

UCH-FC  
MA5-Q  
L269  
C.1

**INTERCALACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO EN  
GRAFITO.**



Tesis  
Entrega a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de  
Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias  
por  
Erika Patricia Lang Pontony  
Abril, 1998

Director de Tesis: Dr. Guillermo González Moraga.  
Codirectora: Carmen Silva G.

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la tesis de Magister presentada por

**ERIKA PATRICIA LANG PONTONY**

Ha sido aprobada por la comisión de evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas, en el cumplimiento de Defensa de Tesis rendido el día 29 de abril de 1998.

Director de Tesis:

Dr. Guillermo González Moraga

Comisión de Evaluación de Tesis

Dr. Alejandro Toro

Dr. Jaime Retuert

Dr. Arturo Squella

Dr. Juan Manuel Manríquez

Dr. José Zagal

A series of handwritten signatures in blue ink, corresponding to the names listed on the left. The signatures are written over horizontal dotted lines. The first signature is the largest and most prominent, followed by several smaller ones.

A Pilo, Nico y Minga.

## Agradecimientos

Mis sinceros agradecimientos al Dr. Guillermo González Moraga, mi tutor y director de tesis.

Especiales agradecimientos a María Angélica Santana, por su valiosa contribución en el trabajo y desarrollo de esta tesis.

Al grupo de Química Inorgánica y Electroquímica, por una cordial estadía y buena atmósfera, en especial para mi amigo Nico.

A la Comisión Chilena de Energía Nuclear, (CCHEN, La Reina), por el desarrollo y elaboración práctica de esta tesis, en ella se me permitió el uso de modernos equipos de electroquímica.

Al grupo de Física y Ciencias de los Materiales (CCHEN), por una excelente y armoniosa estadía, en especial a Eric Silva por su valiosa ayuda y colaboración.

A Osvaldo mi marido y soporte económico, que me permitió realizar este trabajo sin tener preocupaciones de ese tipo.

A mi padre, por el tiempo dedicado a mis hijos.

## Indice de Materias.

	Página
Resumen.	
Introducción	1
Bibliografía	12
Objetivos	15
Materiales y Métodos	16
Capítulo I Caracterización de materiales por medio de métodos electroquímicos.	21
1. Voltametría Cíclica	21
1.1 Introducción	21
1.2 Principios de la voltametría cíclica	21
2 Resultados y discusión	24
2.1. Estabilidad Electroquímica de la solución electrolito.	24
2.2. Estabilidad en el proceso de intercalación y de deintercalación de litio en grafito.	26
Bibliografía	31
Capítulo II Intercalación Electroquímica de Litio en Grafito	32
1. Introducción	32
2. Métodos electroquímicos clásicos y su aplicación a reacciones de intercalación.	34
2.1. Reacciones a corriente controlada (reacciones galvanostáticas)	34
3. Resultados y discusión.	38
Bibliografía.	48
Capítulo III Métodos Electroquímicos para la Determinación de Propiedades Cinéticas y Termodinámicas de los Sólidos.	49

1. Introducción.	49
2. Principios generales.	49
3. Difusión química.	50
3.1. Método Galvanostático.	51
3.2. Componente del coeficiente de difusión químico y el factor de Wagner.	56
3.1. Conductividad parcial iónica.	58
3.2. Determinación de parámetros termodinámicos	58
4. Resultados y discusión.	60
4.1. Coeficiente de difusión químicos.	60
4.2. Evaluación del factor de Wagner.	63
4.3. Conductividad parcial iónica.	68
4.4. Parámetros termodinámicos	70
4.5. Otros parámetros termodinámicos asociados con la actividad del ión litio.	73
Bibliografía.	77
Baterías de Intercambio Ión-Litio "Rocking Chair"	78
Concepto de batería Rocking Chair.	78
Resultados y discusión.	80
Bibliografía.	84
Conclusiones	85

## Lista de Tablas

	Página
Tabla 1 Coeficientes de Difusión Químicos y Componentes del Coeficiente de Difusión	67
Tabla 2 Parámetros Termodinámicos	73

## Lista de Figuras

	Página
Introducción.	
Figura 1 Operación de descarga	2
Figura 2 Operación de carga	3
Figura 3 Estructura cristalina de grafito.	7
Figura 4 Posición de los átomos de litio intercalado en grafito.	8
Materiales y Métodos.	
Celda Electroquímica	18
Capítulo I.	
Figura 1 Esquema celda electroquímica a tres electrodos.	22
Figura 2 Voltametría cíclica en platino de solución 0.5 M de $\text{LiClO}_4$ en PC/EC.	25
Figura 3 Voltametría cíclica en grafito de solución 0.5 M de $\text{LiClO}_4$ en PC/EC.	27
Figura 4 Voltametría cíclica en grafito de solución 0.5M de $\text{LiClO}_4$ en PC/EC.	29
Capítulo II.	
Figura 1 Principio de la técnica de reacción galvanostática.	35
Figura 2 Curva de circuito cerrado y curva de cuasi-equilibrio.	39
Figura 3 Perfil de potencial del electrodo de grafito con corriente constante de $50 \mu\text{A}$ .	40
Figura 4 Perfil de potencial del electrodo de grafito con corriente constante de $100 \mu\text{A}$ .	41



Figura 5 Derivada de Q versus potencial.	44
Figura 6 Curva de descarga-carga-descarga.	47
Capítulo III.	
Figura 1 Ilustración esquemática de una celda galvánica experimental.	51
Figura 2 Ilustración esquemática de una etapa simple de la Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente.	53
Figura 3 Pulso de corriente versus tiempo.	60
Figura 4 Potencial versus $1/\sqrt{t}$ .	61
Figura 5 Variación de $-\log D$ versus $1/T$ .	62
Figura 6 Factor de Wagner.	65
Figura 7 Conductividad parcial iónica versus x.	68
Figura 8 Ln de conductividad iónica versus $1/T$ .	69
Figura 9 Variación de la entalpía de activación.	71
Figura 10 Variación de la energía libre de activación.	72
Figura 11 Variación de la entalpía de activación asociada a Dk.	74
Figura 12 Variación de la energía de activación asociada a Dk.	75
Baterías de Intercambio Ión-Litio "Rocking Chair".	
Figura 1 Esquema de una batería "Rocking Chair"	78
Figura 2 Comportamiento cíclico de batería con grafito litiado como ánodo.	81
Figura 3 Perfil de potencial versus el tiempo en batería con grafito litiado como ánodo.	82.

## RESUMEN

Grafito fue investigado como un ánodo en una mezcla de propilencarbonato/etilencarbonato (1/1 v/v) con  $\text{LiClO}_4$  como sal de litio, para poder entender y evaluar su comportamiento en celdas ión-litio. La intercalación electroquímica de litio se caracterizó por voltametría cíclica y ciclos de carga-descarga. En comparación con otras celdas electroquímicas que contienen litio metálico como electrodo, el grafito intercalado con litio usado como electrodo negativo es un candidato muy atractivo debido a su bajo costo, estabilidad química, y su fácil fabricación, permitida especialmente por la estabilidad de los componentes en el aire. El rendimiento de los ánodos de grafito está fuertemente influenciado por la velocidad de ciclado, espesor del electrodo, y la naturaleza del electrolito.

En este tipo de baterías de ión-litio, la difusión de los iones litio dentro de grafito es especialmente importante. La cinética de difusión del proceso de intercalación-deintercalación de litio en el ánodo de grafito controla la velocidad de carga y descarga. En este trabajo se investigó la cinética de intercalación de litio en grafito a diferentes temperaturas mediante la Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente (GITT). Los coeficientes de difusión ( $D$ ) fueron calculados en función de los niveles de intercalación  $x$ . Estos decrecen casi linealmente con el incremento de  $x$ , y para un grado de intercalación dado aumentan con la temperatura. Los valores relativos de  $D$  obtenidos mediante esta técnica presentan algunas incertezas; ello debido a que la determinación del área efectiva, así como la curva de circuito abierto, son parámetros difíciles de determinar exactamente. Sin embargo, en este estudio los resultados obtenidos sugieren que la difusión electroquímica de litio en grafito es considerada relativamente alta.

