



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

INSTITUTO DE INGENIERÍA

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES JURIQUILLA

ESTUDIO A PRIMEROS PRINCIPIOS DE LA DIFUSIÓN Y ADSORCIÓN
DE ÁTOMOS DE LI EN LA INTERFAZ $TiO_2/grafeno$ Y SU
APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA:

JESÚS ANTONIO JIMÉNEZ JUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JESÚS MUÑIZ SORIA

Temixco, Morelos, a 29 de noviembre de 2021



IER

Instituto de Energías
Renovables



INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM



ENES
JURIQUILLA



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.

OF/IER/LIER/158/2021
ASUNTO: Notificación de jurado y
fecha para examen profesional.

LIC. IVONNE RAMÍREZ WENCE
DIRECTORA GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
Presente.

Por medio de la presente le informo que el día lunes 29 de noviembre de 2021, a las 16:00 h, en el Instituto de Energías Renovables, el **C. JESÚS ANTONIO JIMÉNEZ JUÁREZ**, con número de cuenta 417080066 de la Licenciatura de Ingeniería en Energías Renovables, llevará a cabo la presentación del trabajo de tesis y examen profesional titulado:

“Estudio a primeros principios de la difusión y adsorción de átomos de Li en la interfaz TiO₂/grafeno y su aplicación en almacenamiento de energía”

Debido a que el alumno ha cumplido con los requisitos que establece el Reglamento General de Exámenes, el Comité Académico de la Licenciatura de Ingeniería en Energías Renovables, le asigna el Jurado de Examen Profesional integrado por los siguientes académicos.

PRESIDENTA:	DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ
VOCAL:	DRA. ANGÉLICA ESTRELLA RAMOS PEÑA
SECRETARIO:	DR. JESÚS MUÑOZ SORIA
SUPLENTE:	DR. MIGUEL ROBLES PÉREZ
SUPLENTE:	DR. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

Sin otro particular, le envío un cordial saludo.

Atentamente,
“Por mi raza hablará el espíritu”
Temixco, Mor., a 24 de noviembre de 2021



Dr. Jorge Alejandro Wong Loya
Coordinador de la LIER
IER-UNAM

JAWL´mfp.



Priv. Xochicalco s/n,
Col. Centro,
62580 Temixco, Morelos, México
T. 01 (777) 362 00 90
(52) 55 56 22 97 00

ier.unam.mx

A mi familia y amigos.

Agradecimientos

Gracias a mis padres, Salvador y Adriana por su amor y apoyo incondicionales. Gracias a mis hermanos Pablo y María por compartir la vida conmigo. A mi abuela Julia y mi tía Vero por todo su cariño y apoyo. A mis tíos Tavo y Mari y a mis primos. A mis abuelos Toño y Salvador y a mis abuelas Margarita y Ofelia que ya no están, pero que siempre estarán.

Gracias a mis amigos Emilio, Mariana, Arturo, Esau, Augusto, Medel, Benita, Rodrigo, Alejandro, Jorge, Carolina, Ilse, Emmanuel, y Zyanya, por formar parte de mi vida en estos años de universidad, tengan por seguro que seguirán formando parte importante de ella.

Gracias a mis tutores, los doctores Jesús Muñoz Soria y Abdel Ghafour El Hachimi por su paciencia infinita, por su esfuerzo y disponibilidad durante el tiempo que me acompañaron en la elaboración de este trabajo.

Gracias al Instituto de Energías Renovables y a la UNAM por brindarme tantas oportunidades. A la UNAM particularmente por el apoyo brindado a través de los proyectos PAPIIT (IG100217), PAPIIT-(IA102820), LANCAD-UNAM-DGTIC-310 y LANCAD-UNAM-DGTIC-370.

Finalmente, gracias al apoyo brindado por el CONACYT a través del proyecto Fronteras de la Ciencia No. 21077, del proyecto No. A1-S-13294 del Fondo Sectorial de Investigación para la Educación, y el proyecto No. 270810 del Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía.

Resumen

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material ampliamente estudiado para su uso en baterías, particularmente como componente anódico. Esto se debe a que tiene una moderada expansión volumétrica durante los ciclos de carga y descarga, lo que alarga su vida útil. Sin embargo, su conductividad eléctrica es limitada. Para atacar este problema, se ha investigado la adición de carbono al TiO_2 , a través de la síntesis de nanomateriales compuestos. Los trabajos experimentales han revelado que la adición de materiales de carbono al TiO_2 mejora su conductividad eléctrica, difusividad iónica y capacidad de almacenamiento respecto al TiO_2 prístino. Mientras que en los trabajos teóricos se ha observado la reducción de la banda prohibida en el material compuesto, así como estabilidad en las energías de adsorción de los iones de Li^+ , resultados que confirman las observaciones experimentales. Sin embargo, aún hay poco entendimiento de la difusión de iones Li^+ en este material, particularmente, en la interfase entre el TiO_2 y la superficie de carbón.

En este trabajo se realizó un estudio teórico, *a primeros principios*, de las propiedades estructurales y electrónicas de un nanomaterial compuesto por grafeno (G) y TiO_2 en su fase de anatasa (TiO_2/G). Se utilizaron métodos basados en la Teoría del funcional de la densidad (DFT) para calcular las energías de adsorción de iones de Li^+ intercalados en el material y obtener las propiedades de estructura electrónica (densidad de estados y densidad de carga electrónica). De igual manera se calculó la capacidad de almacenamiento de iones de Li^+ del material compuesto y su voltaje de circuito abierto. Finalmente, se estudiaron las trayectorias de mínima energía de difusión de iones de Li^+ en el material.

Se encontró que la región de la interfase entre el TiO_2 y la superficie de carbón es la de mayor estabilidad para la adsorción de iones de Li^+ . Los estudios de densidad de estados y densidad de carga electrónica sugieren que la interacción entre los iones de Li^+ intercalados y los átomos de C y O es de naturaleza electrostática. La capacidad de almacenamiento calculada para el material fue de 1384.03 mAh/g. Finalmente, el estudio de las trayectorias de difusión de iones de Li^+ en el material reveló que la difusión de iones en el material es anisotrópica.

Índice general

Introducción	11
Objetivos	13
Estructura de este escrito	13
1. Baterías de ion Litio	15
1.1. Funcionamiento	15
1.2. Parámetros de funcionamiento	17
1.3. Desarrollo de las baterías de ion-Li	18
1.3.1. Desarrollo del ánodo	18
1.3.2. Desarrollo del cátodo	21
1.3.3. Desarrollo del electrolito	23
1.3.4. Desarrollo de la membrana separadora	24
1.4. Antecedentes experimentales del material TiO_2/G	25
1.5. Antecedentes teóricos del material TiO_2/G	28
2. Química Computacional	31
2.1. Ecuación de Schrödinger	31
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	32
2.3. Aproximación de Hartree	33
2.4. Método de Campo Autoconsistente (SCF)	34
2.5. Aproximación de Hartree-Fock	35
2.6. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	36
2.7. Aproximaciones del potencial de correlación e intercambio	38
2.7.1. Aproximación de Densidad Local (LDA)	39
2.7.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	39
2.8. Corrección para interacciones de Van der Waals	39
3. Metodología	41
3.1. Optimización del material compuesto TiO_2/G	41
3.2. Energía de adsorción de un ion de Li intercalado en el material TiO_2/G	42
3.3. Cálculos de estructura electrónica del material compuesto TiO_2/G	43
3.4. Cálculos de la estructura electrónica de un ion de Li intercalado en el material TiO_2/G	45
3.5. Capacidad de almacenamiento y voltaje a circuito abierto del material compuesto TiO_2/G	45
3.6. Trayectorias de difusión de un ion de Li en el material compuesto TiO_2/G	47
3.7. Detalles Computacionales	50

4. Resultados y Discusión	51
4.1. Optimización del sistema y energías de adsorción	51
4.2. Densidad de estados total y parcial	53
4.3. Transferencia de carga	56
4.4. Capacidad de almacenamiento y voltaje de circuito abierto en el material híbrido <i>TiO₂/G</i>	60
4.5. Trayectorias de difusión del <i>Li</i> en el material compuesto	62
5. Conclusiones	68
5.1. Apéndice de Tablas y figuras	81
5.2. Apéndice de Acrónimos	82

Índice de figuras

1.	Escenario de consumo final, generación de electricidad y capacidad instalada de energías renovables en 2050 (IRENA, 2019) [52]	11
1.1.	Proceso de Carga y descarga de una batería de ion-Li. Tomada de [73]	16
1.2.	Resultados experimentales reportados por Acevedo-Peña et al. [7], a) Imágenes TEM de (a) nanotubo de carbono, (b) TiO_2 anatasa y (c y d) material compuesto $MWCNT@TiO_2$; b) Curvas de carga y descarga de TiO_2 y $MWCNT@TiO_2$; c) Estabilidad cíclica de los materiales	27
1.3.	Resultados experimentales reportados por Wenwu et al. [39], a) Imágenes SEM y TEM del material compuesto $TiO_2/carbon$; b) Curvas de carga y descarga del material compuesto y de los precursores utilizados en su síntesis; c) Estabilidad cíclica de los materiales y esquema del nanocompuesto estudiado	28
1.4.	Resultados de estudios teóricos de materiales del tipo $TiO_2/grafeno$ a) Distancia de equilibrio reportada por Martins et al.[83]; b) TDOS y PDOS reportados por Xiaohui et al. [68], en el diagrama TDOS la curva a (negra) corresponde al TiO_2 pristino, mientras que la curva b (roja) al material compuesto $TiO_2/carbon$; c) Densidad de carga electrónica reportada por Mishra et al. [86], el color amarillo indica acumulación de electrones y el azul agotamiento de electrones	29
1.5.	Resultados del estudio teórico del material $TiO_2/grafeno$ reportado por Liu et al. [74], a) Diferencia de densidad de carga al insertar átomos de Li en la heteroestructura, el color morado y amarillo indican almacenamiento y agotamiento de electrones, respectivamente; b) Ilustración esquemática del proceso de descarga basado en cálculos de energía de adsorción promedio	30
2.1.	Diagrama de flujo del método de campo autoconsistente	35
3.1.	Modelo del material compuesto TiO_2/G	42
3.2.	Posiciones en las que se colocó el átomo de Li con respecto a los anillos de grafeno, y representación de la distancia óptima entre la superficie de grafeno y el ion de Li^+	43
3.3.	Sistemas en los que se estudió la intercalación de un ion Li^+ , las distancias mostradas en líneas punteadas azules son d_H, d_B y d_T y se mantienen fijas, mientras que las distancias d representadas con líneas punteadas negras fueron optimizadas.	44
3.4.	Procedimiento para calcular la densidad de estados total y parcial del sistema.	44
3.5.	Posiciones previas a la relajación para cada valor de n=8(a), 16(b), 24(c), 32(d), 40(e), 48(f), 56(g), 64(h)	47
3.6.	Imágenes inicial y final para la trayectoria 1. a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.	48
3.7.	Imágenes inicial y final para la trayectoria 2. a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.	48

3.8. Imágenes inicial, intermedia y final para la trayectoria 3 a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.	49
3.9. Imágenes inicial y final para la trayectoria 4 a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.	49
3.10. Imágenes inicial y final para la trayectoria 5 a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.	50
3.11. Imágenes inicial y final para la trayectoria 6 a) vista desde el plano xz y b) vista lateral.	50
4.1. Energía en función de la distancia del sistema TiO_2/G	51
4.2. Distancias óptimas entre el ion Li^+ y la superficie de grafeno, en los sitios a) Hollow, b) Bridge y c) Top.	52
4.3. Distancias de mínima energía para el sistema $TiO_2/G/Li$ en cada uno de los sitios a) Hollow, b) Bridge y c) Top.	52
4.4. Distancias de mínima energía para el sistema $TiO_2/Li/G$ en cada uno de los sitios a) Hollow, b) Bridge y c) Top.	53
4.5. Densidad de estados totales del material híbrido TiO_2/G , G y TiO_2 . La línea punteada representa el nivel de Fermi.	54
4.6. Densidad de estados parciales del material compuesto TiO_2/G . (a) Rango completo de energía, (b) ampliación en la cercanía del nivel de Fermi, representado por la línea punteada.	54
4.7. PDOS del sistema $TiO_2/Li(H)/G$, (a) diagrama completo, (b) ampliación en la que se observan mejor los estados en la banda de conducción. La línea punteada representa el nivel de Fermi.	55
4.8. PDOS del sistema $TiO_2/G/Li(H)$, (a) diagrama completo, (b) ampliación en la que se observan mejor los estados en la banda de conducción. La línea punteada representa el nivel de Fermi.	56
4.9. Mapa de diferencia de densidad de carga del material híbrido TiO_2/G . Colores de átomos: O (rojo), Ti (azul), C (café). En las isosuperficies, los colores azul y amarillo representan agotamiento y acumulación de carga electrónica, respectivamente. El valor de la isosuperficie es de $0.001 e/\text{Å}^3$	57
4.10. Diagrama de diferencia de densidad de carga en $TiO_2/Li(H)/G$. O (rojo), Ti (azul), C (café), Li (verde). En las isosuperficies, los colores azul y amarillo representan agotamiento y acumulación de carga electrónica, respectivamente. Se usó una isosuperficie de $0.001 e/\text{Å}^3$	57
4.11. Mapa de diferencia de densidad de carga del material híbrido $TiO_2/G/Li(H)$. O (rojo), Ti (azul), C (café), Li (verde). En las isosuperficies, los colores azul y amarillo representan agotamiento y acumulación de carga electrónica, respectivamente. El valor de la isosuperficie es de $0.0002 e/\text{Å}^3$	58
4.12. Voltaje a circuito abierto (OCV) en función de la capacidad de almacenamiento en TiO_2/G	60
4.13. Estructuras relajadas del sistema con n iones de Li^+ adsorbidos. $Li_n/TiO_2/G$ donde $n=8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$ y 64	61
4.14. Trayectoria de difusión 1. Ocurre entre sitios H abajo de la interfaz $Li/G/TiO_2$, con una barrera de energía de 0.24 eV.	63

4.15. Trayectoria de difusión 2. De un sitio H a otro H de manera diagonal abajo de la interfaz $Li/G/TiO_2$. Su barrera de difusión fue de 0.31 eV.	64
4.16. Trayectoria de difusión 3. La migración del ion ocurre en la interfaz $TiO_2/Li/G$ de un sitio H a otro H, con una barrera de difusión de 3 eV.	64
4.17. Trayectoria de difusión 4. Ocurre en la interfaz $(TiO_2/Li/G)$, de un sitio H a otro H en línea recta.	65
4.18. Trayectoria de difusión 5. Ocurre entre dos sitios octaédricos dentro de la matriz de TiO_2 , con una barrera de energía de 0.79 eV.	66
4.19. Trayectoria de difusión 6. Ocurre a lo largo del eje z a través del modelo de TiO_2 . Las barreras de energía son muy altas.	66
5.1. Procedimiento para computar la diferencia de densidade de carga en VESTA . . .	81

Introducción

La humanidad se encuentra en una transición hacia un escenario energético sustentable. La capacidad instalada de generación con fuentes renovables de energía aumenta año con año, en gran parte debido a la disminución de su costo. En 2019, según IRENA (International Renewable Energy Agency), la mitad de la energía eólica y fotovoltaica producida alcanzó precios menores a los de las plantas termoeléctricas [53]. Si esta tendencia continúa, se prevé que para 2050 el 85 % de toda la energía generada globalmente provendrá de fuentes renovables [50]. Se estima que la capacidad instalada de generación solar fotovoltaica y eólica aumentará de 223 GW y 411 GW en 2015, a 7122 GW y 5445 GW en 2050, respectivamente [50]. En la Fig. 1 se muestra una representación gráfica del escenario previsto.

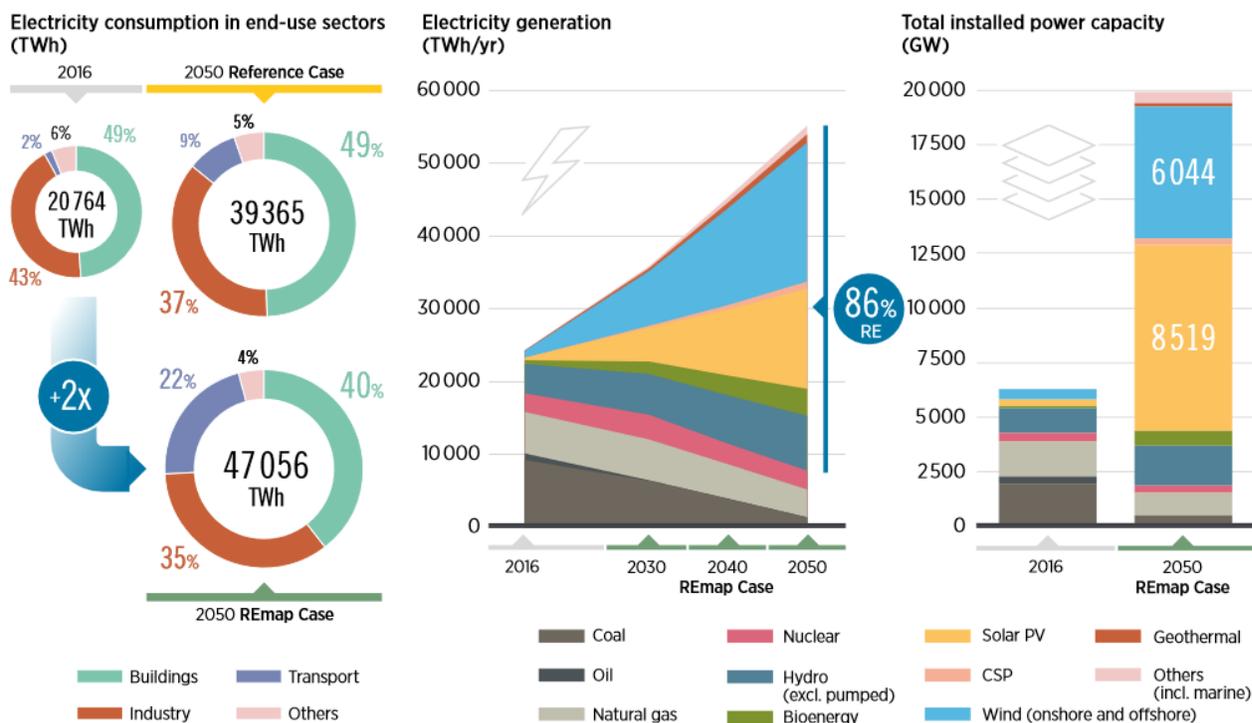


Figura 1: Escenario de consumo final, generación de electricidad y capacidad instalada de energías renovables en 2050 (IRENA, 2019) [52]

La disponibilidad del recurso eólico y solar es variable, es por ello que es necesario almacenar la energía producida para satisfacer la demanda. Existen distintas tecnologías de almacenamiento de energía, las cuales pueden clasificarse por el tipo de energía con el que funcionan [13]: **térmica**, por ejemplo, las sales fundidas y los materiales que cambian de fase; **mecánica**, que engloba a los volantes de inercia, el bombeo de agua y el almacenamiento de aire comprimido; **química**, representada por los biocombustibles y el hidrógeno; **magnética**, cuyo principal

exponente son las bobinas superconductoras; y **electroquímica**, a través de baterías y supercapacitores. Es esta última tecnología de almacenamiento la que recibe la atención de este trabajo.

En 2019, la capacidad global instalada de almacenamiento de energía era de 184.6 *GW*, en su mayoría presas hidroeléctricas que sumaban 171 *GW*, seguido del almacenamiento electroquímico con 9.52 *GW*, de los cuales 8.45 *GW* corresponden a baterías de ion-litio [22]. El desarrollo comercial de los vehículos eléctricos en la última década ha sido la principal causa del auge de las baterías de ion-litio [79], y se espera que la cantidad de vehículos eléctricos aumente en las próximas décadas. La IEA (International Energy Agency) prevee que el número de vehículos eléctricos existentes aumente de 8 millones en 2019, a 140 millones en 2030, lo que representa una tasa de crecimiento anual de 30 % durante la siguiente década [48]. De forma que, IRENA estima que para 2050 la mitad de los vehículos existentes serán eléctricos [51]. Consecuentemente, se estima que la capacidad de almacenamiento de energía a través de baterías, aumente de 170 GWh/año en 2020 a 1.5 TWh/año en 2030 [48].

Ante este panorama, el desarrollo de tecnología para baterías es un campo muy activo, en el cual los principales objetivos son [100]: aumentar la **densidad energética**, es decir baterías con mayor capacidad de almacenamiento en el mismo o menor espacio/masa; reducir la **dependencia del cobalto**, debido a que el cobalto es un material escaso, caro y contaminante; aumentar la **densidad de corriente** y **diferencia de potencial entre los electrodos**, lo que permitiría cargar la batería más rápidamente conservando por más ciclos su capacidad de almacenamiento nominal, además de obtener mayor potencia en su descarga; mejorar la **estabilidad térmica y química**, que se traduce en baterías más seguras y con mayor vida útil. Para cumplir con estos objetivos, es importante proponer materiales nuevos para los componentes de la batería, que permitan mejorar sus características.

La ciencia de materiales es la rama que permite avanzar en el desarrollo tecnológico de las baterías. La primer batería de ion litio comercial fue el producto del trabajo de 3 grupos de científicos inmersos en este campo, liderados por Akira Yoshino, John Goodenough y Stanley Whittingham, quienes recibieron el premio Nobel de Química en 2019 [126, 98]. La manipulación de la estructura de los materiales es lo que permite modificar sus propiedades. Estas modificaciones ocurren en la escala nanométrica, para sintetizar materiales que tienen tamaños de partícula menores a 100 nm y que tienen estructuras como nanoesferas, nanotubos, nanocables y nanopelículas. Las propiedades de estos nanomateriales son muy distintas de las del material sólido en bulto. Generalmente, tienen mejor difusividad iónica y conductividad electrónica, debido a que se reduce la longitud de las rutas de transporte de iones y electrones. Además, debido a su menor tamaño de partícula, tienen mayor resistencia mecánica ante los cambios de volumen que ocurren al intercalarse los iones metálicos [75].

Sin embargo, también hay algunos inconvenientes del uso de nanomateriales. Por ejemplo, tienen alta reactividad debido a su alta área superficial, lo que puede llevar a que el ion metálico reaccione y se reduzca su capacidad de almacenamiento. Además, son estructuras con baja densidad, lo que permite tener alta densidad energética gravimétrica (*kWh/g*) pero puede conducir a una baja densidad energética volumétrica (*kWh/cm³*). De igual manera, los métodos de síntesis de estos materiales en ocasiones puede ser costosos [47]. Teniendo esto en cuenta, la ciencia de materiales contribuye en i) desarrollar nuevos materiales con mejores propiedades

para ser utilizados en baterías, ii) proponer métodos experimentales sencillos y económicamente rentables, y iii) estudiar los mecanismos de almacenamiento de iones en los materiales. De esta manera, el trabajo coordinado de experimentales y teóricos es muy importante, y la combinación de ambos es necesaria para que la tecnología se desarrolle.

En las baterías comerciales el grafito es comúnmente utilizado como material anódico, sin embargo, tiene algunas limitaciones como poca resistencia a altas corrientes de carga y descarga, y poca estabilidad a bajas temperaturas. Se han estudiado otro tipo de materiales para sustituir al grafito, el dióxido de titanio (TiO_2) destaca por su alta estabilidad cíclica y poca expansión volumétrica, además de ser un material abundante y no tóxico [80]. El TiO_2 tiene también algunas restricciones, como baja conductividad eléctrica, baja difusividad iónica y limitada capacidad de almacenamiento. Distintos nanocompuestos de carbono y TiO_2 han mostrado tener mejores propiedades que el TiO_2 prístino. Por lo que el estudio de este tipo de materiales resulta interesante para futuros trabajos experimentales y teóricos.

En el presente trabajo se estudiaron desde un enfoque teórico, las propiedades de almacenamiento y difusión de iones de Li^+ en un nanomaterial compuesto por grafeno y dióxido de titanio en su fase anatasa; $TiO_2(anatasa)/G$. Se utilizaron métodos computacionales basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). De esta forma, se contribuyó a aumentar el conocimiento que se tiene sobre el mecanismo con el que se intercalan iones en este material compuesto y en otros con estructuras similares.

Objetivos

General: Modelar las propiedades de adsorción y difusión de iones de Li^+ en el material compuesto TiO_2/G a través de métodos *ab initio*.

Específicos

- Estudiar teóricamente la estructura electrónica del material compuesto TiO_2/G
- Modelar la inserción de un ion de Li^+ en la heteroestructura TiO_2/G .
- Determinar la capacidad teórica de almacenamiento de iones de Li^+ del material compuesto TiO_2/G .
- Determinar las trayectorias de mínima energía de un ion de Li^+ en el material TiO_2/G para comprender sus propiedades de difusión iónica.

Estructura de la tesis

El presente trabajo se divide en 5 capítulos. En el [Capítulo 1](#) se muestra un panorama reciente de la investigación que se hace sobre nuevos materiales para baterías de ion-litio; además se incluye una sección en la que se describen los antecedentes del material compuesto bajo estudio (TiO_2/G). En el [Capítulo 2](#) se presenta una introducción breve a la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) que es la base metodológica con la que se realizó este estudio. En el

[Capítulo 3](#) se describe la metodología que se siguió para ejecutar los cálculos computacionales del material estudiado. En el [Capítulo 4](#) se muestran los resultados obtenidos de los cálculos computacionales realizados, se discute su significado físico y se compara con otros resultados similares. Finalmente, el último capítulo se dedica a las [Conclusiones](#) del trabajo realizado.

Capítulo 1

Baterías de ion Litio

En este capítulo se describen brevemente los componentes, el funcionamiento y los parámetros de rendimiento de una batería de ion-litio. Posteriormente se presentan, a través de resultados reportados por varios autores, los materiales que actualmente ofrecen mejores características para la fabricación de cada uno de los componentes de una batería de ion-litio. Finalmente, se presentan una serie de trabajos experimentales y teóricos realizados en materiales compuestos de TiO_2 (anatasa) y grafeno, cuyos resultados y conclusiones sirven como antecedentes al estudio realizado en este trabajo.

1.1. Funcionamiento

La tecnología de baterías de ion Litio (LIB) está basada en la intercalación electroquímica de iones Li^+ en sus electrodos [100]. El Li es el elemento con mejores características para el almacenamiento de energía electroquímica [126], ya que su radio atómico es pequeño, solamente 1.82 Å, y su potencial estándar de reducción es de -3.04 V, el menor de la tabla periódica. El tener un potencial estándar de reducción negativo significa que la transición de Li^+/Li requiere de energía, mientras que la reacción contraria, Li/Li^+ libera energía, es decir es espontánea [24]. El almacenamiento de energía consiste en primero introducir energía eléctrica a la batería para propiciar la reacción Li^+/Li y posteriormente, aprovechar la energía liberada espontáneamente por la reacción Li/Li^+ . Este proceso se explicará con detalle a continuación, sin embargo, es necesario definir primero los componentes de la batería que intervienen en estas reacciones. Una batería está compuesta por los siguientes elementos:

- **Cátodo:** Electrodo que acepta electrones durante la descarga, es decir, se reduce. En baterías de ion-litio, generalmente está formado por materiales como óxidos o sulfuros de elementos metálicos. [70].
- **Ánodo:** Electrodo que libera electrones hacia el circuito durante la descarga, es decir, se oxida. Esta formado generalmente por materiales con carbono. [70].
- **Electrolito:** Es un medio por el que se conducen los iones entre el ánodo y el cátodo, generalmente es una mezcla líquida, aunque también hay algunos electrolitos sólidos, o en forma de gel [70].
- **Colectores de corriente:** Es una lámina metálica que funciona como conductor eléctrico entre los electrodos y el circuito externo, además de ser el soporte para depositar el material para los electrodos [61].

- Membrana separadora: Es un material poroso que permite el transporte de los iones a través de él, pero que aísla eléctricamente a los electrodos para evitar cortos circuitos [108].

Es importante aclarar que al ser una reacción reversible, en ambos electrodos se dan reacciones de oxidación y reducción dependiendo de si la batería se encuentra en carga o descarga [24]. Para aclarar esta situación, a continuación se describe el proceso de carga y descarga de una batería, tomando como ejemplo la configuración de la primera batería de ion-Li comercializada, introducida al mercado por Sony en 1991. Esta batería está compuesta por un ánodo de grafito, un cátodo de $LiCoO_2$, el electrolito es una mezcla de $LiPF_6$ y carbonato de propileno, y el separador es una membrana de polietileno microporoso [126].

El ciclo comienza con la batería descargada, entonces la concentración de Li en el ánodo es baja y en el cátodo es alta. Durante la carga, en el cátodo, el Co se oxida del estado 3+ a 4+, dejando libres a los iones Li^+ y a los electrones, que son conducidos hacia el circuito externo. Los iones Li^+ son transportados a través del electrolito hacia el ánodo, donde se intercalan en las láminas de grafito mientras que los electrones provenientes del circuito externo se distribuyen electrostáticamente en el material con los iones intercalados [75]. La batería queda cargada cuando la concentración de iones Li^+ es máxima en el ánodo.

Durante la descarga ocurre lo inverso que en la carga. Al conectar una carga al circuito externo, los iones son transportados desde el ánodo de regreso al cátodo a través del electrolito y los electrones son conducidos a través del circuito externo hacia el cátodo, haciendo funcionar la carga. Los iones Li^+ reaccionan en el cátodo con los electrones provenientes del circuito externo y el Co se reduce de Co^{4+} a Co^{3+} para regresar al estado inicial [73]. El proceso de carga y descarga se ilustra en la figura 1.1.

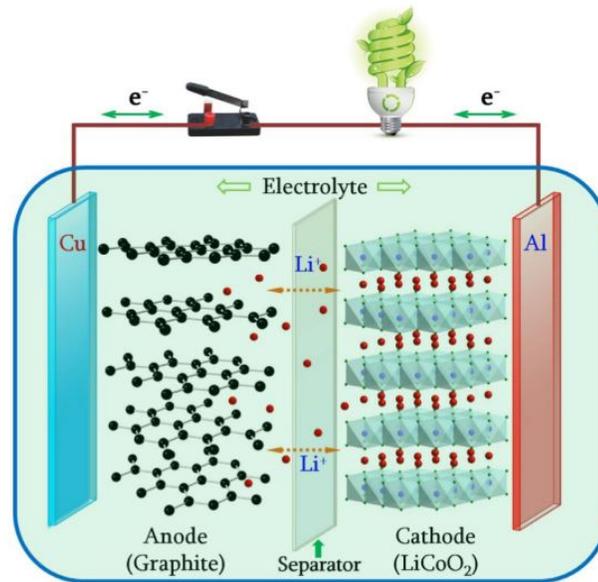
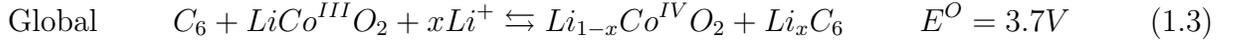
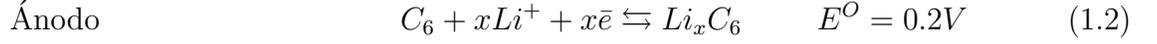
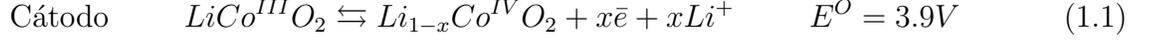


Figura 1.1: Proceso de Carga y descarga de una batería de ion-Li. Tomada de [73]

El potencial estándar de reducción de la celda está dado por $E_{celda}^o = E_{cátodo}^o - E_{ánodo}^o$ [24].

