

Universidad Nacional Autónoma de
México
Facultad de Ingeniería



Efecto de la química de superficies
en un ánodo de batería de ion de litio

Tesis

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

Presenta:

Alejandro José Alvarez Barragán

Director de Tesis: Dr. Adrián Espinosa Bautista



Ciudad de México, Agosto 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

La realización de este proyecto no pudo haberse llevado a cabo sin la colaboración conjunta del Centro de Diseño de la Facultad de Ingeniería de la UNAM y el Colegio Bourns de Ingeniería de la Universidad de California, Riverside. La experiencia vivida en esa institución representó un gran desarrollo personal y profesional. Se espera que este trabajo de investigación tan solo sienta las bases para proyectos más ambiciosos que puedan significar un aporte importante al extenso y creciente estudio de materiales nanoestructurados, así como de sus aplicaciones.

Agradezco a toda institución involucrada en mi desarrollo, específicamente a la UNAM por formarme como ingeniero, y a todos los profesores que han contribuido significativamente a mi formación profesional.

Agradezco también el gran apoyo de Lanlan Zhong, quien me ayudó mucho con los análisis de microscopía en el SEM. A Jesús Hernández, quien me orientó constantemente durante mi estancia en UCR. Al Dr. Mangolini, por abrirme las puertas de su laboratorio. Y a los doctores Aguilar y Espinosa, por confiar en mí para formar parte de esta estancia, la cual considero un punto de inflexión en mi vida, así como en mi forma de verla.

A mis amigos, porque siempre han estado conmigo.

A mi familia, pues soy quien soy, estoy donde estoy gracias a ellos

Tabla de contenido

<i>Tabla de contenido</i>	<i>iii</i>
<i>Resumen</i>	3
<i>Abstract</i>	3
<i>Introducción</i>	4
<i>Capítulo 1: Marco teórico y estado del arte</i>	8
<hr/>	
1.1 Antecedentes históricos y conceptos básicos	8
1.1.1 Las baterías en el tiempo	8
1.1.2 Funcionamiento general de una batería	9
1.1.3 Tipos de baterías	11
1.1.4 Parámetros relevantes en el estudio de baterías	16
1.2 La batería de ion de litio	18
1.2.1 Breve historia	18
1.2.2 Electroquímica de la batería de ion de litio	19
1.2.3 Tipos de cátodo	20
1.2.4 Tipos de ánodo	24
<i>Capítulo 2: Silicio y nanotubos de carbono</i>	26
<hr/>	
2.1 Propiedades de los nanotubos de carbono	26
2.1.1 Otros alótropos del carbono	26
2.1.2 Nanotubos de carbono	28
2.2 Propiedades del silicio	32
2.2.1 Silicio cristalino y la física de los semiconductores[27]	32
2.2.2 Silicio amorfo y las celdas solares	33
2.3 Arquitecturas NTC - Si	35
2.3.1 Aleación Si-Li y su inherente expansión volumétrica[30]	36
2.3.2 Nanopartículas y primeras arquitecturas nanoestructuradas	37
2.3.3 Nanoestructuras de NTC-Si	40
2.4 Interfaz de electrolito sólido	43

<i>Capítulo 3: Metodología y planteamiento</i>	46
3.1 Planteamiento del problema y propuesta de solución	46
3.2 Metodología de trabajo en el laboratorio	47
3.3 Síntesis de materiales	49
3.3.1 Deposición de NTC	49
3.3.2 Deposición química de vapor del silicio (CVD)	50
3.4 Caracterización	56
3.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	56
3.4.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	57
3.5 Funcionalización de la superficie	58
3.6 Fabricación y prueba de baterías	61
<i>Capítulo 4: Análisis de resultados</i>	63
4.1 Imágenes SEM y TEM	63
4.2 Mediciones galvanostáticas	68
4.2.1 Ánodos de referencia	68
4.2.2 Electrodo funcionalizado	72
<i>Capítulo 5: Conclusiones</i>	76
<i>Referencias</i>	79

Resumen

Se propuso una nueva alternativa para la producción de ánodos de baterías de ion de litio con mayor capacidad específica y mejor estabilidad en el número de ciclos. Una estructura de nanotubos de carbono y silicio fue empleada como material anódico. En investigaciones previas, esta combinación ha arrojado resultados promisorios. Se utilizó una malla de acero inoxidable como sustrato y se aplicó una técnica de deposición química de vapor (CVD) para la deposición del Si. Adicionalmente, la superficie del ánodo fue alterada químicamente a través del ensamble de una larga cadena de carbono. El objetivo de este paso es modificar la interfaz de electrolito sólido (IES), la cual ha demostrado ser perjudicial en el rendimiento de este tipo específico de ánodos. Posteriormente se fabricaron y probaron pequeñas celdas de ion de litio. Los resultados obtenidos fueron comparados con los de un ánodo de referencia (sin modificación química) para poder interpretar los efectos que tiene la química de superficies en el desempeño del electrodo.

Abstract

A new approach was proposed for the production of lithium-ion battery anodes with better specific capacity and cycling. A composite carbon nanotubes-silicon nanostructure was used as anodic material. In terms of negative anode research, these combination has yielded promising results in the past years. A stainless steel mesh was used as a substrate for holding the CNT, whilst a chemical vapor deposition (CVD) technique was applied for Si deposition. In addition, the anode's surface was chemically modified by assembling a long carbon chain on it. The purpose of this step is to modify the solid electrolyte interface (SEI), which has proved to reduce performance on this specific type of anodes. Coin cells were fabricated and tested afterwards. Results were compared with the ones obtained for a baseline anode (without chemical modification) in order to analyze the role of surface chemistry on the electrode's performance.

Introducción

Han pasado más de 50 años desde la creación del primer circuito integrado. A partir de ese entonces, la industria de los semiconductores se ha abierto paso como una de las más influyentes en la vida diaria del ser humano. Un incesante avance tecnológico ha sido presenciado por 3 generaciones, y aún continúa prometiendo logros importantes para las siguientes décadas, antes de que las limitaciones dimensionales de los circuitos integrados den fin a esta revolución.

La tecnología sigue avanzando incansablemente. Se ha visto con naturalidad cómo los dispositivos electrónicos que forman parte de la vida diaria pasan de ser maravillas de la tecnología a pedazos inservibles de chatarra en tan sólo unos cuantos años. En la actualidad se cuenta con tabletas electrónicas, teléfonos —incluso televisiones— inteligentes, cámaras digitales, reproductores de música portátiles, calculadoras, diminutas tarjetas de memoria con enorme capacidad, laptops, entre muchos otros dispositivos. Para muchas personas en el mundo actual, vivir sin estos aparatos sería casi impensable.

A lo largo del tiempo, otra industria importante ha caminado a un lado del constante desarrollo de los semiconductores. La química de las baterías ha sido capaz de alimentar con la energía necesaria a varios dispositivos electrónicos portátiles. Sin embargo, los avances en este campo de la ingeniería no han sido tan fructíferos como los logrados con el desarrollo de circuitos integrados. Una de las grandes limitaciones en la innovación de nuevos dispositivos electrónicos tiene como causa principal la ausencia de baterías lo suficientemente pequeñas y duraderas que puedan dotarlos de energía por un largo periodo de tiempo. En la actualidad se está en un cuello de botella generado principalmente por un lento desarrollo de baterías, el cual contrasta con el fuerte impulso con el que aún cuenta la tecnología de los semiconductores.

El descubrimiento y caracterización de nuevos materiales nanoestructurados ha dado pie a un intenso proceso de investigación que busca revolucionar la industria de las baterías. Si bien el cambio de materiales implica una larga y compleja reestructuración en la mayoría de las industrias, eventualmente llega el momento en que se vuelve necesario el encontrar soluciones revolucionarias que abran la oportunidad de desarrollar una tecnología que, desde hace ya algunos años, ha llegado a su límite.

Además de facilitar el transporte y manejo de dispositivos electrónicos móviles, el desarrollo de baterías más poderosas puede llegar a otros campos que son igualmente importantes para las sociedades civilizadas. Aún se buscan baterías que sustituyan a los motores de combustión interna que impulsan a los automóviles sin quitarles la funcionalidad y eficiencia que se ha podido alcanzar en más de 100 años de evolución de esta industria.

Los retos que se presentan en el desarrollo de mejores baterías son ambiciosos. Sin embargo, el hecho de tener objetivos claros le da razones a la investigación en este campo de la ingeniería para seguir buscando soluciones novedosas que representen un cambio agresivo en el ya estancado rumbo que recorre este tipo de tecnologías.

La presente tesis busca apoyarse en nuevas arquitecturas basadas en nanotubos de carbono (NTC) y silicio que se han podido establecer como la punta de lanza en investigación de ánodos de baterías de litio. De esta manera se ha buscado dar un paso adelante al modificar químicamente la superficie del material para observar cómo este proceso influye en el rendimiento de las celdas de prueba fabricadas en el laboratorio.

En el capítulo 1 se busca plantear el escenario general en donde se encuentran las baterías en la actualidad. Asimismo, se hace un breve repaso sobre los principios de funcionamiento de una batería, indicando cuáles son los elementos más importantes y qué papeles juegan en el accionar del dispositivo. Con el objetivo de tener una referencia con la cual comparar el rendimiento de las celdas de ion de litio, se presentan los tipos de baterías más utilizados e influyentes en la actualidad. Por último se señala la importancia que tienen algunos parámetros como la densidad energética, capacidad de descarga y número de ciclos en el rendimiento de una batería, y cómo estos determinan su nivel de rentabilidad y calidad.

Introducción

El capítulo 2 se enfoca en las novedosas técnicas que se han desarrollado en el área de materiales nanoestructurados para mejorar el rendimiento de los ánodos en las baterías de ion de litio. Específicamente, se profundiza sobre la arquitectura de NTC cubiertos con silicio amorfo. Las propiedades de estos dos materiales son analizadas y se mencionan las grandes ventajas de estas estructuras. De igual manera se discuten los principales problemas que les ha impedido irrumpir de lleno en la industria y la producción en masa. Por último, se plantea la posible solución a estos obstáculos, y se exponen los mecanismos por los cuales se hace válido pensar en resultados exitosos.

En el capítulo 3 se presenta el procedimiento que se llevó a cabo para la realización de este proyecto. Se explican a detalle los pasos que se siguieron para recubrir sustratos de acero inoxidable con NTC. Posteriormente, se ahonda en la teoría que hay detrás de la técnica de deposición química de vapor (CVD), utilizada para depositar el silicio alrededor de los nanotubos. Asimismo se describe la caracterización que se hizo de los materiales con ayuda de los microscopios electrónicos de barrido (SEM) y transmisión (TEM). Finalmente, se describe el proceso de modificación química de la superficie que se efectuó en los ánodos, así como los pasos realizados para la fabricación de las baterías que posteriormente fueron probadas.

En el cuarto capítulo se presentan y analizan las imágenes obtenidas tras la caracterización de los ánodos fabricados. También se muestra la información gráfica de los resultados obtenidos tras probar las baterías por varios días. Los datos de las baterías antes y después de la modificación química de la superficie del ánodo son estudiados. Se muestran gráficas de capacidad de descarga contra el número de ciclos, así como de corriente y voltaje contra tiempo, las cuales proveen la información necesaria para discutir los resultados, plantear conclusiones y proponer futuros proyectos. Este análisis de resultados se incluye en la sección de conclusiones de esta tesis.

Es preciso mencionar la colaboración que hubo entre la Facultad de Ingeniería de la UNAM y el *Bourns College of Engineering* de la Universidad de California, campus Riverside, para la realización de este proyecto. El propósito de este novel programa está enfocado al desarrollo de futuros investigadores que buscan adquirir experiencia en laboratorios de vanguardia en esta universidad estadounidense. La presentación del arduo trabajo que se realizó en esa estancia también tiene como objetivo dar validez al esfuerzo conjunto que han hecho ambas instituciones.

Capítulo 1: Marco teórico y estado del arte

1.1 Antecedentes históricos y conceptos básicos

1.1.1 Las baterías en el tiempo

Los seres humanos nos vemos completamente inmersos en una rutina plagada de aparatos de consumo que nos ayudan a llevar a cabo tareas que, años atrás, hubiera sido imposible culminar. Desde el encendido del auto hasta la música que se escucha al hacer ejercicio, las baterías se han vuelto parte de nuestra vida diaria. Sin embargo, no todo ha sido así desde un principio. Años atrás, científicos que ahora son reconocidos por su influyente aporte a la electroquímica y sus aplicaciones, sentaron bases para el cómodo mundo que una buena parte de los seres humanos disfrutamos en la actualidad. Existen registros de dispositivos antiguos que presumiblemente fueron utilizados para generar electricidad a partir de reacciones químicas[1]. No obstante, los primeros experimentos formales relacionados con el tema datan de finales del siglo XVIII. El científico italiano, Alessandro Volta, es reconocido como el inventor de la primera batería eléctrica. En 1799, utilizando capas de zinc y cobre inmersas en un electrolito de ácido sulfúrico, Volta logró generar electricidad a partir de las reacciones entre estos tres componentes del sistema [2]. Este hecho marcó la pauta para futuras investigaciones. No se requirió mucho tiempo para mejorar el rendimiento de la batería de Volta. En 1836, el químico inglés, John Frederik Daniell, utilizó 2 electrolitos diferentes para evitar la generación de burbujas de hidrógeno, las cuales disminuían el rendimiento en el diseño de Volta[1]. Zinc y cobre volvieron a ser el ánodo y cátodo del sistema, respectivamente. Los electrolitos utilizados fueron sulfatos de zinc y de cobre.

No fue sino hasta finales del Siglo XIX cuando la comercialización de baterías tomó fuerza. Entonces se comenzaron a desarrollar nuevos diseños compuestos por diferentes materiales para ánodos y cátodos, así como nuevos electrolitos que aumentan la eficiencia de las baterías, además de mantener una buena rentabilidad en su producción[1].

1.1.2 Funcionamiento general de una batería

Los conceptos básicos del funcionamiento de las baterías no han cambiado demasiado desde el invento de Volta. A muy grandes rasgos, la química de las baterías tiene como objetivo principal liberar electrones y hacerlos circular a través de un sistema. El mecanismo a partir del cual sucede este proceso utiliza reacciones de oxidación y de reducción (rédox). En la reacción de oxidación, un compuesto reacciona con un ion para obtener un nuevo producto al tiempo de generar electrones libres. En la reacción de reducción, por otro lado, son iones, electrones libres y una sustancia los que se combinan para generar un nuevo compuesto. Este proceso es representado en la Figura 1.1. El resultado de la combinación de estas dos reacciones se presenta como movimiento de electrones, generando así electricidad.

En general siempre se habla de 5 elementos esenciales para producir energía eléctrica con una batería. A continuación se presenta el papel que juega cada uno de esto[3].

Cátodo

El cátodo es un electrodo que está conectado a la terminal negativa de una batería. Se encarga de “atrapar” los electrones que son generados en el ánodo. El material del que está formado el cátodo es parte de la reacción de reducción que se desarrolla en este componente de la batería.

Ánodo

El ánodo está conectado a la terminal positiva de la batería. En él ocurre la generación de electrones libres, los cuales surgen de la reacción de oxidación que se lleva a cabo entre el material del que está constituido el ánodo y su interacción con iones provenientes del electrolito.

Electrolito

El electrolito es el medio encargado de transportar los electrones de un electrodo a otro. Está compuesto por iones libres (usualmente de sales orgánicas disueltas en un solvente ionizante), los cuales funcionan como portadores de carga en la batería.

Separador

Para evitar que los electrodos se toquen durante la reacción química se emplea un separador. Este componente sigue permitiendo el paso de los iones debido a que es un material microporoso, al tiempo que se comporta como una barrera entre ánodo y cátodo para evitar cortos circuitos.

Colector

El colector canaliza la corriente generada y la dirige hacia el circuito externo que esté conectado a la batería. Hay colectores conectados a ambos electrodos. Estos deben estar hechos de materiales conductores para transportar la corriente a la carga conectada.

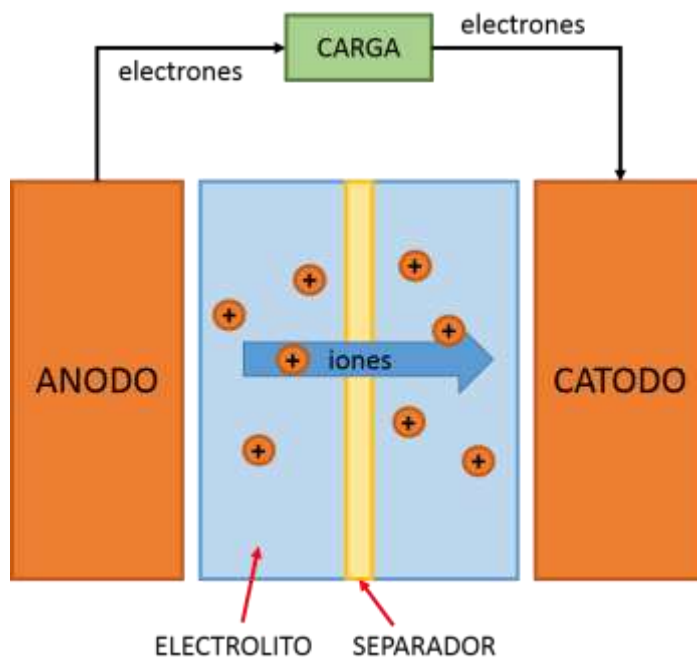


Figura 1.1: Funcionamiento general de una batería

A lo largo del tiempo se ha experimentado con diferentes compuestos para la fabricación de baterías. Sin importar las sustancias utilizadas, su electroquímica básica sigue siendo la misma.

1.1.3 Tipos de baterías

Hoy en día existe una gran variedad de baterías que son utilizadas de acuerdo a su costo y diferentes aplicaciones. Entre las más importantes se encuentran las baterías alcalinas, las de óxido de plata, las de plomo – ácido y las de ion de litio. Todas ellas cuentan con electrodos, electrolito, separadores y colectores para su correcto funcionamiento. Sin importar qué material se esté usando, al final todo se trata de mover electrones a partir de la reacción de óxido-reducción. Es importante dar un pequeño repaso al accionar de cada una de estas baterías para comprender en mayor medida lo que sucede en ellas.

Baterías alcalinas (Zn-MnO₂)

Tras su invención en 1956, las baterías alcalinas han logrado desbancar a las pilas de zinc-carbono en el mercado de baterías portátiles. El diagrama de una batería alcalina típica doble A se observa en la Figura 1.2. Entre las mejoras que surgieron con el lanzamiento de estas baterías están su considerable aumento en la densidad energética, un mejor rendimiento a bajas temperaturas, menor resistencia interna y mejor rendimiento a diferentes demandas de corriente[4]. A pesar de que la mayoría de las baterías alcalinas no son recargables, éstas se mantienen en el mercado debido a su bajo costo y aceptable rendimiento. Si bien no son utilizadas para equipos electrónicos de alta tecnología, aún se emplean en una amplia gama de productos —desde relojes hasta cámaras digitales, pasando por juguetes a control remoto y algunos reproductores de mp3— que siguen siendo diseñados para funcionar con este tipo de baterías.

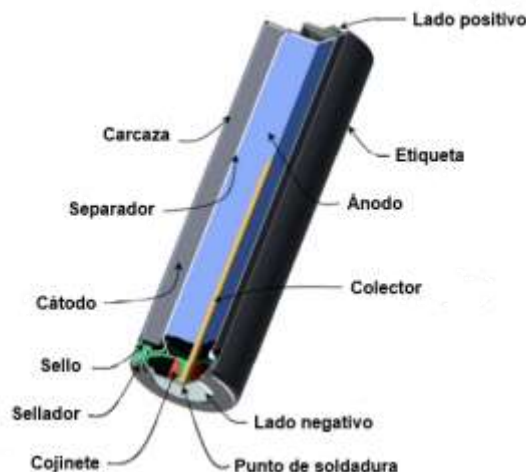
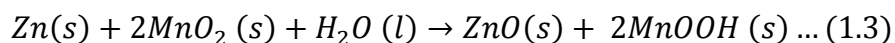
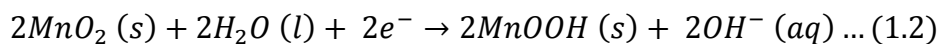
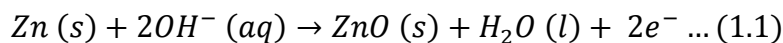


Figura 1.2: Diagrama de una batería alcalina[4]

La electroquímica de las baterías alcalinas consiste en la reducción de un cátodo de óxido de manganeso y en la oxidación de un ánodo de zinc. El electrolito utilizado es hidróxido de potasio. Las reacciones involucradas son las siguientes[4]:



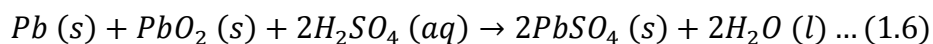
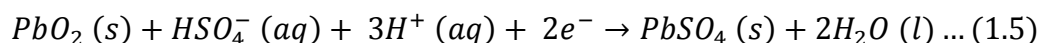
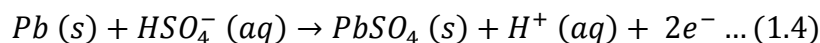
Donde la media reacción (1.1) corresponde a la reacción de oxidación en el ánodo y la media reacción (1.2) a la reacción de reducción en el cátodo. En (1.3) se ve representada la reacción total del proceso. En (1.1) el cátodo de zinc consume iones hidróxido para generar óxido de zinc y agua, liberando 2 electrones. En (1.2) el cátodo de dióxido de manganeso consume agua y atrapa los 2 electrones generados por la reacción de oxidación para producir iones hidróxido. Es importante notar que el electrolito de hidróxido de potasio no es parte de la reacción debido a que la cantidad de iones hidróxido que se consumen y producen en ambos procesos es la misma.

Una lata de acero confina a los materiales activos y sirve como el colector del cátodo, mientras que el colector del ánodo está hecho de latón. Evidentemente, una celda alcalina también cuenta con un separador para evitar la aparición de cortos circuitos.

Baterías de plomo-ácido

Entre las baterías usadas en la actualidad, las de plomo-ácido han permanecido vigentes por la mayor cantidad de tiempo. Fueron inventadas en 1859 por Gaston Planté, y continúan siendo utilizadas a gran escala para encender motores de auto. Estas baterías son muy pesadas. Además cuentan con una muy baja relación energía/peso debido a la alta densidad de los materiales utilizados para los electrodos. A pesar de ello, son capaces de entregar mucha potencia al sistema, la cual es esencial para mover los cilindros de un motor[5]. Su bajo costo también es un factor importante en la vigencia de las baterías de plomo-ácido.

Como es de esperarse, el elemento esencial en el funcionamiento de estas baterías es el plomo. El ánodo está compuesto únicamente de este elemento, mientras que el cátodo es una placa de óxido de plomo. El electrolito utilizado es una disolución acuosa de ácido sulfúrico. Cada batería cuenta con varias celdas de energía. Su diseño básico se observa en la Figura 1.3. El número de celdas depende del voltaje que se quiera alcanzar. Una batería de auto común normalmente cuenta con 6 celdas de 2 volts cada una, las cuales son conectadas en serie para llegar a 12 V. A continuación se presentan las reacciones involucradas en la electroquímica de estos dispositivos[6].



Cuando está cargada, la batería tiene plomo por un lado (ánodo) y óxido de plomo (cátodo) por el otro. En (1.4) se aprecia la reacción de oxidación. Al conectarse a un circuito, el ánodo de la batería reacciona con el electrolito para generar sulfato de plomo (II) y iones hidrógeno, al tiempo de liberar electrones. La reacción de oxidación en (1.5) también produce sulfato de plomo (II), además de agua. A diferencia de las baterías alcalinas, los electrodos en una batería totalmente descargada están constituidos por el mismo compuesto ($PbSO_4$), mientras que el electrolito pierde la mayor parte del ácido sulfúrico disuelto, quedando sólo agua en la sustancia. De igual manera, es necesario subrayar el papel del ion de hidrógeno en la reacción. Mientras que HSO_4^- es consumido por los dos electrodos, el ion H^+ solamente es consumido por el cátodo después de transportarse desde el ánodo donde éste es producido.

