

Informe del Practicanato Profesional de
Licenciatura en Química

Estudio teórico y experimental de los
procesos de deposición y disolución de Litio
metálico

Alumna: Paula Valentina Saravia

Instructor Docente: Sergio Alexis Paz

El agradecimiento especial es para Andrea Calderón, por su
apoyo a lo largo de este trabajo :)

Introducción

El uso de Litio metálico (Li) como ánodo para baterías recargables es un objetivo primario en el campo de investigación del almacenamiento de energía. Esto cobra mayor importancia dentro de un panorama de cambio climático, donde se buscan fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles, que generen un menor impacto ambiental. Entre las características que hacen que Li sea un material muy estudiado en este campo se encuentran el valor de potencial rédox de la hemicupla Li^+/Li , que es el más bajo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Además, como es un elemento muy liviano tiene una alta capacidad energética teórica. El litio metálico es también necesario para las nuevas generaciones de baterías como Li-S o Li-O, que se proyectan como reemplazo de las de Li-ion, superando su capacidad gravimétrica hasta más de 10 veces^(1,2,3).

Entre las principales líneas de investigación en este campo, se encuentra expandir el conocimiento actual sobre los mecanismos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito de la batería de Li metálico. La alta reactividad del Li genera en esta interfase una capa de electrolito sólido auto-pasivante, identificada como SEI por sus siglas en inglés. Durante el ciclado de la batería la deposición no es homogénea y en la interfaz Li-SEI ocurre el crecimiento Li de alta área superficial (HSAL, por las siglas en inglés) o dendrítico. Esta estructura puede no redisolverse completamente, y con su crecimiento continuo causar un cortocircuito. También las formaciones de HSAL pueden desprenderse como “Li muerto”, sin contacto con el electrodo, aumentando la resistencia de la batería. Estudiar estos procesos puede permitir encontrar formas de evitarlos, solucionando de esta manera los problemas de seguridad y eficiencia que implican^(3,4,5).

La investigación de los mecanismos de formación de HSAL se puede realizar tanto de manera teórica-computacional como experimental. Conseguir un complemento entre ambas perspectivas resulta útil para atender la complejidad del problema que se presenta.

Objetivos

- Establecer hipótesis sobre los procesos fundamentales que tienen lugar en la formación de HSAL, someterlas a prueba mediante simulaciones computacionales y plantear estrategias para controlar o suprimir este crecimiento.
- Aprender aspectos fundamentales de la simulación de sistemas nanoscópicos. Interiorizarse con métodos convencionales (e.g. dinámica molecular, Monte Carlo), el análisis de datos y el uso de supercomputadoras.
- Realizar medidas experimentales que ayuden a interpretar las simulaciones y a reforzar las conclusiones obtenidas.
- Incorporar habilidades prácticas del trabajo diario de un laboratorio: plantear hipótesis, diseñar un experimento, llevarlo a cabo e interpretar resultados obtenidos.
- Aprender el manejo de distintas técnicas de caracterización física y electroquímicas con aplicaciones en baterías.

Metodología

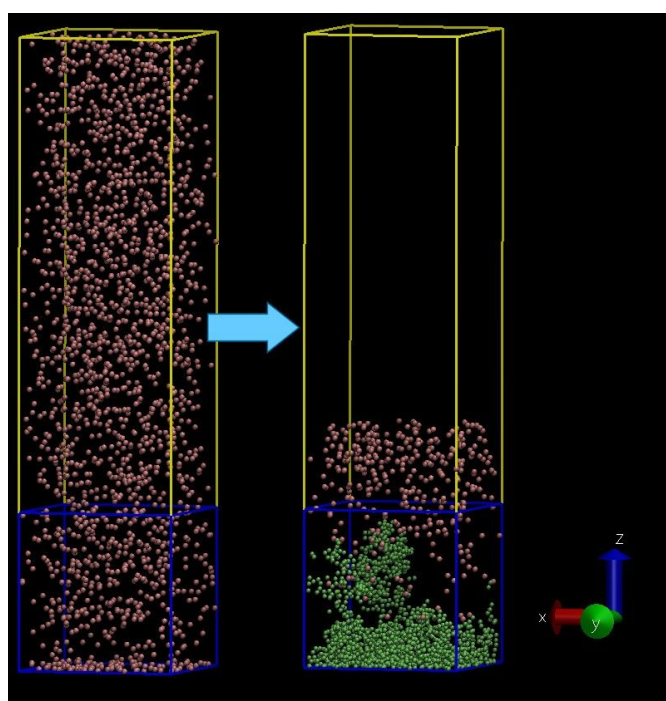
Se describen a continuación las metodologías llevadas a cabo, diferenciando entre las asociadas a las simulaciones computacionales y las correspondientes al trabajo experimental de laboratorio.

Computacional

Para simular el crecimiento de HSAL sobre un electrodo de Li metálico se diseñó un modelo de deposición, inspirado en el de Mayers *et al*⁽⁶⁾, para hacer un estudio mediante dinámica molecular. Se pueden obtener con esta técnica trayectorias de las partículas de un sistema de interés, mediante la implementación de un algoritmo que permita integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento de dinámica clásica, o dinámica estocástica, por ejemplo. Siguiendo los principios de la mecánica estadística, esta ecuación de movimiento elegida determina el ensamble termodinámico de la simulación, que es una construcción teórica que permite delimitar las condiciones macroscópicas del sistema y cómo obtener propiedades termodinámicas a partir de él, de manera estadísticamente representativa. El ensamble utilizado en el modelo trabajado es el gran canónico, donde se trabaja a potencial químico, volumen y temperatura constantes (por lo que se lo identifica como μVT).

Fig. 1, imagen representativa de las configuraciones inicial (izquierda) y final (derecha) de una de las simulaciones realizadas

Se consideró la electrodeposición de iones Li sobre un electrodo cuadrado plano. En la Fig. 1 se muestran la primera y la última configuraciones de una de las simulaciones realizadas,



donde se pueden observar los elementos considerados en el modelo de simulación. En rosa se ven las partículas de Li^+ , y en verde, el Li metálico (estado de oxidación 0) ya depositado sobre el plano xy considerado la superficie del electrodo (donde $z=0$). La forma en la que un evento de deposición puede ocurrir se explicará más abajo. Se destaca una región del espacio simulado, considerada el *sistema* (cubo azul en la Fig. 1), que es donde se calculan las propiedades termodinámicas. Por encima del sistema, otra región actúa como un *reservorio* de partículas (prisma amarillo en la Fig. 1) permitiendo mantener el potencial químico del sistema descrito. Entre ambos volúmenes las partículas se mueven libremente. La altura en el eje z y, por lo tanto, el volumen del reservorio cambian a lo largo de la simulación, según como se describirá más adelante. Aplican condiciones de contorno periódicas en las caras que no son bases del prisma de la Fig. 1. El movimiento de los iones Li^+ se calcula según las ecuaciones de dinámica para un movimiento Browniano. En particular, se utilizó la ecuación de Langevin, $m \frac{dv}{dt} = -\lambda v + \eta(t)$

donde m es la masa, v la velocidad, t el tiempo, η un término de “ruido”, y λv es la fuerza viscosa dada por el medio continuo. Esta ecuación se implementó con un algoritmo de Ermak. De esta forma se cumplen dos objetivos: considerar la interacción con un solvente implícito mediante un coeficiente de fricción, y mantener la distribución a temperatura T constante. Al igual que en el modelo de Meyers, por el apantallamiento de carga en distancias cortas no se consideran efectos de migración iónica, ni tampoco la interacción con posibles aniones presentes en el solvente.

Los iones Li^+ en movimiento dentro del *sistema* se reducen con cierta probabilidad p al acercarse dentro de cierta distancia de transferencia electrónica (TE) r_{TE} al plano xy inferior o a otra partícula ya depositada. Esta probabilidad p permite regular la deposición sobre el electrodo, que dentro del modelo desarrollado es análogo a variar la densidad de corriente. Si el evento de TE ocurre, la partícula queda inmóvil y pasa a formar parte del electrodo. Si no ocurre, la partícula rebota alejándose del litio depositado o del electrodo. Se utilizó un potencial de Lennard-Jones truncado (LJt) para la interacción repulsiva entre todas las

partículas.

Para regular μ se siguió el método propuesto por Hoang *et al*⁽⁷⁾. A medida que ocurren eventos de deposición, iones Li^+ del reservorio difunden hacia el sistema, para mantener la concentración de iones que podrían reducirse. El plano xy superior del reservorio actúa como pistón: a medida que los iones Li^+ entran al sistema, este plano baja reduciendo el volumen para mantener la densidad ρ (así como μ) constante.