Por lo que el voltaje global de la reacción considerando ambos electrodos de la batería es de 3.7 V, que es la tensión a la que se debe cargar, y la que producirá durante la descarga. Las reacciones químicas que ocurren en el ánodo y cátodo se escriben en 1.2 y 1.1, mientras que la reacción global está dada por 1.3.



1.2. Parámetros de funcionamiento

Es importante que los fabricantes indiquen a los clientes las características y capacidad de una batería, lo que permite elegir la mejor opción en el mercado. De igual forma, en la investigación de nuevos materiales para baterías, se deben comparar de manera estandarizada los de reciente síntesis con los ya conocidos, para asegurar la mejora en el rendimiento del material. Por ello, a continuación se definen algunos parámetros que permiten medir el desempeño de los materiales que componen una batería, desde el enfoque de ciencia de materiales.

- Capacidad de almacenamiento específica [mAh/g]: Cantidad de carga que puede almacenar el material por unidad de masa. Los factores que determinan esta característica son la capacidad del material de cambiar de estado de valencia, el espacio disponible para iones de litio, y la reversibilidad de la intercalación de iones [75].
- Voltaje circuito abierto (Open Circuit Voltage, OCV) [V]: Voltaje entre los extremos del material cuando no fluye corriente a través de él [30]. Desde un punto de vista teórico, el OCV se relaciona con la diferencia de energía entre la mayor y menor concentración de iones Li^+ en un electrodo [18].
- Corriente específica: [mA/g]: Cantidad de corriente por unidad de masa medida en las terminales del material, dependiendo del sentido de la corriente será de carga o descarga [75].
- C-rate [$]$: Es la razón entre la corriente con la que se descarga un material y su capacidad de descarga [16]. Por ejemplo, si la capacidad específica del material es 200 mAh/g, entonces una C-rate de 1C será cuando la corriente de descarga sea de 200 mA/g.
- Conductividad eléctrica [S/cm]: Es la velocidad con la que el material es capaz de transportar electrones a través de su estructura, es una propiedad intrínseca de cada material [24].
- Difusividad iónica [cm^2/s]: Es la velocidad con la que los iones migran a través de la estructura del material.
- Densidad energética [mWh/g]: Cantidad de energía que puede almacenar el material por unidad de masa. Su valor máximo se puede obtener al multiplicar el voltaje de circuito abierto por la capacidad de almacenamiento específica [16].

- Estabilidad al ciclado [n]: Número de ciclos de carga y descarga que la celda puede operar con al menos el 80 % de la capacidad de almacenamiento máxima. [70].
- Eficiencia energética [%]: Es la cantidad de energía entregada respecto a la que recibió la batería, se calcula encontrando razón entre la capacidad de descarga sobre la capacidad de carga [21], como se describe en la ecuación 1.4.

$$\eta = \frac{Descarga[mWh]}{Carga[mWh]} \times 100 \quad (1.4)$$

La mejora de estos parámetros en los materiales con los que se fabrican una batería, se traduce en el desarrollo de nuevos dispositivos que ofrezcan mejor rendimiento para almacenar energía. A continuación se describen, de manera breve, los avances que se han tenido en la investigación de nuevos materiales para cada componente de una batería de ion-litio.

1.3. Desarrollo de las baterías de ion-Li

El desarrollo de la tecnología de baterías está lejos de haber llegado a un límite, hay varios retos que los científicos y la industria enfrentan para mejorar las características de los vehículos eléctricos. Algunos de estos retos son, disminuir el tiempo de carga de los vehículos, aumentar la densidad energética de la batería para ofrecer un mayor rango de distancia, disminuir el riesgo de inflamabilidad de la batería, y por supuesto, disminuir el precio de la batería. Teniendo estos obstáculos, a continuación se presentan de manera breve los esfuerzos que se realizan desde la ciencia de materiales por resolverlos, se muestran los resultados de trabajos de interés tanto experimentales como teóricos.

1.3.1. Desarrollo del ánodo

El primer ánodo utilizado en baterías de litio, era de Li metálico que tiene una capacidad teórica de almacenamiento sobresaliente de 3860 mAh/g [75]. La celda con ánodo de Li metálico y cátodo de Yodo fue comercialmente exitosa con una densidad energética 250 Wh/g, era una batería primaria usada principalmente en marcapasos [100]. A finales de la década de los 70 se empezaron a fabricar baterías recargables con ánodo de Li metálico y cátodo de TiS_2 y MoS_2 en las que se observaron problemas de seguridad ya que el electrolito al interactuar con el ánodo de Li formaba dendritas que provocaban corto circuito [100, 126]. En 1991 se comenzó a utilizar el grafito como material anódico en la batería que Sony comercializó [100, 126, 75].

Hoy en día el grafito sigue siendo el material más utilizado como ánodo de LIB [14]. Sin embargo, es un material con relativamente baja capacidad de almacenamiento de iones (372 mAh/g), es susceptible a reaccionar con el electrolito y formar un interfase sólida sobre la superficie del electrodo conocida como Solid-Electrolyte Interface (SEI) que reduce la capacidad de almacenamiento del ánodo [126]. De igual manera, las altas corrientes de carga y descarga provocan la disminución de la capacidad de almacenamiento de la celda con el paso de los ciclos [21]. Por ello, la investigación de nuevos materiales anódicos para sustituir al grafito es ardua. Un material anódico ideal debe tener alta capacidad de almacenamiento de iones, soportar altas corrientes de carga y descarga, ser estable durante la intercalación de iones Li^+ y tener baja

expansión volumétrica cuando se inserten los iones.

En las últimas 3 décadas se han probado muchos materiales como ánodo de LIB, para clasificarlos se pueden diferenciar por el mecanismo con el que se almacenan los iones de Li en cada material [21]: **(i) intercalación**, se da en materiales de carbono y en algunos óxidos metálicos; **(ii) aleación** ocurre en elementos metálicos como Si, Ge, y Sn; **(iii) conversión** se da en algunos óxidos de metales de transición (TMO) como *Co*, *Mn* y *Fe* [126]. Otro tipo de materiales con características prometedoras para ánodo de baterías de ion-litio son los complejos conjugados de átomos metálicos y ligandos orgánicos conocidos como Metal Organic Frameworks (MOF), en los cuales se almacenan los iones de Li con una combinación de mecanismos. A continuación se describen los avances que se han realizado en cada tipo de material, destacando sus ventajas y retos.

Óxidos de Metales de Transición (TMO): El mecanismo de **conversión** consiste en una reacción redox que ocurre en óxidos metálicos del tipo MO. Durante la litación del material, el metal de transición (M) es reducido a su estado metálico y los iones de Li^+ forman Li_2O . Este tipo de material alcanzan altas capacidades de almacenamiento comparados con los materiales de intercalación debido a la relación estequiométrica entre los iones de Li^+ y los átomos del metal M [36]. Algunos de los TMO que presentan mejores características son el Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_3O_4 , MnO_2 y Mn_3O_4 con capacidades de almacenamiento teóricas de 1007, 926, 716, 890, 616 y 936 mAh/g respectivamente [31, 36, 129]. Los TMO resultan atractivos como material anódico para LIB debido a su bajo costo, alta capacidad de almacenamiento y proceso simple de síntesis. Sin embargo, también presentan problemas como su baja conductividad, expansión volumétrica considerable, histeresis (diferencia) en los voltajes de carga y descarga [21]. Las estrategias que se han adoptado para superar estos retos son combinar TMO con materiales de carbono para mejorar conductividad y diseñar nanoestructuras de TMO para reducir la expansión volumétrica, lo que también mejora la velocidad de carga y descarga [36]. Por ejemplo, Liu et al. [72] sintetizaron nanoclusters de Fe_3O_4 y carbono dopado de nitrógeno, este material presentó una alta capacidad de almacenamiento y buena estabilidad cíclica, alcanzando capacidades de 1063 mAh/g a 1 A/g después de 1000 ciclos, además soportó altas corrientes de carga/descarga alcanzando 606 mAh/g a 10 A/g después de 1000 ciclos. Chu et al [23] sintetizaron nanopartículas de una combinación de MnO y Mn_3O_4 sobre una estructura de carbono poroso dopado con nitrógeno, material que alcanzó una capacidad de almacenamiento de 1500 mAh/g a una corriente de 200 mA/g durante 270 ciclos de carga/descarga. Por otra parte, Tao et al. [107] realizaron un estudio experimental y teórico del material $CoMoO_4$ con estructura de nanolistas y con diferente concentración de vacancias de oxígeno. El material tuvo una capacidad de almacenamiento de 999 mAh/g después de 500 ciclos a una corriente de 0.5 A/g; los cálculos de densidad de estados (DOS) y el análisis de densidad de carga de Bader, basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), mostraron que la banda prohibida del nanomaterial con vacancias de oxígeno es menor que la del material puro y sugieren que la transferencia de iones ocurrirá con mayor probabilidad hacia los alrededores de los átomos de Mo.

Aleaciones: El mecanismo de aleación consiste en que los átomos de Li forman enlaces metálicos con los elementos del grupo IV y V como Ge, Si y Sn. Estos elementos se reducen de su estado de oxidación 0, y de esta forma pueden alcanzar capacidades de almacenamiento muy

altas [21]. Los metales Si, Ge, y Sn tiene capacidades teóricas de almacenamiento de 4200, 1600 y 994 mAh/g respectivamente [96]. Sin embargo, su principal inconveniente es que tiene alta expansión volumétrica durante la carga y descarga, lo que causa fracturas en la estructura del material [126]. Para solucionar este problema, se han estudiado nanoestructuras de Si, Ge y Sn como nanopartículas, nanopelículas, nanotubos, nanocables, entre otras. El espacio vacío que existe en estas estructuras permite disminuir la expansión volumétrica y el estrés mecánico que esta causa [135]. Otras estrategias que se han investigado, es el recubrimiento de los cristales de Si y Ge con carbono; y la combinación de Si, Ge y Sn con otros elementos como Cu, Mg y Fe [21, 135]. Algunos ejemplos de materiales propuestos se presentan a continuación. Li et al. [69] encapsularon partículas de Si con una "reja" multicapa de grafeno que le da estabilidad mecánica a las nanopartículas de Si durante la litación. Este material alcanzó una capacidad de almacenamiento de 1400 mAh/g a una corriente de 2100 mA/g después de 300 ciclos de carga y descarga. Wang et al. [116] sintetizaron un material compuesto formando un recubrimiento de polinaftaleno (polímero conjugado) sobre partículas de una aleación de Fe-Si. El material híbrido tuvo una capacidad de almacenamiento de 1316.2 mAh/g después de 1000 ciclos de prueba a una corriente de 2000 mA/g. Wang et al. [113] sintetizaron una estructura de Ge@C con forma carcasa sobre nanopelículas de óxido de grafeno reducido (rGO). Este material mostró buenas propiedades para almacenar iones de Li, alcanzando una capacidad específica de 1074.4 mAh/g a una corriente de 3200 mA/g después de 600 ciclos de carga y descarga. Desde el punto de vista teórico, Sen y Johari [101] estudiaron la aleación de Li en la estructura de Sn variando la presión a la que ocurre la reacción, utilizaron métodos basados en teoría de funcionales de la densidad (DFT) y encontraron que es posible sintetizar compuestos como Li_5Sn_1 y Li_7Sn_1 a altas presiones, superando la capacidad de almacenamiento conocida anteriormente, y que pueden resistir presión ambiente.

MOF: Los metal organic frameworks (MOFs) están formados por átomos metálicos y ligandos orgánicos. En estas estructuras ocurren los tres mecanismos de reacción de Li, el mecanismo de aleación ocurre con los átomos metálicos, mientras que el de conversión ocurre en óxidos y el de intercalación con la parte orgánica [21, 131]. Además, es posible diseñar el tamaño de poro de estos materiales al elegir el método de síntesis, lo que permite controlar la expansión volumétrica [99]. También, dependiendo del ligando orgánico elegido, se puede modificar el voltaje de operación del ánodo [21]. Sin embargo, los MOFs presentan una baja conductividad electrónica, y una descomposición irreversible estructural, lo que limita la vida útil del ánodo [131]. Es por ello que en vez de utilizarse los MOFs directamente, se han estudiado los materiales derivados de MOFs, los cuales se obtienen utilizando como precursor un compuesto MOF que se descompone y combina con otros compuestos, comúnmente estructuras de carbono u óxidos metálicos [130, 131]. Se presentan aquí algunos ejemplos de materiales derivados de MOF que han presentado buenos resultados como ánodo de LIB. Zhang [128] et al. sintetizó el compuesto $ZnCo_2S_4/NiCo_2S_4/CC$, adherido a una malla de carbono (CC, carbon cloth), cuyo precursor fue el MOF $Zn - Ni - Co/CC$ que al reaccionar con Na_2S propició la sustitución del oxígeno por el azufre. Este material presentó una alta capacidad específica de 856 mAh/g después de 100 ciclos de prueba. Xia et al. [120] utilizaron como precursor un MOF de Sn y, a través de un tratamiento de pirólisis en atmósfera con nitrógeno obtuvieron el nanocompuesto $SnO_2/SnO@C$ el cual mostró buenas características electroquímicas a largo plazo, alcanzando una capacidad de almacenamiento de 615 mAh/g después de 400 ciclos de prueba a una corriente de 800 mA/g. Guo et al. [41] realizaron un estudio experimental y teórico del material $ZnO/ZnS@N - C$ el

cual tuvo un buen rendimiento alcanzando una capacidad de almacenamiento de 1020.6 mAh/g a una tasa de corriente de 100 mA/g, y una capacidad de 386.6 mAh/g después de 400 ciclos a 1000 mA/g; mientras que utilizando métodos basados en DFT se encontró que el material compuesto presenta una banda prohibida menor que la de los materiales por separado, lo que mejora su conductividad electrónica y contribuye a aumentar la velocidad de la reacción de carga y descarga.

Carbono: El grafito y el hard carbon (carbono amorfo) han tenido aplicaciones comerciales como ánodo de LIB [126]. Mientras que el grafeno ha sido ampliamente estudiado como material anódico durante la última década, sobre todo en forma de nanoestructuras como nanotubos, nanopelículas, etc. [21]. Las estructuras de estos tres compuestos alotrópicos del carbón son diferentes, sin embargo el mecanismo de intercalación de iones en ellos es similar y está sustentado en la transferencia de carga electrónica entre los iones de Li^+ y los átomos de C que son aceptores de electrones [104]. El grafito tiene una estructura de varias capas de átomos de carbón empaquetadas entre sí, y tiene una capacidad de almacenamiento de iones de Li máxima de LiC_6 [115]. El grafeno, por otra parte, tiende a adsorber los iones en las orillas de su estructura y en sitios donde hay defectos estructurales y puede alcanzar mayor capacidad de almacenamiento que el grafito [65, 27]. Mientras que el hard carbon es un material formado por varias capas de grafito ordenadas de manera aleatoria con microporos y regiones de carbono amorfo, en este material los iones se intercalan tanto entre las capas de grafito como en las superficies exteriores de los microporos del electrodo, formando grupos de iones [11]. La combinación de estructuras de carbono con otro tipo de materiales anódicos brinda al material compuesto mejor conductividad electrónica además de que generalmente se hace a través de métodos accesibles y sencillos, es por ello que actualmente se realiza tanta investigación en la aplicación de materiales de carbono como ánodos para baterías [21].

Óxido de Titanio (TiO_2): Aunque el TiO_2 es un óxido de metal de transición, en este material los iones metálicos reaccionan a través del mecanismo de intercalación. Es un material con una notable estabilidad cíclica debido a su baja expansión volumétrica además de que es de bajo costo. Sin embargo su capacidad de almacenamiento es limitada, y presenta una baja conductividad eléctrica y difusividad iónica [80]. Para superar estos inconvenientes, la síntesis de nanoestructuras como nanolistones, nanotubos y nanopartículas de TiO_2 se ha estudiado con buenos resultados; así como la creación de materiales compuestos que contienen TiO_2 y materiales de carbono [7, 21]. En esta tesis, el material bajo estudio es uno de estos materiales compuestos, por lo que en próximos apartados se describen con detalles los antecedentes del TiO_2 como material anódico.

1.3.2. Desarrollo del cátodo

El material que funciona como cátodo debe ser capaz de permitir la intercalación de iones y de electrones de manera reversible en su estructura cristalina sin que existan deformaciones de la misma. Los metales de transición son elementos muy aptos para esta función, al intercambiar iones de litio en su estructura cristalina el elemento metálico reduce su estado de valencia [100]. Otra propiedad deseable para el cátodo es que tenga exceso de litio [90]. Los materiales mayormente estudiados por sus propiedades como cátodo son: $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiFePO_4$ (LFP), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (NCM), $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ (NCA), $LiTiS_2$, además de otros materiales

orgánicos [90]. A continuación se muestran las propiedades y retos de cada material catódico, así como algunos trabajos recientes tanto experimentales como teóricos que los estudian.

Olivinos $LiFePO_4$ (LFP) Este tipo de materiales tienen buena estabilidad térmica y cíclica. Sin embargo, su capacidad específica está limitada por su pobre conductividad electrónica y su bajo coeficiente de difusión [9]. En el LFP la difusión de iones se limita a una sola dirección [126]. Por ello, los trabajos que estudian estos materiales, pretenden mejorar su capacidad específica y su conductividad sin comprometer su estabilidad estructural, para lo cual se han adoptado diferentes estrategias como la litiación previa del material, el recubrimiento con materiales de carbono, disminuir el tamaño de partícula del material y el dopado con diferentes cationes [9]. La litiación del cátodo previa a su primer ciclo de carga evita el consumo excesivo de Li que ocurre durante la formación de la interfaz electrodo-electrolito (SEI), que consume del 5% – 20% del litio en el ánodo, reduciendo su capacidad específica. Yang et al. [123] realizaron un estudio experimental en una celda con cátodo de $LiFePO_4$ y ánodo de grafito, llevaron a cabo la litiación del cátodo tomando LiN_3 como sal de sacrificio. El cátodo con litiación previa alcanzó una capacidad de almacenamiento de iones 18% mayor que en el caso en que no hubo litiación previa. El dopado del material $LiFePO_4$ (LFP) con cationes como Na , Nb , K , Mg crea mayor cantidad de sitios activos, mejorando su conductividad iónica. Jiang et al. [58] realizaron un estudio experimental y teórico de dopado de LFP con Mn. El material dopado $Mn - LFP$ alcanzó una capacidad de almacenamiento de descarga de 149 mAh/g a una corriente de 170 mA/g después de 500 ciclos, la cual es mayor a la reportada para LFP prístino. Los resultados de los cálculos de DFT indican que la mayor concentración de átomos de Mn ocurre en la superficie exterior del bulto de LFP, propiciando que estos átomos dopantes actúen como una coraza protectora contra la degradación electroquímica del LFP. Sin embargo, la concentración de átomos de Mn en LFP debe ser medida, ya que el exceso de átomos dopantes dificultaría la inserción de átomos de Li^+ . Por otra parte, el recubrimiento con carbono propicia la mejora de la conductividad electrónica del LFP, además la capa de carbono funciona como agente reductor que previene la oxidación a Fe^{2+} [9].

Materiales ricos en Niquel (NCM y NCA) Estos materiales tienen la composición $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (NCM) y $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ (NCA) donde $x + y < 1$, tienen una estructura en capas y ofrecen una alta capacidad reversible, y un amplio rango de voltaje (2.0-4.3 V), además su síntesis es de bajo costo. Ya hay cátodos comerciales con un contenido menor al 60% de Ni. Se busca poder fabricar materiales con más del 80% en contenido de Ni que tienen una mejor capacidad [60, 18]. Hay varios obstáculos que se deben superar antes, como la inestabilidad química de estos materiales, ya que los iones de Ni interactúan con el aire o con la humedad, y forman compuestos residuales de Li como Li_2CO_3 y $LiOH$, lo que aumenta la resistencia eléctrica del cátodo. Además, los compuestos residuales de Li al interactuar con el electrolito se oxidan y forman CO_2 , lo que provoca el aumento del volumen de la estructura y propicia que haya fallas [60]. Para superar estos obstáculos y llegar a una etapa comercial de estos materiales, se han adoptado estrategias como el dopado del material y la adición de precursores [121]. Al dopar los materiales NCM y NCA con elementos como Mg , Ti o Al , que son elementos inactivos electroquímicamente dentro de la ventana de potencial de este tipo de materiales. De esta forma se evita la generación de compuestos residuales de Li , mejorando la estabilidad estructural. Neudeck et al. [89] realizaron un estudio de dopaje del material $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ (NCM622) con fosfatos. Los grupos fosfatos actúan como capa

protectora de las partículas de NCM622, lo que mejora su estabilidad cíclica. Observaron que el material TNPP@NCM622, donde TNPP es el tris(4-nitrofenil) fosfato, alcanzó una capacidad de descarga de 120.1 mAh/g después de 960 ciclos a una corriente de 166 mA/g. Por otra parte, Chakraborty et al. [18] realizaron un estudio teórico de las propiedades de diferentes materiales del tipo NCM y NCA, utilizando métodos de DFT. Concluyeron que conforme la concentración de Ni aumenta, la brecha de banda de estos materiales y el voltaje de circuito abierto (OCV) disminuyen, y la capacidad de almacenamiento aumenta.

Espinelas $LiMn_2O_4$ (LMO): Este tipo de materiales tienen una estructura cristalina que permite la difusión de los iones en tres dimensiones. El material más utilizado es $LiMnO_2$, el cual aunque tiene una conductividad limitada, tiene muy buena estabilidad cíclica y bajo costo [126]. Para mejorar el rendimiento de este material, uno de los métodos que se ha intentado es el dopado con metales de transición. Lanjan et al. [63] realizó un estudio teórico utilizando métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), en el que dopó el material $LiMnO_2$ (LMO). El material dopado tenía la fórmula $Li_2Mn_{0.5}TM_{0.5}O_3$, donde $TM=Fe,Co$ y Ni; encontró que cuando el dopante es Fe, el material tiene un menor band gap, mientras que cuando el material dopante es Co, la barrera de energía del transporte de un ion Li^+ es menor que la de LMO; de esta forma concluyó que el dopado con estos metales de transición mejora la conductividad eléctrica y la capacidad de almacenamiento del material LMO. Por otra parte, Jaber-Ansari et al. [54] realizaron un estudio experimental y teórico de un ánodo de LMO recubierto con una capa de grafeno. El material compuesto presenta un mayor voltaje de circuito abierto, además de una mayor capacidad de almacenamiento durante un mayor número de ciclos. Los cálculos de DFT realizados indican que la difusión de los átomos de Mn sobre la superficie de grafeno tiene una alta barrera de energía, es decir el recubrimiento de carbono mitiga la degradación del LMO; además los resultados de los cálculos de densidad de estados mostraron que la superficie de grafeno contribuye a que los átomos de Mn conserven el estado de valencia Mn^{4+} , conservando también la estructura del LMO.

1.3.3. Desarrollo del electrolito

El propósito del electrolito es transportar los iones libremente, lo que requiere una alta constante dieléctrica y baja viscosidad. Los electrolitos generalmente son una mezcla de solventes orgánicos y sales de Li, los solventes más comunes contienen grupos funcionales ésteres con estructuras lineales y cíclicas. La sal más comúnmente usada es el $LiPF_6$ [126]. El objetivo de la investigación de nuevos materiales para electrolito es mejorar la conductividad iónica y conseguir mayor estabilidad térmica, lo que se traduce en baterías con mayor rendimiento y seguridad [100]. Otro punto importante a lograr en el desarrollo de electrolitos es estabilizar la formación de la interfase sólida entre el electrolito y los electrodos, esta interfase determina la reversibilidad de la intercalación de iones de Li, además su crecimiento debe ser limitado para evitar cortos circuitos [132]. Para conseguir estas metas, se han adoptado tres enfoques principales: añadir aditivos a la mezcla, sustituir el $LiPF_6$ por otras sales, y más recientemente, utilizar electrolitos sólidos, este último enfoque es muy amplio y ha abierto muchas posibilidades para la fabricación de baterías con mejores propiedades [126]. La composición más común del electrolito es la mezcla de $LiPF_6$ y carbonato de etileno, desde inicios de los años 2000s se observó que al añadir otros solventes orgánicos de menor viscosidad, la conductividad del elec-

trolito aumenta. Particularmente, si se añaden estères alifáticos, como metil acetato, etil acetato o metil formato, además de mejorar la conductividad iónica se obtiene un mejor rendimiento a bajas temperaturas [76]. También se ha investigado el efecto que tiene la adición de elementos inorgánicos a electrolitos basados en $LiPF_6$. Los aditivos que contienen fósforo ofrecen propiedades que reducen la flamabilidad del electrolito; los aditivos que contienen nitrógeno, como nitrilos y compuestos heterocíclicos con nitrógeno, ofrecen una alta estabilidad electroquímica; por otra parte, los compuestos que contienen F y S , al ser elementos con alta electronegatividad, se reducen fácilmente y modifican la estructura de la interfase sólida electrolito-electrodo, disminuyendo la descomposición del electrolito y mejorando el rendimiento de la batería [132].

Por otra parte, los electrolitos sólidos ofrecen mayor resistencia a altas temperaturas, mejor estabilidad mecánica y facilitan el proceso de manufactura, ya que además no se requiere de una membrana separadora [20]. Los electrolitos sólidos se pueden clasificar en tres grupos: polímeros sólidos, materiales inorgánicos sólidos y materiales compuestos. Los materiales inorgánicos que más se han estudiado como electrolitos sólidos son las perovskitas, sulfuros, óxidos y otros compuestos conjugados (en inglés llamados garnet materials) [49]. Jalem et al. [55] realizaron un estudio experimental y teórico del material tipo garnet $Li_{6.625}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$ (LLZr-TaO), el cual presenta una buena conductividad iónica, buena estabilidad mecánica y una amplia ventana de voltaje de circuito abierto. Evaluaron el rendimiento de una celda con ánodo de Li metálico, cátodo de LFP con un recubrimiento de carbon y el electrolito de LLZrTaO $Li/LLZrTaO/(LFP + C)$.

Otro material que ha sido utilizado como electrolito sólido es el óxido de polietileno (PEO) es el material orgánico que ha sido mayormente estudiado para su aplicación como electrolito sólido, tiene buena estabilidad térmica y su fabricación es barata [20, 124]. Sin embargo su conductividad iónica es baja comparada con la de los electrolitos líquidos, por lo que la tendencia es insertar materiales inorgánicos en este polímero para obtener materiales compuestos con mejores propiedades. Rajeh et al. [97] realizaron un estudio experimental y teórico de un material compuesto de PEO y carboximetilcelulosa (CMC). Se realizaron análisis de espectroscopía y se determinó que la interacción que se da entre el PEO y el CMC es a través de enlaces de hidrógeno, lo cual coincide con las relajaciones de DFT realizadas. El material compuesto PEO/CMC alcanzó una mayor conductividad eléctrica que el PEO solo, debido a que el CMC provee mayor cantidad de portadores de carga.

1.3.4. Desarrollo de la membrana separadora

La membrana separadora funciona como una barrera física entre los dos electrodos, es un material poroso que se encuentra humedecido por el electrolito, de esta forma existe transferencia de iones a través de la membrana [62]. El separador debe estar fabricado de un material químicamente estable con el electrolito y térmicamente estable durante la operación de la batería [15]. Además debe tener un mecanismo para cerrar sus poros y evitar el transporte de iones cuando se alcanza la temperatura crítica de la batería [66]. Actualmente, la mayoría de baterías comerciales se fabrican utilizando polialquenos derivados de polietileno y polipropileno, tienen una estructura 3D compleja, con una porosidad de alrededor del 40% y un espesor menor a $25\mu m$ [62]. Sin embargo, los polialquenos tienen una resistencia térmica limitada [126]. Con el propósito de fabricar membranas separadoras con alta conductividad iónica y estabili-

dad mecánica y térmica, se ha adoptado el enfoque de combinar elementos inorgánicos con los polímeros, tanto en la estructura de la membrana como en el recubrimiento de la misma [15]. Otro enfoque es el uso de materiales constituidos por fibras poliméricas que tienen un tamaño de poro grande, y son mecánica y electroquímicamente estables, que por su estructura de fibras son conocidos como materiales no tejidos (non-woven materials) [126, 15].

El fluoruro de polivinilideno (PVDF) es un fluoropolímero con alta estabilidad química, alta polaridad y buenas propiedades mecánicas que ha presentado un mejor desempeño como membrana separadora comparado con derivados de polietileno y polipropileno. Costa et al. [25] sintetizaron y probaron una membrana hecha de un copolímero de PVDF con trifluoretileno (PVDF-TrFE), la cual fue recubierta con ZnO para variar la porosidad. Este material mostró una alta conductividad iónica de 1.6 mS/cm con una remoción de ZnO del 70 % del peso. Y alcanzó una capacidad de descarga de 116 mAh/g después de 20 ciclos. Zhou et al. [134] sintetizaron un material compuesto a base de un copolímero de PVDF y hexafluoropropileno (HFP), el cual se representa como PVDF-HFP. A través del método de separación de fases (NIPs) se crecieron cristales de S_3N_4 en forma de "bigotes" dentro de la estructura del copolímero. Finalmente, se probó la membrana en una celda de $Li/LiFePO_4$, se obtuvo una capacidad de descarga de 129.9 mAh/g después de 20 ciclos, y una conductividad iónica de 0.884 mS/cm .

Otra alternativa de materiales para membrana separadora son los materiales no tejidos (non-woven), cuyas fibras no están unidas. Se han estudiado por su alta porosidad y bajo costo y generalmente su estructura está basada en polímeros como teraftalato de polietileno (PET) y poliimida (PI). Luo et al. [77] sintetizaron una membrana de sulfuro de polifenileno (PPS). Este material mostró alta porosidad, buena recepción de electrolito y mejor conductividad iónica que las membranas comerciales. Reportaron una conductividad iónica de 1.2 mS/cm , mayor a la de membranas comerciales (0.22 mS/cm), alcanzando una capacidad de descarga de 140 mAh/g después de 15 ciclos. Por otra parte, la inserción de material orgánico dentro de la membrana, crea espacios en ella y le provee estabilidad térmica y mecánica [15]. El desarrollo de nuevos materiales para la fabricación de la membrana separadora en baterías aún tiene muchos obstáculos que superar. Y la tendencia que existe es el diseño específico de la membrana de acuerdo a la celda para la que se utilizará [62].

1.4. Antecedentes experimentales del material TiO_2/G

En la primera configuración comercial de batería de ion litio, con el paso de los ciclos, el ánodo de grafito reaccionaba con el electrolito formando dendritas en su superficie que disminuían su capacidad de almacenamiento de iones [126]. Además, el voltaje de intercalación de iones Li^+ en el ánodo de grafito es bajo ($\sim 0.2 \text{ V}$) [75]. Por estas razones, la investigación de otros materiales que puedan funcionar como ánodo recibe mucho interés.

