporciona información sobre transformaciones de fase, concentración de componentes de la celda, transferencia de electrones, procesos redox y reacciones químicas que ocurren en dicho material/sistema. Existen diferentes métodos de voltamperometría disponibles: técnica de barrido lineal, voltamperometría de onda cuadrada, voltamperometría diferencial, voltamperometría DC, voltamperometría cíclica, entre otras [34]. En particular, en el presente trabajo se hace uso de voltamperometría cíclica. Con esta técnica es posible determinar la ventana de potencial en la cual se observan procesos faradáicos electroquímicos (procesos redox, procesos de litación/de-litación, cambios de fase, electrodepósito, etc) [34]. A las curvas de corriente-voltaje obtenidas se les conoce como voltamogramas.

La voltamperometría cíclica se basa en aplicar un barrido lineal de potencial en función del tiempo al electrodo de trabajo en ambos sentidos, es decir, después de llegar al potencial final de la exploración V_{Final} , el potencial se invierte y la exploración continúa hasta que alcanza el valor de potencial inicial $V_{Inicial}$, como se puede ver en Fig. 2.3. Es un método potencioestático donde la respuesta al potencial aplicado se mide en forma de corriente. Los valores de exploración se establecen en un cierto intervalo en el que se podrían observar los procesos faradáicos (observables como picos de corriente en los voltamogramas). Con la ayuda del valor inicial y final del barrido es posible calcular la velocidad de barrido (v) y el tiempo de un ciclo (t):

$$V_{Final} = V_{Inicial} + vt \quad \text{Ec. 6}$$

$$v = \frac{\Delta V}{t}, \quad \text{Ec. 7}$$

Comúnmente la medición se realiza a velocidades de barrido de 0.1 mV/s a 2.5 mV/s, en el régimen de estado quasi-estacionario, donde las corrientes de difusión tienen tiempo suficiente para igualar el gradiente de concentración y asegurar que se produzcan procesos químicos. A estas velocidades también se minimiza la corriente de desplazamiento dada por la acumulación de carga en placas paralelas (corriente no faradámica). La respuesta en corriente de voltamperometría cíclica está limitada por la concentración de precursores que intervienen en el proceso faradámico y por la difusividad y velocidad de reacción de los mismos [35].

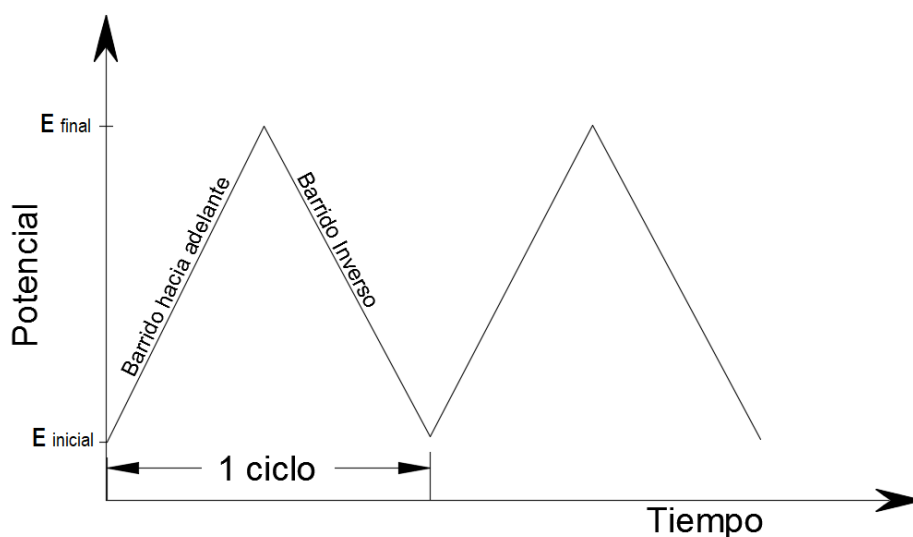


Fig. 2.3. Forma de onda del potencial aplicado durante un experimento típico de voltamperometría cíclica.

Como ejemplo de curvas que se pueden obtener por voltamperometría cíclica, en Fig. 2.4 se muestra el voltamograma cíclico típico de un ánodo de grafito natural, que da una indicación de la respuesta electroquímica de los electrodos compuestos de dicho material [36]. En este voltamograma se pueden observar cuatro picos de litiación y tres picos de de-litiación. Los procesos de intercalación de Li⁺ (picos negativos) ocurren en el rango de 20 mV a 175 mV, mientras que la desintercalación de Li⁺ (picos positivos) ocurre en el rango de 125 mV a 280 mV.

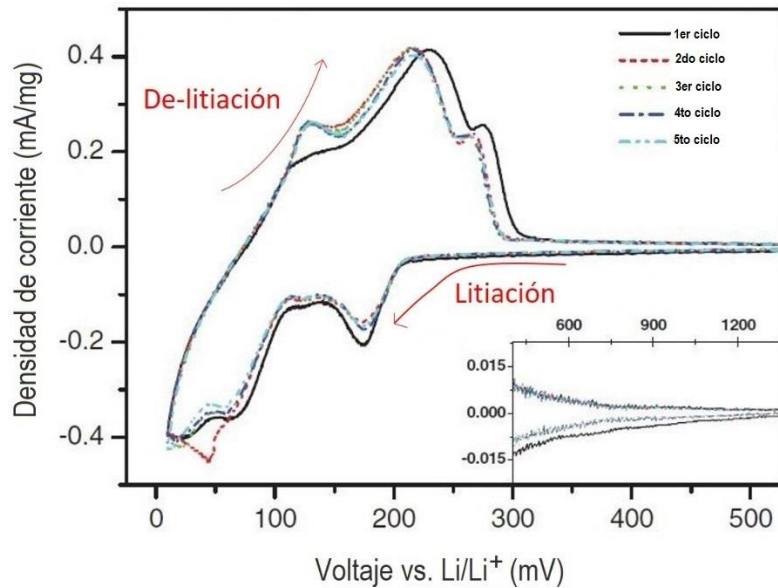


Fig. 2.4. Curvas de voltamperometría cíclica de un ánodo de grafito natural por cinco ciclos; velocidad de barrido fue de $50 \mu\text{V/s}$ [36].

2.2.2 Espectroscopía de Impedancia

Hay varios ejemplos de sistemas eléctricos de respuesta no lineal de corriente (I) con respecto al voltaje (V); entre ellos encontramos los diodos (dispositivo electrónico) y celdas electroquímicas. La pseudo-linealidad de un sistema eléctrico no lineal se logra considerando una pequeña parte de su curva I - V , que es quasi-lineal [37]. Para ello, es necesario seleccionar un punto de la curva (punto de operación) al aplicar un voltaje de corriente directa (DC), y sobreponer una “pequeña señal” de corriente alterna (AC) por lo general menor a 50 mV , que funciona como sonda de muestreo. El uso de una “pequeña señal” es para trabajar en un rango quasi-lineal.

La pseudo-linealidad es bastante útil porque si el sistema es no lineal, la respuesta del sistema se deforma por los armónicos [37]. Al aplicar una pequeña señal de voltaje de amplitud $V_s(t)$ se obtiene una respuesta de corriente $I_s(t)$ dependiente de la frecuencia de la señal aplicada (ω). La respuesta a diferentes frecuencias depende de la naturaleza del

sistema o fenómeno bajo estudio (i.e. procesos de difusión, cinética de reacciones en los electrodos, transporte electrónico, etc.) [38]. A la relación $V_s(t)/I_s(t)$ se le conoce como impedancia (Z). En un sistema eléctrico, Z puede verse simplemente como la oposición al paso de corriente en AC [39]. Al análisis de Z a diferentes frecuencias se le conoce como espectroscopía de impedancia.

Para el análisis de datos de Z , comúnmente éstos se modelan con un circuito eléctrico equivalente constituido por elementos eléctricos (resistencias, capacitores e inductores) [40]. Estos elementos eléctricos o secciones del circuito y sus constantes de tiempo corresponden a procesos físicos y químicos que están presentes en el sistema bajo estudio.

Matemáticamente, Z se expresa como un número complejo que comprende resistencia R y reactancia X . En DC, $Z = R$ (es independiente de la frecuencia). R representa la parte real de Z . Por otro lado, X es completamente dependiente de la frecuencia y aparece en condensadores (X_C) e inductores (X_L). X es la parte imaginaria de Z .

La pequeña señal de voltaje $V_s(t)$ y la respuesta en corriente $I_s(t)$ se pueden escribir matemáticamente como:

$$V_s(t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec. 8}$$

e

$$I_s(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \varphi). \quad \text{Ec. 9}$$

En estas ecuaciones V_m e I_m son las amplitudes de la tensión y la corriente, respectivamente, y φ es la diferencia de fase entre la corriente y la tensión. Una diferencia de fase de $\varphi = 0^\circ$ sólo se encuentra en sistemas puramente resistivo. $\varphi = 90^\circ$ en un sistema puramente inductivo, y $\varphi = -90^\circ$ en un sistema puramente capacitivo.

Z se puede describir de la forma de una ecuación de Euler:

$$Z = |Z|\cos(\alpha) + i|Z|\sin(\alpha) = |Z|\exp(i\alpha). \quad \text{Ec. 10}$$

En consecuencia, las partes real e imaginaria de Z son:

$$Z_{\text{Re}} = |Z|\cos(\alpha), \quad \text{Ec. 11}$$

y

$$Z_{\text{Im}} = |Z|\sin(\alpha) \quad \text{Ec. 12}$$

definiendo $|Z|$ como:

$$|Z| = \sqrt{(Z_{\text{Re}})^2 + (Z_{\text{Im}})^2}. \quad \text{Ec. 13}$$

De igual manera, como Z es una generalización de la ley de Ohm ($R = V/I$), y V e I pueden escribirse en forma exponencial (Ec. 8 y 9), se tiene que:

$$Z(\omega) = \frac{V_m \exp(i\omega t)}{I_m \exp[i(\omega t + \varphi)]} = \frac{V_m}{I_m} \exp(-i\varphi). \quad \text{Ec. 14}$$

En forma particular, la impedancia de un condensador (C) está dada por

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{i\omega C}, \quad \text{Ec. 15}$$

y la de un inductor (L) por

$$Z_L(\omega) = i\omega L. \quad \text{Ec. 16}$$

Es común graficar los espectros de impedancia en diagramas de Nyquist. Un diagrama de Nyquist consiste de ejes real (eje x) e imaginario (eje y), teniendo ω como

variable. Como ejemplo, Fig. 2.5 muestra el diagrama de Nyquist de la impedancia de un capacitor ideal [41].

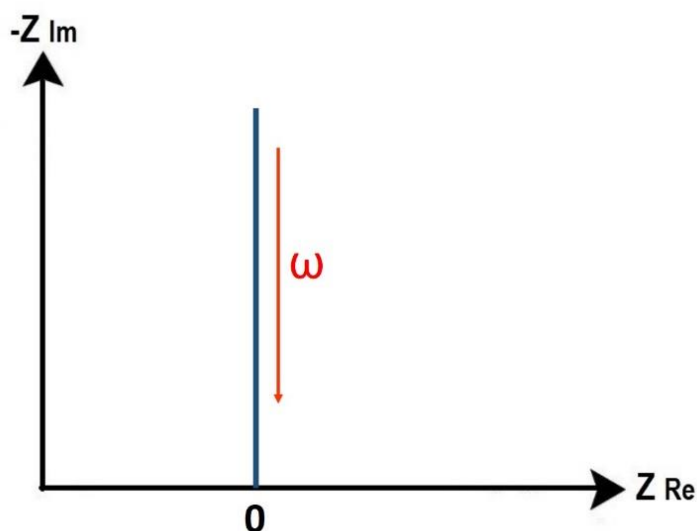


Fig. 2.5. Diagrama de Nyquist para un capacitor ideal.

Otro tipo de esquematización para representar impedancias es el conocido como diagrama de Bode, donde se grafica una variable vs frecuencia. Fig. 2.6 muestra el diagrama de Bode de la impedancia imaginaria de un capacitor ideal.

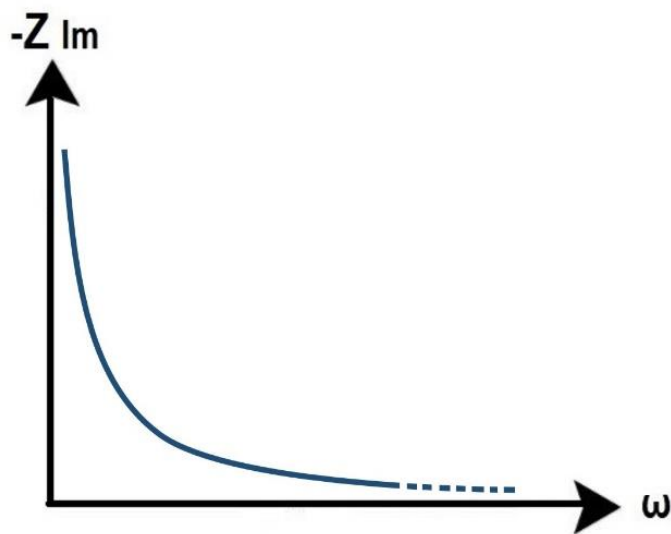


Fig. 2.6. Diagrama de Bode de Z_{Im} de un capacitor.

Si el circuito consta de más elementos que un simple condensador, la fase φ , en general, también depende de la frecuencia. Uno de los circuitos más sencillos, pero que pueden modelar una gran variedad de sistemas eléctricos, es el que se puede observar en Fig. 2.7. Este circuito consta de una resistencia serial (R_{Ser}) conectada a una a un circuito paralelo de un resistor R_{Par} y un capacitor C_{Par} ($R_{Par} || C_{Par}$).

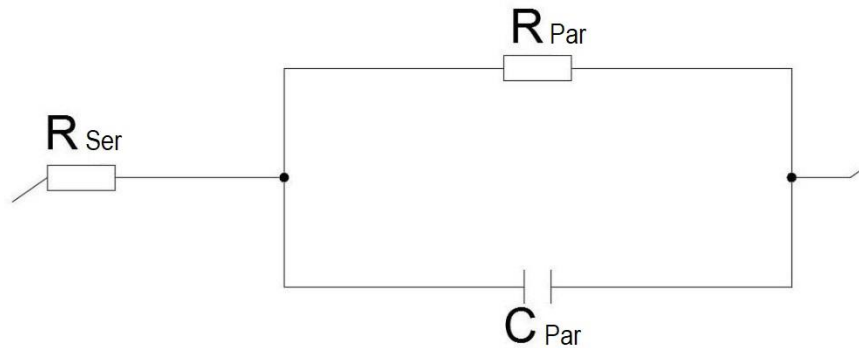


Fig. 2.7. Circuito eléctrico constituido por una resistencia serial (R_{Ser}) conectada a un circuito $R_{Par} || C_{Par}$.