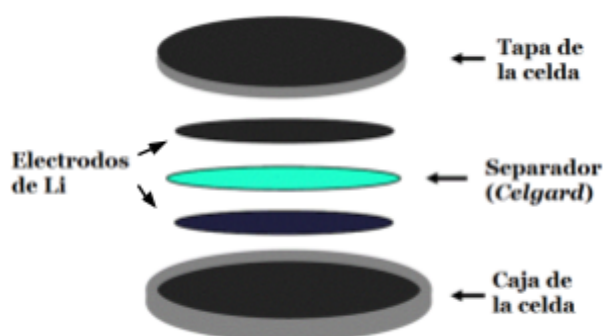
Siguiendo el modelo y las metodologías descritas, se desarrolló un programa en Fortran 90 con el que se pudieron obtener las trayectorias de la dinámica molecular, y las propiedades de interés. Cada simulación cuenta de 100000 pasos, donde cada paso equivale a 10^{-2} picosegundos, con lo que una simulación completa dura 1000 ps. Estas simulaciones se realizaron en el *cluster* de cómputo del Departamento de Química Teórica y Computacional. En la Tabla 2 se resumen los parámetros más relevantes usados en las simulaciones.

Tabla 2, parámetros utilizados en la simulación

Temperatura	300 K
Número de partículas	2000
Radio mínimo para LJt r_{\min}	3,2 Å
ϵ/k_B de LJt	713,6 K
Distancia de TE r_{TE}	3,5 Å
Coefficiente de fricción	1 ps ⁻¹
Tamaño del sistema	100 Å * 100 Å * 100 Å
Tamaño inicial del reservorio	100 Å * 100 Å * 300 Å

Experimental

Para las determinaciones experimentales se prepararon celdas tipo botón, como en la Fig. 2. Se trabajó en una caja de guantes, controlando que la cantidad de O_2 y H_2O presentes sea menor a 0,5 ppm. En todas las celdas se utilizó un separador Celgard® 2325. Para los ciclados deposición-disolución a densidad de corriente constante se prepararon celdas simétricas, es decir, con discos de litio metálico de 12 mm de diámetro como ánodo y cátodo. Se usaron electrolitos compuestos por una mezcla de 1,3-dioxolano (DOL) y 1,2-dimetoxietano (DME) en proporción 1:1 V/V con sal de bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI) en concentración 1M. Se realizaron experimentos con este electrolito (denominado *electrolito sin aditivo*) y con el mismo electrolito con agregado de $Li_2B_4O_7$ 0,1 %P/V como aditivo (denominado *electrolito con aditivo*). Cada celda se preparó con 30 μ L de electrolito. Los ciclados de disolución/deposición de litio se realizaron a corriente constante de 1 o 10 mA/cm^2 , con dos criterios de corte: por tiempo luego de una hora, por



potencial entre -2 y 2 V (vs. Li/Li^+). En total se hicieron 100 ciclos. En la Tabla 1 se resumen las determinaciones realizadas, indicando los distintos valores de densidad de corriente.

Fig. 2, esquema⁽⁸⁾ del armado de una celda simétrica Li|Li

Tabla 1, celdas simétricas Li|Li preparadas

Electrolito	Densidad de corriente
DOL:DME LiTFSI 1 M	1 y 10 mA/cm^2
DOL:DME LiTFSI 1 M, con $Li_2B_4O_7$ 0,1 %P/V	10 mA/cm^2

Se hicieron voltametrías cíclicas (CV) de barrido lineal para evaluar la estabilidad electroquímica del electrolito con aditivo. Para este caso se prepararon celdas como las descritas previamente, reemplazando un electrodo de Li por un disco de acero. La velocidad de barrido fue 1 mV/s en cada caso, y la celda fue ciclada entre 0 y 5 V con respecto a Li/Li⁺.

Todos los experimentos se realizaron en el Laboratorio de Energías Sustentables en la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación.

Resultados y discusión

Computacionales

En este trabajo se estudió el efecto de diferentes valores de probabilidad de transferencia electrónica (TE) p sobre el modelo desarrollado. Se utilizaron valores de $p= 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ y 1 , donde un valor de $p= 1$ implica que todos los intentos de TE son aceptados, y uno de $p= 0$ que todos son rechazados. Para cada valor de p se realizaron 10 simulaciones independientes. Esto permitió coleccionar la estadística necesaria para determinar valores promedios y sus errores asociados para las distintas propiedades estudiadas. En la Fig. 3 se muestran las configuraciones finales resultantes de las trayectorias de 5 de las simulaciones realizadas, una para cada p trabajada.

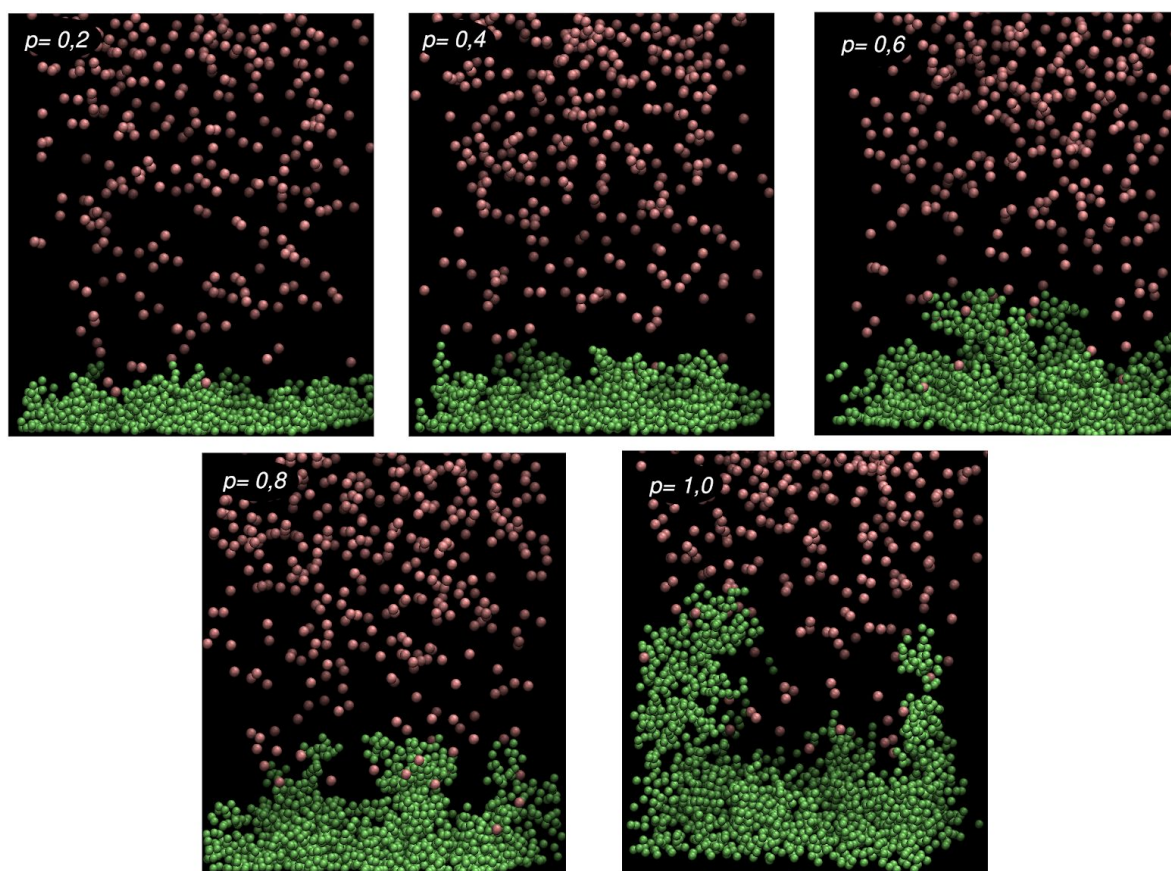


Fig. 3, imágenes representativas de la configuración final de las simulaciones realizadas a diferentes valores de p , indicadas en cada una

Se puede observar en la Fig. 3 que el modelo propuesto conduce efectivamente a la formación de HSAL. Además, al aumentar la probabilidad de TE p , parece aumentar la cantidad de Li depositado. Para comprobar esta afirmación, en la Fig. 4 se muestra un gráfico del total de Li depositado sobre la superficie del electrodo en función de p .