De entre los materiales investigados, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sobresalido por su buena estabilidad cíclica y su poca expansión volumétrica durante los ciclos carga/descarga [57]. Tiene un voltaje de intercalación de Li/Li^+ de 1.7 V [56], y una capacidad de almacenamiento teórica de 335 mAh/g , que es comparable con la del grafito de 372 mAh/g [82]. Además, es un material

no tóxico y su síntesis es económicamente viable [110]. Sin embargo, el TiO_2 tiene baja conductividad eléctrica ($\sim 10^{-12} S/cm$) [37] y baja difusividad iónica ($\sim 10^{-10} - 10^{-17} cm^2/s$) [125], comparada con las del grafito ($\sim 10^2 S/cm$ y $\sim 10^{-7} - 10^{-6} cm^2/s$) [95]. El TiO_2 puede encontrarse en 8 diferentes fases, de las cuales, rutilo y anatasa han sido las más estudiadas [127]. Rutilo es la más térmicamente estable, sin embargo la difusión de iones en este material está limitada a una sola dirección de su estructura cristalina [80]. Por otro lado, la anatasa ha probado tener buena difusividad y ser termodinámicamente estable cuando el tamaño de sus partículas es menor a $200 nm$ [37], sin embargo, la capacidad de almacenamiento reportada para la anatasa es baja ($167.5 mAh/g$) [71].

Tabla 1.1: Resultados de estudios experimentales de materiales compuestos del tipo TiO_2 /carbon comparado con el TiO_2 pristino. NP=nanopartícula, SG=superficie de grafeno, NC=nanocapa, MWCNT=nanotubo de carbono multipared

Morfología	Capacidad [mAh/g] híbrido/pristino	C-rate	Ciclos	Voltaje carga/-descarga [V]	Resistencia [Ω] híbrido/pristino	Ref.
NP de TiO_2 sobre SG	96 /25	30 C	30	1.8 /1.9	73/ 93	[114]
NC de TiO_2 sobre SG	161/-	1 C	120			[33]
Nanoplaquetas de TiO_2 sobre SG	270/-	1C	100	1.7/2		[102]
Nanocomposito con forma de flor	280/226	0.1 C	70			[122]
Nanotubos TiO_2 sobre SG	357/336	10 mA/g	50	1.48/2.0		[117]
MWCNT rodeados de coraza de TiO_2	180/100	1 C/0.1 C	10	1.6	$\sim 0.1/ \sim 10$	[7]
NP de TiO_2 encapsuladas en NC de grafeno	247.4/140	1C	100		218.9/ 585.2	[8]
SG y NC de TiO_2 en forma de sandwich	568/-	100 mA/g	3			[39]
NP TiO_2 sobre SG	250/167	0.2C	200	1.75/1.85	164/387	[37]

Se ha descubierto que la adición de materiales de carbono al TiO_2 mejora la conductividad eléctrica, difusividad iónica y capacidad de almacenamiento del material compuesto respecto al TiO_2 pristino. La combinación grafeno/ TiO_2 (anatasa) es de los materiales más investigados, sobre todo debido a que se conocen métodos para sintetizar diferentes nanoestructuras de carbono. A continuación se presentan algunos trabajos experimentales realizados para materiales compuestos grafeno/ TiO_2 (anatasa). Además, en la tabla 1.1 se muestran parámetros experimentales reportados por distintos autores. Wang et al. [114] usó un método de “autoensamblado” para el crecimiento de cristales de TiO_2 anatasa sobre capas de grafeno. La resistencia

del material híbrido ($73\ \Omega$) disminuyó en comparación al TiO_2 puro ($93\ \Omega$) y la capacidad de almacenamiento medida a una corriente de $5040\ mA/g$ fue de $96\ mAh/g$, mientras que el TiO_2 puro tuvo una capacidad de $25\ mAh/g$. Por otra parte, Acevedo-Peña et al. [7] sintetizaron un material compuesto en el que las partículas de TiO_2 anatasa envuelven a un nanotubo de carbono multipared, la capacidad de almacenamiento medida para el compuesto fue de $180\ mAh/g$ a una corriente de $168\ mA/g$ después de 9 ciclos. Se realizó también, una *EIS* (Espectroscopía de impedancia electroquímica) y se encontró que la resistencia del material híbrido fue del orden de $0.1\ \Omega g$, mientras que el TiO_2 pristino presentó una resistencia de alrededor de $10\ \Omega g$. En la figura 1.2 se ilustran estos resultados.

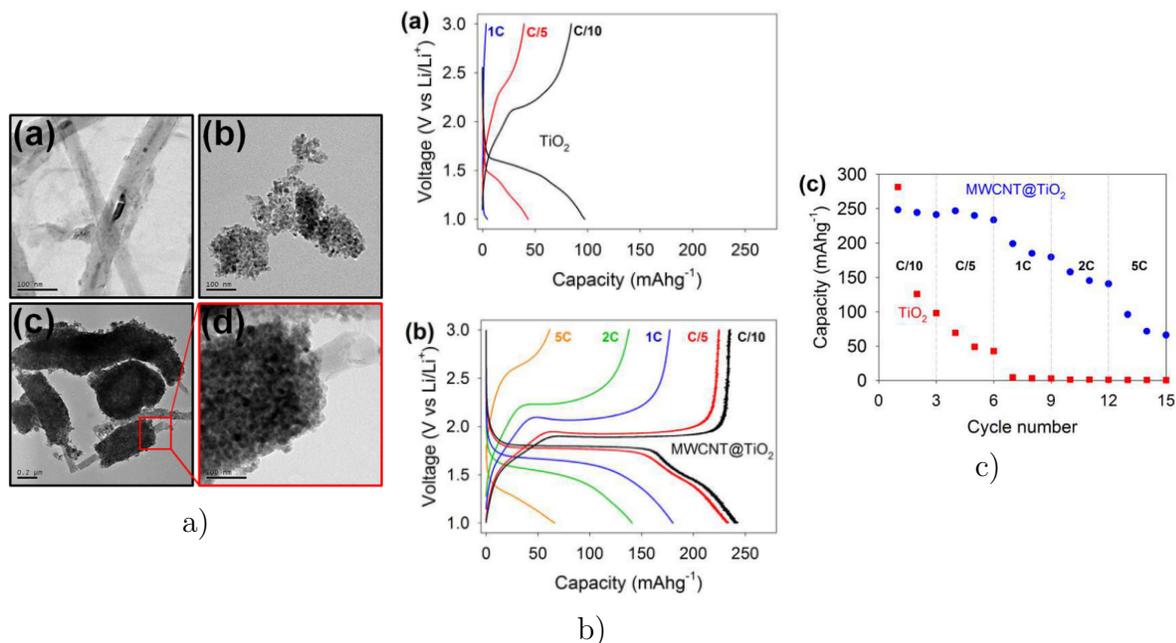


Figura 1.2: Resultados experimentales reportados por Acevedo-Peña et al. [7], a) Imágenes TEM de (a) nanotubo de carbono, (b) TiO_2 anatasa y (c y d) material compuesto $MWCNT@TiO_2$; b) Curvas de carga y descarga de TiO_2 y $MWCNT@TiO_2$; c) Estabilidad cíclica de los materiales

Cen et al. [8] sintetizaron un material donde las nano-partículas de TiO_2 se encapsulan en nanocapas de grafeno, el cual tuvo un buen rendimiento, alcanzando una capacidad de $247.4\ mAh/g$ después de 100 ciclos a una corriente de $330\ mA/g(1C)$, mientras que en el TiO_2 pristino se midió una capacidad de $140\ mAh/g$. Hicieron pruebas de conductividad mediante *EIS*, la resistencia medida del material híbrido fue de $218.9\ \Omega$, mientras que la del TiO_2 puro fue ($585.2\ \Omega$). En un trabajo más reciente, Wenwu et al. [39] sintetizaron un compuesto en forma de sandwich, depositando un recubrimiento de carbono sobre la superficie de nanocapas de TiO_2 anatasa, el precursor utilizado para obtener este material nanocompuesto fue el ácido de Titanio y Ni, HNTO. El material híbrido $TiO_2/carbon$ mostró una notable capacidad de almacenamiento durante la carga de $669\ mAh/g$ y durante la descarga de $1130\ mAh/g$ a una corriente de $100\ mA/g$, en el primer ciclo. Mientras que en condiciones más demandantes, a una corriente de $3\ A/g$ y después de 3000 ciclos, reportaron una capacidad de $175\ mAh/g$, estos resultados se ilustran en la figura 1.3. Como se puede concluir de estos trabajos, la combinación con estructuras de grafeno y TiO_2 anatasa produce materiales con mejor conductividad

electrónica y mayor capacidad de almacenamiento que los materiales prístinos, y es resaltable los buenos desempeños obtenidos a altas corriente y después de varios ciclos de carga/descarga. La mejora de la conductividad electrónica se atribuye a que los materiales de carbono tienen trayectorias disponibles para el transporte de electrones [115, 7, 80], mientras que la mejora de la capacidad de almacenamiento de iones se atribuye a que los iones de Li^+ se adsorben predominantemente en los sitios cercanos a átomos de O en la interfaz de la heteroestructura, esto se debe a que estos sitios transfirieron carga hacia el carbono, quedando con carga negativa que atrae a los iones [102, 39]. El tamaño de partícula también es importante, ya que entre menor es el tamaño de las partículas de anatasa, se incrementa la conductividad iónica [122].

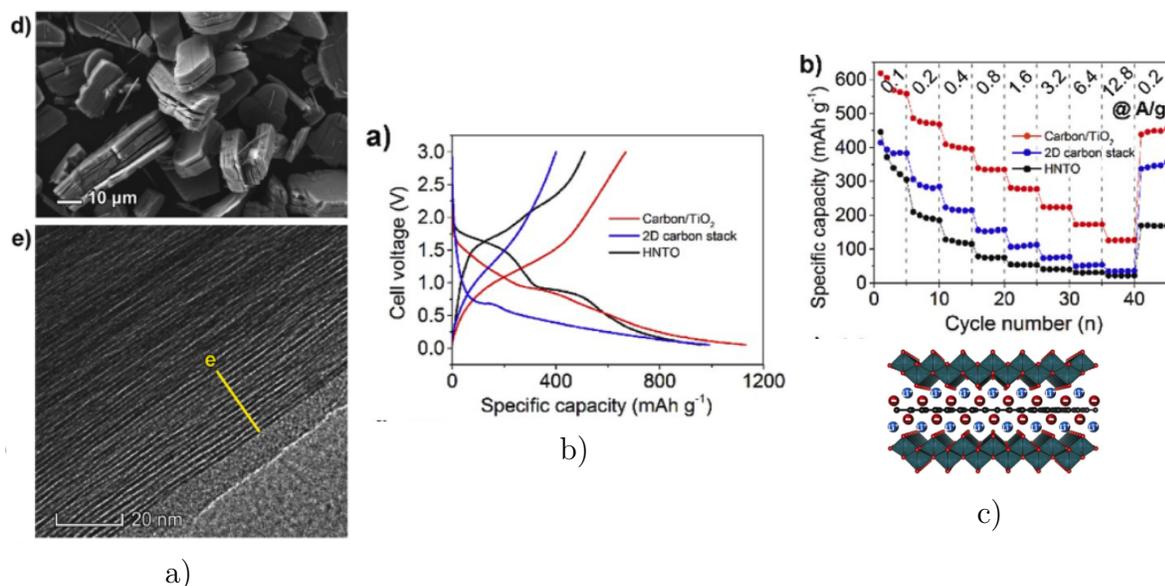


Figura 1.3: Resultados experimentales reportados por Wenwu et al. [39], a) Imágenes SEM y TEM del material compuesto TiO_2 /carbon; b) Curvas de carga y descarga del material compuesto y de los precursores utilizados en su síntesis; c) Estabilidad cíclica de los materiales y esquema del nanocompuesto estudiado

1.5. Antecedentes teóricos del material TiO_2/G

Por otra parte, se han realizado algunos estudios teóricos utilizando métodos de primeros principios sobre las propiedades del material compuesto TiO_2 /grafeno. Xiahou et al. [68] y Martins et al. [83] reportaron energías de adsorción negativas de una partícula de TiO_2 sobre una superficie de grafeno, lo que indica que las heteroestructuras del tipo TiO_2 /grafeno son estables. Mishra et al. [86] y Martins et al. [83] reportaron distancias de equilibrio entre la superficie de grafeno y el átomo más cercano de la partícula de TiO_2 de 2.85 y 2.87 Å, respectivamente. Varios autores [68, 83, 84, 86] realizaron cálculos de la densidad de estados parciales del material compuesto, y coinciden en que la sección cercana al nivel de Fermi de la banda de valencia está conformada por estados $C - 2p$ y $O - 2p$. Mientras que la sección de la banda de conducción cercana al nivel de Fermi está principalmente ocupada por estados $Ti - 3d$, aunque a mayores niveles de energía se observa una hibridación de estados $C - 2p$, $O - 2p$ y $Ti - 3d$ en ella. Esta distribución de los estados tiene consecuencia la reducción de la banda prohibida

del material compuesto respecto a la anatasa prístina. Los resultados de cálculos de la densidad de carga realizados por Bukowski et al. [17] y algunos autores ya citados [68, 84, 86] revelan que se da una transferencia de electrones desde el grafeno hacia el TiO_2 . Considerando resultados de distancia entre los átomos, diferencia de densidad de carga y densidad de estados, se puede concluir que la interfase TiO_2 /grafeno se mantiene por interacciones de Van der Waals, sin que exista ningún enlace. En la figura 1.4 se ilustran los resultados de estos estudios teóricos.

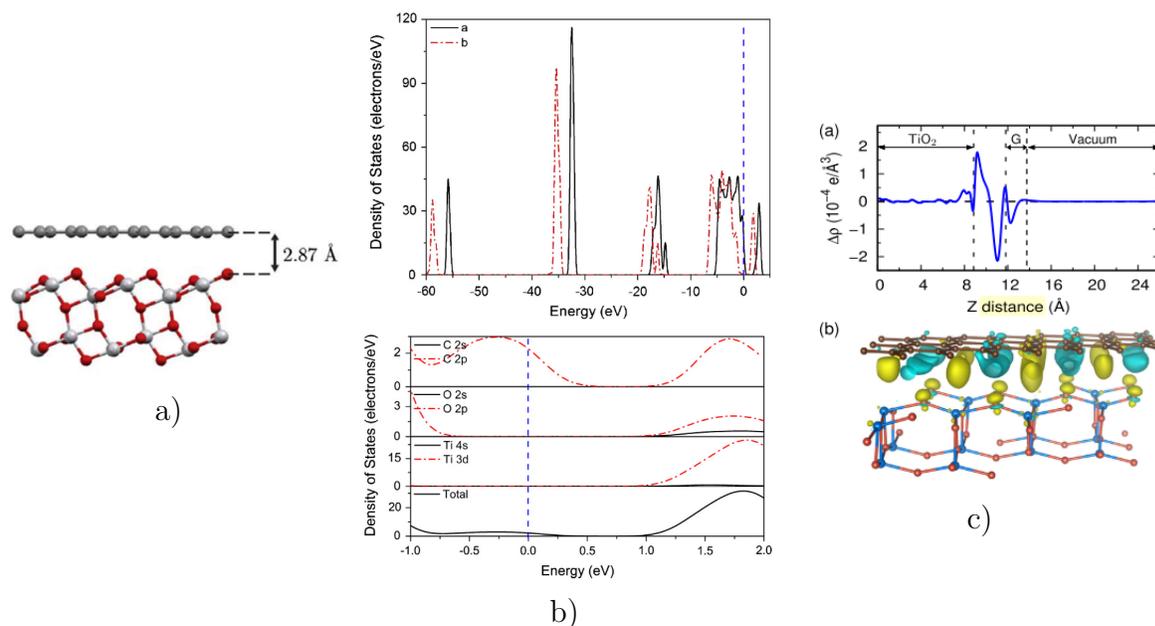


Figura 1.4: Resultados de estudios teóricos de materiales del tipo TiO_2 /grafeno a) Distancia de equilibrio reportada por Martins et al. [83]; b) TDOS y PDOS reportados por Xiaohui et al. [68], en el diagrama TDOS la curva a (negra) corresponde al TiO_2 prístino, mientras que la curva b (roja) al material compuesto TiO_2 /carbon; c) Densidad de carga electrónica reportada por Mishra et al. [86], el color amarillo indica acumulación de electrones y el azul agotamiento de electrones

El trabajo realizado por Liu et al. [74] es un antecedente importante a nuestro trabajo, ya que ellos modelaron la inserción de iones de Li^+ en una heteroestructura TiO_2 (anatasa)/grafeno. Realizaron cálculos de energías de adsorción, descubriendo que los sitios más estables para la inserción de iones de Li^+ son cerca de los átomos de O en la interfaz grafeno – TiO_2 . Sus cálculos de densidad de carga mostraron que al insertar los iones de Li^+ hay una transferencia de electrones desde el TiO_2 hacia la superficie de grafeno, es decir, los átomos de O son receptores de iones Li^+ , mientras que el grafeno es receptor de electrones. Basándose en este comportamiento, propusieron la existencia de un mecanismo de almacenamiento de iones Li^+ pseudocapacitivo en la interfaz de la heteroestructura TiO_2 /grafeno. De igual manera realizaron cálculos de energía de adsorción promedio para diferentes concentraciones y ubicaciones de los átomos de Li , lo que les permitió proponer un mecanismo de descarga del material y trazar su curva esquemática de voltaje de circuito abierto con respecto a la concentración de iones. En el proceso de descarga del material que propusieron, primero los iones de Li^+ ocuparon los sitios superficiales de la partícula de TiO_2 , luego los iones se insertaron gradualmente al bulto

de la partícula de anatasa y se llenaran los sitios superficiales del TiO_2 y finalmente los iones se insertaran en la interfaz del material compuesto $TiO_2/grafeno$. Estos resultados se ilustran en la figura 1.5

Los resultados tanto experimentales como teóricos han comprobado el buen desempeño como ánodo de los materiales compuestos de TiO_2 anatasa y grafeno. Sin embargo, aún hay poco entendimiento de la de difusión de iones Li^+ en este material, particularmente, en la interfaz entre el TiO_2 y la capa de carbón. En este trabajo, se modelaron de manera teórica las propiedades estructurales y electrónicas del material híbrido cuando se intercala un átomo de Li , además se exploró la capacidad teórica de almacenamiento máxima que puede alcanzar el material híbrido, y finalmente, se estudió la difusión de iones de Li^+ en la estructura del material.

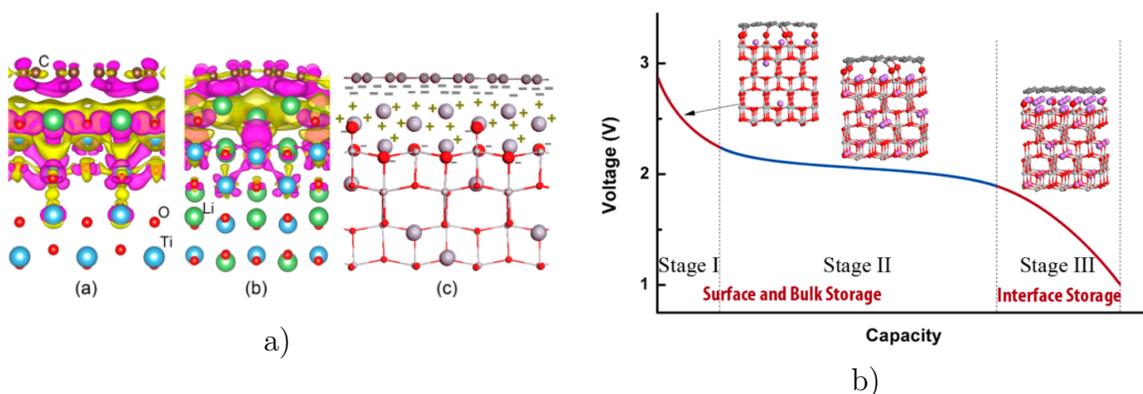


Figura 1.5: Resultados del estudio teórico del material $TiO_2/grafeno$ reportado por Liu et al. [74], a) Diferencia de densidad de carga al insertar átomos de Li en la heteroestructura, el color morado y amarillo indican almacenamiento y agotamiento de electrones, respectivamente; b) Ilustración esquemática del proceso de descarga basado en cálculos de energía de adsorción promedio

Capítulo 2

Química Computacional

En este capítulo se describen brevemente los fundamentos teóricos de los cálculos de química computacional. Partiendo de la ecuación de Schrödinger, como se puede resolver con el método Hartree-Fock, y como se reinterpreta en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Adicionalmente se describen algunas de las aproximaciones que se utilizan en DFT para realizar cálculos en el estudio de materiales.

2.1. Ecuación de Schrödinger

Así como las ecuaciones de Newton rigen el movimiento de sistemas macroscópicos, la ecuación de Schrodinger describe el comportamiento de sistemas de menor tamaño tales como el electrón. En la ecuación 2.1, se describe la ec. de Schrodinger para una partícula de masa m .

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,t) + V(r)\psi(r,t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

El primer término corresponde a la energía cinética de la partícula, el símbolo ∇^2 es la segunda derivada con respecto a las coordenadas espaciales. $V(r)$ es el potencial externo que influye a la partícula. El término del lado derecho de la igualdad corresponde al desarrollo temporal de la función de onda. Sin embargo, si las propiedades del sistema no cambian en el tiempo se puede expresar la ecuación de Schrodinger de manera independiente del tiempo, como se muestra en la ecuación 2.2. Generalmente en aplicaciones prácticas, se resuelve la ecuación independiente del tiempo, también conocida como estacionara. Otra forma equivalente de escribir la ecuación de Schrodinger etacionaria es según la expresión 2.4. Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano definido en 2.3 y E es la energía del sistema en su estado base, que es una constante [106].

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,t) + V(r)\psi(r,t) = E\psi \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (2.3)$$

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.4)$$

Al aplicar la ecuación de Schrödinger a una molécula con M núcleos y N electrones, el hamiltoniano se escribe según la expresión 2.5. Donde el primer término es el operador de la energía cinética de los núcleos, el segundo el operador corresponde a la energía cinética de los electrones, el tercero a la interacción coulóbica repulsiva entre núcleos, el cuarto a la interacción repulsiva

entre electrones y el quinto a la interacción de atracción entre núcleos y electrones. Los índices a y b corresponden a los núcleos, mientras que i y j a los electrones.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^M \sum_{b>1}^M \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2.5)$$

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Con el objetivo de facilitar la resolución de la ecuación de Schrödinger de una molécula, se hace una simplificación llamada aproximación de **Born-Oppenheimer**. Consiste en asumir que, debido a la gran diferencia entre las masas de los núcleos y electrones, los núcleos se encuentran fijos en el espacio, mientras los electrones se mueven. De esta forma, la energía cinética de los núcleos es nula y la interacción coulombica entre núcleos se vuelve constante. Como los núcleos están fijos, la interacción entre electrones y núcleos solo depende de las coordenadas de los electrones. Por tanto, es posible separar la función de onda de la molécula en una función que describe solo a los electrones y otra que describe a los núcleos [26]. En la ecuación 2.6 se aprecia como se divide la función de onda, donde r son las cordenadas de los electrones y R las de los núcleos.

$$\psi(r, R) = \psi_{ele}(r) \psi_{nuc}(R) \quad (2.6)$$

Es así que tenemos dos hamiltonianos, uno electrónico y otro nuclear. El hamiltoniano electrónico está dado por la expresión 2.7, donde el primer término es el operador de la energía cinética de los electrones, el segundo representa la interacción potencial repulsiva entre electrones y el tercero la interacción atractiva entre electrones y núcleos. La ecuación de Schrödinger solamente de los electrones se puede expresar en 2.8 donde E_{ele} es la energía correspondiente a los electrones de la molécula.

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2.7)$$

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele}(r) = E_{ele} \psi_{ele} \quad (2.8)$$

Una vez que se ha resuelto la ecuación de Schrodinger para los electrones y se ha encontrado su energía, se puede resolver la ecuación de los núcleos. El hamiltoniano nuclear se escribe como en 2.9 donde el primer término es la energía cinética de los núcleos y el segundo término es el potencial U que influye a los núcleos.

$$\hat{H}_{nuc} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + U \quad (2.9)$$

El potencial U está dado por $U = E_{ele} + V_{nn}$ donde E_{ele} es la energía de los electrones y V_{nn} es el potencial de interacción coulombica entre núcleos, dado por la expresión 2.10.

$$V_{nn} = \sum_{a=1}^M \sum_{b>1}^M \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} \quad (2.10)$$

La ecuación de Schrödinger de la molécula entonces se expresa en 2.11, donde \hat{H}_{nuc} es el hamiltoniano nuclear en el que ya se considera a las interacciones electrónicas y E es la energía de toda la molécula en su estado de menor energía, o también llamado, estado base.

$$\hat{H}_{nuc}\psi_{nuc}(R) = E\psi_{nuc}(R) \quad (2.11)$$

Se necesita entonces un método para resolver la ecuación de Schrödinger y encontrar la función de onda y la energía de la molécula en su estado base.

2.3. Aproximación de Hartree

El hamiltoniano electrónico (ec. 2.7) contiene un término de repulsión entre electrones que depende de las coordenadas de todos los electrones. De forma que, la función de onda que dé solución al hamiltoniano electrónico, dependerá simultáneamente de las posiciones de todos los electrones en el sistema. Encontrar exactamente esta función de onda es imposible, por ello es necesario considerar una aproximación [64].

Hartree [43] propuso un enfoque en el que la función de onda de un átomo con N electrones es vista como un producto de N orbitales de un electrón individual, esto se aprecia en la ecuación 2.12.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N) \quad (2.12)$$

Teniendo en cuenta a los orbitales electrónicos que conforman la función de onda del átomo, el valor esperado del hamiltoniano está dado por la integral que se observa en 2.13, donde dv_i indica que se debe integrar en el espacio.

$$\langle H \rangle = \int \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N)\hat{H}_{ele}\phi_1^*(r_1)\phi_2^*(r_2)\dots\phi_N^*(r_N)dv_1dv_2\dots dv_N \quad (2.13)$$

La idea propuesta por Hartree plantea que cada uno de los orbitales electrónicos $\phi_i(r_i)$ es independiente de los otros, matemáticamente se dice que son ortogonales entre sí. Entonces el hamiltoniano electrónico H_{ele} opera solamente sobre el orbital i . De esta manera la energía de uno de estos orbitales está dada por la ecuación 2.14.

$$\epsilon_i = \int \phi_i(r_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \phi_i^*(r_i)dv_i + \sum_{j \neq i}^N \int \phi_i(r_i)\phi_j(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i^*(r_i)\phi_j^*(r_j)dv_idv_j \quad (2.14)$$

En la expresión 2.14 la primera integral incluye los términos de energía cinética y de interacción del núcleo con los electrones, estos dependen sólo de la posición del electrón i . La segunda integral corresponde a la interacción coulombica entre el electrón i y cada uno de los demás electrones j . Hartree propuso que el electrón i no se relaciona uno a uno con los otros electrones sino que interactúa con una distribución de carga promedio que considera la contribución de cada electrón diferente de i [85].

El hamiltoniano para un sólo electrón en el átomo está descrito como se observa en la ecuación 2.15. Los términos de energía cinética e interacción coulombica núcleo-electrón son

independientes para cada electrón i .

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \phi_j(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_j^*(r_j) dv_j \quad (2.15)$$

El término de repulsión coulombica entre electrones es la suma de la interacción del electrón i con todos los demás electrones j . Los orbitales $\phi_j(r_j)$ son las funciones de onda de cada electrón diferente de i . El cuadrado de una función de onda se expresa como $|\phi_j(r_j)|^2 = \phi_j(r_j)^* \phi_j(r_j)$, donde $\phi_j(r_j)^*$ es el complejo conjugado de $\phi_j(r_j)$, entonces el potencial coulombico se puede expresar en función del cuadrado de la función de onda, como se observa en el segundo término de la ecuación 2.16.

El cuadrado de la función de onda electrónica, representa la probabilidad de encontrar el electrón en el espacio $r_j + dv_j$, luego al multiplicar esta distribución de probabilidad por la carga del electrón se obtiene la densidad de carga de todos los electrones j diferentes a i , $\rho_j = e|\phi_j(r_j)|^2$. De esta manera, el potencial coulombico se puede expresar en función de la densidad de carga, como se observa en el tercer término de la ecuación 2.16.

$$\sum_{j \neq i}^N \int \phi_j(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_j^*(r_j) dv_j = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{e^2}{r_{ij}} |\phi_j(r_j)|^2 dv_j = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{e}{r_{ij}} \rho_j dv_j \quad (2.16)$$

De esta manera, en vez de considerar explícitamente las interacciones del electrón i con los demás, se considera su interacción con la densidad de carga de los demás electrones j . Esta interacción recibe el nombre de potencial de Hartree (V_H) [64]. El hamiltoniano electrónico para cada electrón i se puede expresar ahora en función de la densidad de carga como se observa en 2.17

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{e}{r_{ij}} \rho_j dv_j \quad (2.17)$$

El valor esperado del hamiltoniano de todo el sistema, es decir su energía, se expresa de acuerdo a la expresión 2.18. Se multiplica el potencial de Hartree por $\frac{1}{2}$ para evitar que se cuente doble la interacción entre electrones, es decir, considerar la interacción i con j y j con i como una sola y no como dos diferentes [109].

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \phi_i(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i} \phi_i(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\int \frac{e}{|r_i - r|} \rho_{-1} dv \right] \phi_i(r_i) = E \quad (2.18)$$

2.4. Método de Campo Autoconsistente (SCF)

En el apartado anterior se mostró como el problema de una función de onda dependiente de N electrones, se convirtió en uno de N funciones de onda que dependen de un solo electrón. Los términos de energía cinética y potencial entre el núcleo y el electrón dependen solo de las coordenadas del electrón i , por lo que esta parte de la ecuación diferencial se puede resolver. El problema es que la interacción entre electrones está dada por el potencial de Hartree V_H , pero

el potencial V_H depende de la ubicación de los otros electrones diferentes de i . En consecuencia, Hartree[44] propuso un método para resolver esta encruzijada. Se llama método de campo auto-consistente (Self Consistent Field), y se basa en la suposición de que si se resuelve la ecuación de Schrödinger con el potencial V_H correcto, entonces a partir de los orbitales encontrados se podrá calcular ese mismo potencial, de ahí el nombre de *auto-consistente* [85]. En la figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo de este método, el cuál es programable para su solución en computadora.