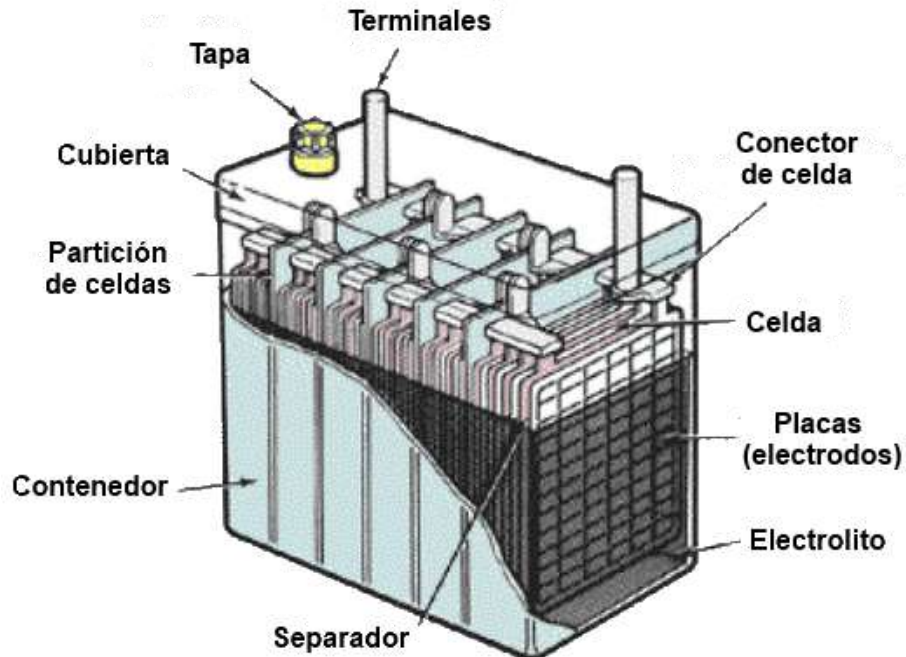


Figura 1.3: Conjunto de celdas que conforman una batería de plomo-ácido[7]

Batería de óxido de plata ($Zn-Ag_2O$)

Las baterías de óxido de plata y zinc son conocidas por dotar de energía a dispositivos electrónicos pequeños y sin tanta demanda de energía, como lo son los relojes de mano, calculadoras, audífonos para debilidad auditiva, entre otros. Su diseño se observa en la Figura 1.4. En años anteriores, las baterías de mercurio tenían dominado este mercado. Sin embargo, el desarrollo de baterías de óxido de plata contribuyó con una mejor razón de energía/peso. La razón descarga-tiempo es mucho más “plana” que la de las baterías alcalinas, lo que las hace ideales para dispositivos de baja potencia, haciéndolos funcionar por años. También se pueden utilizar arreglos más grandes de estos materiales para otro tipo de aplicaciones de mayor alcance. No obstante, para estos casos, el precio de la plata utilizada para su fabricación adquiere mayor relevancia que los costos de producción, haciendo poco rentable este tipo de arquitecturas[8].

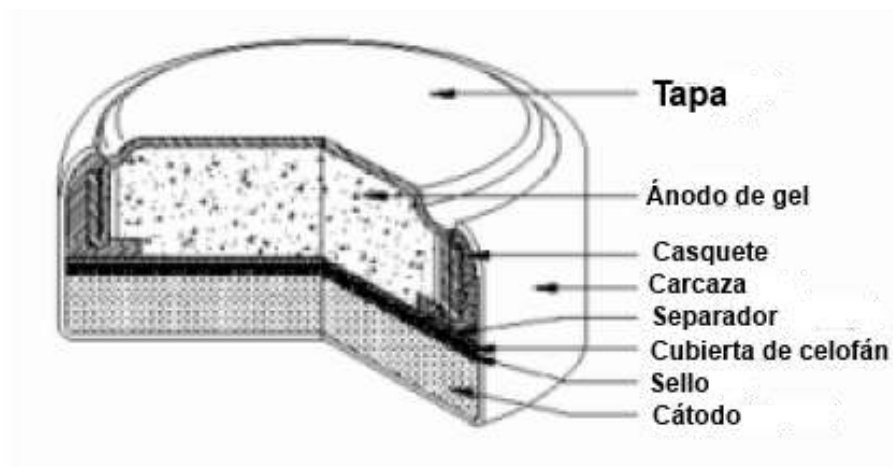
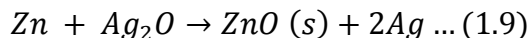
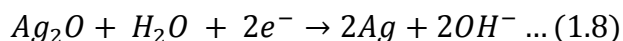
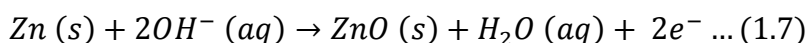


Figura 1.4: Celda miniatura de batería de óxido de plata.[8]

El ánodo de zinc en las baterías de óxido de plata está inmerso homogéneamente dentro de un gel que funciona como un electrolito compuesto por una sustancia alcalina, ya sea hidróxido de potasio o de sodio. Para aplicaciones que requieran una mayor demanda de corriente, el hidróxido de potasio le da una mayor eficiencia a la batería que el hidróxido de sodio. Para una menor demanda de corriente, tanto el hidróxido de potasio como el de sodio funcionan con la misma eficiencia[8]. El cátodo es una mezcla de óxido de plata y material conductor. Su forma es la de una placa circular y plana que se ubica en la parte baja de la celda. La electroquímica de esta batería es la siguiente[8]:



Como en los ejemplos anteriores, es posible observar la reacción del ánodo de zinc en (1.7) con la disolución iónica del electrolito para liberar agua y electrones. Al mismo tiempo, el óxido de plata en (1.8) reacciona con los productos de la ecuación de oxidación para volver a generar iones hidróxido que continúan alimentando la reacción general en (1.9). Esta reacción tiene un gran parecido con la de las baterías alcalinas, en donde los cationes del electrolito (potasio o sodio, según sea el caso) no tienen lugar en el proceso químico.

La misma cantidad de iones consumidos en el ánodo es la misma cantidad de iones producidos en el cátodo. Por otro lado, el electrolito de ácido sulfúrico acuoso sí es consumido por ambos electrodos en las baterías de plomo-ácido, hasta el punto de diluirse casi por completo en agua.

Tras analizar esta variedad de baterías, es posible entender con mayor claridad la electroquímica básica por la que éstas atraviesan. Sin importar los compuestos implicados en las reacciones, el accionar de estas celdas de energía está basado en los mismos principios inherentes a las reacciones de óxido-reducción. Por otro lado, también es preciso mencionar que los tipos de materiales, así como el diseño de las baterías, tienen una gran influencia en su funcionamiento y, por lo tanto, en las diferentes aplicaciones que se les da.

En la siguiente sección se analizará con mayor detalle las características principales de las baterías que motivan la redacción de esta tesis.

1.1.4 Parámetros relevantes en el estudio de baterías

Existen diferentes parámetros con los cuales se evalúa el funcionamiento de una batería. La duración de un ciclo de carga y descarga, por ejemplo, depende de la energía contenida y de la corriente que demanda el sistema.

Capacidad[9]

La capacidad de una batería obedece a la cantidad de carga que ésta entrega partiendo de un voltaje dado. Las unidades de este parámetro están definidas en Ampere-hora (Ah). De esta manera, una batería con capacidad de 2400 mAh puede entregar al sistema una corriente de 2.4 A durante una hora antes de llegar al voltaje de corte. Con esa misma capacidad, la batería también funcionaría a 1.2 A durante dos horas, o a 0.6 A por 4 horas.

Para fines de evaluación de materiales se utiliza la capacidad específica. Esta es una propiedad intrínseca del material y no del modelo de batería que lo contiene. La aleación Li-grafito (LiC_6), por ejemplo, tiene una capacidad específica teórica de 372 mAh/g (miliampere-hora por gramo), mientras que la aleación Si-Li alcanza más de los 4000 mAh/g. Si ambos ánodos fueran usados en dos baterías del mismo tamaño, aquella que contuviera al ánodo de silicio funcionaría hasta 10 veces más tiempo que la del ánodo de grafito.

Densidad energética y energía específica[9]

La densidad energética corresponde a la cantidad de energía que se puede ocupar en cierto volumen, mientras que la energía específica corresponde a la energía almacenada por unidad de masa. Si bien ambos parámetros son considerados en la evaluación de una batería, la densidad energética ha adquirido mayor importancia debido a que, en la mayoría de los casos, el espacio disponible marca la pauta antes que el peso en el diseño de varios dispositivos. Ambos parámetros están íntimamente relacionados con la capacidad de la batería. La diferencia radica en que la energía específica y densidad energética se definen con respecto a unidades de energía, mientras que la capacidad lo hace a partir de unidades de carga.

Razón de carga/descarga (C-rate)[9]

Este parámetro se utiliza para definir las corrientes a las que se carga o descarga una batería. La capacidad de la batería se emplea como valor de referencia. Si se considera una celda con capacidad de 2400 mAh, ésta se descargaría a una razón de 1C al imprimirle 2.4 A al sistema, o a 0.5C para una corriente de 1.2 A.

Parecería lógico el utilizar una alta razón de carga para recargar una batería. Sin embargo, algunas arquitecturas no toleran corrientes muy altas debido a que la excesiva generación de calor llega a desatar una fuga térmica. Los cargadores de batería están diseñados para dar al sistema una corriente específica sin que se vea afectada la seguridad del dispositivo. En baterías de C/LiCoO₂, por ejemplo, el circuito de protección limita la razón de carga a no más de 1C. Una baja resistencia interna en la batería reduce el calor liberado, permitiendo un mejor manejo de corriente.

Potencia específica[9]

Este valor se refiere a la cantidad de carga que entrega una batería. Una alta potencia específica implica, a su vez, una menor capacidad específica. Las aplicaciones en medios de transporte y trenes de potencia se ven favorecidas por baterías con alta potencia específica, ya que requieren de mucha mayor corriente para funcionar. La pérdida en capacidad específica es una desventaja inherente con la que se tiene que lidiar.

Número de ciclos[9]

El número de ciclos se refiere a la cantidad de procesos de carga y descarga que puede soportar una batería antes de empezar a disminuir su rendimiento (capacidad específica) considerablemente. Muchas veces la vida útil de una batería es solamente considerada con base en el número de ciclos que ésta proporciona. No obstante, es preciso considerar la duración de cada uno de ellos, la cual depende de la capacidad específica de la batería. Una batería de 100 mAh de capacidad con más de 1000 ciclos de rendimiento no necesariamente tiene una vida útil mayor a la de una celda con 300 mAh que rinda eficientemente durante 500 ciclos.

1.2 La batería de ion de litio

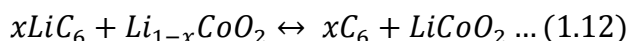
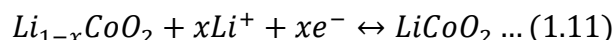
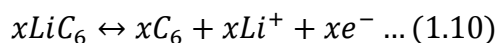
1.2.1 Breve historia

En su libro, *Lithium-ion Batteries*, Yoshio Masaki hace un breve repaso de los antecedentes a las baterías de ion de litio[7]. La primera batería de ion de litio no recargable fue desarrollada por G.N. Lewis a principios de los años 70. Este diseño utilizaba sulfuro de titanio (IV) y litio como cátodo y ánodo, respectivamente. Unos años después se empezaron a hacer intentos serios por desarrollar una batería de litio recargable. Uno de los principales problemas a los que se enfrentó la comunidad científica en aquella época se debía a la generación de dendritas en el ánodo metálico, las cuales a su vez producían partículas que penetraban el separador y provocaban un corto circuito al entrar en contacto con el cátodo[10]. Sin embargo, en 1979, Goodenough y Mizushima desarrollaron una batería que utilizaba óxido de litio cobalto (LiCoO_2) como material para el cátodo. La gran ventaja de esta innovación radica en que el LiCoO_2 actúa como donador de iones de litio, propiedad que a su vez permite utilizar ánodos de diferente material al de metal de litio[11]. Tras este avance, la seguridad en las baterías de ion de litio fue mejorada considerablemente. A la par de estos descubrimientos, Basu (1977) y Yazami (1980) demostraron que los iones de litio se pueden intercalar entre las capas de una estructura de grafito.

De esta manera fue posible utilizar un material orgánico como ánodo en sustitución del peligroso metal de litio. En 1985, Akira Yoshino desarrolló un prototipo en el que utilizó un material de carbono como ánodo y LiCoO_2 como cátodo, demostrando la prometedora capacidad de este tipo de baterías. Los años siguientes se vieron marcados por nuevos avances como la introducción de polianiones y sulfatos en el electrodo positivo, aumentando el voltaje de la celda. En 1991, Sony lanzó comercialmente la primera batería de ion de litio, desarrollada por Asahi Kasei. Los años siguientes se vieron marcados por avances en el rendimiento de estas baterías, reflejados en el aumento en la conductividad de los materiales debido al dopaje con diferentes metales, o la propuesta de nuevos compuestos como base para el electrodo positivo. En la actualidad existe una intensa investigación enfocada al silicio como material anódico debido a la gran capacidad que presenta su aleación con litio por sobre la del grafito, utilizado actualmente en la mayoría de las baterías de ion de litio.

1.2.2 Electroquímica de la batería de ion de litio

Al igual que los tipos de baterías presentados en la sección anterior, las de ion de litio experimentan una reacción de oxidación y reducción al descargarse o recargarse. A continuación se presentan las reacciones básicas de descarga de estas baterías[7]:



Inicialmente las baterías de litio son cargadas, por lo tanto, la primera reacción en la batería va de derecha a izquierda. La media reacción en (1.10) representa lo que sucede en el ánodo. En el proceso de descarga, el grafito, saturado con litio, libera estos iones junto con un flujo de electrones, al tiempo que el cátodo los “atrapa” para generar LiCoO_2 (1.11). Si en lugar de un circuito se conectara una fuente de voltaje a la batería, la reacción se realizaría de forma inversa.

El electrolito es una disolución de mezclas de carbonatos como DMC (dimetil carbonato) y EC (carbonato de etileno), usados como solvente, y una sal orgánica, donde el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) es el más empleado debido a su alta conductividad y gran solubilidad en solventes no polares. Las soluciones acuosas no son una opción viable debido a que el litio es un metal que reacciona muy agresivamente al tener contacto con el agua. También vale la pena señalar que este tipo de baterías no utiliza el metal de litio como tal en sus electrodos. Debido a las cuestiones de seguridad antes mencionadas, la investigación en este campo se desvió a principios de los años 80s al uso de materiales no metálicos que tuvieran una buena capacidad para contener iones de litio en su estructura. Si bien las baterías de metal de litio registran altísimos niveles de capacidad específica, la aceptable estabilidad del ion de litio ha prevalecido.

Debido a la gran variedad de materiales posibles, las reacciones presentadas en esta sección corresponden exclusivamente a las baterías con ánodo y cátodo de grafito y LiCoO_2 . Sin embargo, existen otros tipos de batería de ion de litio que utilizan diferentes materiales en sus electrodos (principalmente en el cátodo), cambiando así las características principales entre una y otra arquitectura. En la siguiente sección se profundizará al respecto.

1.2.3 Tipos de cátodo

LiCoO₂

Ya se ha hablado de las baterías de grafito y LiCoO_2 . Su gran ventaja radica en la alta capacidad específica. Esta propiedad las hace ligeras y las dota con largos ciclos de descarga, características esenciales para su uso en aparatos electrónicos portables. Por otro lado, el factor seguridad no es tan alto como el registrado para cátodos de otros materiales. Además, la potencia que entregan estas baterías no es lo suficientemente alta para sistemas que requieran de altas corrientes para funcionar. En caso de exigirle más corriente que la indicada por la capacidad de la celda, la batería comenzaría a calentarse hasta llegar a una “fuga térmica”, donde el aumento en la temperatura provoca cambios en el sistema, los cuales a su vez generan un incremento mayor de la temperatura. Este fenómeno es incontrolable y puede desembocar en resultados desastrosos.

Debido a estos peligros, y aunado a un lapso de vida menor a los 1000 ciclos, estos materiales no son usados a gran escala para aplicaciones en la industria automotriz o de transporte en general[12].

La estructura laminar del grafito (Figura 1.4) facilita el alojamiento de los iones de litio entre cada capa, permitiendo el acceso a un ion por cada hexágono de carbono (LiC_6) en el proceso de carga. El cátodo también cuenta con una estructura similar. Cuando la batería se descarga, los iones de litio se acomodan entre cada capa conformada por el CoO_2 . Esta importante característica en los electrodos no metálicos fue la que hizo la diferencia con respecto a los electrodos de metal de litio, los cuales, a pesar de tener una muy alta capacidad, formaban dendritas debido a no poder alojar iones en los procesos de carga y descarga.

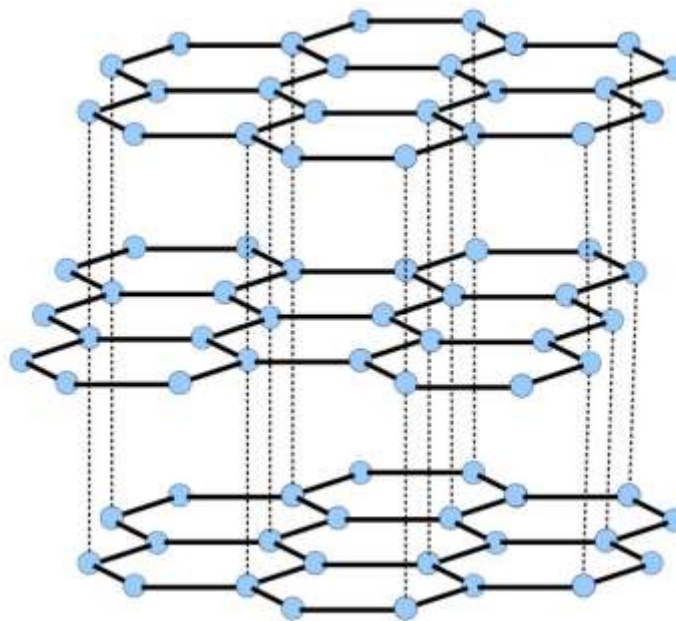


Figura 1.4: La estructura laminar del grafito permite a los iones de litio alojarse entre cada capa.

LiMn₂O₄

La estructura de este material es una espinela de manganeso. A diferencia de la composición laminar del LiCoO₂, esta arquitectura, lanzada al mercado en 1996, fomenta la difusión de iones de litio en 3 dimensiones[7], [13]. Las consecuencias directas de este hecho se presentan en una menor resistencia al flujo de corriente, que a su vez permite dotar de energía a dispositivos que requieran entre 20 y 30 amperios para funcionar. Su costo es menor y sus niveles de seguridad son superiores a los de las baterías de LiCoO₂, además de que pueden ser diseñadas para tener una larga vida útil. Por estas razones, las baterías con cátodo de óxido de manganeso son principalmente utilizadas en vehículos eléctricos o híbridos[12]. No obstante, tienen una menor capacidad que las baterías de LiCoO₂, lo que les quita el atractivo para su uso en dispositivos eléctricos portátiles, los cuales abarcan el mayor mercado de baterías de ion de litio.

En los últimos años también se han desarrollado baterías con materiales híbridos. Debido a la escasez de cobalto y a la alza de precios que esto implica, se impulsó la combinación de este material con la espinela de manganeso para reducir costos. Los resultados han sido destacados, ya que la densidad energética de estas baterías no difiere demasiado de las originales.

LiFePO₄

El interés por utilizar compuestos de hierro como materiales para cátodo siempre estuvo motivado por la abundancia, costo y menor influencia sobre el medio ambiente de este elemento. Inicialmente se hicieron intentos por usar LiFeO₂ para aprovechar su estructura laminar, parecida a la del LiCoO₂. Sin embargo, la inestabilidad de este compuesto impedía su uso efectivo como cátodo de batería. La estructura atómica del LiFePO₄, por otro lado, le daba estabilidad al sistema debido a la presencia de grandes polianiones de (PO₄)²⁻, que fortalecían la estructura con sólidos enlaces covalentes[14]. Los iones de litio se acomodan en canales unidimensionales conformados por la unión de octaedros FeO₆ y tetraedros PO₄ (Figura 6).

El litio-ferrofosfato fue descubierto como material para cátodo en la Universidad de Texas, en 1996. Al igual que el LiMn_2O_4 , este material le da una mejor potencia específica a la batería. Es capaz de funcionar con demandas 30 veces mayores que la indicada en la capacidad de la celda (30C), haciéndolas ideales para su uso en aplicaciones que requieran una alta potencia. La seguridad en estas batería es inherentemente mayor, ya que el enlace Fe-P-O es mucho más estable que el de Co-O en los cátodos de CoO_2 . Su ciclo de vida también es bastante largo. Por otro lado, su energía específica es ligeramente menor a la de la espinela de manganeso. Ya han sido utilizadas en algunos autos eléctricos, e incluso se han perfilado como el futuro sustituto de las baterías de plomo-ácido. Su composición de materiales no tóxicos las hace amigables con el medio ambiente[12].

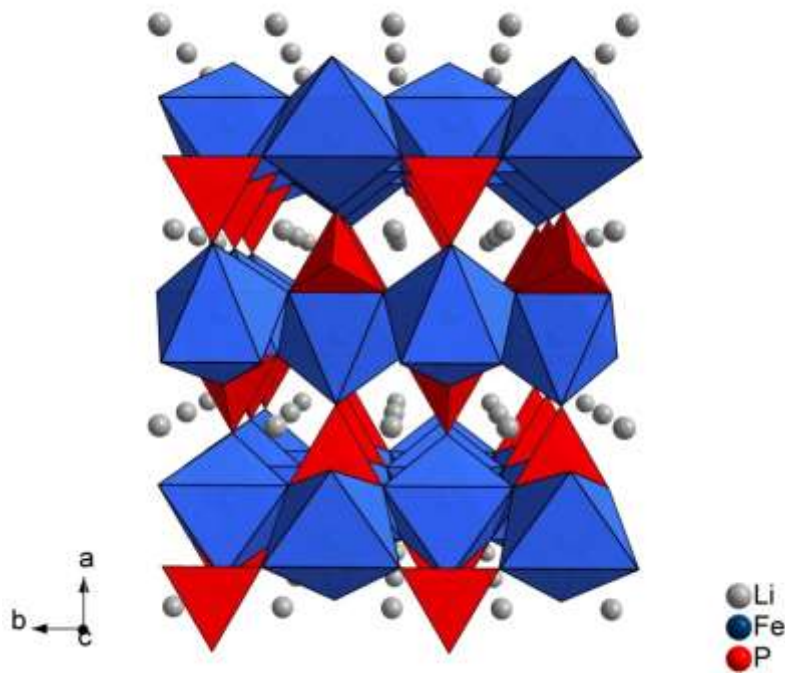


Figura 1.5: La estructura de FePO_4 permite a los iones de litio alojarse en canales unidimensionales[12]

En los últimos años, la investigación del LiFeO_4 se ha enfocado en mejorar la conductividad eléctrica en su estructura atómica, diseñando cátodos con materiales compuestos de $\text{LiFeO}_4 - \text{Fe}_2\text{P}$. A la fecha se sigue considerando como una de las mejores opciones en el desarrollo de transporte impulsado por baterías.

LiNiMnCoO₂

Los precios del cobalto en el mercado van a la alza. Además es una sustancia tóxica y representa una importante amenaza al medio ambiente. Una de las principales preocupaciones de la industria es la de reducir su uso sin evitar la caída en el rendimiento de las baterías de ion de litio. El níquel cuenta con una alta densidad energética pero con una baja estabilidad. El manganeso tiene una gran estabilidad gracias a su estructura de espinela, pero su densidad energética no es la mejor. La combinación del níquel y el manganeso buscan obtener lo mejor de ambos elementos. La cantidad de Ni, Mn y Co varía según la función que se pretende que cumpla la batería[12]. Los costos de materia se ven reducidos debido a que el cobalto, cuyas reservas en el planeta no son vastas, se presenta en menores proporciones. Sin embargo, los costos de producción son mayores.

Esta tecnología es la más novedosa en términos de materiales para cátodos en baterías de ion de litio. Se espera que en los próximos años continúe ampliando su presencia en diferentes mercados.

