Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores

NANOPAREDES DE SILICIO COMO ÁNODO DE BATERÍAS DE ION LITIO

Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctora en Dispositivos Semiconductores

Presentada por:

Viridiana Aca López ***Matrícula: 216570128***

Dirigida por:

Dra. Estela Gómez Barojas
Director

Dr. Enrique Quiroga González
Codirector Externo

Dr. José Alberto Luna López
Codirector

©BUAP, Julio de 2020.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT No. 434686



A mis padres
Eva María y Jorge

A mis hermanas
Montse, Kary y Valeria

A mis sobrinos
Aarón, Elena y Victoria

Por su apoyo, ánimo y cariño.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo de personas en mi vida personal y laboral.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo para la realización de mis estudios de doctorado, mediante una beca doctoral y una beca mixta para realizar una estancia doctoral

A la Universidad Autónoma de Puebla, en especial al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores y al Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", donde tuve oportunidad de realizar mis estudios y el desarrollo experimental de este trabajo.

A mis asesores de tesis: Dra. Estela Gómez, Dr. Enrique Quiroga y Dr. Alberto Luna por la confianza, apoyo, consejos, enseñanzas y amistad.

A los miembros del jurado: Dr. Salvador Alcántara, Dr. Miguel A. Domínguez, Dr. Carlos Zúñiga, Dra. María del Rocío Nava, Dr. Karim Monfil por la atenta lectura, comentarios y sugerencias en favor de este trabajo.

A la Dra Jolanta Światowska por recibirme en Chimie ParisTech para la realización de mi estancia doctoral.

Agradezco el apoyo financiero de la BUAP a través de los proyectos VIEP GOBE-EXC17-G, VIEP2019-100523072 y recursos del PFCE-2018 y PFCE-2019. A Conacyt con los proyectos CB-2014-01-243407 y CB-2255062 y a través de Red Mexicana de Almacenamiento de Energía, para la asistencia a Congresos y la estancia doctoral.

A mis amigos: los de siempre, a los hechos en Semiconductores, en el IFUAP y en París. No los nombro pero ustedes saben quiénes son :). Sin importar en donde estén o si alguna vez llegan a leer estas palabras, quiero darles las gracias por su amistad, enseñanzas y compañía en las diferentes etapas de esta vida que nos tocó compartir.

Resumen

Debido al impacto que tienen las baterías de ion litio en la vida actual, es importante continuar con su desarrollo y mejora en los componentes que las integran. Se sabe que el grafito es el material que comúnmente se usa para la fabricación de ánodos, sin embargo la capacidad de almacenamiento de iones Li es baja (370 mAh/g) comparada con la que ofrece el Si (4200 mAh/g). No obstante, el uso del Si como ánodo en baterías se ha restringido debido a que presenta algunos inconvenientes, tales como: la pulverización al insertar y extraer los iones Li, así como la baja conductividad electrónica e iónica. Tratando de dar solución a los inconvenientes mencionados, en el presente trabajo se propone estructurar Si cristalino de baja resistividad en forma de nanoparedes y emplearlas como ánodo de baterías de ión Li. La obtención de las nanoparedes se logró mediante la optimización del proceso de grabado químico asistido por metal. Siendo ésta la primera vez que se obtienen nanoparedes de Si con una resistividad menor a 0.001 Ω·cm. Las nanoparedes aún adheridas al sustrato de Si fueron litiadas y delitiadas y se caracterizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS) y espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS). Con estas técnicas de análisis de superficie se examinó la interfaz de electrolito sólido (SEI) y se encontró que en sus componentes están: Li_xSi, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4. Por otro lado, se fabricaron ánodos de pasta usando las nanoparedes de Si en combinación con negro de carbón y carboximetil celulosa. Los ánodos se ensamblaron en baterías y se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia y ciclado galvanostático a diferentes velocidades. Los ánodos baja resistividad presentaron una capacidad de almacenamiento de 3500 mAh/g y mostraron tener una menor pérdida de capacidad en comparación con ánodos de nanoparedes de Si de alta resistividad.

Abstract

As a result of the impact that ion lithium batteries have nowadays, it is important to continue with its development and the improvement of its components. It is well known that graphite is a material commonly used in the production of anodes, however, the storage capacity of Li ions is low (370 mAh/g) compared with the one that Si offers (4200 mAh/g). Although, the use of Si as an anode in batteries has been restricted due to the issues it has, like pulverization when insert and extract Li ions and the low electronic- and ionic conductivity. In trying to give a solution to the mentioned inconvenients, in this work it is proposed to structure crystalline Si with low resistivity in nanowalls form and use them as an anode in ion Li batteries. The obtention of nanowalls was achieved through the optimization in the process of metal-assisted chemical etching. Being this the first time in obtaining Si nanowalls with a resistivity less than 0.001 Ω·cm. The nanowalls attached to Si were litiated and delitiated as well as analyzed through x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). With these surface analysis techniques, it was examined the SEI layer and among its components, there are Li_xSi, Li_2SiO_3, and Li_4SiO_4. On the other side, paste anodes were produced with Si nanowalls mixed them with carbon black and carboxymethyl cellulose. Anodes were assembled in batteries and they were characterized through cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, and galvanostatic cycling at different C rates. Anodes of low resistivity displayed a storage capacity of 3500 mAh/g and they showed a lower capacity loss in comparison with anodes of Si nanowalls of high resistivity.

Publicación

Effects of the doping level in the production of silicon nanowalls by metal assisted chemical etching. Viridiana Aca-López, Enrique Quiroga-González, Estela Gómez-Barojas, Jolanta Świątowska, J. Alberto Luna-López. Materials Science in Semiconductor Processing. Vol 118 (2020) 105206. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105206.

Participaciones en eventos

Mesoporous silicon pillars as anode for lithium ion batteries. V. Aca-López, E. Quiroga-González, E. Gómez-Barojas and J. A. Luna-López. XXVI International Materials Research Congress, Cancún México (2017).

Mesoporous Silicon pillars for Li ion batteries. V. Aca-López, E. Quiroga-González, E. Gómez-Barojas and J. A. Luna-López. Porous Semiconductors Science and Technology (PSST). La Grande Motte, France (2018).

Porous Silicon nanowalls as anode for lithium ion batteries. V. Aca-López, E. Quiroga-González, J. Świątowska E. Gómez-Barojas and A. Luna-López. XXVIII International Materials Research Congress, Cancún México (2019).

Si nanowalls as anode for lithium ion batteries. V. Aca-López, E. Quiroga-González, J. Świątowska E. Gómez-Barojas and A. Luna-López. Energy Storage Discussions. CDMX, México (2019).

CONTENIDO

Capítulo I INTRODUCCIÓN 1
Capítulo II MARCO TEÓRICO 4
2.1 Baterías de ion Li 4
2.2 Materiales de los electrodos 6
2.2.1 Cátodos 6
2.2.2 Ánodos 7
2.3 Electrolito 9
2.4 Interfaz de Electrolito Sólido 10
2.5 Si como ánodo en Baterías de Ion Li 10
2.6 Grabado Asistido por Metal (MACE) 11
2.7 Técnicas de caracterización 13
2.7.1 Voltamperometría Cíclica 13
2.7.2 Ciclado galvanostático 15
2.7.3 Espectroscopía de Impedancia 16
2.7.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X 18
2.7.5 Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo 19
2.7.6 Microscopía electrónica de barrido 22
Capítulo III PARTE EXPERIMENTAL 24
3.1 Obtención de Nanoparedes de Si 25
3.1.1 Depósito de partículas de plata 25
3.1.2 MACE 26
3.1.3 Análisis de superficie de las nanoparedes de Si 29
3.2 Fabricación de los ánodos de pasta con nanoparedes de Si 29
3.3 Ensamble de las baterías 29
3.4 Caracterización electroquímica 30
Capítulo IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN 32
4.1 Sistemas de medición 32
4.2 Obtención de Nanoparedes de Si 33
4.2.1 Depósito de partículas de plata 33
4.2.2 Optimización de la solución grabante 39
4.2.3 Nanoparedes de Si obtenidas con las soluciones grabantes optimizadas 48
Compendio 51

4.3 Caracterización composicional de nanoparedes de Si usadas en baterías de ion Li 52
4.3.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X 53
4.3.2 Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo 60
Compendio 67
4.4 Caracterización electroquímica de nanoparedes de Si en baterías de ion Li 69
4.4.1 Voltamperometría cíclica 69
4.4.2 Caracterización de los ánodos mediante Espectroscopía de impedancia 71
4.4.3 Ciclado galvanostático de baterías 74
Compendio 77
CONCLUSIONES 79
TRABAJO A FUTURO 81
Apéndice A 82
Bibliografía 84

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El consumo de dispositivos electrónicos portátiles como computadoras y teléfonos móviles ha aumentado significativamente en las últimas décadas incluyendo las tecnologías de almacenamiento con altas capacidades de energía gravimétrica y volumétrica que son necesarias para su funcionamiento. Dentro de las tecnologías de almacenamiento, las baterías de ion litio (LIBs) proporcionan la mayor densidad de energía en comparación con las baterías de plomo-ácido, Ni-Cd y Ni-MH. Desde su comercialización en los 90's por la compañía Sony [1], las LIBs han dominado el mercado para ser usadas en equipos electrónicos portables.

Por otro lado, el uso de las LIBs no se limita a dispositivos electrónicos portables, también tienen un alto impacto en el medio ambiente, ya que son empleadas en automóviles híbridos y eléctricos y como fuente de almacenamiento de energías renovables. Con la intervención de las LIBs en estas aplicaciones se pretende disminuir las emisiones de dióxido de carbono que contribuye al efecto invernadero.

Debido al impacto que tienen las LIBs en la vida actual, es importante continuar con su desarrollo, de esta forma se busca implementar mejoras en los componentes de las baterías. Estas mejoras incluyen la búsqueda de materiales que ofrezcan una mayor capacidad de almacenamiento, velocidad, potencia, entre otras; sin dejar de considerar que los procesos de fabricación sean amigables con el medio ambiente, económicos y sencillos.

Es por ello que dentro de la comunidad internacional de investigación, el silicio (Si) es uno de los materiales que ha ganado más interés para su aplicación en LIBs debido a que presenta la mayor capacidad de almacenamiento de estos iones (en comparación con otros materiales para ánodos). El Si ofrece una capacidad nominal de almacenamiento de 4200 mAh/g, diez veces más que la que ofrece el ánodo de grafito (370 mAh/g), el material más común para ánodos [2]. Sin embargo, por el momento no hay baterías comerciales a base de Si en bulto, ya que se pulveriza al realizarse la inserción y extracción de los iones litio Li^+; debido a

expansiones volumétricas y a stress mecánico que se genera dentro del Si como consecuencia del acomodamiento de una cantidad grande de Li (hasta 4.4 átomos de Li por átomo de Si) [3], ocasionando pérdida de contacto eléctrico entre el Si y el colector de corriente que finalmente genera una pérdida de capacidad de almacenamiento en la batería. Por otro lado, el Si presenta otra clase de problemas, como su baja difusividad de iones Li^+ que es el factor que determina qué tan rápido puede litiarse/delitiarse una batería y por último la baja conductividad electrónica que evita que la litiación se lleve a cabo.

Una propuesta para resolver el problema de pulverización del Si ha sido el construir las baterías con Si nano/micro-estructurado, de esta forma la estructura de Si soporta el estrés causado por la incorporación de Li a la red [4]. El Si se ha usado como ánodo en diversas geometrías para tener buenas condiciones de litiación/delitiación, algunos ejemplos son: los microalambres [5], nanopartículas [6] y nanotubos [7]. Mientras que, para resolver el problema de la difusividad se ha buscado trabajar con estructuras de Si porosas, como son películas [8] o partículas de Si poroso (PSi) [9], que cuentan con canales en donde se puede infiltrar el electrolito de la batería. Finalmente, el problema de la conductividad electrónica se ha aminorado al utilizar recubrimientos de materiales conductores sobre el Si, como metales o carbón [10] [11].

Estas soluciones han sido apropiadas, presentando una mejora en el rendimiento de los ánodos de Si, sin embargo, son escasos los trabajos en donde se trata de resolver todos los problemas antes citados. Por ello, es que es deseable contar con ánodos de Si que tengan las siguientes características:

1) ánodos de Si nano-/micro-estructurados, pero que además

2) contengan canales para la difusión de iones de Li y que

3) presenten buena conductividad electrónica

En este trabajo, para dar solución a los inconvenientes mencionados, se propone emplear la técnica de Grabado Químico Asistido por Metal (MACE) para obtener nanoestructuras de Si en forma de paredes partiendo de un sustrato de baja resistividad (altamente dopado). Las nanoparedes de Si serán empleadas como material activo para fabricar ánodos procurando cumplir con las características mencionadas. Así mismo, se espera que la nanoestructura evite la fractura de Si por expansión volumétrica durante su carga y descarga en baterías y al mismo tiempo ayude a la difusión de iones Li. El dopado del Si permitirá contar con buena conductividad eléctrica.

OBJETIVO GENERAL

Fabricar nanoparedes de Si y emplearlas como ánodo de baterías de ión Li, partiendo de Si cristalino de baja resistividad.

OJETIVOS PARTICULARES

- Desarrollar y optimizar el proceso MACE para obtener nanoparedes de Silicio con diferentes resistividades.
- Caracterizar la obtención de nanoparedes mediante microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar los procesos de litiación y delitiación en las nanoparedes fabricadas en Si de diferente nivel de dopado mediante el análisis de superficies.
- Preparar ánodos a base de las nanoparedes de Si de alta y baja resistividad y caracterizarlos electroquímicamente por las técnicas de: voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia y ciclado galvanostático.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 BATERÍAS DE ION LI

De forma general, una batería es un dispositivo que transforma la energía química en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción. Una LIB convencional consiste principalmente por dos electrodos de metal o de material compuesto a los que se les conoce como ánodo (electrodo negativo) y cátodo (electrodo positivo). Estos electrodos son separados por un material aislante semipermeable que permite el flujo de electrones y que evita que se toquen los electrodos. Estos tres elementos: ánodo, cátodo y separador, están inmersos en un líquido conductor iónico llamado electrolito [12], como se puede ver en la Fig. 2.1.1.

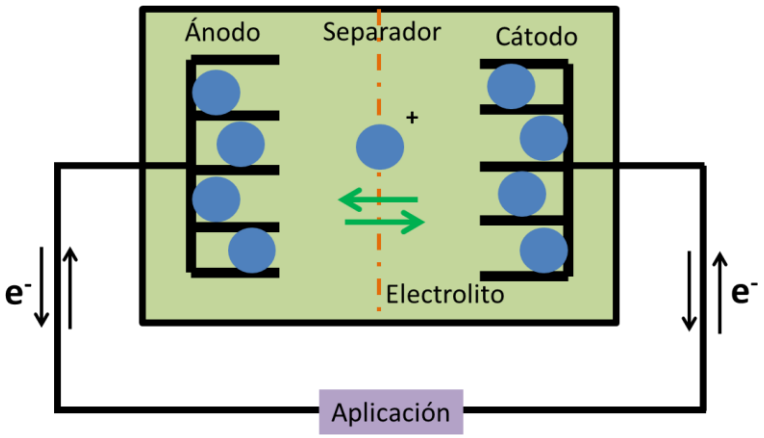


Fig. 2.1.1 *Componentes de una batería*

Las baterías se pueden clasificar en primarias y secundarias. Las primarias son aquellas que no se pueden recargar, es decir, una vez se extrae su energía, estas son desechadas, tal es el caso de las baterías alcalinas. Las baterías secundarias permiten su descarga y carga (1 ciclo) por un número finito de ciclos [13]. 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.

Algunos ejemplos de baterías secundarías son plomo-ácido, níquel-cadmio e ion litio, de la cual se hablará a detalle a continuación.

Las baterías de ion Li (LIBs), son un tipo de baterías secundarías que se han utilizado en dispositivos portátiles o en automóviles. El primer prototipo de la LIB, se comenzó a comercializar en 1991 [1] con éxito y aceptación en el mercado debido a alta densidad de energía, buen rendimiento y mínimo efecto de memoria.

El funcionamiento interno de una LIB se basa en el tránsito de iones Li^+ entre los electrodos. Para tener una idea más clara de cómo es el tránsito de los iones Li^+ y de las reacciones que se llevan a cabo, consideraremos una batería formada con un cátodo de óxido de cobalto y litio ($LiCoO_2$) y ánodo de grafito. Ver Fig. 2.1.2. En el proceso de carga los iones Li^+ se desplazan de cátodo a ánodo, esto es, los iones Li^+ se desintercalan de la estructura del cátodo liberando un electrón y el Co^{3+} se oxida en Co^{4+} (2.1). Mientras que los iones Li^+ se intercalan en las capas del grafito para formar Li_xC_6 (2.2). En el proceso de descarga, el Li se ioniza al perder un electrón y se desintercala de las capas de grafito [12]. Los electrones circulan en la misma dirección que los iones Li^+ pero lo hacen a través del circuito externo.

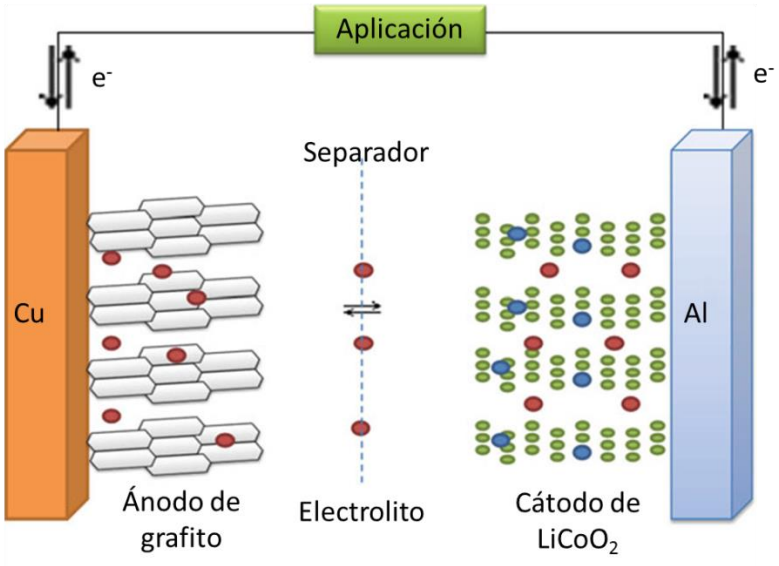


Fig. 2.1.2 *Diagrama de una batería de ion Li.*

Reacción Catódica:

$$LiCoO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^{+1} + xe^{-1} \qquad 0 < x < 0.5 \tag{2.1}$$

Reacción Anódica:

$$6C + xLi^{+1} + xe^{-1} \leftrightarrow Li_xC_6 \qquad x = 1 \tag{2.2}$$

Reacción total:

$$6C + LiCoO_2 \leftrightarrow Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \tag{2.3}$$

Externamente, cuando la batería se encuentra cargada y se conecta a un dispositivo para ponerlo en funcionamiento, el circuito eléctrico se cierra, de este modo la diferencia de potencial entre electrodos provoca la circulación de partículas ionizadas de ánodo a cátodo. Mientras que el movimiento de electrones a través del circuito externo entre los colectores de corriente. En el caso de conectar la batería a una fuente de corriente eléctrica, ésta se recarga [14]. Un ciclo completo de carga/descarga en este tipo de dispositivos es sólo posible gracias a la naturaleza reversible de las reacciones químicas implicadas.

2.2 MATERIALES DE LOS ELECTRODOS

2.2.1 CÁTODOS

Los materiales que son usados como cátodos en las LIBs son los óxidos de metales de transición, espinelas y olivinos. El óxido metálico $LiCoO_2$ ha sido usado desde 1991 [15] ofreciendo una capacidad teórica de 150 mAh/g. Sin embargo, el $LiCoO_2$ presenta algunos inconvenientes como el costo y la toxicidad del cobalto además de la seguridad de la evolución del O_2 después de una sobrecarga [16] [17]. Metales como Mn, Ni y Al han sustituido al Co para formar una capa estructurada litio metal oxido dando una estabilidad térmica y ciclabilidad [18] [19]. La espinela $LiMn_2O_4$ como cátodo en LIBs tiene una ventaja en costo comparada con el cátodo de $LiCoO_2$ [20]. Las olivinas estructuradas $LiFePO_4$ es otro material usado como cátodo que presenta una buena estabilidad estructural, capacidad (~160mAh/g) y voltaje de ciclado (~3.5 V) [21].

2.2.2 ÁNODOS

Los materiales para ánodos en LIBs pueden ser divididos de acuerdo a tres diferentes mecanismos de litiación/delitiación: intercalación, conversión de materiales y aleación. A continuación se describen algunos materiales correspondientes a cada uno de los mecanismos. Entendemos por litiación, la inserción de los iones Li dentro del material del electrodo y delitiación es el proceso inverso a la litiación, es decir, la extracción de los iones Li del electrodo.

2.2.2.1 MATERIALES DE INTERCALACIÓN

El grafito es el material más común para la fabricación de ánodos de LIBs debido a su bajo costo. La capacidad teórica del grafito es de 370 mAh/g que corresponde a la composición de LiC_6 en estado completamente litiado [22].

2.2.2.2 MATERIALES DE CONVERSIÓN

Ésta clase de materiales para ánodos, están formados generalmente por un metal de transición (por ejemplo: Fe, Co, Mn, etc) y Oxígeno. La reacción electroquímica que los materiales de conversión experimentan se presenta como:

$$M_X O_y + 2yLi^+ + 2ye^- \leftrightarrow xM + yLi_2O \qquad (2.4)$$

Los materiales anódicos de conversión más estudiados son los óxidos metálicos como α-Fe_2O_3 [23] [24], Fe_3O_4 [25] [26] y MnO_2 [27] [28]. Los óxidos metálicos tienen varias ventajas tales como su alta capacidad teórica (932 mAh/g, 1026 mAh/g y 1230 mAh/g, respectivamente) comparada con la del grafito y bajo costo. Sin embargo, los óxidos metálicos presentan problemas de cambio de volumen durante el ciclo carga/descarga, interfaz de electrolito solido (SEI, por sus siglas en inglés) inestable y poca retención de capacidad. Los problemas mencionados limitan la aplicación a gran escala de estos materiales.

2.2.2.3 MATERIALES DE ALEACIÓN

Una aleación se define como una mezcla de uno o más elementos siempre y cuando por lo menos uno sea metal. Hablando de baterías, elementos puros como Si, Sn, Sb, Al, Mg, Zn y sus aleaciones con Li han sido ampliamente estudiados como materiales para ánodo en LIBs debido a su alta capacidad comparada con el grafito [29] [30]. En la Tabla 2.1 se listan los elementos antes mencionados junto con la fase de aleación litiada y su capacidad gravimétrica comparada con la del grafito.

Tabla 2.1. *Fase de aleación completamente litiada y la capacidad gravimétrica de varios elementos como ánodos en LIBs (Adaptada de* [29]*)*

Material	Fase completamente litiada	Capacidad (mAh/g)
Grafito	LiC_6	350
Zn	LiZn	410
Sb	Li_3Sb	660
Al	LiAl	993
Sn	$Li_{4.4}Sn$	998
Mg	$Li_{1.95}Mg$	2150
Si	$Li_{3.75}Si$	3579

De los elementos listados en la Tabla 2.1, el Si se considera como un elemento prometedor debido a su extraordinaria capacidad de almacenamiento y costo asequible. La combinación de Li-Si a diferentes temperaturas resulta en la formación de diferentes fases de aleación [31]. De acuerdo al diagrama de fases Li-Si reportado por Okamoto [32] que se muestra en la Fig. 2.2.1, la fase $Li_{22}Si_5$ corresponde a la capacidad teórica de 4200 mAh/g que es la máxima capacidad de almacenamiento del Si. Ésta aleación se obtuvo a una temperatura de ~600 °C. Mientras que la litiación del Si a temperatura ambiente, la fase de aleación alcanzada es de $Li_{15}Si_4$ y corresponde a una capacidad teórica de 3579 mAh/g [33].

De acuerdo a Obrovac y Krause [34] durante la primera litiación el Si cristalino se somete a dos fases de reacción que conducen a la formación de siliciuro de litio amorfo (Li_xSi) y la litiación continua da como resultado la fase cristalina litiada de $Li_{15}Si_4$. Durante el siguiente proceso de litiación la fase $Li_{15}Si_4$ se transforma de nuevo en Li_xSi.

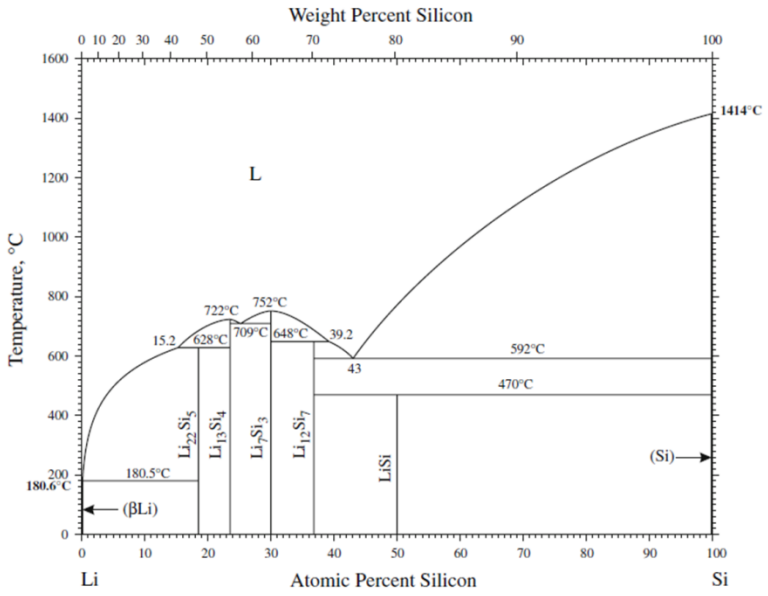


Fig. 2.2.1 *Diagrama de fases Li-Si* [32]

2.3 ELECTROLITO

Otro componente importante de las LIBs es el electrolito, que es el medio de transporte de iones Li durante el ciclado de la batería. El electrolito en las LIBs puede emplearse en diferentes sistemas: líquido [35], gel [36], cerámico [37], polímero sólido [38] y líquido iónico [39]. Entre los sistemas mencionados los electrolitos no acuosos que emplean carbonatos son los más utilizados debido a su alta conductividad de iones Li^+ a temperatura ambiente, por ejemplo la sal hexafluorofosfato de Li ($LiPF_6$) en etilencarbonato (EC) y dietil carbonato (DEC). A pesar de que es muy común emplear la sal $LiPF_6$ en las LIBs, también se han desarrollado nuevas sales con el objetivo de lograr un mejor funcionamiento en la batería; algunos ejemplos de sales de Li son: difluorohexaborato de litio (LiDFOB) [40] [41] y la bis(fluorosulfonil) imida de litio (LiFSI) [42]. Por otro lado, los solventes usados en el electrolito líquido también son importantes y generalmente se aplica una mezcla de solventes para lograr una alta permitividad dieléctrica y una baja viscosidad (por ejemplo: dimetil carbonato (DMC), DEC, etilmetil carbonato (EMC) [35] [43]. Los solventes carbonatados al igual que las sales no son electroquímicamente estables a los voltajes de operación de las LIBs por lo que serán descompuestos en la capa SEI. Pueden ser agregados algunos aditivos al electrolito [44] [45] para tener un buen rendimiento en el ciclado de la batería así como también mejorar la estabilidad en la capa SEI.

2.4 INTERFAZ DE ELECTROLITO SÓLIDO

Durante el ciclo inicial de carga/descarga de una LIB, se forma una película de pasivación en cada uno de los electrodos y es conocida como interfaz de electrolito sólido (SEI, por sus siglas en inglés) [46]. La capa SEI debe ser uniforme y flexible para proteger al electrodo y ajustarse a un cambio de volumen durante el ciclo. Está formada por componentes orgánicos e inorgánicos [47] y su formación puede tener una influencia positiva o negativa en una LIB. La influencia positiva, se ve reflejada en el rendimiento electroquímico de la batería y al prevenir la continua degradación del electrolito. La influencia negativa de la capa SEI, se debe a que su formación implica el consumo de materiales activos que resulta en una pérdida irreversible de capacidad.

2.5 SI COMO ÁNODO EN BATERÍAS DE ION LI

Como se vio en la sección 2.2.2, un material de aleación atractivo para la fabricación de ánodos es el Si, debido a que ofrece una capacidad de almacenamiento 4200mAh/g de iones Li^+ [2]. Ésta alta capacidad de almacenamiento es más de diez veces que la que ofrece el grafito (370 mAh/g) que es el material que comúnmente se usa para la fabricación de ánodos. El Si además de ofrecer una gran capacidad de almacenamiento, es el segundo elemento más abundante en la naturaleza, convirtiéndolo en un material atractivo para su aplicación en baterías comerciales [48]. Desafortunadamente, el Si en bulto usado como ánodo presenta una expansión volumétrica de ~300 % que se genera al insertar y extraer iones Li^+ ocasionando fracturas. Las fracturas pueden hacer que se rompa el aislamiento eléctrico provocando un corto circuito en la batería [49], además de romper el contacto eléctrico entre el material activo y el colector de corriente. También es importante considerar la formación de la capa SEI en la superficie del Si y que conduce a una pérdida de capacidad de almacenamiento. Por otro lado, también es necesario considerar que la baja difusividad de iones Li y la baja conductividad eléctrica que presenta el Si afectan significativamente la capacidad y utilización de la capacidad total de electrodos de Si [50].

Diversas estrategias han sido desarrolladas para intentar dar solución a los problemas mencionados. Estas estrategias involucran la fabricación de nanoestructuras, la modificación de

la superficie, la adición de aditivos al electrolito y el uso de un colector de corriente apropiado. Se han realizado esfuerzos considerables dedicados a la generación de diversas nanoestructuras de Si tales como: películas delgadas [51], micro/nano-alambres [52] [53], nanopartículas [54] y nanoparedes [55].

El uso de nanoestructuras ha traído muchas ventajas sobre el Si en bulto, ya que las nanoestructuras reducen el estrés mecánico y permiten tener un mejor acomodamiento ante los grandes cambios en volumen durante los procesos de litiación y delitiación. Proveen una alta área superficial permitiendo una rápida difusión de iones Li^+ y además se puede acortar la distancia de difusión de los iones Li^+ y mejorando la velocidad de capacidad [50] [56].

2.6 GRABADO ASISTIDO POR METAL (MACE)

El método de Grabado Químico Asistido por Metal (Metal Assited Chemical Etching, MACE), es un proceso innovador y un método para formar una amplia gama de estructuras de Si a micro/nano escala. MACE es un método simple y de bajo costo que puede ser llevado a cabo en un laboratorio de química.