La Z del circuito anterior es:

$$\mathbf{Z} = R_{Ser} + R_{Par} || C_{Par} \quad \text{Ec. 17}$$

entonces,

$$\mathbf{Z} = \frac{(R_{Par} \cdot \mathbf{Z}_C)}{(R_{Par} + \mathbf{Z}_C)} + R_{Ser} \quad \text{Ec. 18}$$

y como

$$\mathbf{Z}_C = \frac{-i}{\omega C} \quad \text{Ec. 19}$$

entonces

$$\mathbf{Z} = \frac{\frac{1}{i\omega C} R_{\text{Par}}}{R_{\text{Par}} - \frac{i}{\omega C}} + R_{\text{Ser}} \quad \text{Ec. 20}$$

$$\mathbf{Z} = \frac{\left(\frac{1}{i\omega C} R_{\text{Par}}\right) \left(R_{\text{Par}} + \frac{i}{\omega C}\right)}{\left(R_{\text{Par}} - \frac{i}{\omega C}\right) \left(R_{\text{Par}} + \frac{i}{\omega C}\right)} + R_{\text{Ser}} \quad \text{Ec. 21}$$

$$\mathbf{Z} = \frac{R_{\text{Par}}}{\omega^2 C^2 R_{\text{Par}}^2 + 1} - i \frac{R_{\text{Par}}^2 \omega C}{\omega^2 C^2 R_{\text{Par}}^2 + 1} + R_{\text{Ser}} \quad \text{Ec. 22}$$

Al graficar Ec. 22 (que representa $\mathbf{Z}_{\text{total}}$ del circuito de Fig. 2.8) en un diagrama de Nyquist, se observa que la forma de la curva es un semi-círculo desplazado en el eje X una cantidad R_{Ser} . El diámetro del semi-círculo es igual a R_{Par} . Esta es la forma característica de curva de un circuito RC con una resistencia en serie R_{Ser} [42]. Si se tienen más circuitos RC en serie, la curva consiste de varios semi-círculos, que pueden estar empalmados o separados, de acuerdo al producto $R \cdot C$, con diámetro de cada circuito igual a R_{Par} .

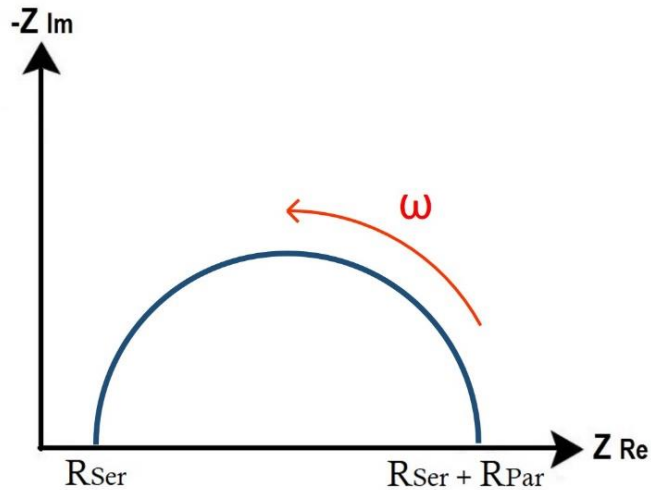


Fig. 2.8. Diagrama de Nyquist correspondiente al circuito eléctrico de la Fig. 7.

2.3 Técnicas de micro-fabricación de electrodos

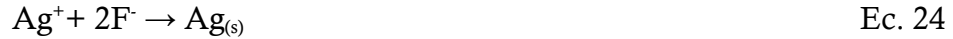
Son variados los métodos para micro y nano-estructurar Si, por medio de grabado, tales como grabado de iones reactivos, grabado electroquímico y grabado químico, por mencionar algunos. Un método de grabado netamente químico es MACE, que además de simple es económico [43]. Entre algunas de sus bondades se encuentran el poder controlar algunos parámetros durante el grabado, por ejemplo: área transversal, forma, diámetro y longitud, también permite el control de la orientación de las estructuras de Si (nanohilos, poros, etc.) relativa al sustrato. Éste ha sido utilizado para fabricar varias estructuras de Si o Si-Ge [14].

2.3.1 Grabado Químico Asistido por Metal (MACE)

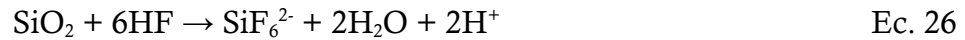
El método MACE parte del depósito de partículas metálicas, para poder iniciar con el proceso de grabado. Primero se depositan partículas de algún metal noble, usualmente Au, Ag o Pt [9], sobre la superficie de un sustrato el cual típicamente es un semiconductor. Dicho depósito se puede llevar a cabo por diferentes vías, por ejemplo; evaporación térmica, inmersión en solución electrolítica, rocío pirolítico, entre otras. Posteriormente se sumerge el sustrato (ya con el depósito de partículas metálicas) en una solución grabante a base de un agente grabante y un oxidante [44, 45]. El metal más común para este tipo de grabado es Ag, debido a que su precio es inferior al de los otros metales usados como catalizador. En las siguientes líneas se describe un método puramente químico para el depósito de partículas de Ag.

Se parte de una solución acuosa de nitrato de plata (AgNO_3) y HF, y de Si como sustrato para el depósito. Durante el depósito se llevan a cabo dos tipos de reacciones, una catódica y una anódica [46].

Reacción catódica: el HF se descompone permitiendo la evolución de H (Ec. 23) y que los iones F^- reduzcan a los iones Ag^+ (Ec.24).



Reacción anódica: se oxida Si mediante la liberación de electrones (Ecs. 25 y 26) o por el consumo de huecos (Ecs. 27 y 28). Durante este proceso las cargas liberadas son transferidas a los sitios del depósito de Ag.



El diagrama de energías mostrado en Fig. 2.9 señala que los electrones en la superficie de Si pueden ser transferidos a los iones de Ag^+ , esto cuando Si está en contacto con la solución de AgNO_3/HF . 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 anódica y resulta en el depósito 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 [47]. Tan pronto como el depósito del metal inicia, los iones de Ag^+ cercanos a la superficie de Si capturan electrones de la banda de valencia de Si y son depositados a escala nanométrica en forma de núcleos de Ag.

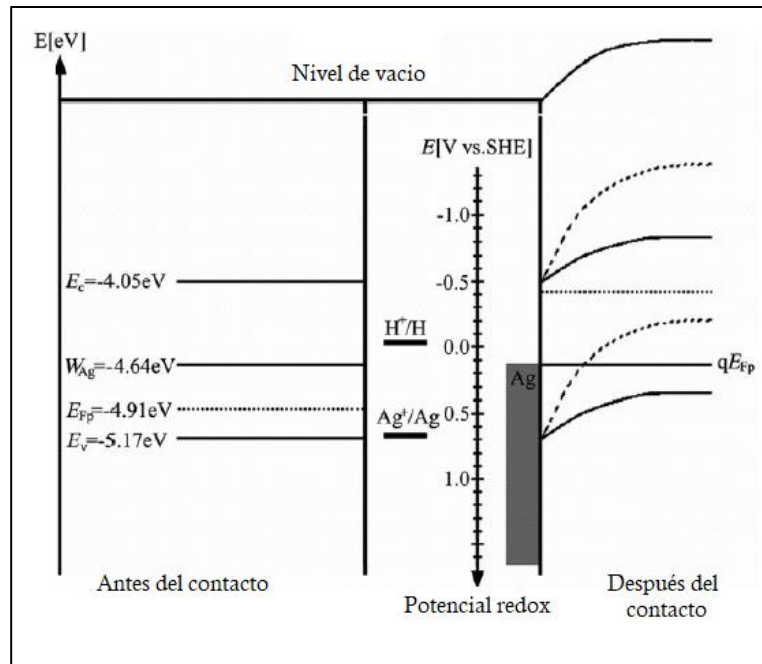


Fig. 2.9. Diagrama de bandas de energía para Si tipo p en solución acuosa de HF/AgNO₃; izquierda: antes del contacto, se muestran valores típicos para niveles de energía con referencia al vacío y a SHE (Standard Hydrogen Electrode). Derecha: después del contacto, doblamiento de las bandas de Si y la formación de una barrera quasi-Schottky en la interface Ag/Si [47].

En la etapa de grabado MACE, 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. Estos núcleos catalizan la función de H₂O₂ (acción oxidante) en la superficie que se encuentra expuesta a la solución grabante (consideremos HF/H₂O₂, como solución grabante); protones (H⁺) y electrones son consumidos en el proceso (Ecs. 29 y 30). Los huecos (h⁺) generados debido a la reducción del oxidante son transferidos a la superficie de Si que está en contacto con la partícula de Ag_(s), de esta forma Si es oxidado y después disuelto en la interface Si-Ag_(s) por HF (Ec. 31). La reacción global del proceso se muestra en Ec. 32.

Una esquematización sencilla del método completo, incluyendo depósito de partículas de plata y posterior grabado por MACE, se puede ver en Fig. 2.10.

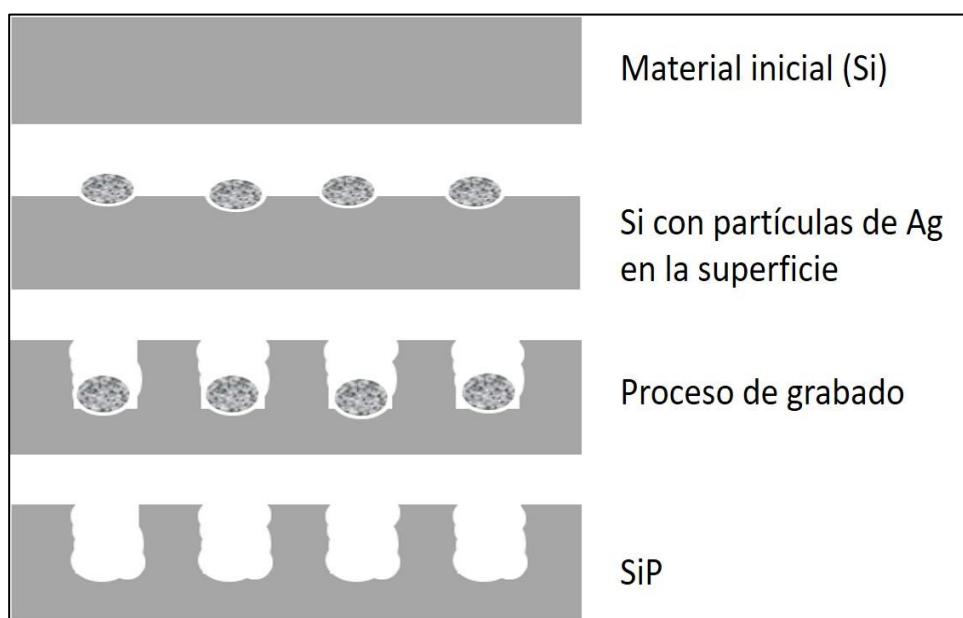
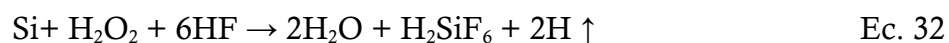


Fig. 2.10. Esquematización del método MACE.

Capítulo 3

Detalles Experimentales

A continuación, se reporta el procedimiento experimental empleado en este trabajo de tesis. Este consiste en hacer canales conductivos de C en el interior de Si, para ser usado como ánodo en LiBs. El material anódico se obtuvo haciendo poros en Si por medio de MACE y realizando una posterior pirólisis de sacarosa en el interior de los poros. De acuerdo con los objetivos establecidos en esta tesis, se llevaron a cabo caracterizaciones morfológicas, de composición elemental y pruebas eléctricas del material obtenido, con el fin de correlacionar su estructura y composición con el rendimiento electroquímico al ser utilizado como electrodo negativo en LiBs.

3.1 Preparación de compositos

La preparación del material anódico, composito SiPC, se realizó en tres etapas, las cuales se describen a continuación.

Etapa I: obtención de SiP mediante MACE. Las condiciones experimentales de porosificación de Si son las típicas manejadas en el Laboratorio de Energía del IFUAP (responsable Dr. Enrique Quiroga González), para obtener poros de diámetro promedio de 250 nm, mediante MACE [43]. Para ello es necesario preparar dos soluciones, una para depósito químico de partículas de Ag, y otra para grabado MACE. Las concentraciones y composición de las soluciones se muestran en la Tabla 3.1. Como sustrato se utilizaron

oblas de Si tipo p (100) con resistividad 15-25 Ωcm , las cuales se cortaron en secciones de 72 cm^2 . Para el grabado es necesario tener disponibilidad de huecos electrónicos, por lo cual se utilizan obleas tipo p. Sin embargo, la resistividad es media para no contar con abundancia de huecos, y así asegurar un control del grabado, catalizado por las partículas de Ag [48].

La oblea fue colocada dentro de la solución a base de AgNO_3 durante 1.5 min, con agitación ultrasónica; posteriormente se retiró y enjuagó ligeramente con agua desionizada para después ser sumergida en la solución grabante por 24 h. Esta última solución estuvo a en calentamiento (35 $^\circ\text{C}$) y agitación (50 rpm) constante, durante todo el proceso de grabado.

Tabla 3.1. Soluciones para la porosificación de Si [43].

| Solución para el depósito de partículas de Ag | | | | |
|---|---|-------------------------------------|---------------------------------|---|
| HF (48 %, Emsure) | H ₂ O desionizada | Polietilenglicol (Sigma-Aldrich) | AgNO ₃ (Merck) | H ₂ O ₂ (30 %, CTR-Scientific) |
| 0.5 mL | 25 mL | 0.5 g | 0.2 mg | 0.9 mL |
| Solución grabante | | | | |
| HF (48 %, Emsure) | H ₂ O ₂ (30 %, CTR-Scientific) | | H ₂ O desionizada | |
| 4 mL | 1 mL | | 35 mL | |

Etapa II: infiltración de sacarosa en SiP. Se preparó una solución al 10% de sacarosa (CTR Scientific-03772) y agua desionizada. El material obtenido en la etapa I se sumergió en esta solución por 30 ocasiones consecutivas. Después de cada inmersión la oblea se dejó secar sobre una parrilla a 100 $^\circ\text{C}$ durante 10 min. Las inmersiones fueron de

2 s aproximadamente. Se decidió por esta metodología después de una serie de experimentos sistemáticos, hasta asegurar la existencia de carbón en los poros (comprobado con mediciones de EDS).