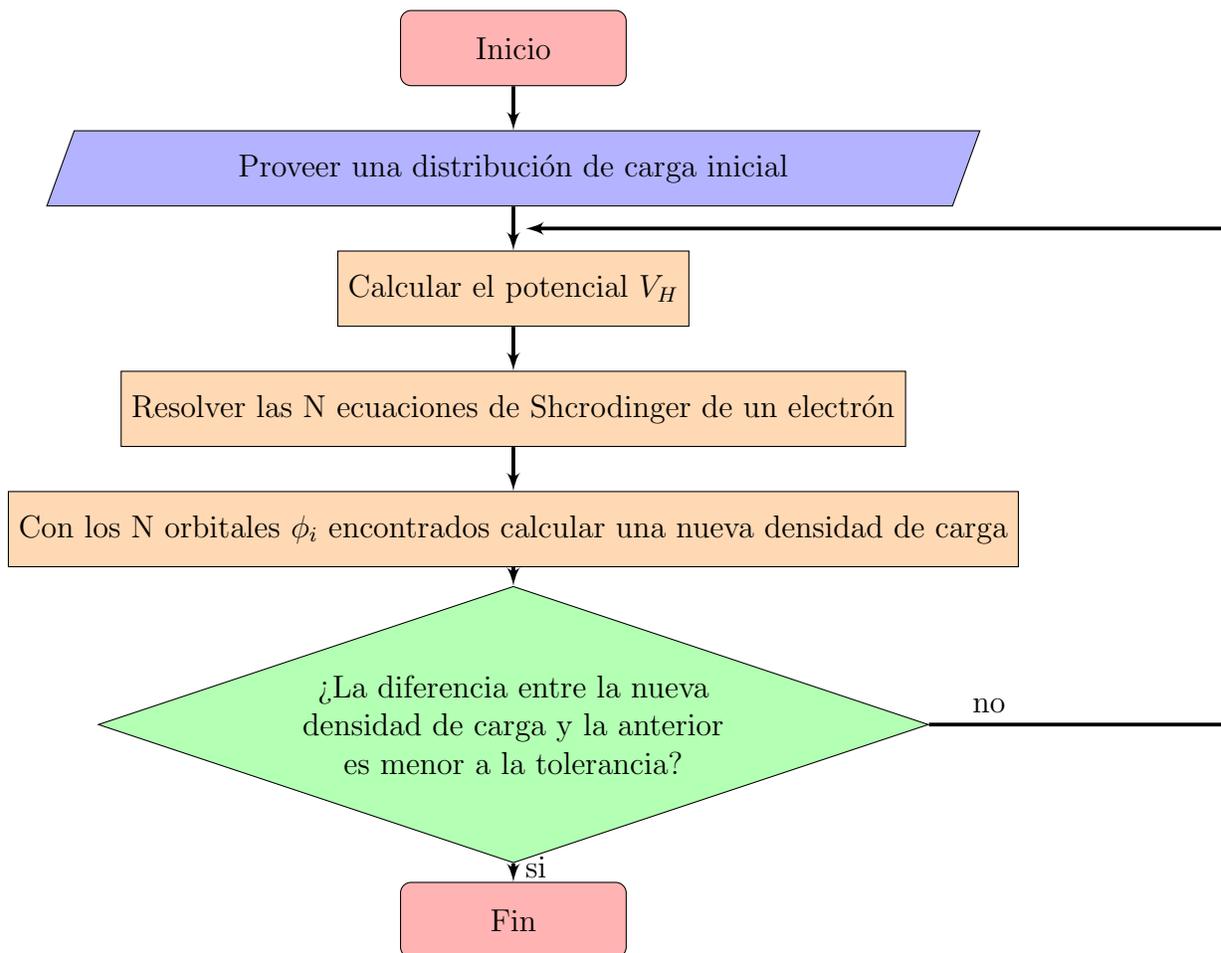


Figura 2.1: Diagrama de flujo del método de campo autoconsistente

2.5. Aproximación de Hartree-Fock

El spin es una propiedad intrínseca de las partículas, como la masa y la carga eléctrica. Generalmente se interpreta esta propiedad como un vector de momento angular de la partícula, como si tuviera rotación [29]. Pauli[112] escribió que el spin es una propiedad bivaluada que toma valores de $\pm\frac{1}{2}$, y además que no puede existir más de un electrón que ocupe el mismo estado (que tenga los 4 números cuánticos iguales), esto se conoce como **principio de exclusión**. Cada orbital electrónico puede tener hasta dos electrones, sin embargo estos deben tener diferente valor del spin.

Dirac [34] confirmó que la función de onda de un sistema en el que interactúan varios electrones debe ser antisimétrica, es decir que cuando se intercambian las coordenadas de dos electrones, la función cambia de signo [26] (ver ec. 2.19). Dirac expresó la función de onda del sistema de N electrones como un determinante construido por orbitales de un sólo electrón en el que si se intercambian dos filas del determinante, el signo del determinante cambia, es decir, el determinante es antisimétrico. Además si dos de las filas son iguales el determinante se hace cero, cumpliendo el principio de exclusión de Pauli (ec. 2.20).

$$\psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, N) = -\psi(1, 2, \dots, j, i, \dots, N) \quad (2.19)$$

$$\psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, N) = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

En 1930 Vladimir Fock [38] y John Slater [103] señalaron que la aproximación de Hartree no tomaba en cuenta la propiedad de spin en las interacciones entre electrones, por lo que Fock agregó un término a las ecuaciones de Hartree que considera al spin en la interacción entre electrones, este lleva el nombre de potencial de intercambio. En la ecuación 2.21 se describe el potencial de intercambio, el cual es parecido al potencial coulombico propuesto por Hartree, pero toma en cuenta la permutabilidad del spin.

$$V_{xc} = \sum_{j \neq i}^N \int \phi_i(r_i) \phi_j(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i^*(r_i) \phi_j^*(r_j) dv_i dv_j \quad (2.21)$$

En la ecuación 2.22 se reescribe el hamiltoniano electrónico considerando el potencial de intercambio.

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_H + V_{xc} \quad (2.22)$$

2.6. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En 1964, Hohenberg y Kohn [46] propusieron dos teoremas que son la base de la DFT:

1) Existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica del estado base y el potencial externo que actúa sobre el sistema. Esto se traduce en que, es posible calcular la energía del sistema solamente en función de su densidad electrónica (ρ_0). La densidad electrónica $\rho_0(x, y, z)$ es una función, así que existe otra función (E_v) que al aplicarse a ρ_0 , da como resultado la energía electrónica total (ver ec. 2.24 y 2.23). A una función de otra función se le conoce como un *funcional*, de ahí el nombre de *Teoría del funcional de la densidad*.

$$E_0 \psi_0 = \hat{H} \psi_0 \quad (2.23)$$

$$E_0 = E_v[\rho_0] \quad (2.24)$$

2) La densidad electrónica del estado base (ρ_0) corresponde al valor mínimo del funcional de energía (E_0). Partiendo de este postulado, se sabe que la energía asociada a cualquier densidad electrónica distinta del estado base $E(\rho)$, será mayor a E_0 . Sin embargo, con el funcional (E_v)

adecuado es posible encontrar un valor de energía E lo suficientemente cercano a E_0 . este postulado se conoce también como principio variacional y puede expresarse matemáticamente en la inecuación 2.25.

$$E_v[\rho_0] \geq T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (2.25)$$

Considerando estos dos teoremas, se acepta que es posible calcular la energía del sistema sin calcular la función de onda.

Pero ¿cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 ? Kohn y Sham, en 1965, propusieron un método para hacerlo. Consideraron un sistema imaginario (S) de n electrones que no interactúan entre sí, pero que si experimentan un potencial externo debido a la interacción con los núcleos, el hamiltoniano de este sistema se observa en la ec. 2.26.

$$\hat{H}_S = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2.26)$$

Como observamos anteriormente se puede expresar la energía como un funcional de la densidad electrónica, para el sistema imaginario S , este funcional se escribe según la ec. 2.27 donde V_{ne} es el potencial de interacción núcleo-electrón y T_S es la energía cinética de cada electrón.

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (2.27)$$

Es posible expresar el funcional del sistema real E_v a partir del funcional del sistema imaginario E_S , pero para ello hay que definir las diferencias entre los dos sistemas. El sistema imaginario S no considera el funcional de interacción entre electrones V_{ee} (ecuación 2.28), el cual está dado por la interacción coulombica entre electrones y el potencial de intercambio utilizado en la aproximación de Hartree-Fock V_{xc} , el cual depende de las coordenadas y del espín de los electrones.

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

Existe una diferencia entre la energía cinética del sistema real T y la del sistema imaginario T_S , la cuál se conoce como energía cinética de correlación (V_{corr}) y se define en la ecuación 2.29.

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] \quad (2.29)$$

De esta forma, es posible escribir el funcional de la energía real (E_v) a partir del funcional de energía del sistema imaginario (E_S), añadiendo los términos que los diferencian, esto se observa en la ecuación 2.30. Reescribiendo los términos $E_S[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ en la ecuación 2.30, tenemos la expresión 2.31.

$$E_v[\rho] = E_S[\rho] + V_{corr}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.30)$$

$$E_v[\rho] = T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{corr}[\rho] + V_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.31)$$

El término $V_{ne}[\rho]$ es el funcional de la energía potencial entre electrones y núcleos, dada por un potencial externo, el cual se puede expresar como $v_{ext}(r_i) = -\sum_{a=1}^M \frac{Z_a e^2}{r_{ai}}$, la carga electrónica se obtiene al integrar la densidad electrónica $\rho(r)$ en el espacio r , de forma que la energía potencial

de la interacción entre núcleos y electrones se puede escribir como se observa en la ecuación 2.32.

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (2.32)$$

Por otra parte, los términos $V_{corr}[\rho]$ y $V_{xc}[\rho]$ se pueden agrupar en un solo funcional $E_{xcorr}[\rho]$ conocido como funcional de intercambio y correlación (ec. 2.33). Este funcional E_{xcorr} puede definirse por un potencial de intercambio y correlación $v_{xcorr}(r)$, de forma similar a como se hizo con el funcional de interacción electrón-núcleo (ec. 2.34) [106].

$$E_{xcorr}[\rho] = V_{corr}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

$$E_{xcorr}[\rho] = \int \rho(r)v_{xcorr}(r)dr \quad (2.34)$$

Es necesario aún, definir la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes S , para lo cual Kohn y Sham propusieron una serie de orbitales $\theta_i^{KS}(r)$ que solo dependen de la posición de los electrones. De tal forma que la energía cinética del sistema S se obtiene al aplicar el operador de energía cinética a los orbitales de Kohn-Sham, como se observó en la ec. 2.35.

$$T_S[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \theta_i^{KS}(r) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \theta_i^{KS*}(r) dr \quad (2.35)$$

De esta forma, es posible escribir el funcional de energía del sistema real E_v en función de los funcionales que describen al sistema de electrones no interactuantes S , esto se aprecia en la ec. 2.36. En esta expresión se multiplica el término de atracción coulombica por $\frac{1}{2}$ para evitar considerar los términos recíprocos (i.e. 1 con 2, y 2 con 1). En la ecuación 2.36 hay dos términos que son desconocidos, y estos son: el potencial de correlación e intercambio y los orbitales de Kohn-Sham.

La forma de encontrar los orbitales de Kohn-Sham del sistema de estudio es a través del método SCF, que de acuerdo con el principio variacional nos permitirá encontrar los orbitales Kohn-Sham del estado base. Sin embargo, es necesario proveer un valor de prueba inicial a estos orbitales, estos valores de prueba son lo que se conoce como **funciones base**. Por otra parte, la otra incógnita es el funcional de intercambio y correlación, para el cuál se han propuestos varias aproximaciones.

$$E_v[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \theta_i^{KS}(r) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \theta_i^{KS*}(r) dr + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v_{xc}(r)dr \quad (2.36)$$

2.7. Aproximaciones del potencial de correlación e intercambio

Aunque la DFT es un método exacto, el funcional de correlación e intercambio de un sistema no se conoce con exactitud, por lo que se han desarrollado varios métodos para aproximar este funcional. A continuación se presentan las aproximaciones más frecuentemente utilizadas.

2.7.1. Aproximación de Densidad Local (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad varía de forma lenta con la posición, entonces el funcional de intercambio y correlación depende solamente de la coordenada en que se evalúa. En esta aproximación se asume que la densidad electrónica es constante en todo el espacio y el funcional está dado por la expresión 2.37 [106, 26]. Donde ϵ_{xc} es la energía de correlación e intercambio de cada una de las partículas de un gas uniforme de electrones. Ceperley y Alder en 1980 encontraron aproximaciones muy precisas de este término utilizando el método de Monte Carlo [10].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (2.37)$$

La aproximación LDA funciona adecuadamente cuando la densidad electrónica del sistema de estudio es homogénea, lo cual no ocurre en los átomos y moléculas de los materiales. La aproximación LDA tiende a sobrestimar el valor de la energía de un material, sin embargo, las distancias óptimas de enlace calculadas con esta aproximación generalmente son exactas.

2.7.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Debido a que la LDA está basado en el modelo de un gas uniforme de electrones, es inexacta en el cálculo de energía de sistemas en los que la densidad varía rápidamente con respecto a la posición, por ejemplo, en cálculos de energía de ionización de átomos hay diferencias de entre 10 – 20 % entre el valor experimental y el calculado [106]. Para corregir este problema, se utiliza un funcional de gradiente generalizado F_{xc} que depende tanto de la densidad de carga en un punto, y del gradiente de la densidad de carga en esa coordenada. De esta forma el potencial de correlación e intercambio con la aproximación GGA queda como en la ecuación 2.38

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))F_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (2.38)$$

En general, los funcionales GGA mejoran la exactitud del cálculo de energías atómicas y de enlace en comparación con la LDA. Existen muchos funcionales con aproximación GGA, en este trabajo el funcional Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) es el que se escogió para las simulaciones. Este funcional ofrece buenos resultados para simulaciones de materiales sólidos[81]; así como para materiales usados en aplicaciones de almacenamiento de energía [45].

2.8. Corrección para interacciones de Van der Waals

El uso de los orbitales de Kohn-Sham y la aproximación GGA es un método muy efectivo para el cálculo de las propiedades electrónicas de los materiales; sin embargo, tiene la desventaja de no contemplar las interacciones electrón-electrón de largo alcance, que dan lugar a las interacciones de Van der Waals (vdW).

Esto es un problema significativo, ya que estas interacciones entre átomos y moléculas rigen las estructuras de las proteínas, el empaquetamiento de algunos cristales y más importante en este trabajo, la intercalación de iones en los electrodos de las baterías.

Se han propuesto varias correcciones a la aproximación GGA para tomar en cuenta las interacciones de vdW. La corrección más frecuentemente utilizada es la propuesta por Grimme[40],

la cual es una corrección empírica que está dada en la ecuación 2.39 donde N_a es el número de átomos del sistema, C_6^{ij} es un coeficiente de dispersión, s_6 es un factor de escalamiento y R_{ij} es la distancia interatómica entre los átomos $i - j$, f_{dmp} es una función que se describe en 2.40, donde R_r es la suma de los radios de vdW. Con esta corrección es posible obtener mejores resultados en los cálculos de estructura electrónica en sistemas de varias moléculas.

$$E_{grimme} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_a-1} \sum_{j=i+1}^a \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.39)$$

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}} \quad (2.40)$$

Una vez que se describieron las bases teóricas de los cálculos que se realizaron en esta tesis, en el capítulo siguiente se detalla el proceso de ejecución de estos cálculos.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se describe el procedimiento seguido para realizar los cálculos de DFT del material híbrido TiO_2/G . Primero se presenta el modelo utilizado para los cálculos y el método con el que se optimizó su geometría. En seguida, se observa la forma en que se modeló la inserción de un ion de Li^+ en el material y el cálculo de sus energías de adsorción. Posteriormente, se muestra el proceso seguido para realizar los cálculos de estructura electrónica tanto del material híbrido, como cuando se intercala el ion de Li^+ . En seguida, se detalla el procedimiento para calcular la capacidad de almacenamiento y voltaje de circuito abierto del material compuesto TiO_2/G . Además, se describen las trayectorias elegidas para estudiar la difusión iónica en el material y el método con que se realizaron los cálculos. Finalmente, se describen los parámetros utilizados para los cálculos de DFT en Quantum Espresso (QE).

3.1. Optimización del material compuesto TiO_2/G

El modelo de estudio está compuesto por una superficie de TiO_2 anatasa y una capa de grafeno de 50 átomos de C , como se aprecia en la Fig. 3.1a. Para formar la estructura de grafeno se tomo una celda de grafito, dejando solo una de las capas, y se aplicó una transformación $5 \times 5 \times 1$. Por otra parte, para obtener la superficie de TiO_2 anatasa se aplicó una transformación de $2 \times 2 \times 1$. La supercelda del modelo es trigonal, y sus parámetros son: $a_1 = 12.26 \text{ \AA}$, $b = 12.29 \text{ \AA}$ y $c = 40 \text{ \AA}$, se deja un espacio vacío en la dirección c para evitar la interacción debido a las condiciones periódicas de la simulación. El plano de la superficie de TiO_2 que interactúa con la capa de grafeno es el (001). Los archivos para crear el modelo computacional, en formato .cif o .xyz, pueden obtenerse del sitio de la American Mineralogist Crystal Structure Database[1]. Se utilizó el software de visualización *VESTA*[59] para realizar las transformaciones de las celdas unitarias de los materiales individuales y crear la supercelda.

Posteriormente, se optimizó el modelo de estudio, es decir, se obtuvo la estructura más estable del material compuesto. Un método para optimizar la estructura es a través de un cálculo de relajación, sin embargo, este produce la deformación de la anatasa. Para evitar esto, se optó por optimizar la distancia entre las superficies de grafeno y de TiO_2 . Esta distancia se mide entre la posición en el eje z de la superficie de grafeno y la de los átomos de oxígeno más cercanos de la matriz de TiO_2 (Fig. 3.1b). Se realizaron varios cálculos self consistent field (SCF) variando los valores de las coordenadas de los átomos de la capa de grafeno en el eje z . Para cada valor se obtuvo la energía total del sistema, de esta forma el valor de menor energía corresponde a la estructura más estable. En QE los cálculos SCF se realizan utilizando el programa pw.x [6].

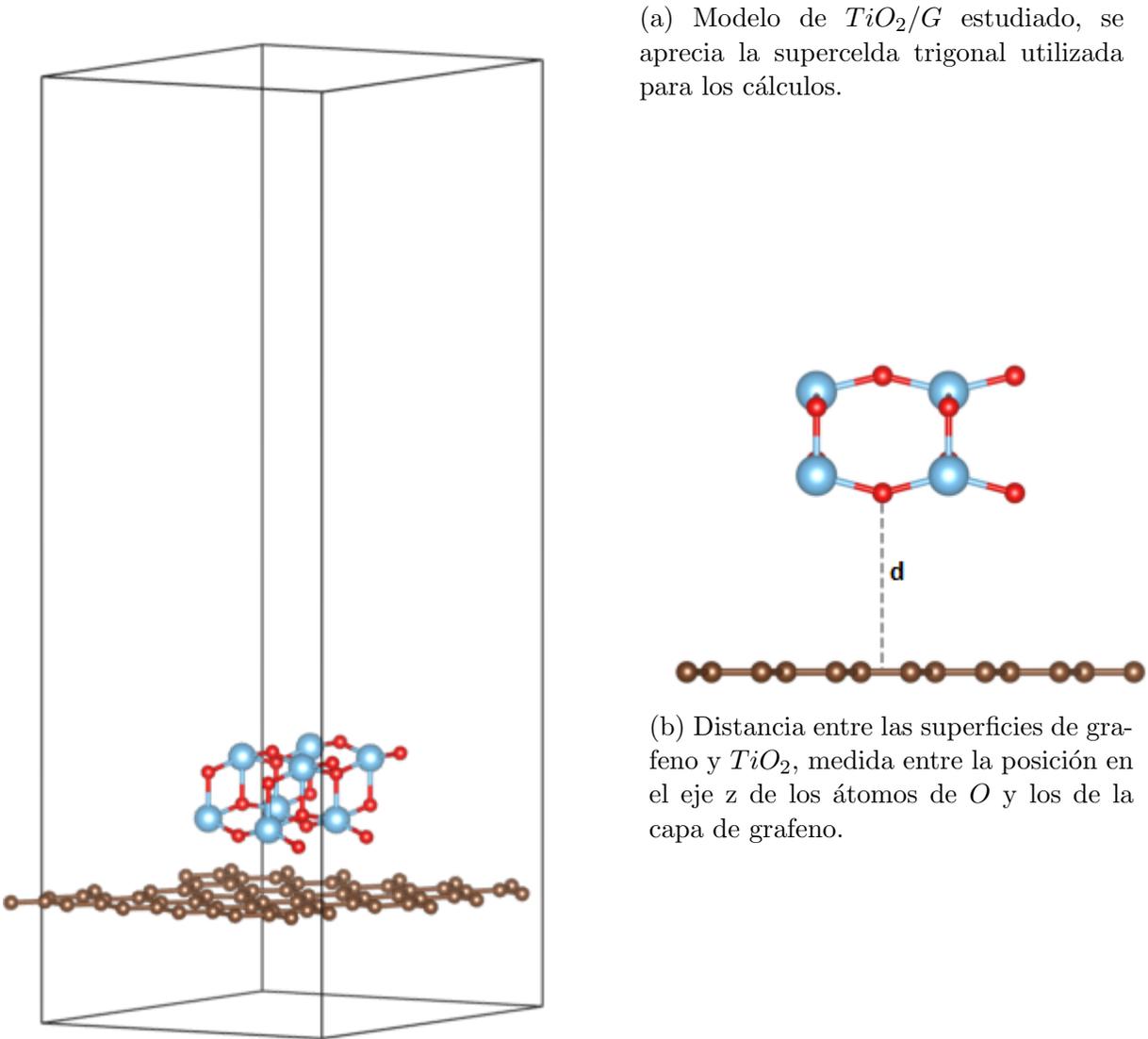


Figura 3.1: Modelo del material compuesto TiO_2/G .

3.2. Energía de adsorción de un ion de Li intercalado en el material TiO_2/G

Se modeló la interacción de un ion de Li^+ con la superficie de grafeno, para ello se eligieron tres sitios: i) Hollow (H), justo en el centro de un anillo de grafeno, ii) Bridge (B), en el centro de un enlace C-C y iii) Top (T), justo encima de un átomo de C. Después, se realizaron cálculos de relajación para determinar la distancia de mayor estabilidad entre la superficie de grafeno y el ion Li^+ en cada uno de los sitios. Se obtuvieron tres distancias óptimas, d_H , d_B y d_T (Fig. 3.2a, 3.2b y 3.2c).

Se añadió la superficie de TiO_2 al sistema, para lo cual las distancias óptimas d_H , d_B , d_T permanecieron fijas, pero se optimizó la distancia (d) entre la superficie de grafeno y la matriz de TiO_2 . Para estos cálculos se contemplaron dos casos: 1) el átomo de Li se encuentra en el exterior de la superficie de grafeno ($TiO_2/G/Li$) (Fig. 3.3a, 3.3b y 3.3c) y 2) el átomo de Li

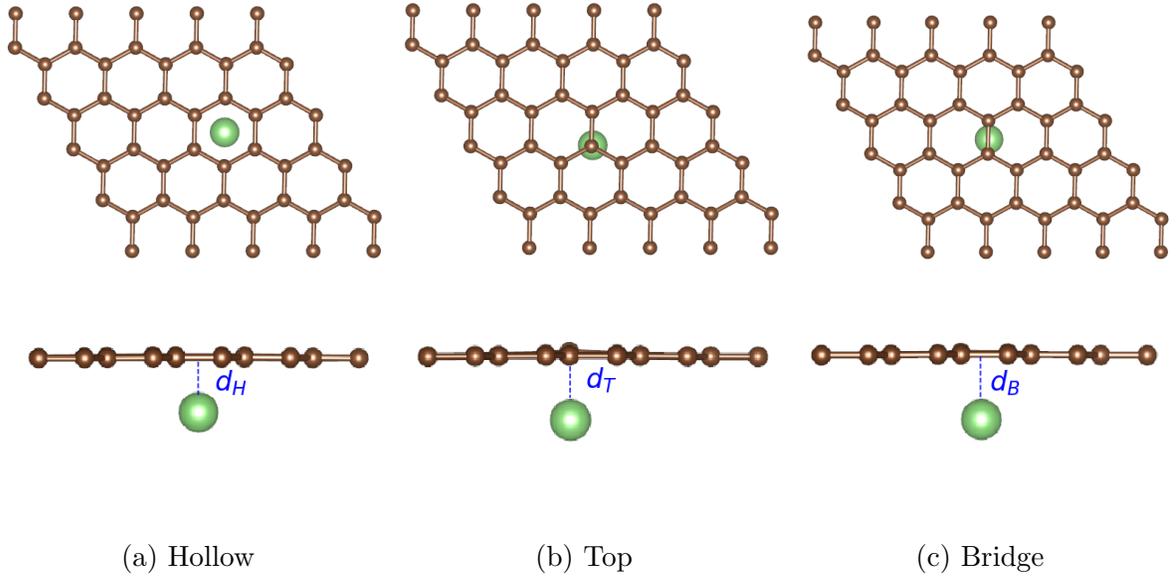


Figura 3.2: Posiciones en las que se colocó el átomo de Li con respecto a los anillos de grafeno, y representación de la distancia óptima entre la superficie de grafeno y el ion de Li^+ .

se encuentra en la interfaz de la heteroestructura ($TiO_2/Li/G$) (Fig. 3.3d, 3.3e y 3.3f). De tal forma que se tienen en total 6 sistemas distintos para los cuales se optimizó la distancia d , que se aprecia con líneas punteadas negras en la figura 3.3.

Una vez optimizados los sistemas bajo estudio, se calculó la energía de adsorción (E_{ad}) del ion de Li^+ en cada uno de los casos de mayor estabilidad. La ecuación 3.1 [88] describe como se realiza este cálculo, donde $E_{Li/TiO_2/G}$, E_{Li} y $E_{TiO_2/G}$ corresponden a la energía del material compuesto con un ion Li^+ adsorbido, la energía del átomo de Li aislado y la del material compuesto TiO_2/G , respectivamente. Estos valores de energía se obtienen de los cálculos SCF realizados durante la optimización de los sistemas.

$$E_{ad} = E_{Li/TiO_2/G} - E_{Li} - E_{TiO_2/G} \quad (3.1)$$

3.3. Cálculos de estructura electrónica del material compuesto TiO_2/G

Una vez optimizada la distancia entre las superficies de TiO_2 y de grafeno, se realizó el cálculo de la Densidad de Estados Electrónicos Totales (TDOS) y Parciales (PDOS) del material. El procedimiento para obtener el diagrama de densidad de estados electrónicos comienza con un cálculo SCF, cuyo resultado es la densidad de carga del estado base. Luego se realiza un cálculo NSCF (non self consistent field), que utiliza la densidad de carga encontrada previamente, para calcular nuevas funciones de onda con una malla de puntos-k más densa. Para este cálculo también se utiliza el programa pw.x [6]. Posteriormente, se obtiene la densidad de estados electrónicos de cada orbital en el sistema, este cálculo se realiza con el programa projwfc.x de QE [5]. Después de ejecutar el programa projwfc.x, se obtiene un archivo con extensión *.pdos_tot*,

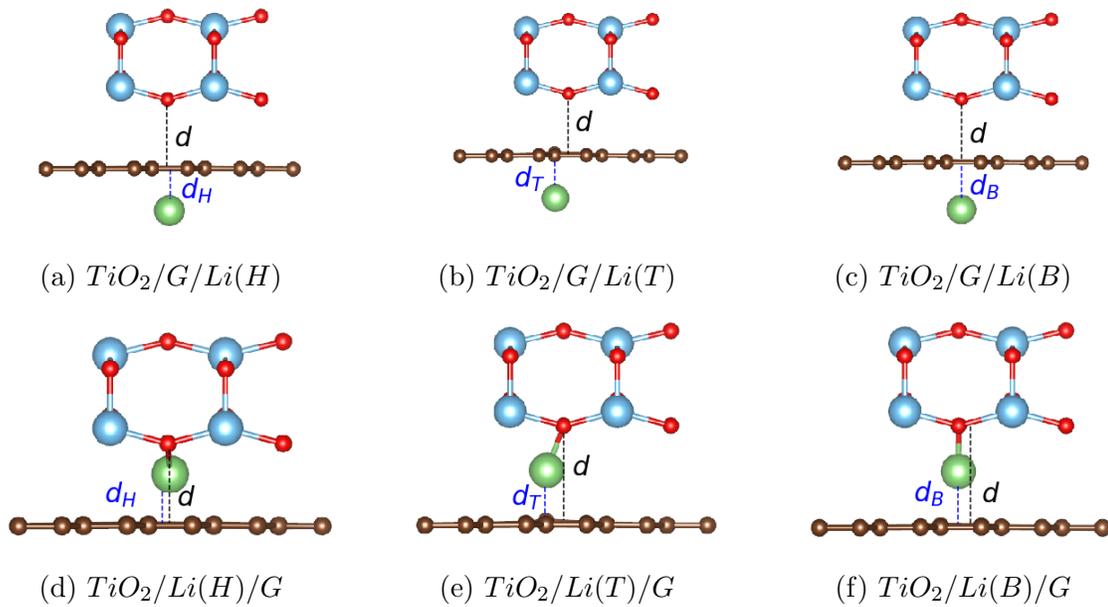


Figura 3.3: Sistemas en los que se estudió la intercalación de un ion Li^+ , las distancias mostradas en líneas punteadas azules son d_H , d_B y d_T y se mantienen fijas, mientras que las distancias d representadas con líneas punteadas negras fueron optimizadas.

que contiene los datos de la TDOS y varios archivos con extensión `.pdos_atm` que corresponden a la densidad de estados individual de cada orbital del sistema. Es necesario utilizar el comando `sumpdos.x` [2] para sumar la densidad de estados de todos los átomos del mismo elemento, y de esta forma obtener la contribución de estados de cada orbital (PDOS). Después de ejecutar el comando `sumpdos.x` se obtienen archivos graficables para construir el diagrama de densidad de estados parciales. Este proceso se describe gráficamente en la Fig. 3.4.



Figura 3.4: Procedimiento para calcular la densidad de estados total y parcial del sistema.

De igual manera, se realizó el cálculo de la diferencia de densidad de carga electrónica en el material híbrido. Este cálculo muestra información sobre la transferencia de carga en el material y permite identificar regiones de acumulación y agotamiento de electrones. La ecuación que describe la diferencia de densidad de carga está dada por la expresión 3.2 [88]. En este caso

la densidad de carga del estado adsorbido corresponde a la del material compuesto ($\rho_{TiO_2/G}$), mientras que la densidad de carga del adsorbente y sustrato corresponden a la superficie de grafeno (ρ_G) y de TiO_2 (ρ_{TiO_2}), respectivamente.

$$\Delta\rho = \rho_{estado\ adsorbido} - \rho_{adsorbente} - \rho_{sustrato} \quad (3.2)$$

El procedimiento para calcular la densidad de carga electrónica de cada material comienza con un cálculo SCF para encontrar la densidad de carga electrónica. Luego, se utiliza el programa pp.x de QE [4], el cual extrae los datos de salida del cálculo SCF y los escribe en un archivo con extensión `.cube`. Una vez obtenidos los archivos `.cube` de los tres materiales (TiO_2/G , G y TiO_2), es posible calcular la diferencia de densidad de carga y visualizar las isosuperficies de densidad de carga en VESTA. Sin embargo, para obtener valores cuantitativos de la carga de cada átomo, se debe efectuar un cálculo de análisis con el método de Bader. El cual divide la distribución de densidad de carga en varios volúmenes para aproximar la densidad de carga de cada átomo. El código para ejecutar el método de Bader se obtuvo de [12].

3.4. Cálculos de la estructura electrónica de un ion de Li intercalado en el material TiO_2/G

Se realizaron los cálculos de diferencia de densidad de carga de los 6 sistemas bajo estudio (Fig. 3.3). Se sigue la ecuación 3.2, donde la densidad de carga del estado adsorbido corresponde a la del material compuesto con un ion Li intercalado ($\rho_{Li@TiO_2/G}$), mientras que el adsorbente y sustrato corresponden a la densidad de carga del material compuesto ($\rho_{TiO_2/G}$) y del átomo de Li aislado (ρ_{Li}), respectivamente. El procedimiento para obtener la diferencia de densidad de carga electrónica de los sistemas estudiados es el mismo que se describió en la sección anterior. Como resultado se obtienen los mapas de diferencia de densidad de carga electrónica y los valores de carga de Bader de cada uno de los sistemas bajo estudio.

Después de haber realizado los cálculos de energía de adsorción y de densidad de carga para los 6 sistemas bajo estudio, se eligieron los dos sistemas de menor energía de adsorción. Para estos dos sistemas, se realizó el cálculo de TDOS y PDOS, siguiendo el procedimiento explicado en la sección anterior y que se muestra en la Fig. 3.4.