## ABSTRACT

Graphite was investigated as an anode in a propylene carbonate/ethylene carbonate (1/1 volume) mixture with  $\text{LiClO}_4$  as the lithium salt, In order to a better understanding and eventually improving the performance of lithium-ion cells. Cyclic voltammetry and charge-discharge cycling tests characterised the electrochemical intercalation of lithium into graphite. Graphite as lithium-intercalation negative electrode is an attractive candidate because of its low cost, chemical stability; fabrication of cells with graphite is easier than with lithium metal, specially because of the stability of the electrode components in air. However, a number of questions remain open. The performance of graphite anodes is indeed strongly influenced by the cycling rate, electrode thickness, and the nature of the electrolyte.

In lithium-ion battery systems, the diffusion of lithium ions in graphite is especially important. The diffusion kinetics of the lithium intercalation-deintercalation processes in the graphite anode controls indeed the rate of charge and discharge of the battery. In this work, the kinetics of lithium intercalation into graphite at different temperatures by the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) was studied. The chemical diffusion coefficient ( $D$ ) as a function of the intercalation degree  $x$  was calculated.  $D$  decreases almost linearly with increasing in  $x$ , and increases with the temperature. The relative values of  $D$  are considered to have a greater significance than the absolute ones because the latter include uncertainties in the determination of the active surface area. Thus the open-circuit voltage (OCV) for certain lithium compositions, slope of the OCV vs. composition curve, etc., are often rather difficult to determine exactly. Sometimes happens that  $D$  values differ by several orders of magnitude than others determined by other technique for the same materials.

That notwithstanding, results obtained in this study these results suggest that the electrochemical diffusion of lithium in graphite is relatively high.

## INTRODUCCION

En las dos últimas décadas los fabricantes de baterías, ha mostrado gran interés en el desarrollo de dispositivos en base a litio. Una batería se puede definir como un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. La unidad básica de este sistema se denomina celda. Una batería es la unión de dos o más celdas conectadas en serie, paralelo o de ambas formas, dependiendo de lo que se desee optimizar la capacidad o la diferencia de potencial [1]. La principal razón e interés en desarrollar baterías en base a litio es porque este elemento es un metal altamente electropositivo ( $E^{\circ} = 3.045 \text{ V vs. ENH}$ ). Termodinámicamente éste reaccionaria con prácticamente todo tipo de compuestos, tanto inorgánicos como orgánicos. Muchas de esas reacciones procederían con energías libres apreciables, generando una variedad de celdas electroquímicas con altas diferencias de potencial [2]. Además, el bajo peso específico del elemento hace posible obtener dispositivos con densidades de energía mucho mayores que para otros sistemas.

La operación básica de una celda es la producción de energía eléctrica en el proceso de descarga. Si el sistema es reversible, entonces es necesario considerar otra operación básica: la carga, en el que por medio de una diferencia de potencial externa se vuelve a los reactivos iniciales. (Figura 1 y figura 2).

En función de su capacidad de ser regenerables eléctricamente, las baterías se clasifican en:

Baterías primarias, no recargables o irreversibles.

Baterías secundarias, recargables o reversibles.

Las baterías primarias de litio ya se comercializan ampliamente. El principal requerimiento de éstas es la accesibilidad a una reacción con un voltaje relativamente alto, esto es relativamente fácil de conseguir.

En cambio para baterías secundarias, donde la reacción debe ser químicamente reversible, ello es más difícil. En la práctica, las mayores dificultades se deben a problemas asociados al uso de litio metálico como electrodo negativo [3].

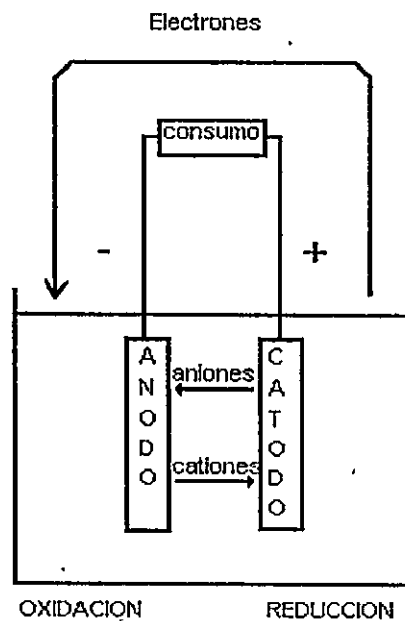


Figura 1 Operación de descarga

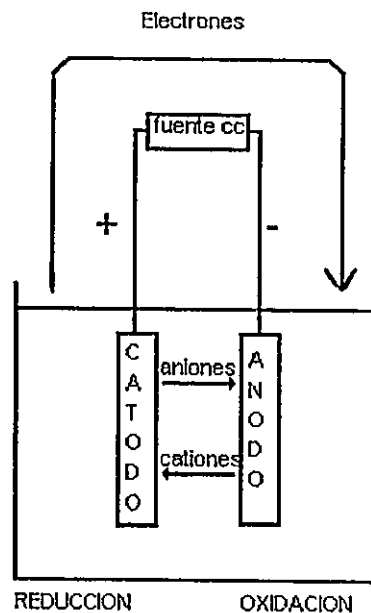


Figura 2 Operación de carga

En una celda electroquímica con un ánodo de un metal como litio, el proceso de recarga es aparentemente simple pues ello involucra sólo la electrodeposición del metal. Sin embargo es justamente en la recargabilidad del electrodo metálico donde han surgido los mayores problemas. Estos están relacionados esencialmente con:

- 1.- **Pérdida de la geometría.** Este "fenómeno de cambio de forma" tiene que ver con el lugar donde se produce la electrodeposición, el cuál no es siempre el mismo en el que se produjo en el proceso de descarga. Así, tras varios ciclos del electrodo, el metal se transfiere preferencialmente a nuevas localizaciones, probablemente producto de la no-homogeneidad de la corriente [4].
- 2.- **Dendritas:** este problema se refiere a la inestabilidad inherente de una interfase plana en la electrodeposición. Esto provoca la producción de

protuberancias sobre la interfase en desarrollo lo cual gradualmente llega a ser exagerado. Así se generan las dendritas. Una característica general de éstas es su morfología tipo árbol y ramas. La distribución de corriente cercana a la parte delantera de una protuberancia presenta un carácter tridimensional, provocando un crecimiento más rápido que en la superficie principal del electrodo donde el transporte de masa es esencialmente unidimensional [4].

**3.- Crecimiento de Filamentos:** un tercer tipo de problemas que a menudo se confunde con la formación de dendritas, se debe a la formación de una capa de otras sustancias producto de la reacción en la interfase de crecimiento entre el electrodo y el electrolito. El término electrolito corresponde aquí a la solución que comprende a la sal y el o los solventes. Así se produce el crecimiento de filamentos o vellos; el depósito a menudo parece tener una apariencia esponja. Durante etapas de descarga subsecuentes los filamentos a menudo se desconectan del metal, dejando de participar en la reacción electroquímica. La capacidad de recargabilidad del electrodo se ve así reducida. El crecimiento de filamentos es el mayor problema de la recargabilidad de electrodos negativos elementales en sistemas de baterías de alta energía. De hecho, ello constituye actualmente una limitación importante para el desarrollo de baterías de litio recargables [4].

Tales problemas son frecuentes cuando se usan electrodos negativos de litio metálico en contacto con electrólitos que contienen grupos orgánicos catiónicos [4]. Para lograr una buena recargabilidad es necesario mantener la geometría del electrodo constante y evitar la desconexión eléctrica entre las especies electroactivas. La elección adecuada de la solución electrólito compatible con el electrodo es también importante.

Una gran cantidad de materiales alternativos han sido propuestos para reemplazar al litio metálico como electrodo negativo. Estos comprenden

esencialmente dos clases de materiales:

i.- Aleaciones de litio [5] y

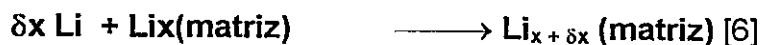
ii.- compuestos de intercalación.