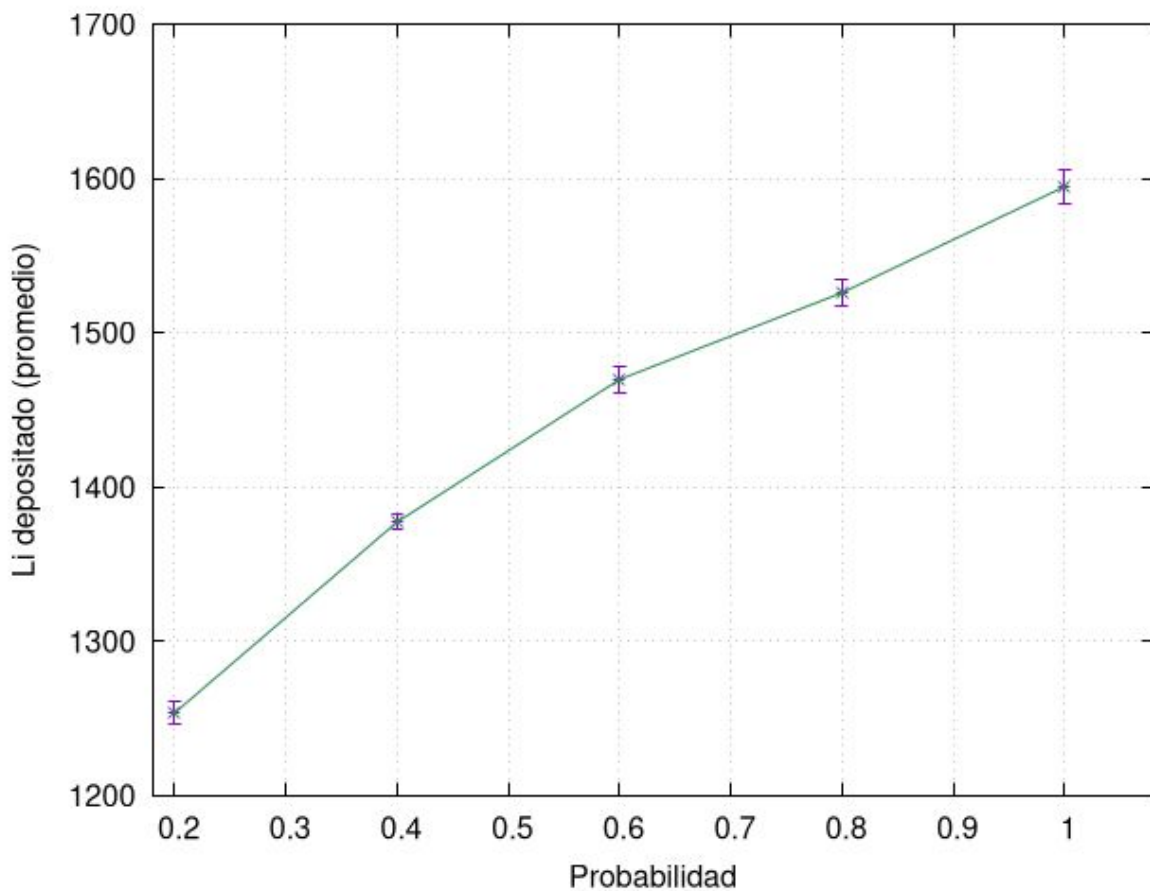


Fig. 4, total de Li depositado vs. cada probabilidad de TE

Para continuar con un análisis morfológico, en la Fig. 5 se muestra el histograma normalizado del número de coordinación de los átomos de Li depositados para cada una de las probabilidades p estudiadas. A partir de este gráfico se puede estimar la probabilidad de encontrar un determinado número de vecinos Li coordinando a otro Li. Como tendencia general se puede observar que el Li depositado presenta bajos números de coordinación (principalmente entre 0 y 2 Li vecinos). Por otro lado, a medida que disminuye la p los números de coordinación altos toman mayor

importancia, lo que indica una estructura menos porosa. Este resultado también es consistente con el proceso de extensión de las ramificaciones de las dendritas frente al proceso de ensanchamiento.

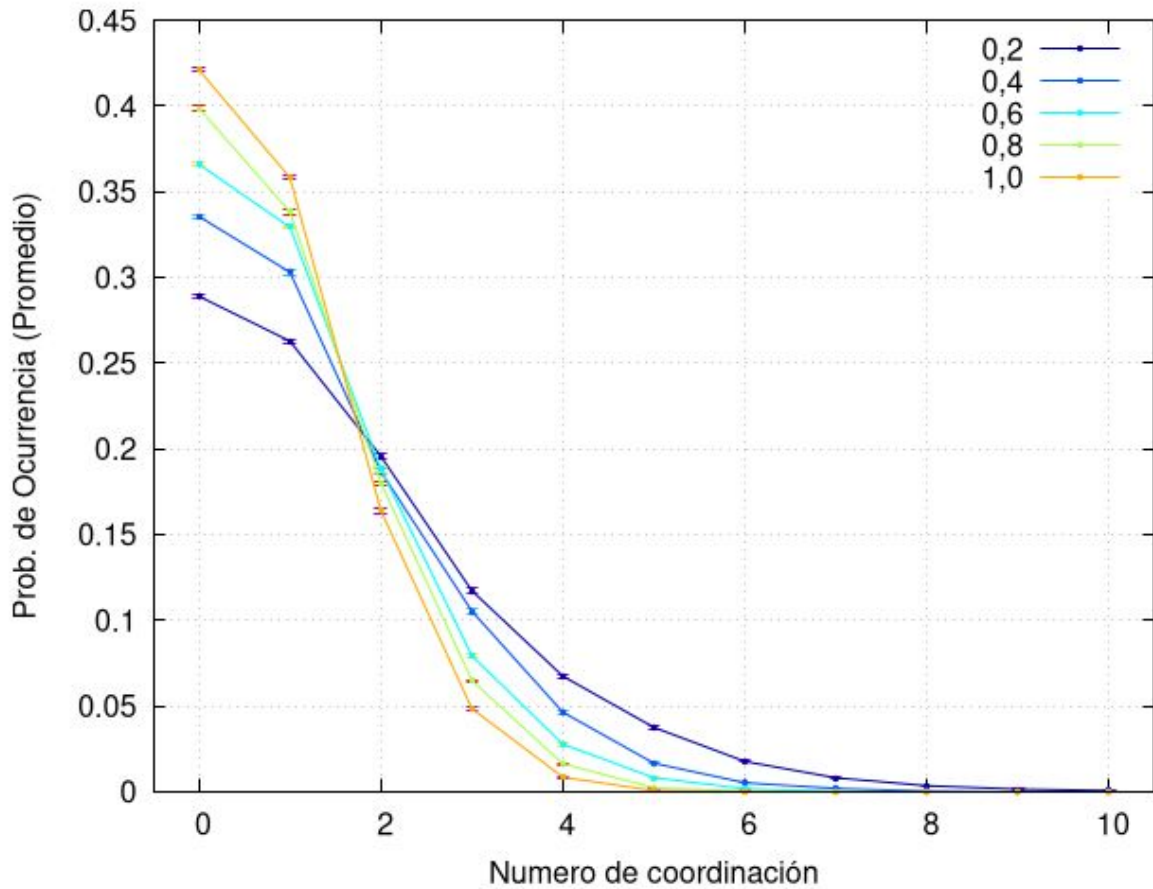


Fig. 5, Probabilidad de encontrar un número dado de vecinos Li coordinando a otro Li, para todas las probabilidades p

Por otro lado, para observar el grado de inhomogeneidad de la deposición sobre el electrodo se hicieron mapas 2D de su superficie. Esto se realizó desarrollando un programa en Fortran 90, que permite obtener mapas de altura máxima. Este programa se diseñó de forma que se pueda fácilmente extender a la medición de otra propiedad de interés. Además, el programa permite modificar la forma en la que contribuye cada partícula Li a esa propiedad. En los resultados que se muestran cada Li contribuye con un círculo de diámetro 2,5 Å en donde se determina la máxima altura de la dendrita en z .