3.5. Capacidad de almacenamiento y voltaje a circuito abierto del material compuesto TiO_2/G

El material estudiado TiO_2/G tiene propiedades anódicas y su función es almacenar iones de Li^+ . La concentración de iones de Li^+ en el ánodo aumenta durante la carga de la batería hasta llegar a un número máximo posible de iones. Teóricamente, el procedimiento de carga se puede simular aumentando el número de iones Li^+ en el modelo [88]. Para determinar la capacidad que tiene el sistema de aceptar una cantidad n de iones, se calcula la energía de adsorción promedio (E_{avg}), que está dada por la ecuación 3.3. En esta ecuación, $E_{nLi@G/TiO_2}$, E_{G/TiO_2} y nE_{Li} corresponden a la energía total del material compuesto con n iones de Li^+ intercalados,

la energía del material compuesto y la de n iones de Li^+ , respectivamente.

$$E_{avg} = \frac{E_{nLi@G/TiO_2} - E_{G/TiO_2} - nE_{Li}}{n} \quad (3.3)$$

Conforme el número de iones aumenta en el material, el valor de E_{avg} disminuye debido a que las interacciones electrostáticas entre ellos debilitan la adsorción. Cuando E_{avg} alcanza un valor de cero, significa que el material ya no es capaz de adsorber más iones, y por lo tanto ese valor de n corresponde a la capacidad máxima de almacenamiento teórica. Otro criterio que se usó en este trabajo para determinar la capacidad de almacenamiento del material es la deformación del mismo, particularmente de la superficie de grafeno, la cual se modificó conforme el número de iones de Li^+ intercalados aumentaba, hasta ser irreversible.

Para caracterizar el rendimiento del ánodo, es conveniente calcular el voltaje de circuito abierto (OCV). Existe una relación sencilla entre la energía de adsorción promedio y el OCV, dada por la ecuación 3.4 donde e es el valor de la carga del electrón. Como el valor de E_{avg} está dado en eV y tiene un valor negativo, entonces, al convertir energía a voltaje, el OCV tendrá un valor positivo.

$$OCV = -\frac{E_{avg}}{e} \quad (3.4)$$

Una vez conocido el valor máximo que n puede tener, se calcula la capacidad de almacenamiento del sistema a través de la ecuación de Faraday, la cual está dada por la relación 3.5. En esta ecuación, F es la constante de Faraday que tiene un valor de 26.801 Ah/mol, n es el número de átomos del sistema, z es el número de electrones de valencia (1 para el Li) y M es la masa del sistema en g/mol. El valor de M se aproximó sumando la masa molecular del número total de átomos del sistema, excluyendo la masa de los iones de Li^+ . El valor de M es 1239.32 g/mol.

$$q = \frac{1000Fzn}{M} \quad (3.5)$$

Se realizaron varios cálculos de relajación de la estructura del material híbrido con n átomos de Li insertados, donde $n = 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$ y 64 ($Li_n@G/TiO_2$). Para realizar un cálculo de relajación en QE se utiliza el programa `pw.x`[6], el mismo usado para cálculos SCF, pero se modifica el script de entrada escribiendo la palabra 'relax' en el campo 'calculation'. Es importante aclarar que para los cálculos de relajación se utilizó una malla de puntos- k de $2 \times 2 \times 1$ con el objetivo de reducir el tiempo de cómputo. En estos cálculos de relajación, se dejaron libres las 3 coordenadas (x,y,z) para todos los átomos.

La cantidad de iones de Li^+ y el orden en el que se eligieron los sitios de colocación en la estructura previamente a cada relajación fue el siguiente: 1) 8 iones de Li^+ , los cuales se colocaron en la interfaz del material y en sitios H (Fig. 3.5a). 2) 16 iones de Li^+ , los 8 nuevos iones se insertaron en el exterior de la matriz de TiO_2 (Fig. 3.5b). 3) 24 iones, los siguientes 8 iones se insertaron en el exterior de la superficie de grafeno en sitios H (Fig. 3.5c), 4) 32 iones de Li^+ , los nuevos 8 iones se colocaron en sitios H en la interfaz del material (Fig. 3.5d), 5) 40 iones de Li^+ , los nuevos 8 iones se colocaron en el exterior de la matriz de TiO_2 (Fig. 3.5e), 6) 48 iones de Li^+ , los siguientes 8 iones se insertaron en el exterior de la superficie de grafeno en sitios H. 7) 56 iones de Li^+ , los siguientes 8 iones se colocaron en la interfaz del material,

pero en sitios T ya que se agotaron los sitios H disponibles (Fig. 3.5g). 8) 64 iones de Li^+ , los siguientes 8 iones de Li^+ se colocaron en el exterior de la matriz de TiO_2 (Fig. 3.5h). De esta forma, se distribuyeron los 64 iones de Li^+ en el sistema previo a cada una de las 8 relajaciones.

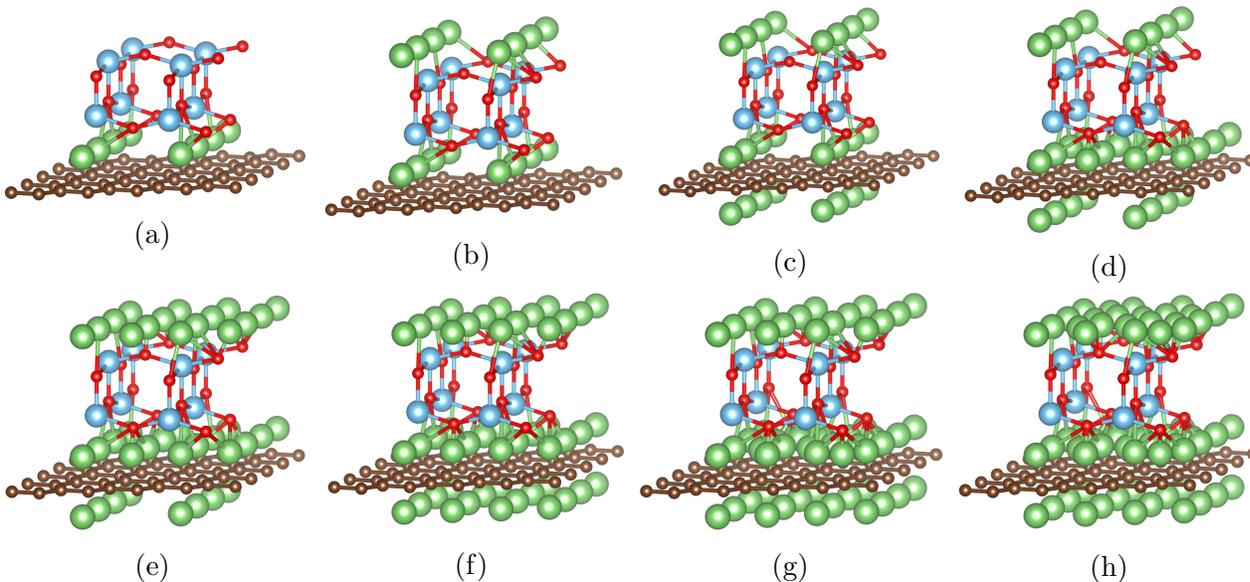


Figura 3.5: Posiciones previas a la relajación para cada valor de $n=8$ (a), 16(b), 24(c), 32(d), 40(e), 48(f), 56(g), 64(h)

3.6. Trayectorías de difusión de un ion de Li en el material compuesto TiO_2/G

Se realizaron varios cálculos utilizando el método NEB (Nudge Elastic Band), el cual permite identificar los puntos silla en la superficie de energía potencial, para poder determinar la trayectoria de menor energía para un átomo y encontrar la barrera de energía asociada a esa trayectoria [93, 87]. Se definieron 3 regiones de estudio de las propiedades de difusión iónica del material compuesto TiO_2/G : i) en el exterior de la capa de grafeno, ii) en la interfaz de la heteroestructura y iii) a través de la matriz de anatasa.

Para realizar el cálculo de las trayectorias de mínima energía se utiliza el programa `neb.x` de QE [3], el cual requiere como input las geometrías inicial y final de la trayectoria (imágenes). Es posible indicar en el archivo de entrada el número de imágenes que se desea que haya a lo largo de la trayectoria. Durante los cálculos NEB, se indicó en el input, que el único átomo móvil fuera el de Li . Como resultado de cada cálculo NEB, se obtiene un archivo `.xyz` que contiene las coordenadas de cada una de las imágenes en la trayectoria, de igual manera el archivo de salida con extensión `.int` es el que contiene la curva de energía de la trayectoria. El valor de la barrera de energía se encuentra en el archivo con extensión `.out`.

A continuación se describen las trayectorias escogidas y las imágenes inicial y final que se le dieron a cada una. Al exterior de la superficie de grafeno ($TiO_2/G/Li$), se estudiaron

2 trayectorias cuyas imágenes iniciales y finales se observan en las Fig. 3.6 y 3.7. En ambas trayectorias, los sitios inicial y final son sitios H, sin embargo en la trayectoria 1 se espera que ocurra un desplazamiento vertical. Mientras que en la trayectoria 2, la migración del ión ocurrirá en dirección diagonal. Para estos recorridos de difusión, se espera que las interacciones entre los átomos de C y el ion de Li^+ tendrán una importante influencia en la determinación de la trayectoria de mínima energía.

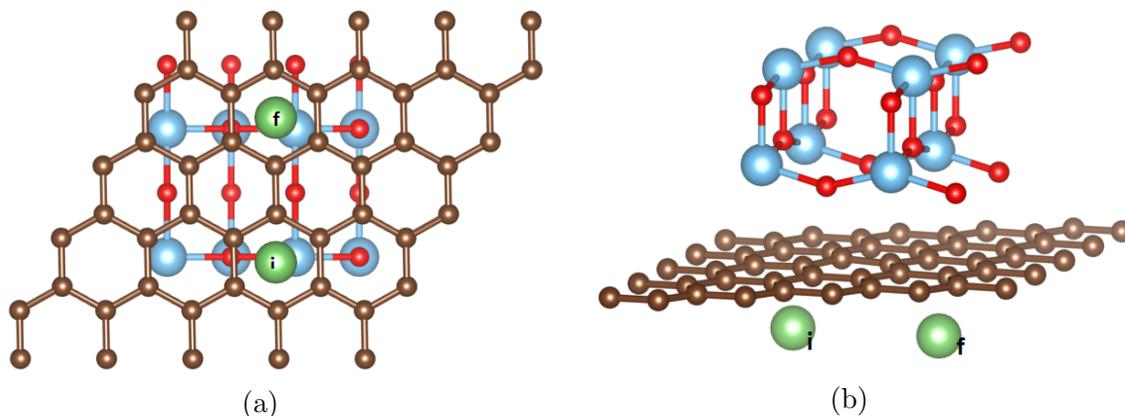


Figura 3.6: Imágenes inicial y final para la trayectoria 1. a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.

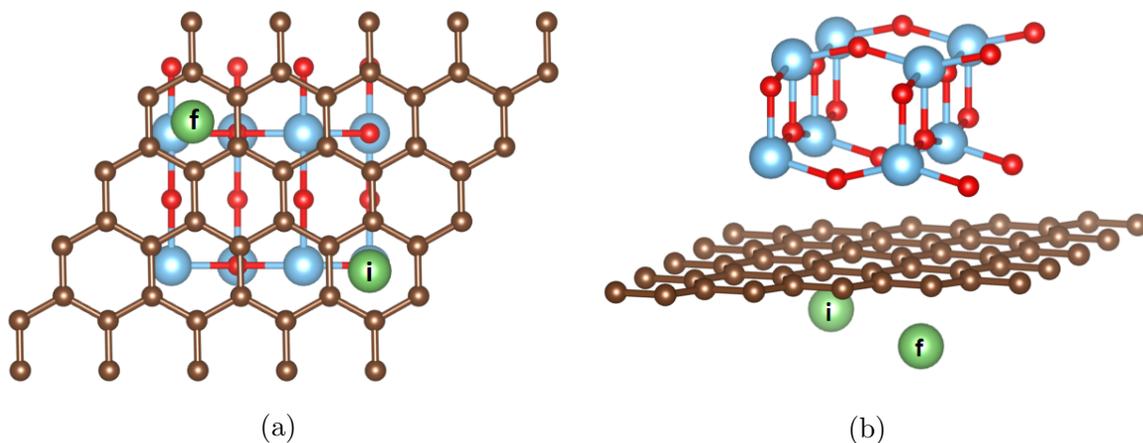


Figura 3.7: Imágenes inicial y final para la trayectoria 2. a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.

Por otra parte, en la región de la interfaz de la heteroestructura ($TiO_2/Li/G$), también se estudiaron 2 trayectorias, las cuales se observan en las figuras 3.8 y 3.9. El cálculo de la trayectoria 3 (Fig. 3.8) se efectuó con 3 imágenes previas, inicial, intermedia y final. Las imágenes inicial y final se encuentran en sitios H mientras la imagen intermedia se encuentra en un sitio B. En la trayectoria 4 (Fig. 3.9) las imágenes inicial y final se encuentran en sitios B y H respectivamente, y el desplazamiento en esta trayectoria será horizontal. En estos casos, se espera que la interacción del ion de Li^+ con los átomos de O será la más influyente en la determinación

de la trayectoria de menor energía.

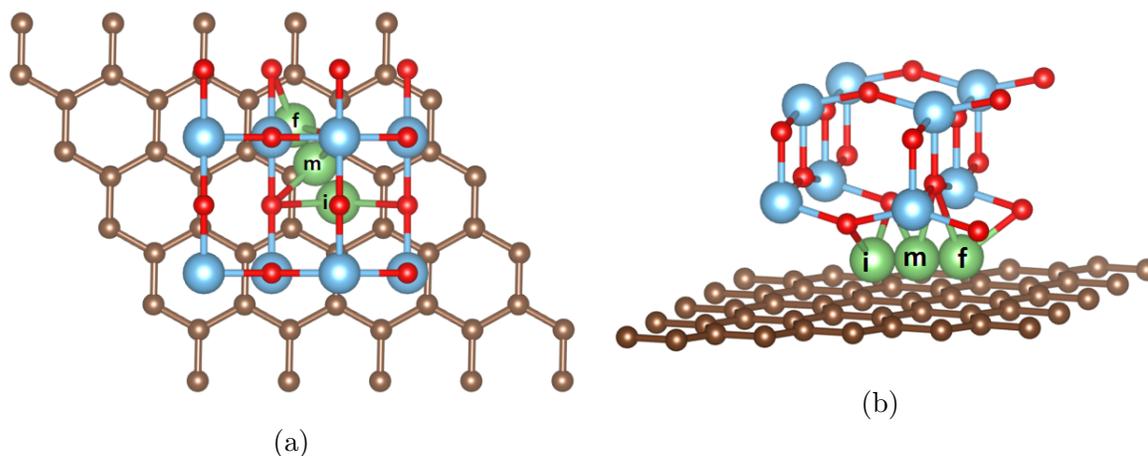


Figura 3.8: Imágenes inicial, intermedia y final para la trayectoria 3 a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.

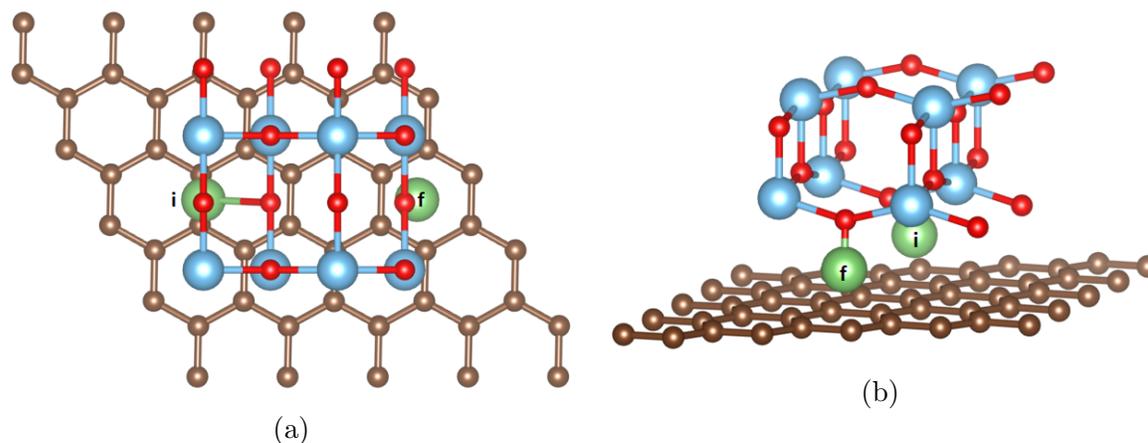


Figura 3.9: Imágenes inicial y final para la trayectoria 4 a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.

Adicionalmente, se estudiaron 2 trayectorias en las que la migración del ion de Li^+ ocurre a través de la matriz de TiO_2 (Fig. 3.10 y 3.11). En la trayectoria 5 (Fig. 3.10) se observa que el ion se desplaza a lo largo del eje z través de la matriz de TiO_2 . El ion Li^+ se ubicó en un sitio que permitiera su difusión a través de las dos capas de la anatasa. En la trayectoria 6 (Fig. 3.11), el ion de Li^+ se desplaza entre dos sitios octaédricos del TiO_2 . Existen algunos trabajos en los que se estudió esta trayectoria de difusión en anatasa, pero sin la presencia del material de carbono [125, 110], por lo que resulta de interés observar el efecto causado por la superficie de grafeno en esta trayectoria.

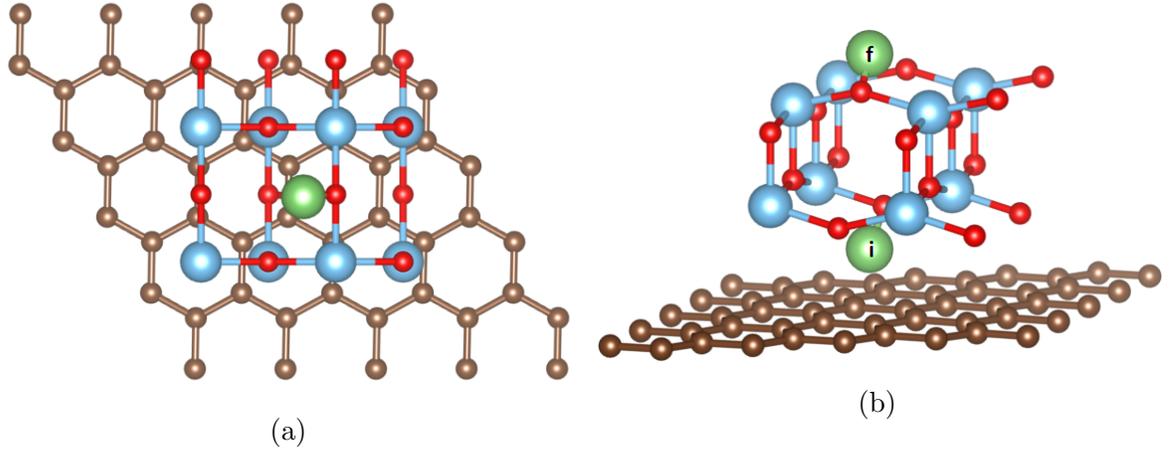


Figura 3.10: Imágenes inicial y final para la trayectoria 5 a) vista desde el plano xy y b) vista lateral.

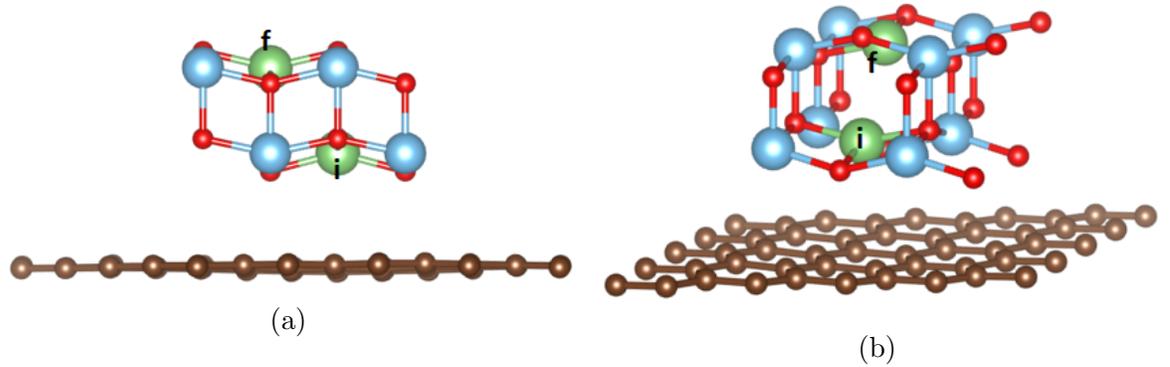


Figura 3.11: Imágenes inicial y final para la trayectoria 6 a) vista desde el plano xz y b) vista lateral.

3.7. Detalles Computacionales

Se utilizó el código computacional *Quantum Espresso* (QE) [93], que está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad. Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA-PBE)[94], para el funcional de intercambio y correlación. Esta aproximación ha mostrado dar resultados razonables para los cálculos de difusión y capacidad de almacenamiento en estructuras 2D [88]. Las interacciones intermoleculares juegan un papel importante en la difusión de iones en la heteroestructura, por lo que se utiliza la parametrización Grimme-D2 para las interacciones de van der Waals [91, 111]. El código QE utiliza un conjunto de funciones de ondas planas como base, el valor de corte de la energía cinética para las funciones de onda (ecutwfc) se consideró igual a 50 Ry, y el límite de energía para la densidad de carga (ecutrho) se consideró de 400 Ry, valor sugerido en los pseudopotenciales utilizados. Los pseudopotenciales utilizados fueron del tipo Ultrasoft pseudopotentials (USPP). Los puntos- k utilizados para los cálculos de estructura electrónica fue de $4 \times 4 \times 1$. La precisión en el valor de energía para los cálculos SCF se consideró de 1×10^4 Ry. Los cálculos realizados se corrieron en la supercomputadora de la UNAM *Miztli* [28] y en el clúster de cómputo del IER *Ehécatl*.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de los cálculos realizados de energía de adsorción, densidad de estados, transferencia de carga, capacidad de almacenamiento teórica del material y de propiedades de difusión del material compuesto TiO_2/G . Adicionalmente, se discute su interpretación física y se comparan los resultados obtenidos con el trabajo de otros autores.

4.1. Optimización del sistema y energías de adsorción

El proceso de optimización del modelo de estudio consistió en realizar cálculos SCF variando la distancia entre la superficie de grafeno y la matriz de TiO_2 . Se encontró que la distancia a la que el sistema tiene menor energía es $d = 2.70 \text{ \AA}$. Este resultado se muestra en la figura 4.1. El valor encontrado, coincide con otros reportados en sistemas similares de materiales híbridos TiO_2 -Grafeno. Por ejemplo, Xiahoui et al. [68] y Martins et al.[83] reportaron una distancia de equilibrio de 2.51 y 2.87 \AA respectivamente.

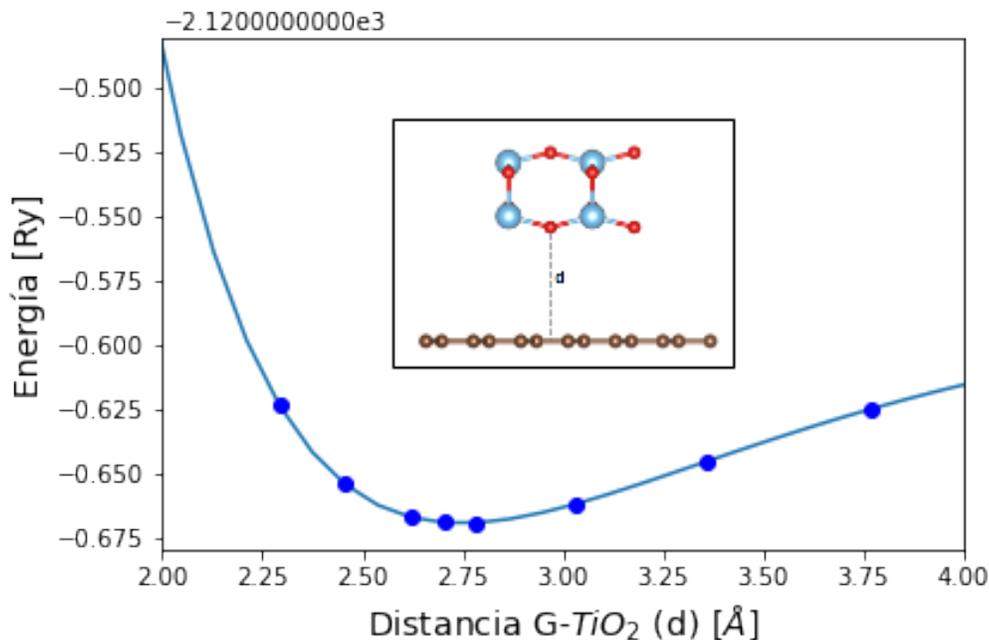


Figura 4.1: Energía en función de la distancia del sistema TiO_2/G .

De igual manera, se optimizó la geometría del sistema considerando un ion de Li^+ intercalado en el material híbrido. Primero se realizó una relajación del ion de Li^+ con la superficie de grafeno, se escogieron tres sitios de interacción: i) Hollow (H), ii) Bridge (B) y iii) Top (T), tal como se explicó en el capítulo anterior. Las distancias de mínima energía encontradas fueron $d_H = 1.68 \text{ \AA}$, $d_B = 1.96 \text{ \AA}$ y $d_T = 1.91 \text{ \AA}$, para los sitios H, B y T respectivamente. Dichos resultados se observan en la Fig. 4.2. Las distancias encontradas son similares a los resultados reportados por Chan et al. [19] para cada una de las posiciones ($d_H = 1.71 \text{ \AA}$, $d_B = 1.88 \text{ \AA}$, $d_T = 1.89 \text{ \AA}$).

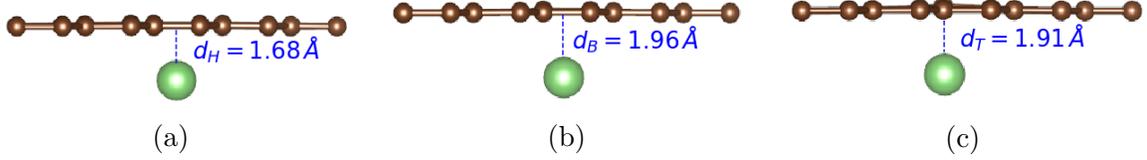


Figura 4.2: Distancias óptimas entre el ion Li^+ y la superficie de grafeno, en los sitios a) Hollow, b) Bridge y c) Top.

Posteriormente, se optimizó la distancia entre la superficie de grafeno y el modelo de TiO_2 , manteniendo fijas las distancia previamente encontradas entre la película de grafeno y el átomo de Li para cada sitio (d_H, d_B y d_T). Se consideraron dos posiciones en los que se puede intercalar el ion: 1) en el exterior de la superficie de grafeno ($Li/G/TiO_2$) y 2) en la interfaz de la heteroestructura ($G/Li/TiO_2$).

Para el caso $Li/G/TiO_2$, las energías de adsorción calculadas fueron -1.75, -1.41, -1.43 eV, mientras que las distancias óptimas calculadas fueron de 2.70, 3.60, 3.50 \AA para los sitios H, B y T, respectivamente (Fig. 4.3). Por otra parte, para el caso $G/Li/TiO_2$ las energías de adsorción encontradas fueron de -3.33, -2.70, -2.22 eV y las distancias de mínima energía calculadas fueron de 2.70, 2.70 y 2.80 \AA para los sitios H, B y T, respectivamente (Fig. 4.4).

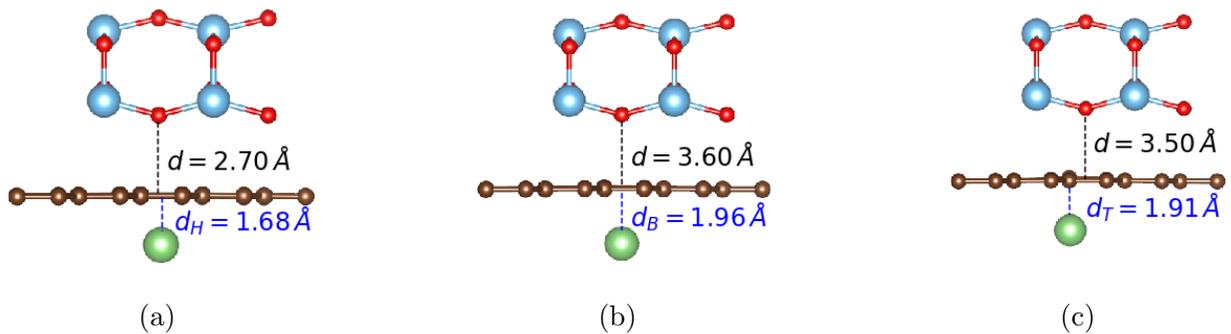


Figura 4.3: Distancias de mínima energía para el sistema $TiO_2/G/Li$ en cada uno de los sitios a) Hollow, b) Bridge y c) Top.

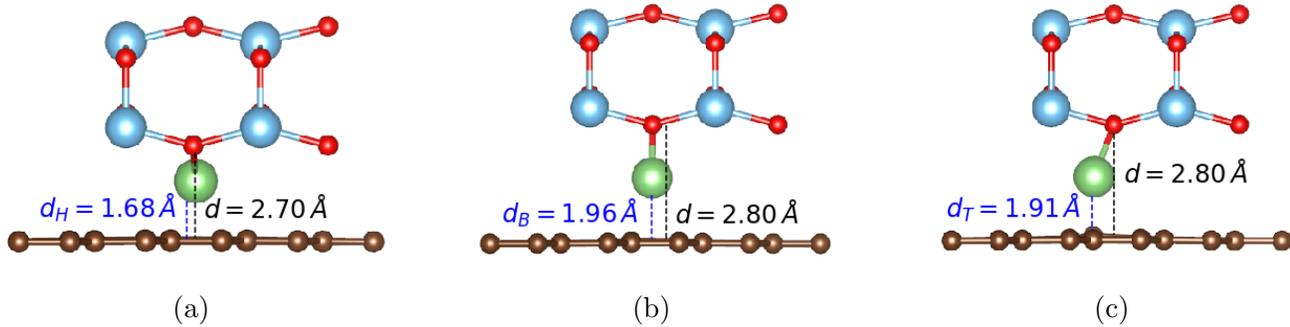


Figura 4.4: Distancias de mínima energía para el sistema $TiO_2/Li/G$ en cada uno de los sitios a) Hollow, b) Bridge y c) Top.

En ambos casos, el sitio H es el de menor energía de adsorción, es decir el más estable. Esta observación coincide con lo reportado para una capa de grafeno pristino [35] y también con estudios teóricos realizados a otras heteroestructuras. Por ejemplo, un sistema grafeno/fosforeno (G/P) [42], y de grafeno y antimonio (G/Sb) [118]. Los resultados de energía de adsorción reportados en estos dos trabajos tienen algunas similitudes con los que nosotros encontramos. Los valores de energía de adsorción para los casos $Li(H)/G/P$ y $Li(H)/G/Sb$ son -1.48 y -1.79 eV, respectivamente. Estos resultados son similares a los que calculamos para $Li(H)/G/TiO_2$ (-1.75 eV). Por otro lado, para los casos $G/Li(H)/P$ y $G/Li(H)/Sb$ reportaron valores de energía de adsorción de -2.58 y -2.74 eV respectivamente, que son ligeramente menores al encontrado en este trabajo para $G/Li(H)/TiO_2$ que fue de -3.32 eV.

Tomando en cuenta las energías de adsorción obtenidas, nuestros resultados indican que la región de la interfaz de la heteroestructura TiO_2/G es la que ofrece mayor estabilidad química para la adsorción de iones de Li^+ , la cual es mayor que en otros materiales previamente estudiados.

