



**BUAP**

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Facultad de Ciencias de la Electrónica  
Lic. en Ingeniería en Energías Renovables

# Silicio grado metalúrgico como material anódico para baterías de ion-litio

Tesis para obtener el grado de  
Licenciatura

Presenta: Julieta Rojas Calderón  
Matrícula: 201546285

Director de tesis externo:  
Dr. Enrique Quiroga González  
Director de tesis interno:  
Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro

9 de Noviembre de 2023



# Resumen

En la presente tesis se ha realizado un estudio del rendimiento de silicio de grado metalúrgico como material activo de electrodos de baterías de ion litio. El estudio se ha basado en mediciones de carga y descarga galvanostática, comparando entre muestras con diferente contenido de impurezas. Esto ha permitido dilucidar el efecto de la presencia de ciertas impurezas en el rendimiento del material en baterías. A diferencia de otros trabajos existentes acerca de silicio de grado metalúrgico en baterías, este tiene la particularidad de mostrar específicamente la concentración y tipo de impurezas presentes en este material.

El análisis ha demostrado que todas las muestras evaluadas (cuatro muestras de silicio grado metalúrgico con diferente contenido de impurezas y una muestra de polvo de silicio grado electrónico) presentan un rendimiento similar en términos de capacidad. La existencia de hierro en las muestras reduce la capacidad máxima de la batería, pero le da una mayor estabilidad. Por otro lado, la presencia de impurezas tipo n (fósforo) permite alcanzar capacidades más altas, mientras que la presencia de impurezas tipo p (boro) posibilita una mayor eficiencia coulombica.

El estudio demuestra que el uso de silicio grado metalúrgico puede ser una alternativa de bajo costo para sustituir al silicio grado electrónico en baterías de ion litio. Además, es competitiva por su rendimiento electroquímico.

# Abstract

In the present thesis a study of the performance of metallurgical grade silicon as an active material for lithium-ion battery electrodes has been carried out. The study was based on galvanostatic charge and discharge measurements, comparing samples with different impurity contents. This has allowed to elucidate the effect of the presence of certain impurities on the performance of the material in batteries. Unlike other existing works on metallurgical grade silicon in batteries, this one has the particularity of showing specifically the concentration and type of impurities present in this material.

The analysis has shown that all the samples evaluated (four samples of metallurgical grade silicon with different impurity content and one sample of electronic grade silicon powder) present similar performance in terms of capacity. The existence of iron in the samples reduces the maximum capacity of the battery, but gives it a higher stability. On the other hand, the presence of n-type impurities (phosphorus) allows higher capacities to be achieved, while the presence of p-type impurities (boron) enables higher coulombic efficiency.

The study demonstrates that the use of metallurgical grade silicon can be a low-cost alternative to replace electronic grade silicon in lithium-ion batteries. In addition, it is competitive in terms of electrochemical performance.

# Agradecimientos

*A mi familia, por haberme brindado su apoyo, comprensión e infinita paciencia y tolerancia para que pudiera llevar a cabo mis estudios y así poder lograr una meta personal. A toda mi familia les expreso mi infinito cariño y gratitud.*

*Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y a la Facultad de Ciencias de la Electrónica por brindarme las enseñanzas en mi formación profesional.*

*Al Instituto de Física de la Universidad de Puebla, en especial al Laboratorio de Energía, donde tuve la oportunidad de realizar el desarrollo experimental de este trabajo.*

*Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Enrique Quiroga González, por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar, por encima de todo, su disponibilidad y paciencia para compartir sus enriquecedores conocimientos que permitieron lograr la culminación de este tema de investigación. Sus consejos fueron siempre útiles cuando no salían de mi pensamiento las ideas para describir lo que hoy he logrado. Usted forma parte importante de esta historia con sus aportes profesionales que lo caracterizan. Muchas gracias por sus múltiples palabras de aliento, por estar allí cuando mis horas de trabajo se hacían confusas, gracias por sus orientaciones.*

*A mi co-asesor, el Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro por la confianza, apoyo y conocimientos brindados, así como por la atenta lectura, comentarios y sugerencias en favor de este trabajo.*

*A mis compañeros del Laboratorio de Energía del IFUAP, por brindarme su apoyo, orientación y por haber fortalecido con sus conocimientos las investigaciones que realicé.*



# Contenido

## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES .....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	3
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	4
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4

## CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 FUNDAMENTOS DE BATERÍAS.....	5
2.2 BATERÍAS DE ION-LI .....	6
2.2.1 Elementos de una LIB .....	7
2.2.2 Funcionamiento de una LIB.....	9
2.3 MODOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN ELECTRODOS .....	11
2.4 SILICIO COMO ÁNODO PARA BATERÍAS DE ION LITIO .....	12
2.4.1 Tipos de silicio .....	14
2.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE BATERÍAS.....	16

## CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES UTILIZADOS.....	20
3.2 PREPARACIÓN DE ÁNODOS.....	21
3.3 ENSAMBLAJE DE BATERÍAS DE MEDIA CELDA .....	22
3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	23

## CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CURVAS DE VOLTAJE VS CAPACIDAD .....	24
4.2 CURVAS DIFERENCIALES DE VOLTAJE (DV/DQ) .....	27
4.3 RENDIMIENTO DE BATERÍAS RESPECTO AL NÚMERO DE CICLOS.....	34

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES .....

BIBLIOGRAFÍA .....	61
--------------------	----

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ANTECEDENTES

El almacenamiento energético y las baterías han sido parte de la vida cotidiana por muchos años; son empleadas en una amplia variedad de aplicaciones, desde juguetes hasta vehículos eléctricos. Con el paso del tiempo, las baterías han sido fabricadas y modificadas con la finalidad de mejorar su rendimiento. Actualmente, las baterías de iones de litio son usadas con mayor frecuencia debido a su alta densidad de energía, alta eficiencia energética y prolongado tiempo de vida [1].

A partir de la década de 1980 la industria de dispositivos móviles se propuso como objetivo el desarrollo de una batería recargable pequeña y ligera que permitiera ser usada para fines prácticos, y fue así que en 1991 se logró la primera batería comercial de litio [2]. Estas baterías se cargan en menos tiempo y tienen una densidad de energía superior, además de que no tienen efecto memoria y tienen una baja tasa de autodescarga [3].

Las baterías de ion Litio (LIB, por sus siglas en inglés) comúnmente utilizan grafito como material anódico, principalmente porque es un material de bajo costo y de bajo voltaje de operación. Su estructura cristalina laminar le permite alojar iones  $Li^+$  entre sus capas.

A pesar de esto, las aplicaciones actuales que demandan más energía hacen que la capacidad del grafito de almacenar energía (370 mAh/g) no sea suficiente, impulsando la búsqueda de un candidato con mejores capacidades que permita sustituirlo [4].

Uno de los mejores candidatos para sustituir al grafito como material anódico es el silicio (Si), debido a su alta capacidad nominal gravimétrica de 4,200 mAh/g, más de diez veces la capacidad estándar de los ánodos de grafito. Esta capacidad gravimétrica equivale al almacenamiento de 4.4 átomos de Litio por átomo de Si en forma de la aleación  $Li_{22}Si_5$  [5]. La incorporación de silicio puede mejorar enormemente las prestaciones del ánodo de

la batería, generando que la pila otorgue energía por 10 veces más tiempo u ocupe 10 veces menos volumen o peso. [6]. La capacidad específica de Si es la más alta entre los materiales anódicos para el almacenamiento de Li (superior a la de cualquier material que haga aleaciones con el litio, como Ge, Sn, Sb). Sin embargo, las extraordinarias capacidades de almacenamiento vienen acompañadas de una expansión de volumen de alrededor del 300%, lo que puede causar la pulverización del electrodo y la pérdida de capacidad de ciclo a ciclo [7]. Por este motivo, los ánodos de Si se suelen microestructurar para compensar los cambios de volumen cuando se litan/delitan [8]. Sin embargo, se han hecho esfuerzos para que los polvos de Si funcionen como ánodos de baterías sin micro estructuración adicional. Gran parte del buen rendimiento podría provenir de una carga/descarga inicial adecuada, permitiendo una incorporación aún más rápida de Li en ciclos posteriores [9]. Con esto se puede inferir que los polvos de Si de tamaño micrométrico podrían funcionar para las baterías.

Las propiedades del silicio pueden modificarse drásticamente incorporando átomos de otros elementos químicos en proporciones reducidas. No obstante, los polvos probados habitualmente son de Si grado electrónico con un nivel de impurezas inferior a 1 ppm (una parte por millón). Es importante mencionar que el material sólo se dopa con una determinada impureza deseada en una dosis controlada en función de la aplicación.

Por su parte, el silicio grado metalúrgico tiene un grado de pureza de 98-99 % con una importante contaminación de metales tales como Fe, Al, C, B, etc. La producción de silicio grado metalúrgico se logra haciendo reaccionar dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), el mineral más abundante en la corteza terrestre, con madera o carbón en un horno de arco eléctrico a 1500-2000 °C. Durante la reacción, el Si del  $SiO_2$  se reduce (se elimina oxígeno) generando Si de grado metalúrgico que es usado ampliamente en la industria metalúrgica y automotriz, representando el 55% de todo el silicio metalúrgico utilizado industrialmente [10]. Predominantemente, el silicio grado metalúrgico se utiliza para la fundición de aluminio para desarrollar productos de aleación de aluminio, ya que es un metal duradero, fiable y ligero [8]. Se puede comprar en forma de polvo de partículas de tamaño micrométrico. Sin embargo, la presencia de las impurezas mencionadas podría interferir

en el rendimiento de una batería de iones de litio. Por ejemplo, silicio con Fe presenta menores capacidades que el silicio puro, en parte debido a la alta resistividad de la aleación Si-Fe que dificulta la separación de la misma en sus componentes para formar nuevas aleaciones con Li [11]. Actualmente, existen pocos informes en los que se haya utilizado silicio grado metalúrgico como material activo en una batería de iones de litio. Por otro lado, no existen trabajos en los que se haya estudiado o informado sobre la influencia de las impurezas en el rendimiento de una LIB. En particular, se desconoce si la presencia de impurezas en Si en una concentración elevada influye positiva o negativamente al rendimiento de una batería.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

El silicio se clasifica de acuerdo a los diferentes grados de pureza que puede presentar. Hablando específicamente del silicio grado metalúrgico, éste cuenta con 98-99% de pureza [12] y, al tratarse primordialmente de Si, esto permite que sea utilizado como ánodo en baterías de ion litio. Sin embargo, aún existen interrogantes de cómo influyen las impurezas presentes en el Si en los procesos involucrados en la batería.

NEO Battery Materials ha reportado que las partículas de silicio grado metalúrgico pueden mantener su capacidad específica original ( $\sim 3,000$  mAh/g) sin una pérdida importante de capacidad o degradación del rendimiento de la celda por decenas de ciclos [13].

Además, se continúa con la búsqueda de desarrollar materiales activos para ánodos de baterías de iones de litio de próxima generación. Las características más deseables son un rendimiento electroquímico comparable o superior al del grafito, a un costo también competitivo con el de este material [14].

El silicio grado metalúrgico se puede producir a bajo costo (3-5 €/kg) y a un costo energético moderado ( $\sim 15$  kWh/kg) [15]. En contraparte, una oblea de silicio de grado electrónico puede costar 10 veces más, aunque en los meses recientes se ha dado a conocer que su precio entre 2022 y 2025 tendrá un aumento de 20- 25 % [16].

### 1.3 OBJETIVO GENERAL

- Realizar un estudio sistemático de rendimiento de baterías de ion litio utilizando silicio grado metalúrgico como ánodo.

### 1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar ánodos de silicio grado metalúrgico con diferentes grados de ciertas impurezas y elaborar ensambles de baterías de ion litio de media celda utilizando los materiales activos seleccionados, para su aplicación como ánodos.
- Caracterizar electroquímicamente las baterías ensambladas mediante ciclado galvanostático.
- Estudiar y comparar los procesos de carga ocurridos en la batería utilizando los diferentes materiales anódicos (muestras de silicio grado metalúrgico).

# CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

### 2.1 FUNDAMENTOS DE BATERÍAS

Una batería es un dispositivo de almacenamiento de energía que convierte energía química (contenida en materiales activos) en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas. Este dispositivo está constituido por unidades básicas llamadas celdas electroquímicas (pueden ser 1 o más celdas), esta asociación puede estar conformada en serie y/o en paralelo [17].

Los componentes básicos de una celda son electrodos conformados por metal o por un material compuesto, electrolito, separador de corriente y colector de corriente [17].

En la Fig. 2.1 [18] se muestra el esquema típico de una batería, el cual cuenta con dos electrodos: negativo (ánodo) y positivo (cátodo). Entre estos electrodos se coloca el separador de corriente, el cual es un elemento aislante electrónico que impide el cortocircuito entre ánodo y cátodo, y que, a su vez, permite el flujo de iones. Estos tres elementos: ánodo, cátodo y separador están colocados dentro del electrolito, el cual es un líquido conductor iónico [17].

Finalmente, los colectores de corriente son contactos eléctricos comúnmente constituidos por láminas de Cu para el ánodo y láminas de Al para el cátodo. Estos colectores de corriente canalizan la corriente generada y la dirige hacia el circuito externo que está conectado a la batería. Estos colectores están conectados a ambos electrodos [16].

Las baterías están clasificadas en dos tipos: baterías primarias y baterías secundarias.

- **Baterías primarias:** se caracterizan por que la conversión de energía química a eléctrica es irreversible, o sea, después de que la batería se ha descargado completamente no se puede volver a cargar y es desechada.

- Baterías secundarias: más conocidas como baterías recargables. Estas al descargarse, pueden ser recargadas inyectándoles corriente continua desde una fuente externa [19]. Estas baterías permiten su carga y descarga (1 ciclo) por un número finito de ciclos. Estos ciclos conforman la vida útil del dispositivo, la cual está determinada por la estabilidad mecánica, eléctrica y química de los materiales que la forman [4].

La tabla 2. 1 muestra algunos de los tipos de baterías más comunes en el mercado [4].

*Tabla 2. 1. Clasificación de baterías*

<i>Baterías primarias</i>	<i>Baterías secundarias</i>
Zinc/Aire	Ion Litio
Zinc/ Dióxido de Manganeso (alcalinas)	Plomo Ácido
Zinc/ Carbono o pilas secas (comunes)	Níquel/ Cadmio
Óxido de Mercurio	NiMH

## 2.2 BATERÍAS DE ION-LI

Las baterías de iones de litio son un tipo de baterías secundarias, las cuales han contribuido a la revolución de la electrónica y se han convertido en la opción de almacenamiento de energía para dispositivos electrónicos portátiles. Su éxito, desde su comercialización en 1991, se debe a la alta densidad gravimétrica y volumétrica que ofrece, comparado a otros sistemas de almacenamiento de energía recargables [16].

Sus parámetros de funcionamiento, tales como energía, potencia, velocidad de carga-descarga, costo, ciclo de vida, seguridad e impacto ambiental, están asociados a la química de los materiales con los que están ensambladas las baterías [16].

La necesidad de mejorar las condiciones de seguridad de las baterías recargables de litio fue el motivo de que se planteara la sustitución del ánodo de litio metálico por otro material, sin decrecer su densidad de energía. El ánodo de litio se sustituyó por un material capaz de intercalar y desintercalar los iones litio de una manera reversible, por lo que este tipo de baterías están constituidas por dos sólidos anfitriones como electrodos.

La principal diferencia entre las baterías de iones de litio y las Li-metal está en que el litio no se encuentra en su forma metálica [20].

Las LIB (Lithium Ion Batteries) tienen propiedades sobresalientes en comparación con otras baterías secundarias convencionales incluyendo las Ni-Cd, hidruro de níquel y baterías de plomo ácido. Las características de las LIBs son las siguientes [21]:

1. Alto voltaje de operación (3.7 V en promedio)
2. Altas densidades gravimétricas y volumétricas
3. Mínimo efecto memoria
4. Baja velocidad de autodescarga (menos de 20% por año)
5. Opera en un amplio rango de temperatura

## 2.2.1 Elementos de una LIB

### 2.2.1.1 Cátodo

Una batería de iones de litio genera electricidad mediante reacciones químicas del litio. Por eso, naturalmente, el litio se introduce en la pila y ese espacio para el litio se llama "cátodo". Sin embargo, como el litio es inestable en forma de elemento, se utiliza como cátodo la combinación de litio y oxígeno, el óxido de litio. El material que interviene en la reacción del electrodo de la pila real al igual que el óxido de litio se denomina "material activo". En otras palabras, en el cátodo de una batería de iones de litio, el óxido de litio se utiliza como material activo [22].

Así mismo, óxidos metálicos son materiales que comúnmente se emplean para la fabricación de cátodos de LIB. Óxido de cobalto y litio ( $LiCoO_2$ ) y óxido de níquel y litio ( $LiNiO_2$ ) se usaron como materiales catódicos desde que investigadores de Oxford University descubrieron que el litio podía ser intercalado dentro de la red cristalina de cobalto o níquel [20].

El óxido metálico  $LiCoO_2$  ofrece una capacidad teórica de 150 mAh/g pero presenta inconvenientes como el costo y la alta toxicidad del cobalto, además de la seguridad de la evolución del  $O_2$  después de una sobrecarga [17].

Por otro lado, el  $LiNiO_2$  a pesar de tener una estructura más compleja, es más barato y su desempeño es similar al de los electrodos de óxido de cobalto. Los electrodos positivos basados en óxido de manganeso ( $LiMnO_4$  ó  $LiMnO_2$ ) están bajo investigación debido a que el manganeso (Mn) es más barato, es ampliamente disponible y menos tóxico [17].

La estructura de fosfato de hierro litio ( $LiFePO_4$ ) es otro material usado como cátodo, el cual presenta una buena estabilidad estructural, capacidad de  $\sim 1600 \text{ mAh/g}$  y voltaje de operación de ciclado de  $\sim 3.5 \text{ V}$  [20].

#### 2.2.1.2 Ánodo

Al igual que el cátodo, el sustrato del ánodo también está recubierto de material activo. El material activo del ánodo desempeña la función de permitir el paso de la corriente eléctrica a través del circuito externo al tiempo que permite el flujo reversible de los iones de litio liberados por el cátodo [22].

#### 2.2.1.3 Electrolito

El papel del electrolito líquido en baterías de ion litio es actuar como un conductor iónico que transporte los iones de litio de ida y vuelta entre los electrodos positivos y negativos cuando las baterías están en estado de carga y descarga.

Los electrolitos son una mezcla de solventes orgánicos (ésteres cíclicos y lineales) y un compuesto de sales electrolíticas. Dado que los electrodos en las LIB están conformados por compuestos porosos de material activo (carbón en el electrodo negativo y óxido de litio en el positivo), un material conductor (carbon black) y un aglutinante; el electrolito líquido debe filtrarse dentro de los electrodos porosos permitiendo el libre transporte y transferencia de los iones de litio. Muchas LIB que están disponibles en el mercado utilizan soluciones electrolíticas no acuosas [23].

#### 2.2.1.4 Colector de corriente

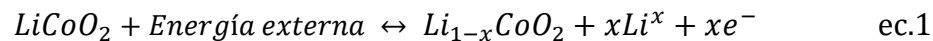
El papel del colector de corriente inicialmente es proveer un soporte mecánico al material activo. También se encarga de transferir la corriente de manera uniforme a través de la batería al material activo y como punto de conexión mecánica que permita transferir

corriente dentro de la materia. Comúnmente los materiales utilizados son láminas delgadas de Cu (como sustrato para materiales activos del ánodo) y aluminio (como sustrato para material activo del cátodo) [19].

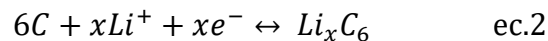
### 2.2.2 Funcionamiento de una LIB

El principio de funcionamiento de las LIB generalmente es dado por la intercalación de iones de Li en el ánodo y cátodo. Comúnmente se usa óxido de cobalto litio ( $LiCoO_2$ ) en el cátodo y alguna forma de carbono en el ánodo. Las reacciones químicas que se llevan a cabo en cada electrodo son las siguientes [19]:

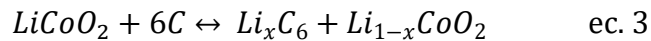
En el cátodo (ec. 1):



En el Ánodo (ec. 2)



Reacción global es (ec. 3):



La figura 2.1 [18] muestra el principio de funcionamiento de una batería de ion-litio, en donde un electrolito conductor de iones está situado entre los dos electrodos. El separador, una membrana porosa que aísla eléctricamente los dos electrodos, también está contenida ahí. Los iones de litio individuales migran de un lado a otro entre los electrodos de las baterías de iones de litio durante la carga /descarga y se intercalan en el material activo.