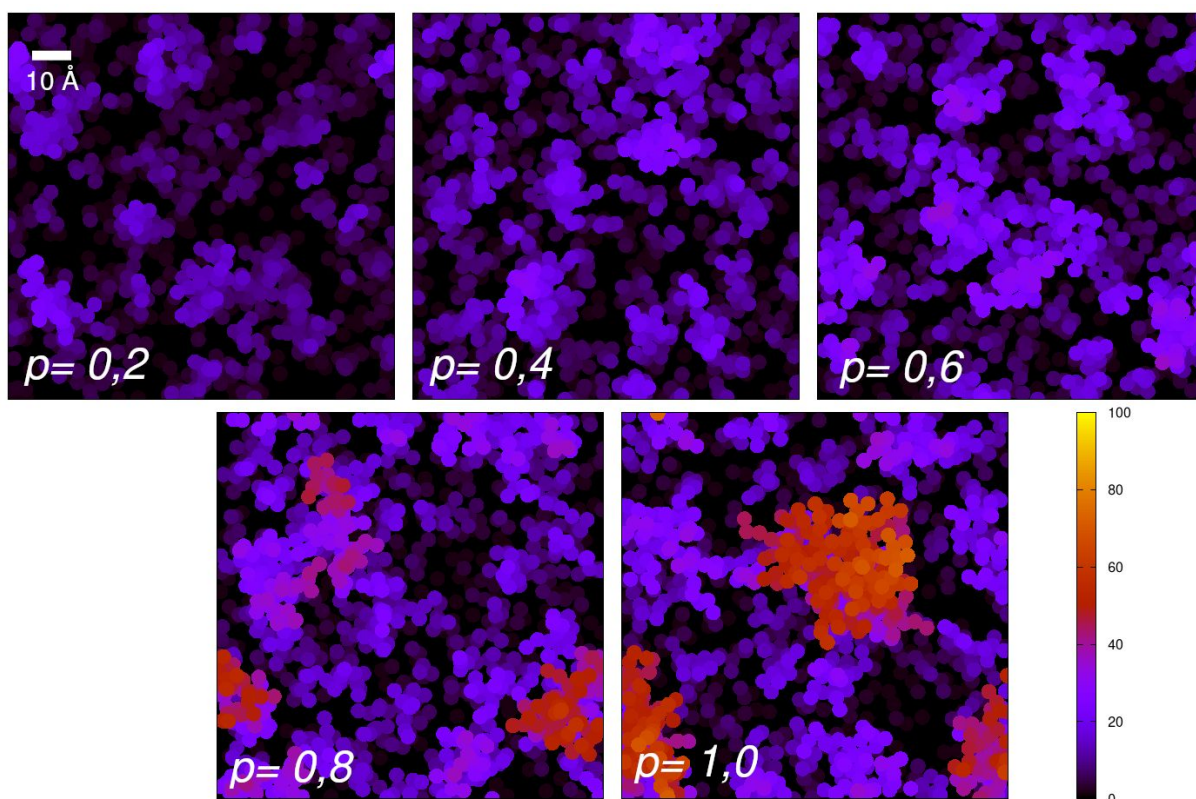


Fig. 6, mapas de altura máxima para todas las probabilidades p estudiadas. La escala de color indica la altura en Å sobre el eje z

En la Fig. 6 se muestran algunos de los mapas obtenidos para cada p . Estos son representativos de los resultados, como puede verse al comparar con los demás mapas presentados en el anexo. Se puede observar que este tipo de representación permite distinguir formaciones individuales que se pueden caracterizar como dendritas del tipo árbol o ramificadas. Estas formaciones toman importancia a medida que aumenta p , lo que es consistente con los resultados descritos anteriormente.

Experimentales

En la Fig. 7 se observa la respuesta obtenida para el primer ciclo de voltametría cíclica hecha con electrolito con aditivo en una celda con electrodos de acero y Li,

como fue descrita previamente. Se observan algunos picos de reacción que pueden deberse a diferentes procesos de deposición-disolución sobre la superficie de acero utilizada como electrodo de trabajo. No se observa descomposición del electrolito en la ventana de potencial utilizada, lo que indica que el electrolito es estable en las condiciones utilizadas en los experimentos.

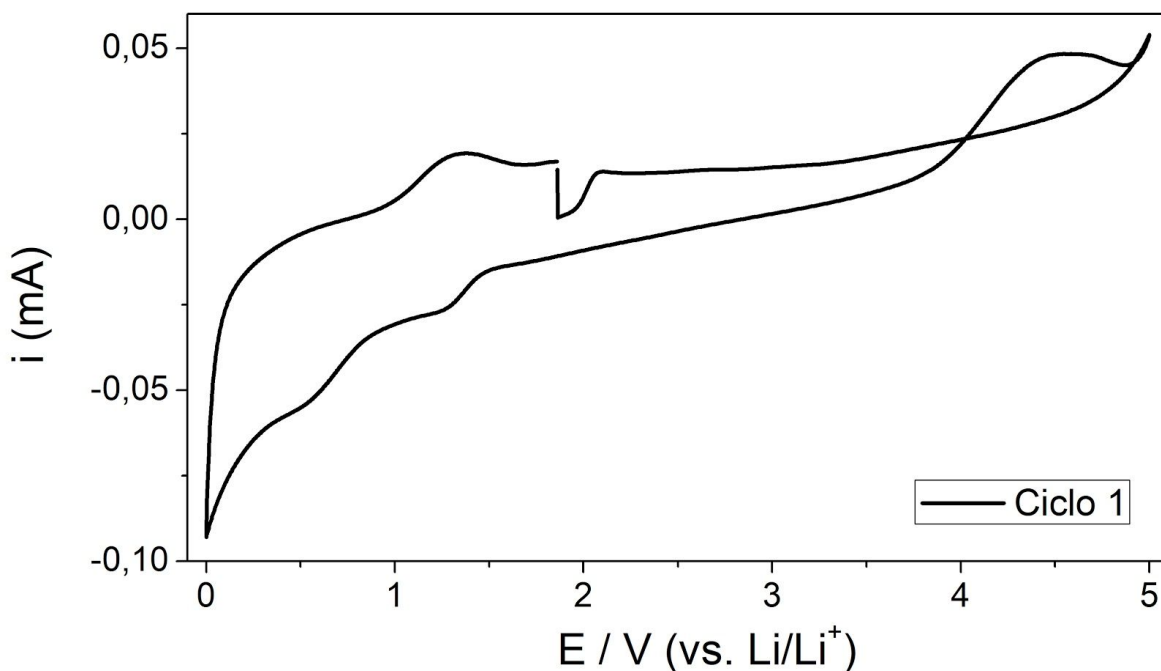


Fig. 7, primer ciclo de la voltametría cíclica a 1 mV/s, entre 0 y 5 V vs. Li/Li^+ , para la celda con electrolito con aditivo

En las Figs. 8 y 10 se pueden observar las respuestas de potencial en función del tiempo para ciclados galvanostáticos de deposición-disolución de litio en celdas simétricas Li/Li , con diferentes electrolitos y a distintas densidades de corriente j . En la Fig. 9 se muestran algunos ciclos seleccionados de los 100 galvanostáticos realizados. Para electrolito sin aditivo (Figs. 8 *a* y *b*, Figs. 9 *a* y *b*), se muestran los ciclados realizados a 1 y 10 mA cm^{-2} . Para ambas condiciones se observa una disminución del sobrepotencial luego de los primeros ciclos, comportamiento típicamente observado en este tipo de sistemas⁽⁹⁾. Esto está relacionado con que pueden tomar varios ciclos de deposición y disolución antes de que el sistema de

una respuesta estable, como ocurre con el perfil a 1 mA cm^{-2} . Al comienzo de cada experimento las superficies de los electrodos de Li, cubiertas con SEI formada espontáneamente, son frescas y el sobrepotencial de la celda es mayor debido a que se están generando sitios de reacción y canales de conducción de Li^+ a través de la SEI.

En las Figs. 8 y 9 (*a* y *b*), se observa además que el sobrepotencial es mayor a mayor densidad de corriente, en algunos ciclos hasta aproximadamente 10 veces. Se puede relacionar este resultado con los ya descritos de las simulaciones, donde se encontró que una mayor probabilidad de TE, equivalente a tener una mayor densidad de corriente, implica la formación de dendritas más ramificadas, es decir, más HSAL. Con más cantidad de HSAL sobre la superficie, el sobrepotencial aumenta debido a una mayor formación de litio inactivo durante los procesos de disolución, de acuerdo a lo reportado en bibliografía. Cuando se produce la acumulación de Li inactivo sobre la superficie del electrodo, se generan rugosidades y aumenta el tiempo de difusión de los iones Li, que es lo que aumenta el sobrepotencial de la celda. Por otro lado, si el crecimiento dendrítico es importante, y la distancia entre los electrodos varía constantemente, el sobrepotencial muestra aumentos y disminuciones de potencial repentinas y aleatorias⁽⁹⁾. Esto explicaría la inestabilidad del perfil a lo largo de los ciclos, frente a la mejor estabilidad a 1 mA cm^{-2} , que podría asociarse con menor formación de dendritas.