1.2.4 Tipos de ánodo

A diferencia de la gran variedad de materiales utilizados en la fabricación de cátodos, los electrodos negativos no han encontrado vías alternativas a las estructuras de carbono. Como ya se mencionó en secciones anteriores, la utilización del metal litio como ánodo representa un riesgo de seguridad debido a su inherente reactividad en general, así como a la formación de dendritas en el proceso de carga/descarga en particular. La solución alterna ha sido la estructura laminar del grafito, la cual permite alojar iones de litio durante los ciclos de carga. La facilidad con la que los iones de litio se alojan en el grafito ha significado razón suficiente para mantener a este material como principal componente en cualquier tipo de batería de ion de litio. El compuesto intercalado de litio-carbono está dado por el símbolo LiC_6 , permitiendo a este tipo de ánodos una capacidad específica teórica de 372mAh/g.

Si bien el carbono aún sigue siendo el material dominante en la fabricación de ánodos, en los últimos años algunos proyectos se han enfocado en la estructura de espinela presente en el titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Este novedoso compuesto permite una más rápida difusión de iones de litio debido que fomenta su transporte en tres dimensiones[15]. La superficie del ánodo está compuesta de nanocristales de titanato de litio. Con esta arquitectura se tiene un área superficial de hasta 100 metros cuadrados por gramo, facilitando aún más el transporte de cargas. El eficiente flujo de iones permite a la batería cargarse a gran velocidad. Se pueden llegar a utilizar niveles de corriente de hasta 10 veces la capacidad de la batería sin tener consecuencias negativas ni riesgos significativos. Por otro lado, el voltaje registrado en estas baterías es considerablemente menor. Debido a ello, sus ciclos de descarga son mucho más cortos (baja densidad energética), volviéndose poco eficientes para su uso en dispositivos electrónicos portátiles.

En la década pasada y los inicios de la presente se ha tratado de extender la investigación en busca de nuevos materiales para su uso como ánodos en baterías de litio. El principal candidato para revolucionar la industria está en el ya trascendente silicio. Este material semiconductor tiene una característica especial que lo perfila como una muy factible solución al estancamiento que se ha presentado últimamente en el campo de las baterías. La especial relación del silicio con el litio le permite alojar muchos más iones de los que aloja el grafito en los ánodos actuales, prometiendo así una capacidad específica más de 10 veces mayor que la de la estructura de capas del grafito[16]. Sin embargo, existe una serie de problemáticas que no han permitido al silicio formar parte de una nueva generación de ánodos. Los trabajos que se han hecho al respecto han lidiado con todos estos problemas sin poder llegar a una solución definitiva. A la fecha se siguen haciendo estudios al respecto, al tiempo que más y más investigadores se interesan en este campo de la ingeniería. Hoy en día existe un ambiente de cambio con respecto al futuro de las baterías. La presente tesis es sólo otro más de los cientos —tal vez miles— de proyectos que se han publicado con relación al silicio y sus posibilidades como material anódico.

Capítulo 2: Silicio y nanotubos de carbono

2.1 Propiedades de los nanotubos de carbono

2.1.1 Otros alótropos del carbono

La gran variedad de estructuras que puede adoptar el carbono es, sin duda alguna, su propiedad más importante, ya que de ella se derivan todas las demás. A continuación se presenta un breve repaso de los alótropos más importantes de este elemento.

Diamante y grafito

A principios de los años 80 se creía que el carbono solamente se podía presentar como diamante o grafito. Ambos materiales muestran propiedades importantes. El diamante cuenta con una dureza y conductividad térmica extraordinarias. El grafito es un material inerte ante una gran mayoría de químicos, y puede mantener sus propiedades inalterables hasta temperaturas mayores a los 3000°C[17]. Sus aplicaciones son vastas. El diamante es utilizado en la industria como herramienta de corte, pulido o desgaste, y es seriamente considerado para su uso como liberador de calor en circuitos electrónicos. El grafito es empleado como material para refractarios, lubricantes, lápices, baterías, entre otros.

El conocimiento de estos dos alótropos del carbono es muy extenso, y sus aplicaciones ya son ampliamente dominadas. Es por ello que el surgimiento de novedosos arreglos de este importante elemento revolucionó el enfoque que se le estaba dando a su investigación. En la actualidad existen tres nuevas arquitecturas que años atrás se creían imposibles de obtener en su forma más estable. Los fullerenos, el grafeno y los nanotubos de carbono cuentan con nuevas propiedades destacadas, las cuales, a diferencia del diamante y grafito, pueden ser analizadas y modificadas desde un punto de vista nanométrico.

Fulerenos

De los tres alótropos no naturales del carbono, los fulerenos fueron los primeros en ser descubiertos bajo su forma C_{60} o *Buckminster*[18] (Figura 2.1). En 1985 se analizaron los resultados de la vaporización de una vaina de grafito. Sin esperarlo, Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley se toparon con una estructura de hexágonos y pentágonos, idéntica a la de un balón de fútbol. Entre sus propiedades más importantes se encuentra su alta resistencia a la presión, pudiendo soportar hasta 3000 atmósferas para posteriormente regresar a su forma original[17]. También cuentan con importantes propiedades eléctricas. A la fecha se han utilizado para aplicaciones fotovoltaicas en la producción de celdas solares orgánicas. La gran desventaja radica en su incapacidad para crear enlaces intermoleculares fuertes, impidiendo la formación de un material a nivel macroscópico compuesto únicamente por este especial tipo de moléculas[18].

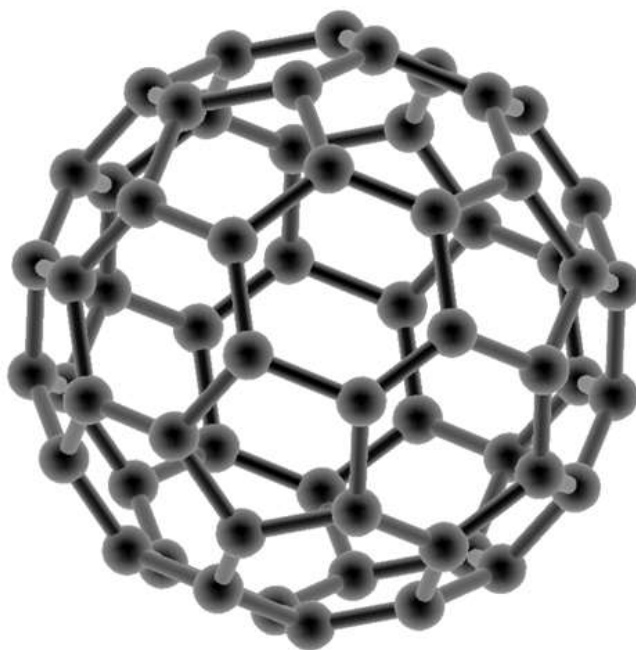


Figura 2.1: Estructura del C_{60} o fullereno *Buckminster*[19]

Grafeno

Hasta antes del 2004 siempre se creyó imposible obtener de manera aislada y estable una sola capa de grafito, mejor conocida como grafeno. Sin embargo, los científicos rusos, Andre Geim y Konstantin Novoselov, obtuvieron este alótropo simplemente tras pegar y despegar cinta adhesiva con rastros de grafito en ella (método de exfoliación mecánica)[20]. Este descubrimiento, sumado a la caracterización de varias de sus propiedades, les valió a estos dos científicos de la Universidad de Manchester la obtención del Premio Nobel en el 2010.

Este material solamente tiene dos dimensiones. Es extremadamente ligero y es mucho más resistente que el acero. También tiene importantes propiedades elásticas. Sus conductividades térmica y eléctrica son muy altas, y funciona como un conductor flexible. Entre sus múltiples posibles aplicaciones, el grafeno podría ser usado para la fabricación de pantallas de televisión o celulares, así como para el diseño de paneles solares debido a su transparencia y alta conductividad eléctrica. Su gran ligereza y resistencia podrían aprovecharse para la construcción de satélites y aeronaves.

2.1.2 Nanotubos de carbono

A raíz del descubrimiento de los fulerenos, se trataron de diseñar nuevos procesos de síntesis que arrojan materiales con estructuras especiales. De esta manera, en 1991, Sumio Iijima se adjudicó el descubrimiento de los NTC. Su hallazgo surgió inesperadamente tras realizar un experimento que buscaba obtener fulerenos a partir de someter grafito a un arco eléctrico[21]. El hollín recolectado resultó ser una acumulación de NTC con paredes múltiples. Desde entonces se han tratado de caracterizar varias de las propiedades de este alótropo, siempre con la gran dificultad de tener que lidiar con problemas similares a los de los fulerenos, en donde es complicado obtener una muestra macroscópica concreta del material debido a las débiles interacciones intermoleculares.

Propiedades eléctricas

Un NTC es el resultado de enrollar los dos extremos de una estructura de grafeno (Figura 2.2a). Las primeras muestras que se obtuvieron tenían varias capas enrolladas concéntricamente (NTC de paredes múltiples).

Un par de años más tarde se lograron obtener los primeros NTC de pared simple. La gran diferencia entre una y otra arquitectura radica en que las propiedades conductivas de los NTC de pared simple varía según la manera cómo está “enrollado” el grafeno[22] (Figura 2.2b). La brecha energética de esta estructura puede variar de 0 a 2eV, pudiendo presentar un comportamiento metálico o de semiconductor, respectivamente. Los NTC de paredes múltiples usualmente registran una brecha energética de 0eV, teniendo así un comportamiento puramente conductor.

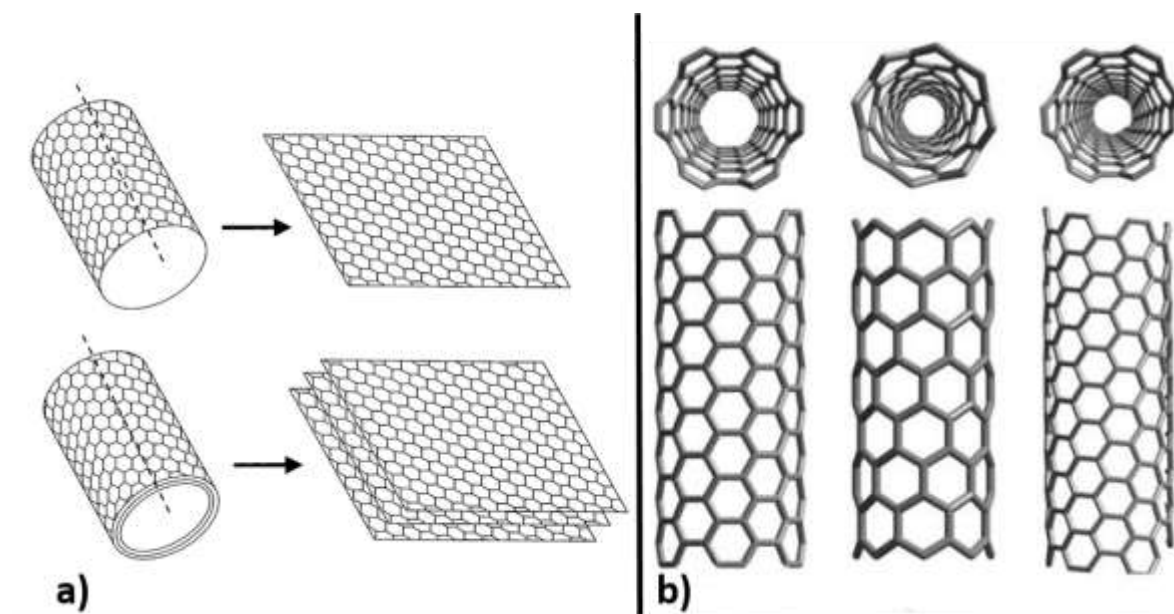


Figura 2.2 [23] a) Ejemplo de NTC de pared simple y paredes múltiples (arriba abajo). En su definición más simple se pueden considerar como el resultado de enrollar una o varias capas de grafeno, según sea el caso. b) Las diferentes maneras en que se puede enrollar el grafeno afectan las propiedades eléctricas de los NTC de pared simple.

Si bien el contar con un alótropo que puede comportarse de diferente manera según su estructura es motivo para ilusionarse con una infinidad de posibles aplicaciones, a la fecha existen complicaciones que impiden dar ese gran salto. Hoy en día no es posible controlar la obtención de NTC de pared delgada con una orientación específica. Por lo tanto, la producción de este material trae consigo diferentes propiedades conductivas en un mismo lote. En buena medida, este hecho ha impedido el uso masivo de NTC para aplicaciones fotovoltaicas o de microelectrónica.

A pesar de estas limitantes, aún se le puede dar un uso importante a los NTC sin tener un riguroso control sobre la estructura de cada unidad fundamental. En general se han logrado medir resistividades muy bajas de forma individual tanto para NTC de pared simple ($10^{-6}\Omega\text{cm}$) como de paredes múltiples ($3 \times 10^{-5}\Omega\text{cm}$)[22], conduciendo electricidad mejor que el cobre y otros metales a temperatura ambiente. No obstante, este parámetro va en aumento cuando se mide para grandes grupos de NTC. Los enfoques que se han tomado para resolver este problema incluyen el mejorar la alineación e incrementar la longitud de las estructuras individuales, así como desarrollar mejores procesos de síntesis que reduzcan la resistividad de cada nanotubo.

Existen otras maneras de modificar las propiedades eléctricas de los NTC. La introducción de dopantes receptores sumada a la oxidación de los NTC en aire o ácido nítrico ha conducido a una mejor conductividad[22]. Asimismo, la inclusión de nanopartículas de oro como recubrimiento también han incrementado los valores de esta propiedad[22].

Propiedades térmicas

El diamante y grafito son dos de los materiales que cuentan con mayor conductividad térmica a temperaturas moderadas. Los fuertes enlaces que existen entre átomos de carbono permiten una gran velocidad en la activación de estados vibracionales, los cuales a su vez se traducen en una importante conductividad térmica.

Debido a que los NTC pueden ser considerados como capas de grafeno enrolladas, se espera que las propiedades de ambos arreglos estén íntimamente relacionadas. El grafeno, a su vez, es la unidad fundamental del grafito, preservando así un comportamiento similar en ciertos aspectos. Teóricamente, se ha obtenido un valor de 6600W/mK para un NTC de pared simple aislado y a temperatura ambiente[24]. Sin embargo, existen varios factores que reducen esta cantidad. Similar a lo que sucede con la conductividad eléctrica, la resistencia térmica que se genera entre estructuras individuales de NTC le quita eficiencia a la transferencia de calor[24]. Asimismo, el orden del arreglo afecta considerablemente las propiedades térmicas de un conjunto de NTC. Un grupo de NTC alineados conduce el calor de mejor manera que un aglomerado irregular. A esto hay que sumar la aparición de imperfecciones en la estructura de carbono. Con respecto a arquitecturas con paredes múltiples se han registrado valores altos pero menores a los de NTC de pared simple.

Se cree que las interacciones débiles presentes entre sus paredes concéntricas pueden ser la razón por la que la conductividad térmica se ve disminuida en este tipo de nanotubos.

En la mayoría de los casos, la conductividad térmica de los NTC no difiere por mucho de la del diamante. Sin embargo, la estructura de este material, sumada a otras sobresalientes propiedades, hace más accesible su uso para aplicaciones en nanotecnología. De los NTC se espera emplearlos para disipar calor en sistemas microelectrónicos, así como para funcionar con altos gradientes de temperatura en aplicaciones espaciales.

Propiedades mecánicas

Los fuertes enlaces carbono-carbono y la especial estructura unidimensional de los NTC dan pie para especular sobre sus destacadas propiedades mecánicas[25]. En los últimos años se ha logrado superar el reto de caracterizar propiedades mecánicas en estructuras nanométricas a partir de ingeniosas técnicas de medición. El módulo de Young de un NTC de pared simple ronda los 1.28TPa, mientras que para un NTC de paredes múltiples se han registrado hasta 0.95TPa[25]. En términos de su esfuerzo último, se han logrado medir valores de 63GPa[25]. Comparativamente, estas cantidades son cerca de un orden de magnitud mayores que las del acero, material comúnmente usado para fines estructurales. Este hecho puede ser motivo de gran ilusión de cara al futuro de los nanotubos de carbono. Incluso se ha llegado a pensar en elevadores espaciales sostenidos por resistentes arreglos de NTC. Sin embargo, es necesario señalar que estas mediciones corresponden a unidades individuales, haciendo poco fiable su comparación con las propiedades del acero, las cuales fueron obtenidas a nivel macroscópico.

Si bien el interesante comportamiento de los NTC a nivel individual no implica trasladar todas sus propiedades íntegramente a nivel macro, sí es posible utilizarlos como elementos de soporte en materiales compuestos. Materiales poliméricos han sido ampliamente estudiados para su uso como matrices en combinación con NTC[26]. Las propiedades mecánicas del polímero en cuestión aumentan con la concentración de NTC en su estructura. Se han logrado alcanzar módulos de Young de hasta 4.5GPa para matrices de poliestireno. A la fecha se siguen logrando avances importantes en esta área.

El uso individual de estas estructuras trae consigo la posibilidad de usarlas como aliviador de esfuerzos a nivel nanométrico. De hecho, los NTC juegan un papel esencial en el diseño de novedosas arquitecturas nanoestructuradas para ánodos en baterías de ion de litio.

2.2 Propiedades del silicio

2.2.1 Silicio cristalino y la física de los semiconductores[27]

Gran parte de la tecnología que se ha desarrollado desde mediados del Siglo XX a la fecha está relacionada con las destacadas propiedades del silicio. En general, este elemento no se encuentra en su forma más pura en la naturaleza. La mayor parte del silicio en el planeta se presenta en forma de silicatos, los cuales son utilizados para producir una enorme variedad de productos como arcillas, vidrios, concreto, cerámicos, entre muchos otros. El silicio simple puede ser utilizado a un grado muy alto de pureza (mayor a 95%) como elemento aleante del aluminio. Sin embargo, el mínimo porcentaje de silicio ultra-purificado (99.999999%) es el que ha tenido mayor influencia en la economía mundial. Sus destacadas propiedades semiconductoras, así como su relativamente barato proceso de producción han convertido a este abundante material en la piedra angular de la nueva era de la electrónica.

El silicio cristalino destaca por su gran estabilidad. Una estructura tetraédrica es la unidad fundamental que se repite a lo largo de todo el material. A bajos niveles de energía, los electrones de este arreglo son más estables. No son excitados lo suficiente como para poder entrar a la banda de conducción. El material, por lo tanto, actúa como un aislante. A medida que la energía aumenta (usualmente al elevar la temperatura), los electrones del sistema entran en estados vibracionales de excitación. Algunos adquieren la energía suficiente para salir de la banda de valencia y empezar a conducir electricidad. Esta diferencia de energía que se requiere para que un electrón empiece a moverse se le llama brecha energética. El silicio cristalino necesita de 1.1eV para llevar a cabo este salto.

Además de aumentar la temperatura, existen otros métodos para modificar el número de portadores de carga (y, por lo tanto, la conductividad) en el silicio. Si se agrega un elemento del grupo 15 (Fósforo, por ejemplo) a la estructura cristalina, uno de sus electrones de valencia quedará libre, ya que solamente cuatro de ellos interactuarán directamente con los átomos de silicio. La energía requerida para “mover” a ese electrón sobrante es mucho menor, pudiéndose dar a temperaturas bajas. De manera similar, si se introducen elementos del grupo 13 (Boro, por ejemplo), se genera un hoyo en donde debería de existir un electrón. Este proceso de inclusión de impurezas es conocido como dopaje. Al silicio dopado con elementos del grupo 15 se le llama material tipo N, mientras que al silicio dopado con elementos del grupo 13 se le conoce como material tipo P. La combinación de materiales P y N es lo que ha sentado bases para la electrónica moderna. Al estar juntos, estos dos materiales generan una región de agotamiento en donde se acumulan iones positivos y negativos en las zonas N y P, respectivamente. Este hecho, a su vez, genera un campo eléctrico que se opone al flujo natural de portadores de carga. Al inducir un voltaje positivo externo al sistema, se rompe la barrera generada por la región de agotamiento, permitiendo el paso de corriente. Las diferentes combinaciones de regiones P y N es lo que ha permitido crear interruptores microscópicos que se accionan con un voltaje específico. Interruptores prendidos y apagados representan 1's y 0's, valores que a su vez son la base del lenguaje de la computación.

2.2.2 Silicio amorfo y las celdas solares

Si bien el silicio cristalino es utilizado como base para la producción de circuitos integrados, el silicio amorfo también puede ser igualmente importante en otras aplicaciones. La diferencia entre una y otra estructura radica en el orden de los átomos. El silicio cristalino cuenta con un arreglo tetraédrico idéntico al del carbono, mientras que su versión amorfa tiene enlaces más desordenados en los que es imposible definir una estructura básica que se repita. Por ello existen más imperfecciones en el sentido de que no todos los átomos de silicio tendrán a sus cuatro electrones de valencia interactuando entre sí.

A pesar de que las propiedades eléctricas del silicio amorfo son inferiores a las de su contraparte cristalina, este material aún tiene ventajas importantes que lo hacen accesible para su uso, principalmente en aplicaciones fotovoltaicas. El no tener un orden específico en los átomos que lo componen permite una mayor interacción con los fotones que interactúan con la estructura[28]. Como resultado de ello es posible desarrollar celdas solares con capas mucho más delgadas que las utilizadas con silicio cristalino. Sus mejores propiedades ópticas permiten producir capas de tan sólo 1 μm de espesor capaces de absorber la mayor parte de la radiación solar útil. Si se tratara de silicio cristalino, serían necesarios 100 μm para cumplir la misma función[29].

La producción de silicio amorfo no depende de un complejo sistema de extracción, tratamiento y purificación de diferentes silicatos para obtener la tan deseada estructura cristalina. En su lugar, gases precursores son utilizados para depositar delgadas películas de silicio amorfo sobre un sustrato. Una de las técnicas más conocida lleva el nombre de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), la cual consiste en hacer fluir silano, generalmente a presiones bajas y temperaturas elevadas, para que éste reaccione con la superficie que se quiera recubrir de silicio. Este proceso es mucho más barato que el empleado para la obtención de silicio cristalino, y además es posible controlar con gran precisión el grosor de las capas generadas. A pesar de tener una menor eficiencia de conversión de energía, las celdas de película delgada han tenido mayor aceptación en los últimos años debido al bajo costo que tienen con respecto a las celdas de silicio cristalino.

También existen diferentes tratamientos que pueden realizarse para disminuir la densidad de defectos en el silicio amorfo. La pasivación de los enlaces libres con hidrógeno es uno de los métodos más utilizados[29]. Tras este proceso se tiene un mejor control del dopaje tipo p y n. La brecha energética del silicio amorfo pasivado con hidrógeno (1.7eV) es mayor a la del silicio cristalino (1.1eV). Esta diferencia de valores permite diseñar celdas solares que aprovechen la energía de un mayor espectro de luz. Al combinar capas de silicio amorfo y cristalino es posible absorber la energía proveniente tanto de la luz visible como de infrarroja, mejorando la eficiencia general del sistema.

En general, el silicio amorfo adquiere un gran valor debido a su fácil procesamiento y manejo, mientras que su versión cristalina sobresale por su ordenada estructura y las destacadas propiedades eléctricas que se derivan de ella. Su aplicación en circuitos integrados y celdas solares son sólo dos ejemplos de la gran influencia que ha tenido el silicio en el desarrollo tecnológico de los últimos años. Actualmente existen otras áreas en las que este semiconductor sigue siendo ampliamente investigado. En la siguiente sección se explicará la influencia que tienen los dos alótropos más importantes del silicio en el creciente estudio de las baterías de ion de litio.

2.3 Arquitecturas NTC - Si

Las propiedades más destacadas de los NTC y el silicio ya han sido abordadas. Ahora es posible unificar la teoría de las baterías de ion de litio con la de estos sobresalientes materiales. El estudio del silicio para sus aplicaciones en almacenamiento de energía ha sido reportado constantemente desde hace ya varios años. Sin embargo, diferentes problemas, los cuales habrán de ser analizados en esta sección, no han permitido la consolidación del silicio como material anódico de preferencia en la industria de las baterías.