Etapa III: pirólisis de sacarosa en SiP (obtención de compuesto SiPC). La muestra fue sometida a tratamiento térmico a 1100 °C en un horno tubular bajo atmosfera de N₂. El programa de temperaturas utilizado consistió en 3 rampas y 1 meseta, y se muestran en Fig.3.1. El incrementar la temperatura paulatinamente es para que la evolución de gases también sea de forma paulatina, asegurando un depósito homogéneo de carbón en las paredes de los poros en Si. La temperatura superior de 1100 °C (la máxima posible en el horno utilizado) está en el rango de temperaturas para grafitizar carbón [49].

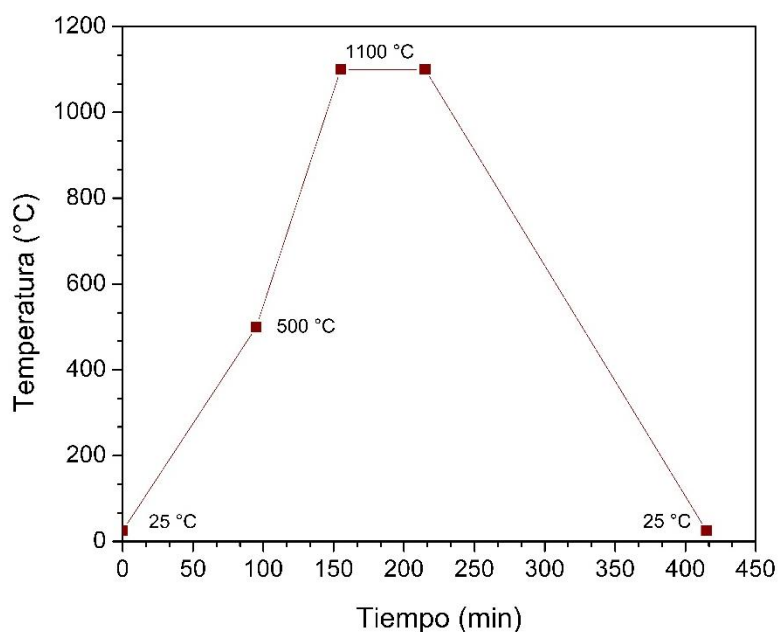


Fig. 3.11. Programa de temperaturas empleado para la pirólisis de sacarosa.

SiPC se obtuvo al finalizar esta etapa. Posteriormente, y de forma mecánica con ayuda de un bisturí, se desprendió éste del resto de la oblea (Si en bulto). El producto es un polvo negro.

3.2 Preparación de ánodos de pasta

Para la fabricación de electrodos de pasta se mezclan principalmente tres componentes: material activo, aditivo conductor y aglutinante. Estos tres componentes en adición con un solvente (i.e. etanol, metanol, agua, etc.) forman una pasta, la cual se deposita sobre un colector de corriente (lámina metálica de Cu, para ánodos), conformando así el electrodo. Se le conoce como material activo al material que almacena la carga. El aditivo conductor tiene la función de unir eléctricamente a las partículas de material activo. Finalmente, el aglutinante une físicamente a todos los componentes de la pasta. Típicamente en la fabricación de ánodos de pasta para su uso en LiBs se utiliza 80% de material activo, 10% aditivo conductor y 10% de aglutinante, del total de la pasta del electrodo [50].

Se fabricaron dos tipos de ánodos:

Ánodos tipo 1: 80% de SiP (material activo), 10% de negro de carbón como aditivo conductor (Alfa-Aesar, 99%) y 10% de carboxi-metil-celulosa como aglutinante (Alfa-Aesar).

Ánodos tipo 2: 80% de SiPC (65.6% de SiP – material activo, y 14.4 % de carbón – en el interior de los poros de Si), 10% de negro de carbón y 10% de carboxi-metil-celulosa.

Los polvos se mezclaron con agua desionizada en un mortero de ágata hasta formar una pasta, la cual se esparció sobre una lámina de Cu, conformando un ánodo. Los ánodos preparados se dejaron secar por 24 h en un horno de aire a 90 °C.

3.3 Ensamblado de baterías de media celda

Para la caracterización del rendimiento de electrodos en baterías, es usual fabricar baterías de media celda. Este tipo de baterías tiene como contraelectrodo Li metálico (en caso de LiBs) en exceso, que no sufre cambios significativos durante el análisis. Esto permite atribuir todos los fenómenos observables (pérdidas por ciclo, capacidades de carga) al electrodo bajo estudio. Se utilizaron empaquetados tipo botón para cerrar las baterías producidas. Una batería de este tipo se construye con los siguientes elementos: tapa negativa, contraelectrodo, filtro, electrolito, electrodo bajo estudio, lamina de acero, resorte de acero y tapa positiva (ver Fig. 3.2). Como electrolito se utilizaron 200 μL de LP30, que está basado en LiPF_6 . El ensamblado de las baterías se llevó a cabo dentro de una caja de guantes en una atmósfera de Ar, para evitar la oxidación y reacción de Li con oxígeno o nitrógeno del aire. Para sellar el empaquetado se aplicó la presión recomendada (por el fabricante) de 800 Psi con una prensa con un dado especial para este propósito.



Fig. 3.12. Componentes de una batería de media celda con electrodo de trabajo de SiPC sobre lámina de Cu.

3.4 Caracterización

Se hizo la caracterización morfológica y de composición elemental para SiP y SiPC, mediante un microscopio electrónico de barrido (JSM-7800F JEOL) con las técnicas SEM/EDS. También se hicieron mediciones de espectroscopía Raman utilizando un microscopio Raman (Horiba Lab RAM HR) usando como fuente de luz un láser polarizado de He-Ne que emite de manera continua a 632.8 nm. Las propiedades conductoras del material fueron evaluadas con EI, en una estación de trabajo electroquímica (ZENNIUM, ZAHNER), a voltaje de circuito abierto y altas frecuencias. Con esta misma estación se realizó voltamperometría cíclica a las baterías de media celda. Haciendo uso de un ciclador de baterías se llevaron a cabo pruebas de ciclado de carga/descarga en baterías de media celda. El diagrama de bloques ilustrado en Fig. 3.3 se muestra el orden en que fueron hechas las caracterizaciones antes mencionadas.

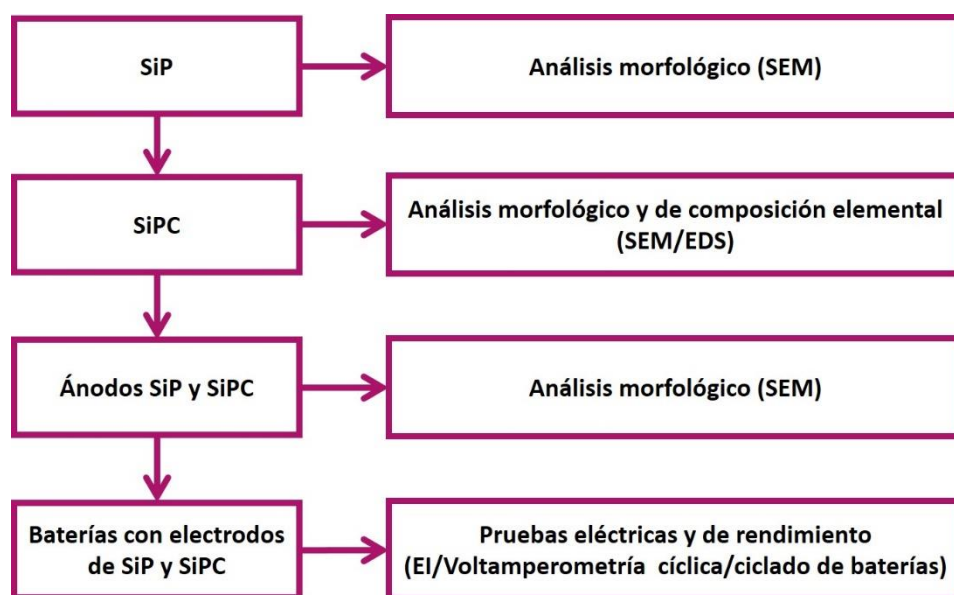


Fig. 3.13. Etapas de caracterización realizadas en este trabajo.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Características de SiP y SiPC

4.1.1 Estructura de SiP

Se prosificó Si mediante el método MACE obteniendo como resultado una capa de aproximadamente 66 μm después de un proceso de grabado de 24 h. Como se puede apreciar en la micrografía transversal de SiP de Fig. 4.1, existe un gradiente de porosidad; esto se debe a que en los primeros 15 μm de profundidad las partículas de Ag se encuentran más expuestas al contacto con la solución grabante al no tener limitaciones de difusión, y en consecuencia hay mayor densidad de poros y la velocidad de grabado es mayor. A medida que las partículas metálicas van penetrando en Si, la concentración de la solución grabante es menor, debido a la limitación de difusión. A mayor profundidad de grabado la porosidad es menor.

Además del gradiente de porosidad, también se observa que existe diferencia en el tamaño de poro, los poros superficiales son de mayor tamaño comparados con los que se encuentran a mayores profundidades. En Fig. 4.2 se muestra una curva de distribución de tamaño, tomándose en consideración alrededor de 1240 puntos de medición a diferentes profundidades, de un total de 25 micrografías de 10 muestras. Se puede observar que la

mayoría de los poros (aproximadamente el 70%) poseen un diámetro en el rango entre 191-250 nm, con una media de alrededor de 220 nm.

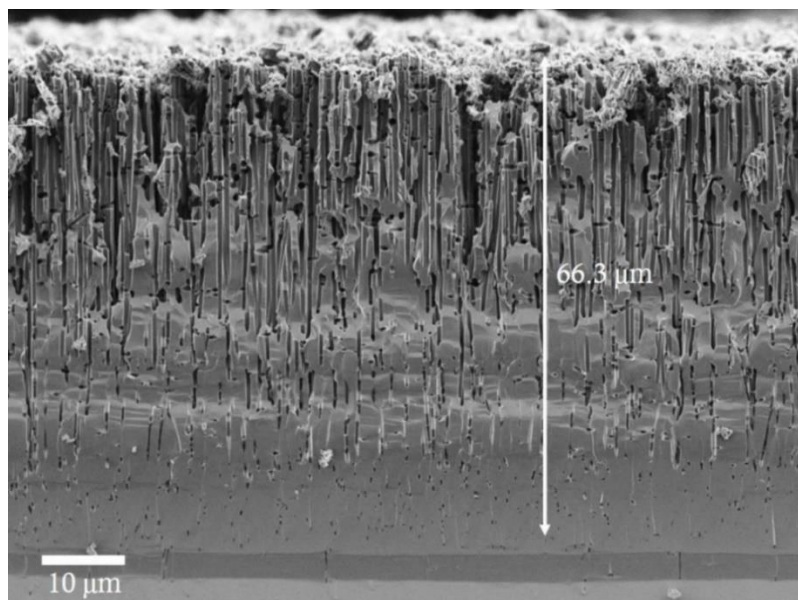


Fig. 4.1. Micrografía SEM de una sección transversal de SiP después de 24 h de grabado.

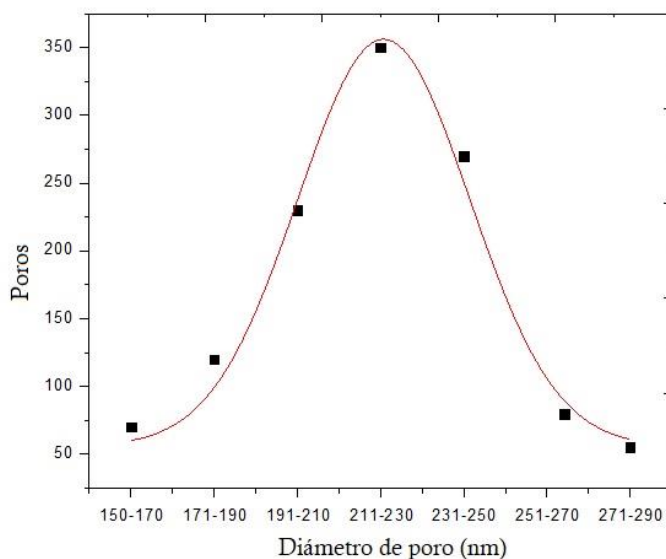


Fig. 4.2. Curva de distribución de tamaño de poro, construida a partir de las mediciones en micrografías SEM de múltiples muestras de SiP.

4.1.2 Estructura y composición del compuesto SiPC

Después de la infiltración y pirólisis de sacarosa se obtuvo el compuesto de SiPC. En las micrografías transversales de Fig. 4.3, se aprecia la diferencia morfológica entre las muestras de SiP y SiPC. En Fig. 4.3B encontramos meniscos en el interior y a lo largo de los poros en SiPC, mismos que no se observan en Fig. 4.3A (SiP), lo cual es atribuible a la presencia de carbón dentro de dichos poros. Fig. 4.3C muestra una micrografía de SiPC con menores ampliaciones, corroborando la homogeneidad de las muestras. La existencia de meniscos se puede deber a la formación de burbujas durante el proceso de pirólisis. Para corroborar que los meniscos efectivamente se tratan de carbón, se analizaron muestras de SiPC por EDS. Al tomar el espectro en el área del menisco se observó mayoritariamente la señal de carbón (ver Fig. 4.4); como era de esperarse, esta señal es notablemente más intensa que la de Si, ya que el espectro se tomó específicamente sobre un menisco. En Fig. 4.5 se observa un espectro EDS tomado sobre la superficie de Si fuera del poro; en este caso la intensidad de la señal de carbón es notablemente menor que la de Fig. 4.4. Aquí la señal de carbón es carbón residual adherido a la superficie (proveniente del ambiente, o de residuos que hayan migrado desde los poros a la hora del clivaje de las muestras), que aparece comúnmente en espectros EDS como background.

El análisis EDS de SiPC se realizó en 5 muestras diferentes. Las muestras fueron preparadas bajo las mismas condiciones pero en diferentes días, para comprobar la reproducibilidad experimental. Cabe señalar que a la par de las caracterizaciones por EDS también se llevó a cabo análisis SEM de las mismas.