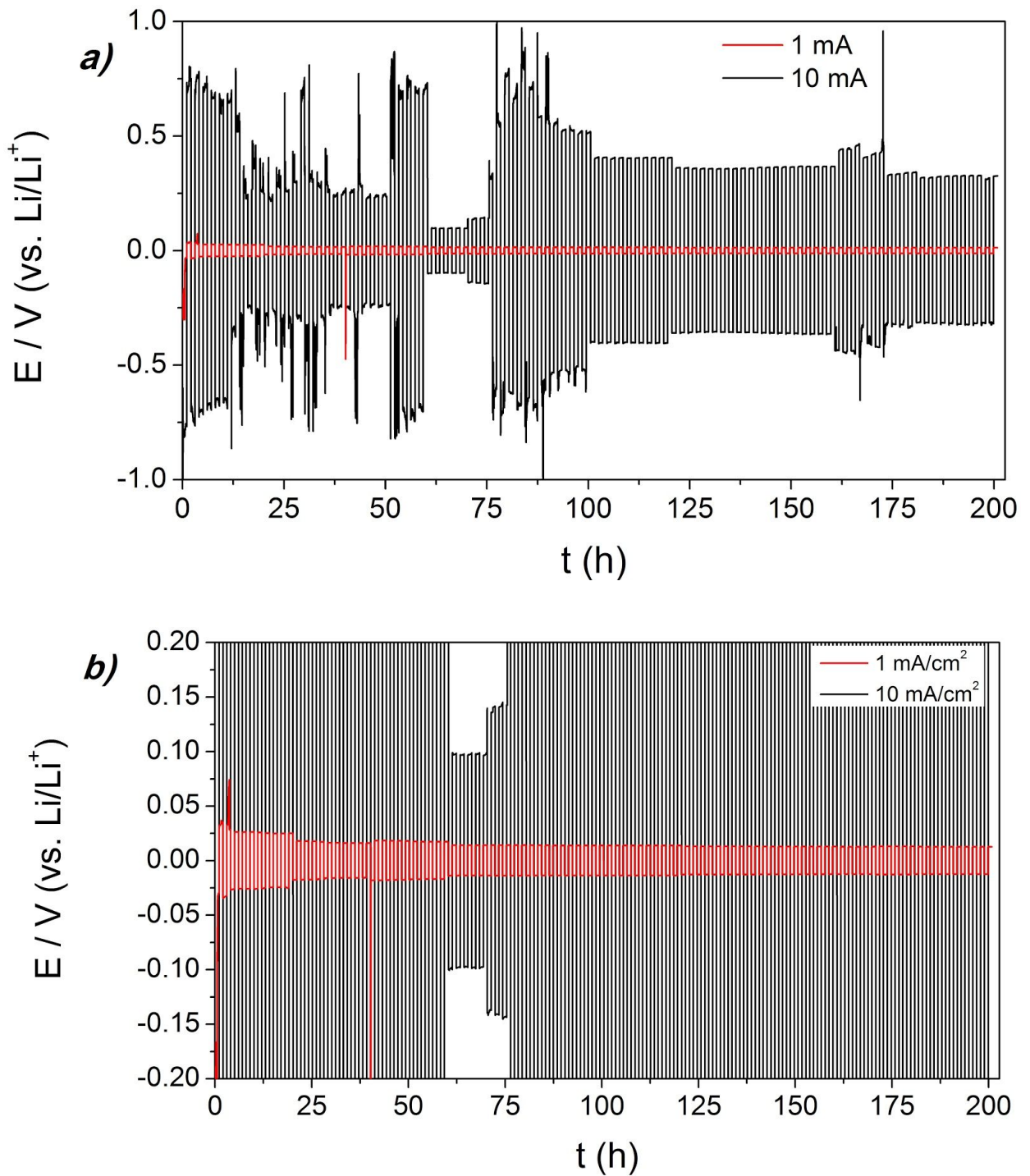


Fig. 8, perfiles de potencial para ciclado galvanostático de una celda simétrica Li|Li con electrolito sin aditivo, a densidad de corriente 1 y 10 mA cm⁻², graficado en diferentes escalas de potencial: *a)* entre 1,0 y -1,0 V, *b)* entre -0,2 y 0,2 V

Para electrolito con aditivo, se muestra el ciclado correspondiente a 10 mA cm^{-2} en la Fig. 9 c, y en la 10, comparado con el ciclado del electrolito sin aditivo a la misma densidad de corriente. Se puede observar que el agregado de aditivo disminuye mucho el sobrepotencial, y que el perfil es también más estable. El agregado de ciertos aditivos al electrolito puede favorecer la formación de una SEI con propiedades más homogéneas. Esto influye directamente en el valor y estabilidad del sobrepotencial, de acuerdo a lo discutido previamente. Se podría decir que el agregado de aditivo logra un menor sobrepotencial porque ayuda a que la deposición de Li sea más homogénea, evitando así la formación de dendritas en la forma que ocurriría sin aditivo. Estos resultados concuerdan con otros reportados en bibliografía⁽¹⁰⁾.

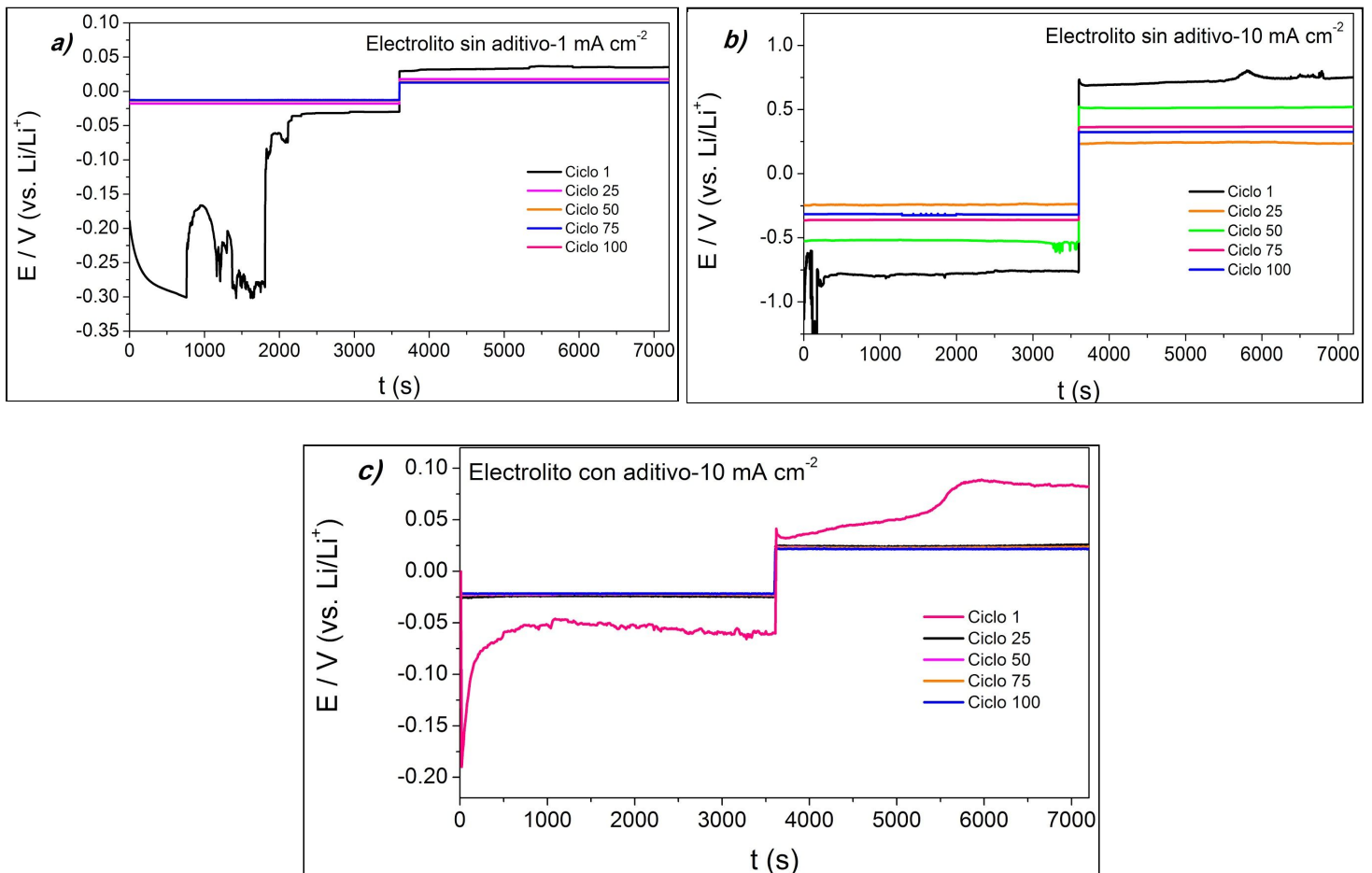


Fig. 9, algunos ciclos galvanostáticos para las celdas simétricas Li|Li estudiadas. Electrolito sin aditivo a a) 1 mA cm^{-2} y b) 10 mA cm^{-2} ; c) electrolito con aditivo a 10 mA cm^{-2}