4.2. Densidad de estados total y parcial

Se realizó el cálculo de Densidad de estados totales (TDOS) del material compuesto TiO_2/G con el propósito de observar las diferencias que existen entre el material compuesto y los materiales pristinos (grafeno y anatasa). En la figura 4.5, se muestra los diagramas de TDOS de estos tres materiales, grafeno pristino, anatasa y TiO_2/G . La línea punteada representa la energía de Fermi (EF). Se observa que para el grafeno, la brecha de banda es nula y se observa el cono de Dirac característico de la hibridación de orbitales sp^2 [92, 119]. En la curva de TDOS del TiO_2 anatasa, se observa la existencia de una banda prohibida, la cual es característica de este material y es útil para aplicaciones en celdas solares [83, 84]. El material híbrido TiO_2/G mostró diferencias con respecto a los materiales pristinos, se observa una reducción de la brecha de banda comparada con la del TiO_2 , esta reducción es la causa de la mejora de la conductividad encontrada tanto en trabajos experimentales [114, 33, 7, 8] como teóricos [17, 84].

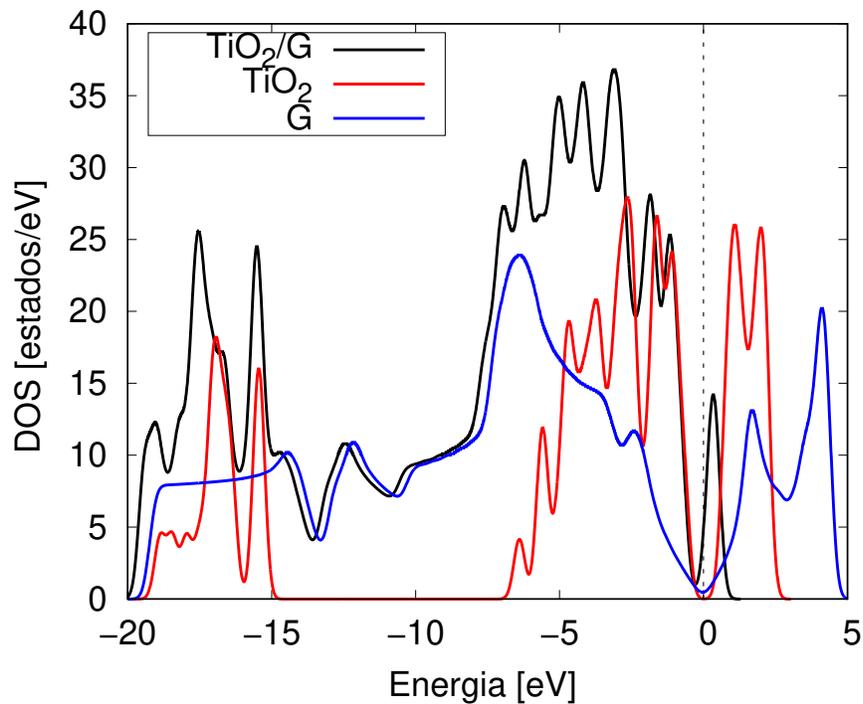


Figura 4.5: Densidad de estados totales del material híbrido TiO_2/G , G y TiO_2 . La línea punteada representa el nivel de Fermi.

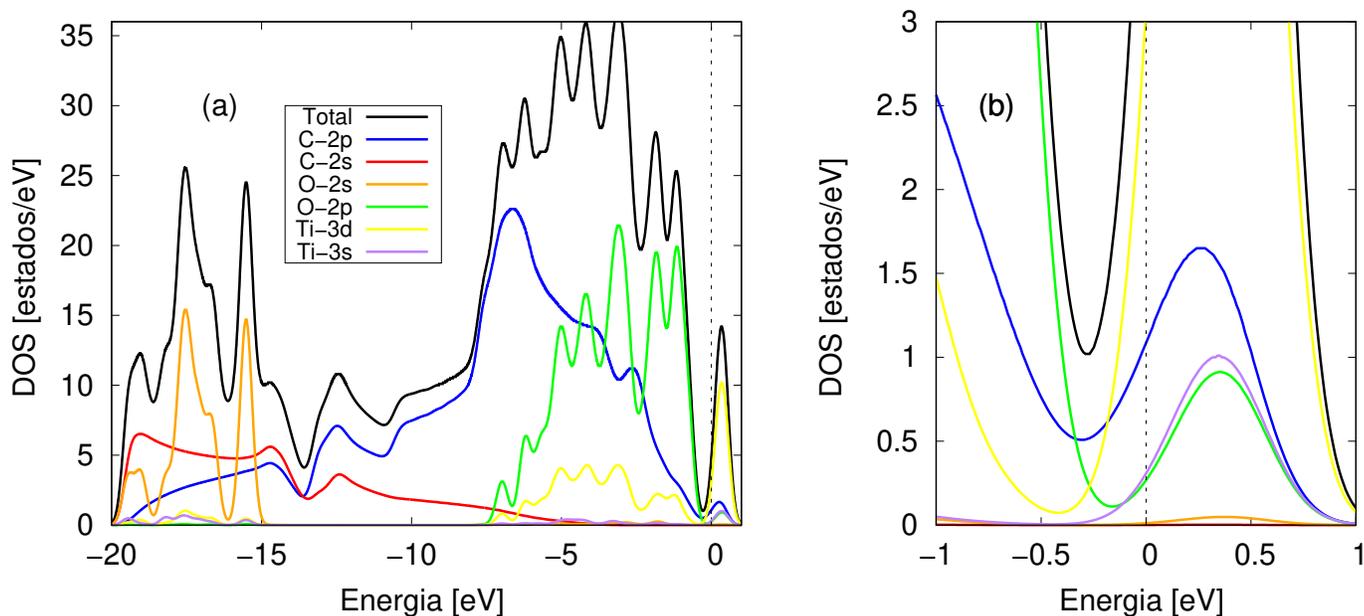


Figura 4.6: Densidad de estados parciales del material compuesto TiO_2/G . (a) Rango completo de energía, (b) ampliación en la cercanía del nivel de Fermi, representado por la línea punteada.

De igual manera, se realizó el cálculo de la Densidad de Estados Parcial (PDOS) del material compuesto TiO_2/G para comprender la interacción que existe entre los orbitales de los

elementos que componen el sistema, los cálculos se muestran en la Figura 4.6. Se observa un traslape en la banda de valencia, de los orbitales $O - 2s$ y $Ti - 3s$ entre -20 y -15 eV, y de los orbitales $Ti - d$ y $O - 2p$ entre -7 y -0.5 eV. Estos traslapes se adjudican a la existencia del enlace iónico $Ti - O$ de la matriz de anatasa. La banda de valencia tiene una mayor población de estados C-2p y O-2p, estos estados del carbono provienen del grafeno y son los que provocan la reducción del band gap que se asocia a la mejora de la conductividad en este material compuesto [17, 84]. De igual manera, la abundancia de estos estados sugiere que la carga electrónica proveniente de la adsorción del iones de Li^+ será distribuida alrededor de los átomos de C y O . En la banda de conducción, se observa un traslape entre los orbitales $Ti - 3d$, $Ti - 3s$, $O - 2p$ y $C - 2p$ lo que sugiere la existencia de una interacción electrostática entre los átomos de Ti , O y C .

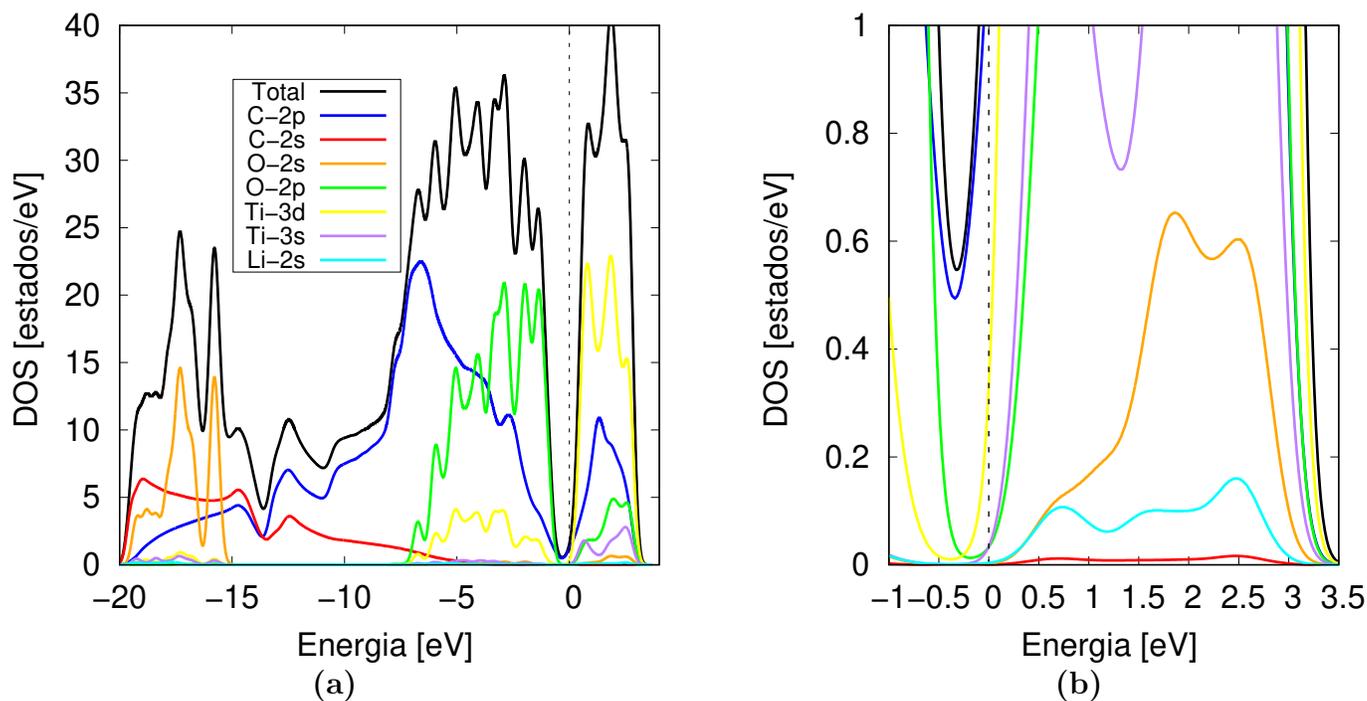


Figura 4.7: PDOS del sistema $TiO_2/Li(H)/G$, (a)diagrama completo, (b) ampliación en la que se observan mejor los estados en la banda de conducción. La línea punteada representa el nivel de Fermi.

También se realizaron cálculos de PDOS para comprender la interacción del ion Li^+ con la heteroestructura en los dos casos estudiados, $Li/G/TiO_2$ y $TiO_2/Li/G$. En ambos casos se consideró cuando el Li^+ está en un sitio H, por ser el sitio de mayor estabilidad.

En la Fig. 4.7 se muestra el diagrama de PDOS para el sistema $TiO_2/Li/(H)/G$. En la banda de valencia se observa el traslape de los orbitales $Ti - 3d$ y $O - 2p$, mientras que en la banda de conducción se observa una alta población de estados $Ti - 3d$ y un traslape entre los orbitales $C - 2p$ y $O - 2p$. Al mirar el diagrama a una menor escala, se observa un traslape entre los estados O-2s, Li-2s y C-2s, lo que sugiere interacciones entre la superficie de grafeno, los iones de Li^+ y los O en la matriz de TiO_2 , aunque la poca cantidad de de estados en este nivel de energía indica que estas interacciones no ocurren a través de mecanismos electrostáticos.

En la Fig. 4.8 se muestra la PDOS del sistema $TiO_2/G/Li(H)$, se observa que en la banda de valencia hay un traslape entre los orbitales de $O - 2p$ y $Ti - 3d$, mientras que en la banda de conducción ocurre un traslape entre los orbitales $Li - 2s$ y $C - 2p$, lo cuál se interpreta como una interacción entre los átomos de C y el ion Li^+ . A diferencia del caso anterior no se observan traslapes entre los estados del Li y los de O . Es necesario extender el análisis para entender mejor esta interacción usando un cálculo de diferencia de densidad de carga, el cual será el objetivo de la siguiente sección.

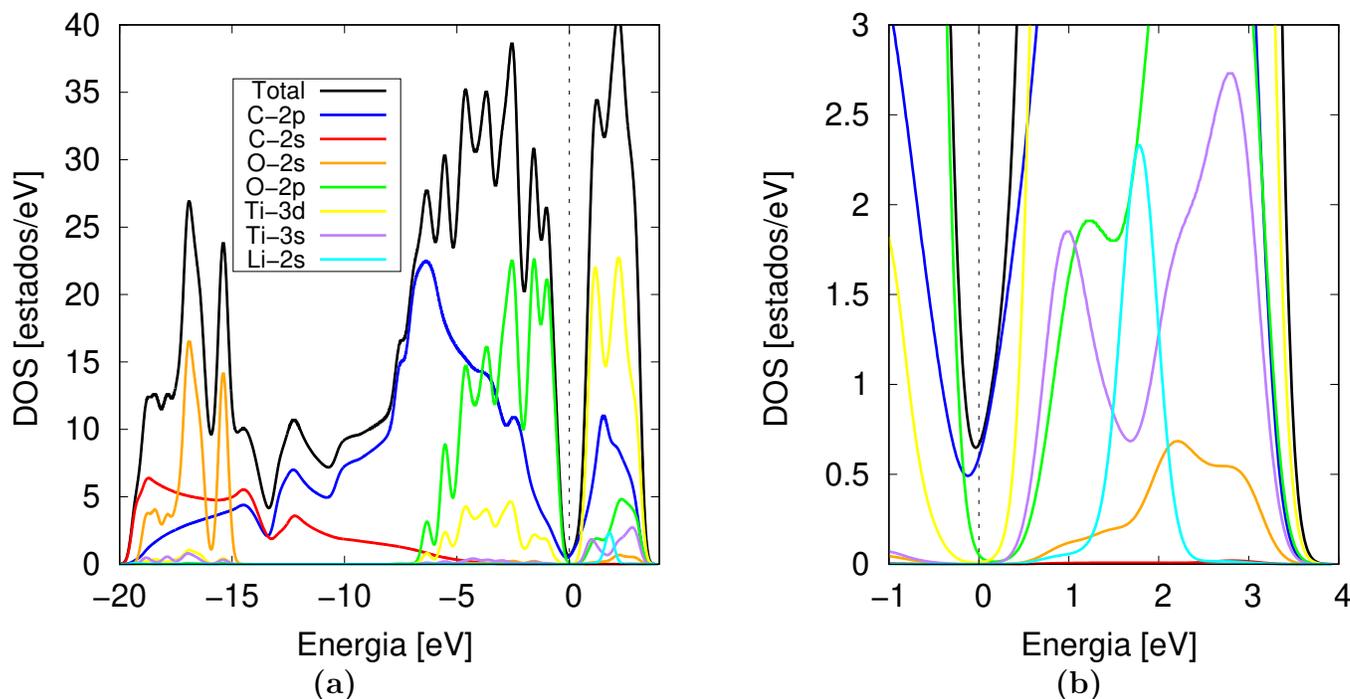


Figura 4.8: PDOS del sistema $TiO_2/G/Li(H)$, (a) diagrama completo, (b) ampliación en la que se observan mejor los estados en la banda de conducción. La línea punteada representa el nivel de Fermi.

4.3. Transferencia de carga

Se realizó el cálculo de diferencia de densidad de carga en el material compuesto TiO_2/G y también en los dos sistemas $TiO_2/Li(H)/G$ y $TiO_2/G/Li(H)$, en ambos el ion Li^+ se encuentra en un sitio H. En las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 se observan los mapas de diferencia de densidad de carga para estos tres sistemas. Las regiones en color amarillo corresponden a zonas en donde se acumulan los electrones, mientras que las regiones en color azul corresponden a zonas en donde hay agotamiento de electrones.

En la figura 4.9 se muestra el mapa de diferencia de densidad de carga del material híbrido TiO_2/G . Se observan zonas de agotamiento de electrones en la superficie de grafeno, y también en los alrededores de los átomos de Ti en la matriz de TiO_2 . Por otro lado, las regiones de acumulación de electrones se encuentran alrededor de los átomos de O . Esta distribución sugiere

una transferencia de carga electrónica desde la superficie de grafeno hacia los átomos de O en la interfaz de la heteroestructura. También existe una transferencia de carga electrónica desde los átomos de Ti hacia los átomos de O , debido a su enlace iónico.

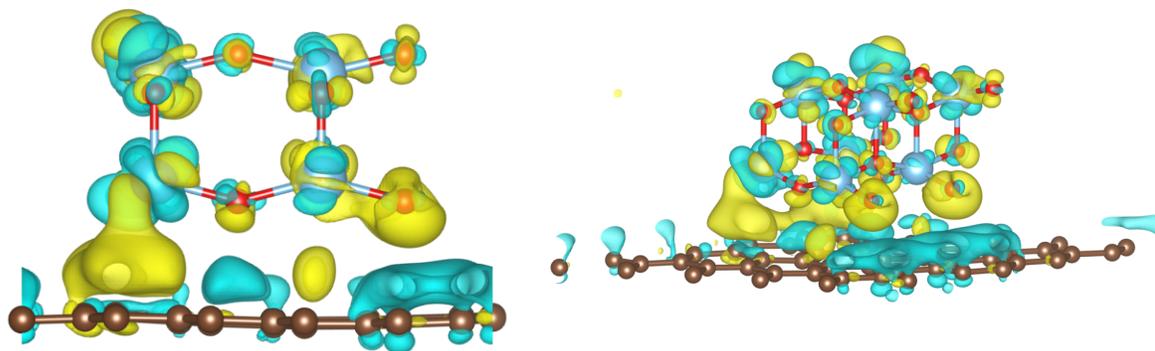


Figura 4.9: Mapa de diferencia de densidad de carga del material híbrido TiO_2/G . Colores de átomos: O (rojo), Ti (azul), C (café). En las isosuperficies, los colores azul y amarillo representan agotamiento y acumulación de carga electrónica, respectivamente. El valor de la isosuperficie es de $0.001 e/\text{\AA}^3$.

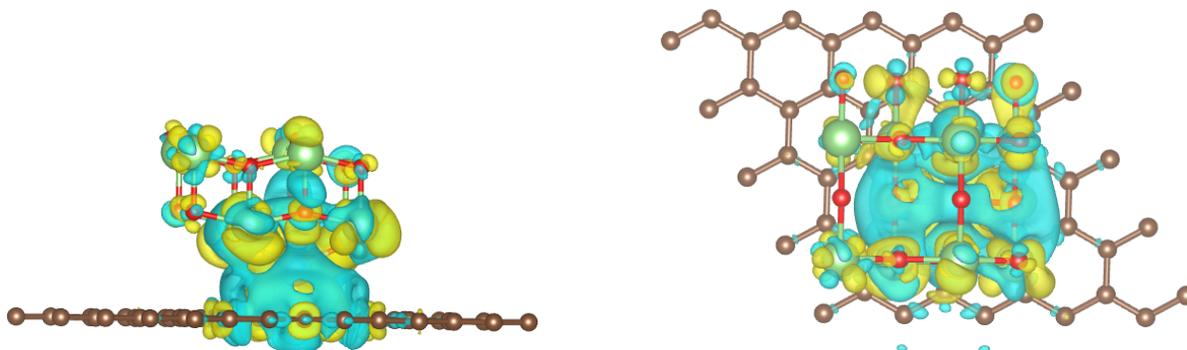


Figura 4.10: Diagrama de diferencia de densidad de carga en $TiO_2/Li(H)/G$. O (rojo), Ti (azul), C (café), Li (verde). En las isosuperficies, los colores azul y amarillo representan agotamiento y acumulación de carga electrónica, respectivamente. Se usó una isosuperficie de $0.001 e/\text{\AA}^3$.

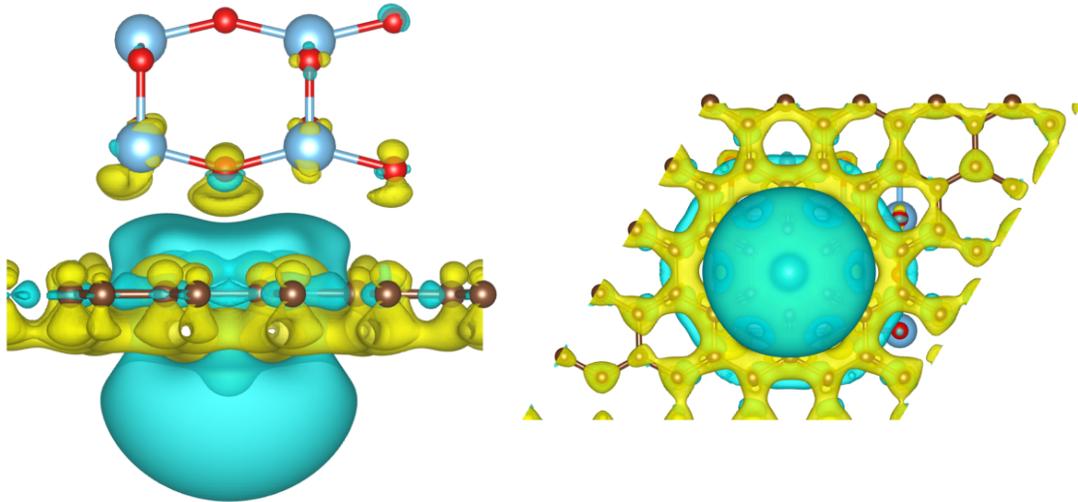


Figura 4.11: Mapa de diferencia de densidad de carga del material híbrido $TiO_2/G/Li(H)$. O (rojo), Ti (azul), C (café), Li (verde). En las isosuperficies, los colores azul y amarillo representan agotamiento y acumulación de carga electrónica, respectivamente. El valor de la isosuperficie es de $0.0002 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

En la figura 4.10 se muestra el diagrama de diferencia de densidad de carga del sistema $TiO_2/Li(H)/G$. Se observa que alrededor del ion Li^+ hay una región de pérdida de electrones, debido a que se encuentra cargado positivamente. Se identifican regiones de acumulación de electrones en la cercanía de los átomos de Ti y O en la matriz de TiO_2 , por lo que es probable que exista una transferencia de carga entre el ion Li^+ y la matriz de TiO_2 . En la superficie de grafeno se observan tanto regiones de acumulación como agotamiento de electrones, de manera que no se puede identificar de manera gráfica la carga que existirá en ella. El análisis de Bader fue de utilidad en este caso para brindar mayor información de la transferencia de carga en el sistema.

En la figura 4.11 se muestra el diagrama de diferencia de densidad de carga para el sistema $TiO_2/G/Li(H)$. Se observa que en la región alrededor del ion Li^+ hay agotamiento de electrones, mientras que se presenta acumulación de electrones en la superficie exterior de grafeno. Se aprecia una región de agotamiento de electrones en la interfaz de la heteroestructura sobre la superficie de grafeno. Es decir, la superficie de grafeno acumula electrones por un lado y dona electrones por el otro. Por otra parte, en la nanopartícula de TiO_2 se observan regiones de acumulación de electrones alrededor de los átomos de O y Ti que están en la interfaz.

Para complementar los diagramas de diferencia de densidad de carga con valores cuantitativos, se utilizó el método de Bader para aproximar la carga electrónica de cada átomo. Los resultados se observan en la tabla 4.1. Para el caso del material híbrido TiO_2/G se observan los siguientes valores de carga electrónica: $Q_C = +0.068 |e|$, $Q_{Ti} = +0.184 |e|$, $Q_O = -0.253 |e|$. Estos resultados numéricos confirman la transferencia de carga entre la superficie de grafeno y la matriz de TiO_2 , particularmente hacia los átomos de O. De igual manera se observa con detalle la transferencia de carga entre los átomos de Ti y de O debido al enlace iónico entre ellos. Estos resultados coinciden con lo observado en los diagramas de PDOS y también con

otros trabajos teóricos sobre materiales híbridos del tipo TiO_2/G [17, 86].

Por otra parte, las cargas de Bader para el sistema $TiO_2/Li(H)/G$ fueron: $Q_{Li} = +0.875 |e|$, $Q_C = -0.431 |e|$, $Q_{Ti} = -0.106 |e|$, $Q_O = -0.337 |e|$. Esto confirma que la carga transferida desde el ion Li^+ se distribuye entre la superficie de grafeno y la matriz de TiO_2 de manera equitativa, lo cual no se aprecia con tanto detalle en el mapa de densidad de carga. La distribución equitativa de la carga sugiere una polarización de la carga en la heteroestructura. Esta distribución de carga coincide con la reportada por Liu et al.[74] en un sistema TiO_2 -carbono, parecido al que aquí se estudia. Este comportamiento en la distribución de carga sugiere un mecanismo pseudocapacitivo de adsorción de iones que mejora la capacidad de almacenamiento del material [74, 78]. Sin embargo, un estudio más detallado del tipo de enlace que se forma en la interfase es requerido para confirmar la naturaleza pseudocapacitiva de esta interacción.

Para el caso $TiO_2/G/Li(H)$, los resultados de carga de Bader fueron: $Q_{Li} = +0.861 |e|$, $Q_C = -0.776 |e|$, $Q_{Ti} = -0.031 |e|$ y $Q_O = -0.054 |e|$. Estos valores confirman que la mayor parte de la carga transferida desde el ion Li^+ es aceptada por la superficie de grafeno. Por otra parte, también existe una transferencia de carga entre los átomos de Ti y O con la superficie de grafeno en la zona de la interfase, aunque es de menor magnitud. Es decir, la superficie de grafeno queda cargada negativamente. La superficie de grafeno funge como aceptora de electrones en el lado que está en contacto con el ion Li^+ y donadora de electrones en la interfase de la heteroestructura. Estos resultados indican que la interacción entre el catión y la superficie de grafeno es iónica. Este comportamiento también fue observado en la heteroestructura de *fosforeno*/ G/Li ($P/G/Li$) estudiada por Guo et al.[42].

Para el caso de una superficie de grafeno que adsorbe a un ion de Li (Li/G), Zhou et al. [133] reportó que el ion Li^+ queda con una carga de Bader de $+0.904 |e|$, la cual es mayor a $+0.861 |e|$ y $+0.875 |e|$ encontrada para los sistemas $TiO_2/Li(H)/G$ y $TiO_2/G/Li(H)$, respectivamente. Sin embargo, la capacidad de almacenamiento es mayor en el material híbrido TiO_2/G que en la superficie de grafeno pristino.

Tabla 4.1: Cargas de Bader, distancia óptima (d_{min}) y energías de adsorción del ion Li^+ (E_{ad}^{Li}) en los sistemas TiO_2/G , $TiO_2/Li/G$ y $TiO_2/G/Li$ en diferentes sitios.

Materials	Sitios	Q_{Li}	Q_C	Q_{Ti}	Q_O	$d_{min}[\text{Å}]$	$E_{ad}^{Li}[\text{eV}]$
TiO_2/G	-	-	0.068	0.184	-0.253	2.70	-
$TiO_2/Li/G$	H	0.875	-0.431	-0.106	-0.337	2.70	-3.33
	B	0.870	-0.441	-0.117	-0.312	3.60	-2.70
	T	0.856	-0.424	-0.166	-0.265	3.50	-2.22
$TiO_2/G/Li$	H	0.861	-0.776	-0.031	-0.054	2.70	-1.75
	B	0.814	-0.737	-0.027	-0.050	2.70	-1.41
	T	0.819	-0.743	-0.029	-0.048	2.80	-1.43

4.4. Capacidad de almacenamiento y voltaje de circuito abierto en el material híbrido TiO_2/G

Para determinar la capacidad de almacenamiento del material compuesto, se expuso el sistema a diferentes concentraciones de iones Li^+ . El sistema estudiado se puede escribir como $Li_n@TiO_2/G$, donde $n = 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$ y 64 . Se realizó un cálculo de relajación para cada valor de n . En la figura 4.13 se muestran las estructuras relajadas para diferentes cocentraciones de Li . De esta forma se encontró la energía total del sistema y posteriormente se cálculo la energía de adsorción promedio, el voltaje a circuito abierto y la capacidad de almacenamiento en función de la concentración de iones adsorbidos en el material. Se utilizaron las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.3. El procedimiento de los cálculos de relajación se describe en la sección de metodología.

Esta variación de la concentración de iones en el material simula el fenómeno de carga/descarga del mismo. El valor de la energía de adsorción promedio es negativo para las concentraciones estudiadas lo que significa que los iones son adsorbidos por el material. Sin embargo, conforme la concentración de iones Li^+ aumenta, las fuerzas de repulsión que actúan entre ellos también aumentan. Este efecto causa la disminución de la energía de adsorción. Esto se traduce en que a mayor capacidad de almacenamiento (dada por la concentración de iones), el voltaje a circuito abierto disminuye, ya que depende de la energía de adsorción promedio. Ese comportamiento se puede observar en la Fig. 4.12.

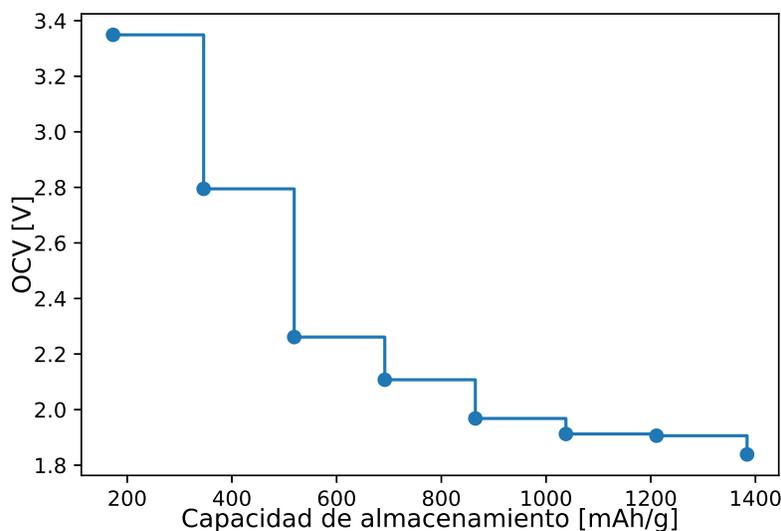


Figura 4.12: Voltaje a circuito abierto (OCV) en función de la capacidad de almacenamiento en TiO_2/G

El voltaje mínimo calculado tiene valores cercanos a las *plateaus* de carga/descarga reportados en trabajos experimentales, $1.8/1.9 V$ [114] y $1.7/2.0 V$ [102]. En este trabajo reportamos una capacidad de almacenamiento de $1384.03 mAh/g$, el cual es mayor a otros reportados en trabajos experimentales para materiales similares.