El carbono también ha sido investigado intensamente. Tan es así que, desde los inicios de la tecnología de ion de litio, uno de los alótropos de este elemento (grafito) continúa siendo el material más utilizado como ánodo. Desde su descubrimiento, los NTC han sido objeto de gran interés por sus destacadas propiedades, especialmente a nivel nanométrico. En los últimos años, su estudio ha sido combinado con el del silicio para temas relacionados con almacenamiento de energía en baterías. Sin duda alguna, los resultados obtenidos han representado un avance importante en ese campo, haciendo de estas novedosas arquitecturas un importante candidato para reemplazar al grafito como electrodo negativo.

2.3.1 Aleación Si-Li y su inherente expansión volumétrica[30]

El interés del silicio para su uso en baterías de litio se debe, principalmente, al gran potencial de su aleación con los iones de este metal. En 1971 se descubrió una propiedad en el silicio para alojar diferentes metales (Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag) en su estructura[30]. Años más tarde, esta línea de investigación se extendió a los iones de litio. La aleación más grande de Si-Li es la de $\text{Si}_5\text{Li}_{22}$. Esto quiere decir que un solo átomo de silicio puede acomodar hasta 4.4 átomos de litio, permitiendo así un mucho mayor almacenamiento de energía por unidad de masa. La capacidad específica teórica del $\text{SiLi}_{4.4}$ es de 4200mAh/g. Comparativamente, la capacidad teórica de la aleación grafito-Li, utilizada masivamente en la actualidad, es de 372mAh/g. Dadas estas condiciones, resulta difícil no ilusionarse con el destacado potencial del silicio.

Tras ser descubiertas las prometedoras características de la aleación Si-Li, se empezaron a hacer diferentes pruebas para su uso como ánodos. Entre los primeros resultados obtenidos se encontró una evidente reducción en la capacidad de la batería a los pocos ciclos de estar funcionando. Tras solamente un ciclo de carga y descarga, se reportó una disminución del 65% en la capacidad de la celda. Para el quinto ciclo este parámetro se había reducido de 3260mAh/g a 500mAh/g. Poco tiempo se requirió para descubrir que el problema se debía a que, al tiempo de alojar iones de litio en su estructura, se iban generando nuevos arreglos mucho más grandes en volumen que el originalmente constituido por silicio puro. El aumento de volumen fue calculado en un 400% para cada ciclo de carga y descarga. La estructura del silicio iba creciendo irregularmente. Los esfuerzos generados resultaron en el agrietamiento y pulverización del electrodo utilizado. Este problema ha sido enfrentado desde hace muchos años. Diferentes estrategias han sido diseñadas para resolverlo. En la actualidad existe un desarrollo importante en ese sentido. Sin embargo, el número de ciclos estables obtenido para las baterías basadas en silicio aún dista de ser lo suficientemente grande como para aplicaciones en electrónica o la industria automotriz. Los importantes avances registrados, por otro lado, permiten inferir que las líneas de investigación abordadas son promisorias.

Inicialmente se emplearon micropartículas de silicio con el objetivo de reducir el nivel de expansión que surge al dejar ingresar litio a su estructura[30]. Este enfoque no fue exitoso,

dado que si bien la conductividad entre las partículas de silicio era mayor en el ciclo de carga, el contacto entre ellas se perdía al momento de descargar la batería. Esto se tradujo en un aumento en la resistencia interna de la celda, así como en el encapsulamiento de iones de litio en la estructura de silicio. La capacidad del ánodo disminuía rápidamente desde los primeros ciclos. Entonces se propusieron las primeras combinaciones de silicio y carbono[30]. Se experimentó con diferentes aditivos basados en carbono (grafito y negro de carbón, principalmente) para aumentar la conductividad entre las micropartículas de silicio. Hubo mejoras en términos de número de ciclos y mejor eficiencia debido a un mayor contacto entre partículas. A su vez, la suavidad de los materiales agregados funcionó como amortiguador para aliviar en cierta medida los esfuerzos presentes en la expansión del silicio. No obstante, los resultados aún distaban de ser influyentes en la industria.

2.3.2 Nanopartículas y primeras arquitecturas nanoestructuradas

La reducción en tamaño de las partículas está relacionado con un aumento en la relación área superficial – masa. Las estructuras con menor dimensión tienden a ser más difíciles de romper. Es por ello que, tras los fallidos intentos de usar micropartículas, se empezaron a hacer estudios a un nivel nanométrico. Los primeros resultados relacionados con nanopartículas de silicio fueron mucho más prometedores con respecto a las pruebas con estructuras macroscópicas. La disminución en capacidad tras el primer ciclo fue del 14%, mientras que después de 10 ciclos la batería aún registraba valores mayores a 1500mAh/g.

El desarrollo de materiales nanoestructurados para la producción de ánodos de baterías de ion de litio evolucionó considerablemente en los años siguientes. Además de disminuir las afectaciones por la expansión volumétrica del $\text{SiLi}_{4.4}$, se empezaron a diseñar arquitecturas que buscaban una conducción de carga más eficiente y un incremento en el área de la interfaz electrodo electrolito. Una propuesta revolucionaria surgió con la síntesis de nanocables de silicio (Cui et al.)[31]. Este diseño cubre tres factores esenciales para tener un buen rendimiento en una batería. En primer lugar, los nanocables crecen directamente desde un colector de acero inoxidable.

El firme contacto entre electrodo y colector reduce considerablemente la resistencia interna de la batería, además de que cada uno de los nanocables contribuye activamente a la capacidad de la celda. Segundo, la estructura unidimensional de los nanocables permite un eficiente transporte de carga, contrario a lo que sucede con microestructuras basadas en partículas, en donde las cargas tienen que pasar a través de pequeñas áreas de contacto entre partículas. Por último, el diminuto diámetro de los nanocables resuelve en buena medida los problemas asociados a la expansión volumétrica del $\text{SiLi}_{4.4}$. Las desventajas, por otro lado, se deben al cambio de fase de los nanocables (de silicio cristalino a silicio amorfo) tras ser cargados con iones de litio. Este cambio provoca una reducción en la conductividad de la batería, y eventualmente su estructura se fatiga tras la constante expansión volumétrica. Debido a ello, y aunque existieron ciertas mejoras con respecto a experimentos pasados, la eficiencia coulombica de la batería era del 90% tras los primeros 10 ciclos (Figura 2.3).

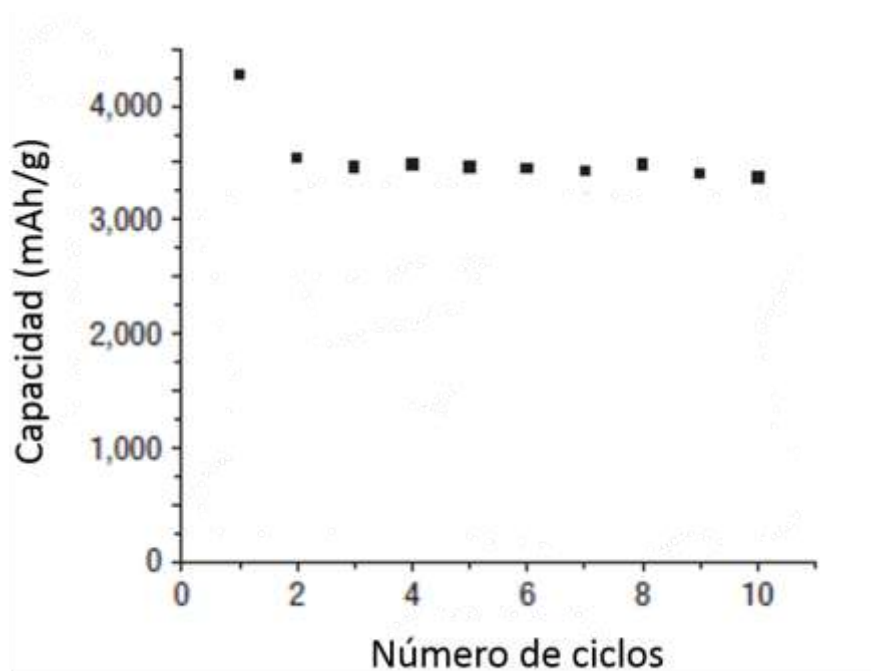


Figura 2.3: Capacidad del ánodo de nanocables de silicio contra número de ciclos[31].

Un descubrimiento importante de ese experimento surgió al registrar valores diferentes de carga para ambas fases del silicio. Si la batería es recargada partiendo de un voltaje de $\sim 150\text{mV}$, solamente la fase amorfa reacciona con el litio, mientras que el silicio cristalino se mantiene inalterado, dado que éste reacciona con 10mV (Figura 2.4). Con base en ello, es posible diseñar una nueva arquitectura de nanocables con un núcleo de silicio cristalino recubierto con su fase amorfa[32]. Al usar 150mV como voltaje de carga, el núcleo se mantiene en su fase cristalina, aportando una mayor estabilidad mecánica a la estructura, además de un eficiente transporte de carga. En cambio, el silicio amorfo sigue realizando las funciones de ánodo. Los resultados para este nuevo diseño muestran una eficiencia coulombica cercana al 99% tras los primeros 100 ciclos.

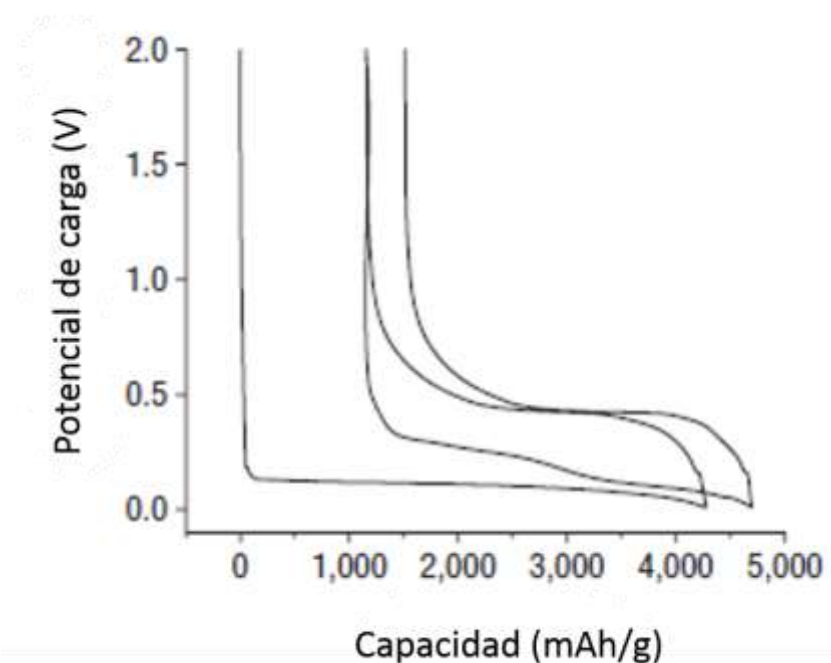


Figura 2.46: Potencial de carga requerido para que el silicio cristalino y amorfo reaccione con el Li. La primera curva corresponde al primer ciclo de carga en presencia de Si cristalino[31].

2.3.3 Nanoestructuras de NTC-Si

En los últimos 6 o 7 años las investigaciones relacionadas con el silicio como electrodo en baterías de ion de litio se ha inclinado hacia el uso de elementos unidimensionales basados en NTC. A continuación se presentan algunos ejemplos de los múltiples trabajos relacionados con el tema.

Nanofibras de carbono cubiertas con silicio amorfo[33]

Dado que ya se había experimentado con combinaciones de silicio y carbono a nivel macroscópico, no se requirió de mucho tiempo para introducir este concepto al campo de la nanotecnología. Con los positivos resultados documentados para arquitecturas unidimensionales, la idea de experimentar con NTC fue casi instintiva. Inicialmente se realizó un trabajo similar al de nanocables de silicio con núcleo cristalino y exterior amorfo, con la diferencia de que un arreglo de nanofibras de carbono (NFC) se utilizó como sustituto del núcleo de silicio[33] (Figura 2.4). Debido a que el carbono no sufre de cambios drásticos de volumen, éste puede ser cargado con litio sin mayores consecuencias volumétricas. Esto permite utilizar voltajes de carga menores a los 150mV requeridos para que el silicio cristalino no reaccione. Menores voltajes de carga permiten alcanzar una mayor capacidad en cada ciclo. Aunque presentan propiedades menos destacadas que los NTC, las NFC aún cuentan con una alta conductividad eléctrica que facilita el transporte de electrones a través del ánodo y hacia el colector de acero inoxidable.

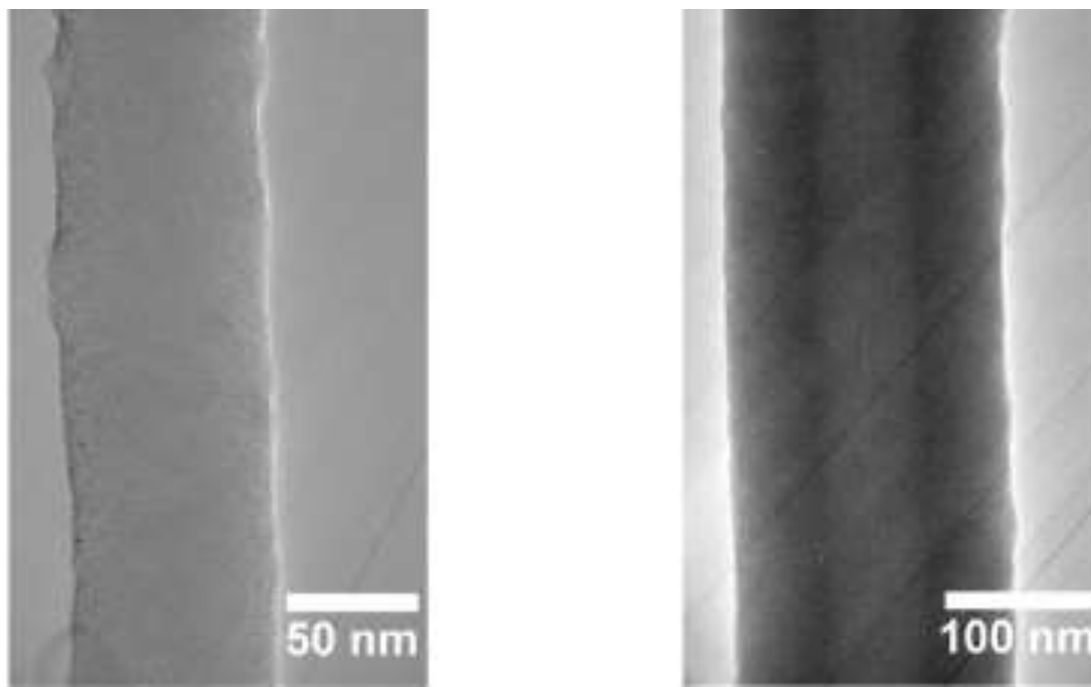


Figura 2.4: Imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de una NFC antes y después de la deposición química de vapor del silicio amorfo[33]

NTC y nanopartículas de silicio cristalino[16]

Otro enfoque incluye la introducción de los NTC. Adicionalmente, y utilizando la técnica de CVD, con silano como gas precursor, se depositaron nanopartículas (40nm de diámetro, aproximadamente) de silicio (Figura 2.5a) sobre los NTC. Los fundamentos básicos de este diseño no distan de los reproducidos por Cui y su grupo. Los NTC funcionan como sostén mecánico y eficiente vía para el transporte de carga. El espacio entre partículas de silicio permite alojar los ya conocidos cambios de volumen asociados a los iones de litio. Una resistente interfaz de carbono amorfo mantiene unidas las partículas a los nanotubos, los cuales, a diferencia de las NFC y el núcleo de silicio cristalino, tienen mejores propiedades eléctricas y mecánicas. De este experimento se obtuvieron resultados similares a los reportados anteriormente. Tras 20 ciclos, el ánodo registró una capacidad específica cercana a los 2000mAh/g (Figura 2.5b). La gran ventaja de este proceso, según señalan los autores, es su sencillo método de síntesis de materiales, con el cual es posible controlar el espacio entre nanopartículas de silicio con base en los parámetros introducidos en la técnica de deposición química de vapor.

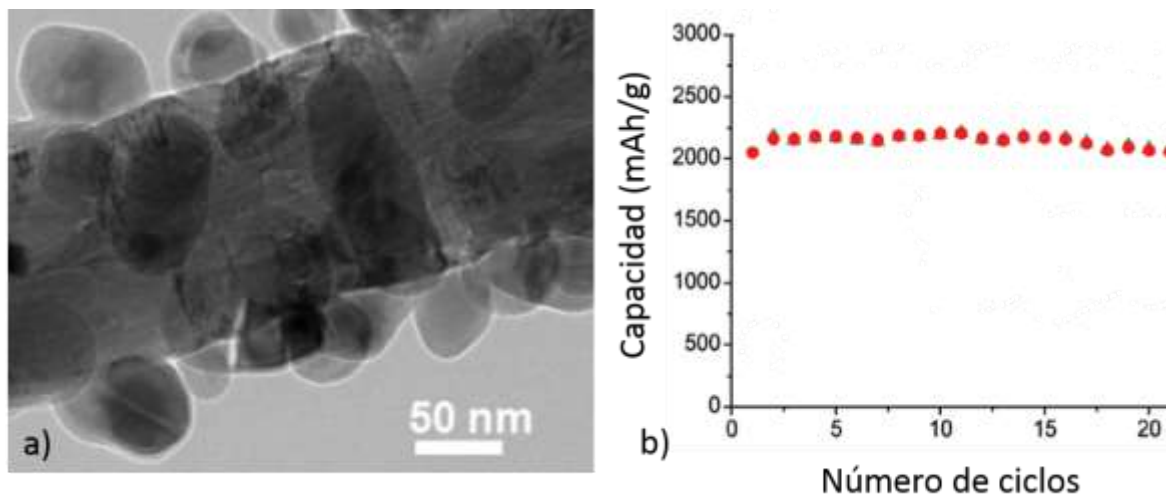


Figura 2.5: a) Nanopartículas de silicio depositadas sobre un NTC. b) Gráfica del rendimiento del ánodo para este diseño[16].

NTC alineados verticalmente recubiertos con silicio amorfo y carbono[34]

Con esta técnica se busca aumentar el grosor de los electrodos para así contener una mayor carga en la batería. Para ello se crecieron NTC a partir de la deposición química de vapor de acetileno (C_2H_2) (Figura 2.6). De manera sobresaliente, los nanotubos alcanzaron una longitud de hasta 1mm. Adicionalmente se sintetizó una capa de silicio amorfo alrededor de los nanotubos con la técnica de CVD. El gas SiH_4 fue utilizado como precursor. A medida que se utilizan electrodos más gruesos, la conductividad térmica del material se vuelve de vital importancia debido al inevitable aumento de su resistencia. En este caso, las destacadas propiedades térmicas de los NTC, sumadas a su adecuada alineación, permiten liberar el calor de una manera eficiente, evitando un excesivo desgaste de la batería por cuestiones térmicas (se alcanzó una conductividad de $400W/mK$, la cual es hasta 100 veces mayor que la registrada para otras composiciones con NTC). Las baterías evaluadas demostraron una gran estabilidad en los primeros 250 ciclos. La capacidad de descarga varió entre $3200mAh/g$ y $2000mAh/g$ según la razón de descarga utilizada. En general, este nuevo arreglo demuestra un importante avance con respecto a los experimentos realizados previamente.

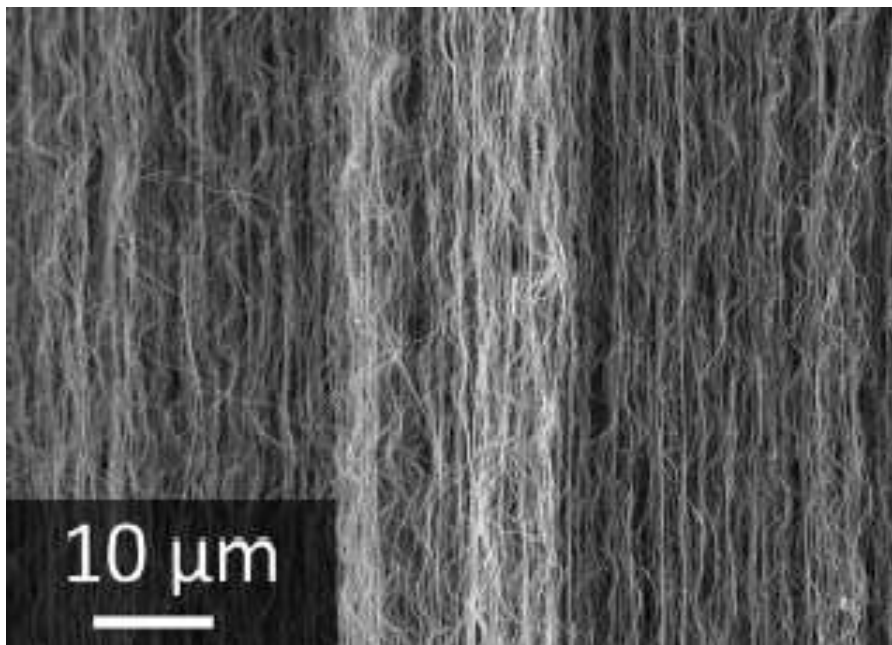


Figura 2.6: NTC previo a la deposición de silicio. Se puede apreciar una gran alineación en el arreglo, así como una longitud igualmente sobresaliente[34].

2.4 Interfaz de electrolito sólido

Todas las arquitecturas descritas en la sección anterior fueron desarrolladas con el objetivo de resolver el problema de la pulverización y fractura de los electrodos, la cual a su vez es consecuencia de la inherente expansión del silicio al ser recargado con iones de litio. Es esta la única razón por la que se ha llegado al punto de usar complejas estructuras unidimensionales cubiertas con silicio. En buena medida, las fracturas producto de la expansión del silicio se han controlado satisfactoriamente. Sin embargo, el desempeño de las baterías producidas aún no alcanza los estándares esperados. Este hecho da pie a pensar que, además de la expansión del silicio, existen otros problemas que no están siendo atendidos correctamente. Uno de ellos está asociado a la formación de una capa que, de no tener las características adecuadas, puede ser perjudicial en el rendimiento de la batería.

Los carbonatos orgánicos presentes en el electrolito de la batería tienden a reaccionar en presencia del litio. Como consecuencia de la reacción, una capa protectora es generada en la interfaz electrodo-electrolito. Esta capa es mejor conocida como la interfaz de electrolito sólido (IES)[35]. Su importancia es tal que el funcionamiento de la batería recae en buena medida en lo que suceda en esa zona. La IES tiene un grosor de 40 a 50nm. Su presencia ayuda a la pasivación química en la superficie del ánodo, evita reacciones exotérmicas entre litio y electrodo, permite el transporte de iones de litio y mantiene cierta integridad mecánica ante la presencia de cambios estructurales en el ánodo. Esta capa es muy difícil de analizar debido a su escaso grosor, así como a la variedad de fases presentes en tan pequeña distancia. Las componentes químicas presentes en la IES dependen del material anódico que se esté utilizando. En los ánodos de grafito, por ejemplo, se encuentran carbonatos y óxidos de litio, aunque también se presentan otros compuestos como fluoruro de litio en condiciones de humedad. Con respecto a la IES en ánodos de silicio, una buena resistencia mecánica es crucial debido a la ya mencionada expansión volumétrica del silicio tras la inserción de litio. Si bien esta barrera le da cierta estabilidad al sistema ante la inherente reactividad del litio, se cree que la formación de sales cristalinas —no conductoras— dificulta el transporte de iones de litio a través de la IES, provocando una disminución importante de la capacidad tras cierto número de ciclos.

También es preciso destacar que la disminución de capacidad debida a la formación de la IES es proporcional al área superficial entre electrodo y electrolito[36]. Los arreglos nanométricos que han sido diseñados para resistir los esfuerzos de la expansión del silicio poseen una muy alta área superficial. Por lo tanto, es factible que la disminución de capacidad registrada para estos electrodos se deba en mayor medida a la influencia de la IES que al cambio de volumen del silicio.

Es evidente que la IES es parte esencial de una batería debido a su aporte en seguridad e integridad mecánica y química. No obstante, al mismo tiempo existen características en esta compleja barrera que perjudica el desempeño óptimo del sistema. En este documento se presenta una novedosa propuesta que, en el conocimiento del autor, no ha sido reportada en el amplio campo de investigación en baterías.