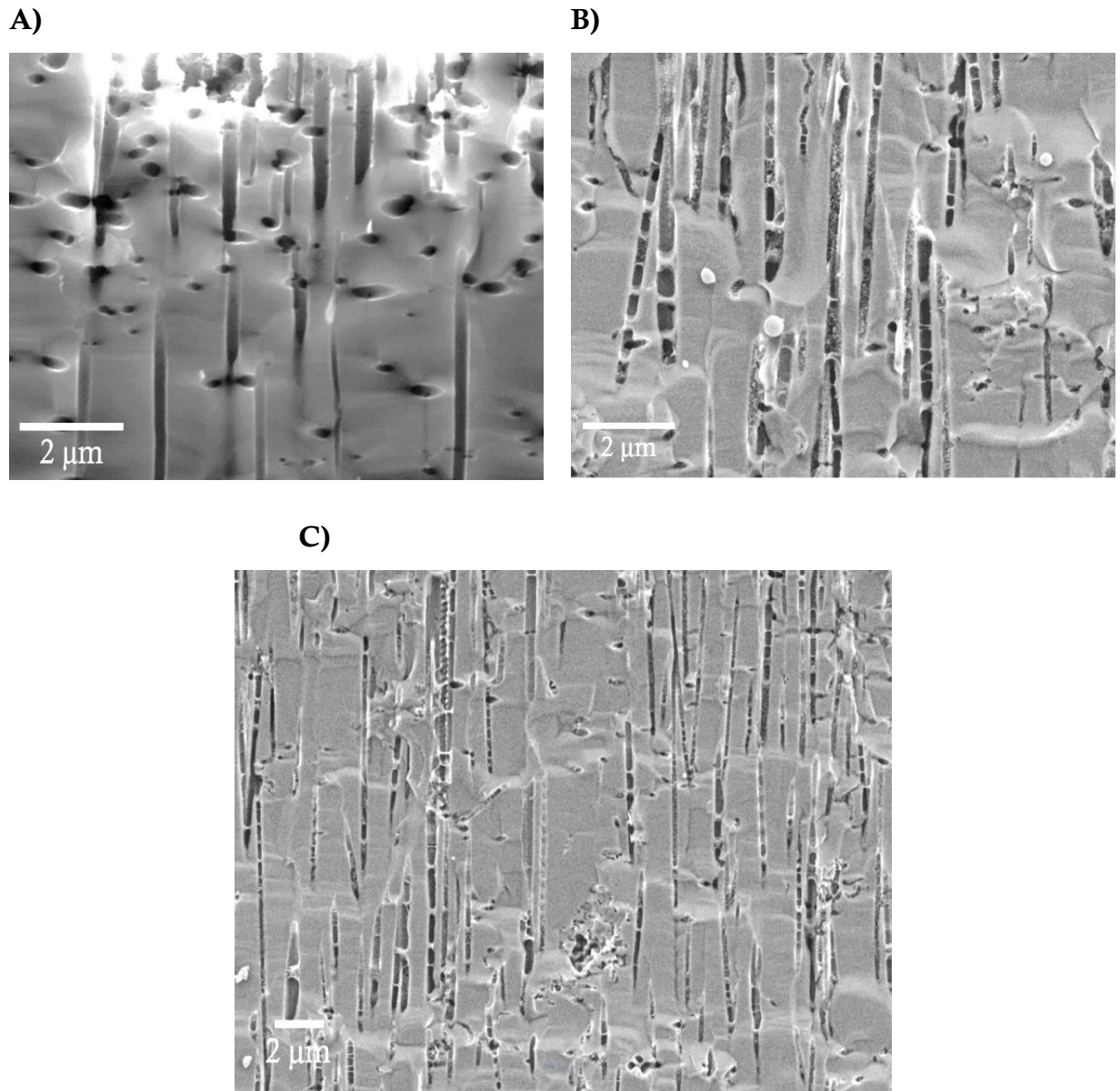


Fig. 4.3. Micrografías SEM de sección transversal de A) una muestra de SiP sin depósito de C; B y C) muestras representativas de SiPC con diferentes amplificaciones.

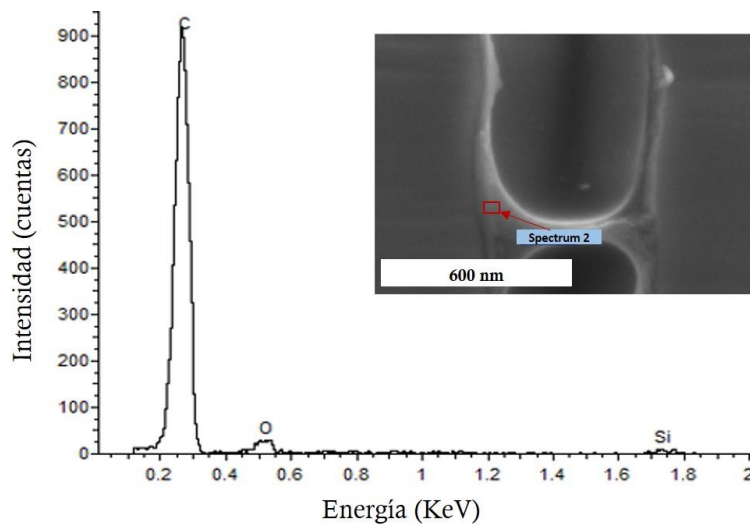


Fig. 4.4. Espectro EDS representativo del interior de los poros de SiPC. Este espectro EDS fue tomado sobre un menisco en el interior de un poro; la sección de análisis se encuentra marcada como Spectrum 2 (ver micrografía insertada).

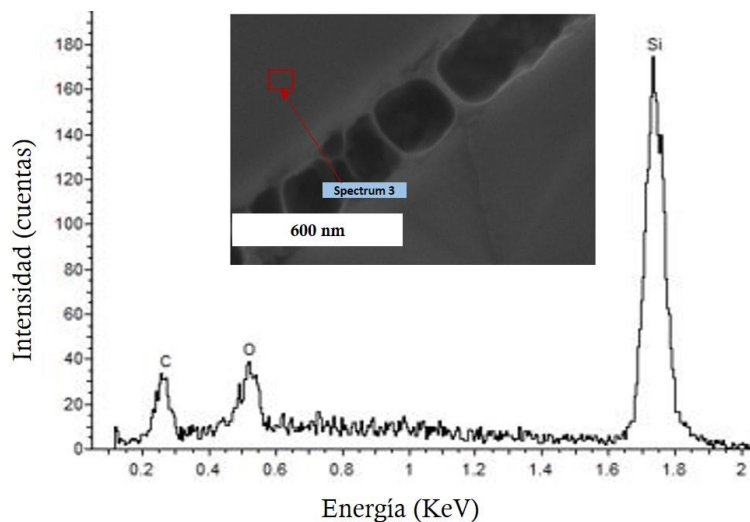


Fig. 4.5. Espectro EDS representativo del análisis elemental fuera de los poros de una muestra de SiPC; la sección de análisis se encuentra marcada como Spectrum 3 (ver micrografía insertada).

De forma adicional se analizaron por espectroscopía Raman muestras en polvo de SiP y SiPC. En el espectro de SiP (Fig. 4.6A) se observan tres picos alrededor de 300, 521 y 950 cm^{-1} , los cuales son característicos de Si [51]. Por otro lado, en el espectro de SiPC (Fig. 4.6B), adicional a los tres picos de Si se observan dos picos extras cercanos a 1323 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} que corresponden a las bandas D y G de carbón. La banda-G es correspondiente a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial y es característica de carbón grafitico. Por otra parte, la banda-D corresponde a vibraciones fuera de plano, y sólo es observable en presencia de desorden [52]. Ya que las señales provienen del bulto de las muestras SiPC y no sólo de su superficie (se trata de polvos obtenidos al triturar la muestra), se puede decir que las muestras contienen carbón en su interior, en total acuerdo con las observaciones hechas por SEM y EDS.

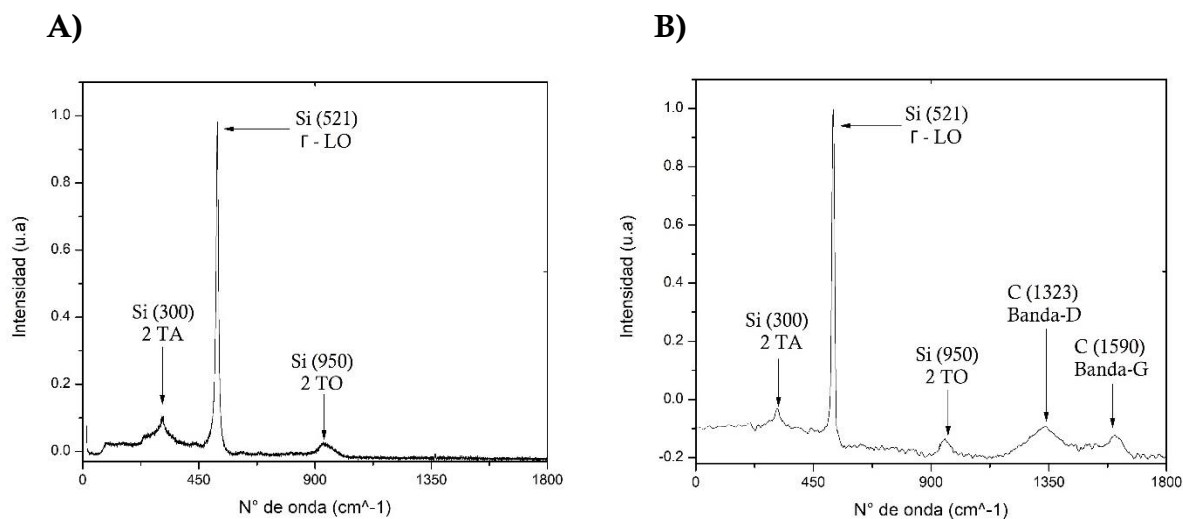


Fig. 4.6. Espectros Raman de muestras representativas de A) SiP y B) SiPC.

4.1.3 Espectroscopía de Impedancia de SiP y SiPC

Para determinar la conductividad electrónica del material activo, se le realizaron pruebas de EI. La técnica se aplicó a polvos de SiP y SiPC con el fin de comparar los resultados (ver Fig. 4.7).

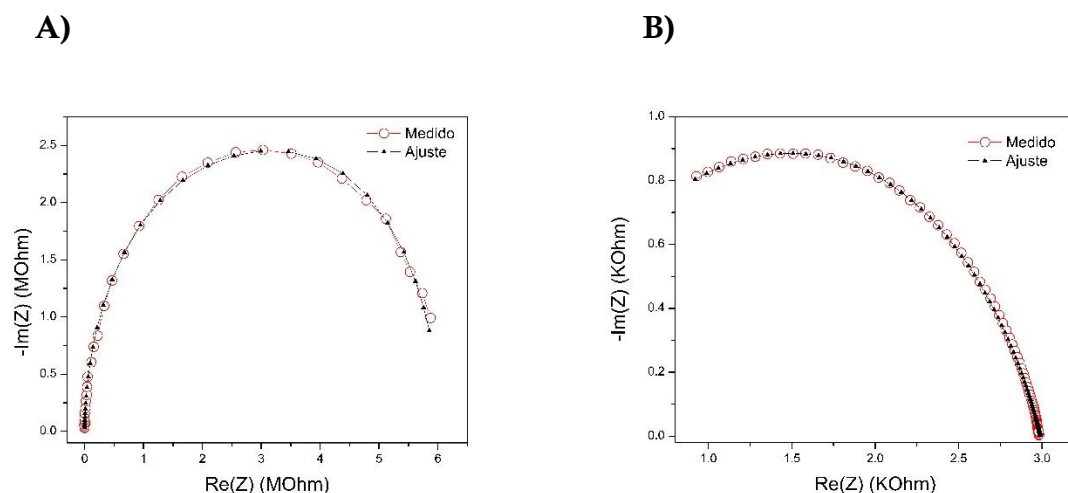


Fig. 4.7. Ajuste a curvas de Z correspondientes a A) SiP y B) SiPC.

Las curvas de Z obtenidas están conformadas por dos o más semi-círculos empalmados, esto se vuelve evidente al comparar el valor máximo en el eje imaginario (altura) con el diámetro observable en el eje real; si se tratara de un solo semicírculo, la altura debería de ser $\frac{1}{2}$ diámetro. En estos casos, el modelo recomendado es el más sencillo, o sea, de dos parejas $R || C$ conectadas en serie a una resistencia serial R_s . Este circuito, mostrado en Fig. 4.8, es de los más comunes para describir el comportamiento de electrodos en LiBs [41]. R_s se atribuye a todos los efectos resistivos externos al tándem de cátodo/separador con electrolito/ánodo (empaquetado, cables, etc.). Las dos parejas $R || C$ son debidas a la capacitancia y resistencia de dos materiales diferentes presentes en el electrodo bajo estudio.

Las curvas mostradas en Fig. 4.7 fueron ajustadas en el software EC-Lab (BioLogic Science Instruments). Dicho ajuste también se puede observar en Fig. 4.7. El modelado se hizo con circuitos RQ, los cuales son característicos de materiales dieléctricos y semiconductores. Se utilizaron elementos de fase constante (Q) los cuales son mayormente capacitivos. Un elemento de fase constante se desvía de un capacitor ideal por un factor de idealidad (a). A fin de simplificar el circuito y considerando que los factores de idealidad son cercanos a 1, los elementos Q se han identificado como C en Tabla 4.1, donde se muestran los valores de los elementos eléctricos, obtenidos a través del ajuste.

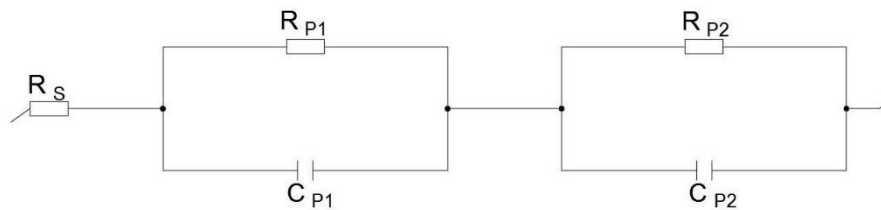


Fig. 4.8. Circuito equivalente del comportamiento eléctrico de los materiales analizados.

Como se puede observar en Tabla 4.1, los valores de los resistores del modelo son 3 órdenes de magnitud menores en SiPC que en SiP. De manera análoga, el valor del capacitor C_{P2} es 3 órdenes de magnitud mayor en SiPC. La única diferencia entre los dos materiales es la presencia de carbón en SiPC; de esta forma, se puede atribuir la diferencia en valores de los elementos eléctricos del modelo al carbón, que aumenta la conductividad y la constante dieléctrica de SiP en forma de composito SiPC.