En la década de los 70 se descubrió que los compuestos de intercalación podrían ser usados como electrodos en baterías secundarias de litio. Una matriz de intercalación es un sólido en el cuál se pueden incorporar reversiblemente átomos o moléculas huésped dentro de su red cristalina provocando sólo pequeños cambios estructurales. Las reacciones de los electrodos que ocurren en una celda  $\text{Li}/\text{Li}_x(\text{matriz})$ , donde el cátodo es una matriz de intercalación son:

en el ánodo de litio  $\delta x \text{ Li} \longrightarrow \delta x \text{ Li}^+ + \delta x \text{ e}$

en el cátodo  $\delta x \text{ Li}^+ + \delta x \text{ e} + \text{Li}_x(\text{matriz}) \longrightarrow \text{Li}_{x+\delta x}(\text{matriz})$

los que conducen a una reacción general en la celda:



La elección de materiales para el uso como ánodo en celdas de litio está restringido a aquéllos que presentan un potencial razonablemente cercano al del litio metálico. Aunque algunos materiales exóticos como  $\text{WO}_2$  han sido propuestos para ánodos, los materiales carbonados son ciertamente los candidatos más satisfactorios. El costo, disponibilidad, composición, y potencial de estos materiales son, al compararlos con el litio metálico, aceptables para una aplicabilidad práctica en celdas electroquímicas [6]. Entre estos materiales carbonados, el petróleo coque es el más estudiado [3,6-14,37,38]. Sin embargo fibras de carbón [11,13,15-20,37], carbón pirolítico [21], así como una amplia variedad de otros materiales preparados a partir de carbones modificados químicamente [15,17,22,37], han sido también investigados. La variación estructural de los materiales carbonados juega un papel importante en el perfil



de potencial, reversibilidad, y estereoquímica final del carbón intercalado con litio. Por ejemplo, el petróleo coque posee una estructura turbostrática [6,23]; ésta es una estructura desordenada, donde las capas son paralelas pero aparecen además enlaces o rotaciones al azar entre capas adyacentes [6]; se alcanzan grados de intercalación en el rango  $x=0,5$  a  $0,65$  respecto  $\text{Li}_x\text{C}_6$  [3,6-14].

La intercalación de litio en grafito fue descubierta primero por Herold en 1955 [7]. Litio en estado gaseoso, líquido o sólido, puede reaccionar con grafito para formar los Compuestos de Intercalación de Grafito (GIC's), los cuales se caracterizan por el número de láminas de carbón que separan dos capas intercaladas [39]. Un gran número de trabajos han sido dedicados a los compuestos de intercalación de litio en grafito [1,2,4,6,8,12-15,23-34,37,38]. Por otro lado, el grafito tiene una estructura laminar casi perfecta y es capaz de intercalar doble de la cantidad de litio que intercala el coque, alcanzando una estequiometría de  $\text{LiC}_6$ . La estructura cristalina de grafito fue resuelta por Bernal [6]. Su construcción básica consiste de redes hexagonales planas de átomos de carbono (panel) con dos formas cristalinas o fases diferentes: hexagonal (2H) y romboédrica (3R). La inestabilidad y débil cristalización de esta última hicieron preferible utilizar en el presente estudio grafito en la fase hexagonal. En el grafito hexagonal, los átomos de carbono están organizados en forma de planos, llamados planos gráfiticos. En ellos los átomos de carbono están ubicados en los vértices de un hexágono abierto; la distancia carbono-carbono en el plano es de  $1.42 \text{ \AA}$  y el espaciamiento interlaminar es de  $3.36 \text{ \AA}$  aproximadamente; las láminas de carbono están arregladas en una secuencia de tipo...ABAB..., donde las láminas B están desplazadas respecto a las láminas A [6,27,31]. (ver figuras 3 y 4).

Algunos trabajos en celdas Li/grafito resultan algo confusos debido a reacciones parásitas que ocurren durante la primera descarga [6]. El grafito

natural, con un alto grado de perfección cristalográfica, tiene una capacidad de inserción limitada cuando es usado con electrolitos líquidos en solventes orgánicos debido a la cointercalación del solvente. Así ocurre, por ejemplo, en el caso de dimetilsulfóxido (DMSO) o dimetoxietano (DME) [4,39], o a la descomposición catódica del solvente como ocurre con el propilencarbonato (PC) provocando ello la exfoliación de grafito [39].

Propilencarbonato (PC) es el solvente más frecuentemente usado en baterías de alta energía debido a que presenta una estabilidad considerable. Sin embargo, es conocido que el litio metálico es inestable en solventes no acuosos tipo PC. Cuando éste es inmerso en tales solventes, rápidamente ocurren reacciones conducentes a la formación de una película de otros productos en la superficie del litio. Se forma la llamada "interfase sólido electrolito" (SEI); ésta es un conductor iónico para iones  $\text{Li}^+$  pero, a la vez, un aislante electrónico.

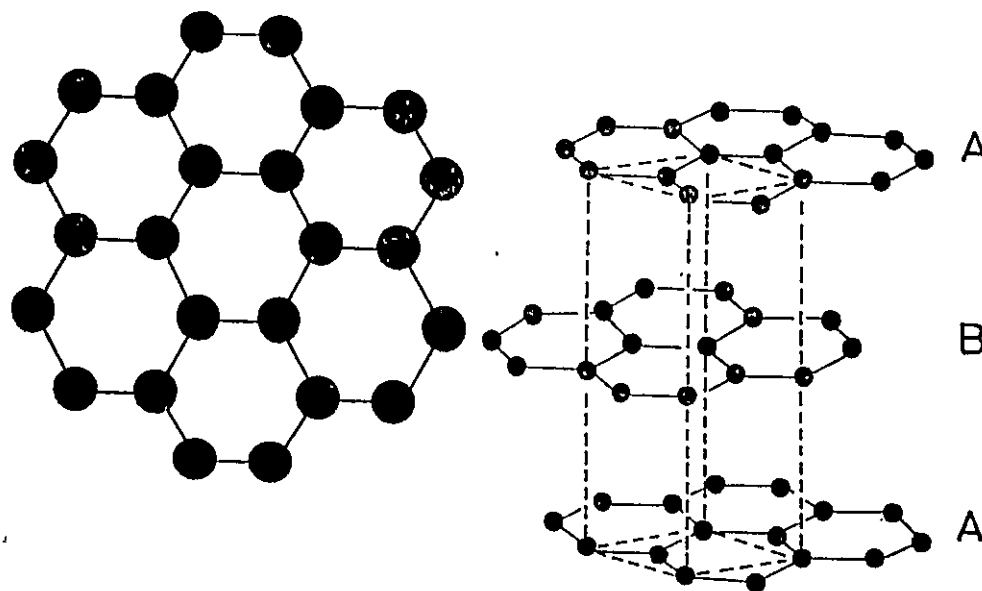


Figura 3 Estructura cristalina de grafito

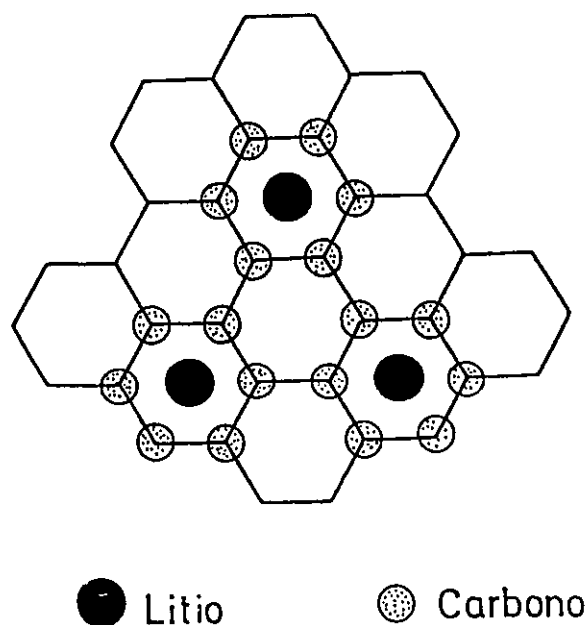


Figura 4 Posición de los átomos de litio intercalado en grafito

Los productos de reacción que se forman en la superficie son insolubles en el electrolito. Una vez que esta capa ha alcanzado un cierto espesor que impide el túnel electrónico, la reacción se detiene y el electrodo de litio se pasiva.

Cuando el carbón se sumerge en ese tipo de solventes no se observa ninguna reacción. Sin embargo, si se sumerge  $\text{LiC}_6$  se espera observar reacciones entre el solvente no acuoso y el litio intercalado en el carbono ya que la diferencia de potencial de  $\text{Li}_x\text{C}_6$  es solamente de 0.01-0.1 V respecto al litio metálico. Por lo tanto, durante la primera descarga de una celda  $\text{Li}/\text{grafito}$ , una fracción de átomos de litio transferidos electroquímicamente al carbón reaccionarán irreversiblemente con el solvente no acuoso. Sólo una vez que los

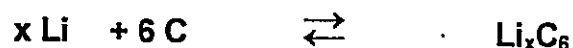
productos de esta reacción formen una película conductora iónica, mecánicamente robusta y aislante electrónica en la superficie del carbón (SEI), se detendrán las reacciones irreversibles. Así, la intercalación reversible dentro del carbón a través del SEI tendrá lugar toda vez que el voltaje de la celda sea menor que el potencial de descomposición del electrólito y se haya formado la SEI. Como para formar esta capa SEI se consume algo de litio, una cierta pérdida de capacidad reversible para el grafito en presencia de este electrólito es evidente. Por ello, la magnitud de la pérdida de capacidad irreversible que ocurre en la superficie del grafito durante la primera intercalación de litio debe ser minimizada. Esto significa que es importante, por un lado, minimizar el área de superficie del electrodo de grafito y, por otro, hacer una adecuada elección del electrólito y del tipo de aglomerante usado para la fabricación de dicho electrodo. En celdas con PC como solvente, la descomposición del electrólito procede sin límite en un plateau cercano a 0.8-0.9 V [5-8,12,15,17,20,23,26,29,30,34-36]. Se ha sugerido que esta descomposición excesiva del electrólito es el resultado de la creación de nuevas superficies de carbón producto de la exfoliación del grafito causado por la cointercalación de iones  $\text{Li}^+$  más su nube de solvatación de PC [7]. Las especies formadas en la superficie de grafito han sido estudiados con detalle [12,15,23,26,29,30,35,36].

Dahn y col. [7], mostraron que la adición de etilencarbonato (EC) a PC como cosolvente reduce drásticamente la velocidad de descomposición del electrólito. El uso de un cosolvente altamente activo como EC es muy útil en la formación de películas pasivadoras efectivas sobre la superficie de carbón antes de alcanzar los potenciales de intercalación [12].

Por otro lado, estudios realizados en la fabricación de electrodos de grafito con diferentes tipos de aglomerantes [15] han señalado que los electrodos grafito-teflón (PTFE), tienen un comportamiento reversible y,

también, que la adición del aglomerante PTFE presenta un resultado óptimo cuando la cantidad usada en la preparación del electrodo es 4-5 % p/p. Si la cantidad de aglomerante es mayor, la reversibilidad del proceso de intercalación-deintercalación disminuye. La influencia del aglomerante en el comportamiento de los electrodos se debe a que éstos están compuestos de partículas de carbón, enlazados por partículas de polímero; el solvente puede penetrar alrededor de la superficie de carbón incrustada en el aglomerante y reaccionar con el polímero a bajo potencial; esto puede provocar la desconexión de partículas de carbón desde el seno del electrodo, lo cual implica la pérdida de capacidad del electrodo en un ciclo carga-descarga [15].

La reacción general que describe el proceso de intercalación de litio en carbón se puede representar por la siguiente ecuación:



con  $0 < x \leq 1$ . Mientras mayor sea el contenido de litio, menor es el potencial del electrodo intercalado. Con el incremento de  $x$ , el potencial se aproxima al valor del potencial del litio metálico. Grafito intercalado tiene un plateau de potencial alrededor de 200 mV vs Li/Li<sup>+</sup>. Este plateau puede ser considerado como el resultado de la difusión de ion litio dentro del seno de la matriz de grafito [40].

Hasta ahora hemos considerado los potenciales y capacidades de los electrodos; ello corresponde a estudios esencialmente termodinámicos. La utilización práctica de electrodos de intercalación requiere, sin embargo, también considerar propiedades cinéticas. La primera consideración es la velocidad a la cual las especies móviles pueden ser agregadas o extraídas desde la matriz huésped. En muchas situaciones, el problema crítico es el transporte de las especies móviles dentro del electrodo bajo la influencia de un

gradiente de composición química y no el fenómeno cinético en la interfase electrodo/electrolito. En tal caso, el parámetro determinante es el coeficiente de difusión químico de las especies móviles, esto es, el transporte del ión litio en una gradiente de concentración química [4].

Descripciones de los métodos electroquímicos para la determinación de ese parámetro, así como también numerosos antecedentes teóricos, se pueden encontrar con detalle en el capítulo III. Datos disponibles en la literatura están también consignadas de dicho capítulo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. "Acumuladores Electroquímicos, Fundamentos, Nuevos Desarrollos y Aplicaciones", José Fullea García, Editorial McGraw-Hill/ Interamericana de España. S. A. España, (1988).
2. Tao Zeng y J. R. Dahn, *Phys Rev B.* 53, 3061 (1996).
3. M. Jean, C. Desnoyer, A. Tranchant, y M. Messina, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2122 (1995).
4. "Fast ion Transport in Solids", Editados por B. Scrossatti, A. Magistris, C.M. Mari, y G. Mariotto, p. 143, Kluger Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1992).
5. J. O. Besenhard y G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.* 68, 1-18 (1976).
6. "Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives", Editado por G. Pistoia, p. 1, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. (1994).
7. R. Fong, U. von Sacken, y J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 137, 2009 (1990).
8. J. R. Dahn, R. Fong, y M. J. Spoon, *Physical Review B.* 42, 6424 (1990).
9. J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkow, y H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2207 (1991).
10. D. Guyomard y J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 139, 937 (1992).
11. B. Simon y J. P. Boeue, *Journal of Power Sciences.* 43, 65 (1993).
12. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, y H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* 141, 603 (1994).
13. N. Takami, A. Satoh, M. Hara, y T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.* 142, 371 (1995).
14. T. D. Tran, J. H. Feikert, X. Song, y K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* 142,



3297 (1995).

15. O. Chusid, Y. Ein-Eli, y D. Aurbach, *Journal of Power Sciences*. 43, 47 (1993).

16. N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, Y. Takeda, O. Yamamoto, y M. Inagaki, *J. Electrochem. Soc.* 140, 315 (1993).

17. K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi, y H. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.* 142, 716 (1995).

18. N. Takami, A. Satoh, M. Hara, y T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2564 (1995).

19. M. W. Verbrugge y B. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 143, 24 (1996).

20. T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara, y K. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.* 143, 2606 (1996).

21. G. Sandí, R. E. Winans, y K. A. Carrado, *J. Electrochem. Soc.* 143, L95 (1996).

22. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, y J. S. Xue, *Sciencie*. 270, 590 (1995).

23. Z.X. Shu, R. S. McMillan, y J. J. Murray, *J Electrochem. Soc.* 140, 922 (1993).

24. T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, y K. Sawai, *J Electrochem. Soc.* 140, 2490 (1993).

25. J. R. Dahn, *Physical Rewiew B*. 44, 9170 (1991).

26. Z.X. Shu, R. S. McMillan, y J. J. Murray, *J Electrochem. Soc.* 140, L101 (1993).

27. L. Lang, S. Doyen-Lang, A. Charlier, y M. F. Charlier, *Physical Rewiew B*. 49, 5672 (1994).

28. R. T. Carlin, J. Fuller, y M. Hedenskoog, *J Electrochem. Soc.* 141, L21 (1994).

29. Z. Jiang, M. Alamgir, y K. M. Abraham, *J Electrochem. Soc.* 142, 333 (1995).

30. D. Aurbach y Y. Ein-Eli, *J Electrochem. Soc.* 142, 1746 (1995).

31. H. Shi, J. Barker, M. Y. Saidi, y R. Koksang, *J Electrochem. Soc.* 143, 3466 (1996).

32. Y. Ein-Eli, S. R. Thomas, V. Koch, B. Markovky, y A. Schechter, *J*



- Electrochem. Soc. 143, L273 (1996).
33. D. Aurbach, B. Markovky, A. Schechter, Y. Ein-Eli, y H. Cohen, J Electrochem. Soc. 143, 3809 (1996).
34. F. Disma, L. Aymard, L. Dupont, y J. M. Tarascon, J Electrochem. Soc. 143, 3959 (1996).
35. S. S. Zhang y C. A. Angell, J Electrochem. Soc. 143, 4047 (1996).
36. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, y A. Zaban, J Electrochem. Soc. 141, L1 (1994).
37. T. D. Tran, J. H. Feikert, X. Song, y K. Kinoshita, J Electrochem. Soc. 142, 3297 (1995).
38. M. D. Levi y D. Aurbach, J. Phys. Chem. B. 101, 4641 (1997).
39. D. Billaud, F. X. Henry, y P. Willmann, Mat. Res. Bull. 28, 477 (1993).
40. G. Li, Z. Lu, B. Huang, H. Huang, R. Xue, y L. Chen, Solid State Ionics. 81, 15 (1995).

## OBJETIVOS

El objetivo principal de esta investigación es realizar un estudio de la intercalación electroquímica de litio en grafito caracterizando los productos de manera de contribuir a la posible utilización de los mismos como ánodos en baterías ión-litio. Para lo anterior se considera:

- Determinaciones del coeficiente de difusión químico para distintas cantidades de litio intercalado a diferentes temperaturas mediante la Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente.
- Determinación de parámetros Termodinámicos asociados a la difusión de litio en la matriz de grafito.

Para el logro de lo anterior es necesario también:

- Conocer el comportamiento del electrolito, y el proceso de intercalación y deintercalación de litio en grafito mediante Voltametría Cíclica a baja velocidad de barrido.
- Conocer el proceso de descarga y carga asociados al comportamiento del electrodo fabricado.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### 1. Adquisición de materiales, reactivos y solventes.

Filtro separador de lana de vidrio.

Teflón líquido y en "spray".

Malla de acero inoxidable.

Tamices moleculares.

Litio metálico.

$\text{LiClO}_4$  como sal electrolito.

Grafito en polvo.

Propilen y Etilencarbonato (PC, EC) como mezcla de solventes.

### 2. Tratamiento de los materiales, reactivos y solventes.

2.1. Instalación de horno de alta temperatura con línea de vacío para secado de materiales y reactivos.

#### 2.2. Secado de tamices moleculares.

Los tamices moleculares son zeolitas sintéticas cristalinas, cuya red tiene numerosas cavidades unidas entre sí por canales de diámetros exactamente definidos; son adsorbentes de agua de gran actividad, adecuados para el secado de gases y solventes orgánicos. Es necesario secarlos y activarlos antes de su primer uso. Estos materiales se recuperan eliminando el agua

calentando al vacío ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mbar) a temperaturas entre 300°-350° C por 14 h.

### **2.3.Purificación de carbonato de etileno, EC.**

El EC (Aldrich) se purifica por recristalización. Se funde EC en un baño termoregulado y, luego, se deja recristalizar lentamente a temperatura constante bajo vacío por 12-18 h; posteriormente, se elimina el sobrenadante y se repite la operación unas tres veces, luego se guarda en caja de guantes bajo atmósfera de argón.

### **2.4.Purificación de carbonato de propileno, PC.**

El PC (Aldrich) es purificado por destilación fraccionada bajo presión reducida; el destilado obtenido se recibe en una columna con tamices moleculares. El producto se somete a una segunda destilación; el producto final se guarda en caja de guantes bajo atmósfera de argón.

### **2.5.Secado de electrolito soporte.**

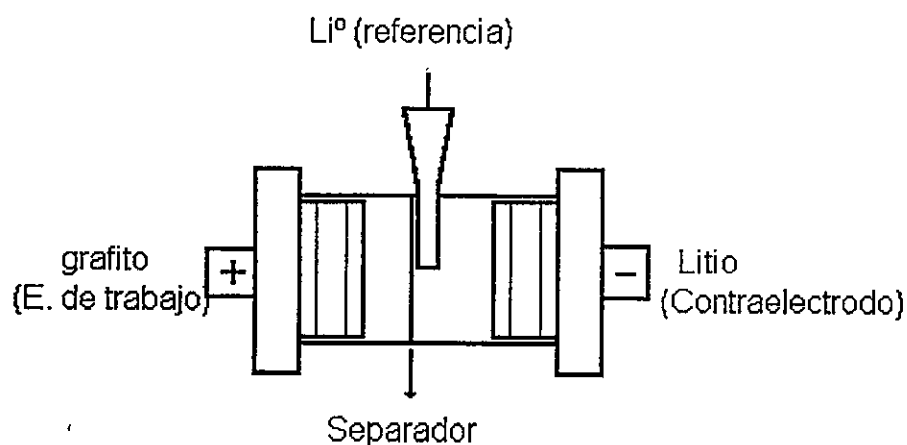
$\text{LiClO}_4$  (Aldrich) se seca a 70° C al vacío durante una semana; y luego, se guarda bajo argón en cámara seca.

### **2.6.Instalación de aparato de Acuimetría y Determinación del contenido de agua por el Método de Karl Fischer.**

El reactivo de Karl Fischer (KFR), consiste en una mezcla de piridina, iodo, dióxido de azufre y metanol, que reacciona estequiométricamente con agua. Este reactivo se utiliza para la determinación de la cantidad de agua contenida por la mezcla utilizando un procedimiento conocido como Titulación de Karl Fischer. La mezcla de solventes con sal resultó siempre tener menos que 80 ppm. La mezcla se almacena sobre tamices moleculares de 4 Å, de manera que esto permita disminuir aún más el contenido de agua.

### 3. Diseño y construcción de celda electroquímica.

Se utilizó la siguiente celda electroquímica:



### 4. Fabricación de electrodos de grafito.

Grafito artificial (Aldrich) en polvo fue usado tal como se recibió. Como aglomerante se utilizó Politetrafluoretileno (PTFE, teflón). Los electrodos de grafito se prepararon mezclando 95% de grafito y 5% de PTFE en etanol como soporte. Esta mezcla se secó a 100° C por 6h; luego, se depositó sobre una malla de acero inoxidable y se aplicó una fuerza de 2 Ton. métricas por un par de segundos. Así se obtienen los electrodos como una pastilla cilíndrica de 0.67 cm de diámetro y un espesor entre 0.2 y 0.3 cm. Antes de ser utilizados los electrodos se secan al vacío a 200° C por unas horas. La masa de grafito de los electrodos de 12-14 mg fue pesada con una incerteza de  $\pm 0,2$  mg.

#### 4.1. Determinación de la densidad del electrodo.

La densidad del electrodo de grafito que fue determinada experimentalmente a partir de masa y volumen de una serie de pastillas de diferente tamaño, resultó ser de  $1.752 \text{ g cm}^{-3}$ .

## 5. Ensamble de la celda electroquímica.

El ensamble de la celda se realizó en caja de guantes bajo atmósfera de Argón

## 6. Técnicas instrumentales empleadas.

6.1. Espectroscopía de impedancia compleja. Medidas de conductividad de los electrodos. Analizador Electroquímico de Impedancia, PAR modelo 6310. La conductividad eléctrica de los electrodos de grafito construidos con PTFE fue medida para determinar el efecto del aglomerante. Para los electrodos con aglomerante resultó ser  $2.465 \text{ S cm}^{-1}$  y para el electrodo de grafito puro fue de  $3.013 \text{ S cm}^{-1}$ .

6.2. Voltametría Cíclica a baja velocidad de barrido para el estudio del comportamiento del electrolito, y el proceso de intercalación y deintercalación de litio en grafito. Potenciostato/galvanostato, EG&G Princeton modelo 273.

6.3 Técnica de electrólisis galvanostática, empleada para el estudio de curvas de descarga y carga del electrodo de grafito. Potenciostato/galvanostato, EG&G Princeton modelo 273.

6.4. Microanálisis elemental por emisión atómica para la determinación de la cantidad de Litio intercalado. Espectrómetro Perkin Elmer 360. Las muestras sólidas (14-12 mg) se lavaron en caja de guantes con mezcla de solventes PC/EC, luego se disgregaron en agua regia, se evaporaron a sequedad y se llevaron a un volumen total de 50 ml. La curva de calibración se construyó en el rango de 2-10  $\mu\text{g/ml}$ , a partir de soluciones patrones de  $\text{LiClO}_4$  acuoso.

6.5. Análisis mediante Difracción de Rayos X para estudio cualitativo de la intercalación de litio en grafito. Difractómetro Siemens D-500 con radiación  $\text{Cu-}\alpha$  y monocromador de grafito de  $1.5418 \text{ \AA}$

6.6. Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente (GITT) para estudios de difusión de litio en grafito; medidas del coeficiente de difusión químico para una dada cantidad de litio intercalado a diferentes temperaturas. Potenciostato/galvanostato, EG&G Princeton modelo 273.

## CAPÍTULO I

### CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POR MEDIO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

#### 1. Voltametría Cíclica

##### 1.1 Introducción

La Voltametría Cíclica es un método electroquímico dinámico empleado en estudios de procesos de oxido-reducción. Este puede ser usado tanto para estudiar el comportamiento electroquímico de especies que difunden hacia el electrodo desde una solución, de fenómenos interfaciales en la superficie del electrodo, así como de propiedades del seno de los materiales electródicos.

##### 1.2 Principios de la Voltametría Cíclica

Para caracterizar el comportamiento electroquímico de una especie electroactiva mediante la Voltametría Cíclica, también llamada Voltametría de Onda Triangular, se aplica a una celda electroquímica un potencial del electrodo,  $E$ , que varía linealmente con el tiempo y se mide la corriente resultante  $I$ . Una celda típica a tres electrodos adecuada para estudios de materiales incluye un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un electrodo de trabajo (ver fig1.). La instrumentación para la Voltametría Cíclica moderna está basada en un potencióstato conectado a tres electrodos. En este último se controla el potencial del electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia, mientras se compensa la resistencia de la celda tanto como sea



posible. Se observa el cambio en la intensidad de la corriente. El potencióstato y el diseño adecuado de la celda permiten monitorear los eventos que ocurren en el electrodo de trabajo durante todo el experimento [1].

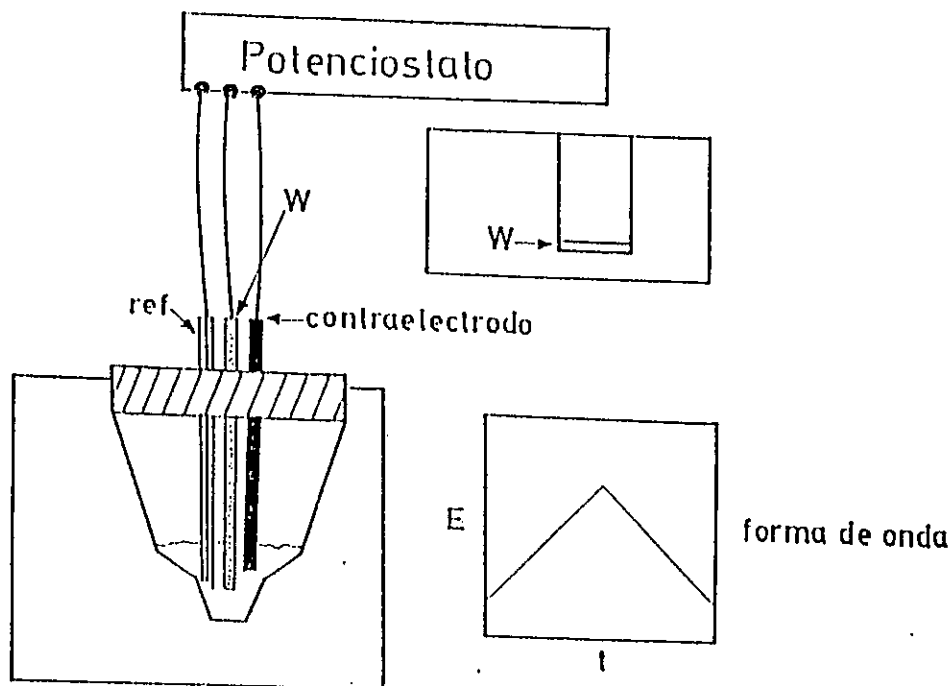


Figura 1 Un esquema de una celda electroquímica a tres electrodos aplicable para estudios de materiales. Donde W corresponde al electrodo de trabajo. También se indica la forma de la onda del potencial aplicado versus el tiempo.

La forma de la onda del potencial aplicado a la celda electroquímica en el experimento de Voltametría Cíclica es triangular. El barrido de potencial se programa de manera de comenzar a un potencial inicial,  $E_0$ , donde la electrólisis aún no ocurre. Una vez que el barrido cubre el rango de potencial elegido, se invierte la dirección del barrido de éste, de manera de completar un ciclo. La velocidad de barrido puede ser escogida sobre un rango muy amplio, típicamente entre  $0.001$  y  $200$  o más  $V s^{-1}$ . El resultado de la Voltametría Cíclica es el trazado en un plano de la corriente que fluye en una celda electroquímica

durante el barrido cíclico del potencial. La forma del voltamograma es altamente dependiente de las velocidades relativas de los procesos involucrados: transferencia electrónica, transporte de masa y cualquier reacción química en la superficie del electrodo.

Los estudios de Voltametría Cíclica permiten la caracterización de los materiales empleados en una batería de litio (compatibilidad de la solución electrolito con ambos electrodos, propiedades redox de éstos, calidad del electrodo de trabajo, etc.). Una vez que ha sido escogido el electrodo de trabajo apropiado, se pueden estudiar fenómenos interfaciales, así como reacciones electroquímicas y químicas que puedan ocurrir en el sistema. Estos experimentos están generalmente diseñados evitando fenómenos de convección y migración (gran concentración de la sal electrolito,  $\geq 0.1$  M. Ello permite tanto disminuir la resistencia de la celda así como minimizar el efecto de la migración iónica [1] enfocando la atención en los procesos difusionales; así, se pueden investigar los fenómenos redox que ocurren en el electrodo en estudio.

## 2. Resultados y discusión

Se sabe que en los sistemas que se utilizan para baterías en base a litio, la elección de una combinación apropiada de solventes y de la sal de litio son críticas para lograr ciclos de vida prolongados y una seguridad razonable. La elección de la solución electrolito para uso en baterías basadas en este tipo de celda debe satisfacer varios criterios: debe presentar una ventana de potencial electroquímico adecuada; debe ser compatible con los electrodos empleados; no debe ser volátil ni tóxica; debe tener una conductividad razonable en un rango de temperatura amplio; y, en el caso de electrodos de carbono, debería inducir sobre el material electródico la formación de una película de pasivación llamada interfase sólido-electrolito (SEI) [2]. Como se analiza también en forma más detallada en la introducción de este trabajo, ésta última demanda es muy importante. En general, todos los solventes polares apróticos y aniones de la sal de litio que pueden ser usados para esas baterías son reducidos en electrodos de metales activos (Li, Ca, Mg) o en electrodos de metales no activos (metal noble, Cu, Ni, y materiales carbonados). La importancia de la capa de pasivación radica en que ésta protege el electrodo de cualquier contacto directo con el electrolito, previniendo así reacciones secundarias. Otro aspecto importante es el tiempo que demora la formación de la película. Este depende esencialmente del solvente elegido.

### 2.1 Estabilidad Electroquímica de la Solución Electrolito

Lo primero que se investigó fue el comportamiento electroquímico de la solución electrolito. Para ello se utilizó como electrodo de trabajo un alambre de Pt, una pieza de litio como electrodo de referencia, y un contraelectrodo también de litio. En todos los resultados de los estudios de Voltametría Cíclica discutidos en este trabajo, una corriente negativa indica un proceso catódico.

Los potenciales mencionados en este capítulo y restantes capítulos de esta tesis se entienden referidos al potencial de oxidación del litio metálico, salvo que se indique explícitamente otra cosa.