En ella se busca modificar la interacción que existe entre el ánodo y el electrolito para así obtener una IES con diferentes propiedades que eviten bloquear el paso de iones de litio a través de ella. Para lograrlo se han llevado a cabo sencillos métodos de funcionalización química en la superficie del ánodo (Figura 2.7). Dado que las reacciones que generan la IES se llevan a cabo en la interfaz electrodo-electrolito, esta modificación química a nivel superficial puede cambiar las características químicas de esta barrera, disminuyendo así la presencia de elementos no conductores que afectan el rendimiento de la batería.

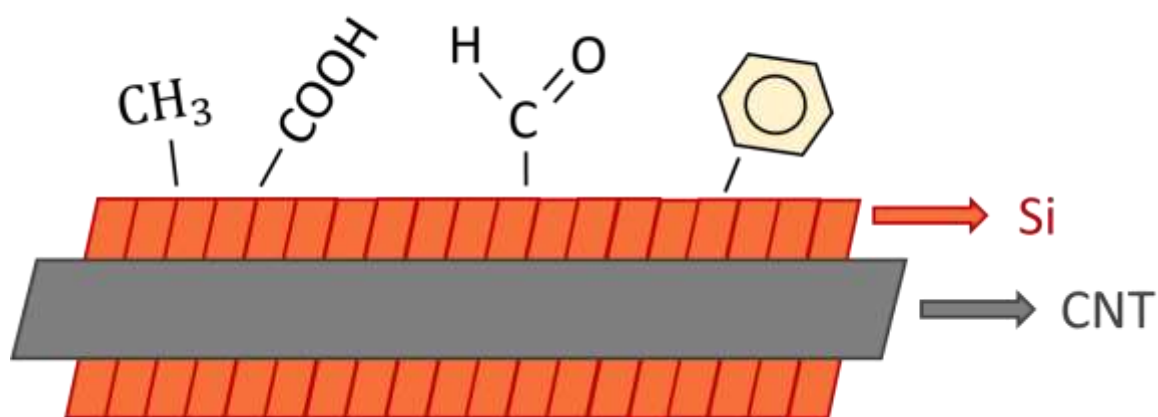


Figura 7: Propuesta presentada para modificar químicamente la superficie del electrodo con el objetivo de mejorar el rendimiento de una batería de ion de litio basada en nanoestructuras de silicio-NTC.

En el siguiente capítulo se abarcará la metodología abordada en este proyecto, pasando por los primeros pasos para la síntesis de una arquitectura de NTC-Si hasta la fabricación y prueba de pequeñas celdas de energía.

Capítulo 3: Metodología y planteamiento

3.1 Planteamiento del problema y propuesta de solución

En los capítulos anteriores se ha presentado el marco teórico necesario para comprender tanto los procedimientos realizados en el laboratorio como los resultados reportados. Para relacionar el estado del arte con la información experimental, es preciso replantear el problema que se espera resolver, así como la solución propuesta para ello.

El silicio es un elemento de especial interés para su aplicación como material anódico en baterías de ion de litio debido a su gran retención de iones de litio. Esta propiedad le da a la aleación Si-Li la mayor capacidad específica teórica conocida hasta ahora (4200mAh/g). Sin embargo, el gran cambio de volumen asociado a los ciclos de carga y descarga de litio en el ánodo provocan esfuerzos que resultan en la fractura y pulverización del electrodo. Se han diseñado diferentes propuestas para solucionar el problema, siendo las más exitosas aquellas que tratan con materiales nanoestructurados. Específicamente, el uso de nanotubos de carbono (NTC) como núcleo estructural recubierto de silicio en diferentes presentaciones ha arrojado sobresalientes resultados en los últimos años. Con el surgimiento de estos arreglos se ha logrado evitar en gran medida el desgaste presentado en el silicio años atrás. No obstante, y a pesar del gran avance en el área, el número de ciclos estables en estos ánodos no es el suficiente para considerarlos como un reemplazo del grafito, material utilizado masivamente en la actualidad. Este hecho da pie a pensar que existen otras causas que pueden estar provocando el prematuro declive en el rendimiento de las baterías. El surgimiento de sales cristalinas no conductoras en la interfaz de electrolito sólido (IES) puede estar mermando considerablemente el libre transporte de iones de litio. Aunado a esto, y dadas las dimensiones nanométricas de los arreglos Si-NTC, el área superficial entre electrodo electrolito es muy grande. Este hecho representa un problema mayor, ya que se ha comprobado que la baja en rendimiento de la batería debida a la IES es proporcional al área de esta interfaz.

La IES es producto de una reacción entre la superficie del electrodo y el electrolito durante el primer ciclo de carga de la batería. Dado que la química superficial del electrodo es vital para el surgimiento de sales no conductoras, se espera que un cambio en ella pueda evitar la aparición de estos elementos no deseados en la IES. Para lograrlo se ha diseñado una arquitectura similar a las que han enfrentado exitosamente los problemas asociados a la gran expansión del silicio. Adicionalmente, se realizó una funcionalización química de la superficie del electrodo con el objetivo de reducir en mayor medida los efectos no conductivos de esta capa. Esta posible solución no ha sido propuesta por otros grupos de investigación. Por lo tanto, sus resultados son relevantes ya sea para extender la línea de investigación en esta área, o bien para descartar posibles opciones en el largo camino para el perfeccionamiento de las baterías de ion de litio.

3.2 Metodología de trabajo en el laboratorio

El desarrollo de este proyecto se dividió en cuatro partes: síntesis de materiales, caracterización, funcionalización química y fabricación de baterías (Figura 3.1). En cada una de ellas se utilizaron diferentes equipos y se llevaron a cabo métodos específicos. La síntesis de materiales consistió en diseñar un protocolo para construir un arreglo de NTC y silicio. Se tuvieron que tomar decisiones con respecto a qué sustrato usar y cómo depositar los NTC en él. También se diseñó el sistema que habría de ser utilizado para la deposición del silicio. Fue necesario encontrar los parámetros adecuados para la obtención de un recubrimiento uniforme y funcional.

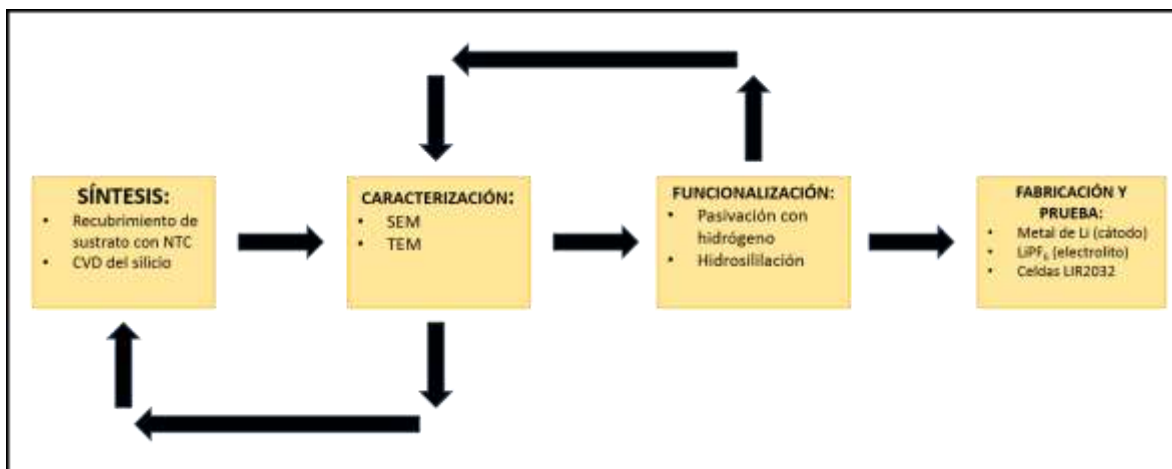


Figura 3.1: Representación gráfica del flujo de trabajo en el laboratorio

Para una correcta interpretación de los resultados es necesario analizar las diferentes consecuencias derivadas de cualquier cambio en los parámetros del experimento, sin importar lo pequeño que éste sea. Por esta razón, la etapa de caracterización se llevó a cabo constantemente a lo largo de todo el proyecto. Los materiales sintetizados fueron analizados a mayor detalle con ayuda de microscopios electrónicos de barrido y de transmisión (SEM y TEM, respectivamente, por sus siglas en inglés). Las imágenes obtenidas fueron cruciales para identificar los diferentes tipos de estructura generadas, los cuales, a su vez, fueron relacionados con los parámetros empleados en los procesos de síntesis.

La funcionalización química de los ánodos se realizó dentro de una campana de gases. Primero se llevó a cabo un tratamiento con solución acuosa de ácido fluorhídrico (HF) con el propósito de preparar la superficie del ánodo para ensamblarse con un grupo funcional que pudiera cambiar considerablemente la química entre electrodo y electrolito. Se utilizó radiación UV en esta reacción para así evitar la introducción de calor al sistema.

Por último, se fabricaron y probaron baterías de ion de litio con los ánodos generados en el laboratorio. El cátodo de la celda fue de metal de litio. El electrolito consistió de una solución de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) en propileno carbonato (PC) y dimetoxietano (DME). También se agregaron separadores para evitar el contacto entre los electrodos. Las baterías fueron evaluadas en un potenciostato por varios días. Inicialmente se usó una celda de referencia con el ánodo no funcionalizado.

Posteriormente, los resultados correspondientes a esa batería fueron comparados con los obtenidos para la celda con ánodo modificado químicamente.

3.3 Síntesis de materiales

3.3.1 Deposición de NTC

A simple vista, los NTC se asemejan a un polvo negro muy fino. Dada su presentación, es necesario utilizar un sustrato para sostenerlos firmemente. Para ello se empleó una malla de acero inoxidable. Este material funge a su vez como colector de corriente gracias a sus capacidades conductoras. La deposición de los NTC se llevó a cabo de manera uniforme sobre la malla. Inicialmente se prepararon soluciones de NTC en etanol con diferentes concentraciones. El etanol fue utilizado como disolvente porque los NTC tienen una gran dificultad para distribuirse uniformemente en compuestos polares como el agua. Con esta solución se intentaron diferentes métodos para su correcta deposición (*drop casting*, *spin coating*, *dipping*), ninguno de los cuales fue lo suficientemente exitoso como para proseguir con el experimento. Al final se optó por verter la solución en un filtro de vacío (Figura 3.2a). Los NTC se adhirieron a la malla al tiempo que gran parte del etanol fue succionado hacia la parte inferior del recipiente (Figura 3.2b). El resultado fue una bien asentada distribución de NTC (Figura 3.2c). La concentración de NTC en etanol que finalmente se eligió para el resto del proyecto fue de 1:1 debido a que con ella los NTC no eran tan pocos como para dejar espacios muy claros en el sustrato, ni tantos como para retirarlos fácilmente tras raspar ligeramente la superficie de la malla. Posteriormente se procedió a secar los sustratos en un horno a 100°C con el objetivo de evaporar cualquier resto de etanol que haya sido absorbido por la malla.

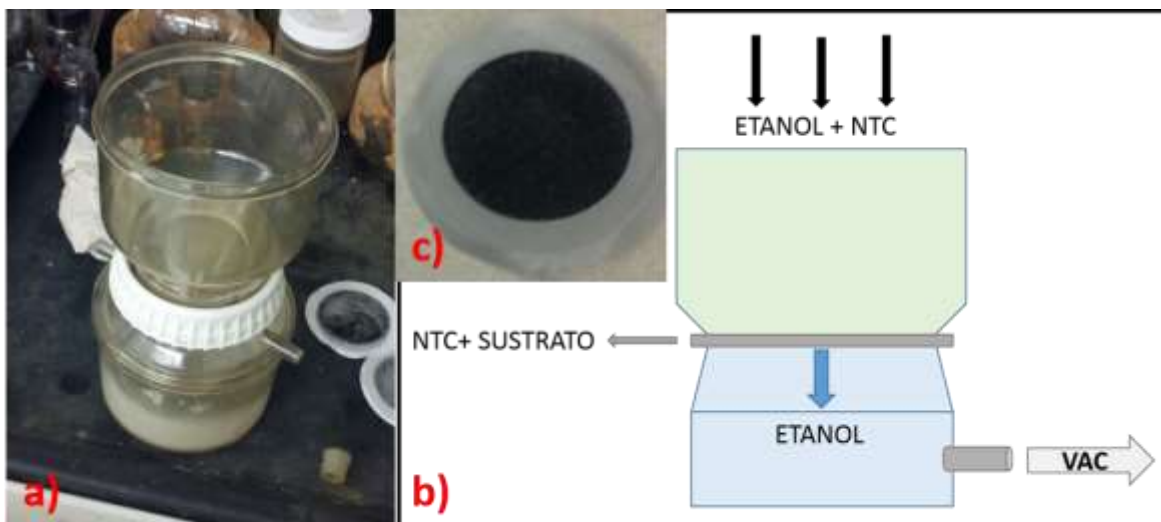


Figura 3.2: Disposición de los NTC sobre la malla de acero inoxidable. a) Filtro de vacío empleado en el proceso, b) La parte inferior del contenedor fue conectada a una bomba, succionando así el elemento líquido de la solución (etanol). c) Buen asentamiento de los NTC sobre el sustrato

3.3.2 Deposición química de vapor del silicio (CVD)

Antes de explicar el arreglo experimental, es necesario comprender los principios fundamentales de la técnica de CVD.

Cinemática de la deposición química de vapor

La deposición química de vapor inicia con el transporte de los reactivos hacia el tubo o reactor donde se encuentra el sustrato (1). Después, los reactivos deben pasar del flujo principal hasta la superficie del sustrato a través de la capa límite (2). Entonces se adsorben los reactivos al material (3) y se lleva a cabo la reacción (4). Los productos no deseados se disocian de la superficie (5) y son transportados fuera de la capa límite (6) y lejos del sustrato (7)[37]. Todo el proceso se observa en la Figura 3.3.

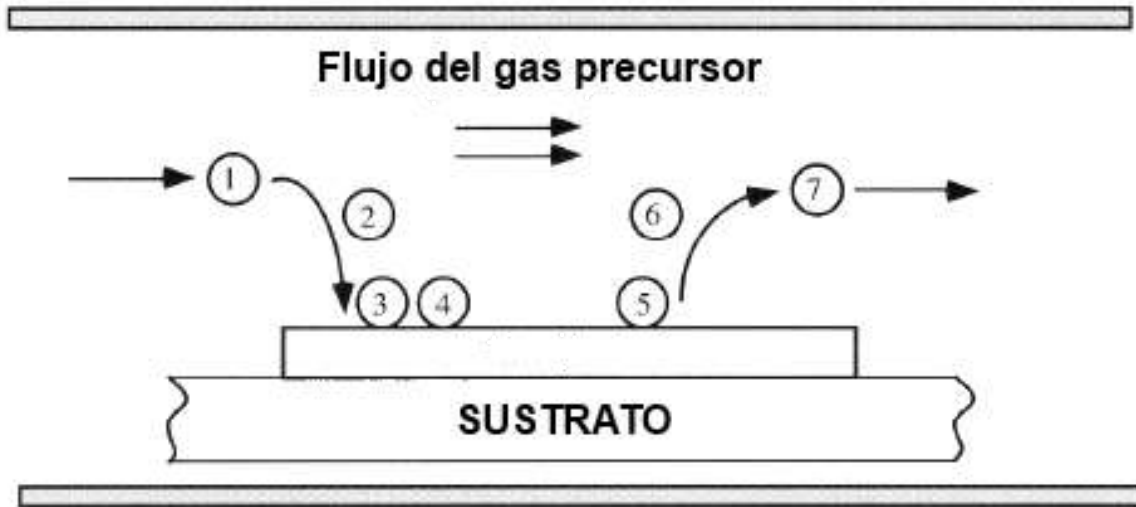


Figura 3.38: Pasos involucrados en la técnica de CVD[37]

Existen dos tipos de flujo en la técnica de CVD. El primero es representado por el transporte del gas a través de la capa límite (Ecuación 1), mientras que el segundo está dado por el flujo de reactivos (Ecuación 2) consumidos en la superficie del sustrato.

$$F_1 = h_G(C_G - C_S) \dots (3.1)$$

$$F_2 = k_S C_S \dots (3.2)$$

Donde C_G y C_S son las concentraciones de los reactivos en el flujo de gas y en la superficie, respectivamente; h_G es el coeficiente de transferencia de masa y k_S es la velocidad de reacción en la superficie. Ahora, si se consideran condiciones de flujo estacionario:

$$F = F_1 = F_2 \dots (3.3)$$

$$C_S = C_G \left(1 + \frac{k_S}{h_G}\right)^{-1} \dots (3.4)$$

Y tomando en cuenta que la velocidad de crecimiento v de la capa depositada está dada por:

$$v = \frac{F}{N} \dots (3.5)$$

Donde N es la densidad atómica ($1/\text{cm}^3$) de la capa depositada, se tiene que:

$$v = \frac{k_S h_G}{k_S + h_G} \frac{C_G}{N} = \frac{k_S h_G}{k_S + h_G} \frac{C_T}{N} Y \dots (3.6)$$

Donde C_T y Y son la concentración de todas las moléculas de gas en el sistema y la fracción molar de la especie, respectivamente. De esta ecuación se pueden definir dos regímenes de control diferentes. Cuando k_S es mucho menor que h_G , v depende en mayor medida de k_S (Ecuación 3.7, régimen controlado por la reacción en la superficie). Mientras que para un valor de h_G mucho menor que k_S , h_G tendrá mayor influencia en el modelo (Ecuación 3.8, régimen controlado por el transporte de masa a través de la capa límite).

$$v \approx k_S \frac{C_T}{N} Y; k_S \ll h_G \dots (3.7)$$

$$v \approx h_G \frac{C_T}{N} Y; h_G \ll k_S \dots (3.8)$$

El valor de k_S varía con la temperatura bajo la ecuación de Arrhenius, mientras que h_G (difusión a través de la capa límite) se mantiene casi constante. Por lo tanto, la dependencia que la velocidad de crecimiento v tiene con respecto a la temperatura toma mayor importancia en el régimen controlado por la velocidad de reacción en la superficie (Figura 3.4). Para fines de eficiencia en la producción del material obtenido, este hecho representa una importante desventaja, pues llega un punto —cuando se ingresa al régimen controlado por la

transferencia de masa (h_G) — en donde el incremento en temperatura del sistema no se traduce en un mayor ritmo de crecimiento de material.

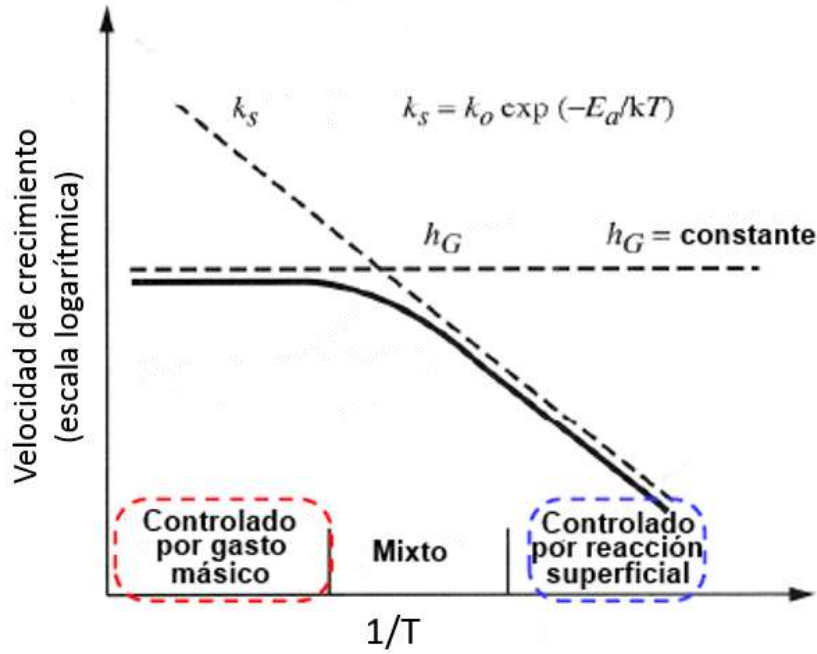


Figura 3.4: Gráfica demostrativa de los regímenes que controlan la razón de crecimiento de la capa depositada[37]

La gráfica presentada en la Figura anterior corresponde a una deposición química de vapor bajo condiciones estándar de presión (i.e. 1 atmósfera). Es importante mencionar que h_G es dependiente de este parámetro (Ecuaciones 3.9 y 3.10, donde P , D y δ son la presión del sistema, difusividad del gas y el grosor de la capa límite, respectivamente). Si ahora se consideraran presiones mucho más bajas, cercanas a 1 Torr, el valor de h_G se incrementaría considerablemente. La consecuencia directa de esto se observa en la Figura 3.5, en donde la transición al régimen controlado por la transferencia de masa se retrasa considerablemente. De esta manera se facilita enormemente el control que se tiene sobre el adecuado crecimiento de la capa de silicio, ya que se alcanzan temperaturas muy altas sin tener que depender de otros parámetros más difíciles de controlar.

$$h_G = \frac{D}{\delta} \dots (3.9)$$

$$D \propto \frac{1}{P} \dots (3.10)$$

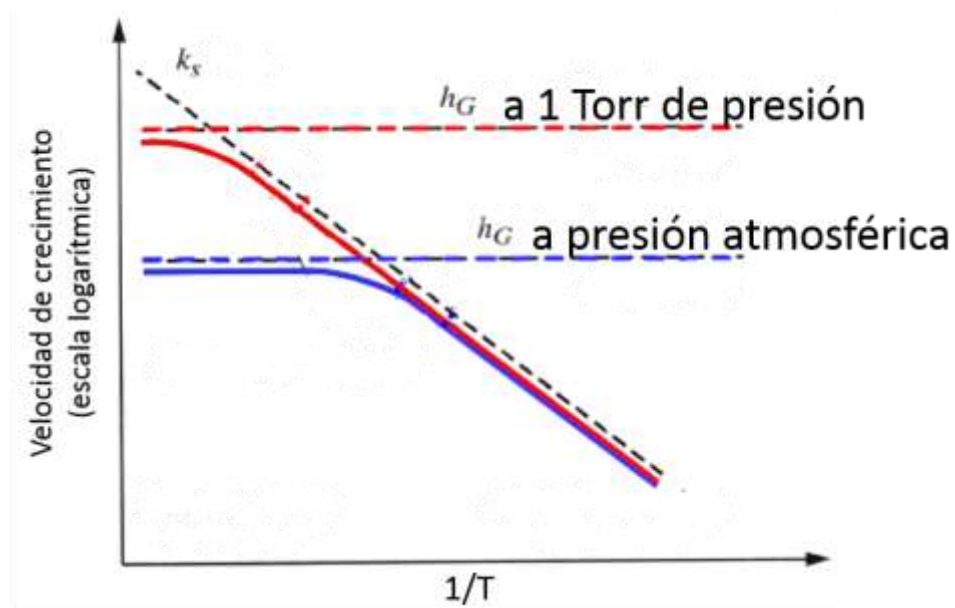


Figura 3.5: Comparación de CVD a presión atmosférica con CVD a bajas presiones[37]

Diseño y armado del sistema

Se armó un sistema de vacío para depositar silicio amorfo sobre los NTC. El sustrato fue colocado dentro de un tubo de vidrio, el cual a su vez fue introducido en un horno especial y conectado en sus extremos a una línea de gas y a una bomba de vacío (Figura 3.6). El flujo de los gases estaba regulado por un controlador de presión. Se utilizó SiH_4 como gas precursor. También se agregó un flujo de argón al sistema. Este gas fue usado para darle neutralidad a la atmósfera y para prevenir la formación de gruesas capas de óxido sobre el sustrato.