A continuación, se propone un modelo simplificado del comportamiento eléctrico que muestran los materiales estudiados en esta tesis (SiP y SiPC), basado en el circuito eléctrico anterior (Fig. 4.8).

Tabla 4.1. Valores de los elementos eléctricos del modelo de Z de SiP y SiPC.

| Elemento | SiP | SiPC |
|----------------|-----------|-----------|
| R_s (Ohm) | 47.83 | 46.78 |
| R_{p1} (Ohm) | 3.22 E+6 | 330.5 |
| R_{p2} (Ohm) | 2.81 E+6 | 2616 |
| C_{p1} (F) | 2.27 E-11 | 8.30 E-11 |
| C_{p2} (F) | 8.18 E-12 | 5.10 E-9 |

Análisis eléctrico de SiP. Para la medición de Z de SiP, el material se colocó entre dos placas paralelas metálicas, las cuales fungieron como colectores de corriente. Entonces, se puede considerar al sistema como un capacitor de placas paralelas compuesto por Si con poros llenos de aire, como el que se muestra en Fig. 4.9.

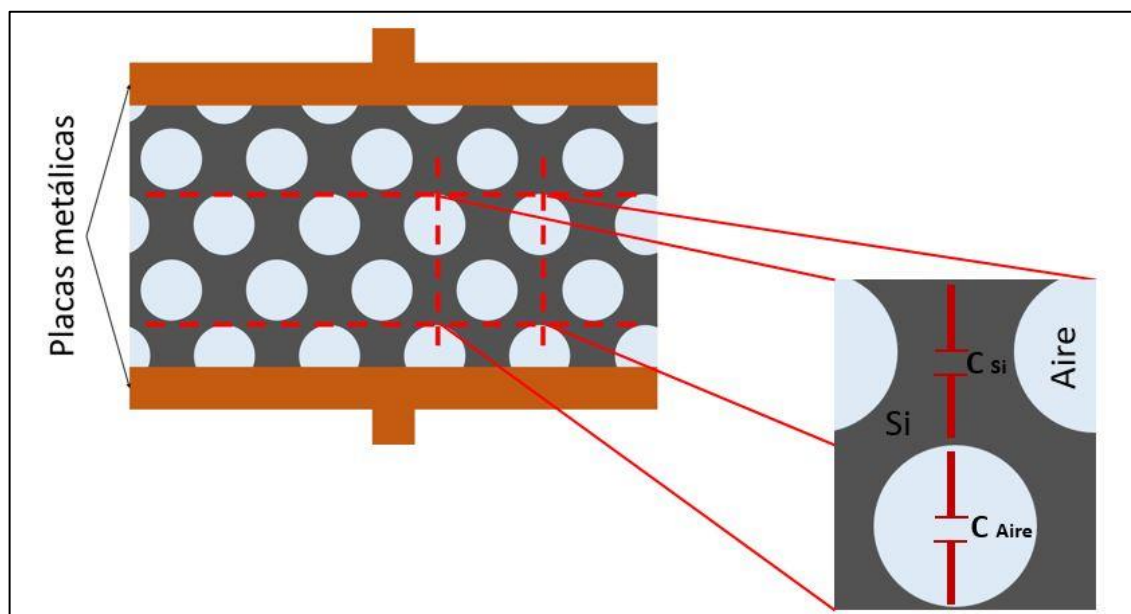
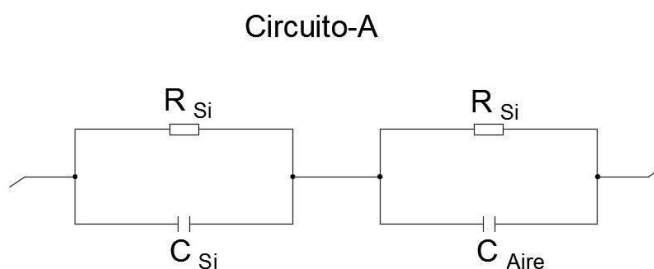


Fig. 4.9. SiP en polvo entre dos placas paralelas. Al hacer un acercamiento a una sección representativa del sistema, se observa la interacción entre Si-Aire.

La representación de Fig. 4.9 es un modelo simplificado. A partir de la caracterización morfológica y composicional, ya se sabe que los poros en estos materiales están distribuidos aleatoriamente y tienen una dispersión de tamaños. Sin embargo, para facilitar el análisis, se consideran valores promedio, que son iguales en ambos casos. Adicionalmente, se considera que las partículas están ordenadas con los poros paralelos a las placas. Para hacer cálculos con este modelo, se debe considerar un factor de corrección para el ordenamiento de las partículas, su dispersión de tamaños y formas, y la dispersión de tamaños y distribución de poros. Sin embargo, es suficiente si el propósito de este trabajo es simplemente realizar un análisis comparativo de ánodos de SiP con y sin carbón.

El acercamiento de Fig. 4.9 es una sección representativa del esquema simplificado mostrado en la misma figura. Esta sección se repite en todo el material. Matemáticamente se puede considerar como una sumatoria de dichas secciones, lo cual simplemente representa un factor del número de veces que se repite esta sección, multiplicado por los parámetros de dicha sección. En la sección representativa se aprecian dos diferentes materiales en serie: a) Si, y b) aire con paredes de Si. Estos presentan resistencias eléctricas parecidas, porque en ambos casos el material conductor es Si, y se pueden modelar con resistores R_{Si} . Por otro lado, sus constantes dieléctricas son diferentes (ϵ_x), dando lugar a las capacitancias modelables con capacitores C_{Si} y C_{Aire} . Estos capacitores están en paralelo con los resistores R_{Si} .

Eléctricamente tenemos que la sección representativa del sistema es equivalente al siguiente circuito-A,



En relación al circuito-A, encontramos que R_{Si} corresponde a los valores de R_{P1} y R_{P2} reportados en Tabla 4.1. Estos dos valores son muy similares, lo que permite decir que se trata del mismo material.

Por otra parte,

$$C_{Si} = \frac{\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{X_{Si}} \cdot \text{Área} \quad \text{y} \quad C_{Aire} = \frac{\epsilon_{Aire} \cdot \epsilon_0}{X_{Aire}} \cdot \text{Área}$$

donde,

ϵ_x = constante dielectrica relativa del material

ϵ_0 = constante dielectrica del vacio = $8.8542 \frac{\text{pF}}{\text{m}}$,

en el resto del trabajo se manejará únicamente como ϵ_0

X_x = grosor de la capa del material

Área = superficie de las placas paralelas = Cte

De las micrografías SEM se puede estimar que:

X_{Si} = 65 % del total del material entre las placas

X_{Aire} = 35 % del total del material entre las placas

Y sabiendo que:

$$\epsilon_{Si} = 12$$

$$\epsilon_{Aire} = 1$$

⇒

$$X_{Aire} = \frac{35}{65} X_{Si} \quad \text{y} \quad \epsilon_{Aire} = \frac{1}{12} \epsilon_{Si}$$

De esta manera, podemos expresar el capacitor de aire en función de Si de la siguiente manera:

$$C_{\text{Aire}} = \frac{1/12 \varepsilon_{\text{Si}} \cdot \varepsilon_0}{35/65 X_{\text{Si}}} \cdot \text{Área} = 0.15 C_{\text{Si}}$$

$$\therefore C_{\text{Aire}} \ll C_{\text{Si}}$$

En base a la desigualdad anterior podemos atribuir a C_{Si} y C_{Aire} , los valores C_{P1} y C_{P2} , correspondientes a la columna SiP de Tabla 4.1, respectivamente.

Análisis eléctrico de SiPC. Este caso, adicional a Si y aire, se considera la contribución del carbón, que se encuentra dentro y a lo largo de los poros de Si. Gráficamente lo podemos visualizar como se presenta en Fig. 4.10. Al igual que para SiP, se considera únicamente una sección representativa para hacer el análisis eléctrico.

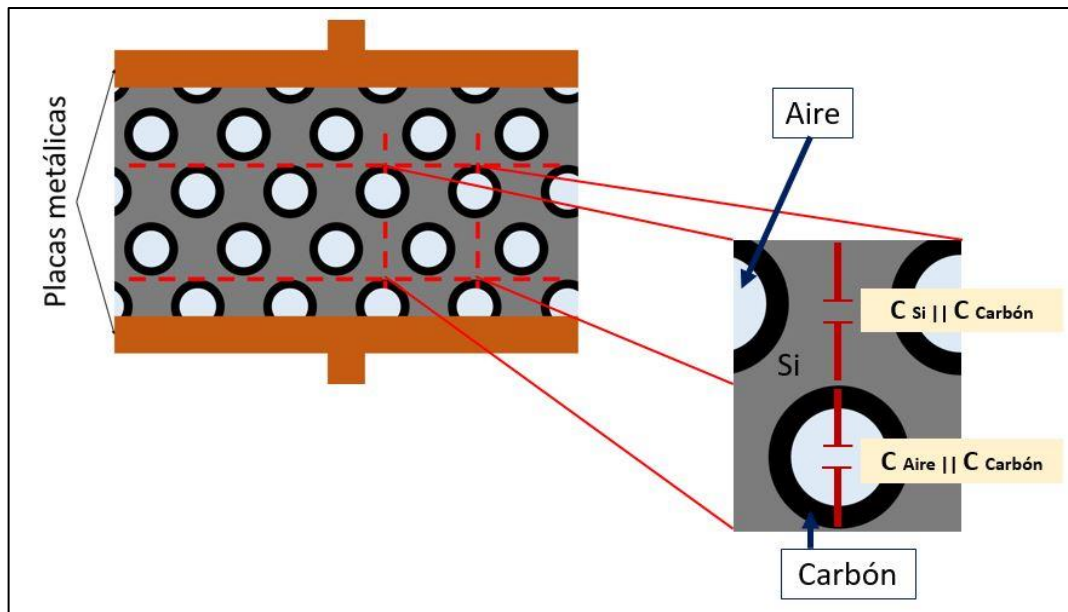
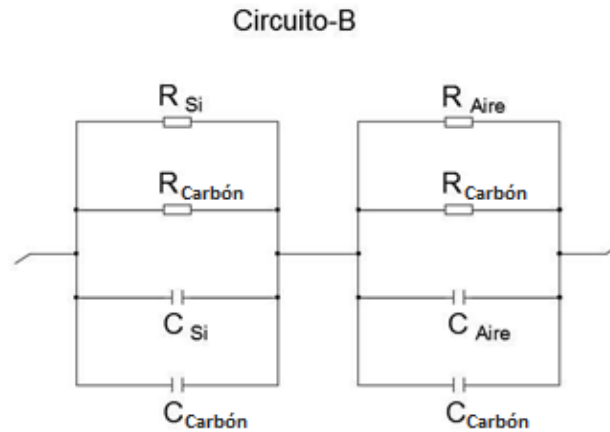


Fig. 4.10. SiPC en polvo entre dos placas paralelas metálicas. La sección representativa del sistema, muestra la interacción entre Si, carbón y aire.

Para SiPC el circuito equivalente es el siguiente:



Los capacitores, de Si, carbón y aire están dados como:

$$C_{Si} = \frac{\varepsilon_{Si} \cdot \varepsilon_0}{X_{Si}} \cdot \text{Área}$$

$$C_{\text{Carbón}} = \frac{\varepsilon_{\text{Carbón}} \cdot \varepsilon_0}{X_{\text{Carbón}}} \cdot \text{Área}$$

$$C_{\text{Aire}} = \frac{\varepsilon_{\text{Aire}} \cdot \varepsilon_0}{X_{\text{Aire}}} \cdot \text{Área}$$

Con las expresiones anteriores podemos escribir la sumatoria de capacitores en paralelo como sigue,

$$C_{Si} || C_{\text{Carbón}} = \left(\frac{\varepsilon_{Si} \cdot \varepsilon_0}{X_{Si}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{\varepsilon_{\text{Carbón}} \cdot \varepsilon_0}{X_{\text{Carbón}}} \cdot \text{Área} \right)$$

$$C_{\text{Aire}} || C_{\text{Carbón}} = \left(\frac{\varepsilon_{\text{Aire}} \cdot \varepsilon_0}{X_{\text{Aire}}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{\varepsilon_{\text{Carbón}} \cdot \varepsilon_0}{X_{\text{Carbón}}} \cdot \text{Área} \right)$$

donde,

$$\varepsilon_{Si} = 12$$

$$\varepsilon_{\text{Aire}} = 1$$

$$\varepsilon_{\text{Carbón}} = 3.5$$

De las micrografías SEM y por diferencia de peso entre SiP y SiPC podemos estimar que:

$$X_{\text{Si}} = 65 \% \text{ del total del material entre las placas}$$

$$X_{\text{Aire}} = 23 \% \text{ del total del material entre las placas}$$

$$X_{\text{Carbón}} = 12 \% \text{ del total del material entre las placas}$$

por lo que,

$$\begin{array}{l} X_{\text{Aire}} = \frac{23}{65} X_{\text{Si}} \qquad \qquad \qquad \text{y} \qquad \qquad X_{\text{Carbón}} = \frac{12}{65} X_{\text{Si}} \\ \varepsilon_{\text{Aire}} = \frac{1}{12} \varepsilon_{\text{Si}} \qquad \qquad \qquad \text{y} \qquad \qquad \varepsilon_{\text{Carbón}} = \frac{3.5}{12} \varepsilon_{\text{Si}} \end{array}$$

⇒

$$C_{\text{Si}} || C_{\text{Carbón}} = \left(\frac{\varepsilon_{\text{Si}} \cdot \varepsilon_0}{X_{\text{Si}}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{3.5/12 \varepsilon_{\text{Si}} \cdot \varepsilon_0}{12/65 X_{\text{Si}}} \cdot \text{Área} \right)$$

$$C_{\text{Aire}} || C_{\text{Carbón}} = \left(\frac{1/12 \varepsilon_{\text{Si}} \cdot \varepsilon_0}{23/65 X_{\text{Si}}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{3.5/12 \varepsilon_{\text{Si}} \cdot \varepsilon_0}{12/65 X_{\text{Si}}} \cdot \text{Área} \right)$$

y reduciendo términos,

$$C_{\text{Si}} || C_{\text{Carbón}} = C_{\text{Si}} + \left(\frac{3.5 \times 65}{12 \times 12} C_{\text{Si}} \right) = 2.58 C_{\text{Si}}$$

$$C_{\text{Aire}} || C_{\text{Carbón}} = \frac{65}{12 \times 23} C_{\text{Si}} + \left(\frac{3.5 \times 65}{12 \times 12} C_{\text{Si}} \right) = 1.81 C_{\text{Si}}$$

$$\therefore C_{\text{Si}} || C_{\text{Carbón}} > C_{\text{Aire}} || C_{\text{Carbón}}$$

Entonces, se pueden atribuir los valores correspondientes a SiPC de Tabla 4.1 de la siguiente manera:

$$C_{\text{Aire}} || C_{\text{Carbón}} = C_{P1} \dots \dots \dots y \dots \dots \dots C_{\text{Si}} || C_{\text{Carbón}} = C_{P2}$$

Del circuito-B se observa que los capacitores tienen asociado un resistor en paralelo, por lo que los valores de la Tabla 4.1 se pueden asignar de la siguiente manera:

$$R_{\text{Aire}} || R_{\text{Carbón}} = R_{P1} \dots \dots \dots y \dots \dots \dots R_{\text{Si}} || R_{\text{Carbón}} = R_{P2}$$

Estos valores son menores que los presentados por SiP, debido a la presencia de carbón.