Durante el proceso de carga, los iones de Li se desplazan del ánodo al cátodo, en otras palabras, los iones de  $Li$  se desintercalan de la estructura del cátodo liberando un electrón y el  $Co^{3+}$  se oxida en  $Co^{4+}$ . Mientras que los iones de Li se intercalan en las capas del grafito para formar  $Li_xC_6$  [17].

Por otro lado, en el proceso de descarga, el  $Li$  se ioniza al perder un electrón y se desintercala de las capas de grafito. Los electrones ahora circulan en la misma dirección que los iones de  $Li$ , pero lo realizan a través del circuito externo [19].

Cuando la batería ya se encuentra cargada y se conecta a un dispositivo para su funcionamiento, el circuito se cierra. Así, la diferencia de potencial entre electrodos provoca la circulación de partículas ionizadas de ánodo al cátodo. Mientras que el movimiento de electrones ocurre a través del circuito externo entre los colectores de corriente. En el caso de conectar la batería a una fuente de corriente eléctrica, esta se recarga [17].

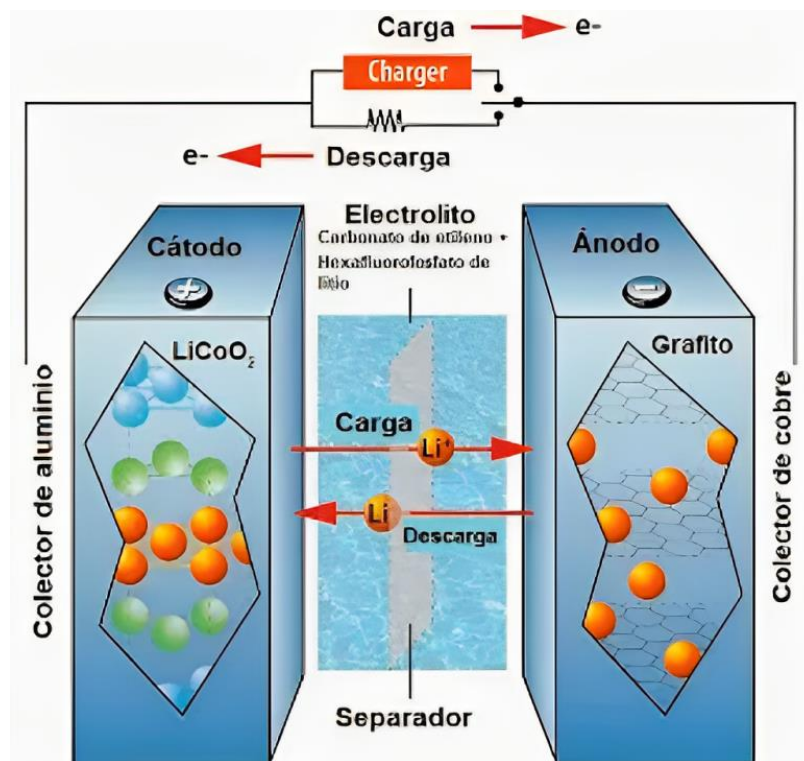


Fig. 2.1 Partes y funcionamiento de una batería de iones de litio. [18]

El proceso estándar de carga de baterías  $Li$ -ion es CC-CV (corriente constante/voltaje constante): Primero, la batería es cargada a un cierto voltaje máximo con una corriente constante (CC). Después, es cargada con voltaje constante (CV) y una corriente decreciente. El proceso de carga termina después de un tiempo determinado o cuando un cierto valor de corriente ha sido alcanzado. Dependiendo de los materiales usados, las

baterías de ion-litio pueden ser cargadas a diferentes valores de voltaje máximos, pero no más allá [20].

Sobre cargar las baterías provoca reacciones de deterioro a partir de un voltaje determinado. Estas reacciones de deterioro pueden diferir en su intensidad, dependiendo de las medidas de seguridad empleadas. Las corrientes de carga con las que una batería puede cargarse al máximo también dependen del diseño [18].

## 2.3 MODOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN ELECTRODOS

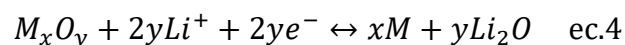
Los ánodos para LIB utilizan materiales que pueden ser clasificados en 3 tipos debido a sus mecanismos de litación/delitación, los cuales son los siguientes [4]:

- Intercalación

El mecanismo de intercalación consiste en la intercalación y desintercalación de iones en la red cristalina del material huésped [24]. El grafito es el material comúnmente utilizado en los ánodos de LIBs, esto se debe a su bajo costo. El mecanismo de almacenamiento se basa en la intercalación de los iones de Li dentro de los espacios de las monocapas de grafito. La capacidad específica teórica del grafito es de 370 mAh/g debido a que por cada 6 átomos de C existe solamente uno de Li [19].

- Conversión

Esta clase de materiales se caracteriza por estar formados generalmente por un metal de transición (Fe, Co, Mn, etc.) y oxígeno. Las reacciones redox de conversión dan lugar a la formación de la fase metálica, que implica la descomposición de un material parental monocristalino en partículas metálicas policristalinas dispersas en una matriz amorfa de óxido alcalino [24]. La reacción electroquímica que presentan estos materiales es la siguiente (ec. 4) [19]:



donde M representa el metal de transición.

La ventaja de los óxidos metálicos es que cuentan con una alta capacidad teórica (ver Tabla 2.2) comparada con la del grafito y son de bajo costo. A pesar de esto, estos materiales presentan problemas de cambio de volumen durante la carga y la descarga (litiación/delitiación), además de la formación de interfaz de electrolito sólido (SEI) y poca retención de capacidad, lo cual genera que su aplicación a gran escala sea limitada [19].

*Tabla 2.2 Óxidos metálicos y su capacidad teórica*

<i>Óxido metálico</i>	<i>Capacidad teórica</i>
$Fe_2O_3$	932 mAh/g
$Fe_3O_4$	1026 mAh/g
$MnO_2$	1230 mAh/g

- Aleación

El mecanismo de aleación es una mezcla homogénea en donde al menos uno de los elementos es un metal, este proceso controlado permite producir propiedades deseables. [24]. Para baterías, elementos puros como Si, Sn, Sb, Al, Mg, Zn y sus aleaciones con *Li* han sido ampliamente estudiados debido a la alta capacidad que ofrecen comparada con el grafito. Además de tener un bajo potencial y evitar el crecimiento de dendritas [19]. Algunos retos a los que enfrentan las aleaciones son la expansión de volumen y las reacciones secundarias durante el ciclo de carga y descarga. Esta expansión de volumen causa fracturas mecánicas, inestabilidad e hinchamiento a nivel del electrodo [24]. La Tabla 2.3 muestra algunas aleaciones de litio y la capacidad gravimétrica que alcanza cada una.

## 2.4 SILICIO COMO ÁNODO PARA BATERÍAS DE ION LITIO

Como se observa en la Tabla 2.3, el mejor candidato para sustituir al grafito es el silicio, ya que cuenta con la más alta capacidad gravimétrica (4,200 mAh/g), lo cual equivale a almacenar 4.4 átomos de Litio por uno de silicio. Como se mencionó en el apartado 2.3, el silicio con el litio forma un mecanismo de almacenamiento en forma de aleación, la Tabla

2.3 muestra la capacidad gravimétrica de algunas aleaciones de litio, comparadas con la aleación de silicio [4].

*Tabla 2.3 Metales de aleación y su capacidad gravimétrica*

<i>Material</i>	<i>Aleación</i>	<i>Capacidad gravimétrica (mAh/g)</i>
<b>Si</b>	$Li_{15}Si_5$	4,200
<b>Zn</b>	$LiZn$	410
<b>Sb</b>	$Li_3Sb$	660
<b>Al</b>	$LiAl$	993
<b>Sn</b>	$Li_{4.4}Sn$	998
<b>Mg</b>	$Li_{1.95}Mg$	2150

La combinación de Li-Si a diferentes temperaturas resulta en diferentes fases de aleación, generando que en la fase  $Li_{22}Si_5$  se obtenga una capacidad teórica de 4,200 mAh/g, la cual es la máxima capacidad de almacenamiento del Si, esto a una temperatura de  $\sim 600^\circ C$  [17].

Durante la primera litación, el Si cristalino se somete a dos fases de reacción que conducen a la formación de siliciuro de litio amorfo ( $Li_xSi$ ) y la litación continua da como resultado la fase cristalina litiada de  $Li_{15}Si_4$ . Durante el siguiente proceso de litación la fase  $Li_{15}Si_4$  se transforma de nuevo en  $Li_xSi$ . [17]

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y se encuentra mezclado con otros elementos químicos. Con estas condiciones puede ser viable para diversas aplicaciones y en el contexto de la industria microelectrónica se necesita silicio más puro. El silicio al ser un semiconductor posee propiedades eléctricas intermedias entre los metales y los aislantes. En general, un material semiconductor conduce corriente eléctrica, solo bajo excitación térmica, luminosa, un cambio de presión o un campo eléctrico [24]. Así mismo, sus propiedades eléctricas y ópticas pueden modificarse al doparlo. Se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas a un semiconductor. Dependiendo de esta cantidad de impureza se permite clasificar al silicio:

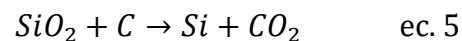
silicio grado metalúrgico (1-2 % de impurezas), silicio solar (0.01 % de impurezas) y silicio electrónico ( $1 \times 10^{-9}$  de impurezas) [25].

## 2.4.1 Tipos de silicio

### 2.4.1.1 Silicio grado metalúrgico

El silicio extraído de la naturaleza se encuentra combinado con oxígeno, formando así cuarcita, que es 90 % dióxido de silicio ( $SiO_2$ ). Una vez que es extraída esta cuarcita se somete a un proceso de purificación para obtener silicio grado metalúrgico.

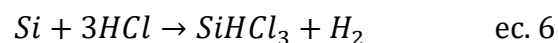
Para ello es necesario separar el oxígeno del silicio mediante una reacción con carbono calentándolo a  $1500^\circ$ - $2000^\circ$  C en un horno de arco eléctrico. Ahí es sometido a campos eléctricos muy elevados, los cuales permiten romper los enlaces químicos que unen al silicio con el oxígeno de acuerdo con la siguiente reacción química:



El silicio obtenido se llama de grado metalúrgico y tiene una pureza del orden del 98-99 %, para aplicaciones electrónicas o fotovoltaicas no es viable ya que este tipo de ámbitos requieren un nivel de pureza mayor [26,10].

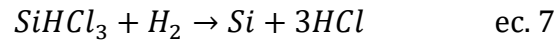
### 2.4.1.2 Silicio electrónico o silicio semiconductor

Este tipo de silicio presenta un grado de pureza superior a 1 ppm (una parte por millón), de cada millón de átomos de silicio; como mucho uno puede ser de impurezas. Las impurezas más habituales que contiene son de *C, Al, B, P, Fe, etc.* Su forma de obtención es sometiendo el silicio grado metalúrgico a un proceso químico para convertirlo en gas. Para ello se hace reaccionar con *HCl* a  $300^\circ$  C en un reactor para formar  $SiHCl_3$  mediante la reacción [10]:



La clave de este proceso es que, durante la reacción, las impurezas del silicio tales como *Fe, Al* y *B* reaccionan con el *HCl* formando haluros. Estos se pueden separar del silicio realizando un proceso de destilación fraccionada para separar los líquidos y los haluros de

la mezcla de las impurezas, aprovechando así las diferencias de puntos de ebullición. Una vez obtenido el  $SiHCl_3$ , este se hace reaccionar con hidrógeno a  $1100^\circ C$ , mediante la siguiente reacción:



Al final de este proceso se obtiene Si con una proporción de impurezas muy baja, por debajo de 0.001 ppm, es decir, menos de un átomo de impureza por cada 1 millón de átomos de silicio [10].

#### 2.4.1.3 Cristal de silicio

El ordenamiento de los átomos del silicio una vez purificado permitirá obtener una oblea de silicio (wafer), el proceso es el siguiente [10]:

1. El silicio purificado se calienta en un crisol hasta ser licuado.
2. El silicio líquido se pone en contacto con una semilla pequeña (de silicio de elevada calidad) sujeta a una pértiga, la cual es la guía durante el proceso de obtención del cristal.
3. La pértiga con la semilla fijada en su extremo se gira lentamente y se extrae del crisol, en el proceso, los átomos de silicio se van situando en el bloque semiconductor siguiendo la orientación marcada por la semilla. Durante el proceso de extracción, el silicio se enfría y solidifica.
4. Se obtiene un lingote de Si de forma cilíndrica el cual es cortado para obtener obleas (wafers) [10].

Particularmente, hablando de las LIB y silicio como material anódico, es importante considerar que la incorporación de  $Li^+$  en  $Si$  genera una expansión de volumen en  $Si$  de hasta un 300 %. Esto genera cambios de volumen que fracturan el material, dichas fracturas pueden hacer que se pierda el contacto eléctrico entre las partes del ánodo dejando secciones que no se cargan y añadiendo peso al electrodo. Para mitigar estos efectos, se realizan micro- o nano- estructurado de  $Si$  [4].

## 2.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE BATERÍAS

Los materiales utilizados en las baterías de ion-litio pueden ser sometidos a procedimientos electroquímicos los cuales permiten estudiar las propiedades y función de los materiales activos. Esto ayuda a conocer información útil sobre el electrodo de trabajo (electrodo sobre el que se realizan las medidas [27]) y su comportamiento. Una de las técnicas más utilizadas es ciclado galvanostático.

En este tipo de caracterización, se somete la batería a una corriente de descarga constante hasta alcanzar un valor de voltaje mínimo, que se define previamente por VC (voltamperometría cíclica). Posteriormente se invierte la polaridad de la corriente para cargar, y este proceso se detiene cuando se alcanza el límite máximo de voltaje (también definido por VC) [19].

Los datos obtenidos del ciclado galvanostático permiten determinar e interpretar los diversos parámetros que se explican a continuación [4,19]:

### *2.4.1 Capacidad de una batería*

Es la cantidad de electricidad disponible que puede almacenar y entregar una batería cargada. Este término puede aplicarse a un electrodo o a un material activo.

La unidad de medida en el SI es el Coulomb, pero para requerimientos y usos industriales se utiliza el producto de la intensidad (en A o mA) por una duración de número de horas, pueden ser utilizados la unidad Ah o miliamperios-hora (mA).

### *2.4.2 Capacidad teórica $C_1$*

Carga que puede entregar una batería completamente cargada mediante el proceso completo de descarga, en donde se utiliza todo el material activo. Esta capacidad no depende de las condiciones de descarga sino de la cantidad de material.

### *2.4.3 Capacidad práctica*

Cantidad de electricidad entregada por una batería completamente cargada durante el proceso completo de descarga, con un voltaje final definido, considerando la velocidad de

descarga y la temperatura. La capacidad práctica  $C_p$  es la integral de la corriente de descarga en función del tiempo de duración de ésta. Si la descarga se realiza a corriente constante, es simplemente el producto de la intensidad de corriente por la duración de la descarga. Por ejemplo, una batería que entrega 3 A por 5 horas tiene una  $C_p$  de 15 Ah. La capacidad práctica siempre será menor a la capacidad teórica, ya que depende esencialmente de las condiciones de descarga.

#### 2.4.4 Capacidad gravimétrica teórica

Es la relación entre la cantidad de electricidad que técnicamente puede liberarse utilizando todo el material activo de un electrodo o una batería, y la masa de ese material activo. Se calcula con la fórmula derivada de la Ley de Faraday.

$$C_T = \frac{(100)(n)(F)}{(3600)(M)} = mAhg^{-1} \quad \text{ec. 8}$$

En donde,

$n$  es el número de electrones intercambiados (por un átomo de elemento utilizado)

$F$  es la constante de Faraday

$M$  es la masa molar

Mientras que la capacidad 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/cm<sup>3</sup>.

#### 2.4.5 Densidad de energía

En baterías se usa la unidad Wh para trabajar en Watts sobre el tiempo que dura la descarga, regularmente expresado en horas. Si el voltaje que se entrega en las terminales de la batería es constante, entonces se puede decir que la energía en una batería es el producto del voltaje por su capacidad. Por ejemplo, una batería con voltaje nominal de 4.0 V y una capacidad de 3 Ah puede almacenar 12 Wh de energía. Por lo tanto, las baterías con mayor energía serán aquellas que trabajen a un alto voltaje y tengan la mayor capacidad. Si nos referimos específicamente a la densidad de energía gravimétrica

entonces es la relación de la energía suministrada (a una corriente determinada) y la masa de la batería, la cual es expresada en Wh/kg.

#### 2.4.6 Velocidad de carga y descarga.

Estas velocidades indican la porción de la capacidad total que se alcanza en 1 h de carga o descarga y se describe comúnmente en unidades C (C-rate). Por ejemplo, cuando una batería de 10 mAh 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 ciclo 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.

#### 2.4.7 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 (EC), 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.

$$CE = \left( \frac{\text{capacidad de descarga}}{\text{capacidad de carga}} \right) \times 100 \quad \text{ec. 9}$$

#### 2.4.8 Pérdida irreversible por ciclo

La pérdida por ciclo obtenida es la diferencia entre la capacidad inicial y la capacidad final, dividida entre el número de ciclos. Mientras más pequeña sea esa pérdida se considera mejor el rendimiento de la batería.

$$\text{Pérdida por ciclo} = \frac{C_{final} - C_{inicial}}{N^{\circ} \text{ de ciclos}} \quad \text{ec. 10}$$

Los resultados obtenidos de la caracterización de carga y descarga son dados en gráficas de corriente vs tiempo, y de voltaje vs tiempo. A partir de estas curvas también se podrán obtener curvas de capacidad de carga y descarga vs número de ciclos. Así se puede visualizar la pérdida de capacidad por ciclo y se puede determinar la eficiencia coulombica.

Los datos analizados permitirán realizar comparativas entre las muestras y se podrán realizar deducciones de cómo afectan las impurezas al rendimiento de cada batería.

# CAPÍTULO III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIALES UTILIZADOS

Para el presente trabajo se utilizaron polvos de cuatro muestras diferentes de silicio grado metalúrgico y una muestra de polvo de silicio grado electrónico, todas las muestras de silicio tienen un tamaño de partícula micrométrico. Para fines prácticos, las diferentes muestras de silicio grado metalúrgico y la muestra de polvo de silicio serán nombradas como se muestran en la Tabla 3.1 a lo largo del escrito.

*Tabla 3.1 Términos asignados a cada muestra y su característica distintiva.*

<b>Muestra</b>	<b>Característica</b>
M1	Si metalúrgico con bajo contenido de Fe
M2	Si metalúrgico con alto contenido de Fe
M3	Si metalúrgico dopado con P (fosforo)
M4	Si metalúrgico dopado con B (boro)
N	Polvo de silicio grado electrónico

El nivel de impurezas (en concentraciones de ppmw) presente en cada muestra se exhibe en la Tabla 3.2. En la tabla se puede observar que en particular el Fe es la impureza más abundante, a excepción de la muestra 1 cuyo contenido de Fe es dos órdenes de magnitud inferior. Por otro lado, las muestras 3 y 4 parecieran estar dopadas como comúnmente se hace para el Si de grado electrónico. La muestra 3 está dopada con átomos de P, como si fuera Si tipo-n y la muestra 4 está dopada como tipo-p con átomos de B. Las muestras 1 y 2 no presentan B, y una mínima cantidad de P.

Tabla 3.2. Contenido de impurezas de las muestras de silicio grado metalúrgico

	Análisis Químico (ppmw)												Pureza
	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Ti</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>K</i>	<i>V</i>	<i>Ni</i>	<i>Na</i>	
<b>M1</b>	19.8	30	19.2	0.9	0.1	-	0.2	2.2	0.1	0.1	1.4	5.9	99.99%
<b>M2</b>	455.1	78.7	3344	39	16.2	-	11.8	48.7	8.9	4.6	13.7	10.3	99.5%
<b>M3</b>	19.5	18.5	3138	6	989	4.2	7.7	37.3	10	0.1	9.2	21.7	99.5%
<b>M4</b>	346.6	105.4	1921	21.8	18.9	1607	4.1	16.6	12.6	0.9	4.1	12.1	99.5%

### 3.2 PREPARACIÓN DE ÁNODOS

Los electrodos se prepararon a partir de una pasta formada por tres componentes: material activo (muestras de silicio grado metalúrgico y silicio electrónico), aditivo conductor (Carbon black) y aglutinante (carboximetilcelulosa - CMC). La proporción entre los componentes (Tabla 3.3) no es para maximizar el peso del material activo (y de esa forma la capacidad total), sino para maximizar la interconectividad de las partículas de material activo a través del Carbon black para evidenciar la capacidad específica de las mismas y su rendimiento en ciclos. Los materiales se integraron con agua desionizada para formar una pasta homogénea, que posteriormente fue untada sobre colectores de corriente de Cu para formar los electrodos. Por último, los electrodos se sometieron a un proceso de secado en un horno bajo aire a 80° C por un día.

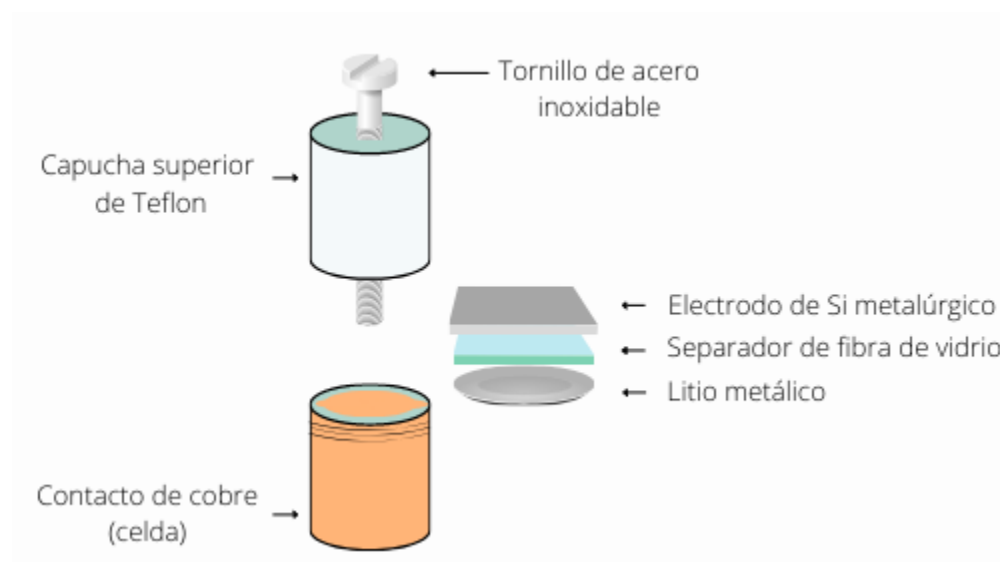
Tabla 3.3 Componentes y sus proporciones en los electrodos de pasta.

Material Activo	Aditivo conductor	Aglutinante
<i>Muestras de silicio</i>	<i>Carbon black (CB)</i>	<i>Carboximetilcelulosa (C.M.C)</i>
30 %	60 %	10 %

### 3.3 ENSAMBLAJE DE BATERÍAS DE MEDIA CELDA

Las baterías se ensamblaron en celdas tipo Swagelok (Fig. 3.1). El término de batería de media celda, se refiere a una batería común formada como se describe en la sección 2.1 (ánodo, cátodo, separador y electrolito). Sin embargo, en una batería de media celda, solo uno de los electrodos va a ser estudiado y el otro tendrá exceso de litio. De esta manera los electrodos de silicio metalúrgico son el electrodo de trabajo (electrodo de estudio) y una lámina de litio metálico es el contraelectrodo. El separador es un filtro de microfibra de vidrio marca Whatman (vidrio borosilicato grado GF/F para alta capacidad de carga y retención de partículas de hasta  $0.7 \mu\text{m}$ ) y el electrolito una solución  $\text{LiPF}_6$  (1 M) en carbonato de propileno.

El ensamblaje de las baterías se realizó dentro de una caja de guantes con atmósfera de Ar, para evitar la oxidación y reacción del Li con el oxígeno o nitrógeno del aire [4].



*Fig. 3.1 Ensamble de una batería de media celda tipo Swagelok.*

Los elementos y procedimiento de ensamblaje de la batería Swagelok en configuración de media celda se describen en los siguientes puntos:

1. Capucha cilíndrica de cobre la cual forma la parte inferior de la celda. El borde superior de esta capucha tiene una forma irregular en donde se colocará una pieza que permitirá el contacto eléctrico. Dentro de esta capucha inferior se coloca el electrodo de pasta.

2. Colocar el separador (filtro de microfibra de vidrio) sobre el electrodo de pasta dentro de la misma capucha de cobre.
3. Colocar el contra electrodo, el cual es una lámina de Li metálico. El litio metálico no sufre cambios significativos durante el análisis, lo cual permite atribuir todos los fenómenos observables al electrodo bajo estudio. Finalmente se agregan 100  $\mu\text{L}$  de electrolito grado batería ( $\text{LiPF}_6$  con carbonato de propileno)
4. Con todos los elementos dentro de la capucha inferior, se coloca la tapa superior, la cual es una pieza de teflón con un tornillo de acero inoxidable, el cual se encargó de hacer contacto con el litio.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Una vez ensambladas las baterías, se procedió a su caracterización electroquímica mediante la técnica de ciclado galvanostático (pruebas de carga/descarga). Las baterías de iones de litio con electrodos de silicio de grado metalúrgico y polvo de silicio electrónico se sometieron a 50 ciclos de carga/descarga a una velocidad (C-rate) de C/10 en un ciclador de baterías MTI. En este proceso las baterías se someten a una corriente de descarga constante hasta alcanzar un valor de voltaje mínimo. Posteriormente se invierte la polaridad de la corriente para cargar, y este proceso se detiene cuando se alcanza el límite máximo de voltaje.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo presenta los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica ciclada galvanostático; así como la discusión de estos.

### 4.1 CURVAS DE VOLTAJE VS CAPACIDAD

Con el propósito de identificar los procesos electroquímicos que ocurren en las baterías con diferentes electrodos de silicio grado metalúrgico a lo largo del ciclado galvanostático, se obtuvieron los perfiles de voltaje de cada batería. En estas gráficas pueden encontrarse partes planas llamadas “plateaus”, que indican los voltajes en los que están ocurriendo procesos de cambios de fase en el electrodo de silicio. Permiten analizar cambios de fase en las cuales se requiere cierta cantidad energía para meter átomos de litio al material, formación de aleaciones o cambios de estructura cristalina en los materiales. Estos fenómenos indican también los diferentes potenciales necesarios para litiar/delitiar.

En la Fig. 4.1 se encuentran los perfiles de voltaje de las cuatro baterías con electrodo de silicio metalúrgico, como puede notarse, en todos los casos el valor máximo de voltaje fue 1.5 V. Este valor fue asignado al iniciar el ciclado galvanostático ya que, de acuerdo con voltamogramas correspondientes a baterías con electrodo de silicio, no se registran procesos electroquímicos a voltajes mayores a 1 V [28].

Puede observarse que las 4 muestras presentaron valores muy similares de voltaje en el proceso de litiación en todos los ciclos analizados. Los valores máximos de voltaje fueron cercanos (menores o mayores) a 1,100 mV y se obtuvieron al inicio de cada ciclo capacidades de litiación igual a 0 mAh/g. Conforme iba aumentando la capacidad específica en cada ciclo, el valor de diferencia de potencial disminuía, esto se debe a que la diferencia de potencial ocurre entre el litio y el silicio grado metalúrgico. Esto significa que, cuando el Si se va “llenando” (litiando) de más iones de Li, ahora el electrodo es más

parecido al litio, por lo cual la diferencia de potencial entre el litio y el electrodo de Si se vuelve más pequeña.

Por otro lado, las curvas de delitiación presentan un comportamiento contrario a los valores de voltaje del proceso de litiación, en este caso los valores de voltaje iniciales son cercanos a cero porque el electrodo está lleno de litio. Conforme se delitia, los iones de litio abandonan el electrodo de silicio generando que el electrodo deje de “parecerse” al litio y contenga más silicio, por lo cual los valores de voltaje aumentan, llegando al máximo establecido de 1.5 V [28].

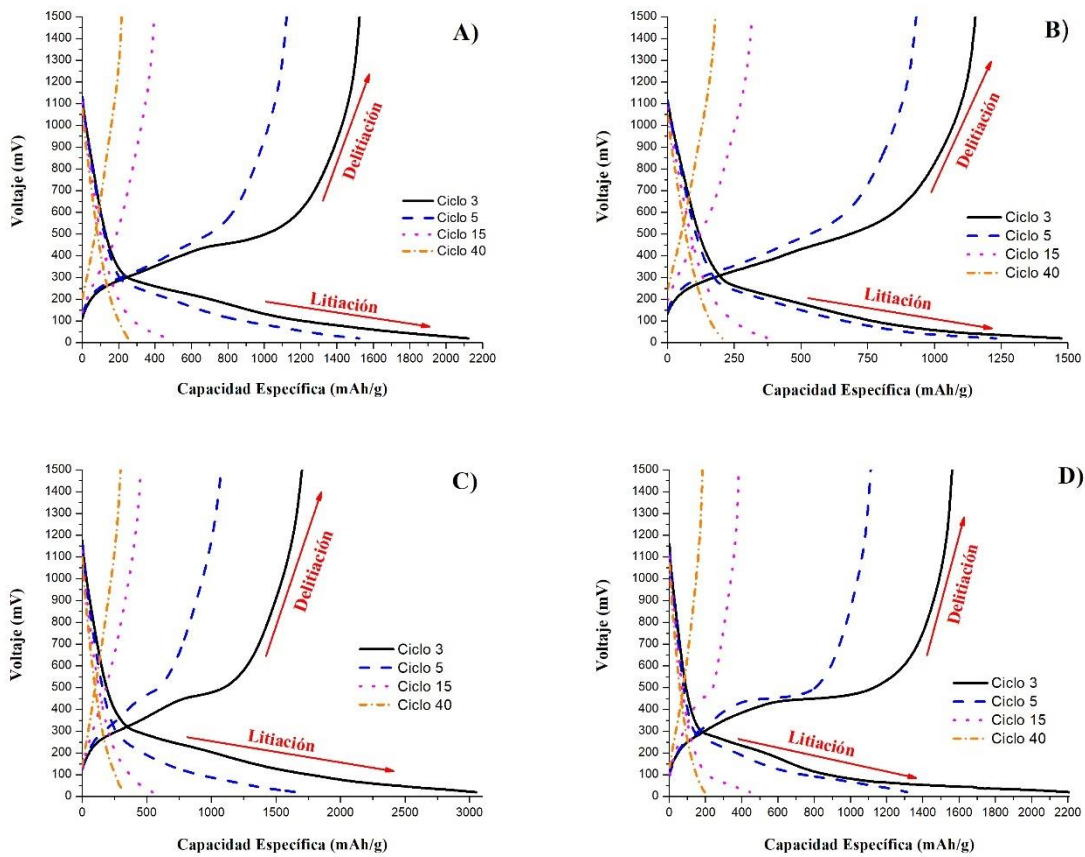


Fig. 4.1 Graficas de Voltaje vs Capacidad Especifica de baterías con diferentes electrodos de silicio grado metalúrgico. A) Muestra M1, B) Muestra M2, C) Muestra M3, D) Muestra M4.

Los perfiles de voltaje de diversos ciclos de los electrodos (Fig. 4.1) evidencian que en los primeros ciclos se observan zonas aparentemente planas con cierta longitud, las cuales son llamadas plateaus, estos se presentan tanto en el proceso de litiación, como de delitiación.

En las curvas de litiación de las cuatro muestras, en el ciclo 3 puede observarse la existencia de plateaus en valores menores a 100 mV, mayormente en un rango de 20-90 mV, los cuales representan la máxima fase litiada, formando una aleación Li-Si, quedando  $Si^0 \rightarrow Li_{22}Si_5$  [29,30]. En el ciclo 5 también puede observarse este plateau, con la diferencia de una ligera variación en el voltaje, pero representando la misma fase ya que se siguen encontrando en el rango menor a 100 mV. Así mismo en estas curvas se puede apreciar la existencia de plateaus en valores de voltaje entre 180-260 mV, los cuales indican fases  $Li_xSi_y$  [30].

Por otro lado, en las curvas de delitiación de las muestras M3 y M4 se observan plateaus muy marcados. En el caso de la muestra M3 ocurren en los ciclos 3 y 5, y en el caso de la muestra M4 se observan en los ciclos 3,5 y 15; lo cual indica que en esta batería mantiene por más ciclos el proceso correspondiente a este valor de voltaje. En los casos de las muestras M1 y M2 también se observan plateaus en los ciclos 3 y 5 pero de forma menos marcada. Estos plateaus en las 4 muestras se presentan en valores variables aproximadamente de 430-480 mV, valores típicamente observados en las baterías de iones de litio con silicio. Representando la extracción de iones de litio y el proceso de  $\alpha - Li_xSi$  convertido a  $\alpha - Si$  [31].

Las curvas cada vez más cercanas durante los ciclos, indican la estabilidad de la estructura del electrodo y de las propiedades electroquímicas [32].

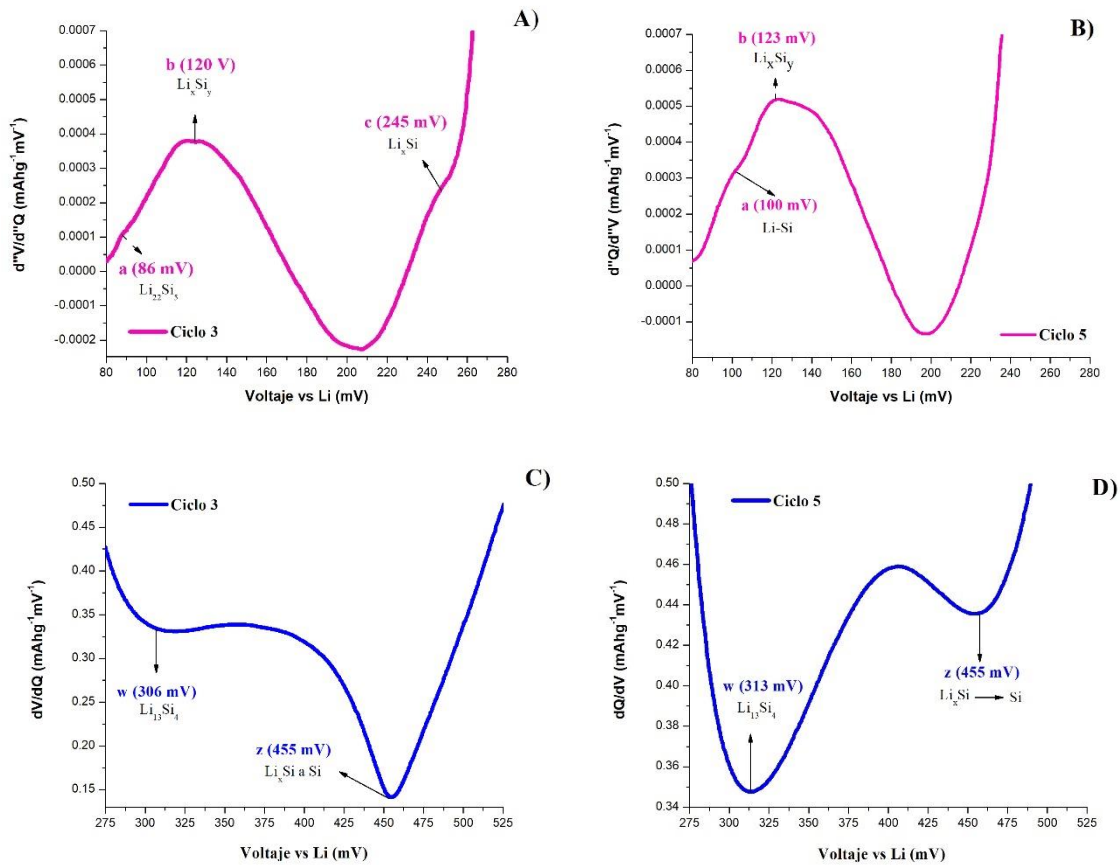
## 4.2 CURVAS DIFERENCIALES DE VOLTAJE (DV/DQ)

A partir de las curvas de *voltaje vs capacidad específica* obtenidas mediante el ciclado galvanostático (Fig. 4.1) pueden extraerse las curvas  $dV/dQ$  vs *Voltaje* de los electrodos. Las cuales permiten visualizar los potenciales exactos en los que ocurren los procesos de litiación y delititación en el Si grado metalúrgico. Dichos procesos se manifiestan como picos existentes en las curvas, la posición de los picos observados a determinado potencial corresponde a procesos típicos que ocurren en baterías de iones de litio con ánodo de silicio. Así mismo, es probable la visualización de picos adicionales que podrían atribuirse a efectos de las impurezas en el material activo de cada muestra de silicio grado metalúrgico.

En la figura 4.2, las curvas  $d''V/d''Q$  A) y B) representan la litiación del electrodo con muestra M1 durante los ciclos 3 y 5. Inicialmente pueden observarse la existencia de picos (a) en un potencial de 86 mV en el ciclo 3 y de 100 mV en el ciclo 5, dichos picos al estar a un voltaje menor o igual a 100 mV, indican la litiación inicial del silicio cristalino [33] y la máxima fase litiada del Si ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) [8]. Posteriormente, en ambos ciclos se visualizan los picos (b) a 120 mV y 123 mV respectivamente y (c), los cuales hacen referencia a la formación de algún tipo de aleación  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  debido a la progresiva inserción de iones de Li en el Si [30].

Las curvas  $dV/dQ$  C) y D) muestran la delititación de la muestra M1, dichos ciclos presentan la existencia de dos picos en potenciales iguales o muy parecidos. Los picos w existentes a potenciales de 306 y 313 mV en el ciclo 3 y 5 respectivamente, pueden ser atribuidos a la formación de  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  policristalino [8], debido a que en este potencial el electrodo se encuentra lleno de iones de litio. En ambos ciclos, a potenciales mayores se presenta la misma existencia de dos picos (z), específicamente en 455 mV, los cuales corresponden al proceso de extracción de litio del silicio, ocurriendo la transición de fase de  $\alpha -\text{Li}_x\text{Si}$  a la fase  $\alpha -\text{Si}$  [7, 30]. Los picos y procesos que se manifiestan en esta muestra son los típicos existentes en curvas de electrodos con material activo de silicio

electrónico, es posible que no se muestren picos adicionales debido a la baja cantidad de Fe presente y a la pureza de la muestra de silicio grado metalúrgico empleada.



#### 4.2 Curvas $d^2V/d^2Q$ y curvas $dV/dQ$ de la muestra M1. Las curvas a) y b) representan la litiación y las curvas c) y d) representan la delitiación durante los ciclos 3 y 5.