De manera general, el método MACE se puede realizar en dos etapas. La primera se inicia con el depósito de partículas de un metal noble por ejemplo Au, Ag o Pt [11] que es empleado como catalizador. En donde el depósito de partículas se puede llevar a cabo de diferentes maneras, por ejemplo: sputtering [57], spin-coating [58], deposito químico [59], entre otras. La segunda etapa es el MACE, es decir, el proceso de grabado químico al sustrato de Si con las partículas metálicas depositadas. El grabado químico se lleva a cabo en una solución con un reactivo grabante y un oxidante [60] [61].

Para describir el proceso MACE con más detalle, vamos a considerar a la plata (Ag) como metal catalizador y como su precursor al nitrato de plata ($AgNO_3$). El depósito de Ag o de algún otro metal involucra iones de flúor (F^-) de manera que la velocidad de depósito está directamente relacionada con la cantidad de ácido fluorhídrico (HF) en la solución de depósito [62]. Las reacciones químicas 2.5 y 2.6 [63] describen el depósito de Ag. En la reacción 2.5 el HF graba al Si y produce electrones que son capturados por los iones Ag^+ y se reducen en Ag^0 (partículas metálicas) sobre la superficie del sustrato de Si. Ver Fig. 2.6.1.

$$6HF + Si \rightarrow H_2SiF_6 + 4e^- + 4H^+ \quad (2.5)$$

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0 \quad (2.6)$$

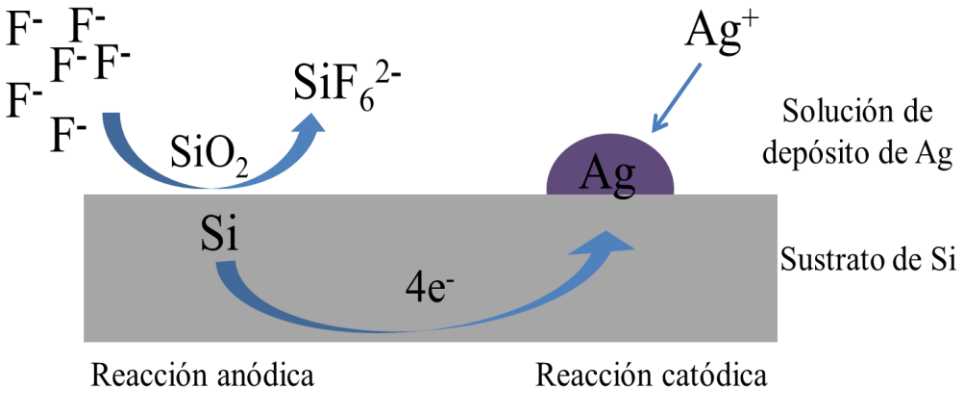


Fig. 2.6.1 *Representación esquemática del depósito químico de Ag sobre un sustrato de Si. Antes* [62]

La segunda etapa, en donde se realiza el MACE (con Ag como catalizador) se lleva a cabo la formación huecos electrónicos (h^+) en los sitios donde las partículas de Ag están depositadas. Los h^+ son necesarios para el grabado del sustrato de Si en presencia de HF y se originan de acuerdo a la reacción (2.7) en donde el agente oxidante en este caso el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se reduce en la superficie de la Ag. El proceso de grabado se realiza de una forma constante a medida que se forma dióxido de Si (SiO_2). El SiO_2 se forma a partir del contacto de la Ag con el Si y se disuelve con el HF formando ácido haxafluorosilicico (H_2SiF_6) (2.8), lo que lleva al hundimiento de la Ag y por lo tanto, se da la formación de una cavidad [64]. La reacción (2.9) describe el proceso total de disolución de Si. La Fig 2.6.2 muestra un esquema del grabado de Si con partículas de Ag en presencia de una solución grabante formada por HF y H_2O_2.

Reacción catódica:

$$H_2O_2 + 2H^+ \xrightarrow{Ag} 2H_2O + 2h^+ \quad (2.7)$$

Reacción anódica:

$$Si + 6HF + nh^+ \rightarrow H_2SiF_6 + nH^+ + [n/2]H_2 \quad (2.8)$$

Reacción total:

$$Si + 6HF + [n/2]H_2O_2 \rightarrow H_2SiF_6 + nH_2O + [2 - n/2]H_2 \quad (2.9)$$

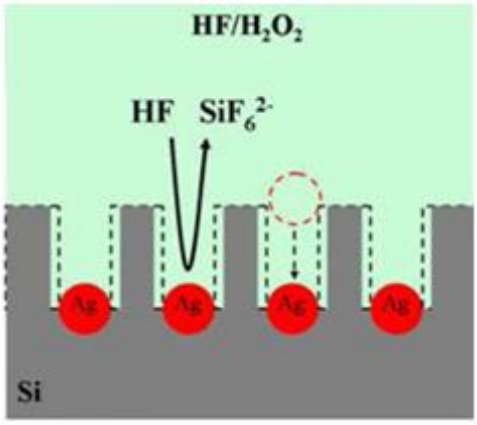


Fig. 2.6.2 *Esquema de grabado de Si con partículas de plata.* [64]

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.7.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría es una técnica de caracterización de materiales en una celda electroquímica con un voltaje o corriente aplicada (puede ser en modo potenciostático o galvanostático). La respuesta del material/sistema proporciona información sobre transformaciones de fase, concentraciones, transferencia de electrones, procesos redox y reacciones químicas que ocurren en dicho material/sistema. Existen diferentes métodos de voltamperometría disponibles: técnica de barrido lineal, voltamperometría de onda cuadrada, voltamperometría diferencial, voltamperometría DC, voltamperometría cíclica entre otros [65], sin embargo, en este trabajo nos limitamos a la voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica (CV) se basa en aplicar un barrido lineal de potencial al electrodo de trabajo en ambos sentidos, es decir, el potencial hace un barrido directo desde el potencial inicial ($E_{inicial}$) hasta llegar al final de la exploración con potencial final (E_{final}). Entonces, el potencial se invierte (barrido inverso) y la exploración continúa hasta que alcanza el valor de $E_{inicial}$. Esta serie de barridos da lugar a un ciclo. La forma que tiene la onda es de un triángulo isósceles como se puede ver en Fig. 2.7.1. El barrido lineal de potencial, se realiza a una velocidad determinada. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o detectar especies intermedias en los procesos redox.

La respuesta al potencial aplicado se mide en forma de corriente. Los valores de exploración se establecen en un cierto intervalo en el que se podrían observar las probables

reacciones químicas o cambios de fase del sistema de análisis [65].

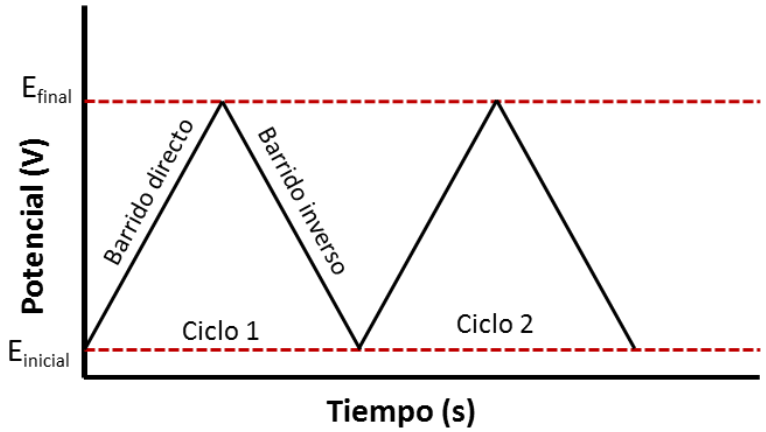


Fig. 2.7.1. *Forma de onda del potencial aplicado durante un experimento de voltamperometría cíclica.*

Un ciclo puede repetirse varias veces y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión (E_λ), esta inversión de potencial permite comprobar la formación del par redox. Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por la difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente es un voltamperograma o voltamograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente asociada a un potencial. En la Fig 2.7.2 se presenta un ejemplo de voltamperograma donde se indican las magnitudes de este patrón de respuesta considerando una electrooxidación.

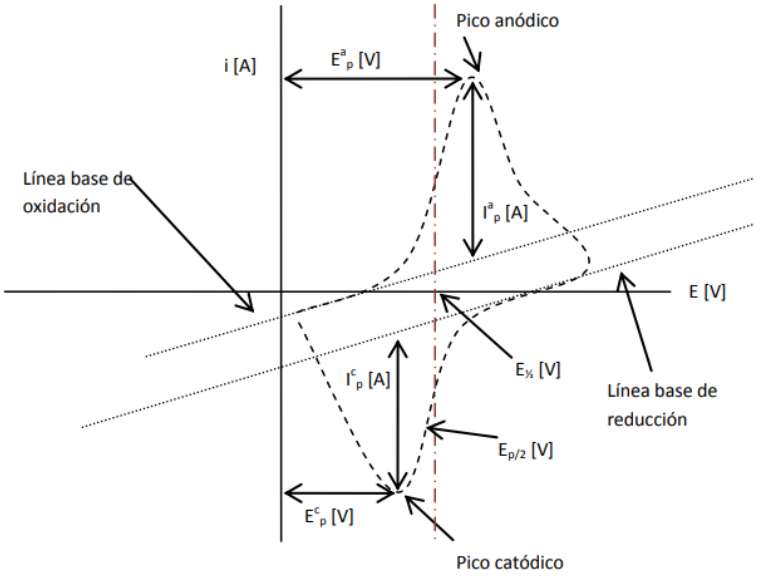


Fig. 2.7.2 *Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo a la IUPAC* [66]. E_p^c *= potencial de*

pico catódico, E_p^a = potencial de pico anódico, I_p^c = intensidad de corriente de pico catódico y I_p^a = intensidad de corriente de pico anódico.

2.7.2 CICLADO GALVANOSTÁTICO

En el ciclado galvanostático o carga/descarga galvanostática, se aplica una corriente constante a través de una celda (o batería de media celda) entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La corriente se revierte, cuando se alcanza un potencial límite. El electrodo de trabajo es el electrodo que contiene el material estudiado y el contraelectrodo contiene un material de referencia por ejemplo Li metálico. En lo que compete a esta tesis, el electrodo estudiado es el ánodo y por lo tanto la corriente constante le será aplicada a él mismo y, al aplicar una corriente negativa o positiva se insertará o extraerá Li del material activo. Por lo tanto, análogamente a la carga o descarga en la batería se habla de una delitiación o litiación respectivamente.

Un ciclo de carga/descarga (delitiación/litiación) es el proceso de cargar (delitiar) una batería recargable y descargarla (litiar). El término se usa generalmente para especificar la vida útil esperada de una batería, ya que el número de ciclos carga/descarga afecta el tiempo de vida de la batería. En general, el número de ciclos para una batería recargable indica cuántas veces puede someterse al proceso de carga y descarga completa hasta fallar o comenzar a perder capacidad. Durante la prueba de corriente de carga y descarga usualmente la velocidad se expresa como C-rate.

C-rate es una medida de velocidad en la que una batería es cargada o descargada a su capacidad de almacenamiento máxima. Las unidades C indican la porción de la capacidad total posible que se alcanza en 1 h de carga o descarga. Cuando una batería que tiene 1 Ah de capacidad se descarga a 1C debe proporcionar 1 A por 1 h. La corriente aplicada para cargar o descargar a los materiales que se usan como electrodos, dependen de la elección de la C-rate y de la capacidad específica del electrodo.

El rendimiento electroquímico de una celda puede expresarse mediante curvas de carga/descarga, como capacidad específica, plateus (mesetas de reacción) y eficiencia coulómbica.

2.7.3 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA

La espectroscopía de impedancia también conocida como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica utilizada para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces con electrodos conductores electrónicos. Uno de los propósitos básicos de la técnica es determinar la respuesta de los estímulos eléctricos, sus interrelaciones y su dependencia de variables controlables como la temperatura, la presión hidrostática aplicada y el sesgo de tensión o corriente estática aplicada [67].

Esta técnica consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocida) a los electrodos y observar la respuesta (la corriente o voltaje resultante) a diferentes frecuencias. La relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancia. En el análisis de espectros de impedancia, generalmente no se dispone de una expresión matemática, en lugar de ello, los espectros se analizan con circuitos eléctricos formados por componentes como resistencias, capacitores e inductores; modelando de esta manera procesos físicos y químicos que están presentes en el sistema bajo estudio.

La impedancia (Z) de un sistema eléctrico es vista como la resistencia, utilizada en circuitos de corriente alterna (AC). En el caso de un circuito de corriente directa (DC), la resistencia es definida como U/I (voltaje /corriente); la Z también es definida como la razón de voltaje (U) y corriente (I), pero en este caso U e I son funciones del tiempo (t) y la frecuencia (ω) por ejemplo:

$$U(t) = V_m sen(\omega t) \quad (2.10)$$

$$I(t) = I_m(\omega t + \varphi) \quad (2.11)$$

Donde:

V_m y I_m son las amplitudes de las señales de corriente y voltaje, respectivamente.

ω es la frecuencia

φ es la diferencia de fase entre la corriente y el voltaje. Una diferencia de fase $\varphi = 0$ es sólo para sistemas óhmicos.

Considerando una cantidad (F) cambiando como una función sen (o cos) puede ser tratada como un número complejo que puede ser descrito mediante la ecuación de Euler:

$$F = \cos(\alpha) + isen(\alpha) = esxp(i\alpha) \quad (2.12)$$

En donde las partes real (Re) e imaginaria (Im) de F son:

$$Re(F) = \cos(\alpha) \tag{2.13}$$

$$Im(F) = sen(\alpha) \tag{2.14}$$

Por lo tanto la amplitud e F es:

$$|F| = \sqrt{(Re(F))^2 + (Im(F))^2} \tag{2.15}$$

Por lo tanto la impedancia puede ser expresada como:

$$Z(\omega) = \frac{U_m \exp(i\omega t)}{I_m exp[i(\omega t+\varphi)]} = \frac{U_m}{I_m}\exp(-i\varphi) \tag{2.16}$$

La Z para un capacitor está dada por:

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \tag{2.17}$$

Mientras que para un inductor es:

$$Z_L = i\omega L \tag{2.18}$$

Generalmente un espectro de Z puede ser representado mediante un diagrama de Nyquist o de Bode. En el primero se representa la parte real vs la parte imaginaria. En el caso del diagrama Bode se grafica una función vs frecuencia. Ver Fig. 2.7.3.

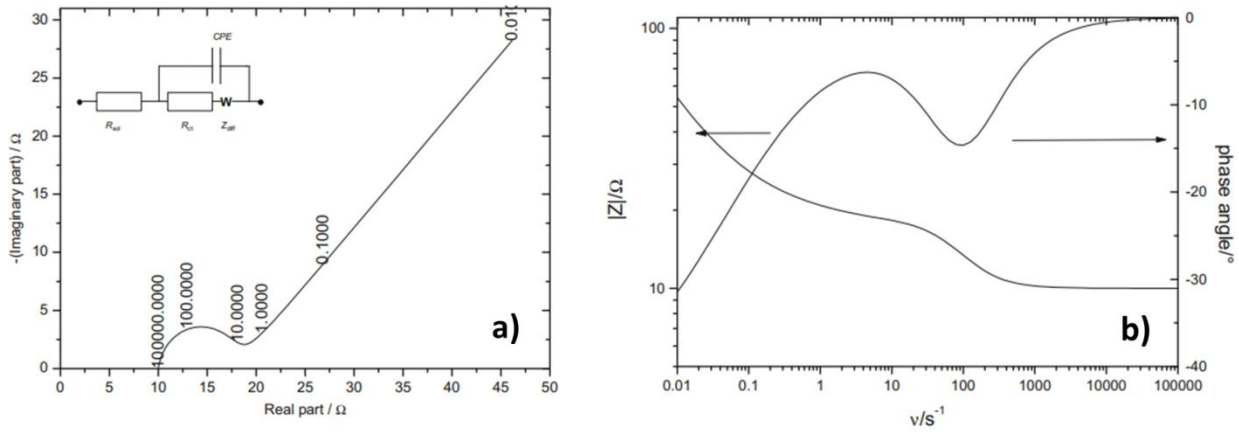


Fig. 2.7.3 *a) Diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode* [68]

2.7.4 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA) es una técnica de análisis de superficie. Permite analizar la composición tanto cualitativa como cuantitativa y también permite determinar el estado químico de los elementos en un material. El XPS detecta todos los elementos a partir del numero atómico (Z) de 3 (litio) en adelante.

Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico (Fig. 2.7.4). Consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones. Los fotoelectrones emitidos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor. Los espectros XPS se obtienen irradiando una superficie sólida con un haz de rayos-X, generalmente se utilizan rayos-x MgKα (1253.6 eV) o Al Kα (1486.6 eV) como fuente de excitación. Los electrones emitidos tienen energía cinética KE dada por (19) [69] y se emiten entre los primeros 1-10 nm de profundidad del material que se analiza con una precisión de 0.2 eV.

$$KE = h\upsilon - BE - \phi s \qquad (2.19)$$

donde

$h\upsilon$ es la energía del fotón

BE es la energía de enlace del orbital atómico del cual el electrón se emite, y

ϕs es la función de trabajo del espectrómetro.

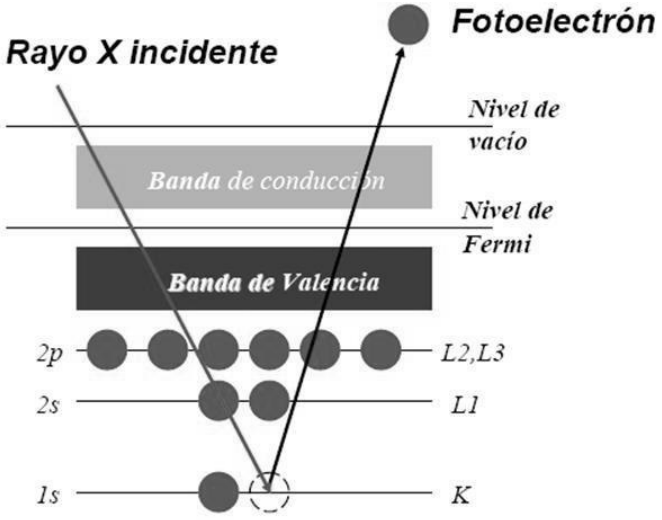


Fig. 2.7.4 *Esquema del efecto fotoeléctrico.*

Un espectro de fotoelectrones se registra contando los electrones expulsados en un rango de energías cinéticas de electrones. Los picos que aparecen en el espectro corresponden a los átomos que emiten electrones de una energía característica particular. Las energías e intensidades de los picos de fotoelectrones, permiten la identificación de todos los elementos de la superficie analizada excepto el hidrógeno y el helio.

En este trabajo se empleó un espectrómetro VG ESCA-LAB 250 de Thermo Electron Corporation. La fuente de rayos-X empleada fue una radiación monocromatizada de Al Kα y la presión fue de 2×10^{-9} mbar. La cámara de preparación está directamente conectada a una caja de guantes (Fig. 2.7.5) para transferir las muestras en condiciones anhidras y anaeróbicas.

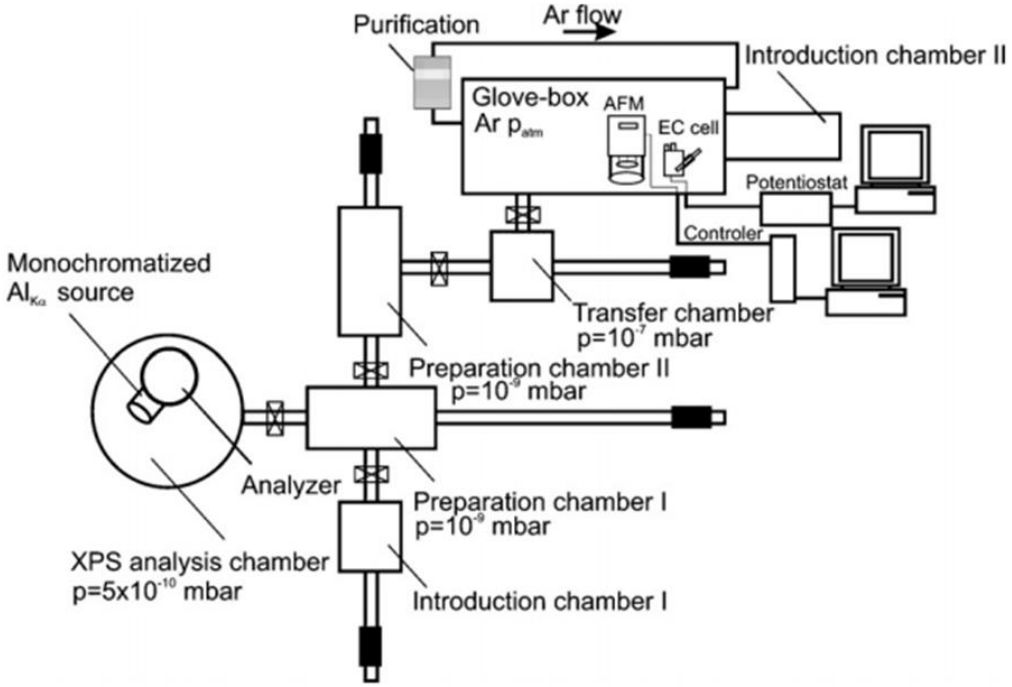


Fig. 2.7.5 *Diagrama esquemático del XPS con la cámara de preparación de ultra alto vacío directamente conectada a la caja de guantes usada en este trabajo.* [70].

2.7.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO

ToF-SIMS (Time of Flight Secundary Ions Mass Spectrometry), es el acrónimo de la combinación de la técnica analítica SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) con el análisis de masas en tiempo de vuelo (ToF). Es una técnica de análisis de superficie que usa un haz de iones primarios (tales como Cs^+, Ar^+, O_2^+, C_{60}^+) para remover átomos o fragmentos de moléculas de la

superficie de una muestra. Las partículas removidas de la superficie de la muestra incluyen especies neutras e iones secundarios como se muestra en la Fig. 2.7.6. Estos iones secundarios son acelerados dentro de un "tubo de vuelo" y su masa es determinada por la medición del tiempo exacto en que los iones alcanzan el detector, es decir, tiempo-de-vuelo. Hay tres diferentes modos de análisis en ToF-SIMS: 1) espectroscopía donde espectros de masa son adquiridos para determinar las especies elementales y moleculares en una superficie, 2) imágenes: donde las imágenes son adquiridas para visualizar la distribución de especies individuales en la superficie y 3) perfil de profundidad: los perfiles de profundidad son usados para determinar la distribución de diferentes especies químicas en función de la profundidad desde la superficie [71]. Este último modo fue el que se empleó en el presente trabajo.

Las capacidades analíticas de ToF-SIMS incluyen [72]:

- Resolución de masa de 0.00X uma (unidad de masa atómica). Las partículas con la misma masa nominal (por ejemplo: Si y C_2H_4 ambos con uma=28) se distinguen entre sí porque, hay un ligero cambio de masa cuando los átomos entran en un estado ligado.
- Intervalo total de masas 0-10,000 uma; se pueden detectar iones (positivos o negativos), isótopos y compuestos moleculares (incluidos polímeros, compuestos orgánicos y hasta aminoácidos).
- Límites de detección del elemento traza en el rango de partículas por millón (ppm).
- Imágenes submicrométricas para mapear cualquier número de masa de interés.
- Capacidades de perfil de profundidad; el sputtering secuencial de las superficies permite el análisis de la estratigrafía química en las superficies de los materiales (las velocidades típicas de pulverización son ~100 Å/min).
- Análisis retrospectivo donde cada píxel de un mapa ToF-SIMS representa un espectro de masa completo. Esto permite que el analista produzca mapas de forma retrospectiva para cualquier masa de interés. Puede buscar en las regiones de interés sobre su composición química a través del procesamiento informático una vez que el conjunto de datos ha sido adquirido instrumentalmente.

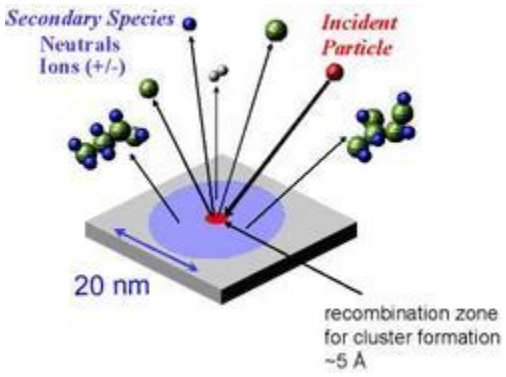


Fig. 2.7.6 *Esquema de la generación de iones secundarios* [72].

Los componentes principales que incluye ToF-SIMS son:

- Un sistema de ultra-alto vacío (del orden de 10^{-9} mbar), el cual es necesario para incrementar la ruta libre media de iones liberados en la trayectoria de vuelo.
- Una pistola de partículas, que normalmente usa una fuente Ga o Cs.
- La trayectoria de vuelo, que tiene un diseño circular, utiliza analizadores electrostáticos para dirigir el haz de partículas con un espejo reflector y
- El sistema detector de masa.

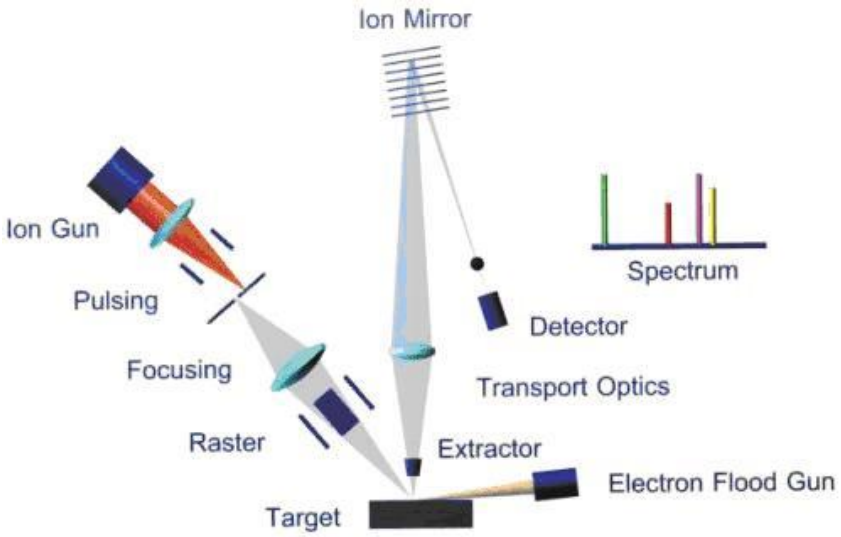


Fig. 2.7.7 *Diagrama esquemático de los componentes de un ToF-SIMS.*

En este trabajo se usó un espectrómetro ToF-SIMS 5 (Ion Tof-Munster, Germany) en modo análisis químico de perfil de profundidad operado a 10^{-9} mbar y en análisis de doble haz para

colectar iones negativos. Se empleó una fuente de iones primarios de Bi^+ liberando una corriente de 1.2 pA sobre un árdea de 100×100 μm^2. El perfil de profundidad fue realizado usando 2 keV de un haz de bombardeo de Cs^+ a 1 nA de corriente sobre 300×300 μm^2. Ion-spec software fue usado para adquirir el procesamiento de datos. Las muestras fueron transferidas a través de la caja de guantes que está directamente conectada al ToF-SIMS.

2.7.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El principio de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) consiste de un cañón de electrones en el que un haz de electrones generado por un cátodo termoiónico se hace incidir en la superficie de la muestra. A este haz de electrones se le llama haz de electrones primario. Los electrones se aceleran a través de una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo. El haz de electrones pasa por dos lentes magnéticas, una lente condensadora (CL) y una lente objetiva (OL), la lente CL controla la corriente del haz, y la OL enfoca el haz de electrones en la superficie de la muestra. Las señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la muestra se colectan por medio de un detector apropiado y se procesan por medio de dispositivos electrónicos periféricos. Las señales pueden ser:

- Electrones Secundarios.
- Electrones Retrodispersos.
- Rayos X Característicos.
- Rayos X Continuos.
- Rayos X Fluorescentes.
- Catodoluminiscencia.
- Electrones Auger.

Estas señales se generan en diferentes profundidades dentro de la "lágrima" de interacción generada por el haz de electrones primario en la muestra. Ver Fig. 2.7.8.

Con un sistema SEM se pueden observar objetos muy pequeños de tipo biológico o materiales sólidos con hasta 250,000 amplificaciones. En este sistema no solo se observan características topográficas y morfológicas de la superficie de la muestra a alta amplificación sino también si el sistema tiene acoplados los detectores apropiados se puede medir y determinar

la distribución elemental química mediante un mapeo de rayos X y la concentración elemental mediante espectros de rayos X [73].

Tanto la cámara del cañón de electrones como la cámara de análisis están a un vacío del orden de $1.5X10^{-3}$ Pa, este vacío es suficiente para evitar la oxidación del cátodo caliente. Para detectar los electrones Auger se requiere un ultra alto vacío $\geq 10^{-8}$ Pa en la cámara de análisis, debido a que esta señal es muy débil.

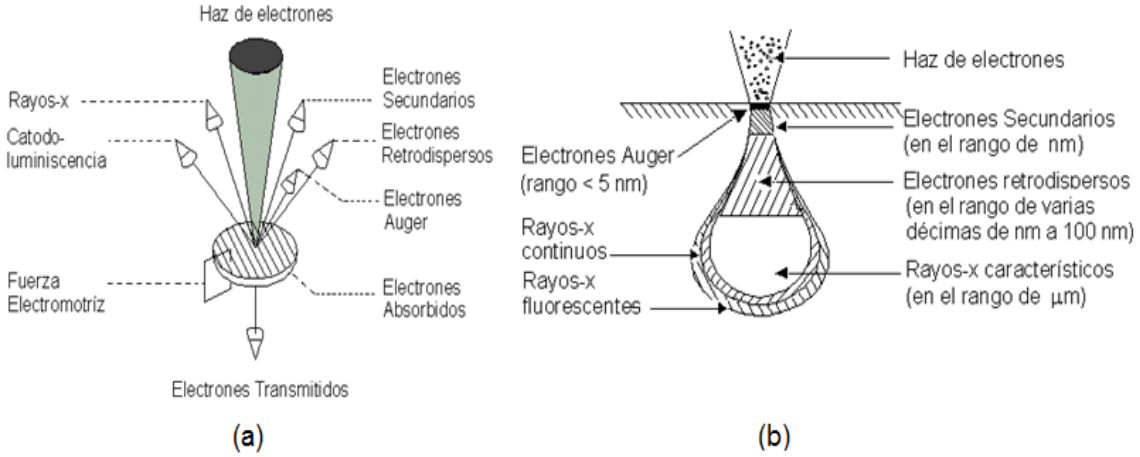


Fig. 2.7.8 *(a) Tipos de señal que se generan al incidir un haz primario de electrones sobre una muestra. (b) Región dentro de la muestra "lágrima" en la que se produce la información correspondiente.*

Las señales de interés en un SEM son principalmente los electrones secundarios cuya emisión es confinada en un volumen cercano a la superficie, su colección y procesamiento electrónico permiten obtener imágenes con una alta resolución [73].