4.2 Características de los ánodos y su comportamiento en baterías

4.2.1 Morfología del ánodo de pasta

Una vez obtenido el composito, se procedió a hacer ánodos de pasta. En Fig. 4.11 se puede observar una micrografía SEM de una partícula de SiPC de tamaño típico en un electrodo de pasta. Los canales producto de la porosificación se aprecian con claridad. Se realizaron observaciones en SEM en diferentes puntos de los electrodos, y con diversas muestras, encontrando que las partículas están en el rango de tamaño de 3 a 15 μm . Las partículas de menor tamaño adheridas a las micro-partículas de SiPC corresponden al aglutinante y al negro de carbón. Las micro-partículas de SiPC se encuentran distribuidas de forma aleatoria en el electrodo.

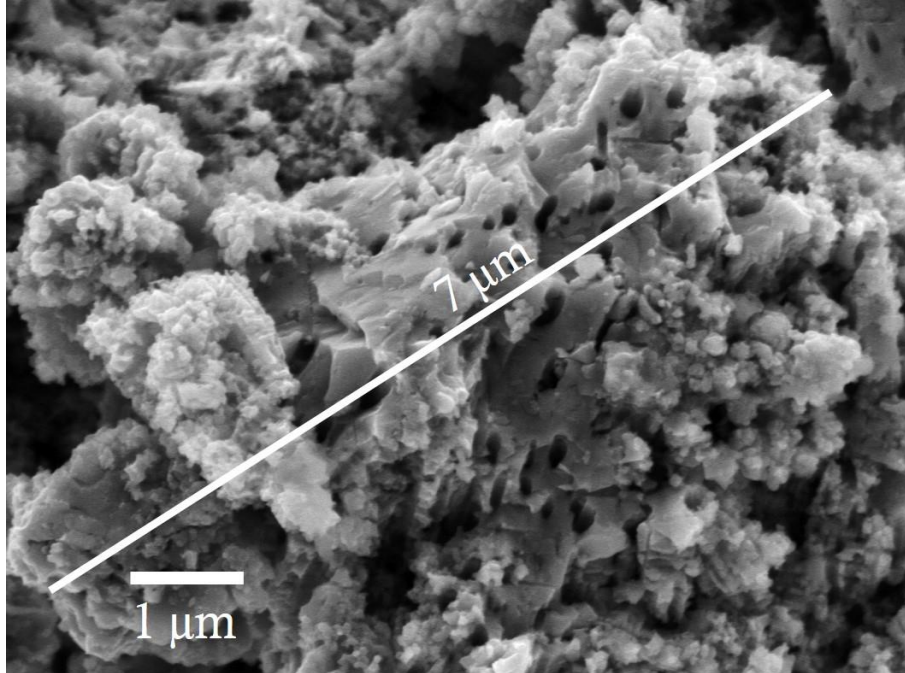


Fig. 4.11. Partícula de SiPC en un electrodo de pasta.

4.2.2 Voltamperometría Cíclica

Con el fin de conocer la ventana de potencial en la cual ocurren los procesos de litación y de-litación en las baterías ensambladas con SiPC, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica. Se corrió la medición por tres ciclos. Los voltamogramas correspondientes se pueden observar en Fig. 4.12. La forma y posición de los picos observados están de acuerdo a los voltamogramas típicos de ánodos de Si [50, 53]. El carbón no agregó ningún pico apreciable. Cuando el voltaje va de 1 a 0.01 V, los ánodos se litian (inserción de Li). Durante este proceso se observan dos picos a 0.24 V y a 0.15 V que se deben a dos diferentes aleaciones de Li-Si ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ y $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ respectivamente). El pico agudo en torno a 0.01 V se atribuye a electrodeposición de Li. Al pasar de voltajes bajos a altos, los iones Li^+ incorporados se extraen de Si produciendo dos picos alrededor en 0.35 V y 0.54 V, correspondientes a $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ y a Si.

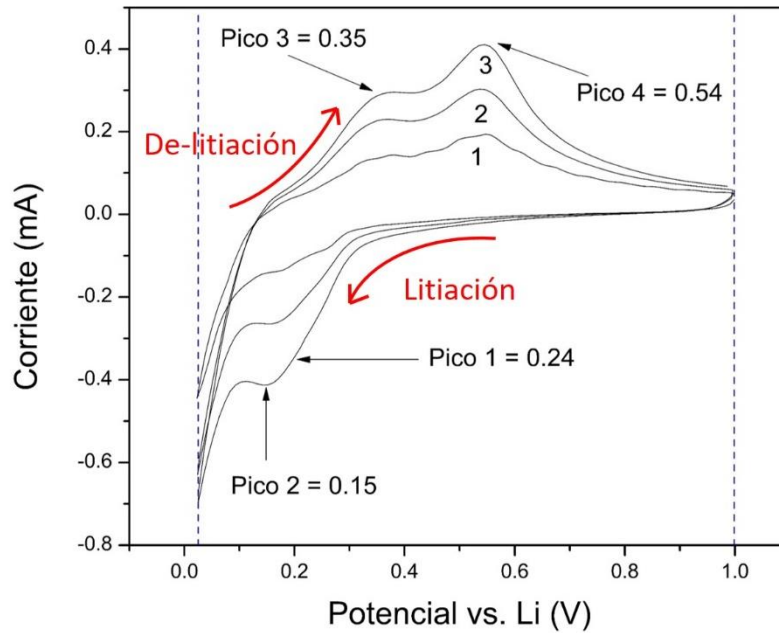


Fig. 4.12. Voltamograma de una batería con ánodo de SiPC.

Durante el primer ciclo, la interfaz electrolito-sólido (SEI) comienza a formarse por descomposición del electrolito cubriendo el ánodo como una capa de pasivación. El SEI se vuelve más estable cuando se registran más ciclos. Adicionalmente ocurre amorfización de Si, que permite un transporte más rápido de carga de ciclo a ciclo. Por todo lo anterior, después del primer ciclo la intensidad de los picos aumenta de ciclo a ciclo, adicionalmente, el potencial al que ocurren los eventos de litación/de-litación puede cambiar hasta decenas de milivolts.

4.2.3 Pruebas de rendimiento en baterías

Se ciclaron baterías con ánodos de SiP y de SiPC; las gráficas correspondientes se presentan en Fig. 4.13. Comparando ambas gráficas observamos que la batería-SiPC muestra mejora en la capacidad. En el primer ciclo alcanzó una capacidad de aproximadamente 4020 mAh/g, mientras que la batería-SiP registró una capacidad de 2590

mAh/g. Sin embargo, en ambos casos después del primer ciclo se produce un cambio abrupto en la capacidad, el cual podemos atribuir principalmente a la formación de la capa SEI, la cual es característica de las baterías.

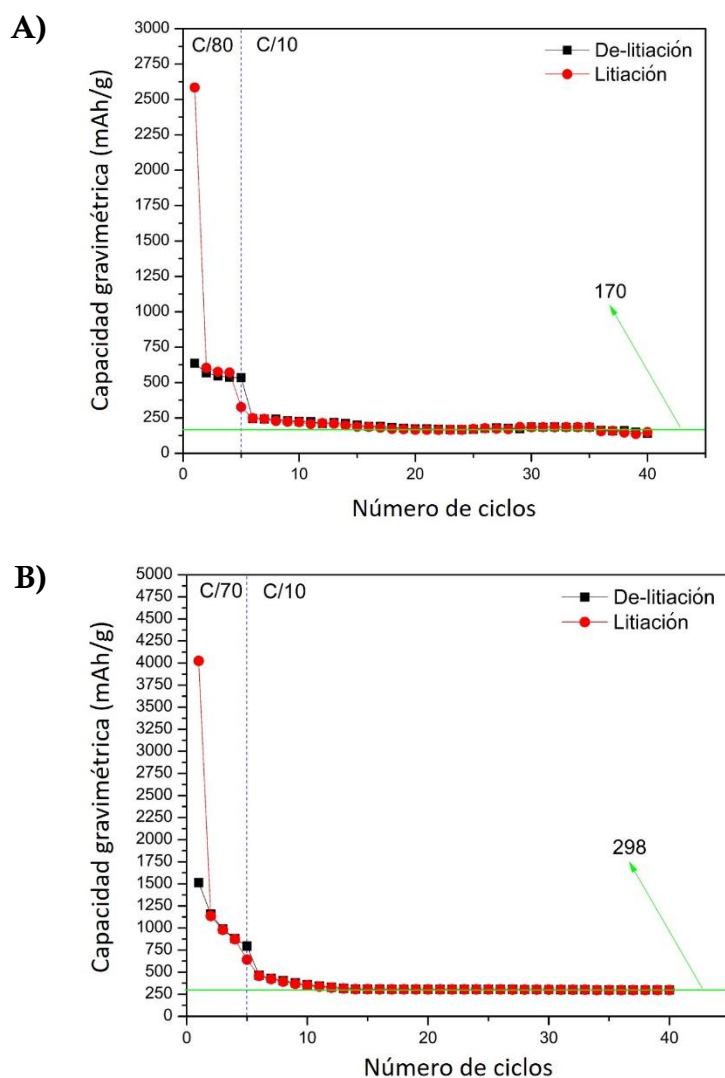


Fig. 4.13. Curvas de carga/descarga de baterías. A) batería de SiP y B) batería de SiPC.

Es importante señalar que los primeros cinco ciclos a velocidades de C/70 y C/80, correspondientes a una corriente de 0.1 mA (la mínima del equipo). Velocidades lentas favorecen el pre-acondicionamiento de los ánodos, permitiendo a Si ir de cristalino a

amorfo sin causar fracturas considerables [31]. A partir del ciclo 6 la velocidad es C/10. La capacidad disminuye abruptamente en este punto, pero posteriormente se mantiene prácticamente constante. Como es evidente en todos los ciclos, hay una mayor capacidad en la batería de SiPC.

La diferencia de capacidades entre ambas baterías es de poco más de 100 mAh/g a partir del sexto ciclo. Esta diferencia se puede deber primordialmente a que los límites de voltaje son alcanzados en menos tiempo en los ánodos sin carbón por su alta Z . Entre mayor es la velocidad de litiado/delitiado (mayor densidad de corriente), mayor es la diferencia, ya que el potencial depende directamente de la densidad de corriente. De esta forma, se puede concluir que se puede ciclar a mayores velocidades en ánodos con carbón (SiPC) alcanzando capacidades comparables. Cabe comentar que el ciclador utilizado en estas mediciones tiene una baja impedancia de salida (es decir, que puede fluir corriente a través de él), lo que ocasiona que los límites de operación de la batería (0.01V a 1 V) se alcancen aún más rápido, impidiendo que esta llegue a su capacidad máxima de 4200 mAh/g.

Comparando con otros conceptos de ánodos de Si con carbón, donde por lo general se tiene un recubrimiento o un núcleo de carbón (ver Tabla 2.3), es posible ver que con el presente concepto se alcanzan velocidades superiores, y con menores pérdidas por ciclo (3.91 mAh/g/ciclo).

4.2.4 Espectroscopía de Impedancia de baterías de media celda

Se hicieron mediciones de Z en ambas baterías (de SiP y de SiPC) a potencial de circuito abierto, para asegurar un estado estacionario que permita utilizar la técnica de EI. En el análisis comparativo de espectros se observa que la batería con ánodo de SiPC presenta el menor diámetro, y por ende, la menor Z (ver la escala de los ejes de las gráficas en Fig. 4.14).

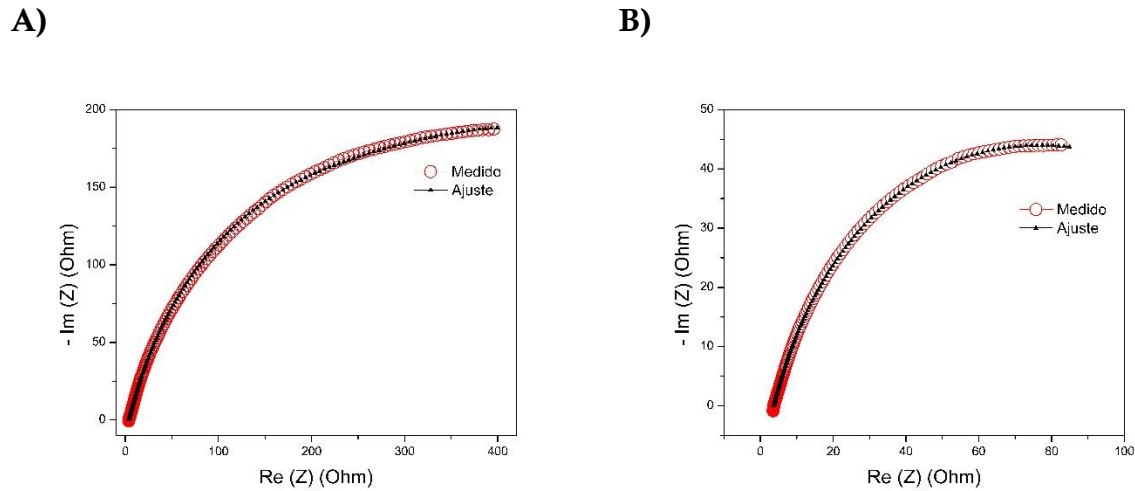


Fig. 4.14. Curvas de Z correspondientes a A) batería-SiP y B) batería-SiPC.