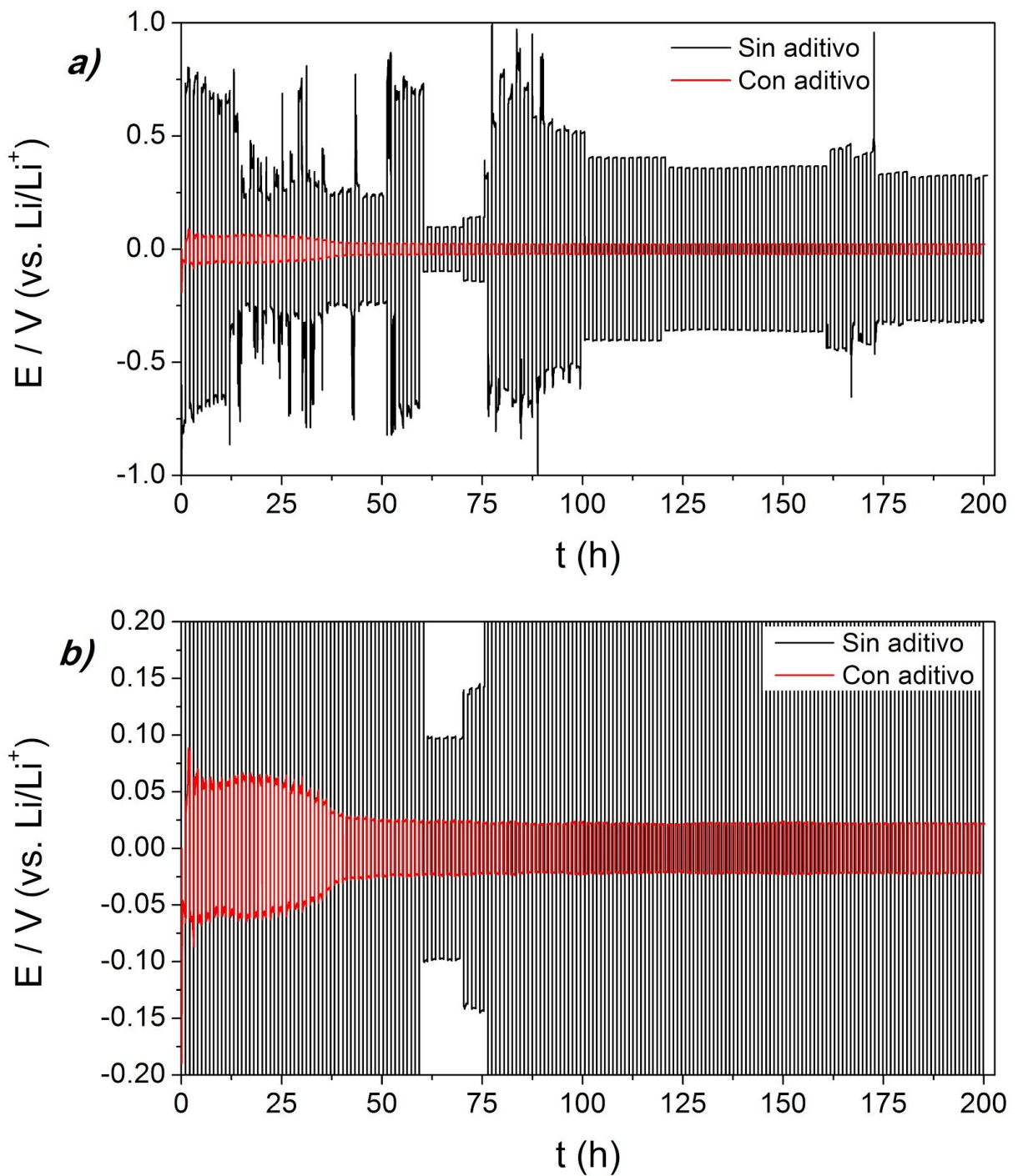


Fig. 10, perfil de potencial para ciclado galvanostático de una celda simétrica $\text{Li}|\text{Li}$ a densidad de corriente 10 mA cm^{-2} , con electrolito sin aditivo y con aditivo, graficado en diferentes escalas de potencial: *a)* entre $1,0$ y $-1,0$ V, *b)* entre $-0,2$ y $0,2$ V

Conclusiones

Se pudo desarrollar un modelo de dinámica molecular que permitió observar la formación de HSAL. Los resultados obtenidos permitieron establecer una relación entre la probabilidad de transferencia electrónica (densidad de corriente) y las alteraciones de la superficie del electrodo. Se pudo analizar el crecimiento y la morfología de HSAL, lo cual resultó consistente con el trabajo experimental realizado, donde a mayor densidad de corriente se observó una mayor resistividad de la celda, comportamiento que se asocia a una mayor formación de HSAL durante los ciclados.

El trabajo presenta diferentes proyecciones. Los programas de simulación y análisis desarrollados fueron diseñados para permitir continuar los estudios. Pueden añadirse otros elementos al modelo (*e.g.* campo eléctrico, solvente explícito), así como también estudiar la variación de algunos de los parámetros utilizados (*e.g.* viscosidad del medio). Por otro lado, los electrodos de Li de las celdas construidas serán observadas mediante microscopía SEM, lo que se puede contrastar directamente con los resultados obtenidos.

Finalmente, durante el desarrollo de este practicanato me familiaricé con las herramientas cotidianas de los laboratorios computacional y experimental, incorporando aspectos fundamentales de ambos entornos de trabajo.

Referencias y bibliografía

- (1) Yang, H.; Guo, C.; Naveed, A.; Lei, J.; Yang, J.; Nuli, Y.; Wang, J. Recent progress and perspective on lithium metal anode protection. *Energy Storage Materials*, **2018**, *14*, 199–221.
- (2) Zhang, X.-Q.; Cheng, X.-B.; Zhang, Q. Advances in Interfaces between Li Metal Anode and Electrolyte. *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, *5*, 1701097.
- (3) Wang, A.; Kadam, S.; Li, H.; Shi, S.; Qi, Y. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Computational Materials*, **2018**, *15*.
- (4) Ding, F.; Xu, W.; Chen, X.; Zhang, J.; Engelhard, M.H.; Zhang, Y.; Johnson, B.R.; Crum, J.V.; Blake, T.A.; Liu, X.; Zhang, J.-G. Effects of Carbonate Solvents and Lithium Salts on Morphology and Coulombic Efficiency of Lithium Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1894-A1901.
- (5) Selis, L. A.; Seminario, J. M. Dendrite formation in silicon anodes of lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 5255–5267.
- (6) Mayers, M. Z.; Kaminski, J. W.; Miller, T. F. Suppression of Dendrite Formation via Pulse Charging in Rechargeable Lithium Metal Batteries. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (50), 26214–26221.
- (7) Hoang, H.; Galliero, G. Grand canonical-like molecular dynamics simulations: Application to anisotropic mass diffusion in a nanoporous medium. *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 184702.
- (8) *Adaptada de* Yu, X.; Manthiram, A. A class of polysulfide catholytes for lithium–sulfur batteries: energy density, cyclability, and voltage enhancement. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 2127-2136.
- (9) Calderón, C.A.; Vizintin, A.; Bobnar, J.; Barraco, D.; Leiva, E.; Visintin, A.; Fantini, S.; Fischer, F.; Dominko, R. Lithium Metal Protection by a Cross-Linked Polymer Ionic Liquid and Its Application in Lithium Battery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *en prensa*.

-(10) Pang, Q.; Liang, X.; Shyamsunder, A.; Nazar, L. F. An In Vivo Formed Solid Electrolyte Surface Layer Enables Stable Plating of Li Metal. *Joule* **2017**, 1–16.

-Allen, M. P., Tildesley, D. J. 1987. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon: Oxford.

-Cramer, C. J. 1961. *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd ed. Wiley.

Anexo

A continuación se muestran los mapas de altura máxima para todas las probabilidades de transferencia electrónica p estudiadas, agrupados según el valor de p . La escala de color en cada figura indica la altura en Å sobre el eje z .

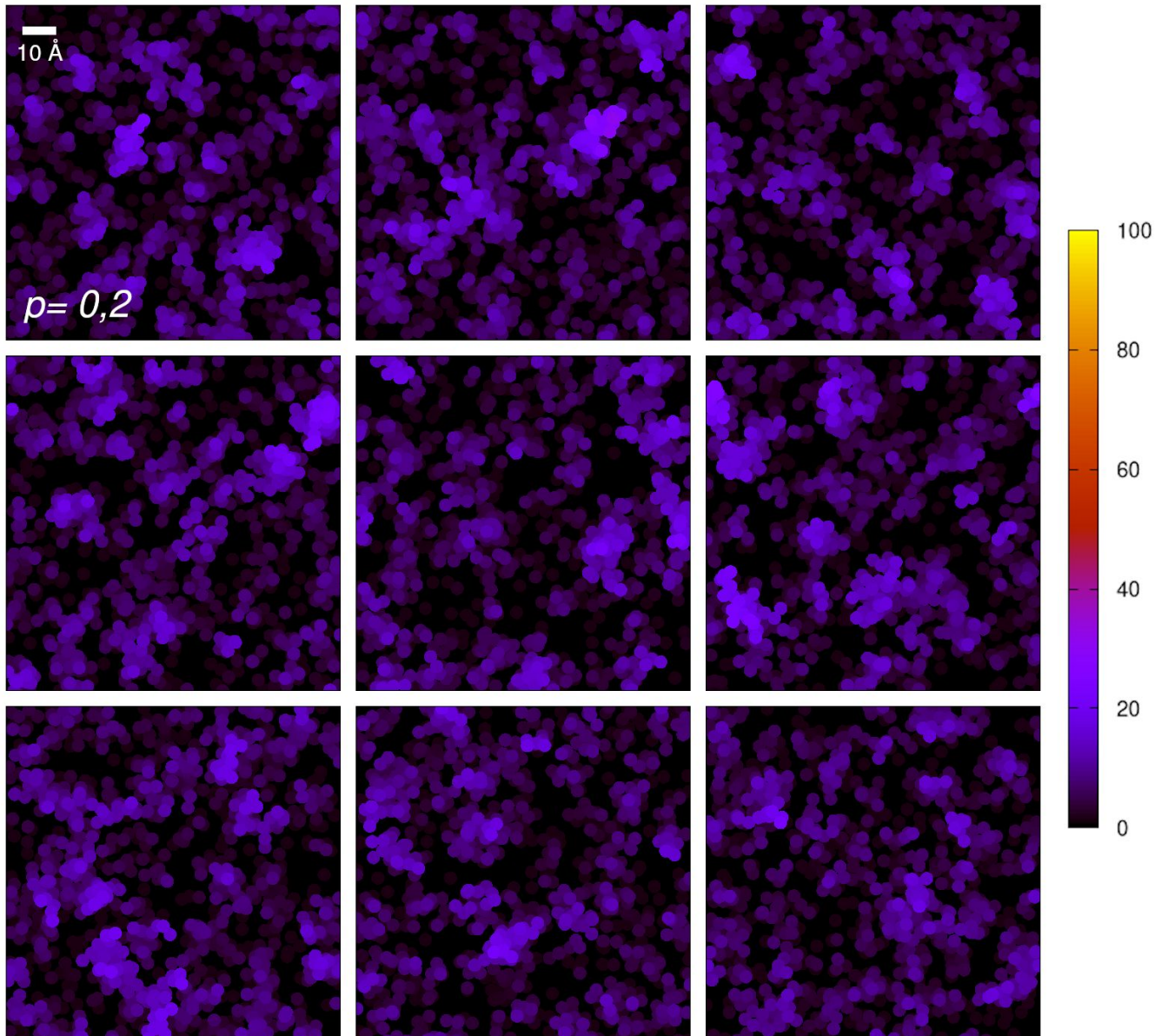


Fig. A, mapas de altura máxima para $p=0,2$

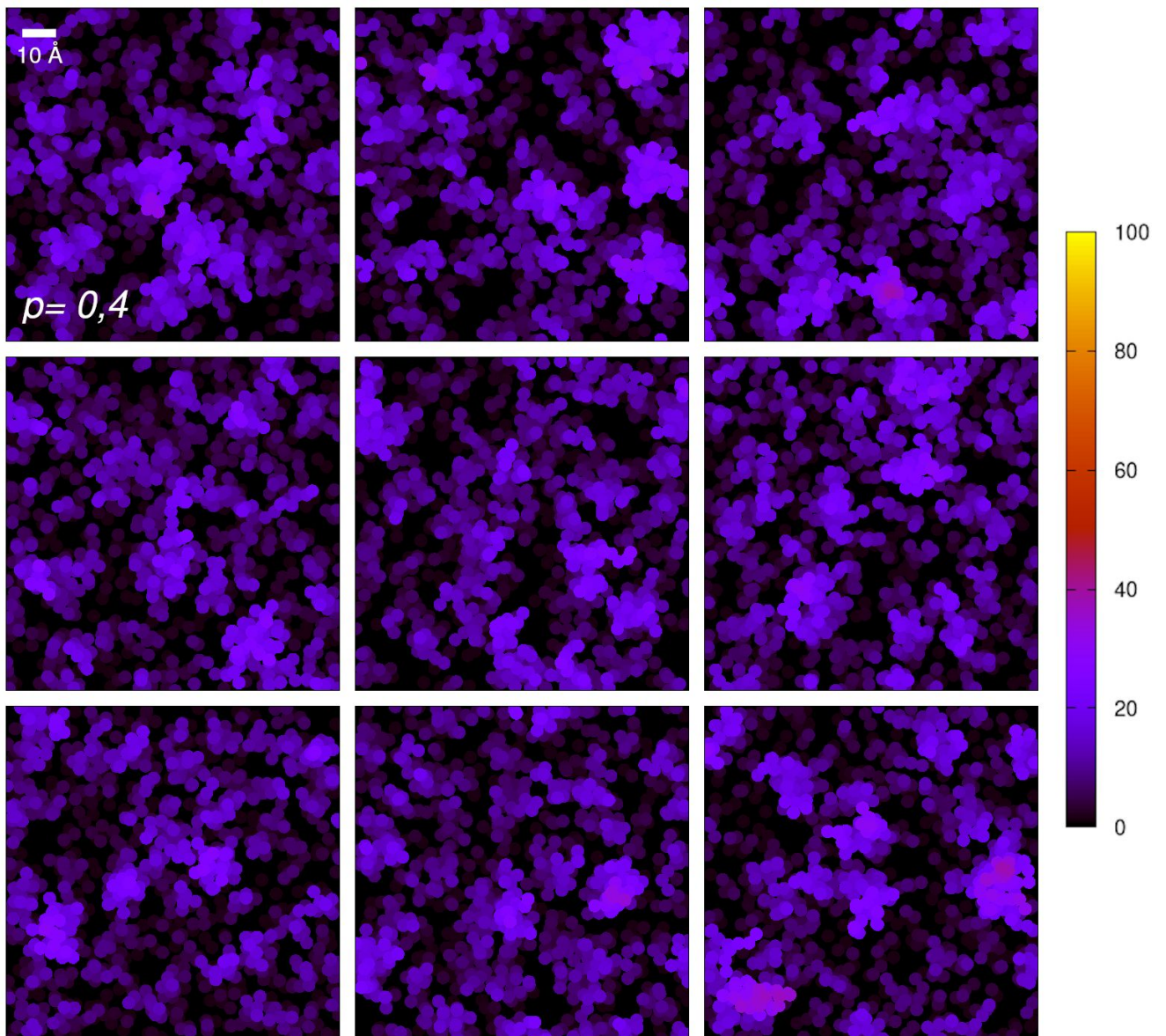


Fig. B, mapas de altura máxima para $p=0,4$

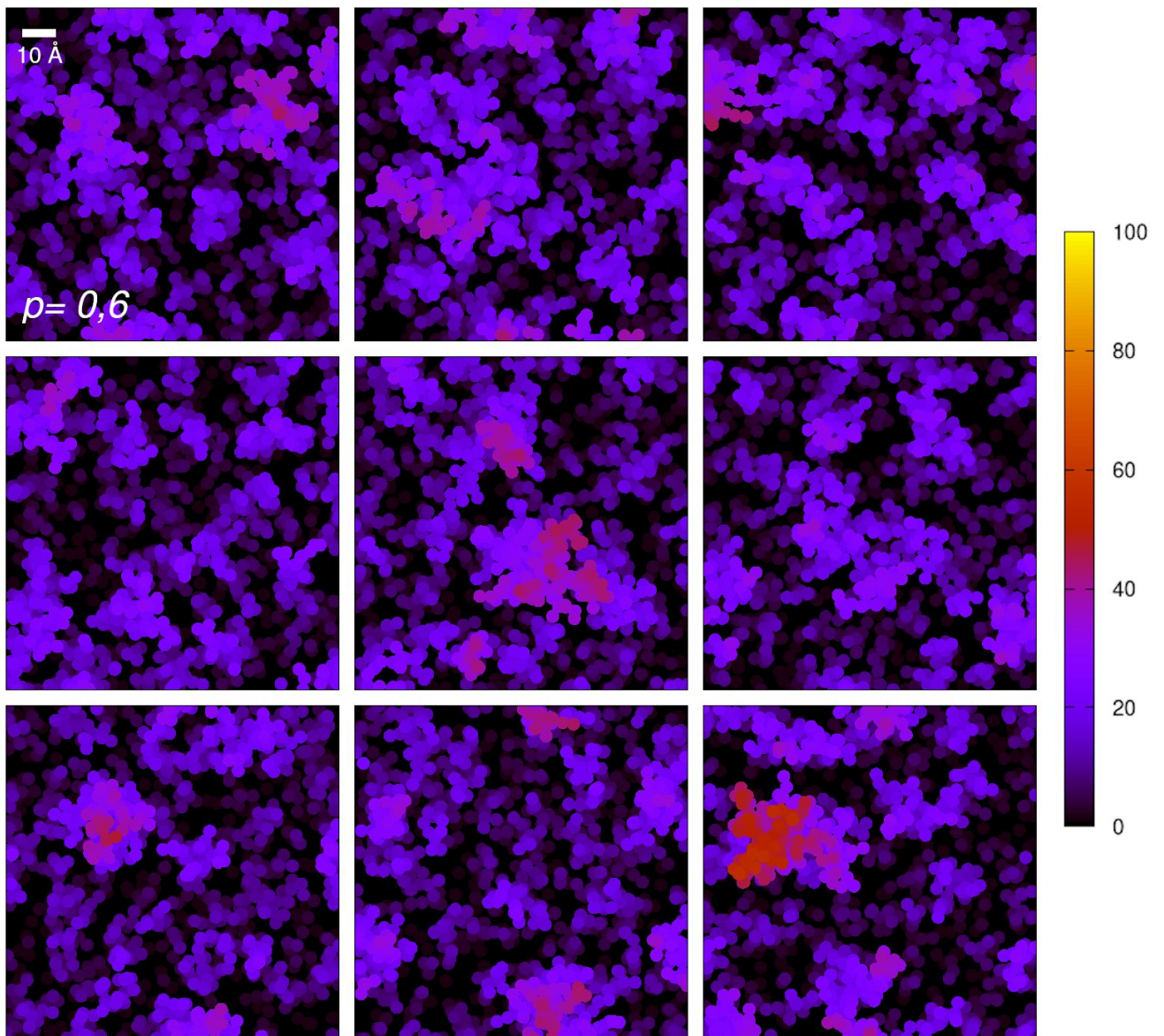