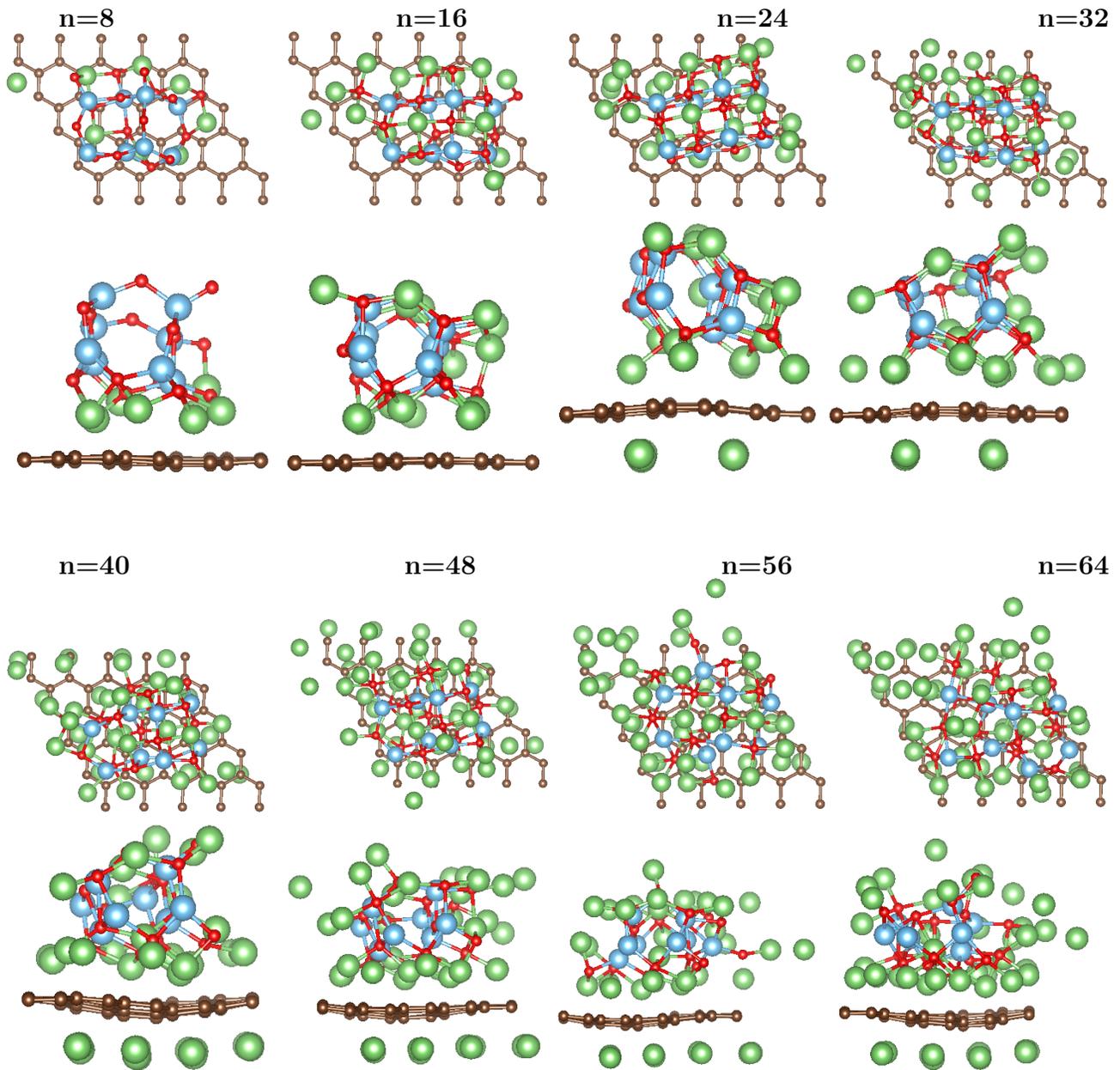


Figura 4.13: Estructuras relajadas del sistema con n iones de Li^+ adsorbidos. $Li_n/TiO_2/G$ donde $n=8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$ y 64 .

Por ejemplo Wenwu et.al estudiaron un material compuesto descrito como una superficie de grafeno y TiO_2 en forma de sandwich [39] y reportaron una capacidad de almacenamiento reversible de 568mAh/g a una corriente de 100mA/g después del tercer ciclo. Sin embargo, en el primer ciclo, encontraron una capacidad de descarga de 1130mAh/g a la misma corriente de prueba, similar al valor que nosotros reportamos de 1384.03mAh/g . Esta comparación de pauta a asumir que nuestro modelo simula el proceso de descarga del primer ciclo, pero no toma en cuenta las modificaciones que sufre la interfase con el paso de los ciclos que propician su estabilización y la disminución de su capacidad de almacenamiento inicial de iones de Li^+ . Por otra parte, como se observó en los resultados de energía de adsorción, distribución de carga y densidad de estados, la adsorción de iones en la interfase ocurre a través de interacciones fuer-

tes, por lo que es muy probable que exista una combinación de mecanismos de adsorción que complementan la intercalación. Estos mecanismos no están siendo modelados en este trabajo.

Se comparó la máxima concentración teórica de iones Li^+ en el sistema de estudio ($Li_n@TiO_2/G$) con otros resultados encontrados para los sistemas de anatasa ($Li_x@TiO_2$) y grafeno ($Li_y@C$) prístinos, donde x y y son las concentraciones de iones Li^+ reportadas para cada material.

En nuestro estudio, la concentración máxima considerada fue $n=64$ en el sistema $Li_n@TiO_2/G$. Teniendo en cuenta que el modelo esta compuesto por 8 moléculas de TiO_2 , entonces la concentración de iones Li^+ equivalente a $n=64$ será $x=8$ ($64/8$) en el sistema $Li_x@TiO_2$. Este valor es mayor que $x = 0.5$, el cual se ha reportado para la anatasa prístina ya que a concentraciones mayores las interacciones se vuelven repulsivas [125]. Notamos que conforme aumenta la concentración de iones de Li^+ , la matriz de TiO_2 pierde su simetría, aunque no adoptó ninguna estructura cristalina particular, como ocurrió en otros trabajos teóricos en los que conforme aumenta la concentración de Li^+ , la estructura tetragonal de anatasa tiende a adoptar la estructura ortorrómbica de brookita [110]. La energía de adsorción promedio que encontramos para la concentración $n = 8$, ($x = 1$) en $Li_n@TiO_2/G$ fue de -3.35 eV, comparable con -3.56 eV reportado por [110] para la misma concentración en $Li_x@TiO_2$.

Por otra parte, considerando que el modelo estudiado contiene 50 átomos de C , entonces la concentración máxima alcanzada de $n = 64$ en el sistema $Li_n@TiO_2/G$ es equivalente a $y = 1.28$ ($64/50$) en $Li_y@C$. Sin embargo, la concentración máxima experimental reportada para el sistema $Li_y@C$ corresponde a $y=0.33$ [35, 104]. Se ha encontrado que a altas concentraciones de Li^+ sobre grafeno, el aumento de las fuerzas de repulsión coulombica propicia la formación de dos capas de iones de Li^+ [35]. Sin embargo, en nuestro caso esto no ocurre, debido a que la interfaz limita el espacio donde se pueden colocar los átomos de Li^+ . Además, debajo de la superficie de grafeno, la concentración de Li^+ es moderada ($y = 0.32$). Fan et al.[35] encontraron una energía de adsorción de -1.365 eV para una concentración de $y=0.167$ en un sistema $Li_y@C$, este valor es menor a -3.35 eV que nosotros encontramos para una concentración similar de $n = 8$, ($y = 0.16$) en el sistema $Li_n@TiO_2/G$.

Otro cálculo que se realizó fue el de las deformación causada por el aumento de la concentración de iones de Li. Se midió la variación promedio con respecto a la posición inicial (en el eje z) de los átomos que integran la superficie de grafeno de la heteroestructura. Para la menor concentración ($n=8$) la deformación fue de $D_z=0.14$ Å, mientras que para la concentración máxima ($n=64$), la deformación fue de $D_z=0.18$ Å. El valor mínimo de deformación fue de $D_z=0.04$ para una concentración de $n=16$, y el valor máximo de $D_z=0.21$ Å para una concentración de $n=40$. Estos resultados indican que la deformación de superficie de grafeno es mínima, por lo tanto, el material compuesto tiene la rigidez suficiente para adsorber una alta concentración de átomos de Li.

4.5. Trayectorias de difusión del Li en el material compuesto

Se realizaron cálculos NEB en tres sitios de la estructura: dentro de la matriz de TiO_2 , en la interfaz entre el grafeno y el TiO_2 y en la periferia a la capa de grafeno. Para cada sitio se

realizaron 2 trayectorias como se enunció en la metodología. Para los cálculos NEB se utilizó el modelo optimizado del material mostrado con anterioridad, en el cual, la distancia entre las superficies de grafeno y de TiO_2 fue de 2.70 Å.

Para las trayectorias 1 y 2 (Figuras 4.14 y 4.15) se observa que en ambas, el ion Li^+ sigue una ruta de menor energía en línea recta entre las posiciones inicial y final, ocupando los sitios $H \rightarrow T \rightarrow B \rightarrow T \rightarrow H$. Las barreras de energía de las rutas de difusión son de 0.24 y 0.31 eV respectivamente, lo que indica la adecuada difusión de los iones en esta región de la heteroestructura. Se observa que el sitio de mayor energía en ambas trayectorias (de menor estabilidad), corresponde a un sitio T. Se puede apreciar en ambas trayectorias, que a pesar que la ruta de difusión es simétrica en el orden de los sitios que ocupa el ion ($H \rightarrow T \rightarrow B \rightarrow T \rightarrow H$), no lo es la curva de energía de difusión. Este efecto se debe a la presencia del TiO_2 , que como se observó con anterioridad intercambia carga electrónica con la superficie de grafeno.

Los valores de barreras de energía encontrados en estas dos trayectorias son similares a los reportados para otras heteroestructuras. Por ejemplo, para los materiales $Li/G/Sb$ y $Li/G/Borofeno$ se encontraron barreras de energía de 0.34 y 0.25 eV para la difusión del átomo de Li en la región cercana a la superficie de grafeno [118, 42]. De igual manera, las barreras de energía encontradas tienen valores similares a los reportados para grafeno pristino, con valores de 0.25, 0.37 y 0.31 eV [119, 32, 35].

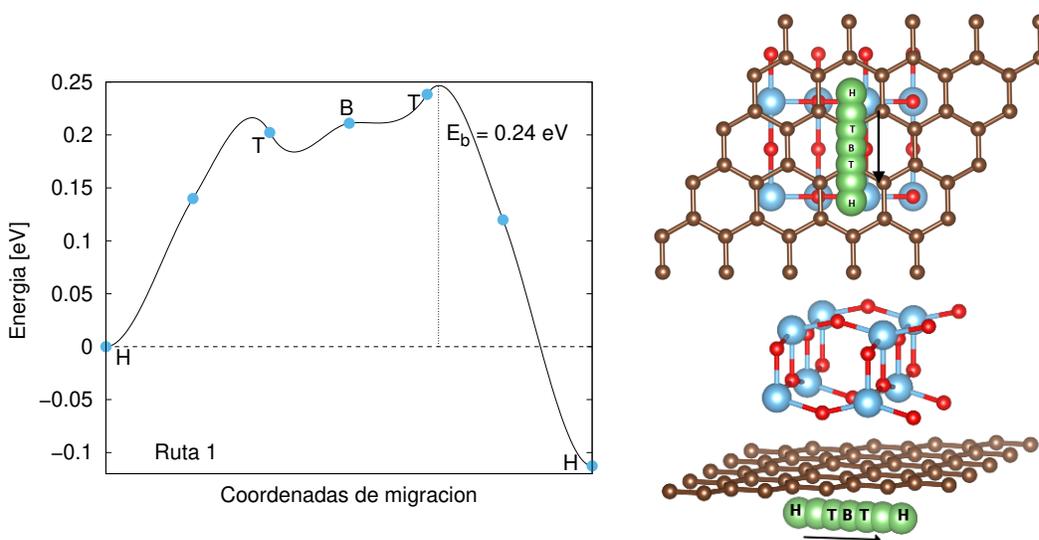


Figura 4.14: Trayectoria de difusión 1. Ocurre entre sitios H abajo de la interfaz $Li/G/TiO_2$, con una barrera de energía de 0.24 eV.

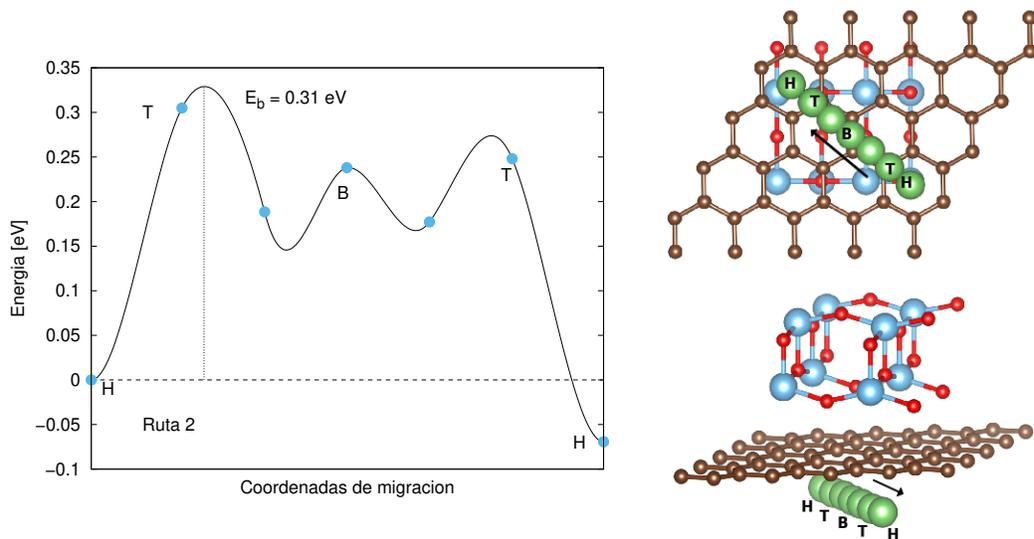


Figura 4.15: Trayectoria de difusión 2. De un sitio H a otro H de manera diagonal abajo de la interfaz $Li/G/TiO_2$. Su barrera de difusión fue de 0.31 eV.

Para la trayectoria 3, se observa que el ion Li^+ se transporta siguiendo los sitios $H \rightarrow B \rightarrow H$, con una barrera de energía de 3.0 eV. Se observa también que aunque la posición inicial y final son ambos sitios H, su energía es diferente, siendo el de la posición inicial el más estable. El alto valor de la barrera de energía se atribuye a que el ion Li^+ interactúa de manera fuerte con los átomos de O y C cercanos. El resultado se muestra en la Fig. 4.16.

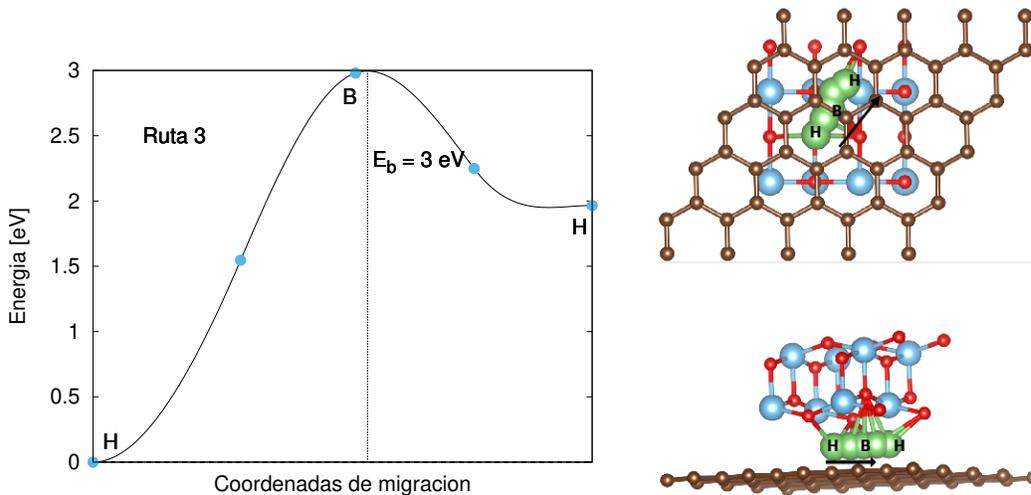


Figura 4.16: Trayectoria de difusión 3. La migración del ion ocurre en la interfaz $TiO_2/Li/G$ de un sitio H a otro H, con una barrera de difusión de 3 eV.

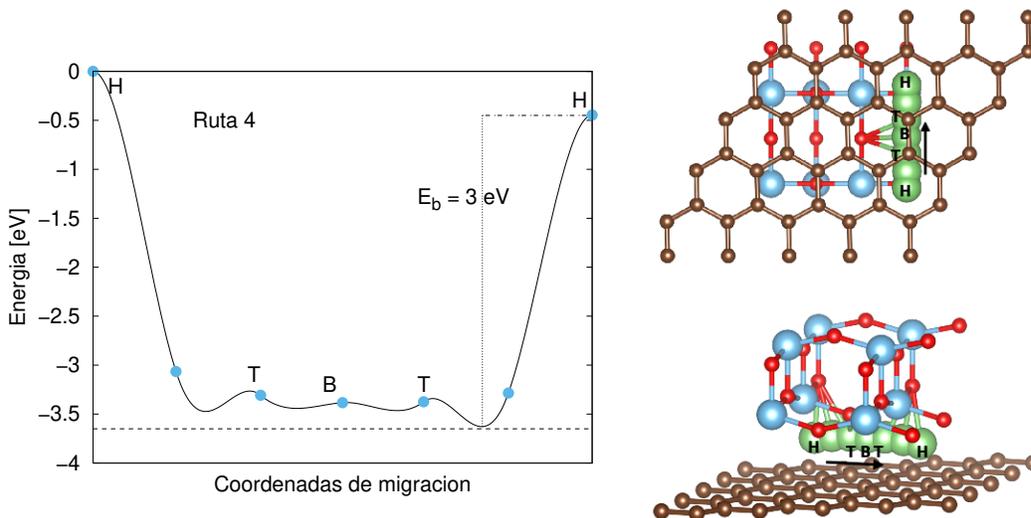


Figura 4.17: Trayectoria de difusión 4. Ocurre en la interfaz ($TiO_2/Li/G$), de un sitio H a otro H en línea recta.

En la trayectoria 4, el ion sigue la ruta $H \rightarrow T \rightarrow B \rightarrow T \rightarrow H$ en línea recta. Se observa un pozo de energía, es decir que el transporte del ion a lo largo de esta trayectoria ocurrirá sin requerir un consumo energético hasta la penúltima posición. Sin embargo para que el ion llegue a la posición final en un sitio H, la barrera de energía es de 3.0 eV. En esta trayectoria los sitios T, B y T son los que representan la trayectoria de menor energía como se observa en la Fig. 4.17.

En la región de la interfaz de acuerdo a las barreras de energía encontradas, la difusión de iones Li^+ tendrá un mayor costo energético y por lo tanto serán menos probables. Esto contrasta con los resultados encontrados en otros materiales compuestos, por ejemplo Li et al. [67] encontró una barrera de energía de 0.47 eV en la interfaz de una heteroestructura de Borofeno/Fosforeno. Guo et al. [42] encontró una barrera de 0.12 eV en la interfaz de una heteroestructura de G/Fosforeno.

La trayectoria 5, que se observa en la Fig. 4.18 describe el transporte del ion Li^+ entre dos sitios octaédricos en la matriz del TiO_2 . En este caso, la curva de energía es casi simétrica. Sin embargo, hay una diferencia entre los sitios inicial y final, siendo el sitio inicial de menor energía. Esta diferencia se atribuye a que las interacciones con la matriz de TiO_2 no ocurren homogéneamente en toda la superficie de grafeno. Se obtuvo una barrera de energía de 0.79 eV, que está en el mismo rango de magnitud que los valores reportados en un sistema de TiO_2 sin la presencia del grafeno. Adicionalmente, Yildirim et al. [125] y Spreafico et al. [105] reportaron valores de 0.63 y 0.48 eV, respectivamente.

Por otra parte, la trayectoria 6 describe la difusión del ion Li^+ a lo largo del eje z a través del TiO_2 . Se observa en la figura 4.19 que la curva de energía es casi simétrica, siendo los sitios en donde el ion pasa a través des capas de anatasa los de mayor energía. Sin embargo, la magnitud de las barreras encontradas tienen valores demasiado altos, lo que descarta esta trayectoria como una candidata para la migración de iones de Li^+ .

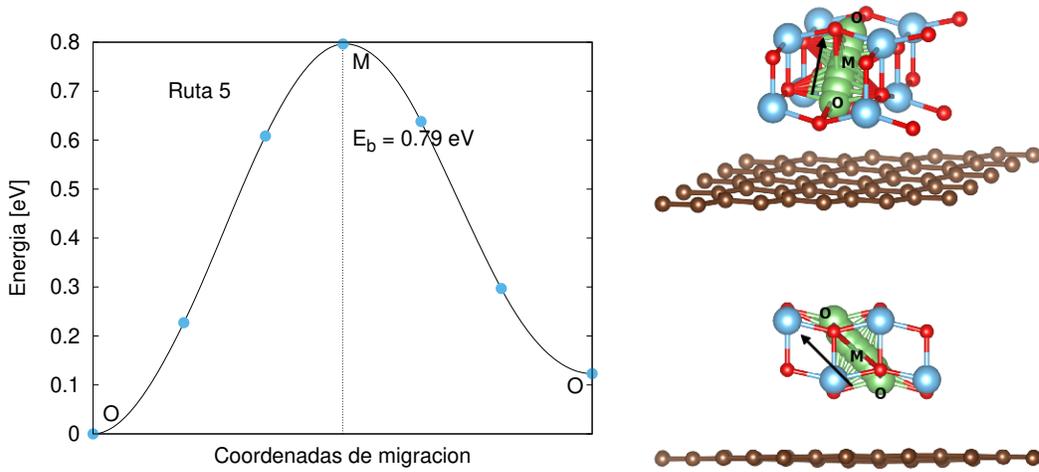


Figura 4.18: Trayectoria de difusión 5. Ocurre entre dos sitios octaédricos dentro de la matriz de TiO_2 , con una barrera de energía de 0.79 eV.

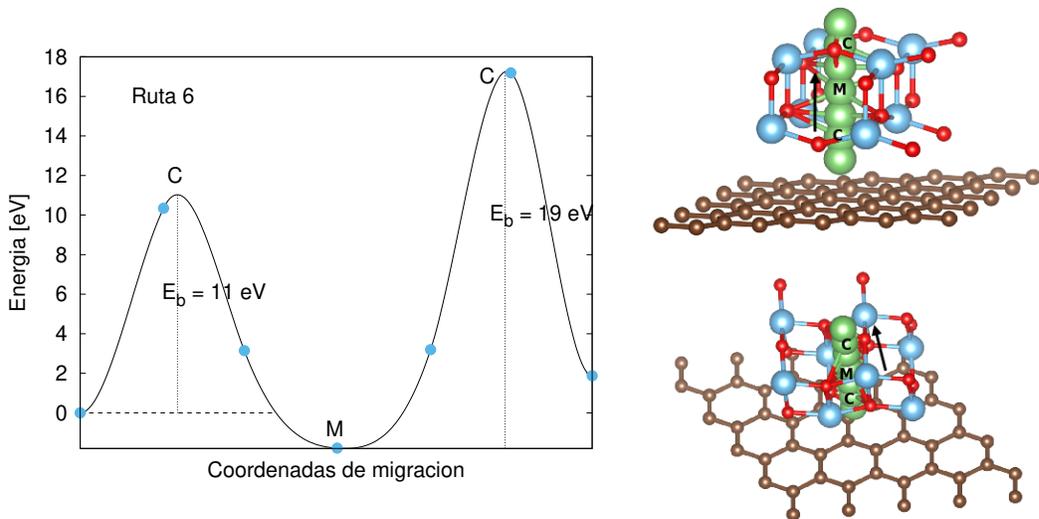


Figura 4.19: Trayectoria de difusión 6. Ocurre a lo largo del eje z a través del modelo de TiO_2 . Las barreras de energía son muy altas.

Se pueden enunciar algunas conclusiones del estudio de la difusión de los iones de Li^+ en el material compuesto: 1) la difusión de iones en el material es anisotrópica, 2) el desplazamiento de iones en la periferia de la superficie de grafeno ocurre con una barrera de energía similar a la migración en una capa de grafeno prístino, 3) la migración de iones entre sitios octaédricos de la matriz de TiO_2 en el material compuesto ocurre con una barrera de energía similar a la del TiO_2 prístino, 4) la difusión de iones de Li^+ en la interfase de la heteroestructura no es favorable. Este último enunciado se justifica con los resultados obtenidos de energía de adsorción y de transferencia de carga.

Los resultados de densidad de estados y transferencia de carga coinciden con un mecanismo pseudocapacitivo reportado en otros trabajos [74, 78]. El comportamiento pseudocapacitivo se asocia a una buena movilidad iónica, lo que también ha sido reportado experimentalmente [39]. Sin embargo, nuestros resultados indican que la movilidad iónica en la interfase se dificulta

debido a las interacciones fuertes de los iones con el carbono y el TiO_2 en este espacio. La diferencia entre nuestros resultados teóricos y la evidencia experimental radica en qué en este trabajo no se está modelando por completo la cinética de carga/descarga. Durante el proceso real de carga/descarga la distancia entre las moléculas que forman la interfase varía, y con esta variación de distancia también varía la movilidad de los iones.

Capítulo 5

Conclusiones

El estudio teórico realizado confirma que el material compuesto TiO_2/G posee mejores propiedades para almacenamiento de energía que los materiales prístinos (grafeno y TiO_2). Se encontró que la interfaz de la heteroestructura del material compuesto TiO_2/G es la región en la que la adsorción de iones de Li^+ ocurre con mayor estabilidad, particularmente en la cercanía de un sitio hollow de la superficie de grafeno. El cálculo de densidad de estados totales mostró que el material compuesto TiO_2/G tiene una menor brecha de banda que los materiales prístinos (grafeno y TiO_2), lo que indica que el material compuesto posee mejor conductividad eléctrica. El cálculo de densidad de estados parciales mostró que la presencia de los estados C-2p en la banda de valencia provocan esta disminución de la banda prohibida, mientras que se observó un traslape en los estados C-2p, O-2p y Ti-3d en la banda de conducción, lo que se interpreta como una interacción electrostática entre la superficie de grafeno y la matriz de TiO_2 . El cálculo de diferencia de densidad de carga y el análisis de Bader revelaron que existe una transferencia de carga electrónica desde la superficie de grafeno, que queda con carga positiva, hacia la matriz de TiO_2 , particularmente en la cercanía de los átomos de O. De esta forma se confirmó la naturaleza electrostática de las interacciones de la interfase TiO_2/G .

Se estudió la adsorción de un ion de Li^+ en el material. Para el caso $TiO_2/Li/G$, los cálculos de densidad de estados parciales mostraron un traslape de los orbitales Li-2s, O-2s y C-2s en la banda de conducción, aunque con un mínimo valor de densidad de probabilidad por lo que no se puede interpretar como una interacción electrostática. El cálculo de densidad de carga electrónica y análisis de Bader reveló que existe una distribución equitativa de la carga electrónica hacia la superficie de grafeno y la matriz de TiO_2 , ambas aceptando portadores de carga provenientes del catión Li^+ . Este comportamiento coincide con las características observadas por otros autores en mecanismos pseudocapacitivos de adsorción de iones. Sin embargo, se requiere un estudio del tipo de enlaces en esta región para determinar la participación que existe de los mecanismos de intercalación y capacitivo.

Para el caso $TiO_2/G/Li$, el cálculo de densidad de estados parciales muestra un traslape de los orbitales Li-2s y C-2p en la banda de conducción, que se interpretan como una interacción electrostática entre el ion Li^+ y la superficie de grafeno. El cálculo de densidad de carga y análisis de Bader revelaron que la superficie de grafeno es aceptora de la mayor cantidad de portadores de carga provenientes del catión, quedando cargada negativamente y confirmando la existencia de un enlace iónico en esta región.

Se encontró una capacidad teórica de almacenamiento de iones de Li^+ del material compuesto TiO_2/G de 1384 mAh/g, el cual es mayor a la del TiO_2 prístino (335 mAh/g) y del grafeno (372 mAh/g). El valor de capacidad encontrado (1384 mAh/g) es del mismo orden de magnitud

que resultados experimentales para un primer ciclo de descarga en un material compuesto (1139 mAh/g). Sin embargo, el mismo material disminuye su capacidad significativamente con el paso de los ciclos (568 mAh/g). Se asume que el modelo que describimos describe el primer ciclo de descarga del material, pero no considera los diferentes mecanismos de almacenamiento de iones en el material una vez que se estabilizó después de varios ciclos.

Los estudios de difusión de iones de Li^+ realizados mostraron que la migración de iones dentro de la matriz de TiO_2 del material compuesto y debajo de la superficie de grafeno ocurren con valores de barreras de energía bajos, similares a los de TiO_2 y grafeno prístino, siendo la superficie de grafeno la región en la que se favorece mayormente la movilidad de iones Li^+ . Se observó que la difusividad de iones en el material es anisotrópica, es decir, la difusión de iones de Li^+ en el material para una trayectoria simétrica, muestra distintos valores de barrera de energía, esto se debe a las interacciones entre los iones de Li^+ y las superficie de grafeno y la partícula de TiO_2 . Se encontró que la difusividad de iones de Li^+ en la interfase del material compuesto no es favorable. Este resultado contrasta con la evidencia experimental en que se ha observado una buena cinética en el almacenamiento de iones en este material. Esta diferencia en el comportamiento teórico y el experimental se debe a que el modelo no está describiendo el proceso completo de carga/descarga del material, en el cual la distancia interfacial varía, provocando cambios en la movilidad de iones.

A través de este trabajo se contribuyó al entendimiento del proceso con el que el material estudiado (TiO_2/G) almacena iones de Li^+ . Sin embargo, aún quedan algunas cuestiones que están fuera de los alcances de este trabajo y que podrían ser abordadas con estudios más específicos, como la naturaleza pseudocapacitiva de este mecanismo. Se resalta la importancia que tienen los estudios teóricos de química computacional para esclarecer conocimientos experimentales previos y también para detonar nuevos estudios experimentales. Particularmente de materiales con aplicaciones para almacenamiento de energía que son y serán cada vez más requeridos en esta época de electrificación y de energías renovables.

Bibliografía

- [1] American mineralogist crystal structure database. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/minerals1>, 2020.
- [2] Quantum espresso forum: Input file description, program: sumpdos.x. <https://pw-forum.pwscf.narkive.com/qujufqFc/sumpdos-x>, 2020.
- [3] Quantum espresso input file description, program: neb.x/neb. https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_NEB.html, 2020.
- [4] Quantum espresso input file description, program: pp.x/pwscf. https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PP.html#_top_, 2020.
- [5] Quantum espresso input file description, program: projwfc.x/pwscf. https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PROJWFC.html, 2020.
- [6] Quantum espresso input file description, program: pw.x/pwscf. https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html, 2020.
- [7] ACEVEDO-PEÑA, P., HARO, M., RINCÓN, M. E., BISQUERT, J., AND GARCIA-BELMONTE, G. Facile kinetics of Li-ion intake causes superior rate capability in multi-walled carbon nanotube@TiO₂ nanocomposite battery anodes. *Journal of Power Sources* 268 (2014), 397–403.
- [8] ADV, R. S. C. RSC Advances enhanced performance of lithium batteries. 66971–66977.
- [9] AHSAN, Z., DING, B., CAI, Z., WEN, C., YANG, W., MA, Y., ZHANG, S., SONG, G., AND JAVED, M. S. Recent Progress in Capacity Enhancement of LiFePO₄ Cathode for Li-Ion Batteries. 1–18.
- [10] ALFÈ, D. 2.15 - the ab initio treatment of high-pressure and high-temperature mineral properties and behavior. In *Treatise on Geophysics (Second Edition)*, G. Schubert, Ed., second edition ed. Elsevier, Oxford, 2015, pp. 369–392.
- [11] ALVIN, S., CAHYADI, H. S., HWANG, J., CHANG, W., KWAK, S. K., AND KIM, J. Revealing the intercalation mechanisms of lithium, sodium, and potassium in hard carbon. *Advanced Energy Materials* 10, 20 (2020), 2000283.
- [12] ANDRI ARNALDSSON, WENJIE TANG, S. C. W. C., AND HENKELMAN, G. Code bader charge analysis, 2020, publisher =.
- [13] ANEKE, M., AND WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – a state of the art review. *Applied Energy* 179 (2016), 350–377.