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detalla la metodología experimental utilizada en este trabajo. Primero se describe la síntesis de las nanoparedes de Si mediante MACE que se realizó en dos etapas: depósito de partículas de Ag y grabado químico. Después se describe el procedimiento para la preparación de los ánodos y su ensamblado en baterías de media celda.

Para la obtención de las nanoparedes de Si, se usaron obleas de Si cristalino tipo p impurificadas con Boro cuyas características se listan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. *Especificaciones de las obleas de Si utilizado.*

Resistividad [Ω·cm]	**Espesor [µm]**	**Diámetro [mm]**	**Orientación**	**Nivel de dopado* [cm^{-3}]**
15-25	625 ±15	150	<100>	$6.5x10^{14}$
0.01-0.02	256-306	50.8	<100>	$8.7x10^{17}$
0.0005-0.0007	355-405	100	<100>	$2.17x10^{19}$

* Los cálculos para estimar el nivel de dopado se encuentran en el apéndice A.

Los pasos a seguir para la fabricación de nanoparedes de Si se describen a continuación:

a) Corte de las obleas

   Con la ayuda de un cortador de carburo de tungsteno, las obleas se cortaron en trozos pequeños para manipularlos fácilmente.

b) Limpieza

   Para que los sustratos de Si estén libres de grasa, polvo y de otros contaminantes, el procedimiento de limpieza es el siguiente:

   i. Colocar los sustratos de Si en acetona (≥99.9 %, Sigma-Aldrich) e introducirlos en una cubeta de ultrasonido (US) por 15 min.

ii. Colocar los sustratos de Si en etanol (≥99.8 %, Sigma-Aldrich) e introducirlo en US por 15 min.
iii. Enjuagar con agua desionizada (DI, 18.2 MΩ).
iv. Colocar los sustratos de Si en una solución al 10 % v/v de HF (48 %, EMSURE) durante 5 minutos.
v. Enjuagar con agua DI.
vi. Secar con nitrógeno (N_2).

3.1 OBTENCIÓN DE NANOPAREDES DE SI

La obtención de las nanoparedes de Si se realizó durante la estancia de investigación en Chimie ParisTech. La obtención de las nanoparedes, se realizó mediante MACE en dos procesos consecutivos: primero, un depósito de partículas de Ag y segundo, un grabado químico asistido por un metal, el cual se llevó a cabo en una solución de HF y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). A continuación se describen cada uno de los procesos.

3.1.1 DEPÓSITO DE PARTÍCULAS DE PLATA

El depósito de partículas Ag, que es el primer proceso para la obtención de nanoparedes de Si, consistió en hacer coalescer a las partículas de Ag en forma de dendrita, dejando intersticios alargados entre ellas, como se observa en la Fig. 3.1.1. Ésta condición es importante para que se formen las nanoparedes de Si.

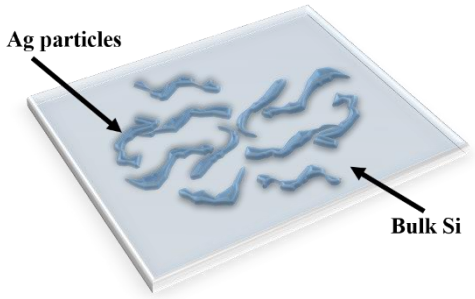


Fig. 3.1.1 *Esquema del depósito de partículas dendríticas de Ag con intersticios alargados entre ellas.*

Para el depósito de partículas de Ag, los sustratos de Si cristalino previamente lavados se introdujeron en una solución de plata durante 30 s a una temperatura de 30 °C. La solución de depósito de Ag consistió de 50 ml de solución acuosa [0.01 M] de $AgNO_3$ (99%, Sigma-Aldrich), y 1 ml de HF (48 %, EMSURE). Transcurrido el tiempo de depósito, los sustratos de Si se enjuagaron con agua DI e inmediatamente se dio paso al proceso de grabado químico asistido por metal.

3.1.2 MACE

El proceso MACE o de grabado químico asistido con un metal (Ag) se realizó empleando una solución grabante formada por ácido fluorhídrico:peróxido de hidrógeno:agua ($HF:H_2O_2:H_2O$).

Las concentraciones de la solución grabante fueron optimizadas para cada uno de los sustratos de Si con las resistividades empleadas en este trabajo (15-25 Ω·cm, 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm). Ésta optimización se realizó con el fin de obtener estructuras de Si con la forma más parecida entre ellas. El monitoreo de la optimización del grabado químico en las diferentes muestras, se llevó a cabo mediante SEM. Todos los procesos de grabado se realizaron a 30 °C durante 30 min.

El proceso de optimización se inició con el Si de resistividad 15-25 Ω·cm y la solución grabante con concentración de 4:4:32 v/v/v ($HF:H_2O_2:H_2O$). Después de observar que los resultados obtenidos con esta solución no generaban nanoparedes, se continuó con la variación de las concentraciones de la solución grabante, las cuales se listan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 *Concentraciones de solución para grabar Si con resistividad 15-25 Ω·cm mediante MACE.*

Muestra	HF (mL)	H_2O_2 (mL)	H_2O (mL)
Si15-1	4	4	32
Si15-2	2	4	34
Si15-3	4	1	35

A partir de las micrografías SEM se seleccionó la solución con concentración ($HF:H_2O_2:H_2O$) 4:1:35 v/v/v como la óptima para fabricar nanoparedes de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm. Ésta solución grabante (4:1:35 v/v/v) se tomó como referencia para grabar los

sustratos de Si con resistividad 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm. Las micrografías SEM revelaron que la solución grabante formada por 4:1:35 v/v/v, no fue la óptima para la fabricación de nanoparedes de Si con resistividad de 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm. Por ello fue necesario optimizar la concentración del grabante para cada sustrato de Si. En las tablas 3.3 y 3.4 se listan las diferentes concentraciones de la solución que se usaron para grabar los sustratos de Si con resistividad 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm, respectivamente.

Tabla 3.3. *Concentraciones de solución para grabar Si con resistividad 0.01-0.02 Ω.·*

Muestra	HF (mL)	H_2O_2 (mL)	H_2O (mL)
Si01-1	4	1	35.0
Si01-2	12	1	27.0
Si01-3	4	0.2	35.8

Tabla 3.4. *Concentraciones de solución para grabar Si con resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

Muestra	HF (mL)	H_2O_2 (mL)	H_2O (mL)
Si05-1	4	1	35.0
Si05-2	20	1	19.0
Si05-3	20	0.333	19.667
Si05-4	20	0.25	19.75
Si05-5	20	0.20	19.8

Al observar las micrografías SEM (que se mostrarán en el siguiente capítulo) se encontró que las concentraciones óptimas para la fabricación de nanoparedes de Si con resistividad 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm son (HF:H_2O_2:H_2O) 4:0.2:35.8 v/v/v y (HF:H_2O_2:H_2O) 20:0.2:19.8 v/v/v, respectivamente. En la Tabla 3.5 se resumen las concentraciones óptimas de la solución grabante para la obtención de nanoparedes de Si con resistividades de 15-25 Ω·cm, 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm.

Tabla 3.5. *Concentraciones óptimas de solución para grabar sustratos de Si con las tres resistividades empleadas en este trabajo.*

Resistividad [Ω·cm]	**Concentración de la solución grabante [HF:H_2O_2:H_2O]**
15-25	4:1.0:35.0
0.01-0.02	4:0.2:35.8
0.0005-0.0007	20:0.2:19.8

En la Fig. 3.1.2 se representa a las nanoparedes después de realizar el grabado químico. Las partículas en forma de dendrita se fueron al fondo y formaron zanjas que convirtieron a los intersticios alargados las nanoparedes de Si.

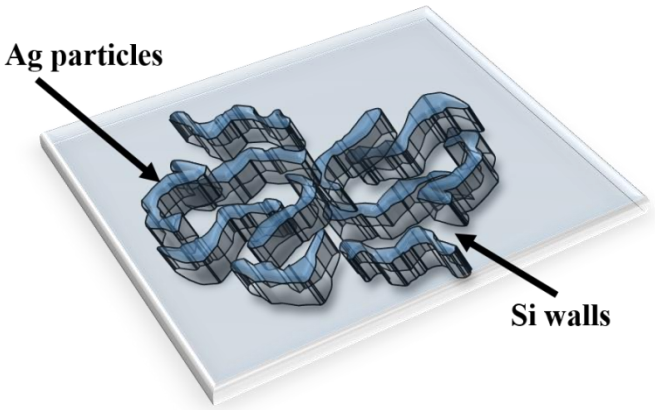


Fig. 3.1.2 *Esquema del resultado de grabar con MACE a partículas en forma de dendritas. Las partículas formaron zanjas convirtiendo a los intersticios alargados en nanoparedes.*

Considerando que el tiempo de grabado fue el mismo para los tres tipos de obleas de Si, se puede estimar la velocidad de grabado químico mediante la siguiente relación:

$$v = \frac{d}{t} \tag{3.1}$$

donde:

v es la velocidad de grabado químico

d es el espesor de la muestra

t es el tiempo de grabado

3.1.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE LAS NANOPAREDES DE SI

Conociendo la velocidad de grabado para cada una de las muestras optimizadas de Si, se calculó el tiempo necesario para obtener nanoparedes de Si con altura de 5 µm. Estas muestras de 5 µm de altura fueron empleadas directamente como ánodos en LIBs. El ensamble de las LIBs se detallará más adelante.

A las baterías ensambladas, se les realizó un ciclo de carga/descarga galvanostática a una corriente constante de 0.1 mA durante 20 h. Para después analizar la superficie de los ánodos mediante XPS y ToF-SIMS.

3.2 FABRICACIÓN DE LOS ÁNODOS DE PASTA CON NANOPAREDES DE SI

Para la fabricación de ánodos de pasta, se emplearon nanoparedes de Si de alta y baja resistividad (15-25 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm) como material activo. Para ello, las nanoparedes se desprendieron del sustrato de Si con la ayuda de un bisturí.

Un ánodo de pasta consiste de una pasta homogénea depositada sobre un contacto de Cu (colector de corriente). La pasta se formó a partir de la mezcla del material activo (nanoparedes de Si), un aditivo conductor (Negro de carbón, CB) y un aglutinante, (Carboximetil celulosa, CMC), en base a la relación de peso 70 % de CB, 20 % de nanoparedes de Si y 10 % de CMC. Ver Tabla 3.6. Los reactivos se mezclaron en un mortero de ágata y con agua DI se le dio una consistencia homogénea parecida a la miel. La pasta se colocó de manera uniforme sobre el contacto de Cu para después retirar el exceso de agua dentro de un horno a 75 °C durante 24 h.

Tabla 3.6. *Proporciones y componentes de los ánodos de pasta.*

Material Activo	Aglutinante	Material conductor
Nanoparedes	CMC	Negro de carbón
20%	10%	70%

3.3 ENSAMBLE DE LAS BATERÍAS

Las celdas o baterías empleadas fueron de tipo Swagelok, su ensamblado (armado) y desensamblado se realizó en una caja de guantes con ambiente de Ar. La configuración de este

tipo de batería permitió una fácil extracción del ánodo sin que éste sufriera algún tipo de fractura. En la Fig. 3.3.1 se muestra la imagen de una celda Swagelok comercial y un esquema de la sección transversal del ensamblado de la misma.

El ensamble de la batería Swagelok se describe en los siguientes puntos:

1. Colocar la tapa inferior de la celda Swagelok con el poste de acero (contacto).
2. Poner el ánodo (puede ser: sustrato de Si cristalino, sustrato con nanoparedes de Si o ánodo de pasta), debajo llevará un contacto de cobre (colector de corriente).
3. Colocar el separador (filtro de microfibra de vidrio, Whatman).
4. Agregar 100 µL de electrolito grado batería (LP30, 1.0 M $LiPF_6$ EC/DMC).
5. Colocar el contra electrodo o cátodo que es una lámina de Li metálico.
6. Cerrar la celda con la tapa superior junto con el contacto de acero.

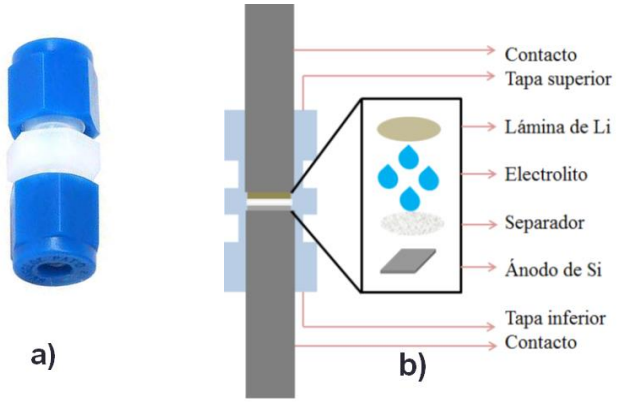


Fig. 3.3.1 *a) Celda Swagelok y b) esquema de la sección transversal de una celda ensamblada.*

3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Al tener las baterías ensambladas, se realizaron pruebas electroquímicas por las técnicas de voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia y carga/descarga galvanostática. A continuación se indica brevemente cual fue el objetivo de emplear cada una de estas técnicas.

a) Voltamperometría cíclica (CV). Esta técnica se realizó con el fin de determinar el voltaje de operación de los ánodos.

b) Espectroscopía de impedancia (EIS). Se realizó con el objetivo de documentar el comportamiento de las nanoparedes de Si en baterías. La medición se realizó con la batería recién ensamblada.

c) Carga/descarga glavanostática. Esta técnica se realizó para probar el rendimiento de los ánodos en baterías. La prueba consistió en aplicar a la batería una corriente constante hasta alcanzar un voltaje mínimo. Una vez alcanzado el voltaje mínimo se cambia la polaridad de la corriente hasta alcanzar un voltaje máximo. Los valores mínimo y máximo se obtuvieron mediante CV, en cuanto a la corriente aplicada depende de la cantidad de material activo (nanaparedes de Si) presente en el ánodo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a los procedimientos que se llevaron a cabo en el desarrollo de este trabajo. Iniciando con la optimización del proceso de obtención de nanoparedes de Si que fue monitoreada a través de SEM. Una vez se obtuvo a las nanoparedes, se emplearon como ánodos en LIBs para después analizar su superficie mediante XPS y ToF-SIMS. Finalmente, se fabricaron ánodos de pasta empleando a las nanoparedes de Si como material activo, se ensamblaron en LIBs y se caracterizaron electroquímicamente por las técnicas de voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia y ciclado galvanostático.

4.1 SISTEMAS DE MEDICIÓN

Los equipos que se utilizaron para la caracterización de muestras en este trabajo son:

- Microscopio Electrónico de Barrido, ZEISS Ultra-55 Field Emission Scanning Electron Microscope.
- Espectrómetro VG ESCALAB 250 equipado con una cámara de ultra alto vacío UHV (por sus siglas en inglés, Ultra High Vacuum). La radiación monocromatizada de Al Kα ($h\upsilon$=1486.6 eV) fue empleada como fuente de rayos X.
- ToF-SIMS (Ion ToF-Munster, Germany) operado a 10^{-9} mbar. El perfil de profundidad, se llevó a cabo usando una fuente de Cs^+ de 1keV haciéndolo a 100 nA en un área de 300 x 300 μm^2.
- VMP3 Biologic multi-chanel potentiostat/galvanostat para caracterizar electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia.
- Neware Battery Testing System, ciclador de baterías, para realizar las pruebas de litiación/delitiación de los ánodos en baterías.

4.2 OBTENCIÓN DE NANOPAREDES DE SI

El proceso MACE se ha empleado en diversos trabajos para fabricar nanoestructuras de Si usando Ag como catalizador, en donde el depósito de partículas de Ag sobre todo en Si de baja resistividad se ha realizado con técnicas de vacío como sputtering o evaporación térmica [74] [75]. En el presente trabajo se empleó el proceso MACE para obtener nanoparedes de Si y las partículas de Ag se depositaron químicamente ya que es un proceso relativamente simple, de bajo costo y no requiere de equipos especiales. Sin embargo, al realizar un depósito químico, el tiempo del proceso debió ser ajustado de acuerdo al nivel de dopado del sustrato para lograr una capa uniforme [76]. Teniendo en cuenta esto, en la sección 4.2.1 se describe el proceso de optimización del depósito de Ag considerando que se emplearon sustratos de Si de diferente resistividad.

Por otro lado, para el proceso MACE las concentraciones de HF y H_2O_2 se modificaron dependiendo de la resistividad del sustrato de Si, para producir nanoaestructuras de Si [77] [64] [78]. En particular, el Si altamente dopado es más complicado de grabar debido a la alta porosificación que ocurre. En la sección 4.3.2 se describirá la trayectoria para optimizar la solución grabante para producir nanoparedes de Si. Esta es la primera vez que se reporta la obtención de nanoparedes a partir de sustratos con una resistividad menor a 0.001 Ω·cm [79].

4.2.1 DEPÓSITO DE PARTÍCULAS DE PLATA

En la Fig. 4.2.1 se muestran las partículas de Ag depositadas químicamente sobre la superficie de sustratos de Si tipo p con resistividades a) 15-25 Ω·cm (alta), b) 0.01-0.02 Ω·cm (media) y c) 0.0005-0.0007 Ω·cm (baja). El depósito se realizó dentro de una solución química formada por 0.01 M de $AgNO_3$ y HF. Los depósitos de Ag se hicieron durante 60 s a temperatura ambiente. Las micrografías muestran partículas con tamaños de 59 ± 12 nm, 69 ± 18 nm y 82 ± 39 nm para las muestras con resistividad de 15-25 Ω·cm, 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm, respectivamente. El tamaño promedio de partículas se obtuvo manualmente mediante el software ImageJ.

El depósito de partículas de Ag en los sustratos de alta y media resistividad (15-25 Ω·cm, 0.01-0.02 Ω·cm) mostrados en la Fig. 4.2.1 a) y la Fig. 4.2.1 b), son similares entre sí, ya que ambos presentan una superficie homogénea, con partículas que coalescen.

Por otro lado, en la Fig. 4.2.1 c) se muestran las partículas de Ag depositadas en el sustrato de Si de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm). Las partículas forman aglomerados irregulares separados por intersticios de aproximadamente 100 nm. Los aglomerados son considerados como depósitos en tres dimensiones (3D), que dependen de una débil energía de interacción entre el metal adsorbido y el sustrato [80].

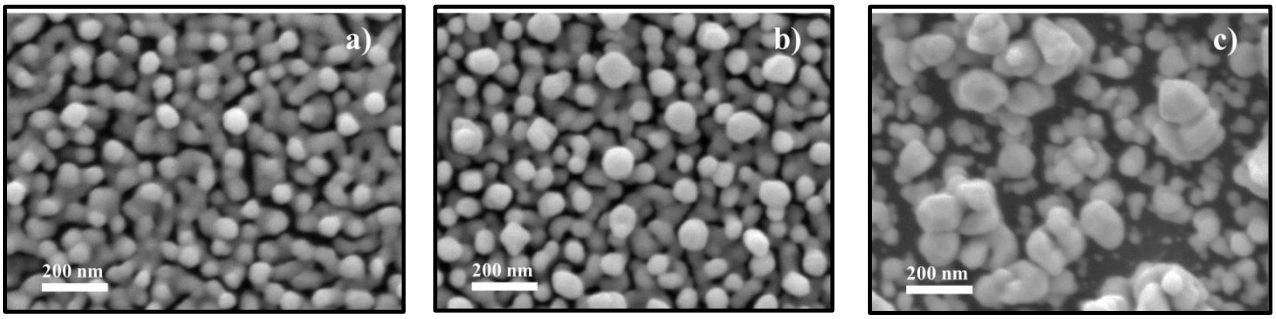


Fig. 4.2.1 *Deposito de partículas Ag sobre sustratos de Si con resistividades de a) 15-25 Ω·cm, b) 0.01-0.02 Ω·cm y c) 0.0005-0.0007 Ω·cm. Tiempo de depósito 60 s.*

Debido a que el depósito de Ag en el sustrato de baja resistividad produjo resultados muy diferentes a las otras dos resistividades, se realizaron otros experimentos solo para el Si de baja resistividad. Los nuevos experimentos consistieron en hacer depósitos de Ag con tiempos menores a 60 s con el fin de observar si el deposito 3D se seguía llevando a cabo. Los nuevos depósitos se hicieron a 50 s, 30 s y 10 s, la solución de depósito (0.01 M de $AgNO_3$ y HF) se mantuvo constante mientras que la temperatura del depósito fue de 30 °C. Los resultados obtenidos se exhiben en las micrografías SEM de la Fig. 4.2.2 en donde a) corresponde al depósito de 50 s, b) al depósito de 30 s y c) al depósito de 10 s. Al observar las micrografías, se puede comprobar que el tiempo de depósito es un factor importante ya que al reducirlo, el número de partículas depositadas fue menor y no se aglomeraron para formar islas 3D. El tamaño promedio de partículas fue de 60 ±12 nm, 188 ± 43 nm y 93 ±27 nm para los tiempos de depósito de 50 s, 30 s y 10 s, respectivamente.

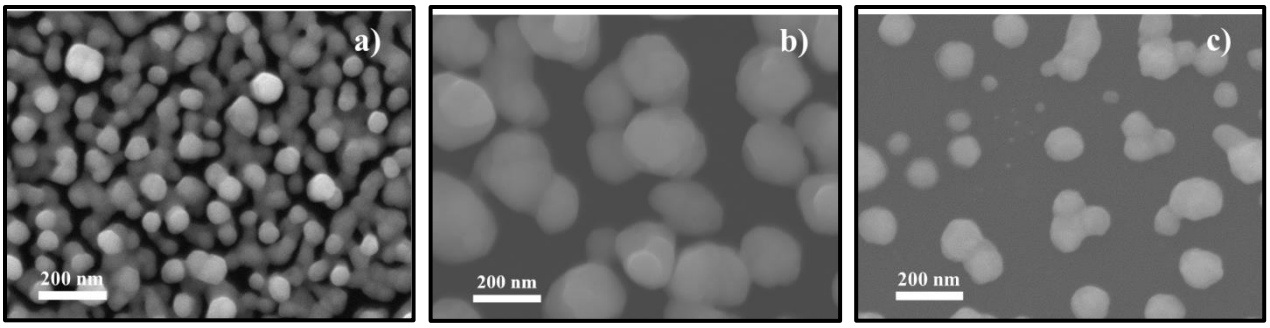


Fig. 4.2.2 *Micrografías SEM del depósito de particulas de Ag sobre sustratos de Si con resistividad de 0.0005-0.0007 Ω·cm con tiempos de depósito de a) 50 s, b) 30 s y c) 10 s.*

Para apreciar mejor la evolución de las partículas de Ag depositadas en función del tiempo, en la Fig. 4.2.3 se muestra la secuencia de depósitos de Ag con tiempos de 10 s, 30 s, 50 s y 60 s. En las micrografías se puede observar con facilidad la evolución de las partículas Ag al incrementar tiempo de depósito. Los depósitos con un tiempo menor a 60 s muestran una superficie más uniforme y homogénea (Fig. 4.2.3 a, b y c) comparada con los depósitos 3D que se forman a 60 s (Fig. 4.2.3 d). La evolución de las partículas depositadas en función del tiempo, inicia con partículas localizadas separadas por amplios intersticios (Fig. 4.2.3 a). Continúa con partículas que coalescen en forma de dendrita y están separadas por intersticios alargados (Fig. 4.2.3 b). Cuando se incrementa el tiempo de depósito, la coalescencia de las partículas incrementa reduciendo los espacios entre ellas y finalmente se forman depósitos 3D de partículas (Fig. 4.2.3 d).

Considerando que en el capítulo 3 se mencionó la importancia de la formación de partículas dendríticas y tener intersticios alargados; se tomará el depósito de 30 s como el óptimo para depositar partículas en forma de dendrita en sustratos de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm). Y a su vez, los 30 s se tomaron como el tiempo referencia para realizar los depósitos de Ag en los otros dos sustratos de Si con resistividades alta y media (15-25 Ω·cm y 0.01-0.02 Ω·cm, respectivamente).

Las Figs. 4.2.4 b) y 4.2.4 c) muestran las micrografías SEM de las partículas de Ag depositadas durante 30 s sobre sustratos de Si con resistividades de 0.01-0.02 Ω·cm y 15-25 Ω·cm, respectivamente. Para facilitar la comparación se incluye el depósito de Ag durante 30 s del sustrato con resistividad baja, Fig. 4.2.4 a). Las partículas de las Figs. 4.2.4 b) y 4.2.4 c) presentan una distribución espacial similar, en donde las partículas coalescen en forma de dendrita al igual que en la muestra de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm). Ver Fig. 4.2.4 a).

Las partículas miden aproximadamente 213 nm para 0.0005-0.0007 Ω·cm, 68 nm para la resistividad de 0.01-0.02 Ω·cm y finalmente 87 nm para la resistividad de 15-25 Ω·cm.

Comparando las micrografías de la Fig. 4.2.4 y la Fig 4.2.1, puede verse que los depósitos de 30 s son similares entre sí a diferencia de los depósitos hechos por 60 s. Sin embargo, nuevamente se pude ver que en ambos experimentos a 30 s y 60 s existen diferencias entre el tamaño promedio de partícula y de intersticio. Ambas características podrían ser consecuencia de la resistividad del sustrato, ya que las demás condiciones de depósito: solución de depósito, tiempo y temperatura se mantuvieron constantes. Para ver con más detalle las diferencias en tamaños de partícula y longitud de los intersticios en cada una de las muestras, en la Tabla 4.1 se listan estos valores.

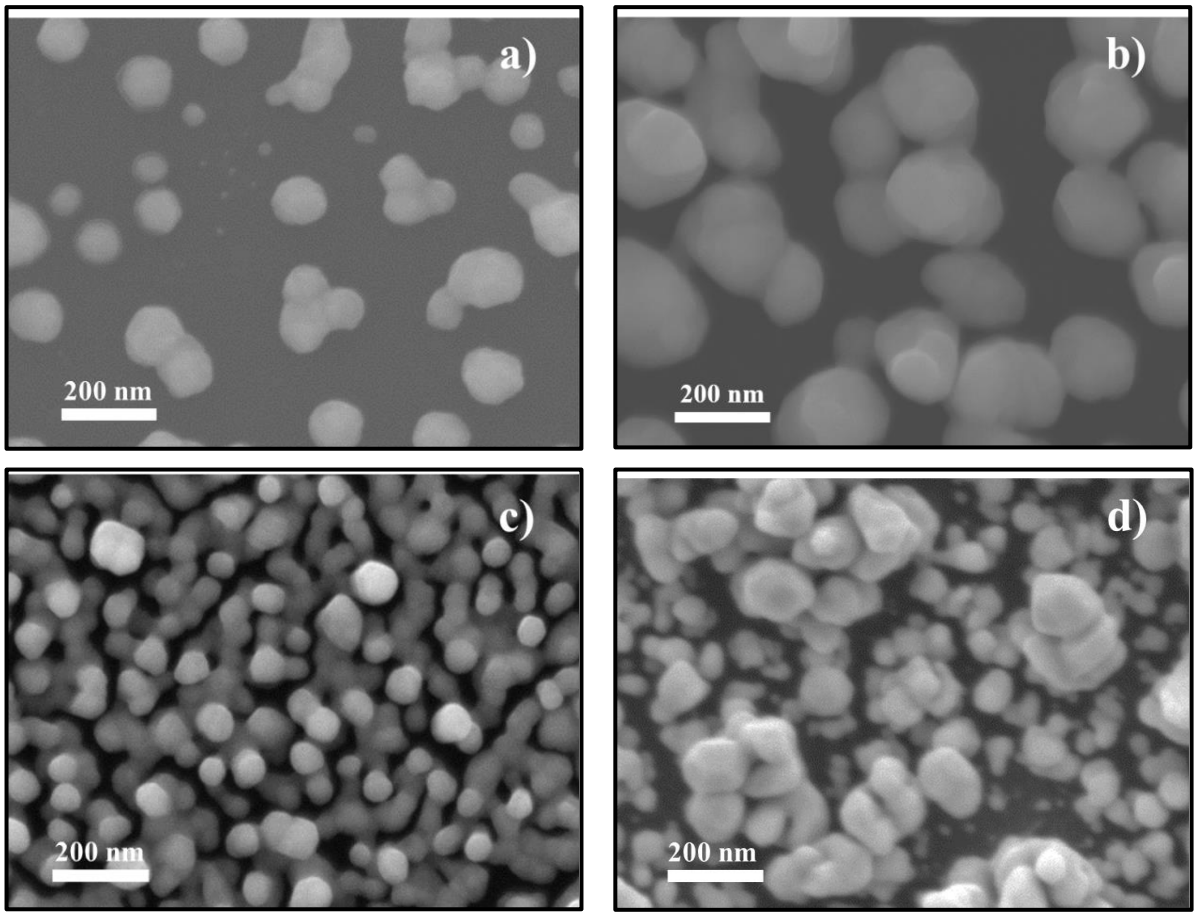


Fig. 4.2.3 *Micrografías SEM del depósito de particulas de Ag sobre sustratos de Si con resistividad de 0.0005-0.0007 Ω·cm con tiempos de depósito de a) 10 s, b) 30 s, c) 50s y c) 60 s*

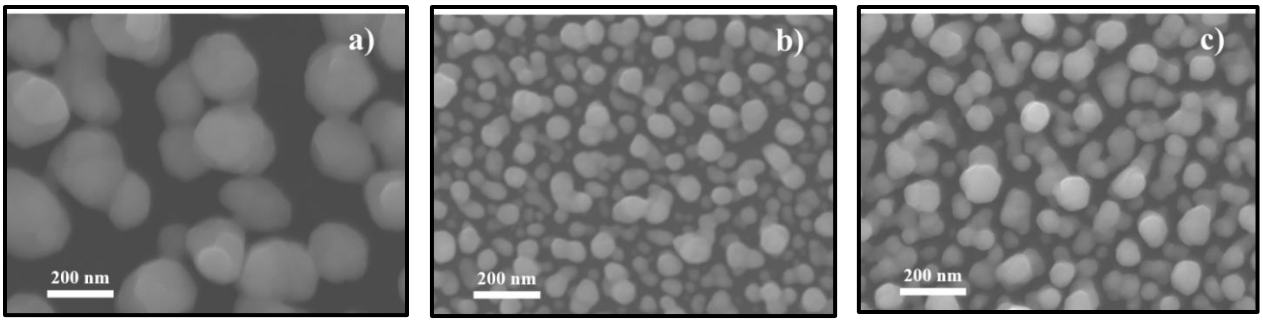


Fig. 4.2.4 *Deposito de partículas Ag sobre sustratos de Si con resistividades de a) 0.0005-0.0007 Ω·cm, b) 0.01-0.02 Ω·cm y c) 15-25 Ω·cm. Tiempo de depósito 30 s.*

Tabla 4.1 Tamaño promedio de partículas de Ag y distancia promedio de separación entre ellas, en sustratos de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm, 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm. Tiempos de depósito de 30 y 60 s.