Las curvas  $d^2V/d^2Q$  del proceso de litiación del electrodo de silicio grado metalúrgico con alto contenido de Fe (muestra M2) de los ciclos 3 y 5 se muestran en la figura 4.3 A) y B). En ambos ciclos, la inserción inicial de iones de litio en el silicio ocurre a potenciales cercanos, en el caso del ciclo 3 el pico  $a = 65$  mV indica dicho proceso, mientras que en el ciclo 5 el pico (a) se presenta a 80 mV [33]. Posteriormente, a potenciales mayores continúa la interacción Li-Si, el pico (b) representa una de estas interacciones a 95 mV y 100 mV para los ciclos mencionados. Esta interacción forma una aleación entre litio y silicio correspondiendo a la fase  $Li_{22}Si_5$  [17]. Finalmente pueden notarse dos picos (c) a 140 mV en el ciclo 3 y a 124 mV en el ciclo 5, esto indica que en estos potenciales continúa

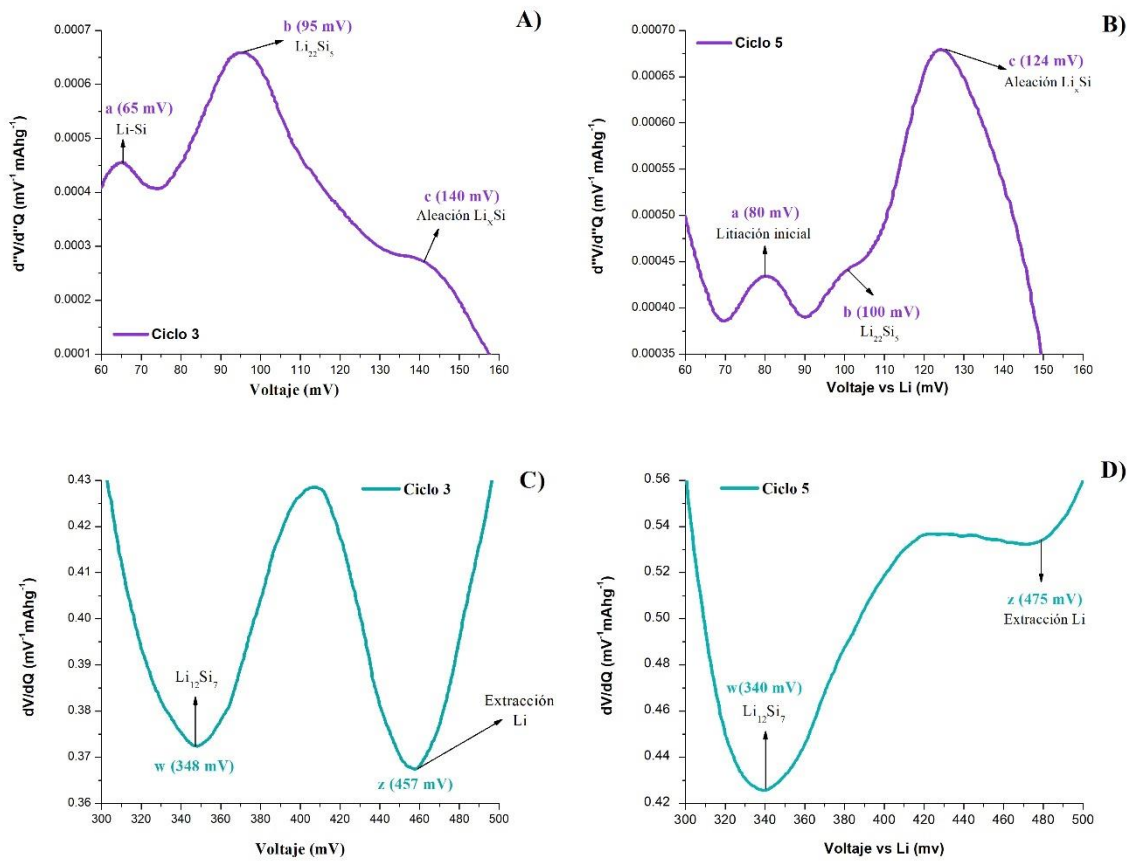
la interacción y formación de alguna aleación entre Li-Si. Es evidente que en el caso del ciclo 3 este pico es mucho más tenue que en el ciclo 5, en donde se presenta muy definido, esto puede atribuirse a que en el ciclo 3 se necesitó un potencial mayor para que fuera posible la aleación  $\text{Li}_x\text{Si}$ .

Las curvas  $dV/dQ$  representan el proceso de delitiación en los ciclos 3 y 5 (C y D respectivamente). El pico w en ambos ciclos se presenta a potenciales muy similares, 348 mV y 340 mV respectivamente, estos picos pueden ser atribuidos al hecho de que aún se presenta la existencia de aleación Li-Si, específicamente en la forma  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  [8]. Por otro lado, puede notarse que los picos z representan el potencial en donde ocurre la extracción de Li del Si [30]. El hecho de que en el ciclo 5 el pico sea más tenue, puede atribuirse a que esta reacción es irreversible y posiblemente en ciclos posteriores pueda desaparecer. Esto podría deberse a que el reactivo que lo provoca se agotó o porque las condiciones ya no son ideales para este proceso.

Ningún otro proceso se muestra a potenciales mayores, esto podría deberse al alto contenido de Fe que contiene la muestra, ya que el hierro (Fe) es un metal de transición. Lo cual quiere decir que al unirse con el silicio pueden formarse un siliciuro, los siliciuros se clasifican como metales inactivos o activos al estar en presencia con el litio, en el caso del hierro pueden formarse aleaciones  $\text{Fe}_x\text{Si}_y$  pero al ser un metal inactivo no forma compuestos que contengan Li [34]. La presencia de Fe genera aleaciones con el Li que generan una menor capacidad que el silicio puro, debido a la alta resistividad de dichas aleaciones Si-Fe, por lo que resulta difícil separar estas aleaciones impidiendo que se formen aleaciones nuevas con Li [11]. A pesar de eso, el Fe puede actuar como una matriz amortiguadora o generar una fase amortiguadora inactiva estabilizadora que ayuda a minimizar la expansión de volumen al momento de litiarse y delitiarse, lo que genera una mayor estabilidad en la batería, aunque menor capacidad [32, 35].

La inexistencia de picos adicionales a los típicos de los procesos de una batería de iones de litio con electrodo de silicio puede atribuirse al hecho de que el Fe y el Fe-Si son fases

inactivas. Por lo cual no muestran transiciones de fase durante los ciclos electroquímicos [36].



4.3 Curvas  $d^2V/d^2Q$  y curvas  $dV/dQ$  de la muestra M2. Las curvas a) y b) representan la litiación y las curvas c) y d) representan la delitiación durante los ciclos 3 y 5.

Respecto al rendimiento del electrodo con silicio grado metalúrgico con dopado tipo n (fosforo utilizado como impureza dopante), las curvas  $d^2V/d^2Q$  del proceso de litiación se muestran en la Fig. 4.4 A) y B). Los picos a) en ambos ciclos indican la litiación inicial del silicio en su máxima fase litiada (aleación  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) [17], se puede notar que el ciclo 3 necesita más potencial para alcanzar esta fase, ya que en el ciclo 5 el pico aparece en un potencial menor. Posteriormente, los picos c) y d) muestran que continúa la interacción entre el Li y Si dando lugar a la existencia de aleaciones  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  [31], el hecho de que en el ciclo 5 se noten más tenues los picos puede deberse a reacciones irreversibles o agotamiento de algún reactivo [5].

La nula existencia de picos adicionales que se relacionen con el dopado de fósforo puede deberse a la longitud de los enlaces. Según la literatura, la longitud entre el enlace Si-Si es mayor que la longitud del enlace entre Si-P. Cuando el átomo de Si está dopado con P, la longitud de enlace correspondiente de otros enlaces Si-Si se alargará debido a la formación de un enlace Si-P más corto. A medida que aumenta la longitud del enlace, disminuye la energía del enlace y disminuye la fuerza de enlace entre los átomos enlazados [32].

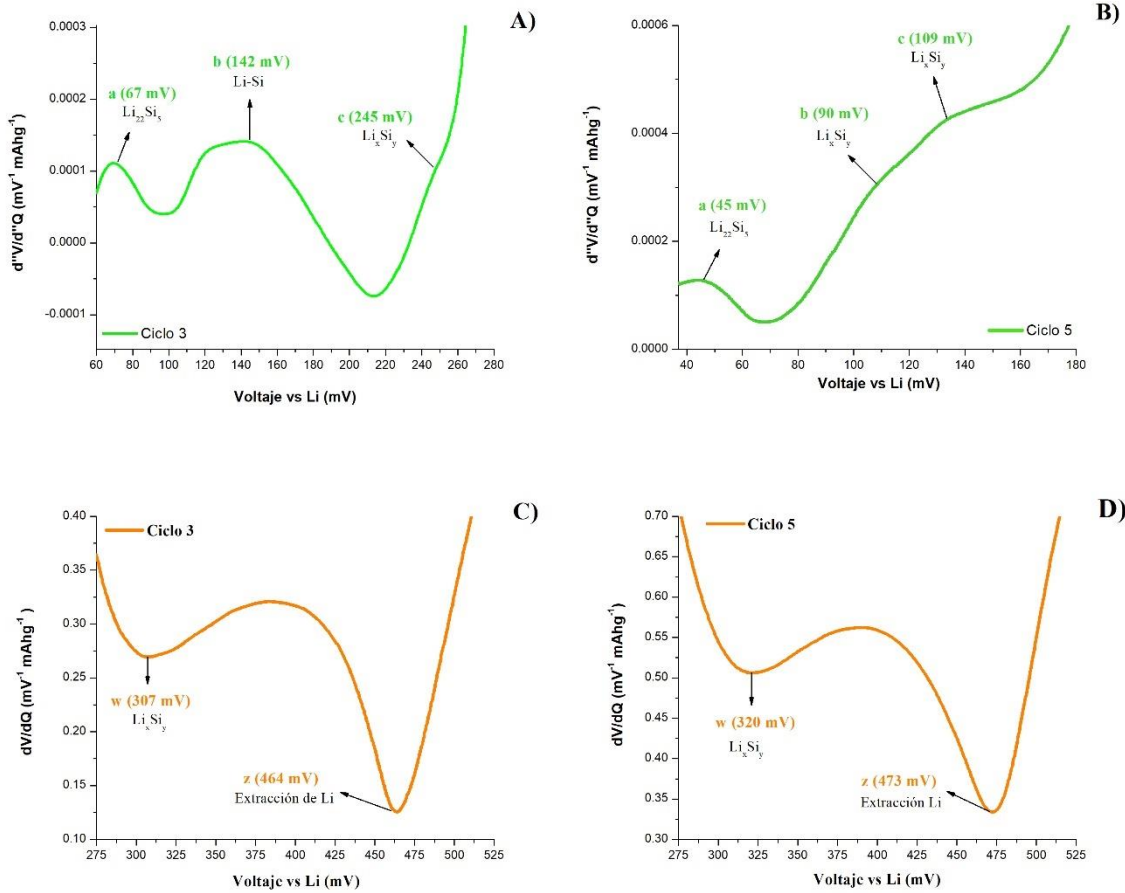
Cuando se forma  $\text{Li}_x\text{Si}$ , solo se rompen los enlaces Si-Si, pero no los enlaces Si-P, lo que puede verse en las curvas CV, en donde no se forman picos relacionados con P y Li [32].

Los picos w (Fig. 4.4 C y D) que se forman durante el proceso de delitificación en ambos ciclos, 307 mV y 320 mV respectivamente, están asociados a la extracción de Li. En estos potenciales aún se presenta la existencia de alguna fase de aleación  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ . [17], es posible que corresponda a  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ , ya que presenta un aumento en el valor de potencial durante cada ciclo [8]. Mientras que los picos (z) existentes a potenciales de 464 mV y 473 mV respectivamente, representan el proceso de extracción total de Li [13], en el ciclo 5 fue necesario un potencial mayor para realizar dicho proceso.

La Fig. 4.5 muestra las curvas  $d^2V/d^2Q$  de los procesos de litificación y las curvas  $dV/dQ$  de los procesos de delitificación de la muestra M4 (boro como impureza dopante), durante los ciclos 3 y 5. En las curvas de litificación A) y B) se muestra la existencia de picos en un rango de 60 mV a 260 mV. Los picos (a) existen a valores de potencial casi iguales en ambos ciclos, al aparecer en un voltaje menor a 100 mV puede atribuirse a la interacción inicial de Li-Si, ya que ocurre la inserción de Li en silicio cristalino [30]. También podría estar existiendo en estos valores de potencial la fase  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , que indica la fase en donde el Silicio se encuentra más litiado.

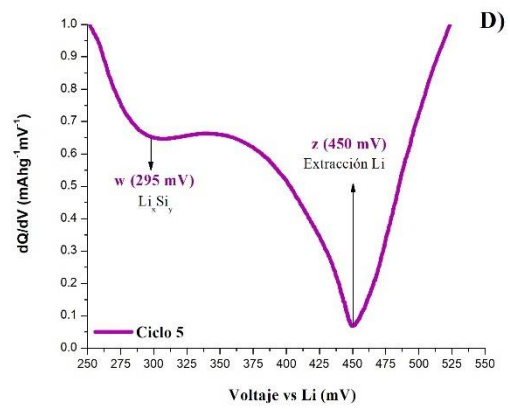
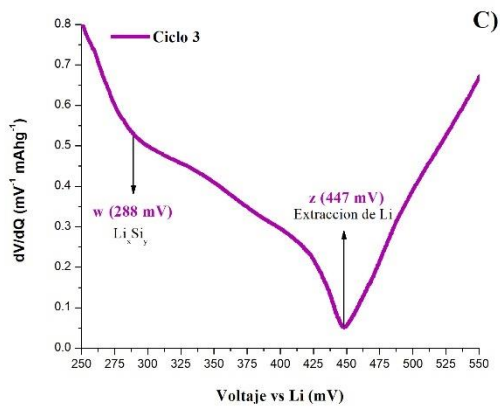
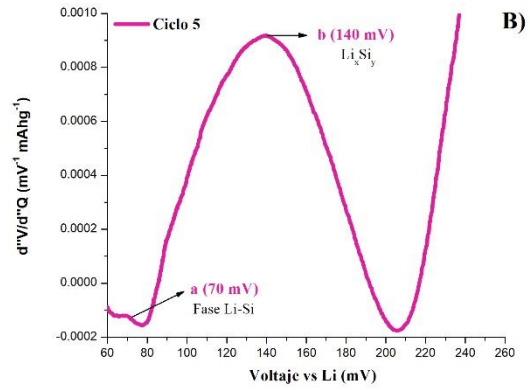
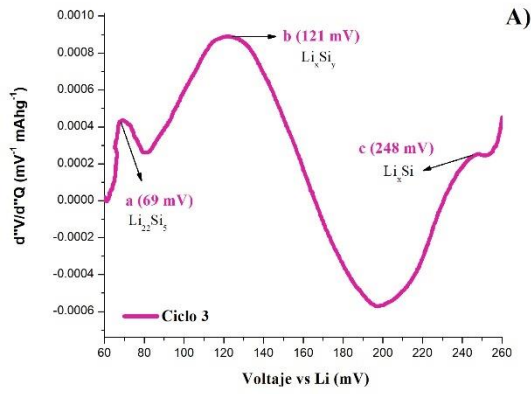
Posteriormente, los picos (b) manifiestan la continuidad de la interacción Li-Si formando alguna aleación entre ellos en alguna fase  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ . Únicamente en el ciclo 3 se observa la existencia de un pico adicional (c) a 248 mV, lo cual indica que en este potencial pudo haber existido una reacción irreversible o el agotamiento de algún activo que impidió que

volviera a manifestarse dicho pico. También podría atribuirse la formación de la aleación  $\text{Li}_x\text{Si}$  [37].



#### 4.4 Curvas $d^2V/d^2Q$ y curvas $dV/dQ$ de la muestra M3. Las curvas a) y b) representan la litiación y las curvas c) y d) representan la delitiación durante los ciclos 3 y 5.

En cuanto a las curvas de delitiación Fig. 4.5 C) y D), puede notarse que los valores de potencial en donde existen picos se encuentran en un rango de 250 mV a 550 mV, lo cual se asocia a la extracción inicial del Li. Así mismo puede notarse la similitud en la existencia de estos picos en ambos ciclos, indicando que en al menos 5 ciclos el rendimiento del proceso de delitiación del electrodo se está dando de la misma manera. Los picos (w) a 288 mV y 295 mV respectivamente, indican aún la existencia de la fase de aleación  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  [17], mientras que los picos z (447 y 450 mV respectivamente) indican la extracción total de Li del silicio [38].



4.5 Curvas  $d^2V/d^2Q$  y curvas  $dV/dQ$  de la muestra M4. Las curvas a) y b) representan la litiación y las curvas c) y d) representan la delitaci3n durante los ciclos 3 y 5.

## 4.3 RENDIMIENTO DE BATERÍAS RESPECTO AL NÚMERO DE CICLOS

A partir de los datos de ciclado galvanostático es posible determinar parámetros que permiten visualizar el rendimiento de electrodos con respecto al paso de los ciclos. Las curvas de capacidad específica vs número de ciclos muestran la capacidad máxima y mínima en cada batería, así como los cambios de capacidad entre cada ciclo.

Por otro lado, las curvas de pérdida de capacidad por ciclo permiten visualizar la tendencia porcentual de pérdida de capacidad de cada batería, calculada con la ec. 10, en relación a la capacidad máxima de litación de cada batería. Sus gráficas muestran los puntos de pérdida de capacidad, así como la curva de tendencia de los datos.

Finalmente, la eficiencia coulombica permite obtener el porcentaje de electrones que fueron “inyectados” efectivamente en la batería, mediante la ec. 9. Gráficamente se visualiza como el porcentaje de capacidad litiada entregada efectivamente por la batería en el proceso de delitiación de cada ciclo.

Analizando los datos de la Tabla 3.1 de concentración de impurezas, pueden establecerse relaciones entre las muestras de silicio grado metalúrgico. La muestra 1 y 2 son comparables ya que sus concentraciones de Fe son en contraste notorias, la muestra 1 cuenta con un bajo contenido de Fe, mientras que la muestra 2 contiene una alta concentración de Fe.

La Fig. 4.6 compara las curvas de capacidad de litación (A) y delitiación (B) de estas dos muestras, ambas tienen un comportamiento similar en diferentes magnitudes. Es evidente que la muestra M1 en todo el ciclado obtuvo capacidades mayores respecto a la muestra M2, en el ciclo 1 la ventaja es de aproximadamente 1,500 mAh/g en litación y 500 mAh/g en delitiación.

Ambas reducen la capacidad de litación y aumentan la delitiación en el ciclo 2, la muestra M1 aumentó casi la mitad de su capacidad de delitiación inicial, mientras que la batería 2

aumentó 15 % de capacidad inicial. En cuanto a litiación, la muestra M1 redujo un 57% y la M2 redujo un 61 % respecto a la capacidad máxima.

En ambos casos, la capacidad de litiación y delitiación disminuye después de los primeros ciclos, esto puede atribuirse al uso de aleaciones Fe-Si como electrodos. Ya que el Si se convierte en fases Li-Si durante la litiación, lo que provoca expansión del volumen de Si. La fase Li-Si se convierte de nuevo en Si durante la delitiación, lo que provoca la contracción del volumen de Li-Si. Durante el proceso de contracción, algunas partículas de Si permanecen en contacto el Fe-Si, mientras que otras partículas de Si quedan aisladas. Las partículas de Si aisladas no se pueden litiar de nuevo, lo que provoca una pérdida de capacidad [36].

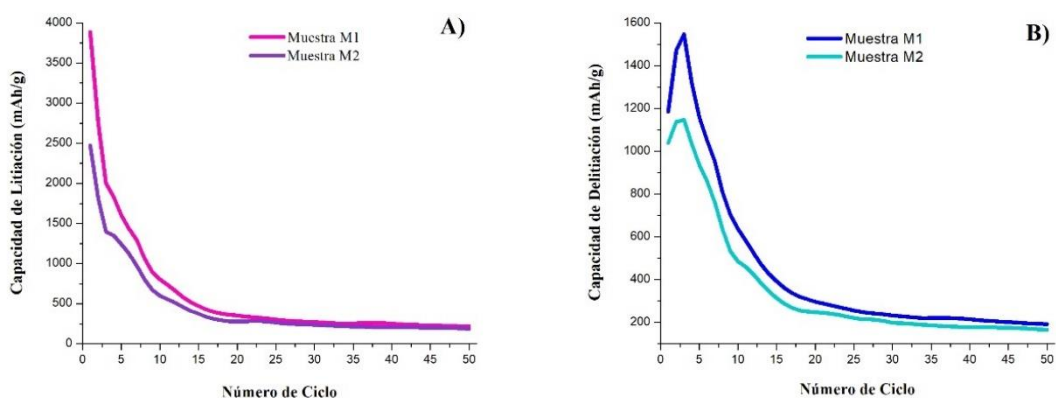


Fig. 4.6 Curvas de capacidad de litiación (A) y delitiación (B) de las muestras M1 y M2 (bajo y alto contenido de Fe).