- [14] ASENBAUER, J., EISENMANN, T., KUENZEL, M., KAZAZI, A., CHEN, Z., AND BRESER, D. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy Fuels* 4 (2020), 5387–5416.
- [15] ASGHAR, M. R., ANWAR, M. T., AND NAVEED, A. A review on inorganic nanoparticles modified composite membranes for lithium-ion batteries: Recent progress and prospects. *Membranes* 9, 7 (2019).
- [16] BORAH, R., HUGHSON, F., JOHNSTON, J., AND NANN, T. On battery materials and methods. *Materials Today Advances* 6 (2020), 100046.
- [17] BUKOWSKI, B., AND DESKINS, N. A. The interactions between TiO₂ and graphene with surface inhomogeneity determined using density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 44 (2015), 29734–29746.
- [18] CHAKRABORTY, A., KUNNIKURUVAN, S., KUMAR, S., MARKOVSKY, B., AURBACH, D., DIXIT, M., AND MAJOR, D. T. Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries : Review of Computational Studies on LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ and LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂.
- [19] CHAN, K. T., NEATON, J. B., AND COHEN, M. L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. 1–12.
- [20] CHEN, J., WU, J., WANG, X., ZHOU, A., AND YANG, Z. Research progress and application prospect of solid-state electrolytes in commercial lithium-ion power batteries. *Energy Storage Materials* 35 (2021), 70–87.
- [21] CHENG, H., SHAPTER, J. G., LI, Y., AND GAO, G. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* 57 (2021), 451–468.
- [22] CHINA ENERGY STORAGE ALLIANCE. Energy storage industry white paper 2020 (summary version). <https://static1.squarespace.com/static/55826ab6e4b0a6d2b0f53e3d/t/5f07d55aca644a4180546cd8/1594348898913/CNESA+White+Paper+2020+%28Summary%29.pdf>.
- [23] CHU, Y., GUO, L., XI, B., FENG, Z., WU, F., LIN, Y., LIU, J., SUN, D., FENG, J., QIAN, Y., AND XIONG, S. Embedding mno@mno₃o₄ nanoparticles in an n-doped-carbon framework derived from mn-organic clusters for efficient lithium storage. *Advanced Materials* 30, 6 (2018), 1704244.
- [24] COSSIO, M. L. T., GIESEN, L. F., ARAYA, G., PÉREZ-COTAPOS, M. L. S., VERGARA, R. L., MANCA, M., TOHME, R. A., HOLMBERG, S. D., BRESSMANN, T., LIRIO, D. R., ROMÁN, J. S., SOLÍS, R. G., THAKUR, S., RAO, S. N., MODELAÑO, E. L., LA, A. D. E., DURANTE, C., TRADICIÓN, U. N. A., EN, M., ESPEJO, E. L., FUENTES, D. E. L. A. S., YUCATÁN, U. A. D., LENIN, C. M., CIAN, L. F., DOUGLAS, M. J., PLATA, L., AND HÉRITIER, F. *Química Chang*, vol. XXXIII. 2012.

- [25] COSTA, C., KUNDU, M., DIAS, J., NUNES-PEREIRA, J., BOTELHO, G., SILVA, M., AND LANCEROS-MÉNDEZ, S. Mesoporous poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) membranes for lithium-ion battery separators. *Electrochimica Acta* 301 (2019), 97–106.
- [26] CUEVAS, G., AND CORTÉS, F. *Introducción a la Química Computacional*. Fondo de Cultura Económica, CDMX, México, 2003.
- [27] DATTA, D., LI, J., AND KORATKAR, N. Enhanced lithiation in defective graphene. 4–9.
- [28] DE CÓMPUTO DE ALTO DESEMPEÑO (LANCAD), L. N. Miztli, 2020, publisher =.
- [29] DE LA TORRE, A. C. *Física cuántica para filósofos*. Fondo de Cultura Económica, CDMX, México, 1992.
- [30] DEL OLMO, D., PAVELKA, M., AND KOSEK, J. Open-circuit voltage comes from non-equilibrium thermodynamics. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 46, 1 (2021), 91–108.
- [31] DENG, S., WANG, L., HOU, T., AND LI, Y. Two-dimensional mno₂ as a better cathode material for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 52 (2015), 28783–28788.
- [32] DI-HUA WU (), Z. Z.
Recent progress of computational investigation on anode materials in li ion batteries. *Frontiers of Physics* 6, 2 (2011), 197.
- [33] DING, S., SONG, J., LUAN, D., AND CHIANG, Y. ChemComm. 5780–5782.
- [34] DIRAC, P. On the Theory of Quantum Mechanics. *Proceedings of the Royal Society* 112, 762 (1926), 765–783.
- [35] FAN, X., ZHENG, W. T., KUO, J.-L., AND SINGH, D. J. Adsorption of single li and the formation of small li clusters on graphene for the anode of lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, 16 (Aug 2013), 7793–7797.
- [36] FANG, S., BRESSER, D., AND PASSERINI, S. Transition metal oxide anodes for electrochemical energy storage in lithium- and sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials* 10, 1 (2020), 1902485.
- [37] FAROOQ, U., AHMED, F., PERVEZ, S. A., REHMAN, S., POPE, M. A., FICHTNER, M., AND ROBERTS, E. P. A stable TiO₂-graphene nanocomposite anode with high rate capability for lithium-ion batteries. *RSC Advances* 10, 50 (2020), 29975–29982.
- [38] FOCK, V. Nherungsmethode zur LSsung des quantenmechanischen Mehrk rperproblems. *Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft* (1930), 126–148.
- [39] FU, W., LI, Y., SUNG CHEN, M., HU, Y., LIU, B., ZHANG, K., ZHAN, C., ZHANG, M., AND SHEN, Z. An orderly arrangement of layered carbon Nanosheet/TiO₂ nanosheet stack with superior artificially interfacial lithium pseudocapacity. *Journal of Power Sources* 468, May (2020), 228363.

- [40] GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* 27, 15 (2006), 1787–1799.
- [41] GUO, C., WANG, Q., HE, J., WU, C., XIE, K., LIU, Y., ZHANG, W., CHENG, H., HU, H., AND WANG, C. Rational design of unique zno/zns@n-c heterostructures for high-performance lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11, 3 (Feb 2020), 905–912.
- [42] GUO, G.-C., WEI, X.-L., ZHANG, Q., LIU, H., LAU, W.-M., AND LIU, L.-M. First-Principles Study of Phosphorene and Graphene Heterostructure as Anode Materials for Rechargeable Li Batteries. *Physical Chemistry* 6 (2015), 5002–5008.
- [43] HARTREE, D. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part 1. Theory and methods . *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24, 2 (1927).
- [44] HARTREE, D. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion . *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24, 2 (1927), 167–193.
- [45] HE, Q., YU, B., LI, Z., AND ZHAO, Y. Density functional theory for battery materials. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* 2, 4 (2019), 264–279.
- [46] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136 (Nov 1964), B864–B871.
- [47] HUDAK, N. S. *Nanostructured Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Elsevier, 2014.
- [48] IEA. Global ev outlook 2020. International Energy Agency, Paris, <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>, Enero 2020.
- [49] INADA, R., OKADA, T., BANDO, A., TOJO, T., AND SAKURAI, Y. Properties of garnet-type $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ solid electrolyte films fabricated by aerosol deposition method. *Progress in Natural Science: Materials International* 27, 3 (2017), 350–355.
- [50] IRENA. Global energy transformation: A roadmap to 2050. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Apr/IRENA_Report_GET_2018.pdf, Abril 2018.
- [51] IRENA. Electrification with renewables: Driving the transformation of energy services. International Renewable Energy Agency, China, <https://www.irena.org/publications/2019/Jan/Electrification-with-Renewables>, Enero 2019.
- [52] IRENA. Global energy transformation: A roadmap to 2050 (2019 edition). International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Apr/IRENA_Global_Energy_Transformation_2019.pdf, Abril 2019.

- [53] IRENA. Renewable power generation costs in 2019. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, <https://www.irena.org/publications/2020/Jun/Renewable-Power-Costs-in-2019>, Junio 2020.
- [54] JABER-ANSARI, L., PUNTAMBEKAR, K. P., KIM, S., AYKOL, M., LUO, L., WU, J., MYERS, B. D., IDDIR, H., RUSSELL, J. T., SALDAÑA, S. J., KUMAR, R., THACKERAY, M. M., CURTISS, L. A., DRAVID, V. P., WOLVERTON, C., AND HERSAM, M. C. Suppressing manganese dissolution from lithium manganese oxide spinel cathodes with single-layer graphene. *Advanced Energy Materials* 5, 17 (2015), 1500646.
- [55] JALEM, R., MORISHITA, Y., OKAJIMA, T., TAKEDA, H., KONDO, Y., NAKAYAMA, M., AND KASUGA, T. Experimental and first-principles dft study on the electrochemical reactivity of garnet-type solid electrolytes with carbon. *J. Mater. Chem. A* 4 (2016), 14371–14379.
- [56] JIANG, C., WEI, M., QI, Z., KUDO, T., HONMA, I., AND ZHOU, H. Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase tio₂ electrode. *Journal of Power Sources* 166, 1 (2007), 239–243.
- [57] JIANG, C., AND ZHANG, J. Nanoengineering titania for high rate lithium storage: A review. *Journal of Materials Science Technology* 29, 2 (2013), 97 – 122.
- [58] JIANG, F., QU, K., WANG, M., CHEN, J., LIU, Y., XU, H., HUANG, Y., LI, J., GAO, P., ZHENG, J., CHEN, M., AND LI, X. Atomic scale insight into the fundamental mechanism of mn doped lifepo₄. *Sustainable Energy Fuels* 4 (2020), 2741–2751.
- [59] JPMINERALS. Visualization for electronic and structural analysis. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>, 2020.
- [60] KIM, J., LEE, H., CHA, H., YOON, M., PARK, M., AND CHO, J. Prospect and reality of ni-rich cathode for commercialization. *Advanced Energy Materials* 8, 6 (2018), 1702028.
- [61] KIM SANG WOO, C. K. Y. Current collectors for flexible lithium ion batteries: A review of materials. *J. Electrochem. Sci. Technol* 6, 1 (2015), 1–6.
- [62] LAGADEC, M. F., ZAHN, R., AND WOOD, V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators. *Nature Energy* 4, 1 (Jan 2019), 16–25.
- [63] LANJAN, A., GHALAMI CHOUBAR, B., AND AMJAD-IRANAGH, S. First principle study on the application of crystalline cathodes li₂mn_{0.5}tm_{0.5}o₃ for promoting the performance of lithium-ion batteries. *Computational Materials Science* 173 (2020), 109417.
- [64] LARSEN, D. Lecture extra: Hartree vs. hartree-fock, scf, and koopman’s theorem. https://chem.libretexts.org/Courses/BethuneCookman_University/B-CU%3ACH-331_Physical_Chemistry_I/CH-331_Lectures/Lectures/Lecture_Extra%3A_Hartree_vs._Hartree-Fock%2C_SCF%2C_and_Koopman%27s_Theorem, Agosto 2020.
- [65] LEE, E., AND PERSSON, K. A. Li absorption and intercalation in single layer graphene and few layer graphene by first principles. *Nano Letters* 12, 9 (2012), 4624–4628. PMID: 22920219.

- [66] LI, A., YUEN, A. C. Y., WANG, W., DE CACHINHO CORDEIRO, I. M., WANG, C., CHEN, T. B. Y., ZHANG, J., CHAN, Q. N., AND YEOH, G. H. A review on lithium-ion battery separators towards enhanced safety performances and modelling approaches. *Molecules* 26, 2 (2021).
- [67] LI, Q., YANG, J., AND ZHANG, L. Theoretical prediction of blue phosphorene/borophene heterostructure as a promising anode material for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 32 (Aug 2018), 18294–18303.
- [68] LI, X., GAO, H., AND LIU, G. A LDA+U study of the hybrid graphene/anatase TiO₂ nanocomposites: Interfacial properties and visible light response. *Computational and Theoretical Chemistry* 1025 (2013), 30–34.
- [69] LI, Y., YAN, K., LEE, H.-W., LU, Z., LIU, N., AND CUI, Y. Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes. *Nature Energy* 1, 2 (Jan 2016), 15029.
- [70] LINDEN, D., AND REDDY, T. B. *Linden's Handbook of Batteries*. McGrawHill, United States, 2011.
- [71] LINDSTRÖM, H., SÖDERGREN, S., SOLBRAND, A., RENSMO, H., HJELM, J., HAGFELDT, A., AND LINDQUIST, S.-E. Li⁺ ion insertion in tio₂ (anatase). 2. voltammetry on nanoporous films. *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 39 (Sep 1997), 7717–7722.
- [72] LIU, B., ZHANG, Q., JIN, Z., ZHANG, L., LI, L., GAO, Z., WANG, C., XIE, H., AND SU, Z. Uniform pomegranate-like nanoclusters organized by ultrafine transition metal oxide@nitrogen-doped carbon subunits with enhanced lithium storage properties. *Advanced Energy Materials* 8, 7 (2018), 1702347.
- [73] LIU, C., NEALE, Z. G., AND CAO, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* 19, 2 (2016), 109–123.
- [74] LIU, E., WANG, J., SHI, C., ZHAO, N., HE, C., LI, J., AND JIANG, J. Z. Anomalous interfacial lithium storage in graphene/TiO₂ for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces* 6, 20 (2014), 18147–18151.
- [75] LOCKWOOD, D. J. *Nanostructure Science and Technology*. Springer, 2013.
- [76] LOGAN, E., AND DAHN, J. Electrolyte design for fast-charging li-ion batteries. *Trends in Chemistry* 2, 4 (2020), 354–366. Special Issue - Laying Groundwork for the Future.
- [77] LUO, D., CHEN, M., XU, J., YIN, X., WU, J., CHEN, S., WANG, L., AND WANG, H. Polyphenylene sulfide nonwoven-based composite separator with superior heat-resistance and flame retardancy for high power lithium ion battery. *Composites Science and Technology* 157 (2018), 119–125.
- [78] LV, Y., CHEN, B., ZHAO, N., SHI, C., HE, C., LI, J., AND LIU, E. Surface Science Interfacial effect on the electrochemical properties of the layered graphene / metal sulfide composites as anode materials for Li-ion batteries. *Surface Science* 651 (2016), 10–15.

- [79] MACKENZIE WOOK. Future energy – how electric vehicles transform battery demand. <https://www.forbes.com/sites/woodmackenzie/2021/02/18/future-energy--how-electric-vehicles-transform-battery-demand/?sh=4ca424e0555f>, Mayo 2020.
- [80] MADIAN, M., EYCHMÜLLER, A., AND GIEBELER, L. Current Advances in TiO₂ - Based Nanostructure Electrodes for High Performance Lithium Ion Batteries. *Batteries* 4, 7 (2018).
- [81] MADSEN, G. K. H. Functional form of the generalized gradient approximation for exchange: The PBE α functional. *Phys. Rev. B* 75 (May 2007), 195108.
- [82] MANCINI, M., NOBILI, F., TOSSICI, R., WOHLFAHRT-MEHRENS, M., AND MARASSI, R. High performance, environmentally friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on tio₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose. *Journal of Power Sources* 196, 22 (2011), 9665 – 9671.
- [83] MARTINS, P. M., FERREIRA, C. G., SILVA, A. R., MAGALHÃES, B., ALVES, M. M., PEREIRA, L., MARQUES, P. A., MELLE-FRANCO, M., AND LANCEROS-MÉNDEZ, S. TiO₂/graphene and TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications: A computer modeling and experimental study. *Composites Part B: Engineering* 145, March (2018), 39–46.
- [84] MASUDA, Y., GIORGI, G., AND YAMASHITA, K. DFT study of anatase-derived TiO₂ nanosheets/graphene hybrid materials. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 251, 8 (2014), 1471–1479.
- [85] MEDWICK, P. Douglas Hartree and Early Computations in Quantum Mechanics. *Annals of the History of Computing* 10, 2 (1988), 105–111.
- [86] MISHRA, S. B., ROY, S. C., AND NANDA, B. R. K. Electronic structure of graphene/tio₂ interface: Design and functional perspectives. *Applied Surface Science* 542 (2020), 148709.
- [87] MUKHERJEE, S., BANWAIT, A., GRIXTI, S., KORATKAR, N., AND SINGH, C. V. Adsorption and Diffusion of Lithium and Sodium on Defective Rhenium Disulfide: A First Principles Study. *ACS Applied Materials and Interfaces* 10, 6 (2018), 5373–5384.
- [88] MUKHERJEE, S., KAVALSKY, L., AND SINGH, C. V. Ultrahigh Storage and Fast Diffusion of Na and K in Blue Phosphorene Anodes. *ACS Applied Materials and Interfaces* 10, 10 (2018), 8630–8639.
- [89] NEUDECK, S., WALTHER, F., BERGFELDT, T., SUCHOMSKI, C., ROHNKE, M., HARTMANN, P., JANEK, J., AND BREZESINSKI, T. Molecular surface modification of ncm622 cathode material using organophosphates for improved li-ion battery full-cells. *ACS Applied Materials Interfaces* 10 (05 2018).
- [90] NISHI, Y. *Past, Present and Future of Lithium-Ion Batteries. Can New Technologies Open up New Horizons?* Elsevier, 2014.

- [91] ORTMANN, F., BECHSTEDT, F., AND SCHMIDT, W. G. Semiempirical van der waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. *Phys. Rev. B* 73 (May 2006), 205101.
- [92] OULD NE, M. L., ABBASSI, A., EL HACHIMI, A. G., BENYOUSSEF, A., EZ-ZAHRAOUY, H., AND EL KENZ, A. Electronic optical, properties and widening band gap of graphene with ge doping. *Optical and Quantum Electronics* 49, 6 (May 2017), 218.
- [93] PAOLO GIANNOZZI¹, STEFANO BARONI, N. B. M. C. R. C. C. C. D. C. G. L. C. M. C. I. D. A. D. C. S. D. G. S. F. G. F. R. G. U. G. C. G. A. K. M. L. L. M.-S. N. M. F. M. R. M. S. P. A. P. L. P. C. S. S. S. G. S. A. P. S. A. S. P. U., AND WENTZCOVITCH, R. M. Journal of physics: Condensed matter quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (Sept 2009).
- [94] PERDEW, J. P., BURKE, K., AND ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (Oct 1996), 3865–3868.
- [95] PERSSON, K., SETHURAMAN, V. A., HARDWICK, L. J., HINUMA, Y., MENG, Y. S., VAN DER VEN, A., SRINIVASAN, V., KOSTECKI, R., AND CEDER, G. Lithium diffusion in graphitic carbon. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 8 (2010), 1176–1180.
- [96] QI, S.-H., DENG, J.-W., ZHANG, W.-C., FENG, Y.-Z., AND MA, J.-M. Recent advances in alloy-based anode materials for potassium ion batteries. *Rare Metals* 39, 9 (Sep 2020), 970–988.
- [97] RAJEH, A., MORSI, M., AND ELASHMAWI, I. Enhancement of spectroscopic, thermal, electrical and morphological properties of polyethylene oxide/carboxymethyl cellulose blends: Combined ft-ir/dft. *Vacuum* 159 (2019), 430–440.
- [98] RAMSTRÖM, O. Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019 Lithium-ion Batteries. Tech. rep., 2019.
- [99] REDDY, R. C. K., LIN, J., CHEN, Y., ZENG, C., LIN, X., CAI, Y., AND SU, C.-Y. Progress of nanostructured metal oxides derived from metal–organic frameworks as anode materials for lithium–ion batteries. *Coordination Chemistry Reviews* 420 (2020), 213434.
- [100] SCROSATI, B. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, 7 (Jul 2011), 1623–1630.
- [101] SEN, R., AND JOHARI, P. Understanding the lithiation of the sn anode for high-performance li-ion batteries with exploration of novel li–sn compounds at ambient and moderately high pressure. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 46 (Nov 2017), 40197–40206.
- [102] SHEN, Y., SONG, J., AND JIXIN, C. Growth of two-dimensional ultrathin anatase tio₂ nanoplatelets on graphene for high-performance lithium-ion battery.
- [103] SLATER, J. C. Note on Hartree’s Method. *Physical Review Journals Archive* 35 (1930), 210–211.

- [104] SONIA, F. J., JANGID, M. K., ANANTHOJU, B., ASLAM, M., JOHARI, P., AND MUKHOPADHYAY, A. Understanding the Li-storage in few layers graphene with respect to bulk graphite : experimental , analytical and computational study †. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability* 5 (2017), 8662–8679.
- [105] SPREAFICO, C., AND VANDEVONDELE, J. Excess Electrons and Interstitial Li Atoms in TiO₂ Anatase: Properties of the (101) Interface. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 27 (2015), 15009–15018.
- [106] TAKEUCHI, N., AND HUMBERTO-ROMERO, A. *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras*. Fondo de Cultura Económica, CDMX, México, 2019.
- [107] TAO, Y., WANG, P., LIANG, C., YANG, N., HUANG, D., CHEN, H., AND LUO, Y. Tailoring oxygen vacancies in comoo4 for superior lithium storage. *ChemElectroChem* 7, 23 (2020), 4815–4821.
- [108] TEIJIN. Separator for lithium-ion batteries. <https://www.teijin.com/rd/technology/separator/>, Noviembre 2020.
- [109] THEODORUS, G. Hartree-fock and self consistent field. <http://users.auth.gr/tgaitano/TheoNucPhys/hartfock.pdf>, 1998.
- [110] TIELENS, F., CALATAYUD, M., BELTRÁN, A., MINOT, C., AND ANDRÉS, J. Lithium insertion and mobility in the TiO₂-anatase/titanate structure: A periodic DFT study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 581, 2 (2005), 216–223.
- [111] TKATCHENKO, A., AND SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.* 102 (Feb 2009), 073005.
- [112] W., P. Uber den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronen- gruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik* (1925), 765–783.
- [113] WANG, B., WEN, Z., JIN, J., HONG, X., ZHANG, S., AND RUI, K. A novel strategy to prepare ge@c/rgo hybrids as high-rate anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 342 (2017), 521–528.
- [114] WANG, D., CHOI, D., LI, J., YANG, Z., NIE, Z., KOU, R., HU, D., WANG, C., SARAF, L. V., ZHANG, J., AKSAY, I. A., AND LIU, J. Self-assembled tio₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. *ACS Nano* 3, 4 (2009), 907–914.
- [115] WANG, G., WANG, B., WANG, X., PARK, J., DOU, S., AHN, H., AND KIM, K. Sn/graphene nanocomposite with 3d architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* 19 (2009), 8378–8384.
- [116] WANG, H., FAN, S., CAO, Y., YANG, H., AI, X., AND ZHONG, F. Building a cycle-stable fe–si alloy/carbon nanocomposite anode for li-ion batteries through a covalent-bonding method. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12, 27 (2020), 30503–30509. PMID: 32543169.

- [117] WANG, J., ZHOU, Y., XIONG, B., ZHAO, Y., HUANG, X., AND SHAO, Z. Electrochimica Acta Fast lithium-ion insertion of TiO₂ nanotube and graphene composites. *Electrochimica Acta* 88 (2013), 847–857.
- [118] WANG, X., TANG, C., ZHOU, X., ZHU, W., AND CHENG, C. Applied Surface Science Theoretical investigating of graphene / antimonene heterostructure as a promising high cycle capability anodes for fast-charging lithium ion batteries. *Applied Surface Science* 491, May (2019), 451–459.
- [119] WU, D. H., LI, Y. F., AND ZHOU, Z. First-principles studies on doped graphene as anode materials in lithium-ion batteries. *Theoretical Chemistry Accounts* 130, 2 (Oct 2011), 209–213.
- [120] XIA, S.-B., YAN, Y.-X., HUANG, W.-J., YANG, R.-M., SUO, H., LIU, J.-M., CHENG, F.-X., AND LIU, J.-J. In-situ synthesis of nanocomposite from metal-organic frameworks template for high-performance rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* 464 (2020), 228247.
- [121] XIA, Y., ZHENG, J., WANG, C., AND GU, M. Nano Energy Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical applications. *Nano Energy* 49, December 2017 (2018), 434–452.
- [122] XIN, X., ZHOU, X., WU, J., YAO, X., LIU, Z., TECHNOLOGY, M., ACADEMY, C., AND NINGBO, S. Scalable Synthesis of TiO₂ / Graphene Nanostructured Composite with High-Rate Performance for Lithium. 11035–11043.
- [123] YANG, S.-Y., YUE, X.-Y., XIA, H.-Y., LI, X.-L., WANG, T., LI, H., AND FU, Z.-W. Battery prelithiation enabled by lithium fixation on cathode. *Journal of Power Sources* 480 (2020), 229109.
- [124] YAO, P., YU, H., DING, Z., LIU, Y., LU, J., LAVORGNA, M., WU, J., AND LIU, X. Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries. *Frontiers in Chemistry* 7 (2019), 522.
- [125] YILDIRIM, H., GREELEY, J., AND SANKARANARAYANAN, S. K. Effect of concentration on the energetics and dynamics of Li ion transport in anatase and amorphous TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 115, 31 (2011), 15661–15673.
- [126] YOSHINO, A. Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends. *Lithium-Ion Batteries* (jan 2014), 1–20.
- [127] ZACHAU-CHRISTIANSEN, B., WEST, K., JACOBSEN, T., AND ATLUNG, S. Lithium insertion in different tio₂ modifications. *Solid State Ionics* 28-30 (1988), 1176 – 1182.
- [128] ZHANG, H., LIU, J., LIN, X., HAN, T., CHENG, M., LONG, J., AND LI, J. A novel binary metal sulfide hybrid li-ion battery anode: Three-dimensional znco₂s₄/nico₂s₄ derived from metal-organic foams enables an improved electron transfer and ion diffusion performance. *Journal of Alloys and Compounds* 817 (2020), 153293.

- [129] ZHANG, J., CHU, R., CHEN, Y., ZENG, Y., ZHANG, Y., AND GUO, H. Porous carbon encapsulated Mn_3O_4 for stable lithium storage and its ex-situ xps study. *Electrochimica Acta* 319 (2019), 518–526.
- [130] ZHANG, L., WU, H. B., MADHAVI, S., HNG, H. H., AND LOU, X. W. D. Formation of Fe_2O_3 microboxes with hierarchical shell structures from metal–organic frameworks and their lithium storage properties. *Journal of the American Chemical Society* 134, 42 (2012), 17388–17391. PMID: 23057775.
- [131] ZHAO, R., LIANG, Z., ZOU, R., AND XU, Q. Metal-organic frameworks for batteries. *Joule* 2, 11 (2018), 2235–2259.
- [132] ZHAO, W., JI, Y., ZHANG, Z., LIN, M., WU, Z., ZHENG, X., LI, Q., AND YANG, Y. Recent advances in the research of functional electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Current Opinion in Electrochemistry* 6, 1 (2017), 84–91.
- [133] ZHOU, L.-J., HOU, Z. F., AND WU, L.-M. First-principles study of lithium adsorption and diffusion on graphene with point defects. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 41 (Oct 2012), 21780–21787.
- [134] ZHOU, P., YAO, D., ZUO, K., XIA, Y., YIN, J., LIANG, H., AND ZENG, Y.-P. Highly dispersible silicon nitride whiskers in asymmetric porous separators for high-performance lithium-ion battery. *Journal of Membrane Science* 621 (2021), 119001.
- [135] ZUO, X., ZHU, J., MÜLLER-BUSCHBAUM, P., AND CHENG, Y.-J. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy* 31 (2017), 113–143.

Apéndices

5.1. Apéndice de Tablas y figuras

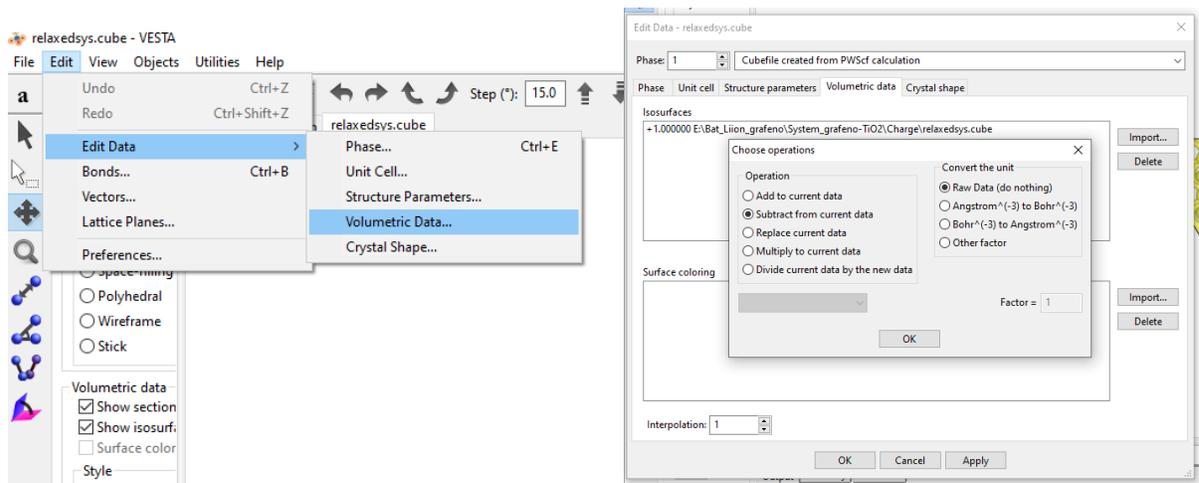


Figura 5.1: Procedimiento para computar la diferencia de densidad de carga en VESTA

d [Å]	Energía [Ry]
1.00	-2116.6309
1.40	-2119.3862
1.80	-2120.2809
2.20	-2120.5898
2.40	-2120.6474
2.60	-2120.6691
2.70	-2120.6714
2.80	-2120.6700
3.00	-2120.6613
3.40	-2120.6394
3.80	-2120.6215
4.20	-2120.6086
4.60	-2120.5993

Tabla 5.1: Tabla de Energía con respecto a la distancia del modelo

5.2. Apéndice de Acrónimos

CMC	Celulosa con Carboximetil
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DOS	Densidad de estados
EIS	Electroscopia de impedancia electroquímica
GGA	Aproximación del gradiente generalizado
HFP	Hexafluoropropileno
LDA	Aproximación de la densidad local
LFP	Batería de fosfato de hierro (LiFePO ₄)
LIB	Batería de ion-litio
LMO	Batería de óxido de manganeso (LiMnO ₂)
MOF	Metal organic Framework, tipo de compuesto que combina estructuras orgánicas y elementos
MWCNT	Nanotubo de carbon multipared
NCA	Compuesto de níquel-cobalto-aluminio
NCM	Compuesto de níquel-cobalto-manganeso
NEB	Nudge Elastic Bond
NSCF	Non self consistent field
OCV	Voltaje de circuito abierto
PBE	Potencial perdew-burke
PEO	Óxido de polietileno
PET	Poliestireno Teraftalato
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
QE	Quantum Espresso
SCF	Self consistent field, Método de campo autoconsistente
SEI	Interfaz sólida electrólito-electrodo
SEM	Microscopio electrónico de barrido
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TMO	Óxidos de metales de transición
USPP	Pseudopotenciales ultrasuaves
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis