

---

## Tabla de contenido

---

### Capítulo 1: Introducción

1.1.	El litio y sus principales usos .....	1
1.2.	Reservas mundiales y demanda de litio .....	3
1.3.	Baterías de litio.....	7
1.3.1.	Baterías Li-ión.....	7
1.3.2.	Baterías Li-aire.....	9
1.3.3.	Baterías Li metálico .....	11
1.4.	Objetivo general .....	12

### Capítulo 2: Fundamentos de Electroquímica y Nucleación Electroquímica.....13

2.1.	Aspectos termodinámicos y cinéticos en reacciones electroquímicas.....	13
2.2.	Fundamentos de electronucleación de metales .....	16
2.3.	Nucleación electroquímica con crecimiento bajo control cinético.....	21
2.3.1.	Formación de núcleos hemiesféricos .....	21
2.3.2.	Formación de núcleos cónicos .....	24
2.4.	Distribución de corriente y potencial .....	25
2.4.1.	Distribución de corriente primaria .....	26
2.4.2.	Distribución de corriente secundaria.....	27
2.4.3.	Distribución de corriente terciaria.....	28
2.4.4.	Ejemplos de problemas de distribución de corriente.....	29
2.4.4.1	<i>Electrodos planos paralelos</i> .....	29
2.4.4.2	<i>Electrodo dentro de una cavidad</i> .....	31
2.5.	Conceptos básicos en baterías .....	32

### Capítulo 3: Revisión Literaria: Morfología y Ciclabilidad de Ánodos de Litio Metálico .....35

3.1.	Interfase sólido-electrolito ( <i>Solid-Electrolyte Interphase</i> o SEI).....	35
3.2.	Alternativas para mejorar el desempeño de los ánodos de litio metálico.....	40
3.2.1.	Control operacional de la microestructura de la capa SEI .....	40
3.2.2.	Electrolitos alternativos.....	41
3.2.3.	Micro/nanoestructura de los electrodos y distribución de corriente.....	42
3.3.	Nucleación de litio metálico sobre diferentes sustratos .....	44
3.4.	Objetivos específicos.....	47

Capítulo 4: Sistema Experimental y Metodología .....	48
4.1. Equipos.....	48
4.1.1. Unidad de vacío.....	49
4.1.2. Unidad de purificación .....	49
4.1.2.1. Columna de tamiz molecular: adsorción de agua.....	50
4.1.2.2. Columna de catalizador de cobre: reacción con O <sub>2</sub> .....	50
4.1.3. Unidad de argón .....	51
4.1.4. Celda electroquímica.....	51
4.1.5. Unidad electrónica.....	53
4.2. Reactivos y materiales.....	53
4.3. Procedimiento experimental.....	55
4.3.1. Preparación de electrodos de cobre .....	55
4.3.2. Preparación de la cámara de guantes.....	56
4.3.3. Montaje de la celda electroquímica.....	56
4.3.4. Experimentos electroquímicos .....	57
4.3.4.1. Voltametría cíclica .....	57
4.3.4.2. Cronoamperometría .....	58
4.3.5. Preparación de muestras para SEM.....	59
Capítulo 5: Nucleación Electroquímica de Litio Metálico sobre Cobre .....	60
5.1. Caracterización electroquímica de la semi-reacción Li <sup>+</sup> /Li <sup>0</sup> sobre cobre.....	60
5.1.1. Voltametría cíclica de la semi-reacción Li <sup>+</sup> /Li <sup>0</sup> sobre cobre .....	60
5.1.2. Cronoamperometrías de la semi-reacción Li <sup>+</sup> /Li <sup>0</sup> sobre cobre.....	63
5.1.3. Análisis microestructural de electrodeósitos de litio sobre cobre .....	65
5.2. Cinética de la nucleación electroquímica de litio sobre cobre .....	69
5.2.1. Caracterización de la cinética de nucleación de litio sobre cobre mediante ajuste directo al modelo de Abyaneh.....	71
5.2.2. Caracterización de la cinética de nucleación de litio sobre cobre mediante un ajuste completo del proceso de nucleación y formación de la doble capa .....	74
5.2.3. Efecto del diseño del electrodo en la nucleación de litio sobre cobre.....	81
Capítulo 6: Distribución de Corriente/Potencial en Electrodo de Litio .....	84
6.1. Parámetros y geometría del modelo de distribución de corriente/potencial.....	85
6.2. Distribución de corriente primaria .....	86
6.2.1. Condiciones de borde .....	86
6.2.2. Resultados de distribución de corriente.....	88
6.3. Distribución de corriente secundaria.....	90

6.3.1. Condiciones de borde .....	91
6.3.2. Estudio cinético .....	92
6.3.3. Distribución de corriente .....	95
6.4. Efecto de variaciones geométricas en la distribución de corriente secundaria.....	97
6.4.1. Efecto de la variación en la distancia de separación entre los electrodos ( $g$ ) y ancho del aislante ( $h_{iw}$ ).....	98
6.4.1.1. Separación entre los electrodos ( $g$ ).....	98
6.4.1.2. Ancho del aislante eléctrico ( $h_{iw}$ ) .....	101
6.4.2. Efecto de variaciones en el ángulo de inclinación del ánodo .....	103
6.4.2.1. Electrodo plano ( $\delta_c = 0$ ).....	104
Capítulo 7: Ciclabilidad de Ánodos de Litio Metálico y Obtención de Macrodepósitos .....	110
7.1. Ciclos cronopotenciométricos .....	111
7.2. Ciclos cronoamperométricos .....	112
7.3. Obtención de macrodepósitos de litio .....	118
7.3.1. Depósitos obtenidos a potencial constante (-110 mV) .....	119
7.3.2. Depósitos obtenidos a potencial constante (-50 mV) con un pulso inicial de un potencial mayor (-110 mV) .....	120
Capítulo 8: Conclusiones .....	126
Bibliografía .....	129
Anexos.....	140
ANEXO A.1. Voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido.....	140
ANEXO A.2. Transientes de cronoamperometría a diferentes potenciales .....	142
ANEXO A.3. Observación de núcleos de litio a partir de micrografías SEM .....	144
A.3.1. Micrografías SEM del sustrato de cobre .....	144
A.3.2. Micrografías SEM del depósito de litio sobre un electrodo <i>plano</i> de cobre .....	146
A.3.3. Micrografías SEM del depósito de litio sobre un electrodo <i>en capilar</i> de cobre .....	153
ANEXO A.4. Optimización no lineal con restricciones en MATLAB® .....	162
A.4.1. Generalidades del problema de optimización con restricciones.....	162
A.4.2. Optimización con restricciones en MATLAB® .....	163
A.4.2.1. Paso directo .....	164
A.4.2.1. Paso de gradiente conjugado.....	164
ANEXO A.5. Código de resolución del problema de ajuste de parámetros en MATLAB® .....	165
A.5.1. Código general de resolución .....	165
A.5.2. Código utilizado para altos potenciales .....	165
ANEXO A.6. Método de Elementos Finitos y modelo utilizado en COMSOL Multiphysics® .....	167

A.6.1. Generalidades del Método de Elementos Finitos .....	167
A.6.2. Geometría y materiales utilizados en el modelo en COMSOL Multiphysics® .....	167
A.6.3. Malla de resolución del modelo en COMSOL Multiphysics® .....	169
A.6.4. Resultados de distribuciones de corriente para electrodos diseñados a diferente escala.....	169
ANEXO A.7. Cálculo del Número de Wagner .....	171
ANEXO A.8. Curvas de cronoamperometría durante el ciclado de electrodos de litio .....	172
A.8.1. Ciclos cronoamperométricos sobre un electrodo <i>plano</i> .....	172
A.8.1.1. <i>Ciclado a potenciales -100 mV/+1.000 mV</i> .....	172
A.8.1.2. <i>Ciclado a potenciales -200 mV/+1.000 mV</i> .....	176
A.8.1.3. <i>Ciclado a potenciales -300 mV/+1.000 mV</i> .....	178
A.8.1.4. <i>Ciclado a potenciales -400 mV/+1.000 mV</i> .....	180
A.8.2. Ciclos cronoamperométricos sobre un electrodo <i>en capilar</i> a 1 mm de profundidad .....	182
A.8.2.1. <i>Ciclado a potenciales -100 mV/+1.000 mV</i> .....	182
A.8.2.2. <i>Ciclado a potenciales -200 mV/+1.000 mV</i> .....	186
A.8.2.3. <i>Ciclado a potenciales -300 mV/+1.000 mV</i> .....	190
A.8.2.4. <i>Ciclado a potenciales -400 mV/+1.000 mV</i> .....	194