El ajuste a las mediciones de Z se realizó con el circuito eléctrico utilizado para SiP y SiPC. Las curvas medidas y las ajustadas se presentan en Fig. 4.14. Evidentemente los valores de los elementos eléctricos cambiaron ya que ahora se considera electrolito llenando los poros de Si, en lugar de aire, además se agregaron elementos resistivos en paralelo (aditivo conductor y aglutinante) y en serie (tapas, resorte, por mencionar un ejemplo). En la Tabla 4.2 se reportan los valores para los elementos eléctricos, encontrados mediante el ajuste de curvas de Z .

Tabla 4.2. Valores de los elementos eléctricos del modelo de Z de la batería de SiP y la batería de SiPC.

| Elemento | Batería-SiP | Batería-SiPC |
|----------------|-------------|--------------|
| R_S (Ohm) | 3.63 | 3.618 |
| R_{P1} (Ohm) | 469.2 | 84.03 |
| R_{P2} (Ohm) | 258.6 | 73.01 |
| C_{P1} (F) | 51.99 E-6 | 184 E-6 |
| C_{P2} (F) | 10.2 E-6 | 33 E-6 |

El modelo empleado para describir el comportamiento eléctrico de SiP y SiPC, se aplicó a los dos tipos de baterías ensambladas. Este modelo se desarrolla a continuación para ambas baterías.

Análisis eléctrico de la batería de SiP. En Fig. 4.15 se esquematiza el sistema SiP-electrolito; se aprecia un acercamiento a una sección representativa, la cual es una simplificación de todo el sistema. Se observan dos diferentes materiales en serie; Silicio, y Electrolito con paredes de Si. En este caso el modelado se puede hacer con resistores R_{Si} y $R_{Electrolito}$. Ya que sus constantes dieléctricas son diferentes (ϵ_x), las capacitancias son modelables con capacitores C_{Si} y $C_{Electrolito}$. Estos capacitores están en paralelo con los resistores. De la misma forma como ocurrió al estudiar polvos de SiP e SiPC, en los ánodos las partículas de estos materiales también se encuentran ordenadas de forma aleatoria. El modelo usado es una simplificación, que requeriría considerar factores de corrección para la determinación de valores numéricos. Sin embargo, es suficiente para realizar un análisis comparativo entre baterías de SiP y SiPC.

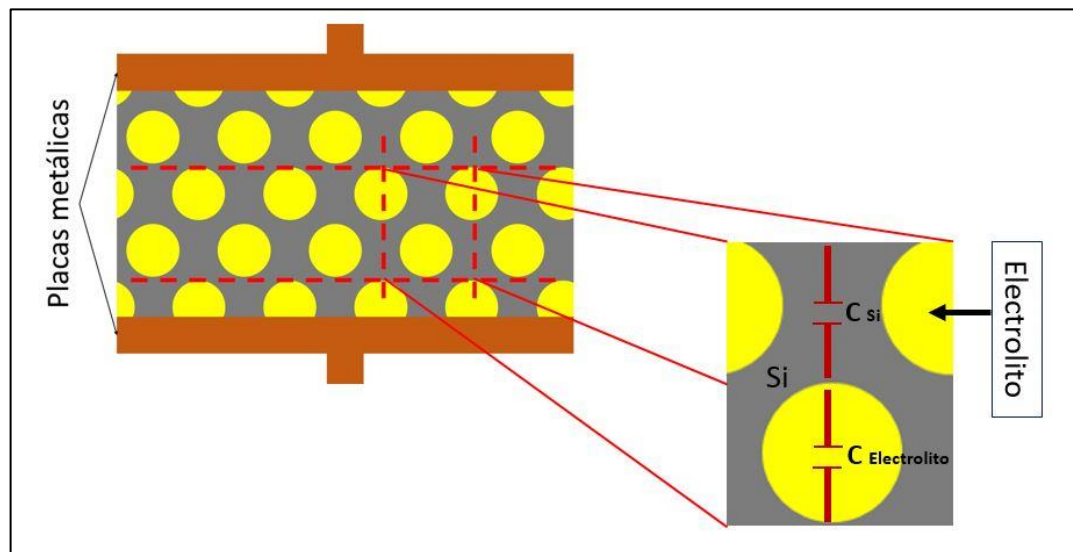
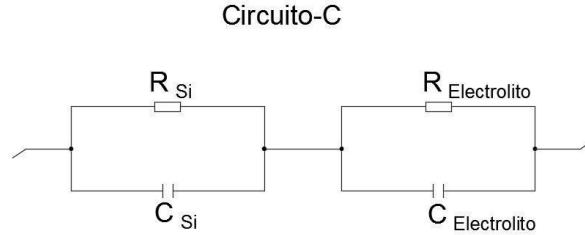


Fig. 4.15. Representación de ánodos de SiP. El acercamiento es una sección representativa del ánodo.

Eléctricamente tenemos que la sección representativa del sistema es equivalente al siguiente circuito-C,



Donde,

$$R_{Si} = R_{P1}$$

$$R_{Electrolito} = R_{P2}$$

considerando, $R_{Si} > R_{Electrolito}$.

Entonces R_{Si} y $R_{Electrolito}$ corresponden a los valores de R_{P1} y R_{P2} de la Tabla 4.2 correspondientes a la batería de SiP, respectivamente.

Por otra parte,

$$C_{Si} = \frac{\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{X_{Si}} \cdot \text{Área} \quad \text{y} \quad C_{Electrolito} = \frac{\epsilon_{electrolito} \cdot \epsilon_0}{X_{Electrolito}} \cdot \text{Área}$$

El electrolito empleado es $LiPF_6$, que está compuesto por dos carbonatos, carbonato de etileno y metil-carbonato de etilo (EC y EMC), los cuales tienen un constante dieléctrica grande. Por ende, la constante dieléctrica del electrolito también es grande, $\epsilon_{Electrolito} \sim 49.1$. $\epsilon_{Si} = 12$.

De las micrografías SEM se puede estimar que la proporción de los componentes del electrodo son:

$$X_{Si} = 65 \% \text{ del total del material entre las placas}$$

$X_{\text{Electrolito}} = 35 \%$ del total del material entre las placas

por lo que,

$$X_{\text{Electrolito}} = \frac{35}{65} X_{\text{Si}} \quad \text{y} \quad \epsilon_{\text{Electrolito}} = \frac{49.1}{12} \epsilon_{\text{Si}}$$

⇒

$$C_{\text{Electrolito}} = \frac{49.1/12 \epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0}{35/65 X_{\text{Si}}} \cdot \text{Área} = 7.6 C_{\text{Si}}$$

$$\therefore C_{\text{Electrolito}} \gg C_{\text{Si}}$$

En base a la desigualdad anterior se puede atribuir C_{P1} al electrolito, ya que este material tiene un constante dieléctrica mucho mayor que la de Si, y por ende su capacitancia será mayor. C_{P2} es atribuible a Si.

Análisis eléctrico de la batería de SiPC. En esta batería se analizan principalmente las contribuciones eléctricas de Si, carbón y electrolito. El esquema representativo se muestra en la siguiente figura.

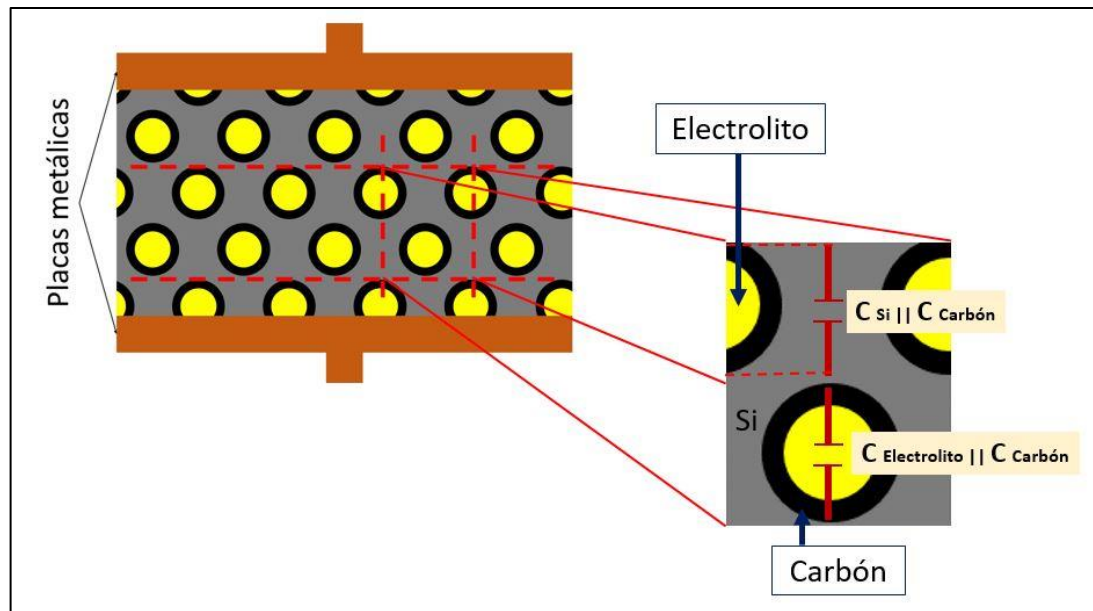
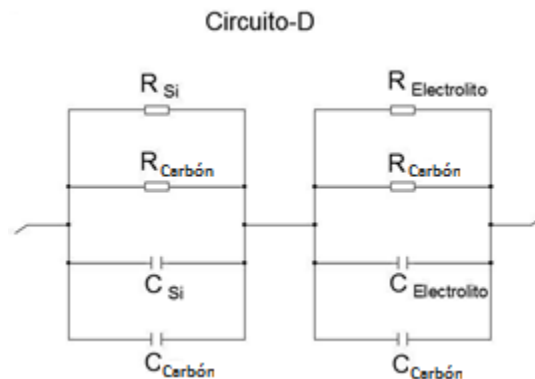


Fig. 4.16. Representación de ánodos de SiPC. El acercamiento es una sección representativa del electrodo.

La imagen mostrada en Fig. 4.16 se puede representar eléctricamente mediante el circuito-D, el cual toma en cuenta las interacciones en paralelo de las resistencias y capacitancias de tres materiales de interés (Si, carbón y electrolito).



Los capacitores en paralelo están dados como,

$$C_{Si} || C_{Carbón} = C_{Si} + C_{Carbón}$$

y

$$C_{Electrolito} || C_{Carbón} = C_{Electrolito} + C_{Carbón}$$

donde,

$$C_{Si} = \frac{\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{X_{Si}} \cdot \text{Área}$$

$$C_{Carbón} = \frac{\epsilon_{Carbón} \cdot \epsilon_0}{X_{Carbón}} \cdot \text{Área}$$

$$C_{Electrolito} = \frac{\epsilon_{Electrolito} \cdot \epsilon_0}{X_{Electrolito}} \cdot \text{Área}$$

Considerando las expresiones anteriores,

$$C_{Si} || C_{Carbón} = \left(\frac{\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{X_{Si}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{\epsilon_{Carbón} \cdot \epsilon_0}{X_{Carbón}} \cdot \text{Área} \right)$$

y

$$C_{Electrolito} || C_{Carbón} = \left(\frac{\epsilon_{Electrolito} \cdot \epsilon_0}{X_{Electrolito}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{\epsilon_{Carbón} \cdot \epsilon_0}{X_{Carbón}} \cdot \text{Área} \right)$$

donde,

$$\epsilon_{Si} = 12$$

$$\epsilon_{Electrolito} \sim 49.1$$

$$\epsilon_{Carbón} = 3.5$$

De las micrografías SEM y por diferencia de peso entre SiP y SiPC podemos estimar que;

$X_{Si} = 65 \%$ del total del material entre las placas

$X_{Electrolito} = 23 \%$ del total del material entre las placas

$X_{Carbón} = 12 \%$ del total del material entre las placas

por lo que,

$$\begin{aligned} X_{Electrolito} &= \frac{23}{65} X_{Si} & y & & X_C &= \frac{12}{65} X_{Si} \\ \epsilon_{Electrolito} &= \frac{49.1}{12} \epsilon_{Si} & y & & \epsilon_C &= \frac{3.5}{12} \epsilon_{Si} \end{aligned}$$

Entonces,

$$C_{Si} || C_{Carbón} = \left(\frac{\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{X_{Si}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{3.5/12 \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{12/65 X_{Si}} \cdot \text{Área} \right)$$

$$C_{Electrolito} || C_{Carbón} = \left(\frac{49.1/12 \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{23/65 X_{Si}} \cdot \text{Área} \right) + \left(\frac{3.5/12 \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0}{12/65 X_{Si}} \cdot \text{Área} \right)$$

Reduciendo términos, tenemos que,

$$C_{Si} || C_{Carbón} = C_{Si} + \left(\frac{3.5 \times 65}{12 \times 12} C_{Si} \right) = 2.58 C_{Si}$$

$$C_{Electrolito} || C_{Carbón} = \frac{49.1 \times 65}{12 \times 23} C_{Si} + \left(\frac{3.5 \times 65}{12 \times 12} C_{Si} \right) = 13.14 C_{Si}$$

$$\therefore C_{Si} || C_{Carbón} < C_{Electrolito} || C_{Carbón}$$

Respecto a los valores de la Tabla 4.2, correspondientes a la batería con electrodo de SiPC, se pueden atribuir los siguientes valores a los capacitores en paralelo:

$$C_{Si} || C_{Carbón} = C_{P1} \quad \text{y} \quad C_{Electrolito} || C_{Carbón} = C_{P2}$$

Como los capacitores tienen asociado un resistor en paralelo, los valores de los resistores de la Tabla 4.2 se pueden asignar de la siguiente manera: $R_{Si} || R_{Carbón} = R_{P1}$ y $R_{Electrolito} || R_{Carbón} = R_{P2}$. En dicha tabla se aprecia que ambas resistencias son similares y menores a los valores de resistencia encontrados en los materiales solos (SiP y SiPC). Esto es debido a que en el ánodo tenemos la presencia de un aditivo conductor (negro de carbón) el cual tiene una alta conductividad. Este elemento contribuye en ambas resistencias, R_{P1} y R_{P2} .