Resistividad del sustrato de Si (Ω·cm)	**Depósito 30 s**		**Depósito 60 s**	
	Partícula (nm)	**Intersticios (nm)**	**Partícula (nm)**	**Intersticios (nm)**
15-25	87	70	59	40
0.01-0.02	68	70	70	40
0.0005-0.0007	213	300	82	100

De la Tabla 4.1, es importante resaltar que en ambos experimentos a 30 s y 60 s las partículas y la distancia de separación entre ellas, son mayores en la muestras de menor resistividad, además de que los depósitos de partículas en los sustratos de Si de alta y media resistividad son similares. Al observar nuevamente esta tendencia, es entonces que se analizó la influencia de la resistividad del sustrato Si.

Se sabe que la cinética y termodinámica involucradas en el depósito de metales sobre semiconductores es complicada debido a las interacciones entre los dos materiales, generando barreras de energía o regiones de acumulación. A pesar de esto, para entender y dar una explicación al depósito de partículas de Ag en este trabajo se emplearán los esquemas de la Fig. 4.2.5.

El esquema de la Fig. 4.2.5 a) explica, cómo es el mecanismo de depósito de Ag para la muestra de Si con resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm. En esta muestra en particular, de acuerdo a la ec. 2.6, la producción de electrones para la reducción del ion Ag^+ es limitada, debido a la abundancia de huecos electrónicos como se indica en la ec. 4.1 [81].

$$6HF + Si + xh^+ \rightarrow H_2SiF_6 + ye^- + 4H^+ \qquad (4.1)$$

donde x + y = 4, por lo tanto cuando existe una alta disponibilidad de huecos electrónicos, la producción de electrones que reduce a la Ag^+ tiende a cero.

Una vez las primeras partículas de Ag han nucleado, ellas atraen electrones a través del campo eléctrico de una región de carga espacial (SCR) que se forma debajo de las partículas [82]. La SCR es delgada con un campo eléctrico intenso, debido al alto dopado del sustrato. Entonces, al haber un campo eléctrico intenso, es mucho más probable que ocurra un sobre depósito de Ag a que nucleen nuevas partículas sobre el sustrato de Si. Se considera un sobre depósito de Ag, cuando más Ag se deposita sobre las partículas ya depositadas; de esta forma las partículas son más grandes. Incluso las partículas podrían comenzar a coalescer con el tiempo. (Ver Fig 4.2.4 a).

En el caso de las muestras con resistividad de 15-25 Ω·cm y 0.01-0.02 Ω·cm, el proceso de depósito de partículas de Ag es similar al anterior (Fig. 4.2.5 b). Debajo de las partículas de Ag depositadas sobre el Si cristalino, se forma una SCR con una forma similar a la de la muestra de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm). Sin embargo, la SCR es más ancha y la intensidad del campo eléctrico es menor. Por otro lado, hay una mayor disponibilidad de electrones (de acuerdo a la ec. 4.1) para el depósito de partículas de Ag, dados por el bajo nivel de dopado de la oblea de Si. Debido a estas condiciones, después de la primera nucleación de las partículas, hay una probabilidad similar para depositar Ag sobre las partículas ya existentes que la nucleación de nuevas partículas. Así como se observa en las Fig. 4.2.4 b) y Fig. 4.2.4 c), las distancias entre partículas son pequeñas y hay una mayor distribución de tamaños.

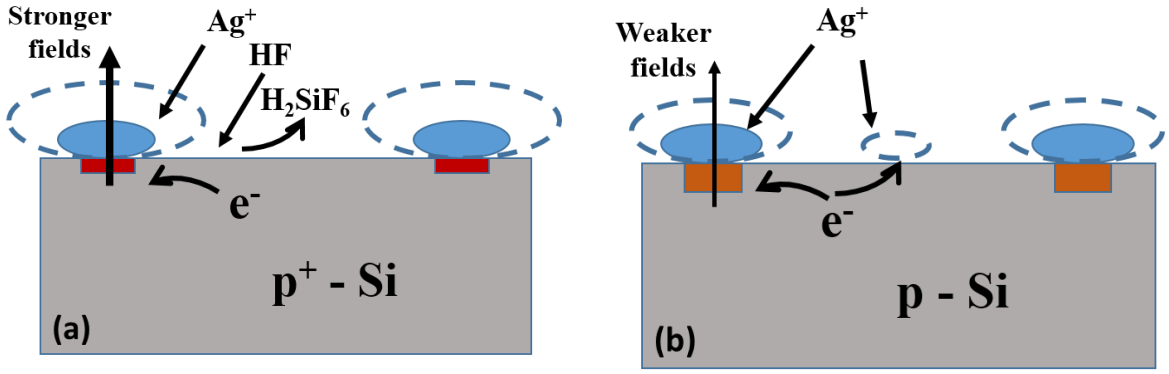


Fig. 4.2.5 *Esquema ilustrativo del mecanismo de depósito de partículas de Ag (a) para la muestra con resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm, (b) para las muestras con resistividad de 15-25 y 0.01-0.02 Ω·cm. Las líneas punteadas indican el tamaño de las partículas de Ag en tiempos grandes de depósito.*

En la Fig. 4.2.6 se muestra un espectro EDS (Espectrocopía de Rayos X por Dispersión de Energía) de un depósito de partículas de Ag sobre un sustrato de Si cristalino. En el espectro EDS se observa principalmente las señales correspondientes al Si y Ag, en donde predomina la señal del Si puesto que el sustrato es de Si, mientras que la señal de Ag corresponde a las partículas depositadas.

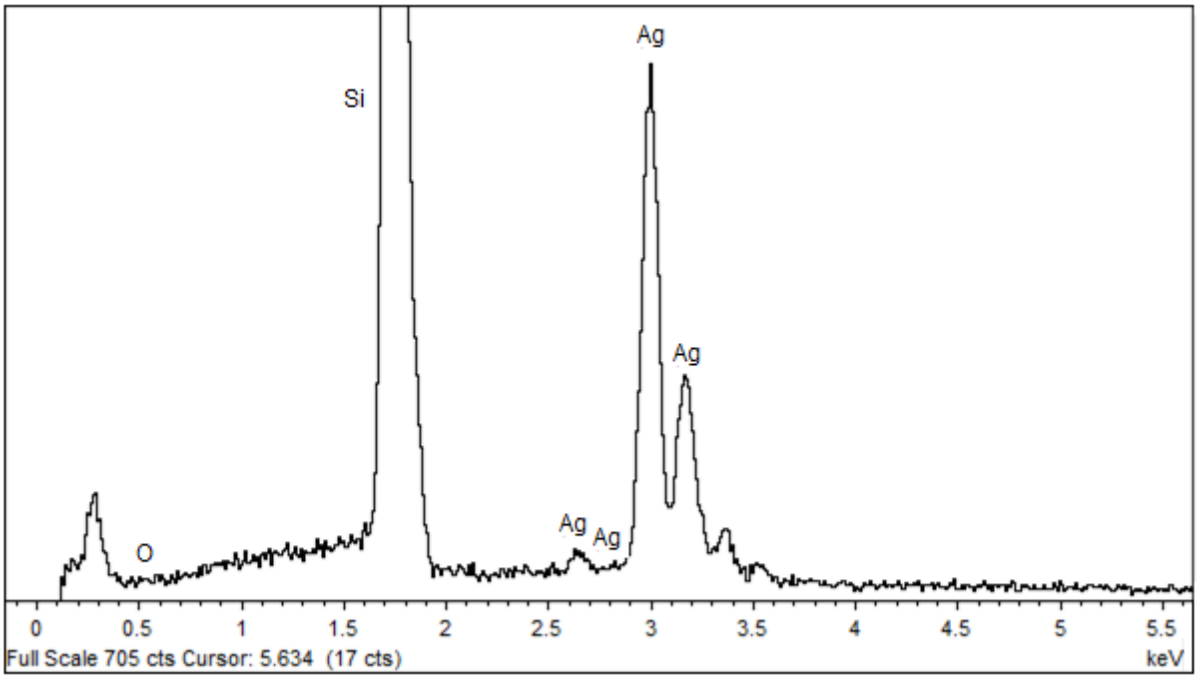


Fig. 4.2.6 *Espectros EDS correspondiente a un depósito de Ag durante 30 s en un sustrato de Si con resistividad de 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

4.2.2 OPTIMIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN GRABANTE

El proceso de grabado químico se realiza inmediatamente después de haber depositado las partículas de Ag. Las reacciones químicas que representan el proceso de grabado químico, son las ecuaciones (2.7) y (2.8) presentadas en el capítulo 2. En el capítulo 2 se describió el proceso MACE a groso modo, sin embargo, considerando que el Si empleado en los experimentos es de diferente resistividad, a continuación el proceso MACE se describe más a detalle.

Para iniciar con el proceso MACE es necesaria la formación de huecos electrónicos en los sitios de las partículas catalíticas. La ecuación que describe el proceso es la ecuación 2.7 ahora 4.2 [83].

$$H_2O_2 + 2H^+ \xrightarrow{Ag} 2H_2O + 2h^+ \qquad (4.2)$$

Los huecos electrónicos aceleran la disolución de Si en presencia de HF. La reacción total de disolución es descrita por la ecuación 4.1. De acuerdo a esta reacción, los iones H^+ pueden ser reducidos y conducir a la evolución de H_2, la cual es descrita por la ecuación (4.3) (antes ecuación 2.8) [83].

$$6HF + Si + nh^+ \rightarrow H_2SiF_6 + nH^+ + (2\text{-}n/2)H_2 \qquad (4.3)$$

Donde n depende fuertemente de la proporción de HF a H_2O_2 (grabado a la velocidad de oxidación). Es importante mencionar que la velocidad de grabado y la evolución de H_2 dependen de la disponibilidad de huecos electrónicos en el sustrato de Si, el cual es dado por el nivel de dopado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la trayectoria a obtener nanoparedes de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm, 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm.

4.2.2.1 RESISTIVIDAD 15-25 Ω·CM

La Fig. 4.2.7 exhibe las micrografías SEM de una muestra de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm, grabada con una solución de $HF:H_2O_2:H_2O$ 4:4:32 v/v/v durante 30 min. La micrografía de (a) presenta la morfología superficial de la muestra, donde las regiones circulares de color negro son los poros. La micrografía (b) corresponde a la sección transversal, donde se pueden apreciar poros verticales. La profundidad de los poros es de 39 ± 1.5 µm, indicando una velocidad de grabado de 1.3 µm/min. La velocidad de grabado es buena comparada con otros trabajos donde se ha reportado un valor de 30 µm/h para producir SiNWs en Si con resistividad de 15-25 Ω·cm [84]. Sin embargo, la morfología de los poros no es apropiada para formar nanoparedes. Ya que se obtuvieron poros aislados en lugar de poros que coalescen, en contraste con lo que se esperaba al observar la morfología de las partículas fusionadas utilizadas para el grabado.

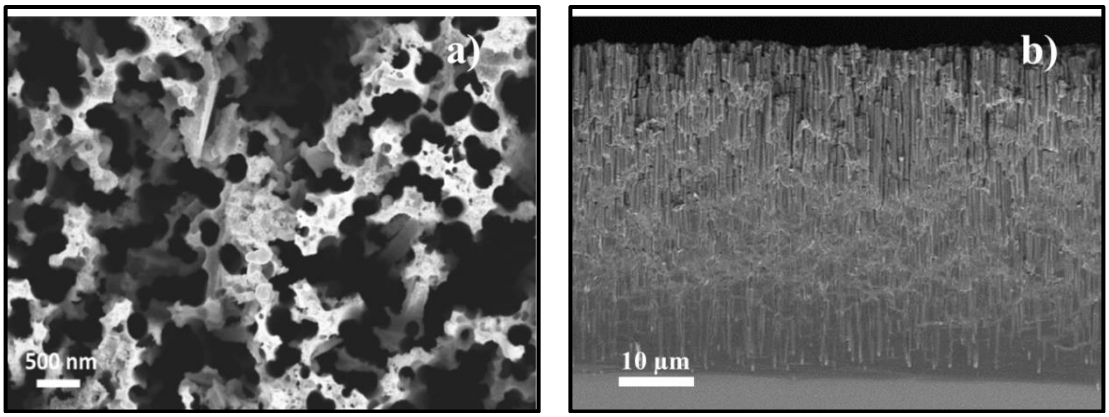


Fig. 4.2.7 *Imágenes SEM de 15-25 Ω·cm grabado en una solución de (HF:H_2O_2:H_2O) 4:4:32 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal.*

Durante el grabado de Si, se forman burbujas de H_2 y podrían formarse alrededor de las partículas de Ag, considerando que hay un exceso de H_2O_2 que causó una porosificación adicional. El burbujeo durante el proceso de grabado químico podría conducir a la división de las partículas de Ag y sus agregados. Para apoyar esta teoría, se redujo la cantidad de HF para que de esta manera la cantidad de H_2O_2 fuera mayor.

La Fig. 4.2.8 muestra las micrografías SEM de la muestra de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm, grabada en una solución de HF:H_2O_2:H_2O 2:4:34 v/v/v durante 30 min. En (a) se aprecian claramente los poros, incluso más aislados que cuando se usó la anterior solución grabante (HF:H_2O_2:H_2O 4:4:32 v/v/v). Esto confirma la teoría de la separación de las partículas, que muy probablemente se debe al burbujeo. Este burbujeo ha sido usado en otros trabajos para controlar la forma de las estructuras producidas [83]. La sección transversal en la Fig. 4.2.8 b) muestra poros con forma cónica. Esta forma es común cuando hay un exceso de H_2O_2 en la solución grabante [85]. La longitud promedio de los poros es 4.0 ± 0.2 µm, indicando una velocidad de grabado de 0.12 µm/min. La velocidad de grabado se define como la rapidez con que se va disolviendo o decapando al Si cristalino y se calculó mediante la ecuación 3.1.

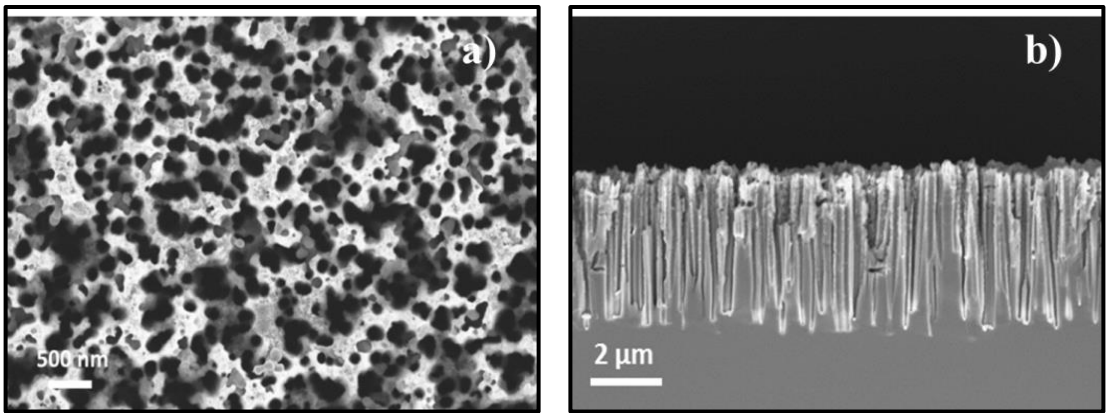


Fig. 4.2.8 *Imágenes SEM de Si 15-25 Ω·cm grabado en una solución de (HF:H_2O_2:H_2O) 2:4:34 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal.*

En la Fig. 4.2.9 se muestran las micrografías SEM de la muestra de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm grabada durante 30 min con la solución **(**HF:H_2O_2:H_2O) 4:1:35 v/v/v. Esta solución se consideró como la óptima para obtener nanoparedes de Si de resistividad 15-25 Ω·cm. La solución grabante optimizada se formó con menos cantidad de H_2O_2 que las soluciones de los experimentos anteriores. La cantidad de H_2O_2 se redujo de 4 ml a 1 ml (de (HF:H_2O_2:H_2O) 2:4:32 v/v/v a 4:1:35 v/v/v). Al disminuir el H_2O_2, los poros coalescieron para formar nanoparedes, además de que se redujo la porosificación adicional de las puntas de los poros (ver Fig. 4.2.8 b). La Fig. 4.2.9 a) muestra la morfología superficial, que consiste de nanoparedes rodeadas de zanjas, vistas como regiones obscuras. La Fig. 4.2.9 b) muestra las nanoparedes en sección transversal, en donde la altura de las nanoparedes es de 11.0 ± 0.7 µm; así la razón de grabado es de 0.37 µm/min.

La solución (HF:H_2O_2:H_2O) 4:1:35 v/v/v, se seleccionó como solución grabante referencia para iniciar los experimentos en los sustratos de Si con resistividad de 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm.

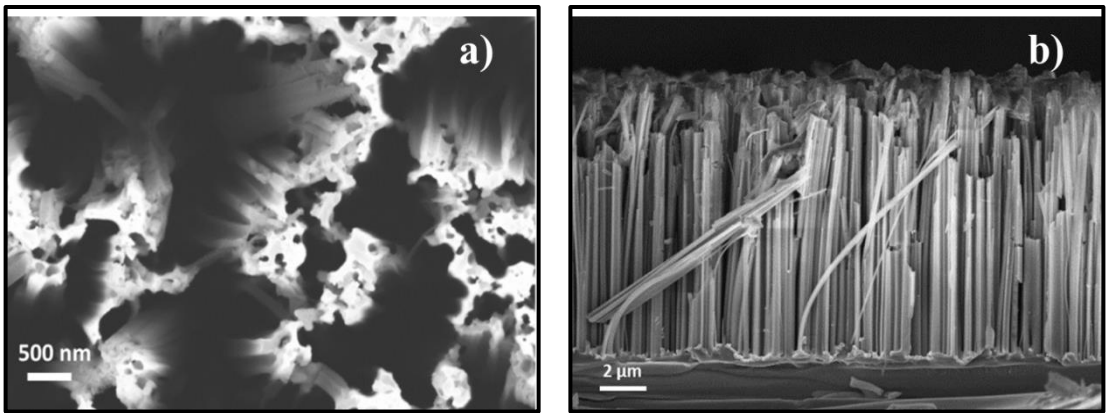


Fig. 4.2.9 *Imágenes SEM de Si 15-25 Ω·cm grabado en una solución de (HF:H_2O_2:H_2O) 4:1:35 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal.*

4.2.2.2 RESISTIVIDAD 0.01-0.02 Ω·CM

En la Fig. 4.2.10 se presentan las micrografías SEM correspondientes a los sustratos con resistividad de 0.01-0.02 Ω·cm grabados con la solución formada por (HF:H_2O_2:H_2O) 4:1:35 v/v/v durante 30 min. La Fig. 4.2.10 a) muestra la morfología superficial que consiste de paredes gruesas (660 ± 250 nm) con apariencia de hojuelas. La sección transversal (Fig. 4.2.10 b) presenta un grabado vertical con forma de paredes de altura de 7.0 ± 0.3 µm. La velocidad de grabado es 0.23 µm/min. El problema con esta muestra es que las paredes son muy gruesas, con espesores que no corresponden al tamaño de los intersticios entre las partículas de Ag justo después de realizar el depósito de partículas de Ag. Como se observó en las muestras de resistividad de 15-25 Ω·cm, la evolución de las burbujas de H_2 durante el proceso de grabado puede conducir a la división de los agregados de partículas de Ag.

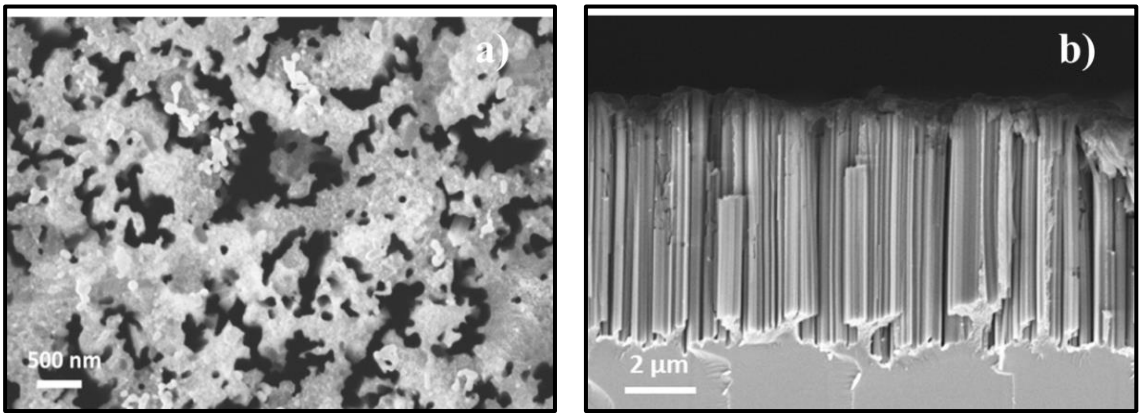


Fig. 4.2.10 *Imágenes SEM de Si 0.01-0.02 Ω·cm grabado en una solución de (HF:H_2O_2:H_2O) 4:1:35 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal*

Para reducir el problema del burbujeo, se incrementó la cantidad de HF en la solución grabante, con el fin de disminuir la cantidad de H_2O_2. La concentración de la solución grabante cambió de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 4:1:35 v/v/v a ($HF:H_2O_2:H_2O$) 12:1:27 v/v/v. La Fig. 4.2.11 muestra los resultados obtenidos al grabar Si con la solución grabante de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 12:1:27 v/v/v, en la figura se observan paredes delgadas rodeadas de cavidades obscuras. La altura de estas estructuras es de 48 ± 1.5 µm y la velocidad de grabado es de 1.65 µm/min. Esta velocidad de grabado es 7 veces mayor que en la muestra grabada con ($HF:H_2O_2:H_2O$) 4:1:35 v/v/v (0.23 µm/min). Por lo que puede inferirse que en muestras de resistividad media (0.01-0.02 Ω·cm), el efecto de un incremento en la velocidad de grabado se debe al efecto dominante del HF en la solución grabante.

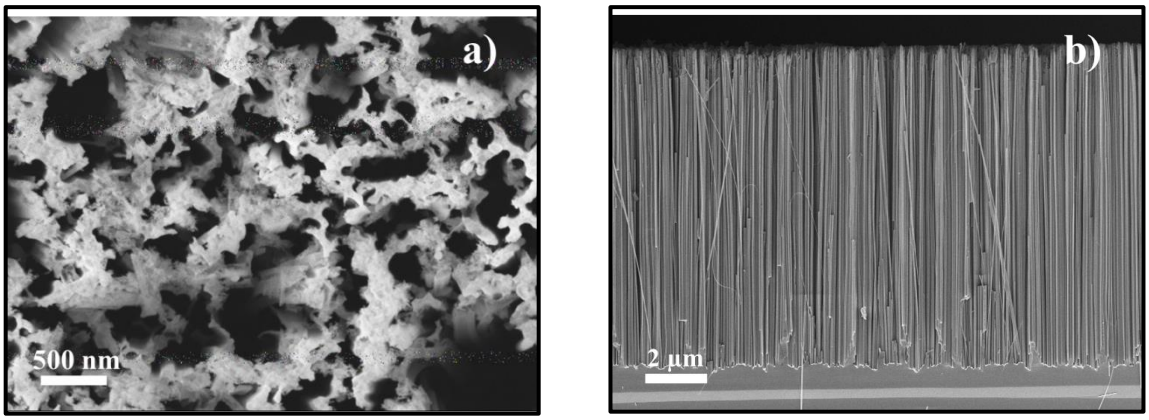


Fig. 4.2.11 *Imágenes SEM de Si 0.01-0.02 Ω·cm grabado en una solución de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 12:1:27 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal*

Después de realizar el experimento anterior con la solución ($HF:H_2O_2:H_2O$) 12:1:27 v/v/v, en el siguiente experimento, se optó por mantener fija la concentración de HF de la solución de referencia ($HF:H_2O_2:H_2O$, 4:1:35 v/v/v) y reducir a 1/5 la concentración de H_2O_2. De esta forma, la concentración de la nueva solución grabante fue de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 4:0.2:35.8 v/v/v, en la Fig. 4.2.12 se presentan las micrografías SEM de los resultados obtenidos. La Fig. 4.2.12 a) muestra la morfología superficial donde se pueden observar las nanoparedes obtenidas, también se puede ver que las estructuras tienden a colapsar, probablemente se deba al espesor de 200 ± 50 nm y a su altura de aproximadamente 13.0 ± 0.9 µm (ver Fig.4.2.12 b). La velocidad de grabado fue de 0.47 µm/min. La solución ($HF:H_2O_2:H_2O$) 4:0.2:35.8 v/v/v se consideró como la solución de grabado óptima para obtener nanoparedes de Si con resistividad de 0.01-0.02 Ω·cm.

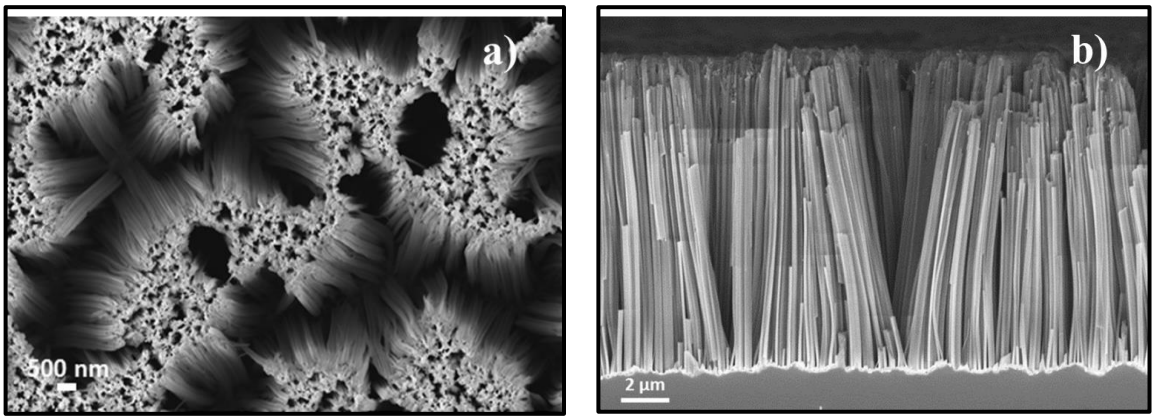


Fig. 4.2.12 *Imágenes SEM de Si 0.01-0.02 Ω·cm grabado en una solución de (HF:H_2O_2:H_2O) 4:0.2:35.8 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal.*

4.2.2.3 RESISTIVIDAD 0.0005-0.0007 Ω·CM

La Fig. 4.2.13 muestra la micrografía SEM de Si con resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm grabada en una solución de HF:H_2O_2:H_2O 4:1:35 v/v/v (que es la solución referencia o la solución óptima para obtener nanoparedes de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm). Algunos aglomerados de Ag pueden ser observados sobre la superficie además de que no se observan estructuras características del Si grabado. El inset a 250,000X muestra una textura en la superficie indicando un grabado despreciable, probablemente debido a la alta porosificación de la superficie originada por la alta disponibilidad de huecos electrónicos del sustrato de Si. La porosificación debió haber sido tan densa, que el HF disolvió el Si poroso.

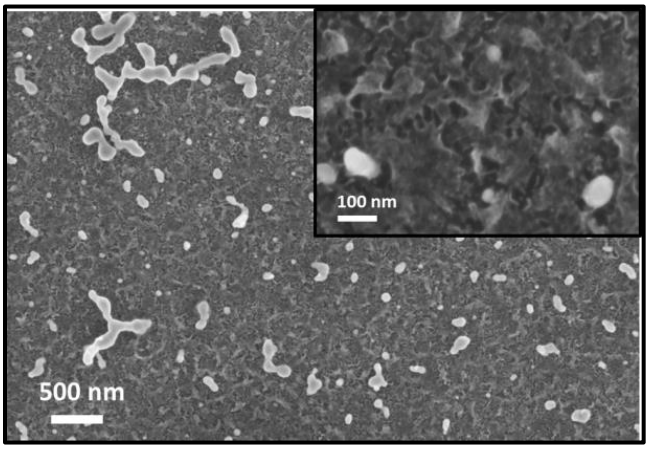


Fig. 4.2.13 *Micrografía SEM de la superficie de la muestra de Si 0.0005-0.0007 Ω·cm grabada en una solución de (HF:H_2O_2:H_2O) 4:1:35 v/v/v. En el inserto (inset) se muestra la micrografía a 250,000X.*

En el trayecto experimental para lograr la solución óptima de grabado, múltiples experimentos fueron llevados a cabo usando diferentes composiciones de la solución grabante. Se considera como solución óptima a aquella que produce en el Si, poros que coalescen (vistos en la morfología superficial de las micrografías) generando un grabado verticalmente alineado.

Al observar que las nanoparedes de 0.01-0.02 Ω·cm obtenidas con la solución óptima ($HF:H_2O_2:H_2O$, 4:0.2:35.8 v/v/v) en la Fig. 4.2.12, requirieron de una gran cantidad de HF con respecto a la cantidad de H_2O_2 (la cantidad de HF es 20 veces la cantidad de H_2O_2). Entonces, era de suponerse que para obtener nanoparedes en Si de una resistividad menor a 0.01-0.02 Ω·cm, la cantidad de HF debería ser mucho mayor. Sin embargo, las proporciones tanto de HF como de H_2O_2 a emplear eran inciertas, es por ello que se tomó nuevamente como referencia la solución de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 4:1:35 v/v/v; entonces la concentración del H_2O_2 se mantuvo fija y la concentración del HF se incrementó cinco veces la cantidad inicial de HF. La concentración de la solución grabante a emplear fue de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:1:19 v/v/v. Los resultados obtenidos al grabar Si de resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm se muestran en la Fig. 4.2.14. En la morfología superficial (Fig. 4.2.14 a) se observa que la solución grabante fue muy agresiva y formó amplias zanjas (regiones obscuras) que rodean a secciones o bloques de Si (regiones claras). En la Fig. 4.2.14 b) (sección transversal) se pueden ver bloques de Si con rastros de un grabado vertical que no fue efectivo para formar nanoparedes.