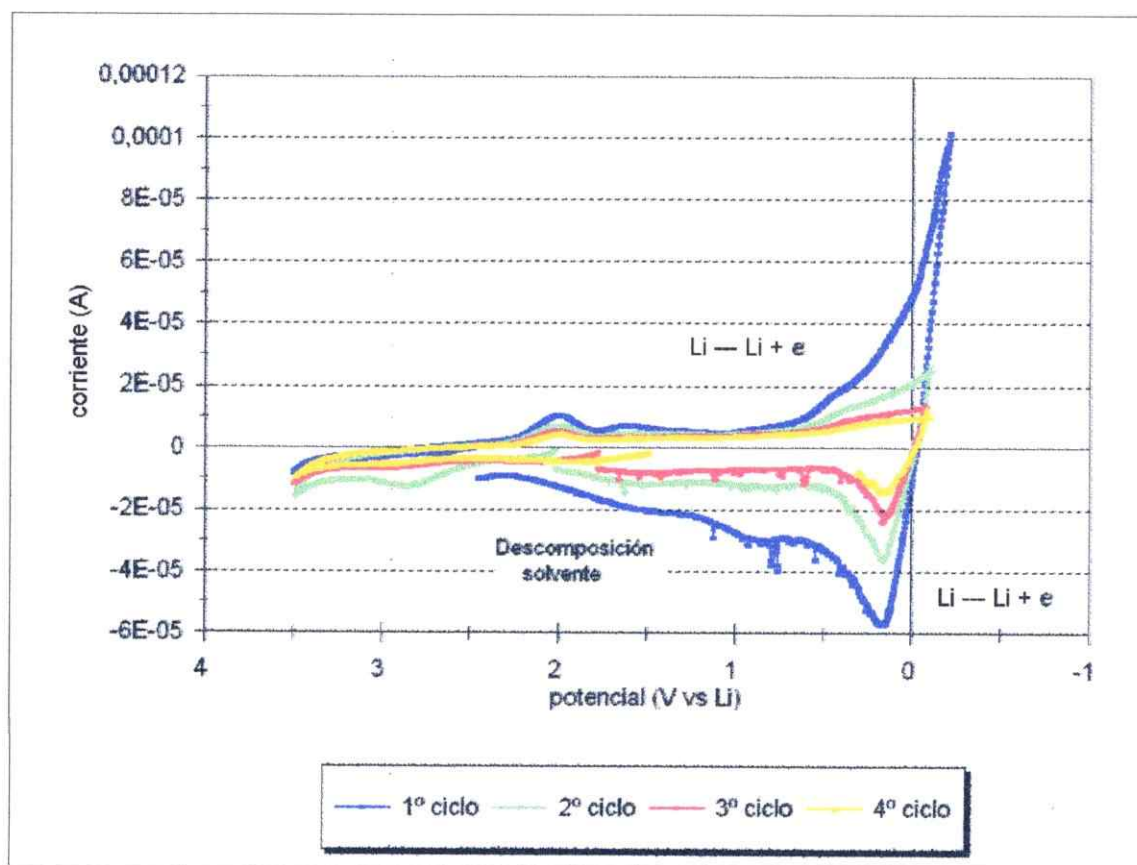


Figura 2 Voltametría Cíclica de Pt en solución 0,5 M  $\text{LiClO}_4$  en mezcla Propilencarbonato/Etilencarbonato (50/50 v/v).

En la figura 2 se presentan los voltamogramas obtenidos en la celda electroquímica. El potencial es barrido linealmente a  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  en el rango  $-0,5$  y  $3,5 \text{ V}$ . Se pueden observar la relación corriente-potencial para los primeros 4 ciclos. En la figura se puede observar la presencia de 2 picos correspondientes a la oxidación y reducción de litio (a potenciales entre 0 y  $0,5 \text{ V}$ ) respectivamente, que son notoriamente grandes en el primer ciclo; después estos picos van disminuyendo en intensidad debido, probablemente, a la

electrodeposición de litio sobre la superficie del electrodo de Pt. A potenciales cercanos a 1 V se nota en el primer ciclo también, la presencia de un pequeño pico de reducción, que desaparece completamente a partir del segundo ciclo. Este pico se puede atribuir a la descomposición de la mezcla de solventes. En este caso, el aumento de la corriente catódica es discreto; no se observa un cambio brusco de corriente como lo informado para el caso de propilencarbonato (PC) solo, dónde el primer proceso de descarga parece estar dominado por una reducción masiva de PC en el cátodo [3,4]. La presencia de 2 picos de oxidación de baja intensidad entre 1,5 y 2,0 V, presentes en el primer y segundo ciclo podrían ser atribuida a impurezas; pues, a partir del tercer ciclo, éstos se ven muy disminuidos; en los registros lentos tales como los aquí empleados, la presencia de cualquier impureza cercana a la superficie del electrodo es susceptible de ser oxidada.

Este experimento sirve para estudiar el efecto del electrolito y del anión de la sal en este rango de potencial o ventana electroquímica. Con ello se comprueba que el rango de potencial aquí empleado es el adecuado para realizar el proceso de intercalación de litio en grafito, puesto que no existe evidencia de algún pico susceptible de ser asociado a la descomposición de la sal del electrolito.

## **2.2 Estabilidad en el Proceso de Intercalación y de Deintercalación de Litio en Grafito**

Subsecuentemente se realizó un estudio de voltametría cíclica del proceso de intercalación y deintercalación de litio en grafito. Las medidas fueron realizadas en forma similar a lo descrito para el estudio del comportamiento de la solución electrolito. En este caso, el electrodo de trabajo es una pastilla de grafito. La figura 3 muestra el voltamograma de grafito en una solución 0,5 M de

LiClO<sub>4</sub> en PC/EC. El potencial fue barrido linealmente a 1 mV s<sup>-1</sup> entre -0,5 y 3,5 V. Los voltamogramas que corresponden a los 7 primeros ciclos revelan la presencia de 2 grandes picos, uno de reducción a 0,5 V aproximadamente y otro de oxidación entre 0 y 0,5 V. Este último está asociado con otro, sería el que produciría el crecimiento de la corriente anódica a valores de potencial negativo. Como se señala en la figura, los dos picos centrales están asociados a la intercalación y deintercalación del litio en el grafito.

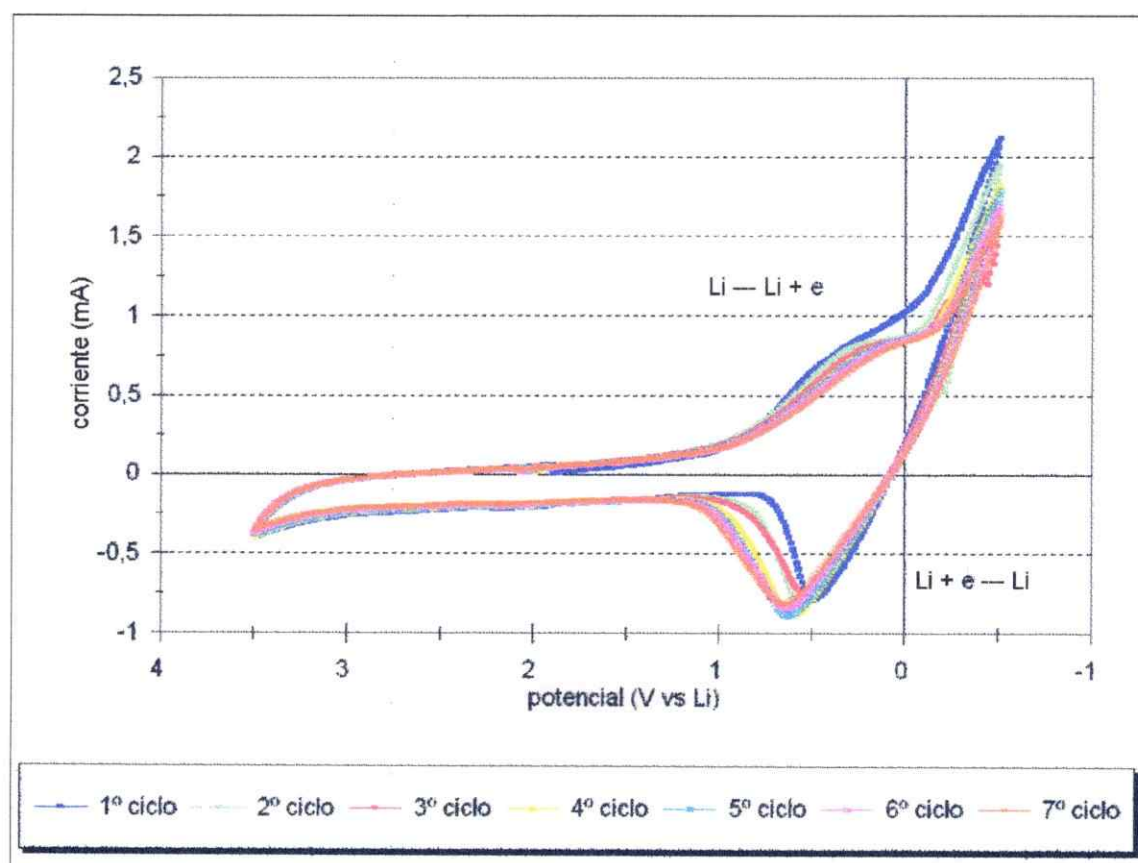


Figura 3 Voltametría Cíclica de grafito en solución 0,5 M LiClO<sub>4</sub> en mezcla de Propilencarbonato/Etilencarbonato (50/50 v/v) con velocidad de barrido de 1mV/s.