Al observar las relaciones encontradas entre los resistores y capacitores con los valores asignados a partir del ajuste de curvas de Z , se puede decir que es plausible la asignación que se ha hecho de resistores y capacitores a cuestiones físicas (Si, carbón, aire y electrolito). Respecto a los valores correspondientes a los materiales SiP y SiPC comparados con el comportamiento que estos mismos tienen cuando ya son parte de una batería, se puede comentar lo siguiente: el valor de las resistencias disminuye cuando el material es parte de una batería debido al aditivo conductor, mismo que se encuentra en paralelo con el resto de las resistencias presentes. Por otro lado, las capacitancias son mayores en las baterías, y esto se debe a que la capacitancia del electrolito es superior y se encuentra en paralelo con el resto de capacitancias que contribuyen al sistema. Una comparación numérica rigurosa entre los valores obtenidos de los materiales solos y de los ensambles en baterías no es posible, ya que el modelo para la batería no considera todos los aditivos y la distribución entre placas no es la misma.

Es posible confirmar las tendencias de los valores de las Tablas 4.1 y 4.2 por medio del análisis de las constantes de tiempo τ (productos RC). Dichas τ son los tiempos de relajación característicos de los circuitos RC. En la Tabla 4.3 se puede observar que el valor de τ es más pequeño en SiPC que en SiP, lo cual se mantiene en las baterías. Comparando

estos tiempos podemos decir que las baterías con ánodos de SiPC tienen mayores velocidades de desplazamiento de cargas que las de ánodo de SiP (la τ de su corriente de desplazamiento es menor). Estas τ no se pueden atribuir a reacciones electroquímicas, ya que las mediciones se hicieron a potencial de circuito abierto; ellas describen completamente propiedades eléctricas.

De acuerdo a los resultados de EI y de la composición de los electrodos, se puede inferir que el transporte iónico en ánodos de SiP y SiPC es el mismo (no hay cambio en los caminos de transporte iónico), pero la adición de canales conductivos de carbón (conductor electrónico) disminuye la impedancia del sistema, mejorando el transporte electrónico. El transporte electrónico se da por arrastre (drift).

Tabla 4.3. Constantes de tiempo obtenidas a partir de los ajustes de las curvas de impedancia.

| SiP | | | SiPC | | |
|---------------------|----------|---------------------------|---------------------|----------|----------------------|
| Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico | Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico |
| R_{P1} (Ohm) | 3.22E+06 | Si Si | R_{P1} (Ohm) | 330.5 | Aire Carbón |
| C_{P1} (F) | 2.27E-11 | | C_{P1} (F) | 8.30E-11 | |
| τ_1 (s) | 7.31E-5 | | τ_1 (s) | 2.74E-08 | |
| | | | | | |
| Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico | Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico |
| R_{P2} (Ohm) | 2.81E+06 | Si Aire | R_{P2} (Ohm) | 2616 | Si Carbón |
| C_{P2} (F) | 8.18E-12 | | C_{P2} (F) | 5.10E-09 | |
| τ_2 (s) | 2.30E-05 | | τ_2 (s) | 1.33E-05 | |
| | | | | | |
| Batería-SiP | | | Batería-SiPC | | |
| Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico | Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico |
| R_{P1} (Ohm) | 469.2 | Electrolito Electrolito | R_{P1} (Ohm) | 84.03 | Si Carbón |
| C_{P1} (F) | 5.20E-05 | | C_{P1} (F) | 1.84E-04 | |
| τ_1 (s) | 2.44E-02 | | τ_1 (s) | 1.55E-02 | |
| | | | | | |
| Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico | Parámetro eléctrico | Valor | Elemento físico |
| R_{P2} (Ohm) | 258.6 | Si Si | R_{P2} (Ohm) | 73.01 | Electrolito Carbón |
| C_{P2} (F) | 1.02E-05 | | C_{P2} (F) | 3.30E-05 | |
| τ_2 (s) | 2.64E-03 | | τ_2 (s) | 2.41E-03 | |

Capítulo 5

Conclusiones

- ❖ Los resultados de la caracterización por SEM y las espectroscopías Raman y EDS mostraron que es posible hacer caminos de carbón en Si-poroso (SiP) mediante la infiltración de soluciones diluidas (al 10%) de sacarosa/agua en este material, y posterior pirólisis. Se obtuvieron composites Si-carbón (SiPC).
- ❖ En los espectros Raman de SiPC se observó la banda-G de carbón, que indica que el carbón obtenido tiene una componente grafitica.
- ❖ La sacarosa resultó ser un buen precursor de carbón cuando se piroliza a 1100 °C.
- ❖ Se comprobó que la introducción de canales conductivos de carbón en SiP permite mayores velocidades de carga/descarga, en comparación con los ánodos basados sólo en SiP; esto, al obtener mayores capacidades a mismas velocidades de carga/descarga.

Bibliografía

- [1] Masaki, Y., Ralph, J. B., & Akiya, K. (2009). Lithium-ion batteries: science and technologies.
- [2] Novák, P., Goers, D., & Spahr, M. E. (2010). Carbon materials in lithium-ion batteries. *Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems*, 263-328.
- [3] Manthiram, A. (2008). Materials aspects: an overview. In *Lithium Batteries* (pp. 3). Springer US.
- [4] Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S., Huggins, R. A., & Cui, Y. (2009). Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *Journal of Power Sources*, 189(1), 34-39.
- [5] Zhou, Y., Guo, H., Wang, Z., Li, X., Zhou, R., & Peng, W. (2017). Improved electrochemical performance of Si/C material based on the interface stability. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 1304-1312.
- [6] Shodai, T., Okada, S., Tobishima, S. I., & Yamaki, J. I. (1996). 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*, 86, 785-789.
- [7] Ni, S., Li, T., Lv, X., Yang, X., & Zhang, L. (2013). Designed constitution of NiO/Ni nanostructured electrode for high performance lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 91, 267-274.
- [8] Chen, H., Dong, Z., Fu, Y., & Yang, Y. (2010). Silicon nanowires with and without carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(10), 1829-1834.
- [9] Huang, R., Fan, X., Shen, W., & Zhu, J. (2009). Carbon-coated silicon nanowire array films for high-performance lithium-ion battery anodes. *Applied Physics Letters*, 95(13), 133119.
- [10] Luo, L., Wu, J., Luo, J., Huang, J., & Dravid, V. P. (2014). Dynamics of electrochemical lithiation/delithiation of graphene-encapsulated silicon nanoparticles studied by in-situ TEM. *Scientific reports*, 4.

-
- [11] Li, H., & Zhou, H. (2012). Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chemical Communications*, 48(9), 1201-1217.
- [12] Read, J., Foster, D., Wolfenstine, J., & Behl, W. (2001). SnO 2-carbon composites for lithium-ion battery anodes. *Journal of Power Sources*, 96(2), 277-281.
- [13] Roberts, A. D., Li, X., & Zhang, H. (2014). Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials. *Chemical Society Reviews*, 43(13), 4341-4356.
- [14] Liu, X. H., Zhang, L. Q., Zhong, L., Liu, Y., Zheng, H., Wang, J. W., ... & Mao, S. X. (2011). Ultrafast electrochemical lithiation of individual Si nanowire anodes. *Nano Letters*, 11(6), 2251-2258.
- [15] Tang, Y., Yuan, S., Guo, Y., Huang, R., Wang, J., Yang, B., & Dai, Y. (2016). Highly Ordered Mesoporous Si/C Nanocomposite as High Performance Anode Material for Li-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 200, 182-188.
- [16] Thakur, M., Pernites, R. B., Nitta, N., Isaacson, M., Sinsabaugh, S. L., Wong, M. S., & Biswal, S. L. (2012). Freestanding macroporous silicon and pyrolyzed polyacrylonitrile as a composite anode for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 24(15), 2998-3003.
- [17] Bajwa, I. (2016). Metal Assisted Chemical Etching.
- [18] Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J., & Gösele, U. (2011). Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. *Advanced Materials*, 23(2), 285-308.
- [19] Li, X., & Bohn, P. W. (2000). Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon. *Applied Physics Letters*, 77(16), 2572-2574.
- [20] Y. Abu-Lebdeh, *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*, p. 4, (2013).
- [21] Mikołajczak, C., Kahn, M., White, K., & Long, R. T. (2012). Lithium-ion batteries hazard and use assessment. Springer Science & Business Media.
- [22] Barak, M. (Ed.). (1980). *Electrochemical power sources: primary and secondary batteries* (No. 1). IET.
- [23] T. Crompton, *Battery Reference Book*. Great Britain: British library, 2000. Crompton, T. P. (2000). *Battery reference book*. Newnes.

-
- [24] Chan, C. K., Zhang, X. F., & Cui, Y. (2008). High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires. *Nano letters*, 8(1), 307-309.
- [25] Smith, A. J., Burns, J. C., Trussler, S., & Dahn, J. R. (2010). Precision measurements of the coulombic efficiency of lithium-ion batteries and of electrode materials for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(2), A196-A202.
- [26] Novák, P., Müller, K., Santhanam, K. S. V., & Haas, O. (1997). Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 97(1), 207-282.
- [27] Wu, Y. (Ed.). (2015). *Lithium-ion batteries: Fundamentals and Applications* (Vol. 4). CRC Press.
- [28] William F. Smith. (2004). *Foundations of materials science and engineering* (pp. 131). McGraw-Hill. New York.
- [29] Okamoto, H. (2009). Li-Si (Lithium-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(1), 118-119.
- [30] Ma, D., Cao, Z., & Hu, A. (2014). Si-based anode materials for Li-ion batteries: a mini review. *Nano-Micro Letters*, 6(4), 347-358.
- [31] Quiroga-González, E., Carstensen, J., & Föll, H. (2013). Optimal conditions for fast charging and long cycling stability of silicon microwire anodes for lithium ion batteries, and comparison with the performance of other Si anode concepts. *Energies*, 6(10), 5145-5156.
- [32] Zhao, H. (2015). Lithium Titanate-Based Anode Materials. *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends*, 157.
- [33] Quiroga-González, E., Ossei-Wusu, E., Carstensen, J., & Föll, H. (2011). How to make optimized arrays of Si wires suitable as superior anode for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(11), E119-E123.
- [34] Macdonald, J. R., & Barsoukov, E. (2005). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. History, 1(8).
- [35] Heinze, J. (1984). Cyclic voltammetry—"electrochemical spectroscopy". *New analytical methods* (25). *Angewandte Chemie International Edition*, 23(11), 831-847.

-
- [36] Lux, S. F., Placke, T., Engelhardt, C., Nowak, S., Bieker, P., Wirth, K. E., ... & Meyer, H. W. (2012). Enhanced electrochemical performance of graphite anodes for lithium-ion batteries by dry coating with hydrophobic fumed silica. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(11), A1849-A1855.
- [37] Zia, A. I., & Mukhopadhyay, S. C. (2016). *Electrochemical Sensing: Carcinogens in Beverages* (Vol. 20). Springer.
- [38] Hurt, R. L., & Macdonald, J. R. (1986). Distributed circuit elements in impedance spectroscopy: A unified treatment of conductive and dielectric systems. *Solid State Ionics*, 20(2), 111-124.
- [39] Chapman, S. J. S. J., Thaler, G. J. W., Thaler, M. L. G. J., Wilcox, M. L., Guru, B. S. H., Guru, H. R. B. S., & Bornard, P. (2012). *Máquinas eléctricas* (No. 621.313). McGraw-Hill.
- [40] Aponte, G., Herrera, W., González, C., & Pleite, J. (2011). Implementación de un Modelo de un Transformador Eléctrico para el Análisis de su Respuesta en Frecuencia. *Información tecnológica*, 22(4), 5-72.
- [41] Quiroga-González, E. (2011). *Practice manual of the advanced laboratory course of Scientific Methods: FFT-Impedance-Spectroscopy*. Technical faculty, Christian-Albrechts-University of Kiel. Kiel, Germany.
- [42] Deng, Z., Zhang, Z., Lai, Y., Liu, J., Li, J., & Liu, Y. (2013). Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4), A553-A558.
- [43] Omer Farooq, M. (2014). *Study of electroless mesoporousification of lightly doped Silicon p-type by different methods*. Master's degree. Universidad Christian-Albrechts of Kiel.
- [44] Tsujino, K., & Matsumura, M. (2007). Morphology of nanoholes formed in silicon by wet etching in solutions containing HF and H₂O₂ at different concentrations using silver nanoparticles as catalysts. *Electrochimica Acta*, 53(1), 28-34.
- [45] Hadjersi, T., Gabouze, N., Kooij, E. S., Zinine, A., Ababou, A., Chergui, W., & Djeghri, A. (2004). Metal-assisted chemical etching in HF/Na₂S₂O₈ OR HF/KMnO₄ produces porous silicon. *Thin Solid Films*, 459(1-2), 271-275.

-
- [46] Liu, Y., Ji, G., Wang, J., Liang, X., Zuo, Z., & Shi, Y. (2012). Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H₂O₂ concentration. *Nanoscale research letters*, 7(1), 663.
- [47] Peng, K., Fang, H., Hu, J., Wu, Y., Zhu, J., Yan, Y., & Lee, S. (2006). Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution. *Chemistry-A European Journal*, 12(30), 7942-7947.
- [48] Juárez López, V. (2017). Depósito de CuInSe₂ sobre micropilares de Silicio para aplicaciones fotovoltaicas. Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [49] Wei, L., & Yushin, G. (2011). Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes. *Carbon*, 49(14), 4830-4838.
- [50] Ge, M., Rong, J., Fang, X., Zhang, A., Lu, Y., & Zhou, C. (2013). Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes. *Nano Research*, 6(3), 174.
- [51] Graczykowski, B., El Sachat, A., Reparaz, J. S., Sledzinska, M., Wagner, M. R., Chavez-Angel, E., ... & Torres, C. S. (2017). Thermal conductivity and air-mediated losses in periodic porous silicon membranes at high temperatures. *Nature Communications*, 8.
- [52] Domingo, C., & Santoro, G. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Opt. Pura Apl*, 40(2), 175-186.
- [53] Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A., & Cui, Y. (2008). High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 3(1), 31-35.



BUAP

MEMORANDUM

Para: **Dr. Antonio Méndez Blas, Presidente.**
Dr. Julio Villanueva Cab.
Dra. Estela Gómez Barojas.
Dr. Enrique Quiroga González, Asesor.

De: Dra. Lilia Meza Montes, Coordinadora del área de Ciencia de Materiales.

Asunto: Se cita al examen de grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de la Ing. en Energía Mayara del Pilar Osorio García.

Fecha: 08 de noviembre de 2017

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES) de la Ing. en Energía Mayara del Pilar Osorio García, con su tesis cuyo título es: "*Silicio con canales conductivos de carbón como ánodo de baterías de ion-Li*", que presentará el próximo día: Jueves 23 de noviembre, 2017 a las 09:00hrs. en el Auditorio del IFUAP.

Dra. Lilia Meza Montes
Coordinadora