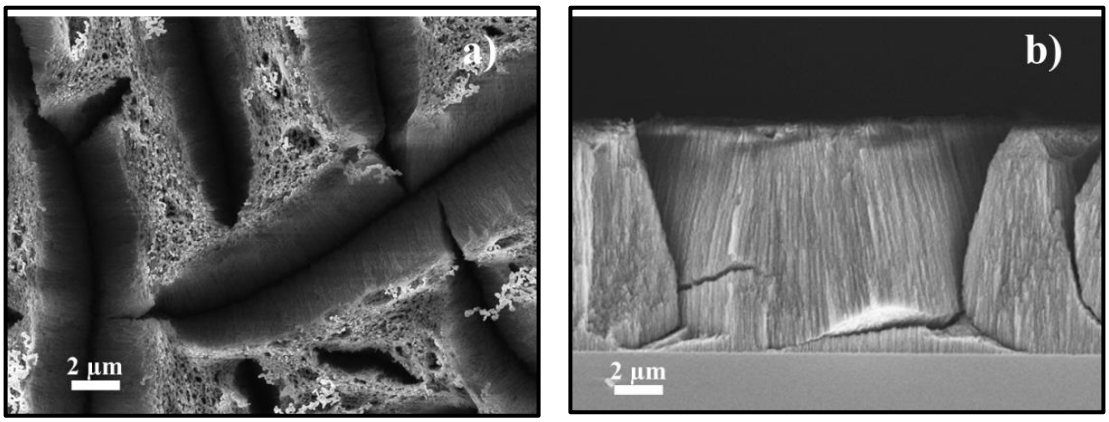


Fig. 4.2.14 *Imágenes SEM de Si 0.0005-0.0007 Ω·cm grabado en una solución de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:1:19 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal*

Los siguientes experimentos consistieron en reducir la cantidad de H_2O_2 de tal forma que permitiera generar un pequeño gradiente de huecos electrónicos en sitios donde están presentes

las partículas. En estos experimentos la concentración de HF permaneció fija en 20 ml de HF y la concentración de H_2O_2 se redujo a 1/3, 1/4 y 1/5 de su concentración inicial (1 ml).

En la Fig. 4.2.15 se muestran las micrografías SEM de la sección transversal del Si grabado con ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.333:19.667 v/v/v y $HF:H_2O_2:H_2O$ 20:0.25:19.750 v/v/v. La imagen de la muestra grabada con ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.333:19.667 v/v/v (Fig. 4.2.15 a) presenta un grabado. Sin embargo, el clivado de la muestra y la toma de la imagen no fueron favorables, ya que no se puede apreciar alguna estructura con forma definida y por lo tanto la medida de la altura de la región grabada podría no ser la correcta. Por otro lado, el grabado con ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.333:19.667 v/v/v (Fig. 4.2.15 b) muestra claramente dos capas o regiones de grabado. La capa superior está formada por paredes de longitud de 8.4 µm, mientras que la capa inferior presenta cierta textura pero sin mostrar la formación de nanoparedes. La longitud de esta capa es de 5.2 µm.

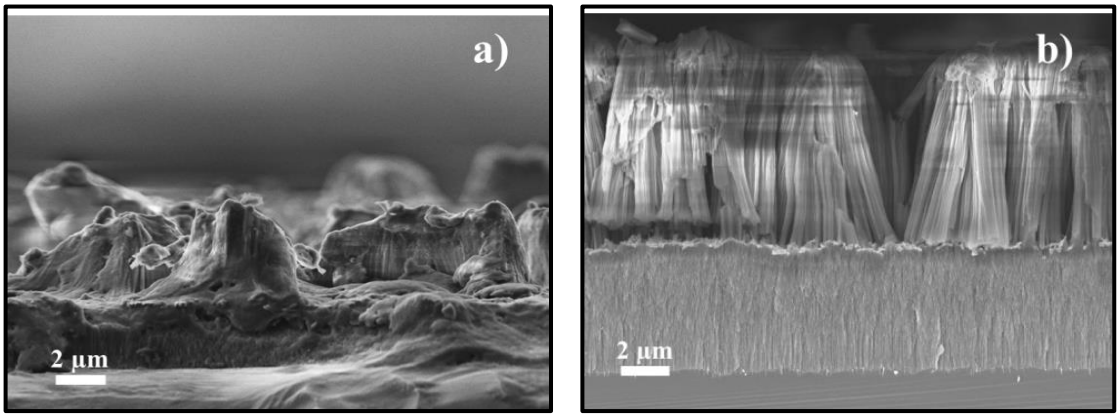


Fig. 4.2.15 *Imágenes SEM de obleas de Si 0.0005-0.0007 Ω·cm grabadas en una solución de a) ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.333:19.667 v/v/v y b) ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.25:19.75 v/v/v*

En la Fig. 4.2.16 se presentan las micrografías SEM correspondientes al grabado en Si con la solución grabante ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.2:19.8 v/v/v. La Fig. 4.2.16 a) muestra la superficie con morfología dendrítica de secciones blancas (nanoparedes de Si) rodeada por regiones obscuras. La Fig. 4.2.16 b) muestra la sección transversal de la misma muestra, indicando la formación de nanoparedes con una altura de 3.0 ± 0.1 µm y velocidad de grabado de 0.10 µm/min. La solución ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.2:19.8 v/v/v se consideró como la óptima para obtener nanoparedes de Si de resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm. La idea inicial de grabar con una alta cantidad de HF fue correcta ya que se requirió de un exceso de HF para grabar sin la

limitación de la velocidad de grabado. Debido a la gran disponibilidad de huecos electrónicos en la punta de los poros, la velocidad de grabado es más grande en estos sitios y se pueden formar nanoparedes de Si. Sin embargo, las paredes son cortas, y probablemente porosas. La presencia de poros se puede deducir del efecto de carga observado en las imágenes SEM.

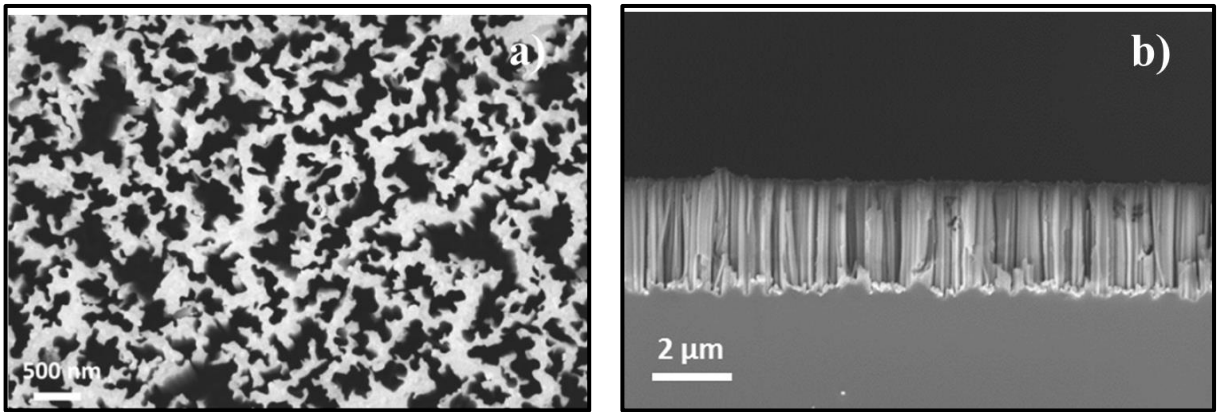


Fig. 4.2.16 *Imágenes SEM de Si 0.0005-0.0007 Ω·cm grabado en una solución de ($HF:H_2O_2:H_2O$) 20:0.2:19.8 v/v/v: a) morfología superficial y b) sección transversal*

4.2.3 NANOPAREDES DE SI OBTENIDAS CON LAS SOLUCIONES GRABANTES OPTIMIZADAS

En la Tabla 4.2 se resumen las soluciones grabantes optimizadas para cada uno de los sustratos de Si con los que se trabajó así como también se listan las velocidades de grabado y la altura de las nanoparedes obtenidas. En la tabla se puede observar que para realizar el proceso de grabado de un sustrato de alta a media resistividad, es necesario reducir la cantidad de oxidante (H_2O_2). Esto es imprescindible debido a la alta disponibilidad de huecos electrónicos en el semiconductor. Es importante crear una pequeña diferencia en la concentración de huecos, inyectándolos debajo de las partículas catalizadoras (Ag) para aumentar la probabilidad de grabado en esas posiciones. Además para la muestra de baja resistividad, es preciso aumentar la cantidad de HF para que la velocidad de reacción de ataque químico no sea el factor limitante.

Tabla 4.2. Resumen de las soluciones de grabado óptimas para producir nanoparedes en Si con las tres resistividades estudiadas en este trabajo.

Resistividad del sustrato de Si (Ω·cm)	**Proporción volumétrica (ml)**			**Altura promedio de las nanoparedes (µm)**	**Velocidad promedio de grabado (µm/min)**
	HF	**H_2O_2**	**H_2O**		
15-25	4	1	35	11.0 ± 0.7	0.40
0.01-0.02	4	0.2	35.8	13.0 ± 0.9	0.45
0.0005-0.0007	20	0.2	19.8	3.0 ± 0.1	0.09

Conociendo las velocidades promedio de grabado para Si de resistividad 15-25 Ω·cm, 0.01-0.02 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm, es posible diseñar experimentos en donde el resultado sean nanoparedes de Si con una altura deseada. La reproducibilidad de los grabados se probó al diseñar experimentos para obtener nanoparedes de 5 µm de altura. En la morfología superficial de las Figs. 4.2.17 a), c) y e) se aprecian espacios obscuros que corresponden a los poros que se generaron por el grabado de las partículas de Ag. Los poros se formaron de manera continua dando lugar a arreglos de Si en forma de paredes cuyos espesores son de 248 ± 126 nm, 400 ± 85 nm y 430 ± 103 nm para las nanoparedes de Si de resistividad alta, media y baja respectivamente. La sección transversal de las nanoparedes verticalmente alineadas se puede apreciar en las micrografías de las Figs. 4.2.17 b), d) y f). La altura promedio de las nanoparedes de Si de alta y media resistividad es de 5±0.5 µm, mientras que para las nanoparedes de Si de baja resistividad es de 7 ±0.5 µm.

La Fig. 4.2.17 muestra que la optimización de la solución grabante para la obtención de nanoparedes de Si fue exitosa, ya que tanto la morfología superficial como la sección transversal son muy parecidas entre las tres muestras.

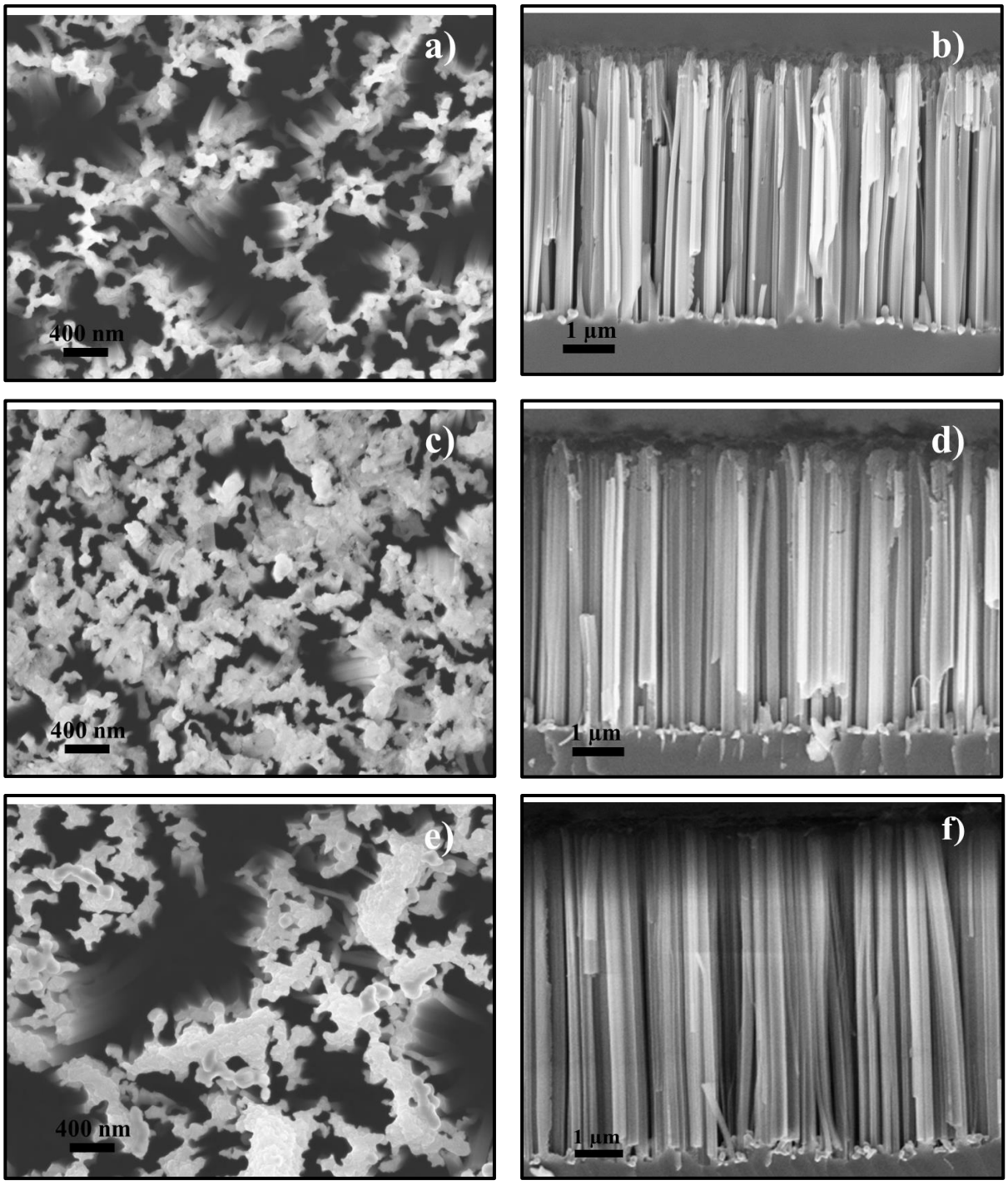


Fig. 4.2.17 *Micrografías SEM de nanoparedes de Si obtenidas con sus respectivas soluciones optimizadas. a) y b) Si de resistividad 15-25 Ω·cm. c) y d) Si de resistividad 0.01-0.02 Ω·cm. e) y f) Si de resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

COMPENDIO

- Se obtuvo químicamente un crecimiento dendrítico de las partículas de Ag en sustratos de Si tipo p con tres intervalos de resistividad: alto (15-25 Ω·cm), medio (0.01-0.02 Ω·cm) y bajo (0.0005-0.0007 Ω·cm).
- El crecimiento de las partículas de Ag depositadas, depende del campo eléctrico generado en la región de carga espacial formada justo debajo de las primeras partículas nucleadas en la superficie del sustrato de Si. Entre más baja sea la resistividad (alto dopado) del Si, mayor será el campo eléctrico, generando partículas grandes separadas por una distancia grande.
- Se propuso un modelo del depósito de partículas de Ag que depende de la resistividad del sustrato de Si.
- La resistividad de los sustratos de Si y las concentraciones de HF y H_2O_2 en la solución grabante afectan la formación de nanoparedes. Por lo que fue necesario optimizar la concentración del grabante para cada resistividad de los sustratos de Si.
- Una alta concentración de H_2O_2 causa una porosificación adicional en las muestras, sobre todo en Si de baja resistividad, debido al exceso de huecos.
- La optimización de la solución grabante, también evitó que el burbujeo de H_2 desplazara las partículas dendríticas de Ag.
- Es la primera vez que se obtienen nanoparedes de Si con resistividad menor a 0.001 Ω·cm
- Se logró obtener nanoparedes de Si reproducibles.

4.3 CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL DE NANOPAREDES DE SI USADAS EN BATERÍAS DE ION LI

Los resultados que se presentan en este apartado corresponden al estudio de las nanoparedes de Si obtenidas a partir de Si con resistividades de 15-25 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm. Para poder diferenciar las muestras, a partir de esta sección y en las posteriores nos referiremos a las nanoparedes de Si obtenidas a partir de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm como *nanoparedes de alta resistividad.* Mientras que a las nanoparedes de Si obtenidas a partir de Si con resistividad de 0.0005-0.0007 Ω·cm, nos referiremos como *nanoparedes de baja resistividad*.

Con el objeto de evaluar los efectos de la litiación y delitiación en la superficie de las nanoparedes de alta y baja resistividad, las muestras se caracterizaron mediante XPS y ToF-SIMS. Los análisis de superficie se realizaron en las nanoparedes sin desprenderlas del sustrato de Si.

Para realizar el proceso de litiación y delitiación de las nanoparedes de Si, se ensamblaron baterías usando las nanoparedes de Si como ánodos (nanoparedes sin desprender del sustrato de Si). Las baterías se ensamblaron de acuerdo a la Sección 3.3. Las baterías ensambladas se conectaron a la estación de trabajo VMP3 Biologic multi-chanel potentiostat/galvanostat para realizar el proceso de litiación y delitiación. Para efectuar el proceso de litiación, se aplicó una corriente constante de 0.1 mA durante 20 h y 0.01 V se consideró como potencial limite. Mientras que en el proceso de delitiación se aplicó una corriente constante de 0.1 mA durante 20 h hasta alcanzar un potencial de 1 V. En la Fig. 4.3.1 se muestra una curva potencial vs tiempo de una batería con ánodo de nanoparedes de Si que fue litiada y delitiada bajo las condiciones mencionadas anteriormente.

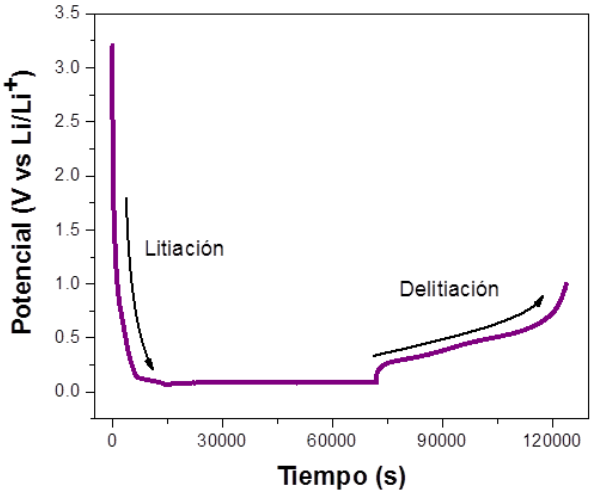


Fig. 4.3.1 *Gráfica de potencial vs. Tiempo en donde se indican procesos de litiación y delitiación de una batería que emplea un ánodo de nanoparedes de Si.*

Después de realizar los procesos de litiación y delitiación, las baterías fueron desensambladas dentro de la caja de guantes que está conectada a la cámara del XPS [70]. Los ánodos se enjuagaron con dimetil carbonato (DMC) y se dejaron secar dentro de la caja de guantes hasta realizar el análisis XPS.

4.3.1 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X

La espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) provee la identificación del estado químico y elemental de átomos localizados en las capas más externas de la muestra que se analiza. En las muestras analizadas se utilizó como fuente de excitación el haz de rayos X, Al Kα (1486.6 eV).

En los espectros (Ver Fig. 4.3.2) directos extendidos están presentes las líneas fotoelectrónicas de los elementos O 1s en 531 eV, C 1s con máximo en 285 eV y Si 2p con pico en 99.4 eV de energía de enlace. El origen de las líneas fotoelectrónicas del Oxígeno y Carbono puede ser la contaminación del medio ambiente y las impurezas de ciertos reactivos químicos utilizados en los procesos de síntesis. Por tanto, de estas señales, nuestra línea de interés y de estudio es la de Si 2p de los sustratos de Si que, servirán como líneas referencia para estudiar el efecto de litiación y delitiación de las nanoparedes de Si utilizadas como ánodos de LIBs.

Los ajustes de curvas (curve fitting) se realizaron utilizando el software OriginPro9.1 y la función Gauss.

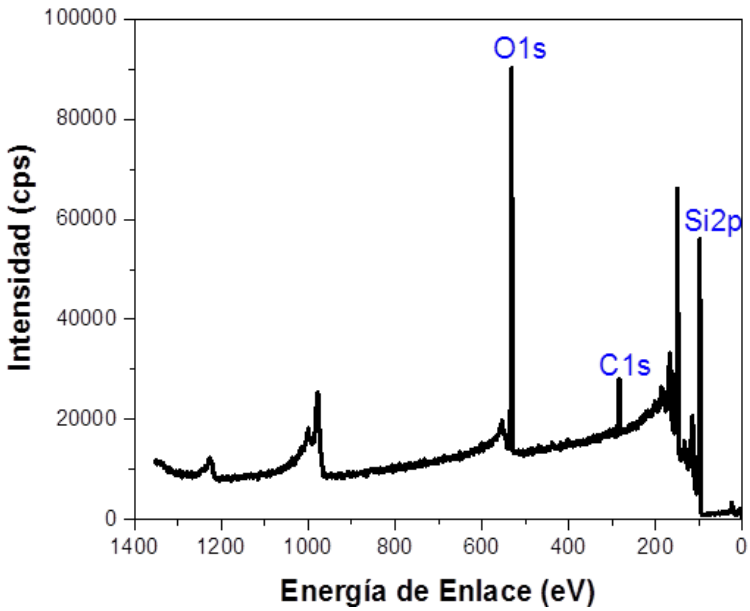


Fig. 4.3.2 *Espectro XPS directo extendido de Si cristalino ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

En la Fig.4.3.3 se muestran los espectros XPS de la línea de emisión Si 2p A) medidos del sustrato Si de alta resistividad (15-25 Ω·cm) y B) de las nanoparedes de alta resistividad sin litiar. A simple vista se observa una diferencia en la forma e intensidad de estos 2 espectros y también en B) se observa una línea de baja intensidad en 103.5 eV de energía de enlace correspondiente a SiO_2. En A) como resultado del procedimiento de deconvolución se observa la resolución de las componentes spin orbit de la línea Si 2p del sustrato: la componente Si $2p_{3/2}$ con máximo en 99.4 eV y la componente Si $2p_{1/2}$ con pico en 100 eV con una diferencia entre sus máximos de 0.6 eV lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [86]. En la Fig. 4.3.3 B) se muestra la línea fotoelectrónica de Si 2p medida de las nanoparedes de alta resistividad recién sintetizadas. Esta línea de emisión es más ancha (FWHM= 1 eV) que la línea correspondiente al sustrato de Si (FWHM= 0.5 eV). También aparece una línea con mayor área que la que presenta la línea de emisión Si 2p del sustrato Si. El procedimiento de deconvolución de este espectro resuelve 3 componentes: la línea Si $2p_{3/2}$ en 99.4 eV, la componente Si $2p_{1/2}$ en 100 eV y la línea en ~101 eV que corresponde a un sub-oxido u óxido no estequiométrico (SiO_x, $0 \leq x \leq 2$) [87]. También está presente la línea de emisión con máximo en 103.5 eV que corresponde a SiO_2. Inferimos que tanto el óxido de Si no estequiométrico como el estequiométrico, SiO_2, se forman durante el grabado del Si por MACE.

Cabe mencionar que para realizar los ajustes matemáticos de los espectros XPS en las muestras prístinas (nano paredes recién sintetizadas en sustrato de Si sin litiar), se consideraron los componentes del doblete spin-orbit del Si^0. Sin embargo, en los espectros de las nanoparedes litiadas y delitiadas ya no fueron considerados, debido a las múltiples curvas que debían de trabajarse en el ajuste, de tal manera que se dificultaba su ejecución. Los espectros mostrados en la Fig. 4.3.3 son representativos para ver con más detalle el doblete spin-orbit del Si, pero más adelante se mostrarán los que corresponden a las muestras prístinas de alta y baja resistividad.

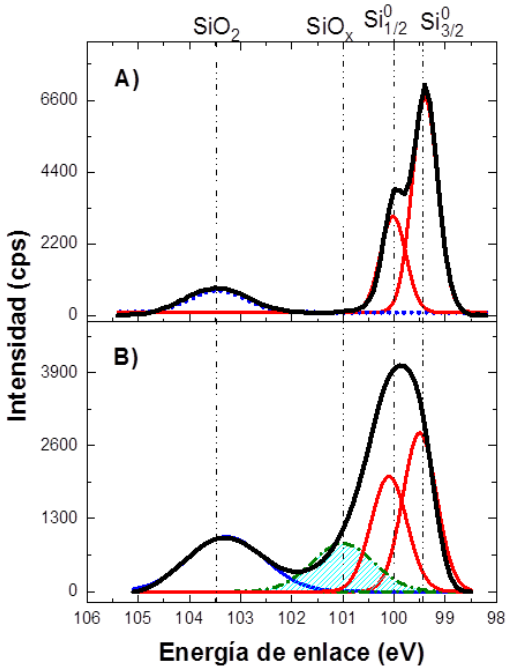


Fig. 4.3.3 *Espectro XPS de la línea de emisión Si 2p medidos de A) sustrato de Si (15-25 Ω·cm)y B) de las Nanoparedes de Si de alta resistividad.*

En trabajos donde se ha estudiado la superficie de ánodos de Si, se reportan mecanismos interfaciales como son el proceso de aleación Li-Si y la formación del SEI [88] [53] [89] después de realizar procesos de litiación/delitiación. Dentro de los experimentos que se reportan en el presente trabajo, además de la litiación/delitiación se incluye el proceso de litiación de manera independiente. Y es durante este proceso en donde hay dos cambios importantes a observar y que están relacionados con mecanismos interfaciales. Primero, la presencia de la aleación Li_xSi y segundo, la presencia de los silicatos de Li: metasilicato (Li_2SiO_3) y ortosilicato (Li_4SiO_4).

En la Fig. 4.3.4 se reúnen los espectros XPS de la línea fotoelectrónica Si 2p agrupados en dos conjuntos. En el conjunto izquierdo se utilizó como sustrato base Si con resistividad de 15-25 Ω·cm y en el conjunto derecho se utilizó como sustrato base Si con 0.0005-0.0007 Ω·cm de resistividad. De esta manera se observa la evolución de la línea de emisión Si 2p del sustrato base (a), cuando se fabrican nanoparedes por MACE (b), cuando las nanoparedes son litiadas (c), y cuando las nanoparedes son delitiadas (d).

En la literatura, se ha reportado que los picos correspondientes a Li_xSi y Li_4SiO_4 se obtienen cuando se alcanza un potencial de 0.1 V en el proceso de litiación [88]. En nuestro experimento, al asignar un voltaje límite de 0.01V en el proceso de litiación, aseguramos que el potencial de 0.1 V se alcance. La evidencia está, en que se obtuvieron las bandas de Li_xSi y Li_4SiO_4, en ambos conjuntos de espectros. Ver Fig. 4.3.4 c). De acuerdo a la ec. 4.4, la formación de la aleación Li_xSi implica Si y Li [90], y es sencillo de identificar en los espectros XPS que la intensidad del pico de Si^0 (Si metálico) en las muestras prístinas disminuye al realizar el proceso de litiación, apareciendo de manera prominente el pico de Li_xSi. Esta característica es más evidente en la muestra de alta resistividad (Fig. 4.3.4 c, ρ= 15-25 Ω·cm).

$$Si + xLi^+ \leftrightarrow Li_x Si \tag{4.4}$$

Por otro lado, la presencia de SiO_2 en la superficie del electrodo puede dar origen a la formación de Li_2O [91]. De igual manera, también pueden llevarse a cabo mecanismos adicionales en la superficie del Si en donde puede formar algún silicato de Li [92]. Preferencialmente se forma el Li_4SiO_4 [82, 83]

$$2SiO_2 + 4Li \rightarrow Si + Li_4SiO_4 \tag{4.5}$$

Entonces, de acuerdo a la ecuación 4.5, la presencia del SiO_2 en las muestras propicia la formación del Li_4SiO_4 y se posiciona en ~101 eV al igual que el SiO_x. La formación de Li_4SiO_4 en la superficie de los electrodos de Si es más probable que la formación de Li_2SiO_3 [88] probablemente debido a su estabilidad [93]. Sin embargo, en los experimentos que se reportan en el presente trabajo, al realizar las mediciones XPS en las muestras litiadas, se encontró la contribución del pico correspondiente a Li_2SiO_3 posicionado en ~102.5 eV. Li_2SiO_3 al ser un silicato, su formación también está relacionada con los óxidos en la superficie [94].

No obstante, al observar los espectros XPS de las muestras delitiadas (Figs. 4.3.4 d), se puede notar que continúan apareciendo los picos de Li_xSi, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4. Indicando que a pesar de delitiar los electrodos, cierta cantidad de Li continúa permaneciendo en el interior de la estructura. Esta condición podría deberse al carácter irreversible de la capa SEI formada en la superficie del electrodo además de que también se ha reportado que silicatos como Li_4SiO_4, son de carácter irreversible durante el ciclado [92].

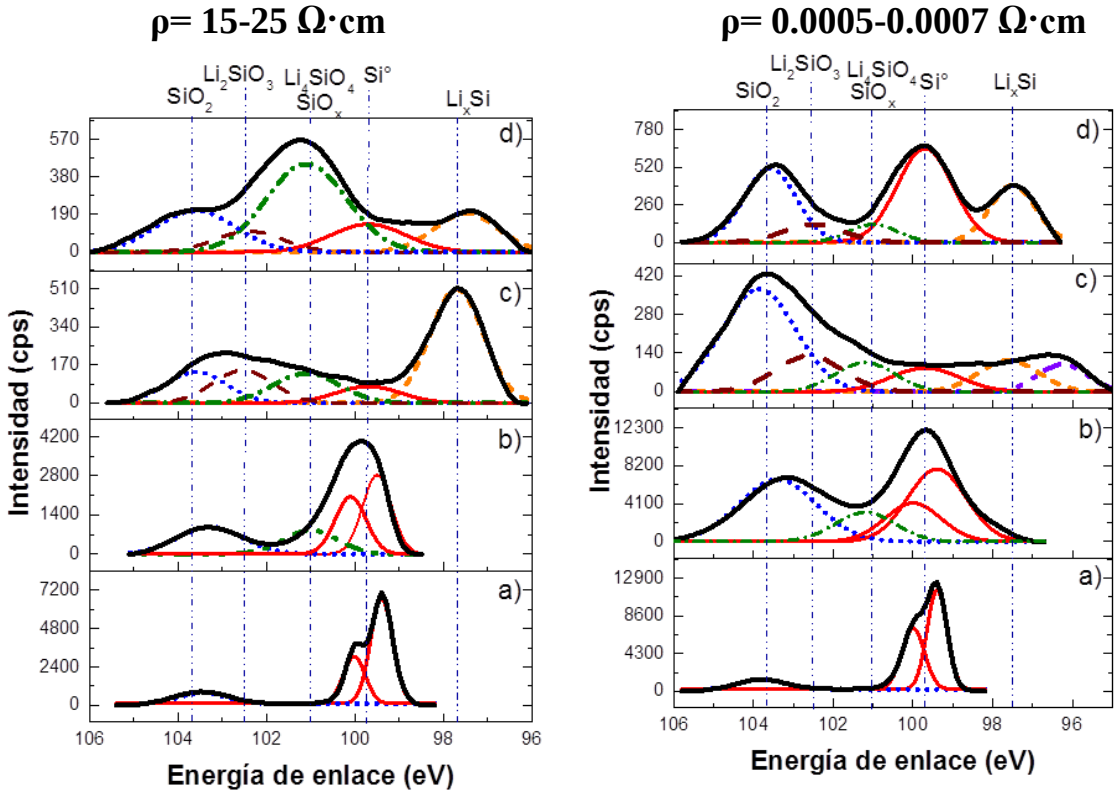


Fig. 4.3.4 *Espectros XPS de la línea Si 2p. En conjunto izquierdo a) del sustrato base: Si con 15-25 Ω·cm, b) nanoparedes de Si, c) nanoparedes de Si litiadas y d) nanoparedes de Si delitiadas. En conjunto derecho a) del sustrato base: Si con 0.0005-0.0007 Ω·cm, b) nanoparedes de Si, c) nanoparedes de Si litiadas y d) nanoparedes de Si delitiadas.*

Para tener una idea cuantitativa sobre cuánto se litiaron o delitiaron las nanoparedes; las áreas de las curvas que resultaron de los ajustes en los espectros XPS, se convirtieron en porcentajes de acuerdo a la ec. 4.6.

$$Área\ porcentual = \frac{A_x}{A_{total}} \times 100\% \qquad (4.6)$$

donde:

A_x es el área de algun pico del espectro XPS.

A_{total} es la suma de las áreas de todos los picos que forman el espectro.

Los porcentajes obtenidos de acuerdo a la ec. 4.6 se emplearon, para estimar la cantidad de especies con Li (Li_xSi y Li_xSiO_y) que se formaron en los electrodos durante el proceso de litiación y se descompusieron en el proceso de delitiación.

Antes de comenzar con el análisis, hay una característica a observar en el ajuste del espectro de la muestra litiada con resistividad 0.0005-0.0007 Ω·cm (Fig. 4.3.4 c, ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm); el espectro tiene un pico adicional posicionado en ~96.2 eV. Este pico adicional corresponde a la Ag 3s [95]. La presencia de Ag en el espectro tiene que ver con la Ag que se empleó en el proceso MACE para la obtención de las nanoparedes. Sin embargo, debido a que esta banda (Ag 3s) no se resolvió en los demás espectros, no se consideró para realizar el análisis porcentual de la muestra litiada. Solo fue considerada para realizar el ajuste, de esta manera su presencia no afecta.

Para estimar la cantidad que se formó de Li_xSi a partir de Si, se consideró al Si^0 y al Li_xSi como el total y se expresó matemáticamente con la razón $\left(\frac{Li_xSi}{Si^0+Li_xSi}\right)$. En cuanto a Li_xSiO_y (Li_2SiO_3 + Li_4SiO_4), se calculó su contribución total considerando que su formación involucra el SiO_2, la expresión matemática que lo representa es $\left(\frac{Li_xSiO_y}{SiO_2+Li_xSiO_y}\right)$.

En la Tabla 4.4 se listan las cantidades porcentuales de las especies con Li en nanoparedes litiadas y delitiadas de alta y baja resistividad. De la tabla, se observa que los porcentajes resultantes para evaluar la formación de Li_xSi son mayores en el proceso de litiación que en el de delitiación. Al ser menores los porcentajes en las muestras delitiadas, se infiere que las nanoparedes sí se están delitiando aunque no completamente, ya que no se elimina al 100 % la aleación aun después de delitiar.

Tabla 4.4 Porcentajes de Li_xSi y Li_xSiO_y en nanoparedes de Si litiadas y delitiadas con resistividad de 15-25 Ω·cm y ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm.

Resistividad (Ω·cm)	Nanoparedes de Si	$\frac{Li_xSi}{Si+Li_xSi}$ (%)	$\frac{Li_xSiO_y}{SiO_2+Li_xSiO_y}$ (%)
15-25	Litiadas	85.45	66.66
	Delitiadas	53.57	72.22*
0.0005-0.0007	Litiadas	52.17	36.36
	Delitiadas	33.33	33.33

*Valor sobre-estimado, debido a que es imposible distinguir entre la banda de SiO_x y la de Li_4SiO_4 que se encuentran en la misma posición

Matemáticamente se puede ver que después de efectuar el proceso de delitiación, la aleación Li_xSi permanece en las nanoparedes un 37 % y 36%, para las resistividades 15-25 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm, respectivamente. Esto quiere decir que prácticamente las muestras están reteniendo la misma cantidad de Li en forma de aleación Li_xSi. Respecto a los silicatos Li_xSiO_y, en las muestras de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm), el porcentaje de silicatos en la muestra litiada es mayor que en la muestra delitiada. Y al igual que en el caso anterior, una cantidad de Li_xSiO_y permanece en la estructura de la muestra aun después de delitiarla; esta cantidad es de aproximadamente 8 %. En cuanto a la muestra de alta resistividad (15-25 Ω·cm), se observa el caso contrario, puesto que el porcentaje de silicatos en la delitiación parece ser mayor que en la litiación y se dice "parece" porque en realidad lo que se forma durante el proceso de litiación es SiO_x y no la fase Li_4SiO_4. Entonces, lo que se esperaría es que la fase litiada Li_xSi tenga más Li, hecho que coincide con los resultados de la Tabla 4.4. Considerando que la formación de los silicatos requiere de óxidos [93], es de esperarse que la formación de Li_xSiO_y sea mayor en la muestra de menor resistividad. Teniendo en cuenta que los porcentajes de SiO_2 y SiO_x en las nanoparedes prístinas de baja resistividad son altos comparados con los porcentajes de las nanoparedes de alta resistividad.

A través de los espectros XPS de las líneas espectrales Si 2p, ha sido posible observar la presencia de compuestos inorgánicos que forman parte de la capa SEI. Sin embargo, la capa SEI también está formada por compuestos orgánicos que son producto de la descomposición del electrolito. En la Fig. 4.3.5 se muestran los espectros ajustados XPS de la línea espectral C 1s correspondientes a las nanoparedes de Si de alta resistividad (15-25 Ω·cm) y baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm). El conjunto de espectros incluye a las nanoparedes de Si recién sintetizadas, nanoparedes de Si litiadas y nanoparedes de Si delitiadas. En los espectros de las nanoparedes recién sintetizadas (Fig. 4.3.5 a) aparecen picos que son atribuidos a los enlaces C-C y C-O, posicionados en 285 eV y 286.7 eV, respectivamente. Estos picos están relacionados con la presencia de contaminación orgánica y SiO_2 nativo sobre la superficie de las muestras. Por otro lado, únicamente en la muestra de nanoparedes de baja resistividad sin litiar, aparece un pequeño pico en ~289 eV que es atribuido a la especie C-F [96]. La presencia de F en la muestra está relacionada con el proceso de síntesis de las nanoparedes de Si. En los espectros XPS de las nanoparedes litiadas (ver Fig. 4.3.5 b), aparecen picos posicionados en ~288 eV y ~290 eV que están relacionados con los enlaces OC=O y CO_3, respectivamente. Las especies asociadas a esos

picos son: $ROCO_2Li$ (donde R puede ser CH_3, C_2H_5 o C_3H_7) y Li_2CO_3 [97] y, son generadas por la descomposición electroquímica del EC y DMC presentes en el electrolito [98]. Además hay un incremento en el pico de C-O en ~286.7 eV que está asociado a más especies carbonatadas. En el proceso de descomposición del electrolito, las sales producidas precipitan sobre la superficie del electrodo, contribuyendo a la formación de la capa SEI. Al delitiar las nanoparedes (Fig. 4.3.5 c), continúan apareciendo los picos C-C, C-O, OC=O y CO_3, verificando de esta manera el carácter irreversible de la capa SEI en ambas muestras.

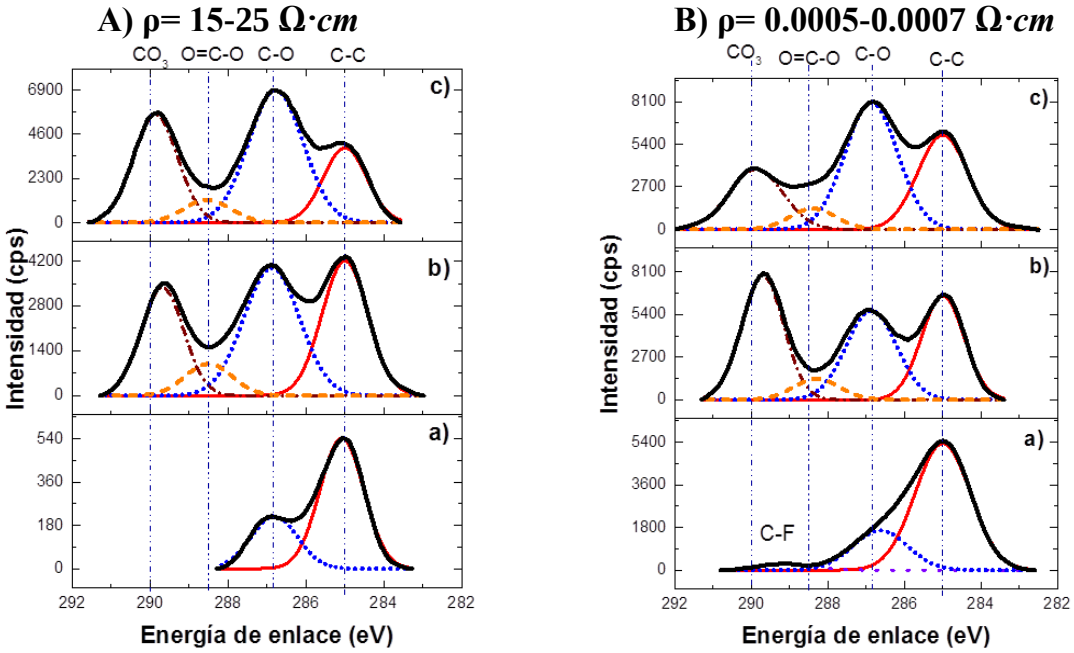


Fig. 4.3.5 *Espectros XPS de la línea C 1s. En conjunto izquierdo (a) nanoparedes de Si con 15-25 Ω·cm (b) nanoparedes de Si litiadas y (c) nanoparedes de Si delitiadas. En conjunto derecho (a) nanoparedes de Si con 0.0005-0.0007 Ω·cm, (b) nanoparedes de Si litiadas y (c) nanoparedes de Si delitiadas.*

4.3.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO

Los perfiles de profundidad de las nanoparedes de Si litiadas y delitiadas fueron medidas con un ToF-SIMS 5 spectrometer (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), con una presión de operación de 10^{-9} mbar y un modo de análisis de doble haz para colectar iones negativos, los haces que se emplearon son de Cs^+ y Bi^+. Las mediciones, se realizaron después de hacer la caracterización XPS. Para mantener las muestras en un clima inerte y así evitar reacciones con el aire y humedad del ambiente, estas fueron transportadas dentro de un frasco

desde la caja de guantes del XPS hacia la caja de guantes que está directamente conectada al ToF-SIMS.

A través de las mediciones, fue posible obtener perfiles de iones negativos que proporcionan información de la distribución de especies químicas en función de la profundidad. En el caso de analizar una muestra prístina de Si, los iones considerados son el Si_3^- y SiO_2^-; en donde el ion SiO_2^- representa la superficie y el ion Si_3^- representa al sustrato. En el análisis de nanoparedes litiadas y delitiadas, se espera ver las regiones correspondientes al SEI y al sustrato de Si. Los iones que se asociaron a cada una de estas regiones son C^- y Si_3^-. El ion C^-, representa al SEI, ya que es un constituyente de especies carbonatadas que se producen por la descomposición electroquímica del electrolito [98]. El ion Si_3^-, representa al Si que es el semiconductor del que están hechas las nanoparedes.

En los perfiles de profundidad, en el eje de las abscisas, *el tiempo cero* corresponde a la superficie de la muestra y el incremento del tiempo, corresponde a un decapado generado por el haz de iones primario. Para una mejor apreciación de los perfiles, la intensidad fue normalizada.

En la Fig. 4.3.6 se presentan los perfiles correspondientes a una muestra prístina de Si, en el perfil se indican dos regiones: la superficie y el sustrato de Si. La región de la superficie inicia con una señal intensa de SiO_2^- que decrece rápidamente (~7 s) indicando que al inicio del decapado existe una determinada cantidad de óxido y al cabo de ~7 s de decapado la capa de óxido se devastó. Por otro lado en el mismo gráfico, a la par que decrece la señal del SiO_2^-, la señal del Si_3^- incrementa y se mantiene constante en el tiempo, esto indica que el haz de iones primarios ya alcanzó la región del sustrato.

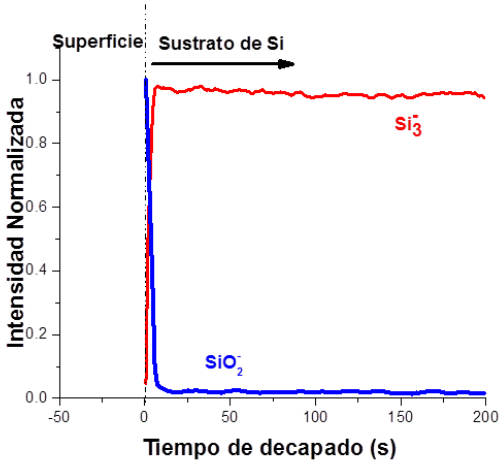


Fig. 4.3.6 *Perfil ToF-SIMS una muestra de Si cristalino prístino.*

En la Fig. 4.3.7 se pueden apreciar los perfiles de los iones C^- y Si_3^-, para las nanoparedes de Si litiadas de alta y baja resistividad. En las Figs. 4.3.7 A) y B) se indica la región de la capa SEI delimitada por una línea punteada. Como se puede ver en la figura, el tiempo en que el haz alcanzó la capa SEI es de ~160 s para ambas muestras (alta y baja resistividad). A pesar de contar con el tiempo aproximado en que llega a la región del SEI, su espesor no pudo ser determinado. Debido a que las muestras analizadas no son planas, como en el caso de tener Si y SiO_2 donde puede determinarse a qué velocidad se hace el decapado iónico y, esta velocidad de decapado no es la misma para muestras porosas. Sin embargo, en la literatura se reporta que el espesor del SEI es aproximadamente el 10 % el espesor del material litiado [99].

La señal del ion C^- que representa al SEI, tiene un comportamiento similar en ambas muestras litiadas (Fig. 4.3.7). En la curvas, la mayor cantidad de C que se observa es en el SEI de la superficie, por lo que se ve un pico (cuyo máximo representa la parte más densa de SEI, con mayor contenido de descomposición de electrolito orgánico). Después del pico aún se ve la línea del carbón, debido al SEI de las paredes de las nanoparedes, sobre todo en la muestra de baja resistividad. La intensidad de la línea del carbón está de acuerdo al nivel de litiación del Si (sigue la misma tendencia que la línea del Si_3^-.

Por otro lado, en la misma figura (Fig. 4.3.7) es importante observar que los perfiles del ion Si_3^- presentan un comportamiento en direcciones opuestas. En A) se puede ver cómo el perfil del ion Si_3^- alcanza una intensidad máxima después de pasar por la región del SEI, este comportamiento inicialmente supone que el haz de iones ha llegado a la región del sustrato. Al suponer que el haz había llegado al sustrato de Si, se esperaría una señal intensa y constante en función del tiempo (como en el caso de la Fig. 4.3.6). Sin embargo, al cabo de 20 s en donde la intensidad se mantuvo constante, el perfil comienza a decrecer (en la figura se indica con una flecha hacia abajo) y cuando la señal llega a los ~530 s, se mantiene constante. Al observar esta tendencia, se infiere que probablemente debido a la baja conductividad (alta resisitividad, ρ= 15-25 Ω·cm) de la muestra, el proceso de litiación se llevó a cabo desde el fondo o base de la nanopared hacia la superficie. De esta forma en el fondo de la muestra hay una mayor cantidad de Li y menor cantidad de Si, mientras que en la superficie de la muestra ocurre lo contrario.

Por otro lado, en la señal de Si_3^- de la Fig. 4.3.7 B) se observa que el comportamiento es opuesto al de la Fig. 4.3.7 A). Al iniciar el decapado, la señal crece ligeramente y después de que

el haz primario alcanza la región de la capa SEI, la señal incrementa pero sin llegar a mantener una intensidad constante (en la figura, se indica con una flecha hacia arriba). Al observar este comportamiento se infiere que el proceso de litiación se efectúa desde la superficie hacia la base de las nanoparedes. Por lo tanto, en la superficie de la muestra, hay una mayor cantidad de Li y menor cantidad de Si y en el fondo de la muestra es lo opuesto.

A) B)

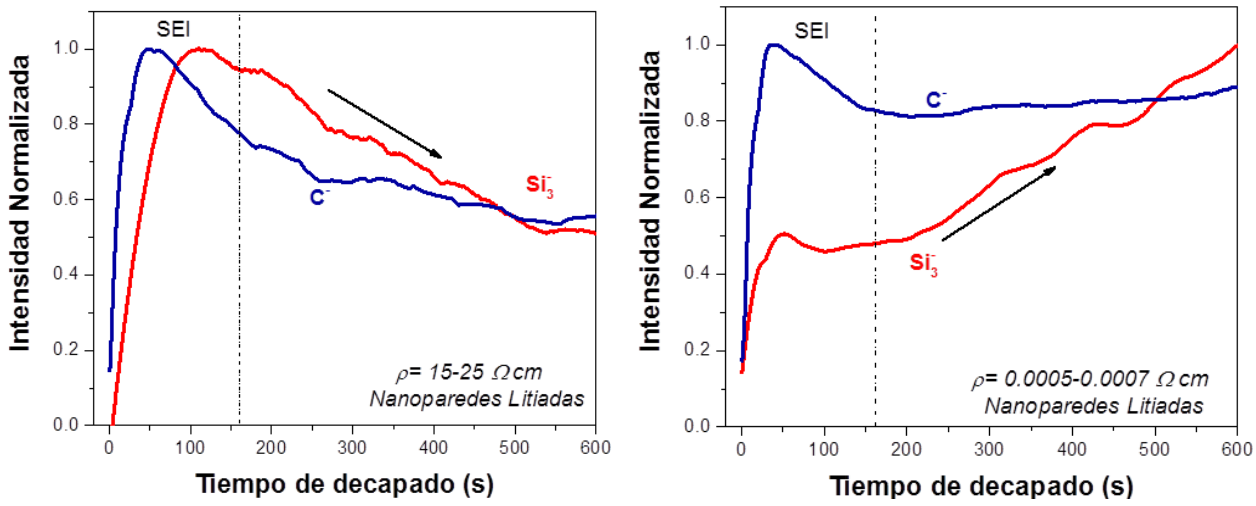


Fig. 4.3.7 *Perfiles ToF-SIMS de nanoparedes de Si litiadas de A) resistividad alta (15-25 Ω·cm) y B) resistividad baja (0.0005-0.0007 Ω·cm).*

Para dar una explicación a los procesos de litiación en las nanoparedes de Si de alta y baja resistividad se considerarán los esquemas de la Fig. 4.3.8. A) representa una nanopared de Si de alta resistividad adherida al sustrato. Al realizar el proceso de litiación, los electrones que fluyen a través del circuito externo hacia la nanopared, tienden a recombinarse con los iones Li^+ en el fondo de la nanopared donde hay una menor resistencia. Debido a que esta región se encuentra cerca del colector de corriente, propicia que la base de la nanopared sea más conductiva que el resto de la nanopared en donde la resistencia es alta (R_H). De esta forma la litiación en las nanoparedes de Si de alta resistividad, se lleva a cabo desde el fondo de las nanoparedes hacia la superficie de las mismas. Por lo que se puede decir que la litiación en las nanoparedes de Si de alta resistividad se limita por el transporte electrónico.

El esquema de la Fig. 4.3.8 B), representa una nanopared de Si de baja resistividad adherida al sustrato. En esta muestra, cuando se efectúa el proceso de litiación, los electrones que fluyen a través del circuito externo hacia la nanopared, se transportan fácilmente a lo largo de

ella debido a que tiene una alta conductividad y su resistencia es baja (R_L). Entonces los iones Li^+ se recombinan con los electrones desde la superficie hacia el fondo de la nanopared. De esta forma, el proceso de litiación en las nanoparedes de Si de baja resistividad se da desde la superficie de las nanoparedes hacia el fondo de las mismas y, se puede decir que la litiación está limitada por el transporte iónico.

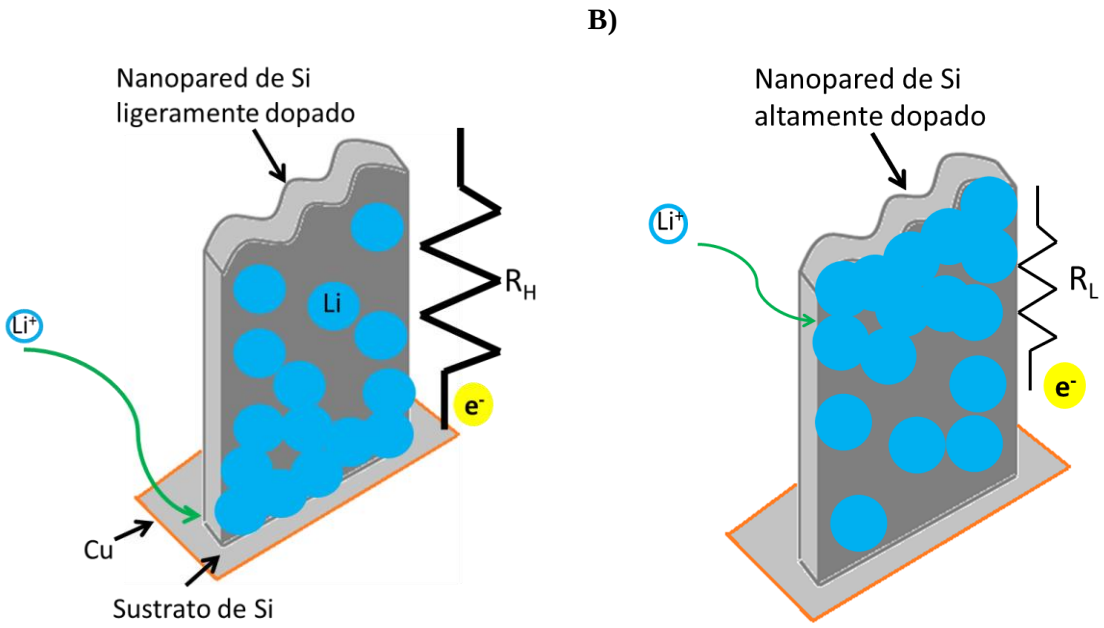


Fig. 4.3.8 *Esquemas de proceso de litiación en nanoparedes de Si con A) alta resistividad (15-25 Ω·cm) y B) baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm).*

En la Fig. 4.3.9 se muestran los perfiles ToF-SIMS de los iones C^- y Si_3^- para las nanoparedes de Si delitiadas. En los perfiles se puede apreciar aún la región de la capa SEI que permanece en la superficie aun después de haber delitiado las muestras; este resultado coincide con los resultados obtenidos mediante XPS en donde después de haber delitiado a las muestras, los espectros siguieron revelando la presencia de compuestos característicos de la capa SEI.

En la Fig. 4.3.9 A) se observa que al cabo de ~160 s de decapado, la intensidad del perfil del ion Si_3^- es de ~0.8 y continúa incrementando con respecto al tiempo pero sin llegar a mantenerse constante. Debido a eso no se tiene la certeza de que se alcanzó la región del sustrato. Sin embargo, al tener una alta intensidad de la señal del Si_3^- cerca de la superficie, entonces puede suponerse que se extrajeron primero los iones Li^+ de la superficie. Reafirmando de esta manera, que la litiación en las muestras de alta resistividad se da desde el fondo hacia la

superficie de la nanopared; por lo tanto al haber poco Li en la superficie, es más sencillo extraerlo.

En lo que respecta a la señal de Si_3^-, en el perfil de la muestra de baja resistividad (Fig. 4.3.9 B); la intensidad de la señal incrementa con respecto al tiempo y alcanza una intensidad constante en ~450 s. Se infiere que en el proceso de delitiación, los iones Li^+ que se extraen primero son los del fondo en donde hay una menor cantidad de Li. Esto concuerda con lo visto en el proceso de litiación en la misma muestra: la litiación se lleva de la superficie hacia el fondo de las nanoparedes. Por tal motivo, en el fondo hay una menor cantidad de Li y al haber una menor cantidad de Li es más sencillo extraerlos primero ya que no hay tanto Li que impida el transporte de un ion.

Por otro lado, la señal de C^- en la Fig. 4.3.9, al igual que en las muestras litiadas (Fig. 4.3.8). Las curvas tienen un pico máximo que representa la parte más densa del SEI y la señal en profundidad es el SEI que se tiene en las paredes de las nanoparedes.

A) B)

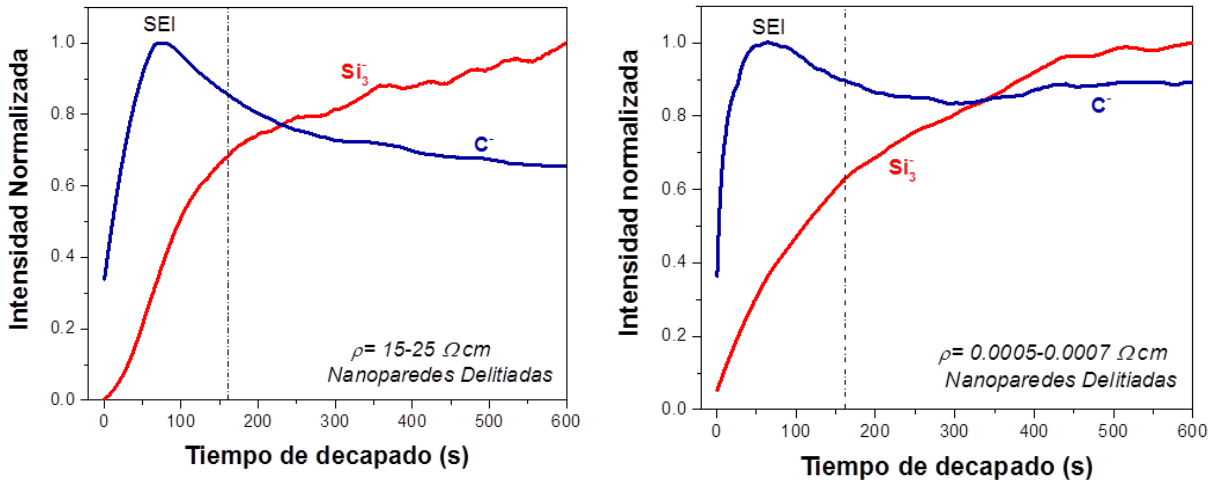


Fig. 4.3.9 *Perfiles ToF-SIMS de nanoparedes de Si delitiadas con resistividad de A) 15-25 Ω·cm y B) 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

Interpretar los perfiles ToF-SIMS de las nanoparedes, no fue una tarea sencilla debido al carácter irregular de las mismas, además de que es probable que al realizar las mediciones no se les diera el tiempo suficiente como para que el haz alcanzara a llegar al sustrato.

Por otro lado, también se realizaron mediciones ToF-SIMS para muestras de Si cristalino litiado y delitiado. El tiempo de litiación para estas muestras fue de 2 h y la corriente aplicada fue de 0.1 mA.

En la Fig. 4.3.10 se presentan los perfiles ToF-SIMS normalizados de las muestras cristalinas con resistividades de 15-25 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm. Los iones representativos para identificar las regiones del sustrato de Si y SEI son: Si_3^- y LiF^-. Al ser muestras de Si cristalino, la interpretación de los perfiles de profundidad fue más sencilla.

En la Fig. 4.3.10 la región que comprende la capa SEI se evidencia mediante el ion LiF^-. El pico SEI se sigue observando hasta aproximadamente 500 s. Esto significa que la velocidad de decapado es bastante diferente en Si en bulto que en nanoparedes de Si, por la cantidad de material. Por otro lado, no es seguro que el grosor del SEI sea igual (normalmente depende del material litiado). Es por esto que es complicado el correlacionar el tiempo de decapado con el grosor (se requieren algunas mediciones con estándares de grosores conocidos).

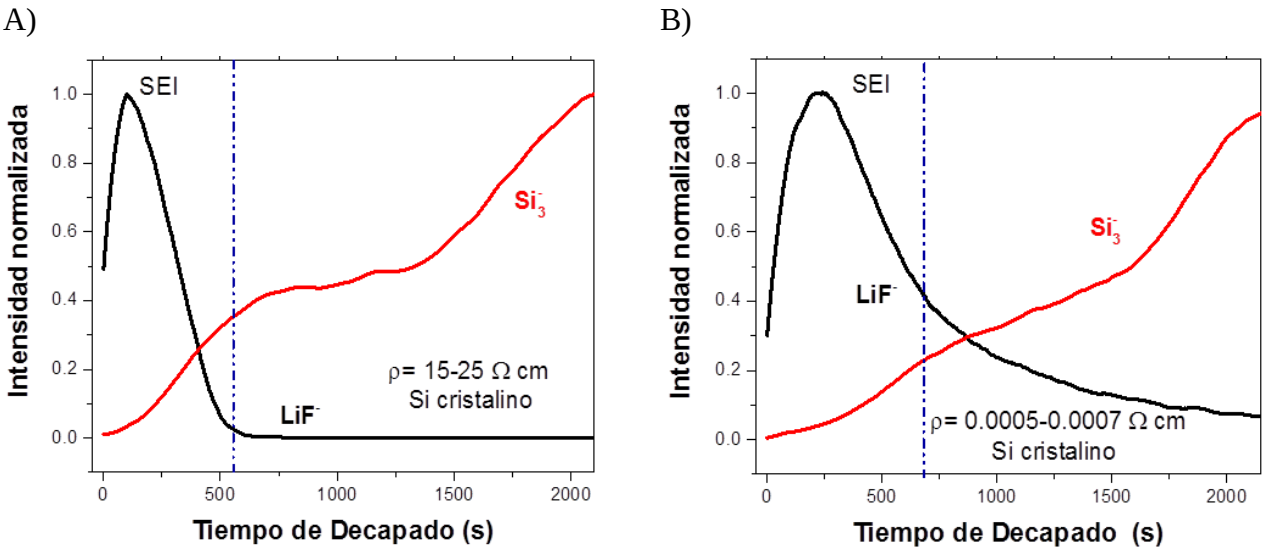


Fig. 4.3.10 *Perfiles ToF-SIMS de Si cristalino litiado durante 2 h. A) muestra de ρ= 15-25 Ω·cm y B)muestra de ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

Hasta el momento solo se ha hablado de la formación de la capa SEI durante la primer litiación del ánodo, pero no se sabe cómo es físicamente. Afortunadamente para tener una idea de cómo es la capa SEI, en los experimentos de Si cristalino, fue posible obtener las micrografías SEM de los ánodos después de litiarlos. Lamentablemente, no se cuenta con las micrografías de los sustratos cristalinos para poder compararlos. A pesar de este inconveniente, en la Fig. 4.3.11

se presenta la sección transversal de las muestras de Si cristalino después de litiarlo para las resistividades de 15-25 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm. Las micrografías SEM muestran que sobre el sustrato de Si se encuentra la capa SEI formada por un arreglo aleatorio de conos. Esta forma cónica posiblemente tenga que ver con que el ánodo es plano y el tiempo de litiación fue muy corto. En la Fig. 4.3.11 a) se observan dos regiones: al frente hay una capa delgada y plana que tiene de espesor 0.38 µm; al fondo, mientras que en el fondo se observa la silueta de conos. Los conos que forman la capa SEI de la muestra de baja resistividad (Fig. 4.3.11 b) son muy claros y al tomar la altura promedio el resultado fue de ~4.6 µm.

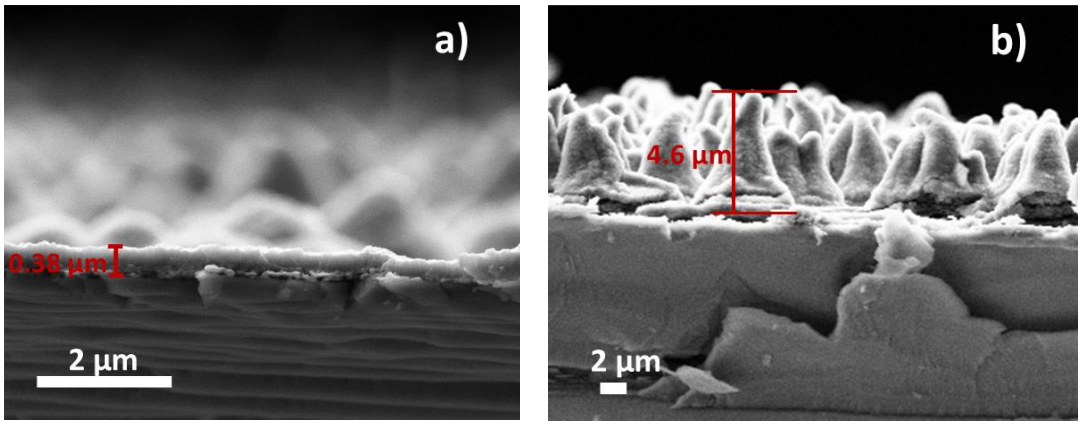


Fig. 4.3.11 *Sección transversal de la capa SEI en Si cristalino litiado con resistividad de a) ρ= 15-25 Ω·cm y b) 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

COMPENDIO

- La deconvolución de la línea fotoelectrónica del Si 2p, resolvió las bandas correspondientes a la aleación Li_xSi y los silicatos de Li, metasilicato y ortosilicato de litio (Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4) que indican que se llevó a cabo el proceso de litiación en la nanoparedes de Si.
- La deconvolución de los espectros XPS medidos en las nanoparedes muestran que hay una mayor cantidad de SiO_2 en las muestras de baja resistividad.
- En los espectros XPS de la línea del C 1s de las muestras litiadas, se resolvieron las bandas de OC=O y CO_3 que corresponden a los compuestos orgánicos que forman la parte orgánica de los componentes del SEI.
- Después del proceso de delitiación, la presencia de Li_xSi, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 en los espectros XPS indican la formación de la capa SEI y su irreversibilidad.

- Mediante los perfiles en profundidad ToF-SIMS; se comprobó la formación de la capa SEI tanto en muestras litiadas como en las delitiadas. La señal seleccionada para representar al SEI es del ion C^- y para representar a las nanoparedes es el ion Si_3^-.
- Con la señal del C^- se pudo observar que la formación más densa de SEI está presente en la superficie de las nanoparedes de Si de alta y baja resistividad. Sin embargo, en la muestra de baja resistividad, la señal de C^- crece ligeramente con el tiempo, indicando que la SEI se forma también en profundidad debido a que se tiene mayor porosidad.
- A través de la señal de Si_3^- en los perfiles de profundidad, se observó que el proceso de litiación está limitado por el transporte electrónico en las nanoparedes de Si de alta resistividad. Mientras que en las nanoparedes de Si de baja resistividad, la litiación está limitada por el transporte iónico.

4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPAREDES DE SI EN BATERÍAS DE ION LI

Los resultados que se presentan en esta sección, corresponden al estudio de ánodos de pasta en baterías. Los ánodos se construyeron con nanoparedes de Si de alta resistividad (15-25 Ω·cm) y baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm). La fabricación de los ánodos de pasta se realizó de acuerdo al proceso descrito en la sección 3.2 mientras que el ensamble de las baterías se llevó a cabo de acuerdo a la sección 3.3.

4.4.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica a los ánodos de Si en baterías, con el objetivo de conocer la ventana de potencial en donde ocurren los procesos de litiación y delitiación. En la Fig. 4.4.1 se presentan los voltamperogramas de ánodos de pasta con nanoparedes de Si de alta y baja resistividad. Los voltamperogramas de la figura, coinciden con los ya reportados en otros estudios [52] [100] [101]. La medición se realizó durante 3 ciclos con una velocidad de barrido de 0.05 mV/s, definiendo cinco picos etiquetados con las letras A, B, C, D y E.

Durante el proceso de litiación (cuando el barrido de potencial va de mayor a menor), aparece el pico A que desaparece después de realizar el primer ciclo. En la literatura se ha reportado la presencia de un pico en el intervalo de potenciales de 1.3 V-0.4V durante el primer ciclo de litiación y está relacionado con la formación de la capa SEI [52] [100] [101], el hecho de que no aparece el pico A en los ciclos posteriores al primer ciclo revelan la irreversibilidad del proceso. Los picos B y C representan la interacción Li-Si. El pico B representa la litiación de Si en la fase de aleación $Li_{13}Si_4$ [49], mientras que el pico C corresponde a la fase $Li_{22}Si_5$ [53]. Los picos D y E que se forman durante el proceso de delitiación están asociados a la extracción del Li. El pico D corresponde a la fase de aleación Li_xSi_y mientras que el pico E representa la extracción total de Li [102]. En los voltamperogramas de la muestra de baja resistividad, los resultados están de acuerdo con la resistividad. Los picos que se forman durante la litiación (A, B y C), están ligeramente desplazados hacia la derecha (Ver Tabla 4.5) mientras que los picos formados durante la delitiación (D y E), están ligeramente movidos hacia la izquierda (Ver Tabla

4.5). Esto indica que la litiación de la muestra de baja resistividad se facilita (aunque la delitiación es parecida): se necesita menos voltaje para litiar esta muestra (Ver Tabla 4.5). El potencial de litiación, ΔV puede ser calculado como ΔV= voltaje de circuito abierto (1.7 V para ánodo de alta resistividad y 0.8 V para ánodo de baja resistividad) – voltaje del pico; y el voltaje de delitiación se calcula como ΔV= voltaje del pico – voltaje mínimo (0.01 V) [103]. Por otro lado, en el primer ciclo de la muestra de baja resistividad, hay un pico de litiación en ~0.07 V, y está relacionado con los picos B y C. Este pico también aparece en la muestra de alta resistividad aunque no es tan evidente.

Considerando que los picos que aparecen en los voltamperogramas se presentan en el intervalo de potencial de 0.1-1 V. Este intervalo puede considerarse como la ventana de potencial en la que se asegura que el Si reacciona con el Li.

A) B)

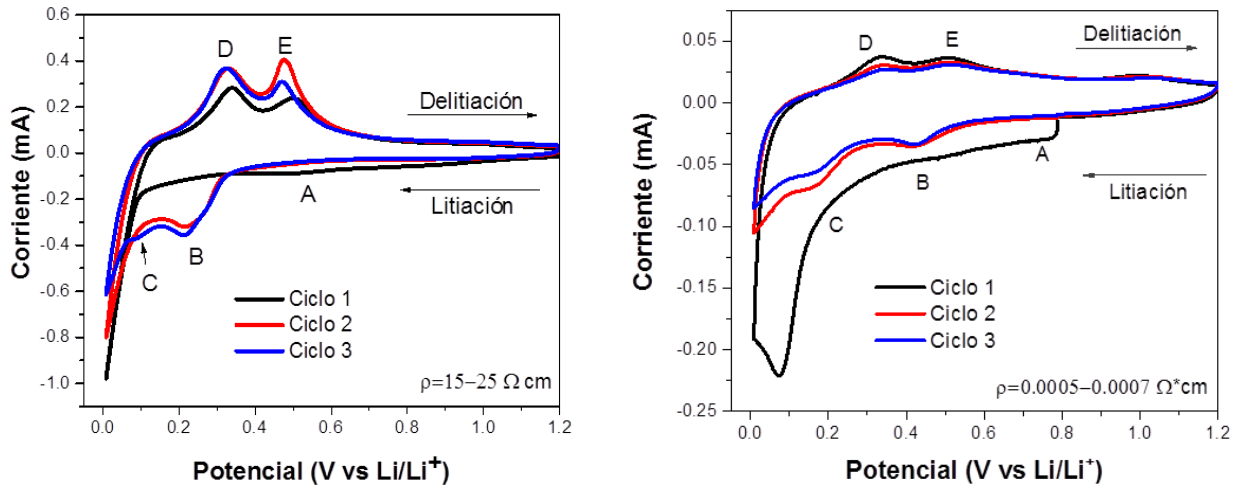


Fig. 4.4.1 *Voltamperogramas de ánodo de A) alta resistividad, ρ= 15-25 Ω·cm y B) baja resistividad, ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm. Velocidad de barrido 0.05 mV/s.*

Tabla 4.5 *Voltaje de los picos de litiación y delitiación y voltaje de litiación y delitiación para ánodo de alta y baja resistividad.*

	Ánodo de alta resistividad ***ρ= 15-25 Ω·cm***		**Ánodos de baja resistividad** ***ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm***	
Pico	**Voltaje del pico (V)**	**ΔV (V)**	**Voltaje del pico (V)**	**ΔV (V)**
A	0.60	1.10	0.75	0.05
B	0.25	1.45	0.43	0.37
C	0.12	1.58	0.17	0.63
D	0.34	0.33	0.33	0.32
E	0.51	0.50	0.50	0.49

4.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁNODOS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA

Las mediciones de espectroscopía de impedancia se efectuaron en el intervalo de frecuencias de 1 Hz a 500 kHz. Los espectros de impedancia de los ánodos en baterías recién ensambladas se muestran en la Fig. 4.4.2. Posteriormente, se utilizó el software EC-Lab de Biologic Science Instruments para modelar los espectros con un circuito eléctrico equivalente. En el análisis de espectros de impedancia, generalmente no se dispone de una expresión matemática, en lugar de ello, los espectros se analizan con circuitos eléctricos formados por componentes como resistencias, capacitores e inductores. De esta manera se modelan los procesos físicos y químicos que están presentes en el sistema bajo estudio. El circuito electrico equivalente que se empleó para modelar nuestros experimentos, está formado por una resistencia serial (Rs) y dos circuitos RQ en serie (ver Fig. 4.4.3). Debido a que las nanoparedes de Si se encuentran en una pasta cuyo espesor no es homogéneo además de que la superficie de las nanoparedes es rugosa no se pueden considerar efectos capacitivos ideales (C) sino elementos de fase constante (Q) que se desvía de un capacitor ideal mediante un factor de idealidad **α**. Cada circuito RQ se asocia a un semicírculo del espectro y de cada uno de ellos se obtuvieron las constantes de tiempo (τ) que muy probablemente están relacionados con la conducción iónica a través del electrolito (τ_E, proceso rápido) y la transferencia de carga hacia las nanoparedes de Si (τ_{NP}, proceso lento) [99].

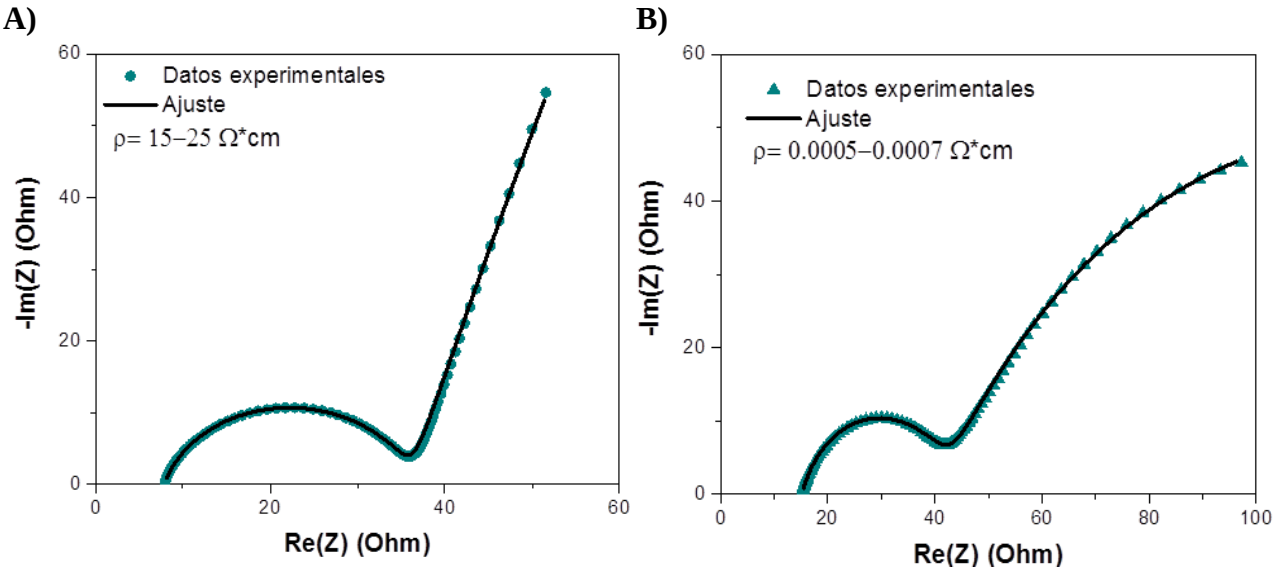
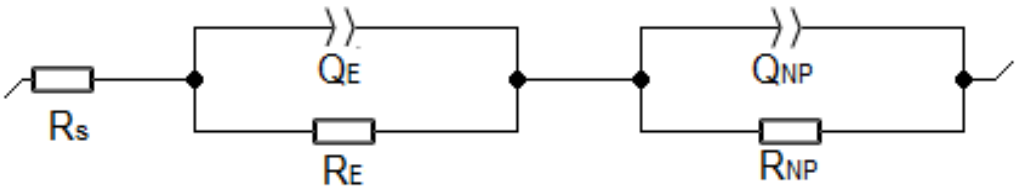


Fig. 4.4.2 *Espectros de impedancia ajustados de ánodos de pasta con nanoparedes de Si de A) alta resistividad (15-25 Ω·cm) y B) baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm).*



$$Z(f) = R_s + \frac{R_E}{R_E Q_E (i2\pi)^{a_E} + 1} + \frac{R_{NP}}{R_{NP} Q_{NP} (i2\pi)^{a_{NP}} + 1}$$

Fig. 4.4.3 *Circuito equivalente y su ecuación, empleado para ajustar los espectros de impedancia de los ánodos de pasta con nanoparedes de Si.*

Los valores de los elementos que forman el circuito de la Fig. 4.4.3 se listan en la Tabla 4.6. Las τ_E (conducción iónica a través del electrolito) que se obtuvieron a partir de los circuitos R_EQ_E para cada uno de los ánodos son del orden de milisegundos. Los valores para τ_E en el ánodo de nanoparedes de Si de alta resistividad es de 0.705 ms, mientras que para el ánodo que contiene nanoparedes de Si de baja resistividad es de 0.801 ms. Como se puede ver los valores en τ_E prácticamente no cambian. Mientras que los valores de τ_{NP} (transferencia de carga hacia las nanoparedes) para el ánodo de alta resistividad es de 9.5 s y para el ánodo de baja resistividad es de 0.4322 s; evidentemente la τ_{NP} es mucho menor en la muestra de baja resistividad infiriendo que el proceso de transferencia de carga en las nanoparedes de Si es más rápido en el ánodo de ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm que en el ánodo de ρ= 15-25 Ω·cm.

Tabla 4.6*. Valores de los elementos del circuito con el que se ajustaron los espectros de impedancia de los ánodos de pasta con nanoparedes de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm*

Elemento	**Ánodo de pasta con nanoparedes de ρ=15-25 Ω·cm**	**Ánodo de pasta con nanoparedes de ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm**
R_s (Ohm)	7.855	15.23
Q_E (F)	25 e-6	30.2 e-6
α_E	0.8178	0.8057
R_E (Ohm)	28.21	26.53
Q_{NP} (F)	3.8e-3	2.7 e-3
α_{NP}	0.8357	0.6993
R_{NP} (Ohm)	2500	160.1
τ_E (s)	0.705 e-3	0.801 e-3
τ_{NP} (s)	9.5	0.4322

Con fines de comparación, se ensamblaron baterías con ánodos conteniendo ya sea sustrato de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm o Si con 0.0005-0.0007 Ω·cm de resistividad. El procedimiento de ensamblado de las baterías fue el mismo ya descrito en la Sec. 3.3. Ya ensambladas las baterías se les midió la impedancia en el intervalo de frecuencia entre 1 Hz a 500 kHz. Los espectros medidos se presentan en la Fig. 4.4.4.

Los ajustes se realizaron utilizando un circuito equivalente igual al que se utilizó para ajustar los ánodos de pasta con nanoparedes de Si (Fig. 4.4.3).

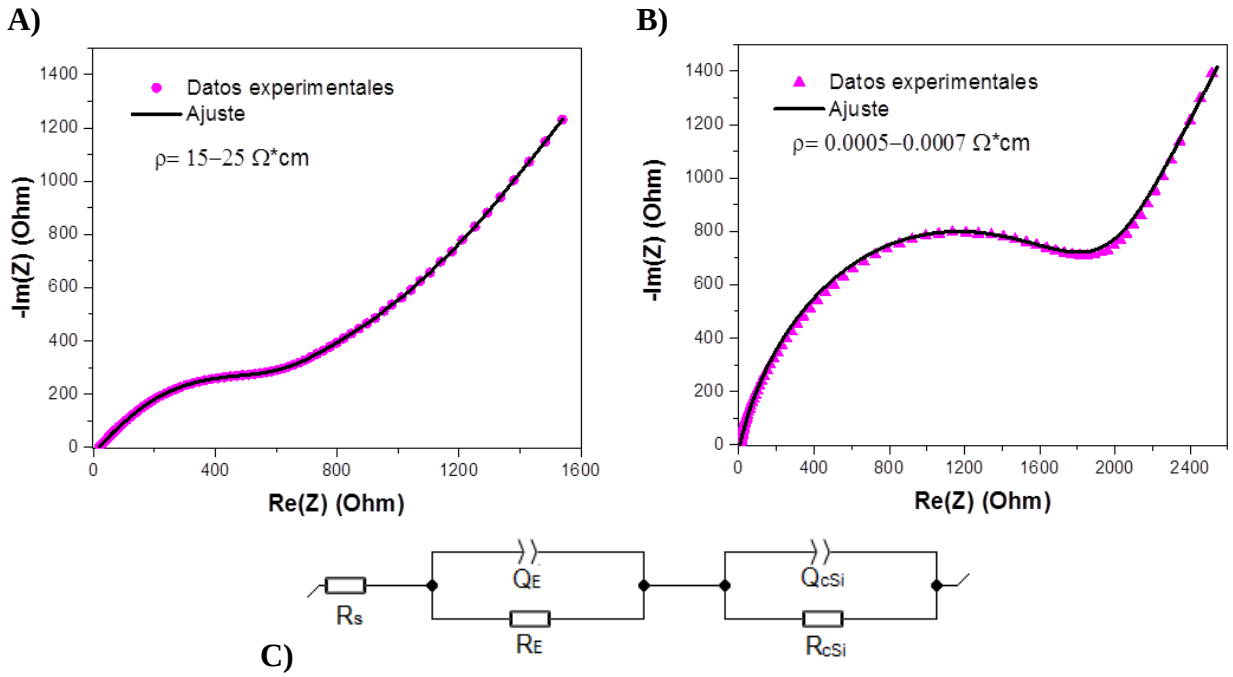


Fig. 4.4.4 *Espectro de impedancia y ajuste para Si A) con 15-25 Ω·cm y B) con 0.0005-0.0007 Ω·cm de resistividad. C) Circuito eléctrico equivalente utilizado para realizar los ajustes de los espectros de impedancia*

En la Tabla 4.7 se listan los valores de los elementos que forman el circuito eléctrico con el que se ajustaron los espectros de impedancia de Si. Comparando las constantes de tiempo, las τ_E en Si cristalino son mayores que las obtenidas para los ánodos que contienen nanoparedes de Si. Los valores son de 0.0249 s para Si con ρ= 15-25 Ω·cm y 0.0135 s para Si con ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm. Inferimos que el estructurado del Si en forma de nanoparedes ayuda a que la conducción iónica a través del electrolito sea más rápida.

Tabla 4.7 *Valores de los elementos pasivos que forman el circuito equivalente hallados mediante el ajuste.*

Elemento	Si ρ= 15-25 Ω·cm	Si ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm
R_s (Ohm)	18.69	5.74
Q_E (F)	29.64e-6	7e-6
α_E	0.6009	0.7976
R_E (Ohm)	840.3	1930
Q_{cSi} (F)	0.1831e-3	0.1554 e-3
α_{cSi}	0.7018	0.7745
R_{cSi} (Ohm)	14000	13000
τ_E (s)	0.0249	0.0135
τ_{cSi} (s)	2.5634	2.0202

4.4.3 CICLADO GALVANOSTÁTICO DE BATERÍAS

El ciclado galvanostático de baterías con ánodos de pasta con nanoparedes de Si de alta resistividad (15-25 Ω·cm) y de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm) se llevó a cabo a diferentes velocidades (C-rate): C/10, C/5, C/2, C, C/2, C/5 y C/10, durante cinco ciclos cada una.

En la Fig. 4.4.5, se presentan las curvas de Capacidad específica vs Número de ciclo para las baterías con ánodos de nanoparedes de Si de resistividad A) 15-25 Ω·cm y B) 0.0005-0.0007 Ω·cm. Como se puede ver en las curvas de la figura a una velocidad de C/10, la capacidad específica inicial en la batería con ánodo conteniendo nanoparedes de Si con alta resistividad (ρ= 15-25 Ω·cm) es de ~4200 mAh/g. Mientras que en la batería con ánodo de nanoparedes de Si de baja resistividad (ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm) es de ~3500 mAh/g. Es evidente, que la capacidad especifica inicial en la batería con el ánodo de nanoparedes con baja resistividad, es menor comparada con la capacidad inicial de la batería con el ánodo de nanoparedes de Si con alta resistividad. Esta situación probablemente fue causada por la mayor cantidad de SiO_2 presente en la superficie de las nanoparedes de Si de baja resistividad. Condición que se infiere de los espectros XPS mostrados en la sección 4.3.1. Al tener SiO_2 en la superficie de las nanoparedes, la litiación se efectúa en el óxido antes que en el Si. Considerando que la capacidad teórica del SiO_2 (1965 mAh/g [104]) es mucho menor que la capacidad del Si, eso influyó en el hecho de que no se alcanzara la capacidad máxima del Si.

En las curvas A) y B) de la Fig. 4.4.5, después del primer ciclo se produjo un cambio significativo en la capacidad específica, el cual se atribuye a la formación de la capa SEI que influye en la pérdida de capacidad de almacenamiento del dispositivo. La capacidad en ambas curvas decrece hasta llegar a 1C; mientras que en los ciclos posteriores a 1C, la capacidad vuelve a crecer ligeramente pero sin llegar a alcanzar la capacidad específica del primer ciclo.

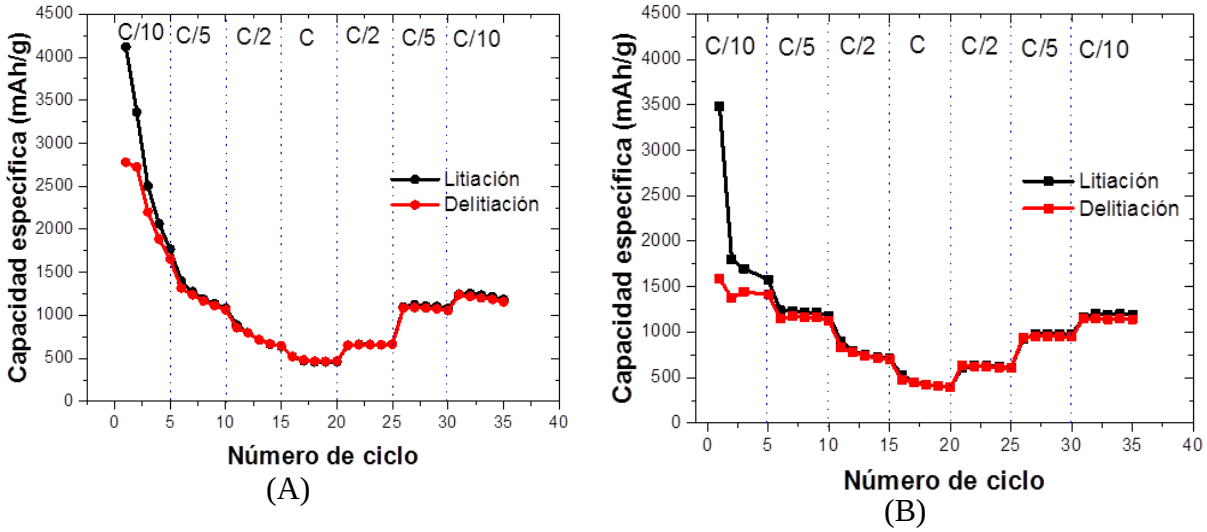


Fig. 4.4.5 *Curvas de carga/descarga de baterías a diferentes C-rate. (A) batería con ánodo de pasta con nanoparedes de resistividad 15-25 Ω·cm y (B) batería con ánodo de pasta nanoparedes de Si con resistividad de 0.0005-0.0007 Ω·cm.*

Para saber cómo es la tendencia que tiene la pérdida de la capacidad en cada una de las baterías, en la Fig. 4.4.6 se presentan las curvas de Pérdida de capacidad vs Número de ciclo para las baterías con ánodo de nanoparedes de Si de resistividad 15-25 Ω·cm y 0.0005-0.0007 Ω·cm. La pérdida de capacidad en el primer ciclo para la batería con ánodo de nanoparedes de Si de baja resitividad es de ~14 %. En la batería con ánodo de nanoparedes de Si alta resistividad la pérdida de capacidad es de ~2 %. Evidentemente la pérdida de capacidad es mayor en la batería con el ánodo de menor resistividad y esto se debe a la formación de la capa SEI. Sin embargo, en los ciclos posteriores, la pérdida de capacidad es menor en el ánodo de nanoparedes de menor resistividad. A partir de este comportamiento, se infiere que el alto dopado en las nanoparedes influye a que la pérdida de capacidad sea menor.

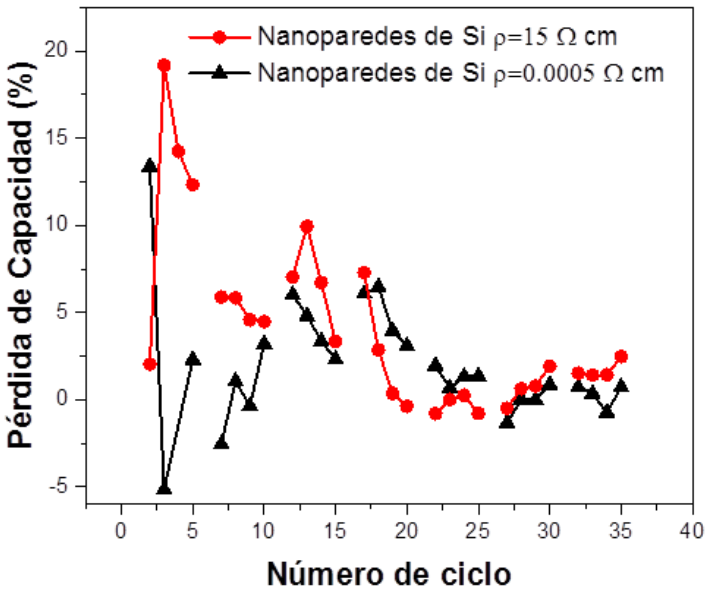


Fig. 4.4.6 *Pérdida de capacidad vs Número de ciclo para las baterías con ánodos de nanoparedes de Si de resistividad 15-25 Ω·cm (en rojo) y 0.0005-0.0007 Ω·cm (en negro).*

Por otro lado, para evaluar si todos los electrones que se "inyectan" al litiar el ánodo contribuyen a reacciones efectivas en el ánodo, es decir, que promueven la formación de aleaciones Li-Si; se calculó la eficiencia coulómbica de las baterías. En la Fig. 4.4.7 se grafica la Eficiencia coulómbica vs. Número de ciclo de las baterías con ánodos de pasta con nanoparedes de Si alta resistividad (15-25 Ω·cm) y nanoparedes de Si de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm). Como se puede apreciar en la gráfica, la baja eficiencia coulómbica del primer ciclo, sobre todo en el ánodo de menor resistividad, puede ser atribuida a la formación de la capa SEI. Después del primer ciclo, la eficiencia crece ligeramente hasta estabilizarse después del ciclo 5. Sin embargo, la eficiencia continúa siendo baja en el ánodo de menor resistividad, esta condición se debe a que sigue habiendo formación de SEI. Eso pasa por la mayor cantidad de SiO_2 presente en la superficie de las nanoparedes de Si de menor resistividad como se observa en los espectros XPS (sección 4.3.1) en donde el SiO_2 reacciona con el Li para formar silicatos de litio que forman parte del SEI.

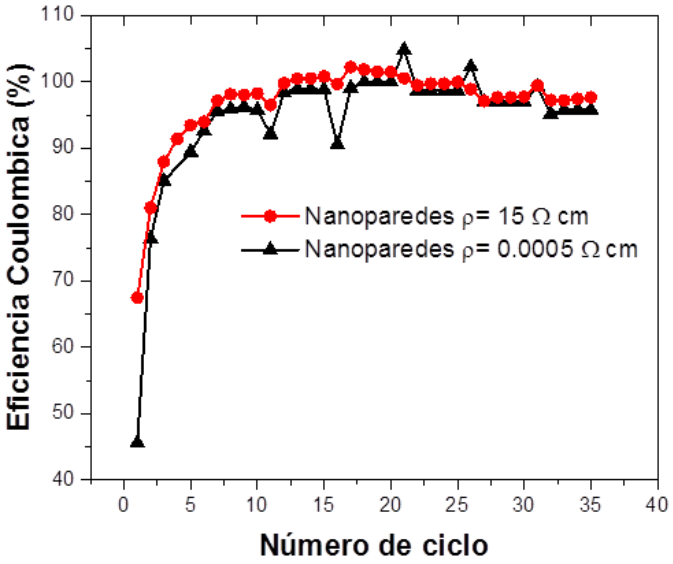


Fig. 4.4.7 *Gráfica de Eficiencia coulómbica vs Número de ciclo para las baterías con ánodos de nanoparedes de Si de resistividad 15-25 Ω·cm (en rojo) y 0.0005-0.0007 Ω·cm (en negro).*

COMPENDIO

- Los picos de reacción en Si-Li en los voltamogramas de las muestras de alta y baja resistividad, coinciden con los reportados en la literatura. Sin embargo, los picos de litiación en la muestra de baja resistividad se posicionan ligeramente hacia la derecha, inicando que la litiación se facilita.
- El potencial de litiación es más bajo en la muestra de bajar resistividad que en la de alta resistividad.
- En los voltamperogramas, de acuerdo a los picos de reacción de Si-Li se determinó que la ventana de potencial de los ánodos de nanoparedes de Si va de 0.1-1.0 V.
- De las mediciones de espectroscopía de impedancia, fue posible modelar los espectros de impedancia mediante un circuito eléctrico. Las contantes de tiempo halladas a partir de los circuitos RQ describen los procesos de transporte iónico en el electrolito (τ_E) y el transporte de carga en las nanoparedes de Si (τ_{NP}).

- τ_{NP} es menor en el ánodo de baja resistividad que en el ánodo de alta resistividad, comprobando que el transporte de carga es más rápido. Mientras que τ_E prácticamente no varía entre las muestras a pesar de ser de diferente resistividad
- En el ciclado galvanostático, el óxido presente en la superficie de las nanoparedes disminuye la máxima capacidad teórica del Si en el primer proceso de litiación.
- La pérdida de capacidad en las muestras y la baja eficiencia coulómbica en el primer ciclo de litiación/delitiación es mayor en la muestra de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm) y se debe a la formación de SEI. La formación de SEI está relacionada con la mayor cantidad de óxido en la superficie de las nanoparedes de Si. La presencia de una mayor cantidad de óxido en la superficie de las nanoparedes de baja resistividad, se probó mediante XPS. Sin embargo, en los ciclos posteriores la pérdida de capacidad es menor en la muestra de baja resistividad.

CONCLUSIONES

OBTENCIÓN DE NANOPAREDES

- Se propuso un modelo de depósito de partículas de Ag que depende de la resistividad del sustrato.
- Por el método MACE se obtuvieron nanoparedes de Si a partir de sustratos de Si con resistividad alta, media y baja. Siendo la primera vez que se reporta la obtención de nanoparedes en Si con resistividad menor a 0.001 Ω·cm.
- Fue necesario optimizar la concentración del grabante ($HF:H_2O_2$) para cada resistividad de los sustratos de Si.
- Una alta concentración de H_2O_2 genera una porosidad adicional, especialmente en las muestras de baja resistividad.
- Las nanoparedes de Si obtenidas por MACE son reproducibles.

NANOPAREDES COMO ÁNODOS DE LIBS

Se litiaron y delitiaron nanoparedes de Si (sin desprenderlas del sustrato de Si) formadas a partir de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm, y 0.0005-0.0007 Ω·cm y se caracterizaron mediante XPS y ToF SIMS y las conclusiones son las siguientes:

- Los espectros XPS muestran la formación de la aleación Li_xSi y de silicatos de litio: metasilicato (Li_2SiO_3) y ortosilicato (Li_4SiO_4) lo que comprueba la litiación de las nanoparedes de Si.
- La deconvolución de los espectros XPS medidos en las nanoparedes muestra que hay una mayor cantidad de SiO_2 en las nanoparedes de menor resistividad.
- La deconvolución de los espectros XPS medidos en las nanoparedes delitiadas muestra la presencia de LixSi, Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 que indican la formación de la capa SEI.
- Mediante los perfiles ToF-SIMS en profundidad también se comprobó la formación de la capa SEI en las nanoparedes litiadas y delitiadas.

- A través de la señal de Si_3^- en los perfiles ToF-SIMS, se observó que de acuerdo a la resistividad de las nanoparedes, el proceso de litiación está limitado por el transporte iónico o electrónico.
- La señal del ion C- en la muestra de baja resistividad tiene el mismo comportamiento que Si_3^- lo que indica que se tiene SEI en profundidad.

A partir de las pruebas electroquímicas realizadas a los ánodos de pasta con nanoparedes de Si fabricadas a partir de Si con resistividad de 15-25 Ω·cm, y 0.0005-0.0007 Ω·cm, se concluye lo siguiente:

- Por voltamperometría cíclica se determinó que la ventana de potencial de los ánodos de nanoparedes de Si va de 0.1-1.0 V.
- La contante de tiempo que describe el proceso de transporte de carga en las nanoparedes de Si (τ_{NP}) es menor en el ánodo de baja resistividad que en el ánodo de alta resistividad, comprobando que el transporte de carga es más rápido.
- En el ciclado galvanostático, el óxido presente en la superficie de las nanoparedes disminuye la máxima capacidad teórica del Si en el primer proceso de litiación.
- La pérdida de capacidad en las muestras y la baja eficiencia coulómbica en el primer ciclo de litiación/delitiación son mayores en la muestra de baja resistividad (0.0005-0.0007 Ω·cm) y se debe a la formación de SEI.

TRABAJO A FUTURO

- Caracterizar mediante TEM las nanoparedes de Si para determinar su porosidad.

- Realizar una caracterización mediante difraccón de rayos X para conocer los cambios de fase que se producen en el ánodo por los ciclos de litiado y delitiado.

- Caracterizar mediante espectroscopia de impedancia las baterías después de ciclarlas galvanostáticamente para evaluar el SEI.

- Caracterizar mediante SEM la morfología de los ánodos después de realizar los ciclos de litiado y delitiado.

- Emplear un modelo computacional para realizar un análisis comparativo entre los mecanismos de litiación y delitiación en Si tipo p y tipo n con diferentes niveles de dopado.

APÉNDICE A

Cálculos de la concentración de portadores mayoritarios

Considerando un semiconductor tipo p con un dopado aceptor $N_a (N_d = 0)$ en el cual $N_a \gg n_i$, y si asumimos que la movilidad de electrones y de huecos son del mismo orden de magnitud, entonces la conductividad está dada por:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \approx e\mu_p p \qquad \text{(A)}$$

Si se asume una completa ionización, entonces la ecuación A se convierte en:

$$\sigma \approx e\mu_p N_a \approx \frac{1}{\rho} \qquad \text{(B)}$$

Despejando N_a, se tiene

$$N_a \approx \frac{1}{\rho e \mu_p} \qquad \text{(C)}$$

En donde

N_a concentración de portadores $[cm^{-3}]$

ρ resistividad del semiconductor $[\Omega \cdot cm]$

e carga del electrón $[1.6 \times 10^{-19}\ C]$

μ_p movilidad de huecos en Si $\left[480 \frac{cm^2}{V\ s}\right]$

Para realizar el cálculo de la concentración de portadores en cada uno de los sustratos de Si se considerará una resistividad promedio.

ρ= 15-25 Ω·cm

$$N_a \approx \frac{1}{20\Omega \cdot cm(1.6 \times 10^{-19}\ C)\left(480 \frac{cm^2}{V\ s}\right)} \approx \frac{1}{1.536 \times 10^{-15} cm^3} \approx 6.51 \times 10^{14} cm^{-3}$$

ρ= 0.01-0.02 Ω·cm

$$N_a \approx \frac{1}{0.015\Omega \cdot cm(1.6 \times 10^{-19}\ C)\left(480 \frac{cm^2}{V\ s}\right)} \approx \frac{1}{1.15 \times 10^{-18} cm^3} \approx 8.68 \times 10^{17} cm^{-3}$$

ρ= 0.0005-0.0007 Ω·cm

$$N_a \approx \frac{1}{0.0006\ \Omega \cdot cm(1.6 \times 10^{-19}\ C)\left(480 \frac{cm^2}{V\ s}\right)} \approx \frac{1}{4.61 \times 10^{-20} cm^3} \approx 2.17 \times 10^{19} cm^{-3}$$

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Yoshio, R. J. Brodd and A. Kozawa, Lithium-Ion Batteries, Springer, 2009.

[2] B. A. Boukamp, G. C. Lesh and R. A. Huggings, "All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix," *J. Electrochem. Soc.,* vol. 128, no. 4, p. 725, 1981.

[3] J. S. Kim, W. Choi, D. Byun y J. K. Lee, «Electrochemical characteristics of phosphorous doped silicon for the anode material of lithium secundary batteies,» *Solid State Ionics,* vol. 212, pp. 43-46, 2012.

[4] A. Mauger y C. M. Julien, «Nanoscience supporting the research on the negative electrodes of Li-ion batteries,» *Nanomaterials,* vol. 5, pp. 2279-2301, 2015.

[5] E. Quiroga-González, J. Carstensen y H. Föll, «Optimal conditions for fast cherging and long cycling stability of silicon microwire anodes for lithium ion batteries, and comparison with the performance of other Si anode concepts,» *Energies,* vol. 6, pp. 5145-5156, 2013.

[6] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu y Y. Liang, «A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries,» *Electrochem. Solid-State Lett.,* vol. 4, pp. 290-296, 2011.

[7] H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu , Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu y Y. Cui, «Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolite interphase control,» *Nat. Nanotechnol,* vol. 7, pp. 310-315, 2012.

[8] G. Cho, J. Noh, H. Sung, S. Lee, H. Ahn, T. Nam y K. Kim, «Improved electrochemical properties of patterned Si film electrodes,» *Microelectro, Eng. ,* vol. 89, pp. 104-108, 2012.

[9] M. T. Thakur, R. B. Pernites, N. Nitta, M. Isaacson y S. L. Sinsabaugh, «Freestanding macroporous Silicon and pyrolized polyacrilonitrile as a composite anode for lithium ion batteries,» *Chem. Mater,* vol. 24, pp. 2998-3003, 2012.

[10] C. K. Chan, R. N. Patel, M. J. O'Connel, B. A. Korgel and Y. Cui, "Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes," *ACS Nano,* vol. 4, pp. 1443-1450, 2010.

[11] H. Chen, Z. Dong, Y. Fu y Y. Yang, «Silicon nanowires with and without carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries,» *J. of Solid State Electrochemistry,* vol. 10, nº 14, pp. 1829-1834, 2010.

[12] Y. Abu-Lebdeh and I. Dvidson, Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries, Springer, 2013.

[13] M. Barak, Electrochemical power sources: primary and secondary batteries., 1980.

[14] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White y R. T. Long, Lithium-ion batteries hazard and use assessment, Springer Science and Business Media, 2012.

[15] Y. Nishi, "Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future," *J. Power Sources,* vol. 100, pp. 101-106, 2001.

[16] C. H. Don, D. H. Kim, H. S. Kim, H. M. Shin, Y. D. Jeong, S. I. Moon, B. S. Jin, S. W. Eom, H. S. Kim, K. W. Kim, D. H. Oh and A. Veluchamy, "Thermal and electrochemical beharvior of C/LixCoO2 cell during safety test," *J. Power Sources,* vol. 175, pp. 881-885, 2008.

[17] D. Belov and M. H. Yang, "Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions," *J. Solid State Electr,* vol. 12, pp. 885-894, 2008.

[18] S. Albrecht, J. Kümpers, M. Kruft, S. Malcus, C. Vogler, M. Wahl and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Electrochemical and thermal beharvior of aluminum- and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxide Li1-x(Ni1-y-zCoyMz)O2 (M=Al, Mg)," *J. Power Surces,* vol. 119, no. 121, pp. 178-183, 2003.

[19] M. S. Whittingham, "Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries," *Chem. Rev.,* vol. 114, pp. 11414-11443, 2014.

[20] R. J. Gummow, A. de Kock and M. M. Thackeray, "Improved capacity retention in rechaargable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells," *Solid State Ion.,* vol. 69, pp. 59-67, 1994.

[21] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, "Optimized LiFePO4 for lithium battery cathodes," *J. Electrochem Soc.,* vol. 148, no. 3, pp. A224-A229, 2001.

[22] R. Fong, U. von Sacken and J. R. Dahn, "Studies of Lithium interclation into carbons using nonaqueous electrochemical cells," *J. Electrochem Soc.,* vol. 137, no. 7, pp. 2009-2012, 1990.

[23] M. V. Reddy, T. Yu, C. H. Sow, Z. X. Shen, C. T. Lim, G. V. Subba Rao and B. V. R. Chowdari, "a-Fe2O3 Nnanoflakes as an anode material for Li-ion batteries," *Adv. Funct. Mater.,* vol. 17, pp. 2792-2799, 2007.

[24] X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller and R. S. Ruoff, "Nanostructured reduced graphene oxide/Fe2O3 composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries," *ACS Nano,* vol. 5, no. 4, pp. 3333-3338, 2011.

[25] G. Zhou, D. W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z. S. Wu, L. Wen, G. Q. Lu and H. M. Cheng, "Graphene-wrapped Fe3O4 anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries," *Chemi. Mater.,* vol. 22, pp. 5306-5313, 2010.

[26] W. M. Zhang, C. L. Wu, J. S. Hu, Y. G. Guo and L. J. Wan, "Carbon coated Fe3O4 nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries," *Adv. Funct. Mater.,* vol. 18, pp. 3941-3946, 2008.

[27] L. Li, A. R. O. Raji and J. M. Tour, "Graphene-wrapped MnO2-Graphene nanoribbons anode materials for high-performance lithium ion batteries," *Adv. Mater.,* vol. 25, no. 43, pp. 6298-6302, 2013.

[28] H. Xia, M. Lia and L. Lu, "Nanoflaky MnO2/carbon nanotube nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem.,* vol. 20, pp. 6896-6902, 2010.

[29] M. N. Obrovac y V. L. Chevrier, «Alloy Negative Electrodes for Li-ion batteries,» *Chem. Rev.,* vol. 114, nº 23, pp. 11444-11502, 2014.

[30] W. J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources,* vol. 196, pp. 13-24, 2011.

[31] R. A. Sharma and R. N. Seefurth, "Thermodynamic properties of the Lithium-Silicon system," *J. Electrochem. Soc.,* vol. 123, no. 12, p. 1763, 1976.

[32] H. Okamoto, "Li-Si (Lithium-Silicon)," *J. Phase. Equilib. Diff.,* vol. 30, no. 1, pp. 118-119, 2009.

[33] M. N. Obrovac and L. Christensen, "Structural changes in silicon anodes during lithium insetion/extraction," *Electrochem Solid St,* vol. 7, no. 5, pp. A93-A96, 2004.

[34] M. N. Obrovac and L. J. Krause, "Revesible cycling of crystalline silicon powder," *J.Electrochem. Soc.,* vol. 154, no. 2, pp. A103-A108, 2007.

[35] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem. Rev.,* vol. 104, pp. 4303-4417, 2004.

[36] J. Y. Song, Y. Y. Wang and C. C. Wan, "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources,* vol. 77, pp. 183-197, 1999.

[37] J. W. Fergus, "Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries," *J. of Power Sources,* vol. 1955, pp. 4554-4569, 2010.

[38] K. Murata, S. Izuchi and Y. Yoshihisa, "An overview of the research and development of the solid polymer electrolyte batteries," *Electrochim. Acta,* vol. 45, pp. 1501-1508, 2000.

[39] A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, "Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemicla studies," *J. Power Sources,* vol. 194, pp. 601-609, 2009.

[40] S. S. Zhang, "An unique lithium salt for the improved elecrolyte of Li-ion Battery," *Electrochem. Commun.,* vol. 8, pp. 1423-1428, 2006.

[41] Z. Chen, J. Liu and K. Amine, "Lithium difluoro(oxalato)borato as salt for lithium-ion batteries," *Electrochem Solid-St,* vol. 10, no. 3, pp. A45- A47, 2007.

[42] M. Kerner, N. Plylahan, J. Scheers and P. Johansson, "Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts," *RSC Advances,* vol. 6, pp. 23327-23334, 2016.

[43] K. Xu, «Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond,» *Chem. Rev.,* vol. 114, pp. 11503-11618, 2014.

[44] M. Ulldemolins, F. Le Cras, B. Pecquenard, V. P. Phan, L. Martin and H. Martinez, "Investigation on the part played by the solid electrolyte interphase on the electrochemical performances of the silicon electrode for lithium-ion battery," *J. Power Sources,* vol. 206, pp. 245-252, 2012.

[45] H. Shin, J. Park, A. M. Sastry and W. Lu, "Effects of fluoroethylene carbonate (FEC) on anode and cathode interfaces at elevated temperatures," *J. Electrochem. Soc.,* vol. 162, no. 9, pp. A1683-A1692, 2015.

[46] P. B. Balbuena and Y. Wang, Lithium-Ion Batteries Solid-Electrolyte Interphase, Imperial College Press, 2004.

[47] K. W. Schroder, H. Celio, L. J. Webb y K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem,* nº 116, pp. 19737-19747, 2012.

[48] R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins y Y. Cui, «Impedance analysis of Silicon nanowires lithium ion batteries anodes,» *J. Phys. Chem. c,* vol. 113, p. 11390, 2009.

[49] E. Quiroga-González, E. Ossei-Wussu, J. Carstensen and H. Föll, "How to make optimized arrays of Si wires suitable as superior anode for Li-ion batteries," *J. Electrochem. Soc.,* vol. 158, no. 11, pp. E119-E123, 2011.

[50] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B. W. Sheldon and J. Wu, "Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: A review," *Adv. Energy Mater.,* vol. 4, p. 1300882, 2014.

[51] P. R. Abel, Y.-M. Lin, H. Celio, A. Heller and C. B. Mullins, "Improving the stability of nanostructured Silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation," *ACS Nano,* vol. 6, no. 3, pp. 2506-2516, 2012.

[52] E. Quiroga-González, J. Carstensen and H. Föll, "Good cycling performance of high-density arrays of Si microwires as anode for Li ion batteries," *Electrochim. Acta,* vol. 101, pp. 93-98, 2013.

[53] C. K. Chan, R. Ruffo, S. Sae Hong y Y. Cui, «Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes,» *J. Power Sources,* vol. 189, pp. 1132-1140, 2009.

[54] M. Ge, J. Rong, X. Fang, A. Zhang, Y. Lu and C. Zhou, "Scalable preparation of porous silicon anoparticles and their application for lithium-ion battery anodes," *Nano Res.,* vol. 6, no. 3, pp. 174-181, 2013.

[55] Y. He, B. Yang, K. Yang, C. Brown, R. Ramasamy, H. Wang, C. Lundgren and Y. Zhao, "Designing Si-based nanowall arrays by dynamic shadowing growth to tailor the performance of Li-ion battery anodes," *J. Mater. Chem.,* vol. 22, pp. 8294-8303, 2012.

[56] X. Chen, C. Li, M. Grätzel, R. Kostecki and S. S. Mao, "Nanomaterial for renewable energy production and storage," *Chem. Soc. Rev,* vol. 41, no. 23, p. 7909, 2012.

[57] A. Backes, M. Leitgeb, A. Bittner and U. Schmid, "Temperature dependent pore formation in Metal Assisted Chemical Etching of Silicon," *J. Solid State Sci. Technol,* vol. 12, no. 5, pp. P653-P656,

2016.

[58] H. Y. Harada, X. Li, P. W. Bohn and R. G. Nuzzo, "Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si Nanoelectrochemical Orthogonal Fotoluminescent Porous pixel arrays," *J. Am. Chme. Soc,* vol. 123, pp. 8709-8717, 2001.

[59] S. Nichkalo, A. Druzhinin, O. Ostapiv and M. Chekaylo, "Role of Ag-catalyst morphology and molarity of AgNO3 on the size control of Si nanowires produced by metal-assisted chemical etching," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* vol. 674, no. 1, pp. 69-75, 2018.

[60] K. Tsujino and M. Matsumura, "Morphology of nanoholes formed in silicon by wet etching in solutions containing HF and J2O2 at different concentrations usins silver nanoparticles as calysts," *Electrochim. Acta,* vol. 53, pp. 28-34, 2007.

[61] T. Hadjersi, N. Gabouze, E. S. Kooij, A. Zinine, A. Ababou, W. Chegui y A. Djeghri, «Metal-assisted chemical etching in HF/Na2S2O8 or HF/KMnO4 produces porous silicon,» *Thin Solid Films,* vol. 459, pp. 271-275, 2004.

[62] L. A. Nagahara, T. Ohmori, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Effects of HF solution in the electroless deposition process on silicon surfaces," *J. Vac. Sci. Technol.,* vol. 11, no. 4, pp. 763-767, 1993.

[63] O. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González and N. R. Silva-González, "Silicon microstructures through the production of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching, used as saccrificial material," *J. of Mat. Sci.,* vol. 54, pp. 2351-2357, 2019.

[64] Y. Liu, G. Ji, J. Wang, X. Liang, Z. Zou and Y. Shi, "Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H2O2 concentration," *Nanoscale Res. Lett.,* vol. 7, p. 663, 2012.

[65] J. Heinze , «Cyclic Voltammetry_Eelectrochemical Spectroscopy,» *Angewandte Chemie International Edition in English,* vol. 23, nº 11, pp. 831-847, 1984.

[66] A. G. Fogg y J. Wang, «Terminology and convention for electrochemical stripping analsis (Technical report),» *Pure Appl. Chem,* vol. 71, nº 5, pp. 891-897, 1999.

[67] R. L. Hurt y J. R. Macdonald, «Distributed circuit elements in impedance spectroscopy: a unified treatment of conductive and dielectric systems,» *Solid State Ionics,* vol. 20, pp. 111-124, 1986.

[68] L. Fu, Q. Qu, R. Holze and Y. Wu, "A comment on the nedd to distinguish between cell and electrode impedances," *J. Solid State Electr.,* vol. 23, pp. 717-724, 2019.

[69] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder y G. E. Muilenberg, Handbook of X-Ray photoelectron Spectroscopy.

[70] J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein and P. Marcus, "XPS study of Li ion intercalation in V2O5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal.," *Electrochim. Acta,* vol. 52, no. 18, pp. 5644-5653, 2007.

[71] A. Adriaens, L. Vna Vaeck y F. Adams, «Atatic secondary ion mass apectrometry part 1 Methodology and structural interpretation,» *Mass Spectrometry Rewiews,* vol. 18, pp. 1-47, 1999.

[72] D. W. Mogk. [En línea]. Available: http://serc.sacrleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/ToFSIMS.html.

[73] D. B. Holt y D. C. Joy, SEM Microcharacterization of Semiconductors, 2000.

[74] A. Backes y U. Shmid, «Impact of doping level on the metal assisted chemical etching of p-type silicon,» *Sensor. Actuator. B Chem.,* vol. 193, pp. 883-887, 2014.

[75] N. Geyer, N. Wollschläger, B. Fuhrmann, A. Tonkikh, A. Berger, P. Werner, M. Jungmann, R. Krause-Rehberg y H. S. Leipner, «Influence of the doping level on the porosity of silicon nanowires prepared by metal-assisted chemical etching,» *Nanotechnology,* vol. 26, nº 24, pp. 245301-245307, 2015.

[76] C. Chiappini, X. Liu, J. Fakhoury y M. Ferrari, «Biodegradable porous silicon barcode nanowuires with defined geometry,» *Adv. Funct. Mater,* vol. 20, pp. 2231-2239, 2010.

[77] C. Chartier, S. Bastide y C. Ley-Clement, «Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H2O2,» *Electrochim. Acta,* vol. 53, nº 17, pp. 5509-5516, 2008.

[78] Y. Qu, H. Zhou y X. Duan, «Porous silicon nanowires,» *Nanoscale,* vol. 3, pp. 4060-4068, 2011.

[79] V. Aca-López, E. Quiroga-González, E. Gómez-Barojas, J. Swiatowska y J. A. Luna-López, «Effects of the doping level in the production of silicon nanowalls by metal assited chemical etching,» *Mater. Sci. Semicond. Process,* vol. 118, p. 105206, 2020.

[80] E. Budevski, G. Staikov and W. Lorenz, Electrochemical phase formation and growth, Germany: VCH, 1996.

[81] E. Quiroga-González and H. Föll, "Fundamentals of Silicon Porosification via Electrochemical Etching," in *Porous Silicon: Formation and Properties*, CRC Press (Taylor & Francis group), 2015.

[82] E. Quiroga-González, M. A. Juárez-Estrada y E. Gómez-Barojas, «Light enhanced metal assisted chemical etching of silicon,» *ECS Transactions,* vol. 86, nº 1, pp. 55-63, 2018.

[83] Y. Li and C. Duan, "Bubble-regulated silicon nanowire synthesis surfaces by metal-assisted chemical etching," *Langmuir,* vol. 31, pp. 12291-12299, 2015.

[84] O. Pérez-Díaz, E. Quiroga-González and N. R. Silva-González, "Silicon microstructures through the production of silicon anowires by metal-assisted chemical etching used as sacrificial material," *J. Mater. Sci.,* vol. 54, pp. 2351-2357, 2019.

[85] K. Tsujino y M. Matsamura, «Helical nanoholes bored in silicon by wet chemical using platinum nanoparticles as catalyst,» *Electrochem. Solid-State Lett.,* vol. 8, nº 12, pp. C193-C195, 2005.

[86] E. Quiroga-González, W. Bensch, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, R. López-Estopier y K. Monfill-Leyva, «On the photoluminescence of multilayer arrays of silicon rich oxide with high silicon content prepared by low pressure chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films,* vol. 519, pp. 8030-8036, 2011.

[87] J. Pereira, L. E. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Y. Duluard, E. H. Oubensaid, P. Lefaucheux, M. Boufnichel y P. Ranson, «In situ x-ray photoelectron spectroscopy analysis of SiOxFy passivation layer obtained in a SF6/O2 cryoetching process,» *Applied Physics Letters,* vol. 94, p. 071501, 2009.

[88] B. Philippe, R. Deddryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Goirgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau y K. Edström, «Nanosilicon electrodes for lithium.ion batteries: interfacial mechanisms studied by hard and soft X-ray photoelectron spectroscopy,» *Chem, of Mater.,* vol. 24, pp. 1107-1115, 2012.

[89] K. Schroder, H. Celio, L. J. Webb y K. J. Stevenson, «Examining solid electrolyte interphase formation on crystalline silicon electrodes: influence of electrochemical preparation and ambient exposure conditions,» *The journal of phys. chem.,* vol. 116, pp. 19737-19747, 2012.

[90] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim y H.-J. Sohn, «Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries,» *Chem. Soc. Rev.,* vol. 39, nº 8, p. 3115, 2010.

[91] J. Saint, M. Morcrette, D. Larche, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Pérès, D. Talaga, M. Couzi y J. -M. Tarascon, «Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of Silicon-carbon composites,» *Adv. Funct. Mater.,* vol. 17, pp. 1765-1774, 2007.

[92] Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou y L. Mai, «Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries,» *Chem. Soc. Rev.,* vol. 48, p. 285, 2019.

[93] S. Xun, X. Song, L. Wang, M. E. Grass, Z. Liu, V. S. Battaglia y G. Liu, «The effects of native oxide surface layer on the electrochemical performance of Si nanoparticle-based electrodes,» *J. Electrochem. Soc.,* vol. 158, nº 12, pp. A1260-A1266, 2011.

[94] T. Kim, S. Park y S. M. Oh, «Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study on Li+ uptake/extraction mechanism in SiO electrode,» *J. Electrochem. Soc.,* vol. 154, nº 12, pp. A1112-A1117, 2007.

[95] «NIST XPS database,» [En línea]. Available: https://srdata.nist.gov/xps/Spec_query.aspx?EType=PE&ENE=96.2&ENEERR=1.0&EType1=-1&ENE1=&ENEERR1=1.0&EType2=-1&ENE2=&ENEERR2=1.0&EType3=-1&ENE3=&ENEERR3=1.0.

[96] Y. M. Nikolenko y A. M. Ziatdinov, «XPS studies of graphite compounds with fluorine and pentafluorides,» 2002.

[97] C. Pereira-Nabais, J. Swiatowska, A. Chagnes, F. Ozanam, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocaru, M. Cassir y P. Marcus, «Interphase chemistry of Si electrodes used as anodes in Li-ion batteries,» *Appl. Surf. Sci.,* vol. 266, pp. 5-16, 2013.

[98] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan y R. Fasching, «Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-Ion battery anodes,»

Langmiur, vol. 28, pp. 965-976, 2012.

[99] E. Quiroga-González, J. Carstensen y H. Föll, «Structural and electrochemical investigation during the first charging cycles of silicon microwire array anodes for high capacity lithium ion batteries,» *Materials,* vol. 6, pp. 626-636, 2013.

[100] Y. Li, B. Chang, T. Li, L. Kang, S. Xu, D. Zhang, L. Xie y W. Lian, «One-step synthesis of hollow structured Si/C composites based on expandable microspheres as anodes for lithium ion batteries,» *Electrochem. Comm.,* vol. 72, pp. 69-73, 2016.

[101] E. Luais, J. Sakai, S. Desplobain, G. Gautier, F. Tran-Van y F. Ghamouss, «Thin and flexible silicon anode based on integrated macroporous silicon film onto electrodeposited copper current collector,» *J. Power Sources,* vol. 242, pp. 166-170, 2013.

[102] K. Kang, H. Lee, D. Han, G. Kim, D. Lee, G. Lee, Y. Kang y M. Jo, «Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three dimensional Li-ion battery,» *Appl. Phys. Lett.,* vol. 96, p. 0531101, 2010.

[103] S. Hansen, E. Quiroga-González, C. Jürgen y H. Föll, «Size-dependent cyclic voltammetry of silicon microwire anodes for lithium ion batteries,» *Electrochim. Acta,* vol. 217, pp. 283-291, 2016.

[104] M. R. Babaa, A. Moldabayeva, M. Karim, A. Zhexembekova, Y. Zhang, Z. Bakenov, A. Molkenova y I. Taniguchi, «Development of a novel SiO2 based composite anode material for Li-ion batteries,» *Materials Today: Proceedings,* vol. 4, nº 3, pp. 4542-4547, 2017.