La Fig. 4.7 muestra a detalle el comportamiento de litiación y delitiación de la muestra M1. La curva rosa muestra capacidad de litiación máxima de 4,074 mAh/g, que posteriormente reduce irreversiblemente a 2,345 mAh/g en el ciclo 2. Del ciclo 3 al 10 fue reduciendo entre 1,121-805 mAh/g, estabilizándose a partir del ciclo 20 al 50 con tendencia de 351 mAh/g y capacidad mínima de 217 mAh/g en el ciclo 50.

La capacidad de delitiación (curva azul) inicial fue de 1,131 mAh/g, aumentando a 1,589 mAh/g en el ciclo 2. Posteriormente reduce gradual y variablemente entre 1,522-308

mAh/g del ciclo 3 al 19. La capacidad de delitaci3n se estabiliza a partir del ciclo 20 al 50, con tendencia de 296 mAh/g y capacidad m3nima de 192.5 mAh/g en el ciclo 50.

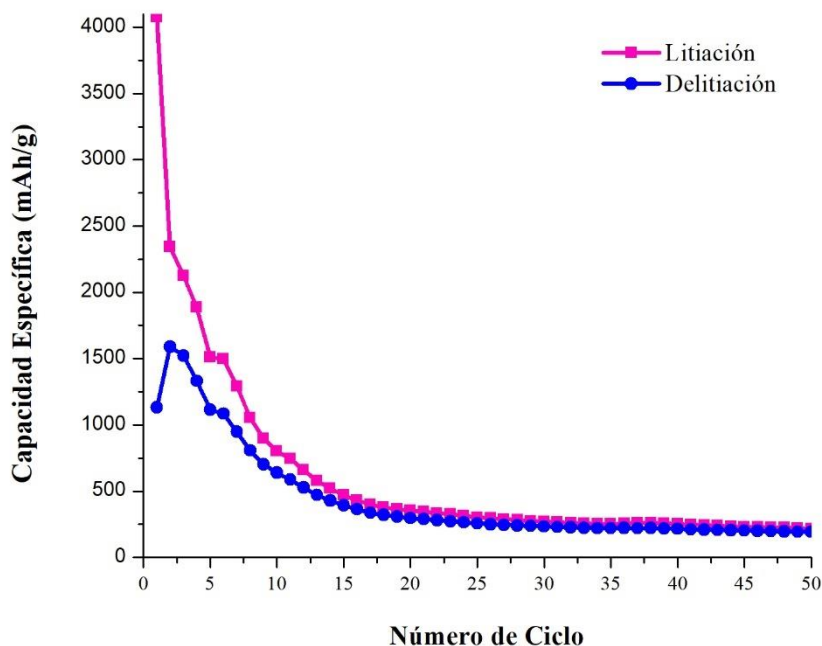


Fig. 4.7 Curvas de Capacidad vs Número de ciclo de la batería con electrodo M1.

As3 mismo, la Fig. 4.8 muestra el comportamiento m3s detallado de la muestra M2. La capacidad de litiaci3n m3xima es de 2,576 mAh/g en el ciclo 1 reduciendo a 1,578 mAh/g en el ciclo 2 (casi 1,000 mAh/g irreversiblemente). Las mayores reducciones de capacidad son del ciclo 3 al 14, variando entre 1,476-410 mAh/g. La estabilidad ocurre del ciclo 15 al 50 con tendencia de 307 mAh/g y capacidad m3nima de 188 mAh/g en el ciclo 50.

La capacidad de delitaci3n inicial es de 1,018 mAh/g, aumentando 160 mAh/g para el ciclo 2, siendo 1,178 mAh/g la capacidad m3xima. En los ciclos 3 al 15 reduce progresivamente entre 1,150-315 mAh/g. Finalmente, se estabiliza ciclo 16 al 50 con tendencia de 290 mAh/g.

Las reducciones en la capacidad de la bater3a pueden ser atribuidas a la existencia de hierro en la muestra, ya que al existir la interacci3n Fe-Si, se forman compuestos  $Fe_xSi_y$ .

Dichas aleaciones presentan una alta resistividad, convirtiéndose en “inactivas”, ya que este tipo de aleación no interactúan con el Li. Esto significa que menos Si permanece activo, lo que conlleva a que la formación de nuevas aleaciones Li-Si se reduzca y por ende reduce la capacidad específica del material [24,25]. Así mismo, las aleaciones Fe-Si ofrecen una gran capacidad inicial, pero la capacidad se degrada rápidamente con los ciclos [34].

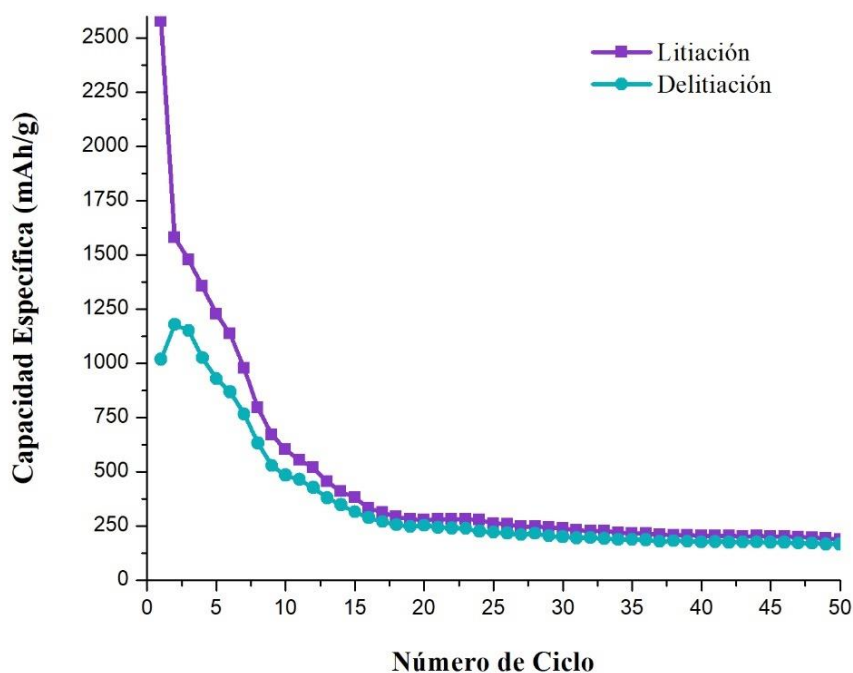


Fig. 4.8 Curvas de Capacidad vs Número de ciclo de la batería con electrodo M2

Como se observó anteriormente, la capacidad de delitiación aumenta en el ciclo 2, por lo cual la pérdida de capacidad se muestra negativa en la Fig. 4.9, ya que hubo una ganancia de capacidad. La muestra M1 obtuvo mayor ganancia de capacidad y también mayor pérdida. Aproximadamente de los ciclos 9-19, la pérdida de capacidad es muy similar en ambas muestras, siendo la M2 la que tiene valores más altos en más ciclos.

A partir del ciclo 20 se estabilizan los valores, haciendo un acercamiento a estos ciclos, se observa que ambas baterías mantuvieron valores muy cercanos a 0 %. La muestra M2 mantuvo valores de pérdida de capacidad en su mayoría más altos que la muestra M1, con tendencia de 0.43 %, mientras que la tendencia en la muestra M1 es de 0.36 %. Se

puede decir que, la batería con electrodo con baja concentración de Fe obtuvo menor pérdida de capacidad.

La estabilidad que presentan las baterías puede ser atribuida a la expansión de volumen de los electrodos, relacionado principalmente a la expansión de las partículas de aleación con un ligero cambio en la porosidad del electrodo. El cambio en la porosidad indica que la porosidad dentro de las partículas de Fe-Si puede acomodar la expansión del volumen del electrodo. Esto puede explicar el rendimiento estable en ciclos de algunas aleaciones de Fe-Si. La aleación Fe-Si actúa eficazmente para disminuir la expansión volumétrica del Si, por lo que la expansión volumétrica total del electrodo Fe-Si es baja [36].

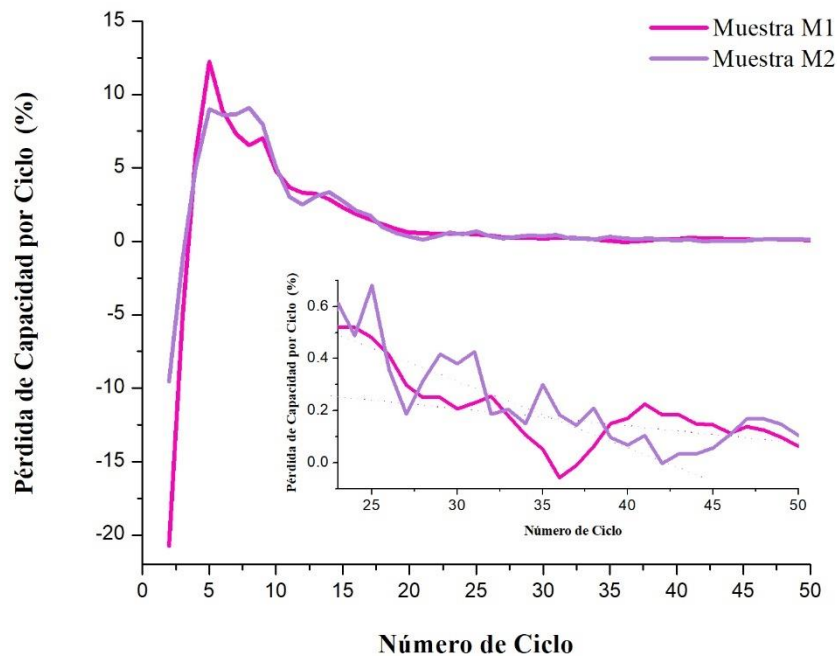


Fig. 4. 9 Curva de pérdida de capacidad por ciclo de las baterías con electrodo M1 y M2.

Presentando detalladamente la pérdida de capacidad de cada muestra, en la Fig. 4.10 se observan los puntos máximos de pérdida de capacidad de la muestra M1 en valores mayores a 12 % en los ciclos 4 y 5. La pérdida de capacidad disminuye notablemente a 1.8 % en el ciclo 6 pero posteriormente aumenta a valores cercanos a 9 %. La pérdida de

capacidad reduce progresivamente del ciclo 9 al 19 entre 6 -1 %, estabilizándose del ciclo 20 al 50 con tendencia de 0.36 % de pérdida de capacidad.

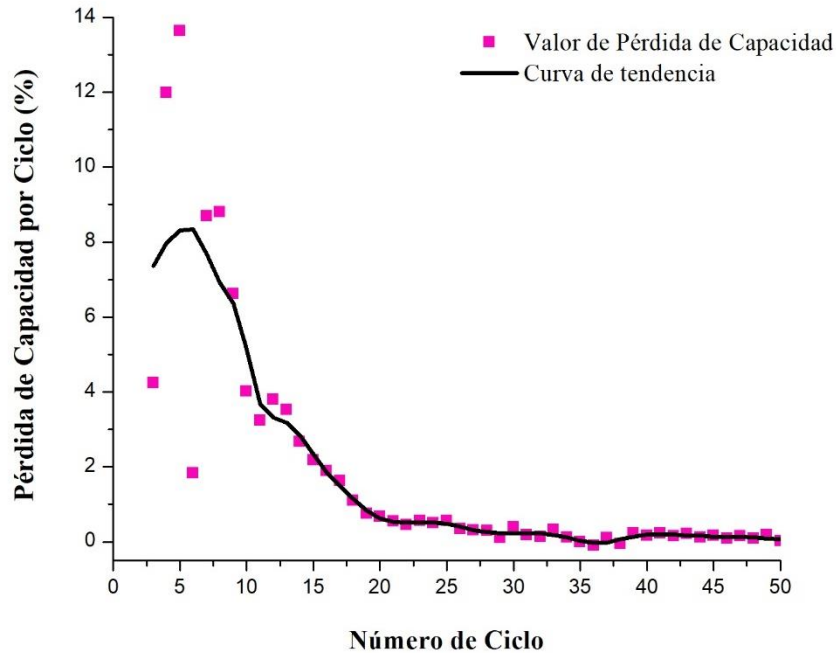


Fig. 4.10 Curva de Pérdida de Capacidad vs Número de ciclo de la batería con electrodo M1.

Respecto a la muestra M2, la Fig. 4. 11 muestra fluctuaciones en los valores de pérdida de capacidad en todo el ciclado galvanostático. La pérdida de capacidad máxima es mayor a 8 % en los ciclos 4,5,7,8, y 9. Del ciclo 10 al 20 la reducción es progresiva entre 4-0 %. La estabilidad de la pérdida de capacidad ocurre del ciclo 21 al 50 con valores muy cercanos a 0 %, siendo 0.43 % la tendencia de pérdida de capacidad.

En cuanto a la eficiencia coulombica, la Fig. 4.12 evidencia que la muestra M1 obtuvo EC inicial más baja: la muestra M2 fue mejor, ya que mostró EC de 38 % mientras en la muestra M1 es de 27 %. En casi toda la primera mitad de los 50 ciclos, la muestra M1 obtuvo EC menor que la M2. Por otro lado, la segunda mitad del ciclo galvanostático, ahora la muestra M1 tiene valores más altos que la muestra M2, pero la diferencia en la mayoría de los ciclos en este rango es no tan notable. La muestra M2 mostró la mejor eficiencia global (86 %) en contraste con la muestra M1 (84 %).

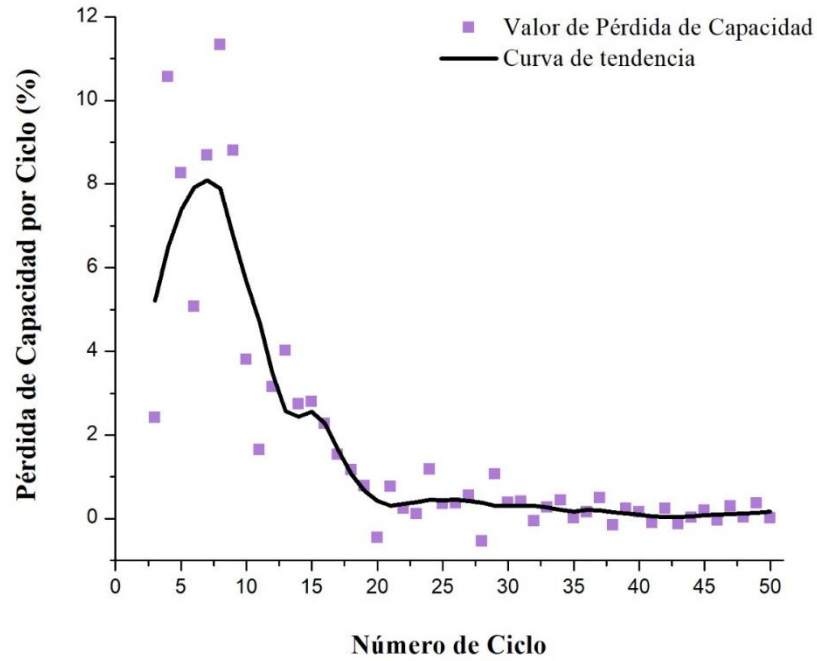


Fig. 4.11 Curva de Pérdida de Capacidad vs Número de ciclo de la batería con electrodo M2.

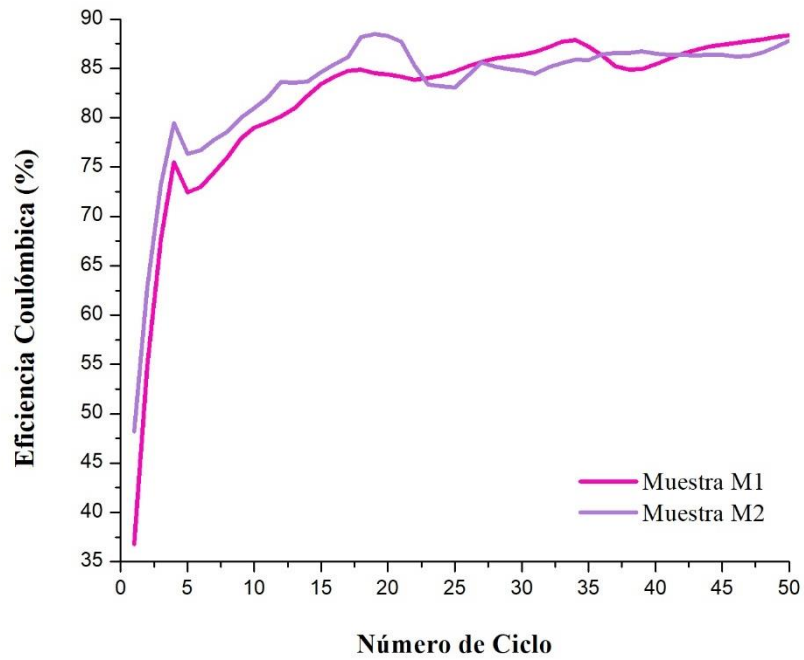


Fig. 4.12 Curvas Eficiencia Coulómbica de baterías con electrodo M1 y M2.

La Fig. 13 muestra detalladamente los valores de EC de la muestra M1, la EC mínima es de 27.7 % en el ciclo 1, aumentando a 67 % en el ciclo 2. Hasta llegar al ciclo 17 continuó aumentando progresivamente entre 67-85 % y del ciclo 18 al 33 únicamente varía entre 84-87 % con reducciones mínimas en ciertos ciclos. El ciclo 34 tiene uno de los valores más altos de EC igual a 88.38 %. Finalmente, del ciclo 39 al 50, la EC se mantiene entre 84-88%, siendo 88.44 % la EC máxima en el ciclo 50.

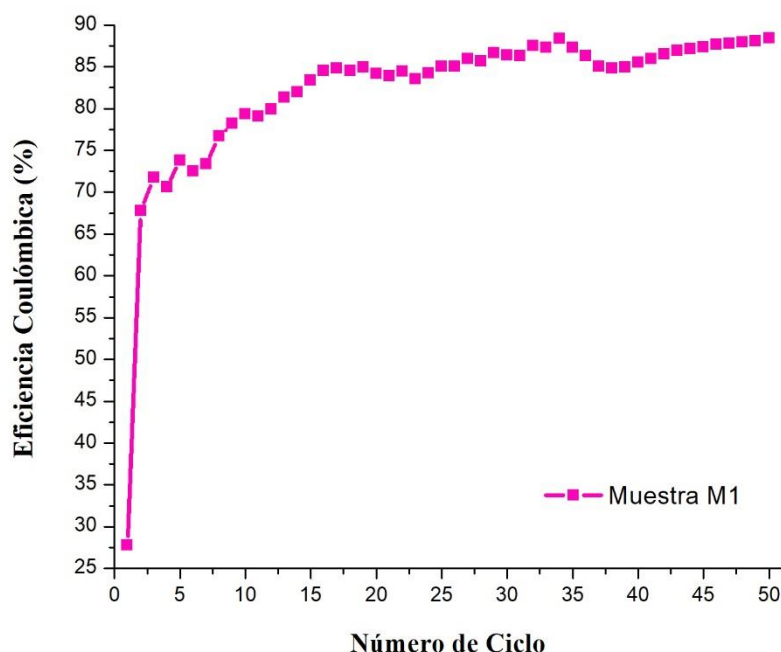


Fig. 4.13 Curva de Eficiencia Coulómbica vs Numero de ciclo de la batería con electrodo M1.

En el caso de la muestra M2, la Fig. 14 muestra puntos fluctuantes de aumento y reducción a lo largo de los 50 ciclos. El ciclo 1 obtuvo la EC mínima de 39.5 %, mientras que en el ciclo 2 aumento a 74 %. El aumento continuo progresivamente entre 74-87 % hasta el ciclo 19 y pocos ciclos dentro de este rango presentan reducciones mínimas de EC. La eficiencia coulómbica máxima fue de 90.8 % en el ciclo 20 y del ciclo 21 al 50 los valores variaron ente 86-88 %, con una reducción notable en el ciclo 24 a 80.6 %. En su mayoría, los ciclos tienen EC mayor a 85 %.

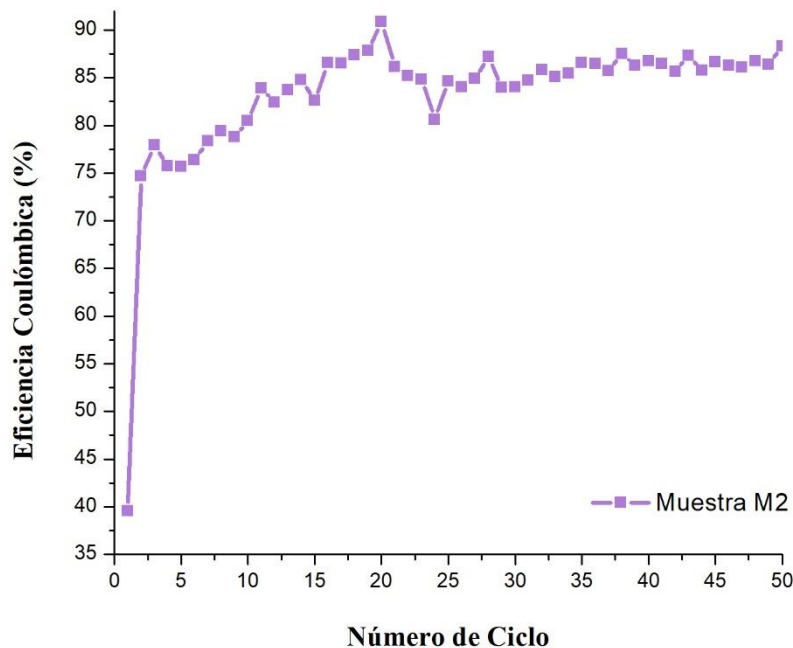


Fig. 4.14 Curva de Eficiencia Coulómbica vs Numero de ciclo de la batería con electrodo M2.

En resumen, un contenido de Fe más bajo permite una mayor capacidad; sin embargo, un contenido de Fe más alto ayuda a la estabilidad de la capacidad. El Fe puede segregarse durante la litación, produciendo aleaciones Si-Fe, que son relativamente "inactivas" [11]. El contenido de Fe está en el rango del dopaje; por tanto, las aleaciones de Si-Fe podrían producirse simplemente mediante segregación. Sin embargo, la presencia de estas aleaciones mejora la estabilidad mecánica de los ánodos de silicio [35], que sufren un cambio de volumen de hasta un 300 %, para formar aleaciones Li-Si [29].

La estabilidad puede deberse a la cantidad de Fe existente en el electrodo ya que el hierro aleado con silicio forma  $FeSi_2$ , que es una fase silicida con elevadas propiedades elásticas. El silicio sufre menores esfuerzos de tracción durante la reacción con el litio debido a su elevado módulo elástico y baja ductilidad. Por lo cual, las estructuras formadas mejoran el rendimiento de los ciclos debido a las fases silicidas conductoras, fuertes y elásticas que reducen el cambio de volumen de las partículas de silicio activo durante el proceso de

litiación/delitiación. Así, este comportamiento afirma que los siliciuros de hierro son excelentes candidatos para los electrodos LIB [29].

Por otro lado, es posible comparar las muestras M3 y M4 ya que una contiene impurezas tipo p y la otra contiene impurezas tipo n. Específicamente, la muestra M3 esta dopada con 989 ppmw de fosforo (dopado tipo n) y la muestra M4 esta dopada con 1607 ppmw de boro (dopado tipo p).

La Fig. 15 A) muestra sus curvas de capacidad de litiación, la muestra M3 obtuvo mayor capacidad con más de 4,000 mAh/g, mientras que en la muestra M4 fueron 2,5000 mAh/g máximo. A partir del ciclo 15 la capacidad se estabiliza, en la muestra M3 la tendencia es de 482 mAh/g, mientras que en la muestra M4 es de 355 mAh/g.

En cuanto a las curvas de delitiación (Fig. 15 B), la diferencia máxima entre ambas muestras es aproximadamente 500 mAh/g, la muestra M3 supera 2,000 mAh/g en el ciclo 2, y la muestra M4 1,500 mAh/g en el ciclo 3. Los valores se estabilizan a partir del ciclo 15, la muestra M3 tuvo tendencia de 417 mAh/g, mientras que en la muestra M4 la tendencia fue de 315 mAh/g.

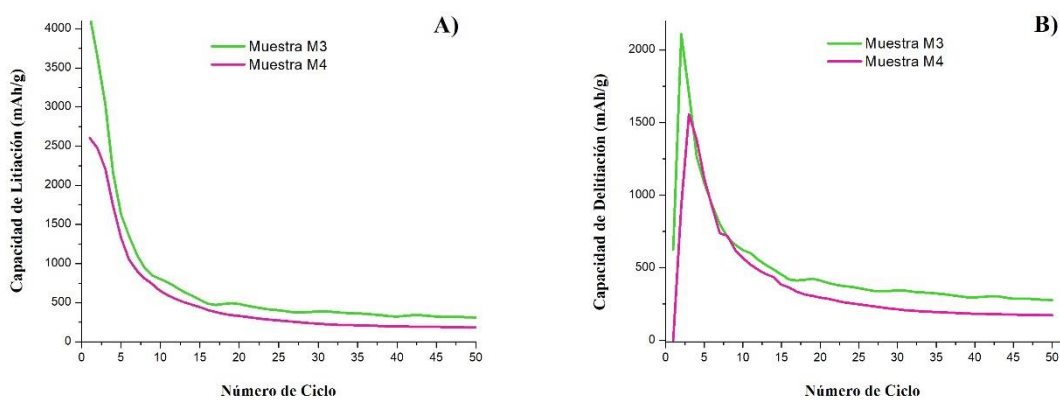


Fig. 4.15 Curvas de capacidad de litiación y delitiación de baterías con electrodo M3 y M4.

La Fig. 4.16 muestra detalladamente la capacidad de la muestra M3. En color verde de la litiación, las capacidades máximas fueron de 4,055 mAh/g en el ciclo 1 y 3,905 mAh/g en el ciclo 2, únicamente 150 mAh/g de diferencia entre estos ciclos. Las mayores

reducciones ocurren en los ciclos 3 al 8 variando entre 3,050-930 mAh/g. La batería se estabiliza a partir del ciclo 16 en donde la capacidad varía poco entre ciclos y tomando valores únicamente entre 480-311 mAh/g.

La delitiación, en naranja, tiene capacidad inicial de 1,621 mAh/g y aumenta a 2,110 mAh/g en el ciclo 2. A partir del ciclo 3 comienza a reducir progresivamente y hasta el ciclo 15 los valores varían entre 1,700-455 mAh/g. Del ciclo 16 al 50, la reducción de capacidad entre ciclos es pequeña y varía únicamente entre 418-270 mAh/g, siendo 278.6 mAh/g la capacidad de delitiación mínima en el ciclo 50.

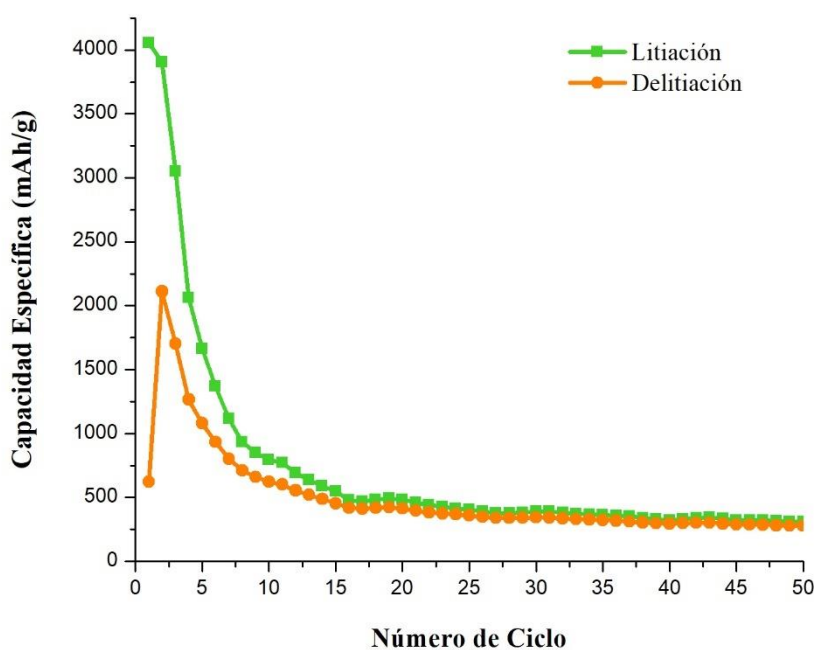


Fig. 4.16 Curvas de Capacidad vs Numero de ciclo de la batería con electrodo M3.

Las altas capacidades máximas obtenidas pueden atribuirse a la estructura que forma el Li y el P existentes en el electrodo de silicio grado metalúrgico, ya que el P dona electrones a la red del Si, lo cual lo convierte en Si tipo n [32]. El Si tiene cuatro pares de electrones de valencia, el P tiene cinco pares de electrones de valencia en su capa más externa. Cuando el Si entra en contacto con el P, los electrones adicionales se convierten en electrones

libres, como se muestra en la Fig. 4.17, por lo que la conductividad eléctrica del Si dopado con P mejora [32].

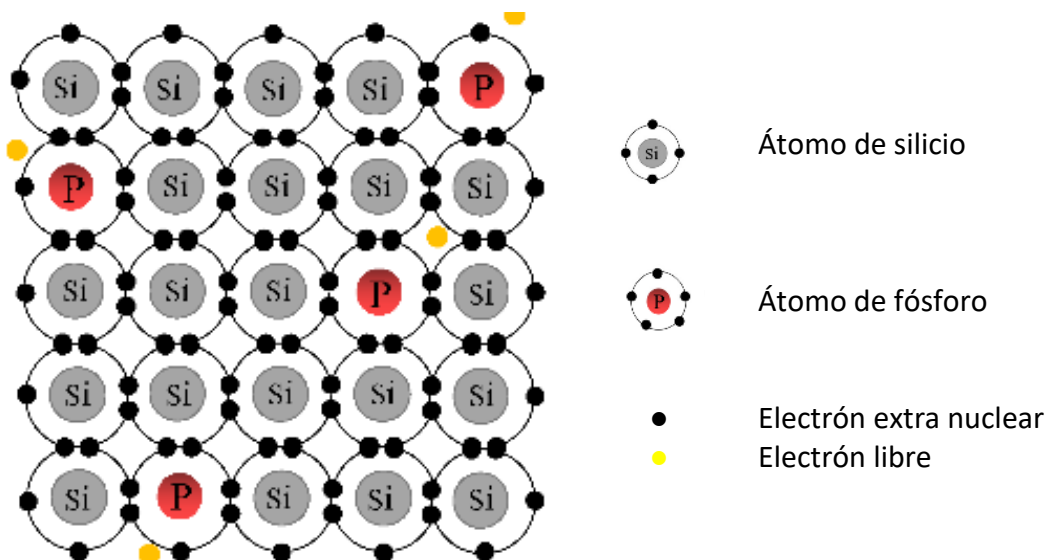


Fig. 4.17 Diagrama esquemático de la estructura del Si dopado con P.

El material al contener una cantidad moderada de fósforo puede mejorar tanto la propiedad eléctrica como la estabilidad del silicio. Una concentración adecuada de P puede aliviar el efecto de expansión de volumen durante la inserción de litio y mejorar el transporte de electrones e iones; así puede obtenerse una mejor retención de la capacidad y un mejor rendimiento de ciclo. Por otra parte, el dopaje con fósforo puede modificar la estructura de las bandas de energía del silicio, mejorando así la capacidad de transporte de iones y electrones, lo que genera una mayor capacidad en la batería [39]. En un trabajo llamado “Nanopartículas de silicio dopadas con fósforo como electrodo negativo LIB de alto rendimiento” mencionan que esto puede atribuirse a las mejores propiedades eléctricas por un dopado de fósforo moderado (60 mL de ácido fosforico por 1 g de nanoparticulas de silicio) y a su estructura estable. El dopaje de fósforo en el silicio podría introducir un nivel de energía de impureza en el hueco de banda, lo que podría proporcionar más portadores eléctricos en el silicio [39].

Por otro lado, en la Fig. 4.18 puede visualizarse que la capacidad de litiación máxima de la muestra M4 se mantuvo durante los dos primeros ciclos, siendo 2,564 mAh/g. Del ciclo 3 al 6 ocurren las mayores reducciones de capacidad manteniéndose mayor a 1,000 mAh/g. La estabilidad ocurre del ciclo 12 al 50 variando únicamente entre 150-300 mAh/g.

Puede observarse que la capacidad de delitiación inicia en 0 mAh/g y aumenta a 926 mAh/g en el ciclo 2, posteriormente el ciclo 3 presenta la capacidad máxima igual a 1,558 mAh/g. Del ciclo 4 al 14 la reducción es progresiva sin cambios abruptos y a partir del ciclo 15 la capacidad entre ciclos es muy similar, variando únicamente entre 300-170 mAh/g, siendo 172 mAh/g la capacidad mínima en el ciclo 50. A partir del ciclo 5 los valores de capacidad de litiación y delitiación son muy similares, lo que podría significar que, en la mayoría de los ciclos, el electrodo puede entregar casi en su totalidad la capacidad litiada en cada ciclo.

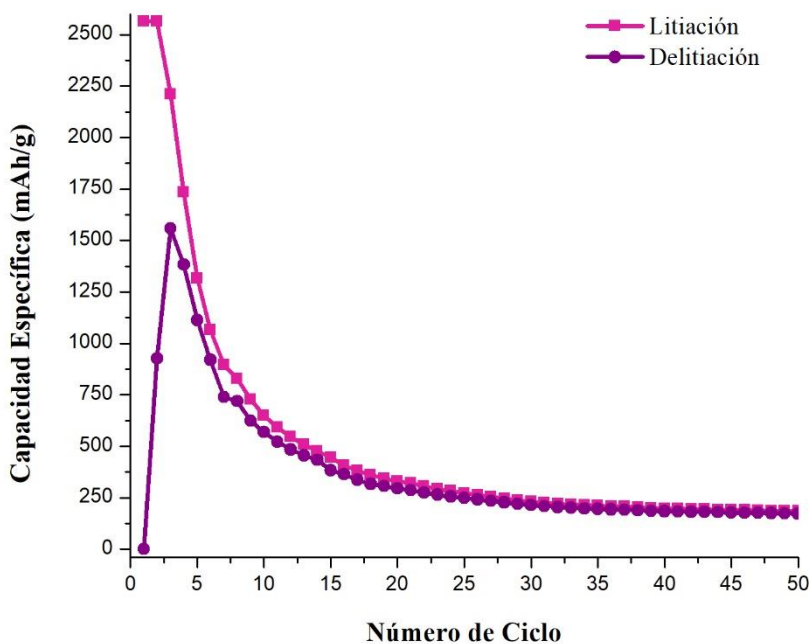


Fig. 4.18 Curvas de Capacidad vs Numero de ciclo de la batería con electrodo M4.

El buen rendimiento de los ciclos puede deberse a la presencia de boro en el electrodo ya que este dopante proporciona vías de transporte de iones que acortan la distancia de

transmisión de iones y mejoran la capacidad intrínseca de conductividad iónica en la fase sólida, lo que contribuye a mejorar el rendimiento [40]. Adicionalmente, la ionización de los electrones de los átomos de B deja átomos de B cargados negativamente en sitios sustitucionales en el Si. Presumiblemente, los átomos de B cargados negativamente pueden atrapar los iones de Li cargados positivamente cuando los iones de Li están siendo de/litiados por encima de una cierta densidad de dopaje de B en la que el efecto de atrapamiento supera la conductividad eléctrica mejorada [37].

La buena estabilidad del electrodo, puede ser atribuida a la presencia de átomos extraños (de impureza) en el silicio dopado, esto crea una estructura cristalina desordenada que permite acomodar el cambio de volumen y proporcionar estabilidad frente al proceso de litiación/delitiación. La tensión en las estructuras puede relajarse fácilmente, sin fractura mecánica, debido a su pequeño tamaño y al espacio libre circundante disponible [37].

Las curvas de pérdida de capacidad de la Fig. 19 muestran en los valores negativos que la muestra M4 obtuvo más ganancia de capacidad que la muestra M3, posteriormente los valores positivos muestran picos destacables que representan la pérdida máxima en cada caso. La muestra M3 obtuvo mayor pérdida de capacidad superando el 20 %, mientras que en la muestra M4 es máximo de 18 %. Ambas estabilizan la pérdida de capacidad en ciclos similares (ciclo 21). Realizando un acercamiento a la curva, se observa que la muestra M4 es más estable, pero a pesar de esto en la mayoría de sus ciclos los valores son más altos, su tendencia es de 0.57 % mientras que en la muestra M3 es de 0.40 %.

Fig. 4.20 muestra detalladamente la pérdida de capacidad de la muestra M3, ocurriendo la máxima pérdida de capacidad en los ciclos 3 y 4 (19 y 20 % respectivamente). Posteriormente hay una reducción abrupta a 9 % y del ciclo 6 al 19 la reducción en la pérdida de capacidad es progresiva con valores entre 8 y 1.5 %. La curva de tendencia muestra estabilidad a partir del ciclo 20, lo cual indica que la diferencia de pérdida de capacidad entre ciclos es pequeña y cercana a 0 %, la tendencia de pérdida de capacidad es de 0.40 % en este caso.

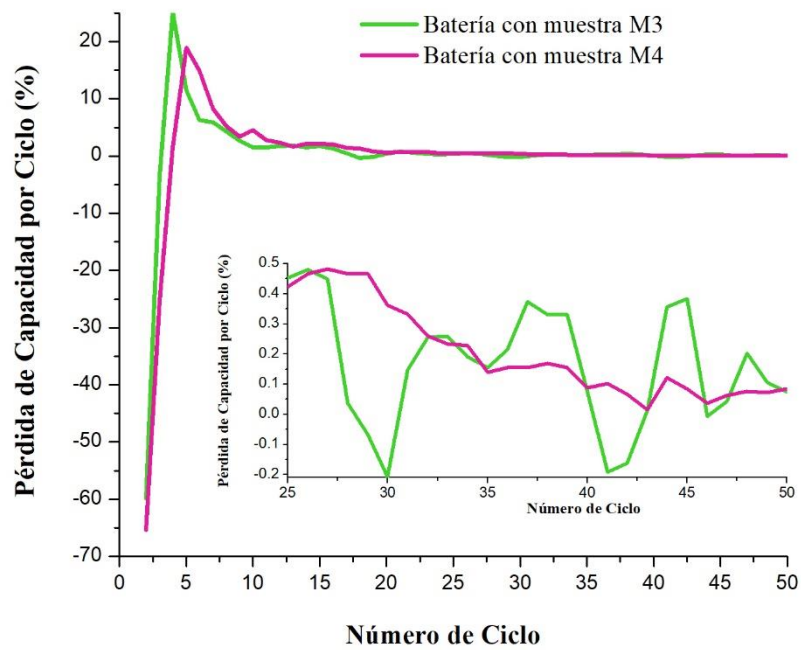


Fig. 4.19 Curvas de pérdida de capacidad por ciclo de las baterías con muestra M3 y M4.

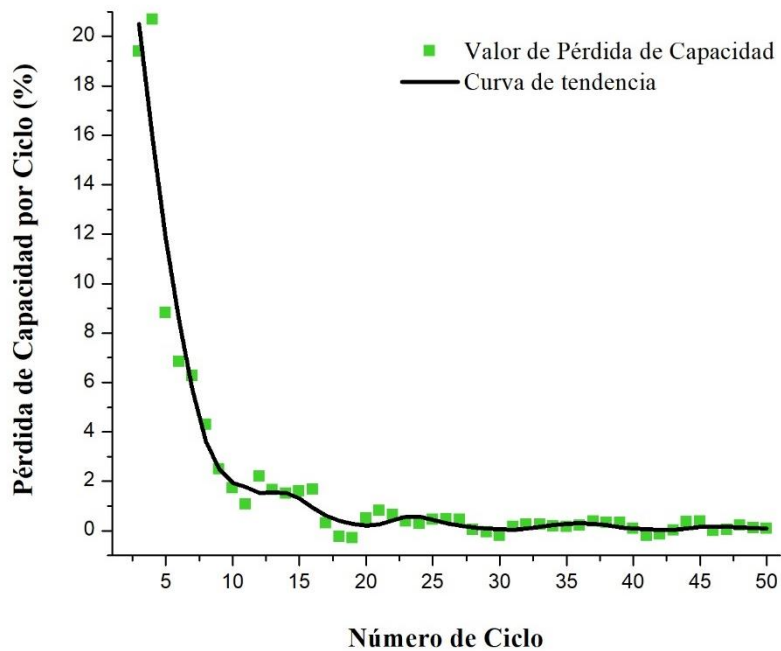


Fig. 4.20 Curva de Pérdida de Capacidad vs Número de ciclo de la batería con electrodo M3.

En el caso de la muestra M4, la figura 4.21 muestra que los valores máximos de pérdida de capacidad en esta batería se obtuvieron en los ciclos 4 al 7 superando el 11 %, siendo 17.2 % la pérdida de capacidad máxima en el ciclo 5. Posteriormente hay una reducción notable en los valores, del ciclo 8 al 18 predominan pérdidas entre 6 y 1 % disminuyendo de manera progresiva, aunque en ciertos ciclos aumenta un poco la pérdida de capacidad respecto al ciclo anterior. Finalmente, del ciclo 19 al 50 la pérdida de capacidad es baja y cercana a 0 %, por lo cual la gráfica muestra un comportamiento más lineal, la tendencia de los datos de pérdida de capacidad es de 0.57 % en este caso.

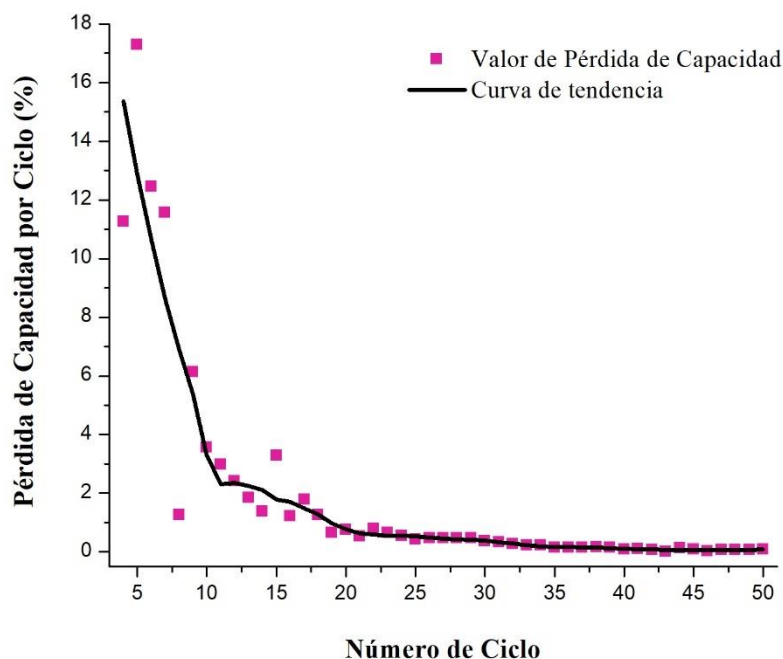


Fig. 4.21 Curva de Pérdida de Capacidad vs Número de ciclo de la batería con electrodo M4.

La comparación de Eficiencia Coulómbica de estas muestras se observa en la Fig. 4.22, puede observarse que la batería 4 mantuvo en su mayoría EC más alta en la mayoría de los ciclos. Un aspecto destacable en estas curvas es que en el caso de la muestra M3, a partir del ciclo 1 obtuvo EC aproximadamente de 20 % y continuó con un aumento progresivo, pero la batería 4 obtuvo un EC de 0 % en el mismo ciclo. El eficiente en la muestra M3 aumentó progresivamente (a un ritmo más lento), pero osciló de ciclo en

ciclo, mientras que la muestra M4 obtuvo mayor estabilidad en los valores de, aproximadamente a partir del ciclo 17. La eficiencia Coulombica de la muestra M4 tiene una tendencia de 87 % y EC máxima de 93.7 %, mientras que la muestra M3 tiene tendencia de 78 % y EC máxima de 91,8%.

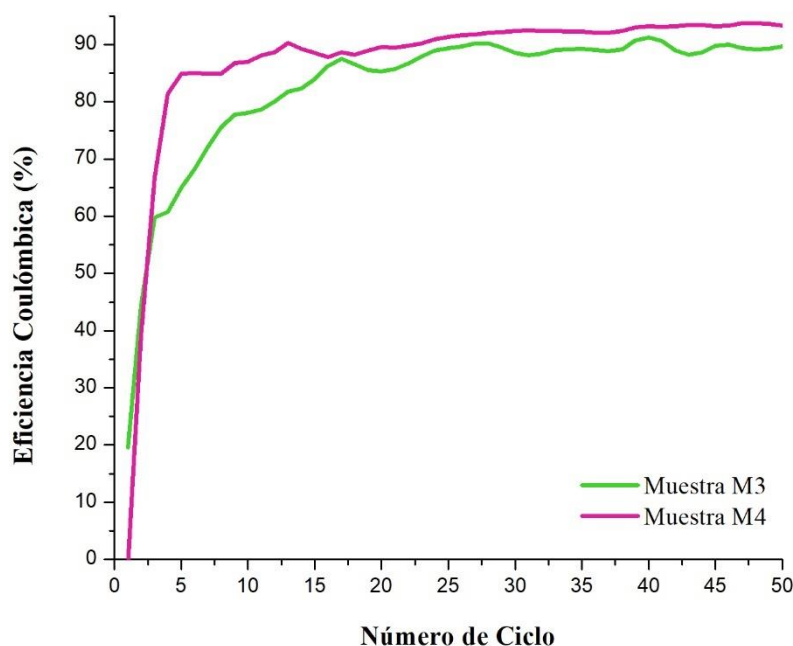


Fig. 4.22 Curvas Eficiencia Coulombica de baterías con electrodo M3 y M4.

El dopaje con P permitió mayores capacidades, los límites de tensión para el ciclo galvanostático se alcanzaron en tiempos más largos. Esto podría significar que la conductividad del electrodo de Si es mejor (presenta menor caída óhmica). Este efecto se ha observado al aumentar la sección transversal de las partículas de Si o minimizar su longitud [28], o cuando se han creado vías conductoras en ellas (por ejemplo, cuando están decoradas con nanopartículas metálicas) [41]. Sin embargo, el uso de elementos del grupo 3 (B) permite tener mayor CE, lo que indica que las reacciones secundarias no reversibles son menores en este caso.

La Fig. 23 permite observar a detalle los datos de EC de la muestra M3. Se puede observar que el cambio más notable es el aumento entre el ciclo 1 y 2, de 15 % a 54 %

respectivamente. Hasta el ciclo 10, aumenta progresivamente entre 54-78.5 % y del ciclo 11 al 24 continúa aumentando con reducciones en ciertos ciclos. La EC se estabilizó del ciclo 25 al 50, en un rango de 88 a 89 %, los ciclos 27, 28 y 41 presentan valores mayores a 90 %, obteniendo la EC de 91.8 % en el ciclo 40.

Esta muestra tuvo un comportamiento más estable en los valores de eficiencia coulombica y logrando aprovechar entre 80-91% de capacidad litiada en la mayoría de sus ciclos.

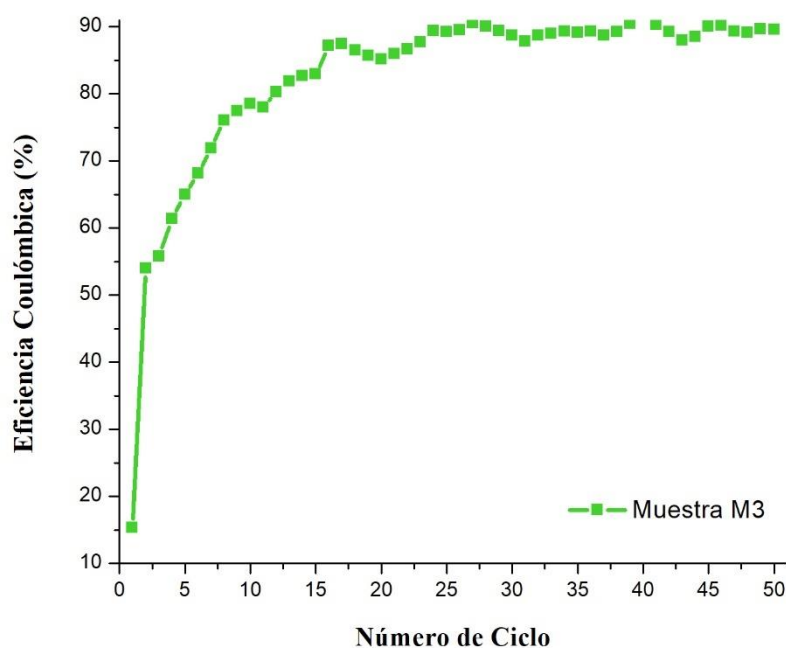
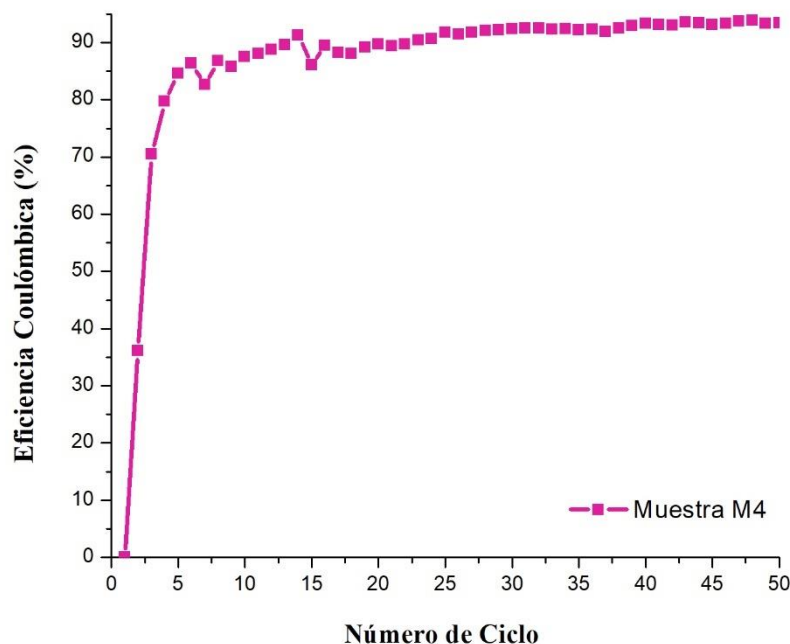


Fig. 4.23 Curva de Eficiencia Coulombica vs Numero de ciclo de la batería con electrodo M3.

Los valores de eficiencia coulombica obtenidos puede atribuirse a la inserción de fosforo en la estructura cristalina del Si. Esto genera una distorsión de la red lo cual genera que se pueda acomodar mejor la expansión del volumen durante la litación, lo que da lugar a una estructura Si-P más estable [39]. Así mismo, en comparación con el Si puro, la aleación Si-P tiene partículas de menor tamaño y una estructura interconectada, las partículas más pequeñas proporcionan un lugar de almacenamiento de litio más reactivo y ofrecen una mayor capacidad. La estructura interconectada mejora la estabilidad mecánica del

electrodo y aumenta la vida útil del ciclo, lo que constituye una razón importante para mejorar el rendimiento del ciclo [42].

Respecto a la curva de EC de la muestra M4 (Fig. 24), es notable que en la mayoría de ciclos hay estabilidad en los valores, con pequeños aumentos y reducciones en ciertos ciclos. Del ciclo 1 al 2 la EC cambia de 0 % a 36 %, y es en los primeros ciclos en donde ocurren los mayores cambios de EC, del ciclo 3 al 6 aumenta progresivamente en un rango de 70 a 86 %. A partir del ciclo 8 hasta el 50 puede notarse un comportamiento más lineal en la curva, debido a que el cambio en la EC es poco entre ciclos y cercana a 90%, en su mayoría supera este valor. Del ciclo 40 al 50 se obtienen los valores de eficiencia coulombica más altos, siendo 93.7 % la eficiencia coulombica máxima en el ciclo 47.



**Fig. 4.24** Curva de Eficiencia Coulombica vs Numero de ciclo de la batería con electrodo M4.

En resumen, el rendimiento electroquímico del electrodo con dopado tipo n (Fosforo) puede atribuirse a las siguientes razones [39, 40].

1. La conductividad eléctrica del Si dopado con P aumenta  $5 \times 10^3$  veces.

2. La aleación Si-P tiene superficie específica más alta y podría disminuir la distancia de transporte de electrones e iones de litio.
3. El Si dopado con P alivia el efecto de expansión de volumen debido al mayor coeficiente de difusión del Li<sup>+</sup>.

En el caso del electrodo con dopado tipo p (Boro) se atribuye a lo siguiente [37, 38]:

1. El dopante B induce la expansión local de la red, lo que contribuye a mejorar el rendimiento y la estabilidad del ciclo.
2. La estructura Si-B proporciona un notable acomodo del cambio de volumen, mejorando la estabilidad estructural frente a los ciclos.

Esto significa que, el dopaje es una forma importante de ajustar las propiedades eléctricas de los materiales de silicio cristalino. Mediante la inserción de átomos dopantes, como el fósforo o el boro, dentro del silicio, el nivel de energía de las impurezas surgirá en la banda prohibida del silicio, por lo tanto, el tipo conductor se puede ajustar y la conductividad eléctrica aparentemente mejorará [39]. El dopaje es un método eficaz para mejorar la conductividad eléctrica y mitigar el impacto de la expansión de volumen de los materiales de ánodo de Si [32].

Adicionalmente, fueron calculados los mismos parámetros de rendimiento para el electrodo con muestra de polvo de silicio (muestra N). En la Fig. 4.25 se presenta su curva de *Capacidad vs Número de ciclos*, la cual muestra capacidad de litación máxima de 2,281 mAh/g en el ciclo 1, reduciendo a 892 mAh/g en el ciclo 2. Los ciclos 3 al 7 muestran pérdidas y ganancias aleatorias entre 962-867 mAh/g. Del ciclo 8 al 20, desciende progresivamente la capacidad y ya no se presentan ganancias en ningún ciclo posterior. La batería se estabiliza a partir del ciclo 22 al 50 en donde los valores varían entre 400-218 mAh/g.

La capacidad de delitaci3n inicial fue 167 mAh/g y aument3 progresivamente en los 3 ciclos posteriores. La capacidad m3xima fue de 783 mAh/g en el ciclo 4 y posteriormente comenz3 a disminuir. Del ciclo 4 al 15 la capacidad es mayor a 500 mAh/g y del ciclo 16 al

29 lo valores varían entre 300-400 mAh/g. Del ciclo 30 al 50 predominaron valores cercanos a 200 mAh/g.

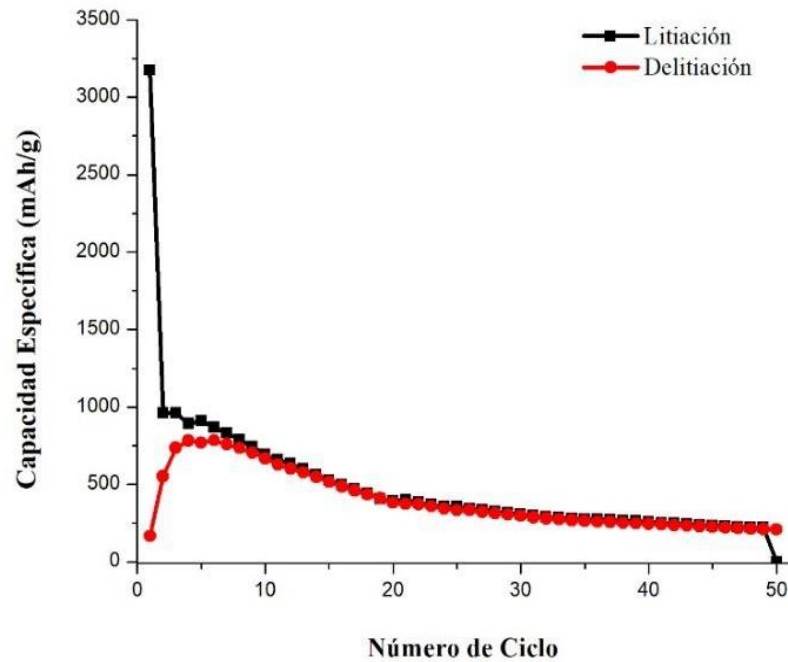


Fig. 4.25 Curva de Capacidad vs Numero de ciclo de batería con electrodo N.

Al comparar las curvas de Capacidad vs Número de las cinco baterías analizadas anteriormente, se observa una disminución de capacidad tras los ciclos iniciales, esto podría estar relacionado con la reorganización interna del electrón durante estos ciclos. La reorganización de los materiales activos conduce a una inactivación temporal del material activo antes de que recupere su capacidad normal [40].

Por otro lado, la reducción de capacidad de los electrodos de Si durante los ciclos de litiación/delitiación se atribuye principalmente al deterioro de la estructura de Si, probablemente por la pérdida de contacto eléctrico con el Si. La pérdida de contacto eléctrico es el resultado del cambio de volumen de los electrodos de Si y puede producirse por la ruptura de segmentos de Si. Además, la superficie del silicio se oxida con facilidad y se forma rápidamente una capa de óxido nativo de varios nanómetros de grosor al exponerse al aire. Esta fina capa de óxido puede afectar negativamente al rendimiento de

la batería al reducir la eficiencia de litación y reducir la conductividad eléctrica [38]. Así mismo, puede atribuirse a la formación de la capa SEI, la cual se forma cuando la batería se cicla por primera vez [12]. La capa SEI es de carácter irreversible y es por ello que después del ciclo 1, en ninguno de los casos vuelve a alcanzarse la capacidad máxima inicial, pero al llegar a un ciclo determinado, esta se estabiliza sin presentar cambios sobresalientes.

La tabla 4.1 muestra la tendencia de los valores de capacidad de litación y delitación de las baterías analizadas, los cuales fueron calculados en el rango de ciclos de estabilidad de la batería (a partir del ciclo 15 en la mayoría de los casos).

*Tabla 4.1 Tendencia de los valores de capacidad.*

<i>Muestra</i>	<i>Valores tendencia de la capacidad (mAh/g)</i>	
	<i>Litiación</i>	<i>Delitiación</i>
<i>M1</i>	380	320
<i>M2</i>	310	290
<i>M3</i>	482	420
<i>M4</i>	355	316
<i>N</i>	388	363

En la Tabla 4.1 puede observarse que de las baterías ensambladas con electrodo de silicio grado metalúrgico, la muestra M3 fue la que obtuvo los valores más altos de capacidad, tanto de litación como de delitación, en la mayoría de los ciclos. Así mismo, esta batería obtuvo la capacidad máxima más alta de todas las muestras y fue la única con una tendencia mayor a 400 mAh/g. Estas características distintivas podrían atribuirse a los efectos que genera el tipo de impureza existente en la muestra.

Por otro lado, las muestras M1 y polvo de silicio obtuvieron valores similares en la tendencia de capacidad, esta similitud entre las muestras podría atribuirse a que la muestra M1 es la que tiene mayor pureza de las todas las muestras de silicio grado

electrónico (99.99 %). Por lo cual, al ser más pura, posiblemente este teniendo un comportamiento más parecido al del electrodo de polvo de silicio.

La Fig. 4.26 corresponde a la *curva de pérdida de capacidad vs número de ciclos* de la batería con electrodo N. Los puntos de pérdida de capacidad se muestran variables en todo el ciclado galvanostático, siendo la pérdida de capacidad 5 % en el ciclo 11. En general, la curva de tendencia muestra reducciones progresivas y la pendiente se evidencia entre los ciclos 18 y 25, ya que es en donde existe la mayor diferencia de pérdida de capacidad entre ciclos. A partir del ciclo 35 el comportamiento se estabiliza y la pérdida de capacidad tiende a 0.92 %.

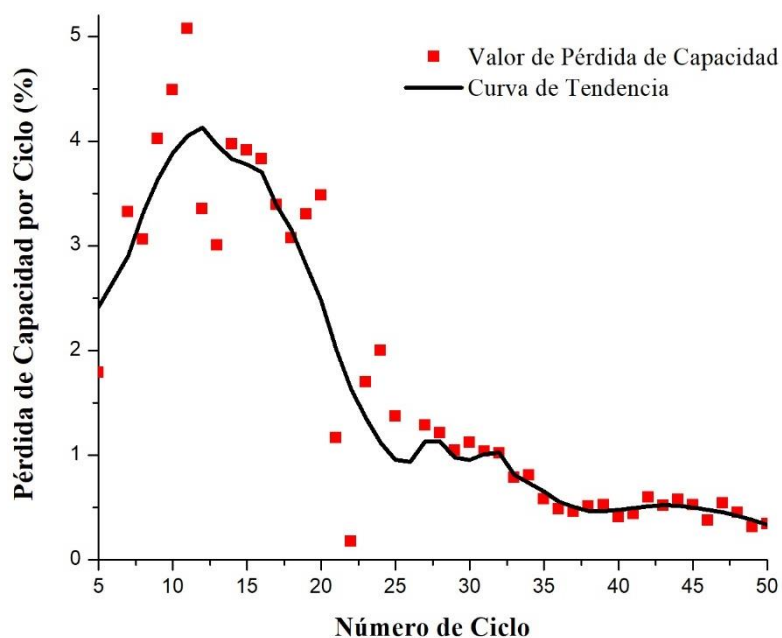


Fig. 4.26 Curva de Pérdida de Capacidad vs Numero con electrodo N.

Respecto a este parámetro, en las 5 baterías predominan valores pequeños de pérdida de capacidad y cercanos a 0 %, las pérdidas máximas y los cambios notorios ocurren en los ciclos iniciales. Analizando todas las curvas de pérdida de capacidad por ciclo, se puede notar que las muestras de silicio grado metalúrgico presentaron pérdidas de capacidad máximas mayores a la muestra de polvo de silicio. Siendo 5% la pérdida de capacidad

máxima en la muestra N mientras que en las muestras M1, M2, M3 y M4 fueron de 12, 8, 20 y 17 % respectivamente.

Por otro lado, las curvas de tendencia muestran que las muestras de silicio metalúrgico fueron más estables que la muestra de polvo de silicio, destacando las muestras M3 y M4. En la muestra de polvo de silicio predominan valores más altos que en las muestras de silicio metalúrgico, con una tendencia de 0.92 %, mientras que las muestras M1, M2, M3 y M4 tienen tendencias de 0.36, 0.43, 0.40 y 0.57 % respectivamente.

Finalmente, la Fig. 27 muestra la curva de eficiencia coulombica de la muestra N, en donde la mayoría de los ciclos obtuvieron una entrega efectiva de capacidad litiada, mayor a 90 % y con estabilidad en los valores, los cambios más abruptos ocurrieron en los primeros 5 ciclos. El ciclo 1 destaca por presentar la EC mínima de 7.3 % y el ciclo 2 aumenta a 61 %, a partir de este ciclo, la eficiencia coulombica aumenta progresivamente hasta el ciclo 5 (86 %). En el resto de los ciclos, hasta el 50, hay pequeñas variaciones de aumento y reducción, manteniéndose por encima de 90 %. La eficiencia coulombica máxima es de 95% en los dos últimos ciclos (49 y 50).

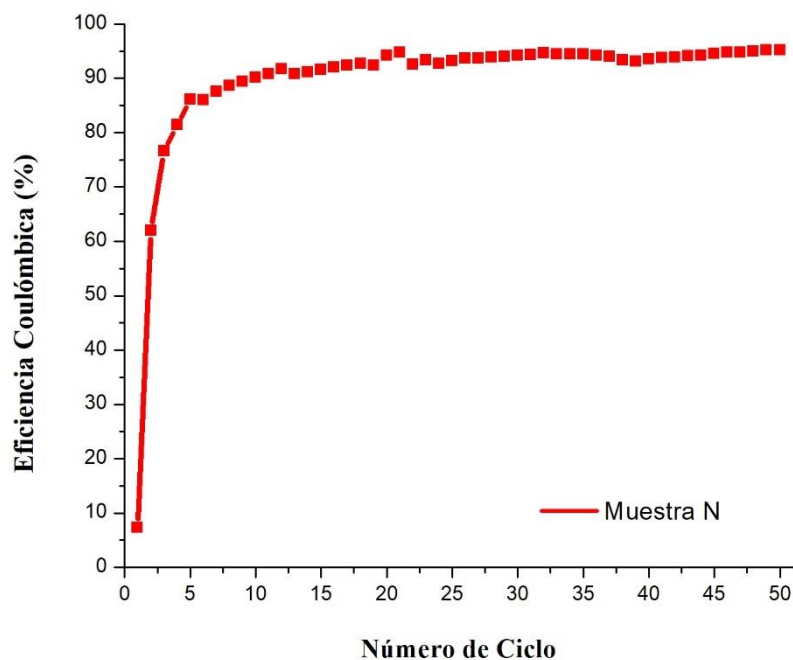


Fig. 4.27 Curva de Eficiencia Coulombica vs Numero de ciclo de la batería con electrodo N.

Analizando y comparando todas las curvas de eficiencia coulombica, se puede decir que la muestra N (polvo de silicio) obtuvo valores de eficiencia coulombica más altos de todas las baterías, aunque la diferencia no es grande con las muestras de silicio grado metalúrgico, si es destacable. Por otro lado, la muestra M4 presenta la eficiencia coulombica mínima más baja (alrededor de 0 %), mientras que la batería 2 presenta 40 %, ambas en el ciclo 1. Por otro lado, en el ciclo 2, las cinco baterías presentan aumentos bruscos de EC, aunque con magnitudes diferentes. La batería 4 es la que muestra los valores de EC más constantes, siendo capaz de estabilizarse antes que las demás: a partir del ciclo 5 los valores no muestran variaciones abruptas.

La tabla 4.2 muestra la Eficiencia Coulombica máxima y mínima obtenidas en las cinco diferentes baterías con ánodos de silicio grado metalúrgico y polvo de silicio.

*Tabla 4.2. Valores máximos, mínimos y tendencia de la EC de las baterías analizadas.*

<i>Muestra</i>	<i>Eficiencia Coulombica (%)</i>		
	<i>Máxima</i>	<i>Mínima</i>	<i>Tendencia</i>
<i>M1</i>	88	28	84
<i>M2</i>	91	40	86
<i>M3</i>	92	15	78
<i>M4</i>	94	0	87
<i>N</i>	95	7	92

La Tabla 4.2 muestra la tendencia de los valores de eficiencia coulombica de la batería, dicho valor representa al valor de eficiencia coulombica en el cual tienden a estar la mayoría de los ciclos. Puede notarse que la muestra N obtuvo EC máxima más alta y también la tendencia más alta, mientras que, de las muestras de silicio metalúrgico, fue la muestra M4 la que tuvo una EC máxima más cercana al valor obtenido en la muestra N. Todas las muestras de silicio grado metalúrgico obtuvieron una tendencia menor a 90 %, siendo la más alta 87 % en el caso de la muestra M4, y 78 % la tendencia de EC más baja en la muestra M3.

Los altos valores en la tendencia de eficiencia coulombica se alcanzaron aproximadamente del ciclo 20 en adelante; esto podría estar relacionado con la estabilidad lograda por las baterías, hecho observado en las curvas de Capacidad vs No. de ciclo. Por otro lado, probablemente la litiación/delitiación de los ciclos ~20 en adelante, fue más superficial y por ende la EC fue mayor y las pérdidas de capacidad fueron menores.

La baja EC y la pérdida de capacidad en los primeros 10 ciclos puede estar relacionada con la formación del SEI, es posible que la formación de SEI de las muestras no solo impacta en el primer ciclo.

# CAPÍTULO V

## CONCLUSIONES

Las pruebas de ciclado galvanostático de baterías de media celda con electrodo de trabajo de silicio de grado metalúrgico revelaron que el uso de una muestra de silicio de grado metalúrgico tipo n (dopado con fósforo – P) proporciona los valores más altos de capacidad específica, mientras que el uso de elementos del grupo 3 (B, Al) permite tener mayor eficiencia coulombica, lo que indica que las reacciones secundarias no reversibles son menores en este caso. En comparación con las muestras no dopadas, las muestras dopadas con boro y fósforo presentan las eficiencias coulombicas más bajas durante los primeros ciclos, pero después presentan las más altas, junto con las capacidades más elevadas. Sin embargo, en general, todos los electrodos de silicio de grado metalúrgico muestran una tendencia a mantener la capacidad en valores superiores a 200 mAh/g (y superiores a 400 mAh/g en el mejor de los casos).

Un menor contenido de Fe permite una mayor capacidad, sin embargo, un mayor contenido de Fe ayuda a la estabilidad de la capacidad. Sin embargo, la presencia de aleaciones Si-Fe mejora la estabilidad mecánica de los ánodos de silicio, que sufren un cambio de volumen de hasta el 300 %, para formar aleaciones Li-Si.

Los resultados indican que el silicio de grado metalúrgico puede ser una alternativa viable como material activo de electrodos de baterías con capacidades específicas competitivas, a pesar de la presencia de una elevada cantidad de impurezas. También es digno de mención que las partículas de Si utilizadas para el presente estudio son de tamaño micrométrico, pero es deseable tenerlas en dimensiones inferiores para evitar el agrietamiento mientras se litian/delitan. Por lo tanto, los resultados podrían mejorar mucho si el Si se moliera en partículas más pequeñas antes de preparar los electrodos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Quintero, V. (2021). Baterías de Ion Litio: características y aplicaciones. *I+D Tecnológico*, 17(1), 14-22. <https://doi.org/10.33412/idt.v17.1.2907>
- [2] Pistoia, G. (2014). *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*. Rome. Elsevier. ISBN: 978-0-444-59513-3
- [3] ND. (2022). Las baterías de ion de litio, fundamentales para el almacenamiento de energía. Iberdrola. <https://www.iberdrola.com/innovacion/baterias-ion-litio>
- [4] Osorio, M. (2017). Silicio con canales conductivos de carbón como ánodo de baterías de ion-Li. [Tesis de Maestría Publicada]. Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/562>
- [5] 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. <https://www.mdpi.com/1996-1073/6/10/5145#>
- [6] ND. (2022) Silicon for batteries. HPQ Silicon. <https://hpqsilicon.com/silicon-applications/silicon-for-batteries/>
- [7] Pérez-Díaz, O., Quiroga-González, E., Hansen, S., Silva-González, N.R., Carstensen, J., Adelung, R. (2019). Fabrication of silicon microwires by a combination of chemical etching steps and their analysis as anode material in Li-ion batteries. *Mater. Technol.*, 34(13), 785-791. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1629059>
- [8] Quiroga-González, E., Ossei-Wusu, J., Carstensen, H. Föll. How to make optimized arrays of Si wires suitable as superior anode for Li-ion batteries. (2011) *Journal of The Electrochemical Society*. 158 (11), 119-123. doi 10.1149/2.069111jes
- [9] Espinosa-Villatoro, E., Nelson Weker, J., Ko, J.S., Quiroga-González, E. (2021). Tracking the evolution of processes occurring in silicon anodes in lithium ion batteries by 3D visualization of relaxation times. *J. Electroanal. Chem.*, 892, 115309. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115309>

- [10] Mártil, I. (2016). Silicio, la materia prima de dos revoluciones: la electrónica y la energética. Real Sociedad Española de Física. <https://blogs.publico.es/ignacio-martil/2016/11/18/silicio-la-materia-prima-de-dos-revoluciones-la-electronica-y-la-energetica/>
- [11] Lee, K., Jeong, J., Chu, Y., Kim, J., Oh, K. & Moon, J. (2022). Properties of Fe–Si Alloy Anode for Lithium-Ion Battery Synthesized Using Mechanical Milling. *Materials*. National Library of Medicine. 15(5), 1873. <https://doi.org/10.3390/ma15051873>
- [12] Institut für seltene Erden und strategische Metalle. (2022). Silicio, Si, número atómico 14. ISE. <https://es.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/strategische-metalle-2/silizium/>
- [13] NEO. (2021) Breakthrough cycling performance on all solid state electrolyte batteries with neos metallurgical grade silicon microparticle anodes. NEO Battery materials LTD. <https://www.neobatterymaterials.com/breakthrough-cycling-performance-on-all-solid-state-electrolyte-batteries-with-neos-metallurgical-grade-silicon-microparticle-anodes/>
- [14] Korthauer, R. (2018) *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9>
- [15] ND. (s.f.). (2023) Precio, ocurrencia, extracción y uso del silicio | Instituto de tierras raras y metales. Institut für Seltene Erden und strategische Metalle e.V. <https://es.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/strategische-metalle-2/silizium/>
- [16] Manthiram, A. (2017). *An Outlook on Lithium-Ion Battery Technology*. ACS Publications. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscentsci.7b00288>
- [17] Aca, V. (2020). Nanoparedes de silicio como ánodo de baterías de ion litio. [Tesis de Doctorado publicada]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/562>
- [18] Mártil, I. (2019). Funcionamiento de una batería de ion-litio.
- [19] Pérez, O. (2018). Alambres de silicio preparados por grabado químico para la aplicación en baterías. [Tesis de Doctorado]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/items/5bb24c5b-84f9-4ef8-b966-c224c93ef5c6>
- [20] Garay, J. (2020). Cátodo de batería de iones de litio basado en composites de LiFePO<sub>4</sub> y s: alta capacidad de almacenamiento y alta velocidad de carga. [Tesis de Doctorado publicada].

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

<https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/10449>

[21] Yoshio, M., Brodd, R. & Kozawa, A. (2009). Lithium-Ion Batteries. En Science and Technologies (1.a ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>

[22] The four components of a li-ion battery. (ND). <https://www.samsungdi.com/column/technology/detail/55272.html?pageIndex=1&idx=55272&boardCode=001&listType=list&searchKeyword=>

[23] Husain, I. (2003). Electric and Hybrid vehicles: Design fundamentals. CRC Press.

[24] Pantoja, W., & Avila, A. (2023). Materiales Sostenibles para Baterías con Alta Capacidad de Energía. Uni Andes. <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/69013/Tesis-Maestria-WP.pdf?sequence=3>

[25] Iberdrola. (2021, 22 de abril). SEMICONDUCTORES. <https://www.iberdrola.com/innovacion/semiconductores>

[26] Palacios, J. (2023). Elementos Químicos. El silicio (Si) y la Industria Electrónica. Boletín de la Sociedad Química de México. [http://bsqm.org.mx/pdf-boletines/V14/V14N1/BSQM201401\\_Silicio.pdf](http://bsqm.org.mx/pdf-boletines/V14/V14N1/BSQM201401_Silicio.pdf)

[27] Arrieta, A. Tarazona, R. (2014). Sistema multipotenciostato basado en instrumentación virtual. SciELO, Scientific Electronic Library Online. [https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1405-77432014000300001](https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432014000300001)

[28] Nöhren, S., Quiroga-González, E., Carstensen, J., Föll, H. (2016). Size-dependent cyclic voltammetry study of silicon microwire anodes for lithium-ion batteries. Electrochim. Acta. 217. 283-291. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.088>

[29] Bage, A., Bamisile, O., Adun, H., Abu, U. & Cai, D. (2023). Effects of Transition Metals for Silicon-Based Lithium-ion Battery Anodes: A Comparative Study in Electrochemical Applications. Journal of Alloys and Compounds. 933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167737>

[30] Qian, H., Jing, Y., Yanhong, W., Ziyi, Z., Jiaying, J. & Fabing, S. (2018) Silicon nanoparticles prepared from industrial wastes as high-performing anode materials for lithium-ion batteries. Solid State Ionics, 325. 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.08.001>.

- [31] Li, X., Yan, C., Wang, J., Graff, A., Schweizer, S., Sprafke, A., Schmidt, O. & Wehrspohn, R. (2015). Stable Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries Using Mesoporous Metallurgical Silicon. *Advanced Energy Materials*. 5(4). <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201401556>
- [32] Chenxiun, J., Qiang, L., Jianglei, D., Guojun, X., Zhihao, Y., Xiaomin, L., Fugen, S., Hainin, H., Lang, Z. & Li, W. (2021). A novel scalable synthesis of high-rate performance silicon anode materials by liquid-phase coating doping method. *Elsevier Applied Surface Science*, 540(1), 148326, ISSN 0169-4332. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148326>.
- [33] Zhu, B., Jin, Y., Tan, Y., Zong, L., Hu, Y., Chen, L., Chen, Y., Zhang, Q., & Zhu, J. (2015). Scalable Production of Si Nanoparticles Directly from Low Grade Sources for Lithium-Ion Battery Anode. *Nano letters*, 15(9), 5750–5754. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01698>
- [34] Bo, D., Zhenfei, C., Zishan, A., Yangzhou, M., Shihong, Z., Guangsheng, S., Changzhou Y., Weidong, Y. & Cuie, W. A Review of Metal Silicides for Lithium-Ion Battery Anode Application. (2021) *Springer Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 34(3). 291-308. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01095-z>
- [35] Rutttert, M., Siozios, V., Winter, M. & Placke, T. (2019). Mechanochemical Synthesis of Fe-Si Based Anode Materials for High-Energy Lithium Ion Full-Cells. *ACS Applied Energy Materials*. 3(1). 743–758. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01926>
- [36] Zhao, L. (2016). Silicon-based alloys by chemical delithiation for lithium-ion batteries. [Tesis de Maestría Publicada]. Dalhousie University Halifax, Nova Scotia. <https://dalspace.library.dal.ca/handle/10222/71366>
- [37] Sungjun, C., Wonsang, J., Gun, Y. & KwangSup, E. (2020) High-performance boron-doped silicon micron-rod anode fabricated using a mass-producible lithography method for a lithium-ion battery, *Journal of Power Sources* 454, 227931, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227931>
- [38] Salihoglu, O. & El-Kahlout, Y. (2019). Doped Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes. *Materials Research*. 22(2). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0303>
- [39] Tang, F., Tan, Y. & Jiang, T. (2022). Phosphorous-doped silicon nanoparticles as high-performance LIB negative electrode. *J Mater Sci*, 57, 2803-2812. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06679-3>

- [40] Ren, Y., Zhou, X., Tang, J., Ding, J., Chen, S., Zhang, J., Hu, T., Yang, X., Wang, X. & Yang, J (2019). Boron-Doped Spherical Hollow-Porous Silicon Local Lattice Expansion toward a High-Performance Lithium Ion-Battery Anode. *Inorganic Chemistry*. 58. 10.1021/acs.inorgchem.9b00158
- [41] Quiroga-González, E., Hansen, S. (2018). Si Microwire Anode with Enhanced Conductivity through Decoration with Cu Nanoparticles. *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 1(2), 1-6. <https://doi.org/10.9734/JMSRR/2018/43485>
- [42] Long, B., Zou, Y., Li, Z., Ma, Z., Jiang, W., Zou, H. & Chen, H. (2020). Effect of Phosphorous Doping on Conductivity, Diffusion, and High-Rate Capability in Silicon Anode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 3(6). 5572–5580. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00534>



**BUAP**

**Of. No. FCE/SEAC/TIT-797/2023**

**OFICIO DE MODALIDAD DE TITULACIÓN POR  
EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS**

**Mtro. Ricardo Valderrama Valdez**  
**Director de Administración Escolar**  
**de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**PRESENTE**

**At'n: Psic. Marcela Juárez Zenteno**  
**Jefa del Departamento de Titulación**

Por este medio, me permito hacer de su conocimiento que el alumno:

Nombre completo del alumno: ROJAS CALDERÓN JULIETA  
Matrícula: 201546285  
Sustentante de la carrera: Ing. en Energías Renovables  
Fecha de examen profesional: 9 de noviembre de 2023 a las 10:00 horas

<b>NOMBRE</b>	<b>CARGO</b>
DRA. CASTILLO LÓPEZ DULCE NATALIA	<i>Presidente</i>
DR. VIVALDO DE LA CRUZ ISRAEL	<i>Secretario</i>
DR. COYOPOL SOLÍS ANTONIO	<i>Vocal</i>

**NOTA: ESTE DOCUMENTO TIENE VIGENCIA POR 6 MESES A PARTIR DE LA FECHA DE SU EXPEDICIÓN.**

*Sin más por el momento y agradeciendo de antemano su atención y apoyo me despido.*

**A t e n t a m e n t e**  
**"Pensar bien, para vivir mejor"**  
**H. Puebla de Z., a 15 de noviembre de 2023**

**M.C. David César Malpica Moreda**  
**Secretario Académico**

C.c.p-Archivo  
JFPR/DCMM