Fig. C, mapas de altura máxima para $p = 0,6$

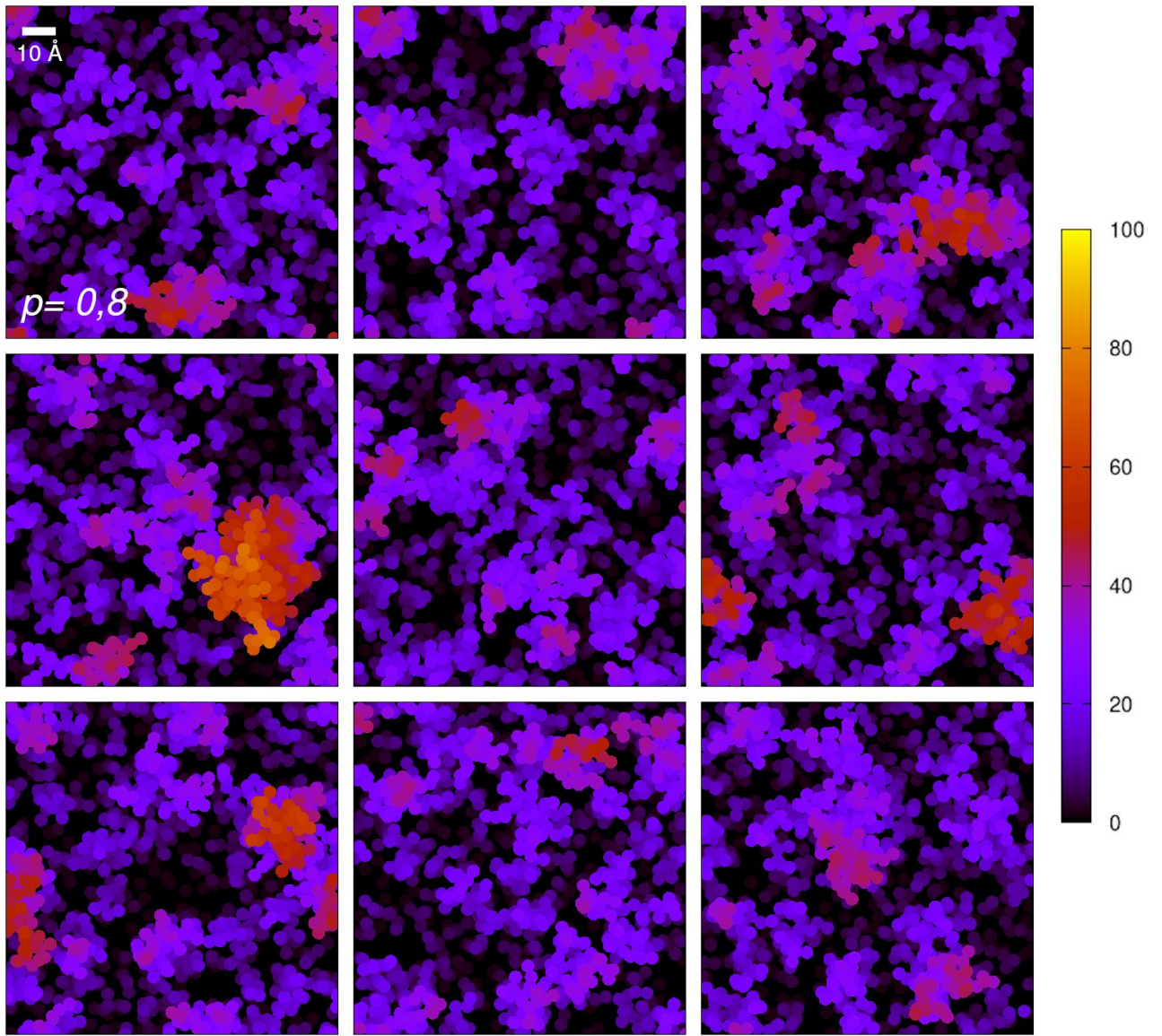


Fig. D, mapas de altura máxima para $p=0,8$

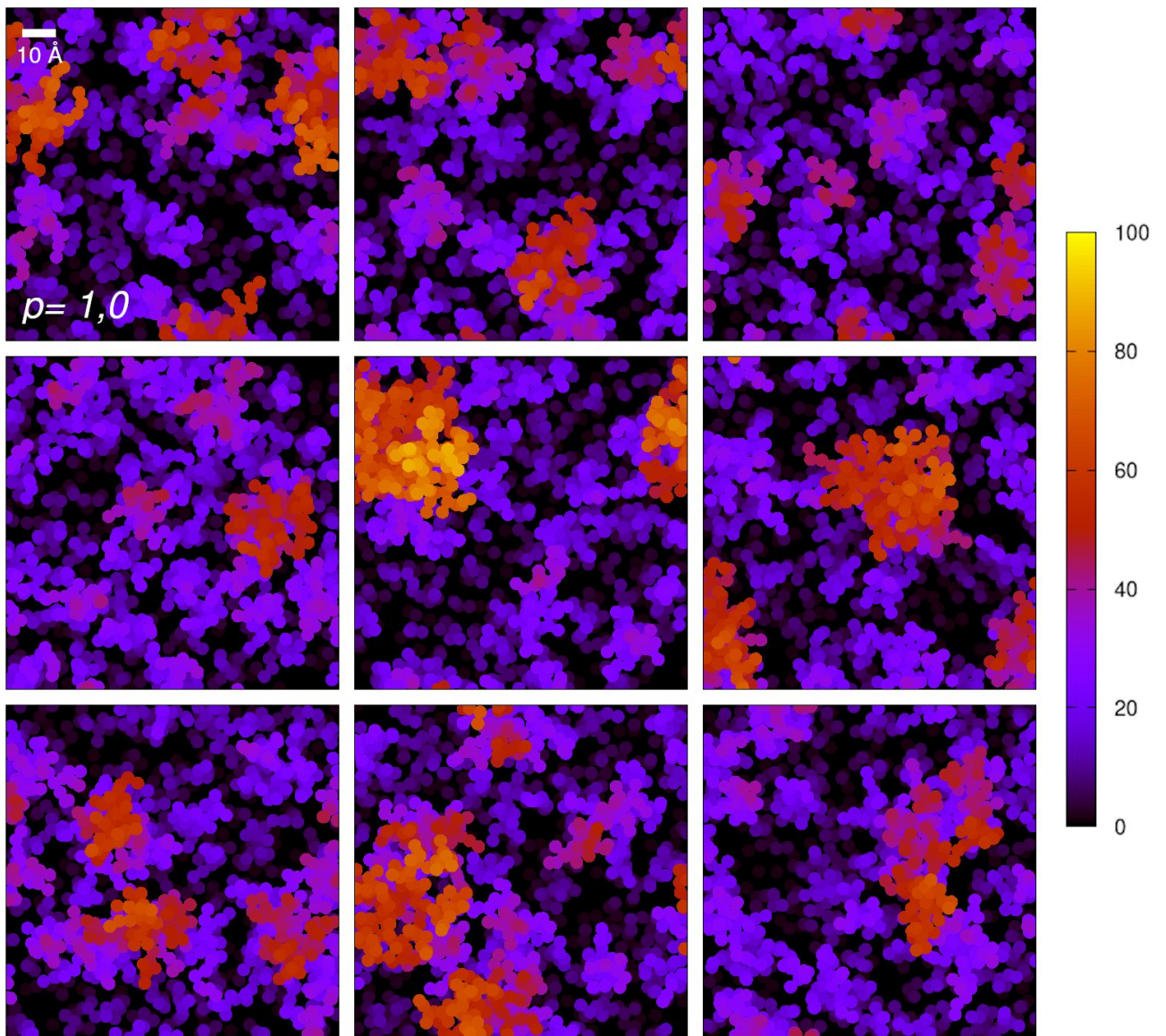


Fig. E, mapas de altura máxima para $p= 1,0$