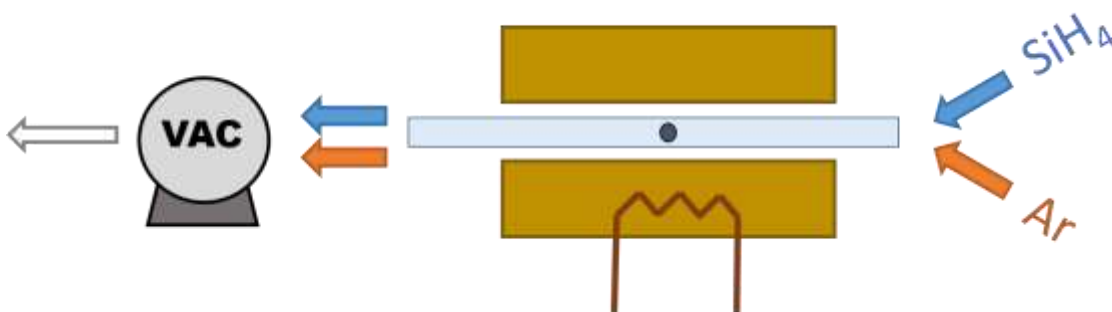


Figura 3.6: Sistema de deposición química de vapor. El gas silano es aplicado como el gas precursor, mientras que el argón es usado para darle neutralidad a la atmósfera del sistema.

Con el sistema armado, se realizaron varias corridas del experimento bajo diferentes condiciones (Tabla 3.1). Cada corrida constó de tres etapas: puesta a punto, deposición de Si y enfriamiento del sistema. Las estructuras obtenidas fueron evaluadas en la fase de caracterización. Se requirieron de varios intentos para lograr una adecuada deposición del silicio en los NTC, en donde se esperaba visualizar con claridad estructuras con la forma característica de los NTC cubiertas por una capa uniforme de silicio. Con base en la información presentada en la sección anterior, los parámetros que más influencia tienen sobre el grosor final de la capa depositada son tanto la temperatura como la duración del experimento. La presión, por otro lado, pareció jugar un papel importante en la calidad de la capa depositada. Al final se obtuvieron estructuras aceptables para 0.41 Torr. Es importante resaltar la gran resolución requerida en el sistema de presión, ya que con tan solo variaciones de 38 Pa (0.00038158 atm), se obtuvieron resultados muy distintos. Debido a que el proceso se realizó a presiones bajas, no fue necesario modificar el flujo de gas (régimen controlado por k_s , parámetro que también depende de la temperatura), el cual se mantuvo a 20 sccm (centímetros cúbicos a temperatura y presión estándar).

Tabla 1: Registro de los parámetros introducidos para cada una de las corridas realizadas.

		CORRIDA					
		1	2	3	4	5	
ETAPA	Precalentado de la malla	Flujo (sccm)	Ar (no controlado)	Ar (20 sccm)	Ar (20 sccm)	Ar (20 sccm)	Ar (20 sccm)
		Temperatura (°C)	120	120	500	500	500
		Pressure (Torr)	2.52	0.12	0.22	0.22	0.22
	Deposición de Silicio	Tiempo (min)	20	20	30	30	30
		Flujo (sccm)	SiH4 (20 sccm)	SiH4 (20 sccm)	SiH4 (20 sccm)	SiH4 (20 sccm), Ar (20sccm)	SiH4 (20 sccm), Ar (20sccm)
		Temperatura (°C)	500	600	600	600	600
	Enfriamiento	Presión (Torr)	2.17	0.7	0.41	0.41	0.41
		Tiempo (min)	105	105	35	35	60
		Flujo (sccm)	Argon (20 sccm)	Ar (20 sccm), H (5sccm)	Ar (20 sccm)	Ar (20 sccm)	Ar (20 sccm)
		Temperatura (°C)					
		Presión (Torr)	2.55	0.13	0.19	0.22	0.22
		Tiempo (min)	56	90	82	60	60

3.4 Caracterización

3.4.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Principio de funcionamiento

El funcionamiento básico del microscopio electrónico de barrido consta de la generación de un haz de electrones que es proyectado hacia la muestra. Los electrones provenientes del haz interactúan con los electrones en la muestra, produciendo diferentes señales que posteriormente son traducidas en imágenes. El tipo de interacción entre electrones incidentes y electrones de la muestra es lo que produce una gran variedad de señales. En general, las señales producidas por electrones secundarios y electrones dispersados elásticamente son las que componen un mayor porcentaje de la imagen. Los electrones secundarios son producto de la ionización de la muestra. La baja energía a la que son generados permite rastrear la localización de los electrones con una gran resolución. Los electrones dispersados elásticamente provienen del haz incidente, y son producidos al desviarse considerablemente tras impactar a los electrones de la muestra. La señal emitida por ellos permite dar contraste a la imagen, pudiendo distinguir dos o más zonas con diferente composición química.

Análisis

Cada cambio en la estructura de Si-NTC fue analizado en el SEM. El uso de esta herramienta fue importante para comprender la composición de los tipos de arreglo generados y, con base en ello, tomar decisiones sobre qué parámetros modificar en el proceso de CVD. Se obtuvieron imágenes para cada una de las corridas realizadas y registradas en la Tabla 3.1, así como para el arreglo de NTC antes de ser recubierto con silicio. Se hizo una última visualización tras la funcionalización química del ánodo. Las imágenes obtenidas son presentadas y discutidas en el capítulo 4.

3.4.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Principio de funcionamiento

El microscopio electrónico de transmisión es parecido al SEM en el sentido de que ambos utilizan un haz de electrones para analizar muestras a resoluciones muy elevadas. La gran diferencia entre uno y otro radica en el método utilizado para procesar y capturar las imágenes. Mientras el SEM se basa en impactar el haz de electrones contra átomos de la muestra para registrar señales provenientes de su superficie, el TEM enfoca el haz de electrones a través de ésta, analizando así señales que se producen a la salida de la muestra, y no las que “rebotan”. La información recabada por el TEM puede ir más allá de la morfología del espécimen, evaluando también su estructura interna. Su resolución es considerablemente mayor, pudiendo llegar por debajo de los 0.1 nanómetros. Entre sus desventajas se encuentra la dificultad de preparar muestras muy delgadas para que el haz de electrones sea capaz de atravesar el material. Además, el potencial de muestreo asociado al TEM es mucho más bajo debido a la reducida área de visualización que se tiene a tan altas magnificaciones. Por ello, es recomendable caracterizar materiales por medio del SEM antes de buscar mayor detalle en la estructura con el TEM.

Análisis

Los resultados obtenidos en el SEM fueron considerados lo suficientemente detallados como para tener una apropiada interpretación de las estructuras generadas. A causa de esto, y sumado a la dificultad que implica preparar las muestras para el TEM, la caracterización en este microscopio sólo fungió como un análisis complementario.

Solamente se obtuvieron imágenes para la estructura de Si-NTC mejor sintetizada. Con ellas fue posible ampliar las conclusiones que se tenían con respecto al tipo de estructura sintetizada en el proceso de CVD. Las imágenes correspondientes son presentadas y discutidas en el capítulo 4.

3.5 Funcionalización de la superficie

La química de superficies ha adquirido bastante interés en los últimos años, específicamente en el campo de los semiconductores. Como ya se ha mencionado en el capítulo 2, el silicio cristalino altamente purificado tiene una estructura muy estable, y el porcentaje de defectos presentes es mínimo. Sin embargo, si se considera lo que sucede en la superficie de este material, —en la capa más externa de átomos— siempre existirán enlaces sueltos, ya que no existen nuevos átomos de silicio con los cuales compartir sus electrones libres en la capa de valencia (Figura 3.7). La presencia de estos enlaces sueltos se traduce en cierta inestabilidad química en la superficie del silicio. Si se maneja a temperatura ambiente, es inevitable la formación de una capa de óxido. Este proceso de oxidación superficial del silicio sirve para pasivar su superficie, evitando así nuevas interacciones indeseables del sustrato con el ambiente. No obstante, su presencia representa una barrera aislante que es perjudicial si se requiere una conexión electrónica directa[38], [39]. Esta desventaja permite pensar en otros métodos de pasivación del silicio que mejoren las propiedades conductivas en su interfaz. La introducción de monocapas de moléculas orgánicas ha sido investigada. Se espera que el sólido enlace Si-C dote de estabilidad a la superficie, además de darle propiedades que hagan más conductiva su interacción con el medio.

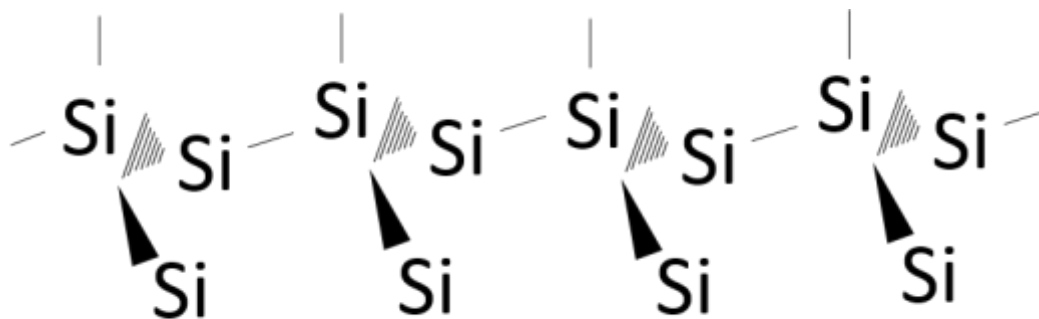


Figura 3.7: Los átomos de Si en la superficie tienen un enlace libre, hecho que fomenta el crecimiento de una capa de óxido sobre el material

Dada la naturaleza desorganizada del silicio amorfo, la presencia de enlaces sueltos es todavía mayor que en el silicio cristalino. Su superficie, por lo tanto, es igualmente susceptible a reacciones químicas indeseadas que resulten en una interfaz de mala calidad. Se cree que el principio mencionado en el párrafo anterior puede ser aplicado en la electroquímica de las baterías, específicamente para mejorar la interacción entre electrodo y electrolito, la cual está condicionada por la IES generada en el primer ciclo de carga de la celda.

Para modificar la superficie del ánodo se aplicó un ya conocido método de ensamble de monocapas no saturadas de grupos funcionales llamado hidrosililación[39]. Inicialmente, se debe preparar la superficie para su interacción con compuestos orgánicos. El procedimiento usualmente abordado consiste en sumergir al sustrato en una solución acuosa al 49% de ácido fluorhídrico. La interacción de los iones de hidrógeno con el silicio elimina cualquier capa de óxido presente y llena los enlaces sueltos en la superficie, pasivándolo en cierta medida. Bajo estas condiciones, el sustrato se puede mantener varios minutos al aire libre sin producir nuevas capas de óxido. La dirección del enlace Si-H es normal a la superficie, promoviendo así una mejor interacción con compuestos orgánicos.

A este paso le sigue el ensamble de un radical alqueno. Existen diferentes maneras de iniciar la reacción. Se puede usar un radical iniciador que rompa una de las uniones entre Si-H (homólisis).

Ante el surgimiento de un nuevo enlace suelto, una molécula no saturada (alqueno) puede ocupar ese espacio, formando así un segundo radical alquilo que a su vez satisface su enlace suelto tomando el siguiente hidrógeno presente en la cadena (Figura 3.8). En lugar de agregar un radical iniciador, se puede agregar calor al sistema para dar inicio a la reacción. Otra opción es la de someter el arreglo a radiación UV, la cual provoca el mismo fenómeno de homólisis requerido para iniciar el proceso.

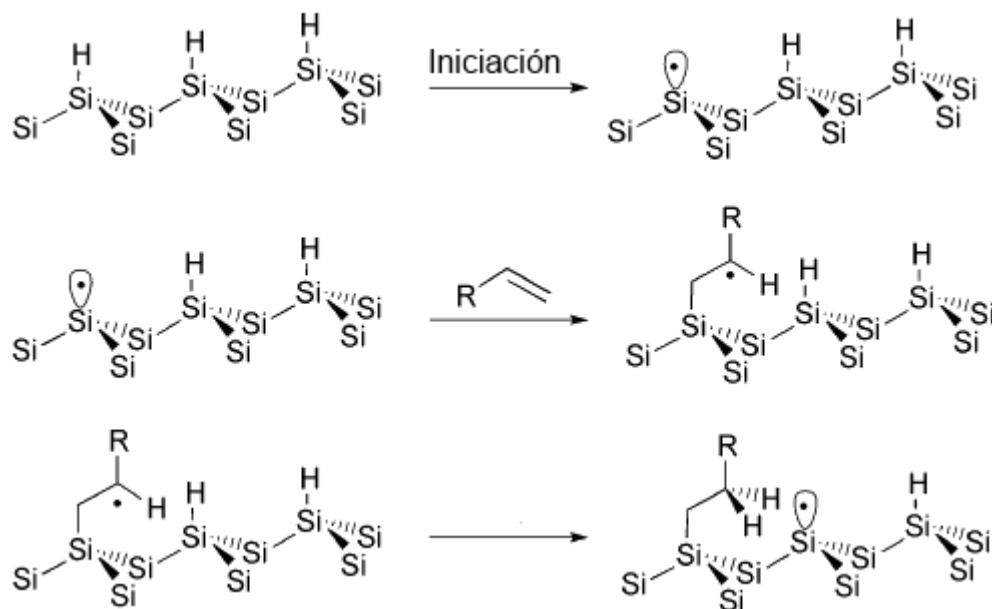


Figura 3.8: Funcionamiento del método de ensamble de monocapas por hidrosililación[39]

Tras ser extraído del sistema de CVD, el sustrato fue llevado a la campana de gases para su funcionalización química. El proceso de pasivación con hidrógeno se llevó a cabo con especial precaución, ya que el HF es altamente corrosivo. El sustrato fue sumergido varias veces y con gran velocidad dentro de la solución. Después se procedió con la hidrosililación de la superficie. El alqueno 1-dodeceno fue empleado como la molécula orgánica no saturada que habría de ser ensamblada en la superficie. Este compuesto fue diluido al 20% en mesitileno para facilitar su manejo. La solución se vertió junto con el sustrato dentro de un contenedor. La reacción fue realizada al vacío durante una hora. Asimismo, se optó por aplicarle radiación UV al sistema como método iniciador.

Al finalizar, el sustrato tratado fue empleado como ánodo en una celda de ion de litio. Los resultados fueron registrados y comparados con los de la estructura sin modificación química.

3.6 Fabricación y prueba de baterías

Dado que el objetivo planteado para este proyecto es el de analizar los efectos que tiene la funcionalización química de la superficie de ánodos con estructura Si-NTC, fue necesario obtener valores de referencia que sirvieron como punto de comparación con respecto al desempeño de una batería con modificación química. Tras el recubrimiento de silicio en el sustrato de acero inoxidable con NTC, se fabricó la primera celda no alterada químicamente. Se utilizó una celda de prueba 2032 (Figura 3.9a). El material anódico fue cortado a la medida del diámetro de la celda. El resto del procedimiento requirió de una atmósfera controlada con argón debido a la gran reactividad del metal de litio, el cual fue usado como cátodo. Los pasos realizados se ilustran en la Figura 3.9b. Se colocó el ánodo en el fondo del empaque de la celda (1). Después se remojó el colector, constituido por una membrana microporosa, en el electrolito, que a su vez estaba compuesto de una solución 1 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en una mezcla 1:1 de dimetoxietano (DME) con propileno carbonato (PC). El colector remojado fue colocado sobre el ánodo (2). A continuación se cortó metal de litio y se colocó en la celda para conformar la parte final del ensamble. (3). La batería fue cerrada y ensamblada con una prensa especial (4).

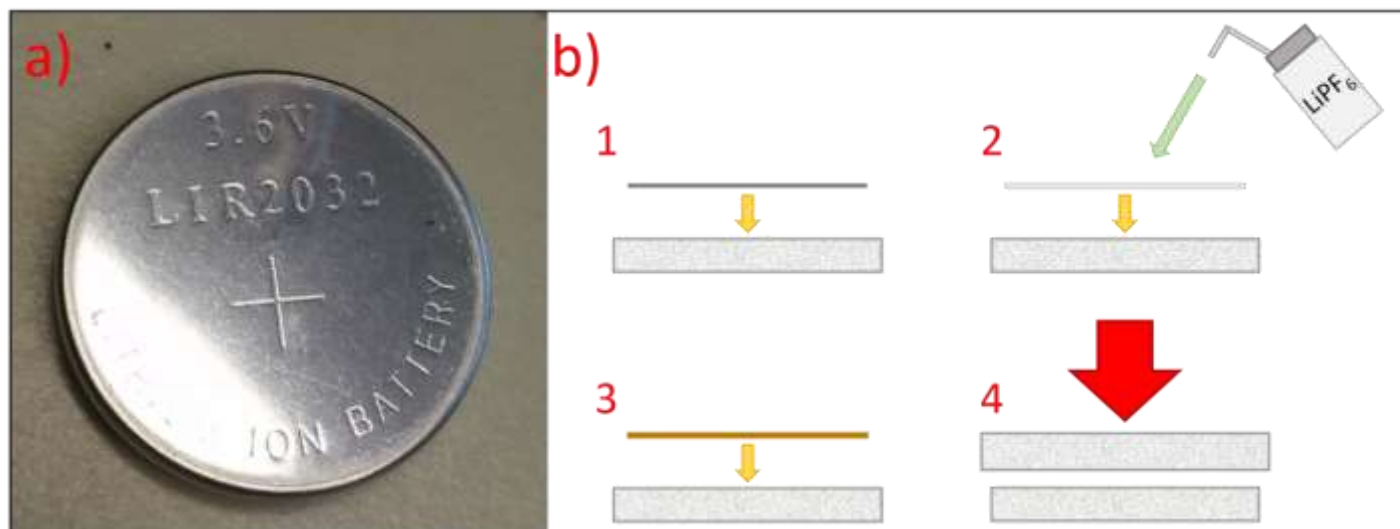


Figura 3.9: a) Celda de ion de litio 2032 fabricada en el laboratorio. b) Procedimiento de fabricación de la celda

Las mediciones pertinentes fueron hechas con un potenciómetro de canales múltiples. Solamente se registró la información relacionada al ánodo de la batería. El metal de litio sólo funcionó como un contra electrodo para completar la electroquímica de la celda. Las condiciones de carga y descarga se llevaron a cabo a corriente constante, con una razón cercana a los 0.1C con respecto al primer valor de capacidad registrado. El rango de voltajes varió entre 0V y 1.5V. La información fue registrada cada 30 segundos durante cerca de 40 ciclos con una pausa de 20 minutos entre cada transición de carga a descarga y viceversa. Se obtuvo información tanto para la celda de referencia como para la de prueba. Los resultados fueron analizados y comparados.

Capítulo 4: Análisis de resultados

4.1 Imágenes SEM y TEM

Se realizaron 5 corridas diferentes, reportadas en la Tabla 3.1, para encontrar un recubrimiento ideal del silicio sobre los NTC. Se obtuvieron imágenes para cada una de ellas. Parámetros como presión, temperatura y tiempo de operación del sistema fueron modificados constantemente. Se asume que las diferencias en las estructuras obtenidas fueron función, únicamente, de la variación en los valores de entrada, ya que el resto del arreglo experimental no presentó modificaciones mayores.

En la Figura 4.1 se observan un par de imágenes de microscopio electrónico de barrido del primer recubrimiento de NTC sobre la malla de acero inoxidable, empleada como sustrato. Si bien el arreglo es desordenado, los NTC están bien distribuidos a lo largo de toda la malla, y también demostraron estar bien adheridos al sustrato, ya que no se presentó desprendimiento alguno. Diferentes sustratos con la misma composición fueron introducidos empleados para la deposición del silicio bajo condiciones específicas.

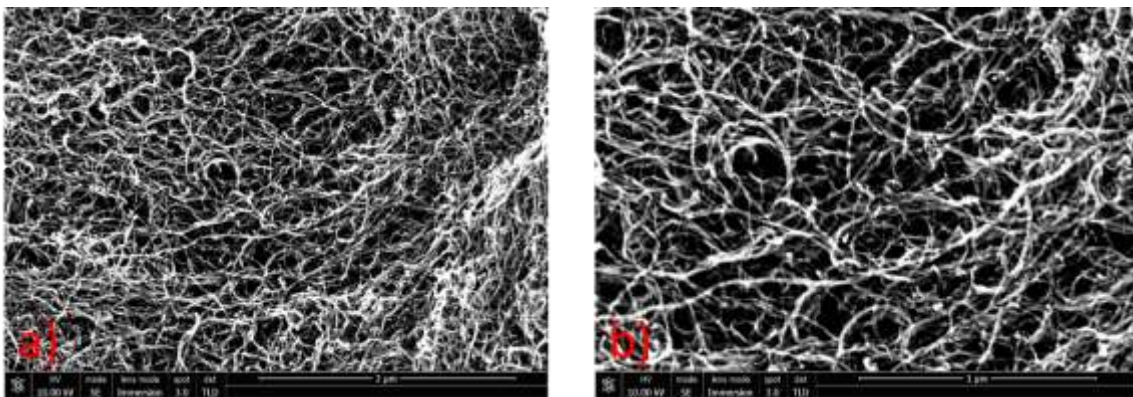


Figura 4.1: Imágenes de SEM previo al proceso de CVD. a) NTC tras ser depositados sobre la malla de acero inoxidable. b) Magnificación del arreglo; se aprecia un considerable desorden en los NTC al no estar alineados. No obstante, se comprobó una uniforme y firme deposición de éstos sobre el sustrato.

Para la corrida 1 no se hizo uso de un control de presión. El valor registrado (2.17Torr) no fue preestablecido antes del experimento, siendo resultado únicamente de los efectos de una de las bombas de vacío empleadas sobre el sistema. La temperatura fue de 500°C y el tiempo de deposición fue de 105 minutos. De las imágenes correspondientes a esta corrida (Figura 4.2) se aprecia una deposición no uniforme—incluso incompleta— en la que se presenta una gran acumulación de silicio que evita la visualización de varios de los NTC. La presencia del silicio no se da de la manera esperada, ya que este elemento, en lugar de rodear individualmente a los NTC, solamente sepulta numerosas entidades de este material sin crear una verdadera interacción entre uno y otro componente de la nanoestructura. También es posible apreciar varios cúmulos de silicio que no fueron depositados correctamente. De acuerdo a los resultados obtenidos con las corridas subsiguientes, los parámetros que tuvieron una mayor influencia en este fenómeno fueron la presión y el tiempo de deposición de SiH_4 . Si bien no se probaron baterías con esta arquitectura específica, se cree que los resultados hubieran sido desalentadores debido a la poca interacción que existe entre NTC y silicio, dado que, aunque ambos materiales están depositados en el sustrato, los NTC no estarían jugando un papel importante como sostén mecánico ante la inminente expansión del silicio, ya que éste no está bien recubierto alrededor de los nanotubos.

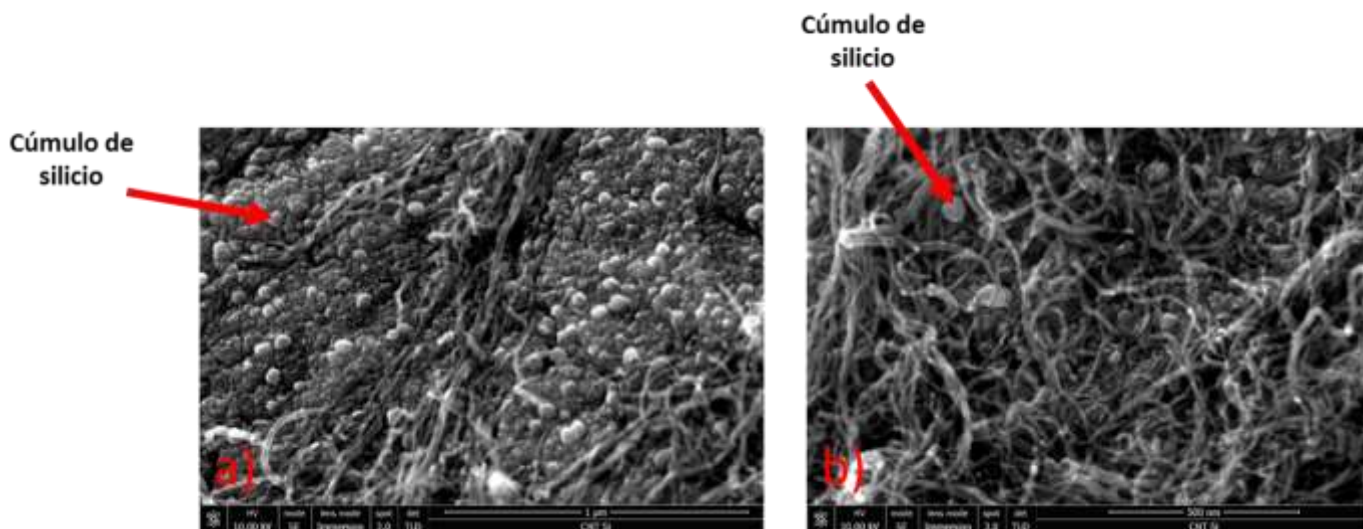


Figura 4.2: Imágenes de SEM tras la corrida 1. a) Deposición de Si tras la corrida 1. Se observan acumulaciones irregulares de silicio. En la magnificación b), se ve con mayor claridad algunos NTC con una deposición apropiada de Si, rodeados a su vez de grandes trozos de silicio “suelto”.

Para la siguiente prueba sí se hizo uso del controlador de presión. Se redujo el valor de la presión a 0.71 Torr. La temperatura fue incrementada 100°C con respecto al experimento anterior y la duración del flujo de SiH_4 se mantuvo constante (20 sccm). De la Figura 4.3 se observan estructuras mucho más parecidas a las de la literatura. No obstante el grosor de cada NTC con silicio es considerablemente más grueso que un NTC sin deposición. Basta con comparar estas imágenes con las de los NTC sin recubrimiento (considerar que la magnificación de las imágenes es la misma). Por otro lado, la uniformidad de la capa de silicio dista de ser totalmente uniforme. Además, aunque en menor medida, todavía aparecen algunos cúmulos de silicio no depositado correctamente alrededor de los NTC. De estas nuevas visualizaciones, y con base en los parámetros modificados, se cree que la indudable mejora entre la primera y segunda corrida se debe a la reducción del 67% que se hizo en la presión. El aumento de temperatura pudo haber incrementado el ritmo de crecimiento de la capa, ya que el proceso de CVD se llevó a cabo bajo el régimen controlado por la reacción en la superficie. Más allá de la velocidad de deposición, la presión no tiene mayor influencia sobre otras características del proceso como la calidad y uniformidad de la capa depositada. El exceso de silicio observado en las primeras dos pruebas está íntimamente relacionado con el largo tiempo de exposición de SiH_4 al que fueron sometidos los sustratos. Considerando que el diámetro de los NTC de paredes múltiples varía entre 30nm y 50nm, se cree que un recubrimiento excesivo de Si impediría a los NTC absorber todo el esfuerzo provocado por su expansión al momento de cargarse con iones de litio.

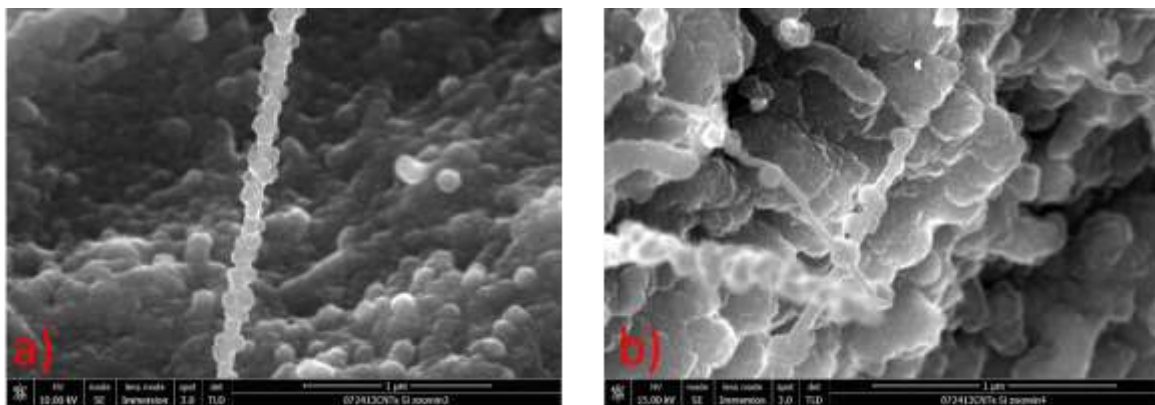


Figura 4.3: Imágenes de SEM tras la corrida 2. Es evidente una mayor deposición de silicio. No obstante, aún se observa una capa no uniforme con grandes partículas sobresaliendo. El tiempo de deposición es demasiado grande. En el fondo de ambas imágenes se observan grandes acumulaciones de silicio.

El tiempo de exposición fue reducido a 35 minutos en la siguiente corrida. Los demás parámetros se mantuvieron inalterados. En primer lugar, es evidente la importante reducción en el diámetro de cada estructura individual. El común denominador de las imágenes correspondientes con esta prueba (Figura 4.4) son manchas blancas distribuidas heterogéneamente a lo largo del arreglo de NTC. Se cree que estas manchas pueden ser acumulaciones no deseadas de silicio. A diferencia de las imágenes anteriores, ya no se visualizaron grandes volúmenes de Si no depositado a lo largo de la muestra. La gran diferencia de contraste aportada por el fenómeno observado se debe a la captación de señales diferentes de electrones. Usualmente, cuando esto sucede, los distintos valores en las señales son atribuidos ya sea a la presencia de composiciones químicas diferentes o a su presencia en mayor cantidad. Aunque es evidente una más apropiada deposición del silicio, la aparición de estos sectores blancos es prueba de que la uniformidad en el recubrimiento de NTC aún no predomina en la estructura generada.

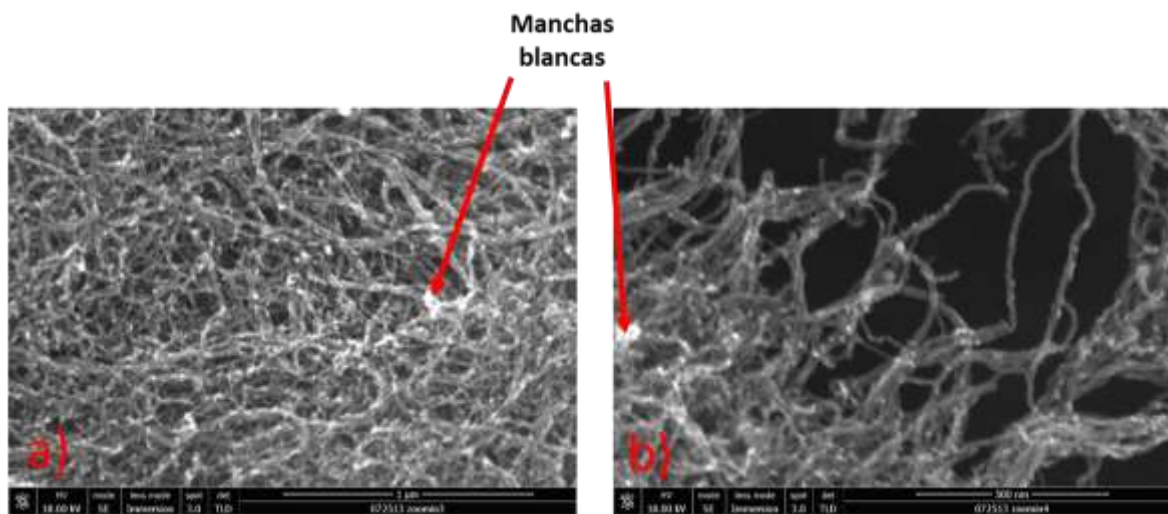


Figura 4.4: Imágenes de SEM tras la corrida 3. Ya no se observan grandes e irregulares cúmulos de silicio. No obstante, las manchas blancas indican un cambio abrupto de composición química en las nanoestructuras, el cual se puede deber a que la deposición aún dista de ser lo suficientemente uniforme.

En la Figura 4.5a) se observa la nanoestructura tras una ligera variación de presión (de 0.7Torr a 0.41Torr). Comparando esta imagen con la anterior, la cantidad de manchas blancas, indicadoras de acumulaciones de Si, es menor. Este hecho demuestra que el cambio de presión realizado arrojó un mejor recubrimiento de silicio, muy parecido a lo esperado.

No se encontraron depósitos anormales de Si como los presentados en las Figuras 4.2 y 4.3. El grosor de las entidades individuales sigue siendo adecuado. De este resultado es importante resaltar la gran diferencia que hace un cambio de presión de tan solo unos cuantos pascales, teniendo una gran influencia con respecto a la calidad de la deposición. De esta corrida también se realizó un análisis en el microscopio electrónico de transmisión (TEM, Figura 4.5b). La gran capacidad de magnificación y alta resolución de este microscopio hace posible identificar minúsculas nanopartículas (aproximadamente 5nm de diámetro) de silicio adheridas a la superficie de la estructura. Estas partículas parecen estar adheridas a una capa más uniforme de silicio amorfo, el cual, a su vez, ya está haciendo contacto con su respectivo NTC. También se distinguen claramente algunos NTC sosteniendo al Si desde el centro. Se desconoce el efecto que las partículas podrían tener en el rendimiento de la batería. Se requerirían pruebas más elaboradas de caracterización, fuera del alcance de este proyecto, para entenderlo por completo. Algo que sí se puede asegurar es que su presencia se traduce en una muy alta área superficial entre electrodo y electrolito, hecho que quizás puede influir en un mayor y más eficiente transporte de litio.

Tras la obtención de estas imágenes se definieron los parámetros adecuados para repetir constantemente el proceso, pudiendo aumentar o disminuir el tiempo de exposición dependiendo del grosor que se pretenda obtener.

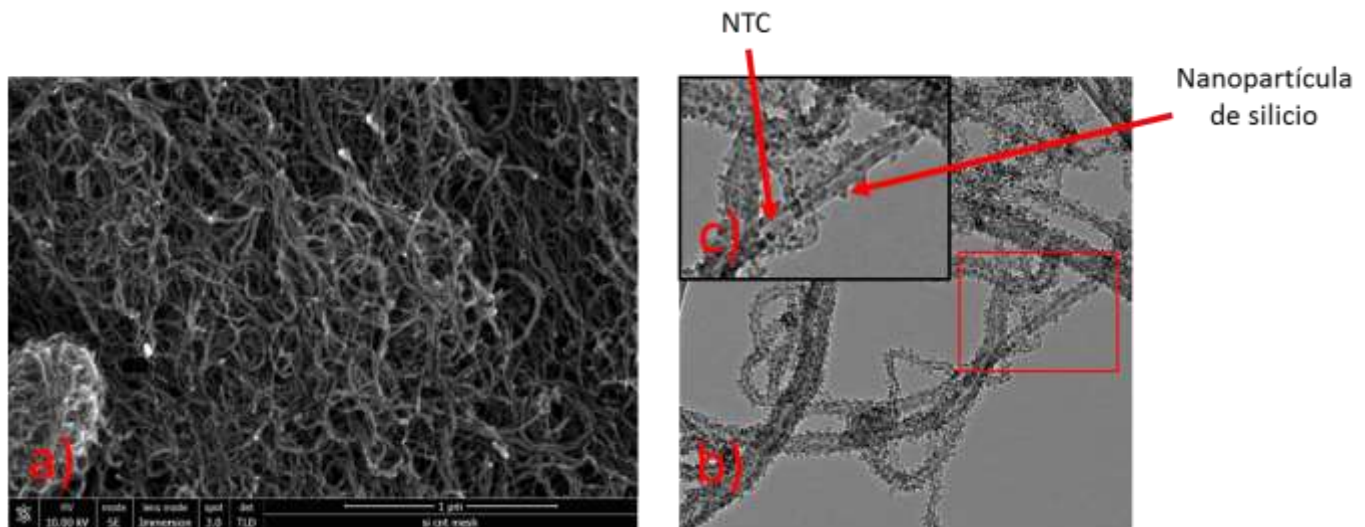


Figura 4.5: a) Imagen de SEM tras la corrida 4. Hay una gran disminución de sectores blancos, lo que indica que la distribución de silicio se realizó de mejor manera gracias a la baja de presión. b) Imagen de TEM tras la corrida 5. Se observan diminutas partículas de silicio adheridas a la estructura. También se aprecian los núcleos de NTC en el centro de cada fibra, los cuales funcionan como refuerzo del arreglo. Una ampliación del recuadro en rojo es presentada en c).

Adicionalmente se hizo una corrida bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, con la diferencia de haber extendido a 60 minutos el tiempo de deposición (Figura 29). En términos de calidad y uniformidad de la capa de silicio generada, los resultados fueron muy similares a los del experimento previo. El grosor de Si alrededor de los NTC fue mayor. No se presentaron acumulaciones irregulares de silicio, confirmando que a presiones bajas se obtiene una mejor calidad de depósito. Con la amplificación presentada en la imagen, ya es posible visualizar, aunque con cierta dificultad, las pequeñas partículas de Si analizadas en el TEM.

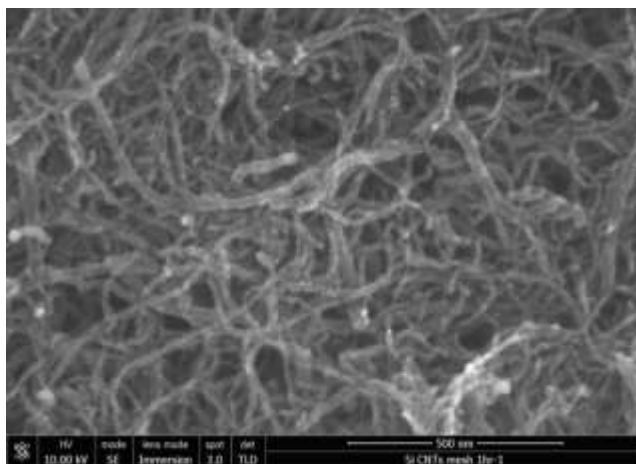


Figura 4.6: Imágen de SEM de la corrida 5. Las condiciones del proceso fueron las mismas que en la corrida 4 excepto por el tiempo de deposición (35min vs 1h). La capa de silicio es más gruesa y aún se mantiene una aceptable uniformidad en el arreglo.

4.2 Mediciones galvanostáticas

4.2.1 Ánodos de referencia

Dado que los resultados de las corridas correspondientes a las Figuras 4.5 y 4.6 fueron igualmente satisfactorios en el proceso de caracterización, se optó por hacer pruebas con ambos sustratos para obtener al mejor ánodo de referencia. Se obtuvo una gran cantidad de información por cada una de las pruebas, ya que cada 30 segundos se actualizaba el estado de la batería. Se obtuvieron diferentes gráficas.

Las primeras corresponden al voltaje de la celda y la corriente aplicada contra el tiempo (Figuras 4.7 y 4.8). En ellas se observa cómo los niveles de voltaje disminuyen de 1.5V a 0V durante cierta cantidad de tiempo. Al llegar al valor mínimo, el potencióstato cambia a modalidad de carga, y comienza a funcionar como una fuente de poder, dotando de energía al ánodo de la batería. Dado que la razón de descarga es de 0.1C para ambos sustratos, es válido comparar los tiempos entre cada ciclo para definir qué celda tiene mayor capacidad. A medida que se tenga una mayor diferencia de tiempo entre ciclos, el rendimiento de la batería será mejor.

Para tener una mayor claridad en el análisis de estas gráficas, solamente se muestran los primeros 300000 segundos de operación para ambos sustratos. Es evidente que el electrodo que muestra un mejor funcionamiento es el que fue sometido a 1 hora de deposición de silicio. El número de ciclos completados por esta celda es mucho menor a los completados por la que funciona con el ánodo expuesto por 35 minutos al flujo de SiH_4 . En total se tienen 5 contra 9 ciclos completados por una y otra celda en ese lapso de tiempo.

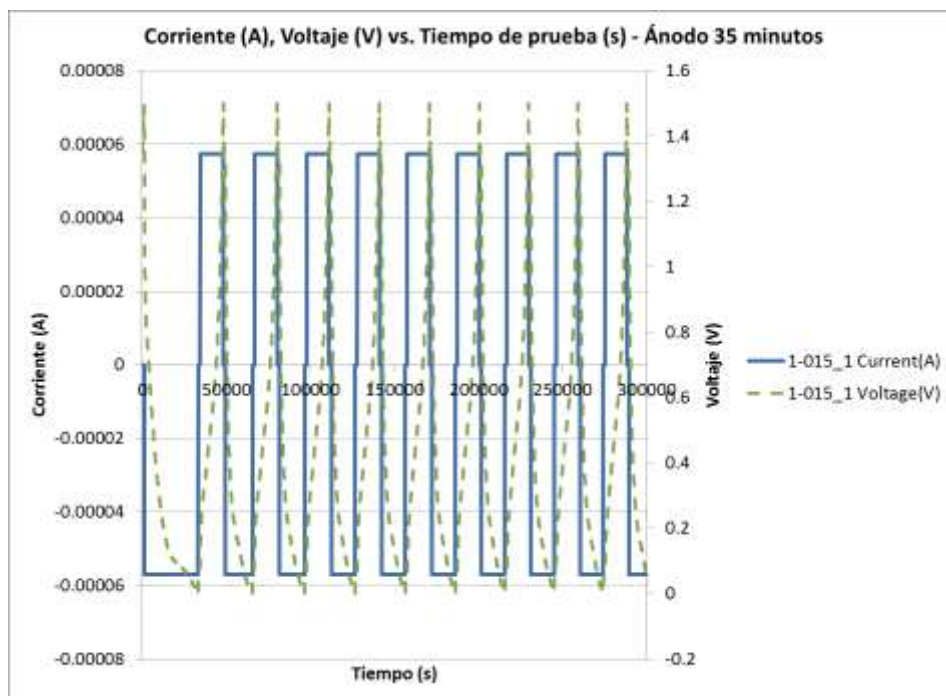


Figura 4.7: Gráfica de corriente y voltaje contra tiempo para el ánodo de 35 minutos. Comparado con la Figura 4.8, se registra un mayor número de ciclos en la misma cantidad de tiempo, reflejando un peor rendimiento.

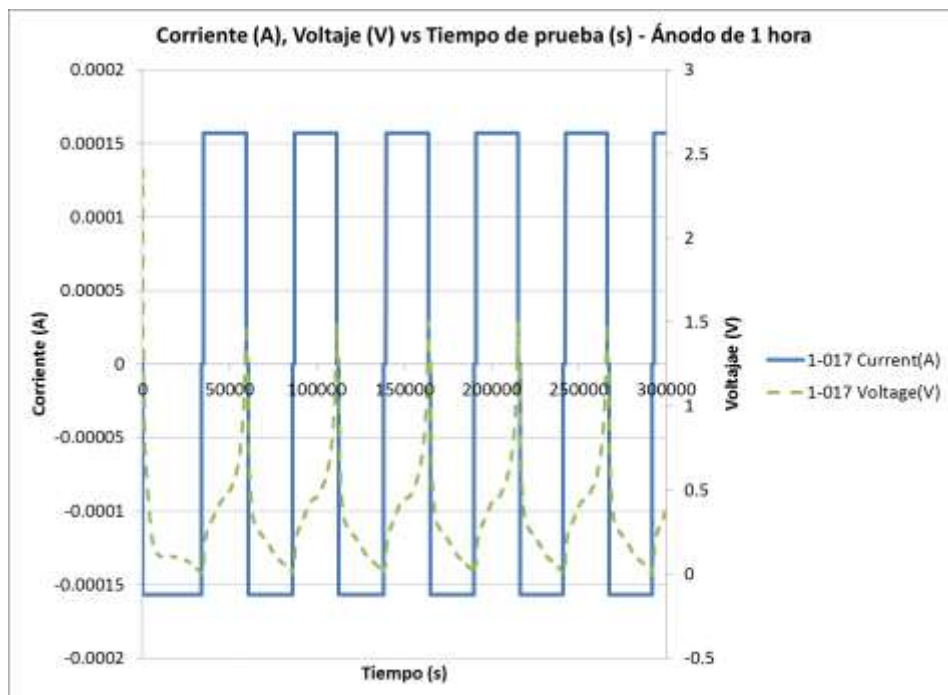


Figura 4.8: Gráfica de corriente y voltaje contra tiempo para el ánodo de 1 hora. La frecuencia con la que se alcanza un ciclo completo es mucho menor que en la Figura 4.7, lo cual indica mayor estabilidad y duración en el rendimiento de este ánodo.

Una manera más sencilla de comparar los resultados obtenidos para los ánodos de referencia se observa en la Figura 4.9. Esta gráfica muestra la capacidad específica de ambos ánodos contra el número de ciclos de operación de la celda. En ella se vuelve evidente la amplia superioridad entre una y otra muestra, ya que de primera instancia se tiene una capacidad máxima para el ánodo de 35 minutos que representa tan solo el 57.6% de la capacidad máxima del ánodo con 1 hora de exposición. Para tener mejores medios de comparación entre una y otra prueba, se presenta la Figura 4.10. En ella se registra el porcentaje que representa la capacidad de la muestra de 35 minutos con respecto a un valor máximo, en este caso indicado por la capacidad de la muestra de 1 hora. Es claro que el rendimiento de la celda evaluada disminuye dramáticamente a mitad de la prueba, recuperándose ligeramente hacia el final de ésta. El promedio de todos estos valores es de 41%, lo que implica una mejora de más del doble para el sustrato de 1 hora. Una mayor presencia de silicio en la nanoestructura permite el alojamiento de más iones de litio durante el proceso de carga, fenómeno que a su vez se traduce en una mayor capacidad específica.

Sin embargo, al tener más silicio depositado, el esfuerzo absorbido por los NTC es cada vez mayor. Este hecho puede traducirse en un decaimiento mucho más veloz en la capacidad del ánodo después de cierto número de ciclos, lo que permite inferir que debe haber un tiempo ideal de exposición en el cual se optimice el proceso. En la literatura no se han encontrado reportes que aborden este tema, pudiendo ser un tema adecuado para profundizar en el futuro.

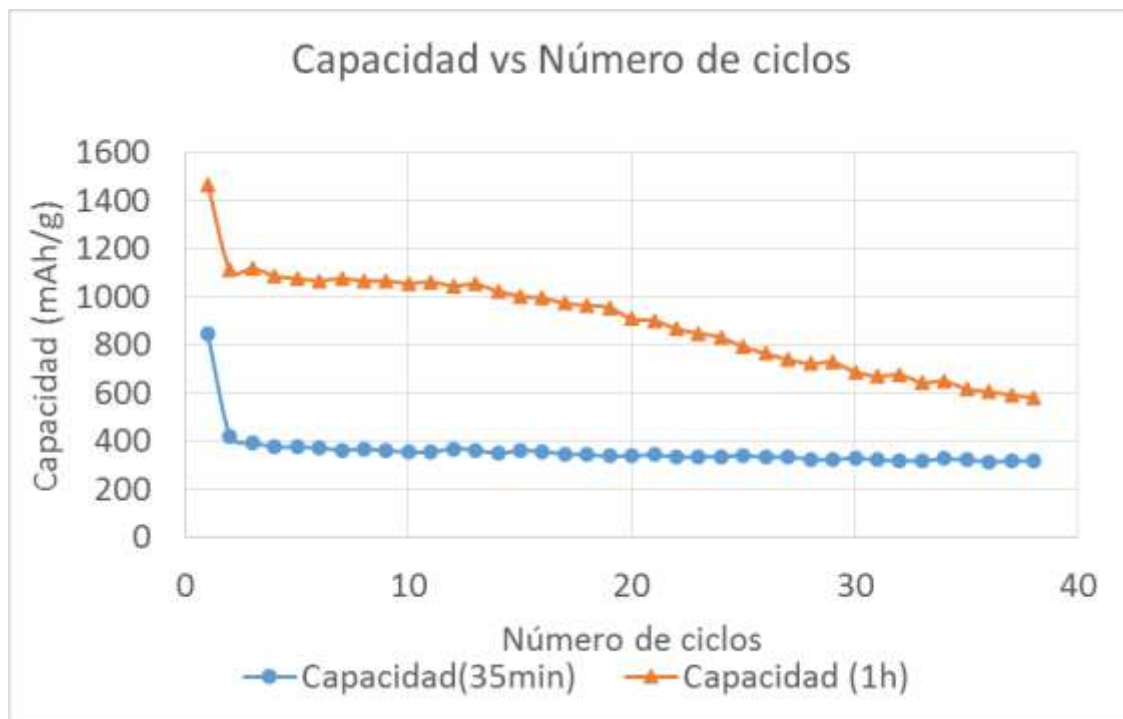


Figura 4.9: Gráfica de capacidad específica contra número de ciclos. Se compara la información para ambos ánodos de referencia.

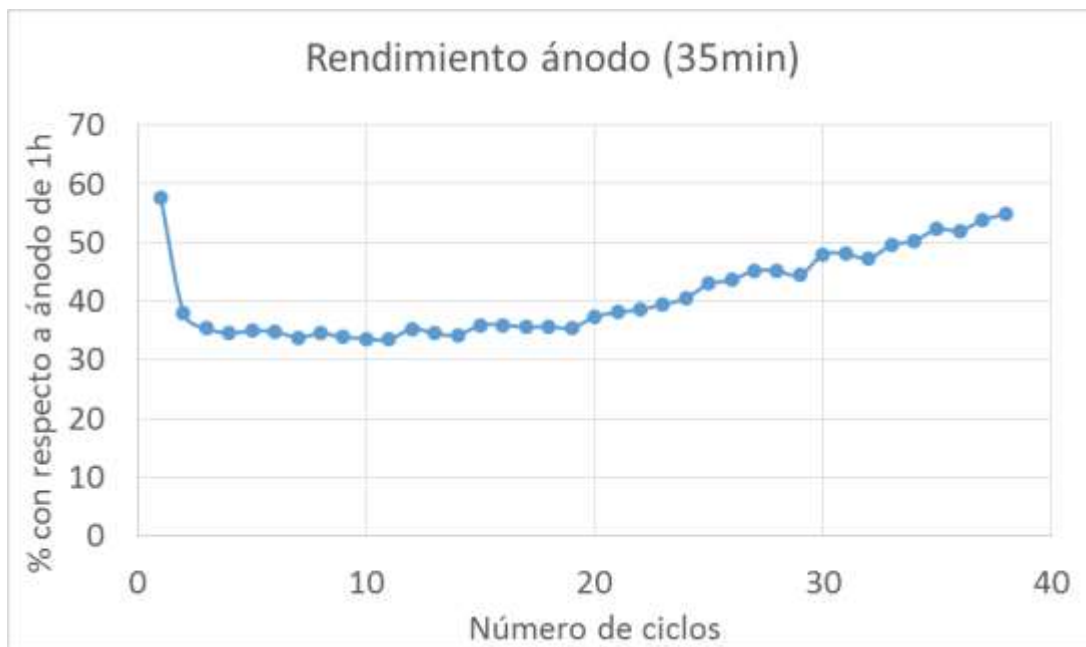


Figura 4.10: Esta gráfica compara porcentualmente el rendimiento del ánodo de 35 minutos con respecto al ánodo de 1 hora de deposición.

4.2.2 Electrodo funcionalizado

Con base en los resultados obtenidos para los electrodos de referencia, se optó por funcionalizar un sustrato tras una hora de deposición. La gráfica de voltaje y corriente contra tiempo correspondiente a este ánodo se muestra en la Figura 4.11. En comparación con los registros del ánodo de referencia, se observa un aumento en el número de ciclos en una misma cantidad de tiempo. No hay duda que, tras la funcionalización, el rendimiento de la batería disminuyó con respecto al del ánodo de referencia. La gráfica de número de ciclos contra capacidad específica del ánodo (Figura 4.12) confirma los resultados desde otro punto de vista. En esta gráfica también se contrastan las capacidades específicas registradas para las otras dos baterías analizadas. Comparando el porcentaje de la capacidad del ánodo funcionalizado contra el de referencia (Figura 4.13), no solamente se aprecia una reducción en el rendimiento, sino también una constante disminución de éste con el aumento en el número de ciclos. La disminución en su capacidad es tan abrupta que, hacia las últimas descargas de la batería, ésta se acerca a la capacidad del ánodo con 35 minutos de deposición.

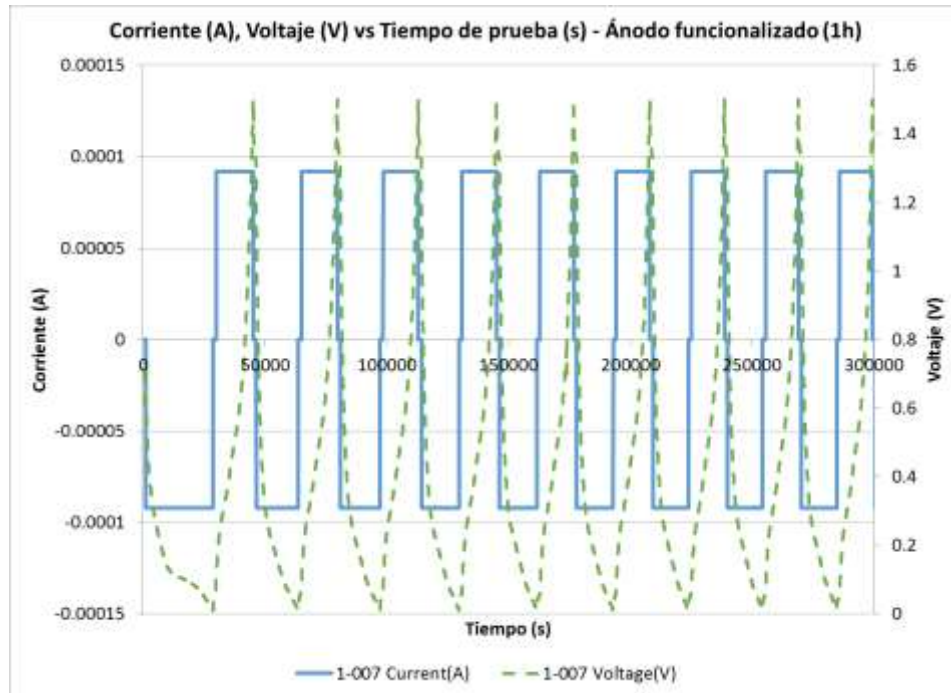


Figura 4.11: Gráfica de corriente y voltaje contra tiempo de prueba. Previo a su funcionalización (Figura 4.8), se observa una menor cantidad de ciclos en el mismo periodo, dejando en claro que los efectos del nuevo grupo funcional ensamblado son perjudiciales en el rendimiento de la batería.

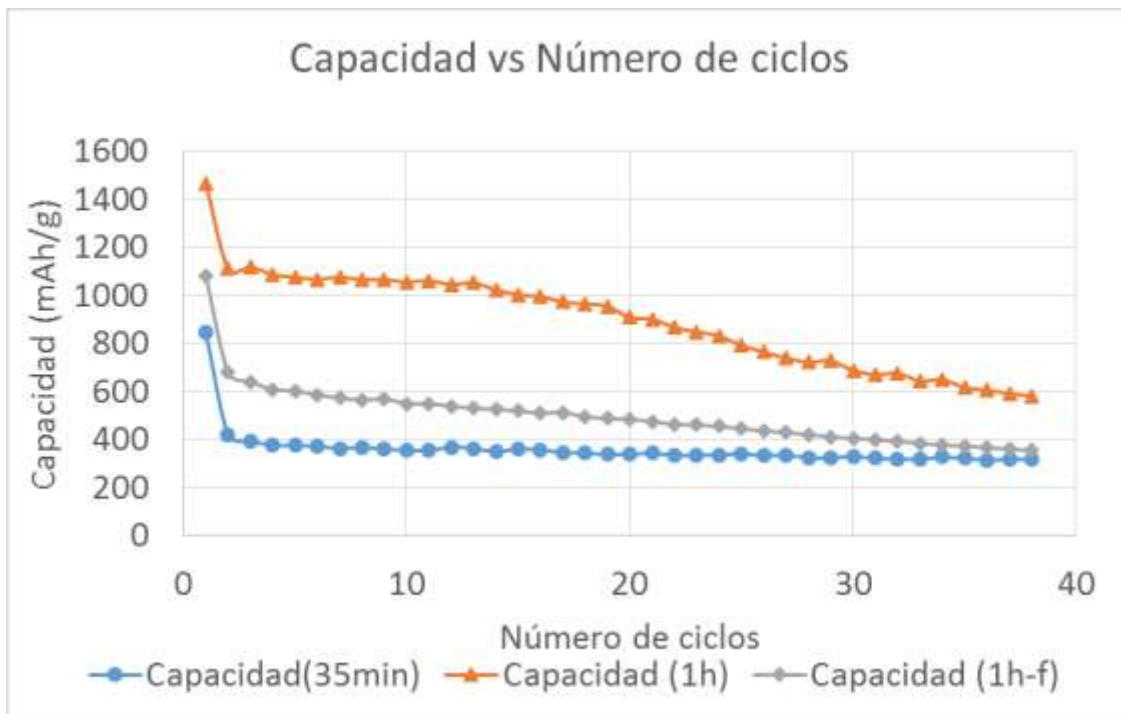


Figura 4.12: Gráfica de capacidad específica contra número de ciclos. Ahora se agrega la información del ánodo funcionalizado. Se observa una baja en rendimiento con respecto a su contraparte no modificada.

Varias razones pueden explicar el efecto que la modificación química de la superficie tuvo sobre el rendimiento de la batería fabricada. En primer lugar, es válido concluir que una disminución en capacidad está directamente relacionada con una menor cantidad de iones de litio alojados en la estructura de silicio amorfo que recubre a los nanotubos de carbono. Desde el primer ciclo de descarga, el ánodo funcionalizado registró una capacidad menor a la del ánodo de referencia. Por lo tanto, desde el inicio se alojaron menos iones en la estructura. Es difícil asociar este hecho con el desgaste producido por los abruptos cambios de volumen del silicio. Primero porque los NTC se mantienen como soporte mecánico y aliviador de esfuerzos, y segundo porque se está hablando del primer ciclo de descarga, en el cual aún no se sufren las consecuencias del cambio de volumen del silicio. Dicho esto, una posible causa puede recaer en las características estructurales del silicio amorfo. Como ya se ha mencionado anteriormente, existen enlaces sueltos en este alótropo. Se cree que, al inducir el cambio químico en la superficie con ácido fluorhídrico, también se modificó la estructura desde su interior, pasivando los enlaces sueltos con la introducción de átomos de hidrógeno. Posiblemente, al llenar espacios que en su momento estaban libres, la capacidad de alojamiento de iones de litio del material se vio mermada. También es importante notar el rápido decaimiento de este ánodo comparado con los electrodos de referencia. La presencia de los NTC hace poco probable que este fenómeno se deba al cambio de volumen del silicio. En cambio, se cree que el proceso de sililación aplicado al material pudiera traer consigo el enclaustramiento de iones de litio dentro de la estructura, impidiendo su salida hacia el electrolito al momento de recargar la batería. Otra razón puede obedecer a la formación de una IES que resulta perjudicial en términos de un efectivo transporte de iones de litio. El grupo funcional ensamblado en el sistema pudiera estar mermando el rendimiento del ánodo. Para confirmar esta teoría es necesario realizar un análisis de caracterización más profundo debido a la gran complejidad de la IES.

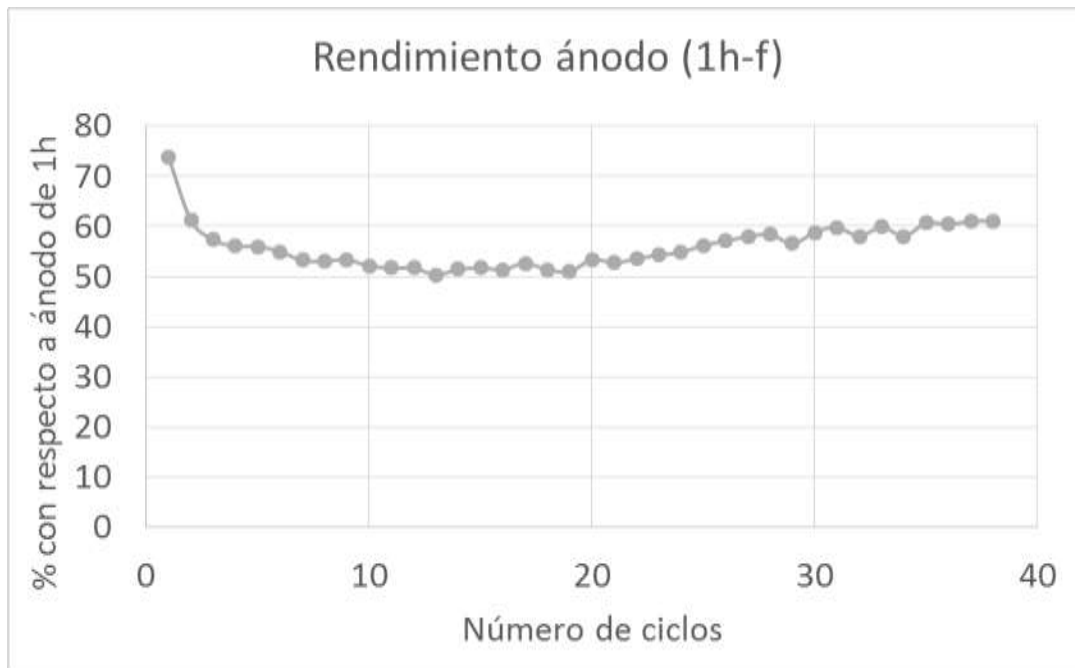


Figura 4.13: Esta gráfica compara porcentualmente el rendimiento del ánodo funcionalizado con respecto al ánodo de referencia con 1 hora de deposición.

∴

Capítulo 5: Conclusiones

La culminación de este proyecto trajo consigo varios puntos a tomar en cuenta. Primero es preciso considerar los resultados relacionados con la deposición química de vapor del silicio, ya que este fue el proceso que requirió de mayor tiempo de desarrollo durante la realización de este trabajo. En el capítulo anterior se presentan los resultados de varias combinaciones de parámetros que produjeron diferencias entre una y otra estructura producida. Una de las consecuencias principales de todas estas variaciones radica en el grosor de la capa depositada de silicio, condición que está directamente relacionada con el tiempo de deposición. El mejor rendimiento del ánodo que fue sometido a una hora de deposición permite suponer que a mayor grosor (y, por lo tanto, a mayor duración en el proceso de CVD) se obtienen ánodos con mayor capacidad. Sin embargo, se puede llegar a un punto en el que el exceso de silicio puede mermar las capacidades mecánicas de los NTC para mitigar los esfuerzos producidos por la expansión volumétrica de la aleación $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$.

Dada esta situación, la caracterización cuantitativa de la relación que existe entre el rendimiento del electrodo negativo con la cantidad de silicio depositado se vuelve necesaria para proyectos futuros. Es de resaltar que en ninguna de las referencias abordadas para la fundamentación teórica de esta tesis se encontró algún documento que reportara detalladamente cómo afectan los tiempos de deposición en el comportamiento de las baterías. En la mayoría de los artículos ni siquiera se hace mención de ello, mientras que en algunos cuantos sólo se ofrece un rango de tiempos para los cuales se obtuvieron mejores resultados. La ausencia de información con relación a este tema en específico vuelve aún más atractiva la posibilidad de desarrollarlo.

Con respecto a los resultados principales, los cuales buscan encontrar los efectos que tiene la química de superficies en el rendimiento de un ánodo de batería de ion de litio, podría parecer sencillo declarar que la modificación química de la interfaz electrodo-electrolito no es una línea de investigación prometedora. Es evidente que el ensamble de un nuevo grupo funcional registró un peor rendimiento que el ánodo de referencia. Sin embargo, aún quedan varios puntos a evaluar antes de descartar por completo la posible aplicación de la química de superficies en la producción de baterías. En primer lugar, solamente se evaluaron los resultados para un solo grupo funcional (1-dodeceno, el cual fue elegido por los registros que se tienen de su uso para otras aplicaciones relacionadas con materiales semiconductores). La posibilidad de que algún otro compuesto orgánico produzca resultados relevantes aún está presente. Sumado a esto, también es importante tomar en cuenta los trascendentes resultados que han tenido los métodos de ensamble de monocapas en áreas que, en mayor o menor medida, están relacionadas con el desarrollo de baterías. Las importantes propiedades del carbono ya han demostrado ser muy útiles para estos fines en términos de soporte estructural, e igualmente podrían aprovecharse sus propiedades térmicas para mejorar el transporte de iones en la IES.

Debido a la importancia que tiene una buena formación de la IES sobre el buen funcionamiento de una batería, la investigación de la química de superficies no puede detenerse. Además de los métodos de ensamble de monocapas empleados en este proyecto, existen otras alternativas que bien podrían arrojar mejores resultados. El crecimiento de una delgada capa de carbono alrededor del silicio por medio de CVD puede ser otra opción viable para investigar. Considerando que ya se tienen conocimientos con respecto al uso de equipo y definición de parámetros para esta técnica, resultaría interesante analizar los efectos que una nueva, más delgada, capa de carbono podría tener sobre el material.

En términos de caracterización de materiales, el estudio del proceso de CVD, así como el de funcionalización química podrían extenderse en mayor medida con diferentes herramientas a los microscopios SEM y TEM.

Si bien las imágenes obtenidas son lo suficientemente claras como para identificar la forma y composición de las nanoestructuras, es recomendable adicionar a esos estudios el uso de otras técnicas como espectroscopía Raman o FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), las cuales dan una evaluación mucho más detallada sobre las condiciones estructurales de la muestra analizada.

En general, las importantes propiedades que tienen el silicio y el carbono hacen muy atractiva la posibilidad de usarlos en conjunto para diferentes aplicaciones. Las nanoestructuras unidimensionales que se estudian en esta tesis solamente representan una de muchas posibles maneras de combinar ambos materiales. En los últimos años, por ejemplo, la investigación con el alótropo bidimensional del carbono (grafeno) ha tenido un auge muy importante. Dado que su descubrimiento se dio hace tan solo 10 años, las diferentes ventajas que pudiera tener al combinarse con el silicio aún no han sido abordadas con profundidad. Por otro lado, el silicio también ha sido —y continúa siendo— ampliamente investigado para aplicaciones en microelectrónica. El uso de su forma cristalina o amorfa, e incluso como nanocristales (quantum dots) ha arrojado resultados sobresalientes. En pocas palabras, el enorme potencial de estos dos importantes elementos es prácticamente ilimitado.

Referencias

- [1] I. Buchman, “When was the Battery Invented?,” 2003. [Online]. Available: http://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented.
- [2] O. Levi, “Alessandro Volta and the Voltaic Pile,” 2011. [Online]. Available: <http://orenteach.files.wordpress.com/2011/01/oren-volta-final-project.pdf>.
- [3] I. Buchman, “Getting to Know the Battery Capabilities, Expectations & Limitations,” 2003. [Online]. Available: http://batteryuniversity.com/learn/article/getting_to_know_the_battery.
- [4] Energizer Holdings, “Alkaline Manganese Dioxide,” 2012. [Online]. Available: http://data.energizer.com/PDFs/alkaline_appman.pdf.
- [5] M. Brain, C. W. Bryant, and C. Pumphrey, “How Batteries Work,” 2011. [Online]. Available: <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/battery3.htm>.
- [6] M. Brain, C. W. Bryant, and C. Pumphrey, “How Batteries Work,” 2011. [Online]. Available: <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/battery3.htm>.
- [7] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-ion Batteries - Science and Technologies*. New York: Springer, 2009, p. 452.
- [8] Energizer Holdings, “Energizer Silver Oxide (Zn/Ag₂O),” 2001. [Online]. Available: http://data.energizer.com/PDFs/silveroxide_appman.pdf.
- [9] I. Buchman, “Battery Definitions – Battery University,” 2003. [Online]. Available: http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_definitions.
- [10] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, “A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions,” *Solid State Ionics*, vol. 148, pp. 405–416, 2002.
- [11] K. Mizushima; P.C. Jones; P.J. Wiseman; J.B. Goodenough, “Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, pp. 783–789, 1980.
- [12] I. Buchman, “Types of Lithium-ion Batteries,” 2003. [Online]. Available: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion.

Referencias

- [13] C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, and J. B. Goodenough, "Chemical and Magnetic Characterization of Spinel Materials in the $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9 - \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ System," *J. Solid State Chem.*, vol. 123, pp. 255–266, 1996.
- [14] J. Molenda, A. Kulka, A. Milewska, W. Zając, and K. Świerczek, "Structural, Transport and Electrochemical Properties of LiFePO_4 Substituted in Lithium and Iron Sublattices (Al, Zr, W, Mn, Co and Ni)," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 5, pp. 1656–1687, Apr. 2013.
- [15] T. Nordh, "Li₄Ti₅O₁₂ as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies," Tesis de doctorado, Uppsala Universitet, 2013.
- [16] H. L. Anodes, "Nanostructured Hybrid Silicon / Carbon," *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 2233–2241, 2010.
- [17] P. Holister, C. R. Vas, and T. Harper, "Fullerenes," *Technol. White Pap.*, vol. 7, pp. 2–12, 2003.
- [18] C. M. Lieber and C. Chia-Chun, "Preparation of Fullerenes and Fullerene-Based Materials," *Solid State Phys.*, vol. 48, pp. 109–147, 1994.
- [19] S. Young, "Carbon The Wonder Element - Graphene, Nanotubes, Fullerenes, Diamond," 2011. [Online]. Available: <http://www.thenanoage.com/carbon.htm>.
- [20] Science Royal Swedish Academy, "Graphene," no. October. Stockholm, pp. 1–10, 2010.
- [21] B. Chandra, "Synthesis and Electronic Transport in Known Chirality Single Wall Carbon Nanotubes," Tesis de doctorado, Columbia University, 2009.
- [22] P. R. Bandaru, "Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 4, pp. 1239–1267, Apr. 2007.
- [23] B. Z. Jang and W. C. Huang, "Patent US7071258 - Nano-scaled graphene plates," US7071258 B12006.
- [24] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and a. Zettl, "Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 4, pp. R2514–R2516, Jan. 1999.
- [25] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu, and R. S. Ruoff, "Mechanics of carbon nanotubes," *Appl. Mech. Rev.*, vol. 55, no. 6, pp. 495–533, 2002.
- [26] P. J. F. Harris, "Carbon nanotube composites," *Int. Mater. Rev.*, vol. 49, no. 1, pp. 31–43, Feb. 2004.

- [27] R. C. Jaeger, *Microelectronic Fabrication*, Second Edi. New Jersey: Prentice Hall, 2002, p. 316.
- [28] F. Gaspari, "Optoelectronic Properties of Amorphous Silicon the Role of Hydrogen : From Experiment to Modeling," in *Optoelectronics - Materials and Techniques*, Shanghai: Intech, 2011, pp. 4–26.
- [29] J. I. Pankove and D. E. Carlson, "Electrical and Optical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon," *Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 43–63, 1980.
- [30] U. Kasavajjula, C. Wang, and a. J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells," *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 1003–1039, Jan. 2007.
- [31] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. a Huggins, and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 31–35, Jan. 2008.
- [32] L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, and Y. Cui, "Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 491–495, Jan. 2009.
- [33] L. Cui, Y. Yang, C. Hsu, and Y. Cui, "Carbon - Silicon Core - Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries 2009," *Nano Lett.*, vol. 9, no. Cvd, pp. 1–5, 2009.
- [34] K. Evanoff, J. Khan, A. a Balandin, A. Magasinski, W. J. Ready, T. F. Fuller, and G. Yushin, "Towards ultrathick battery electrodes: aligned carbon nanotube-enabled architecture.," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 4, pp. 533–7, Jan. 2012.
- [35] T. G. A and S. S. Vegunta, "SURFACE FUNCTIONALIZATION OF CRYSTALLINE SILICON," Louisiana State University, 2011.
- [36] S. P. V. Nadimpalli, V. a. Sethuraman, S. Dalavi, B. Lucht, M. J. Chon, V. B. Shenoy, and P. R. Guduru, "Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer formation on silicon negative electrodes in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 215, pp. 145–151, Oct. 2012.
- [37] A. Sherman, *Chemical Vapor Deposition For Microelectronics - Principles, Technology, and Application*, Noyes Publ. New Jersey: Noyes Publications, 1987, p. 215.
- [38] J. M. Buriak, "Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces.," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 5, pp. 1271–1308, May 2002.

Referencias

- [39] D. D. M. Wayner and R. A. Wolkow, "Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces1," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, vol. 1, no. 1, pp. 23–34, Dec. 2002.