En la figura 3 se puede también observar que a partir del cuarto ciclo el comportamiento corriente-potencial es uniforme y periódico. Los datos de integración de la corriente catódica y anódica revelan que en el primer ciclo hay

una pérdida de la eficiencia cíclica de un 48.62%. Esto mejora notoriamente en el segundo ciclo (80.38%) para disminuir nuevamente a partir del tercer ciclo (65.56 - 50.23%).

Para observar la influencia de la velocidad de registro sobre los patrones corriente potencial observados, se realizó la serie de voltamogramas cíclicos que se muestran en la figura 4 una con electrodos de grafito en las mismas condiciones que el experimento anterior, solución electrolito y ventana de potencial, pero con un barrido de potencial de  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ . La figura 4 presenta los primeros 4 ciclos. En ellos se puede apreciar la presencia de 1 pico de oxidación y 2 picos de reducción. Los datos contenidos en la figura 4 no sólo muestran la propiedad del grafito para intercalar y deintercalar litio en forma uniforme y periódica, sino que también el hecho que ambos, el contraelectrodo y el electrodo de referencia, mantienen un potencial de respuesta estable durante todo el experimento.

El potencial es barrido partiendo de aproximadamente 3 V hacia valores más pequeños; a potenciales cercanos a 0,8 V se observa un incremento de la corriente catódica; ésta, a su vez, comienza a decrecer a potenciales cercanos a 0,6 V; más adelante, a potenciales entre 0,2 y 0 V, se observa nuevamente actividad electroquímica. La presencia de 2 picos de reducción de litio indica la existencia de 2 procesos electroquímicos. Esto último puede ser relacionado con la existencia de cavidades en el material de grafito ya sugerido en la referencia [5]. El primer proceso entre 0,7 y 0,6 V correspondería al almacenamiento de litio dentro de estas cavidades. El segundo proceso entre 0,2 y 0 V correspondería al proceso redox asociado a un mecanismo de intercalación en las láminas de grafito. A potenciales cercanos a 0 V el decrecimiento de la corriente catódica es evidente y la corriente neta toma valores anódicos. El proceso de deintercalación de litio desde el grafito se observa a potenciales en el rango 0 - 0,55 V. Cuando el potencial es llevado



más allá de 0,5 V, la corriente anódica comienza a decrecer para mantener valores pequeños en el rango 1,2 - 3 V.

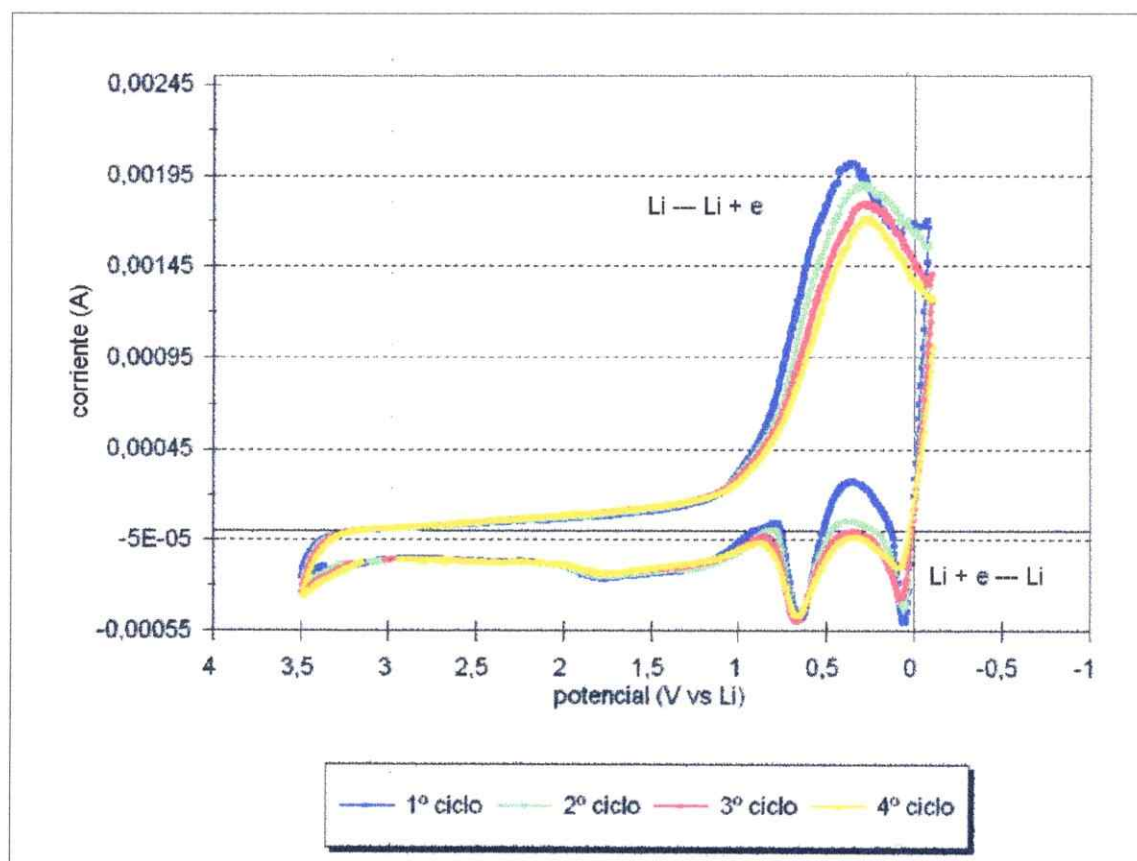


Figura 4 Voltametría Cíclica de grafito en solución 0,5 M  $\text{LiClO}_4$  en mezcla de Propilencarbonato/Etilencarbonato (50/50 v/v) con velocidad de barrido de 0,5mV/s.

Analizando los datos de corriente-potencial observados en estos experimentos, se puede asegurar que existe una adecuada ventana de potencial, compatible con ambos electrodos y con la solución electrolito (mezcla de PC/EC +  $\text{LiClO}_4$  (0-3.4 V) (figuras 2 y 3). En el primer ciclo se observa una pequeña reducción de la mezcla de los solventes empleados (disminución debida a la presencia del cosolvente, la cual es de menor magnitud que en el



caso de PC solo). Es también evidente que la reducción de litio en platino comienza a potenciales cercanos a 0,5 V alcanzando el máximo a potenciales cercanos a 0,2 V. A partir del tercer ciclo, el proceso presenta una ciclabilidad uniforme y periódica. La reducción de litio en grafito comienza a potenciales cercanos a 0,7 V (figuras 3 y 4), esto es, una vez superado el potencial de descomposición del solvente.

La ausencia de otro pico de reducción en la figura 3, revela que, en barridos de potencial rápidos la difusión de litio en grafito no es completa, permaneciendo litio en la superficie del electrodo sin difundir, lo que provoca un rápido aumento de la corriente anódica. Esto se puede entender al observar la presencia de otro pico de oxidación a valores de potencial negativo. Indicando esto una primera y rápida oxidación de litio, atribuible al litio no difundido, seguida por una segunda y lenta oxidación, también de litio, a valores de potencial positivo, que correspondería al litio que sale de la matriz de grafito. La presencia de 2 picos de reducción en la figura 4 revela que en barridos de potencial más lentos, el proceso difusional de litio en grafito si ocurre. En general la presencia de un segundo pico de reducción estaría indicando una completa difusión de litio en la matriz de grafito. A partir de ese punto se puede asegurar la existencia de una intercalación real de litio en la matriz de grafito.

Tanto en la figura 3 como en la figura 4 se puede asegurar que ninguno de los picos observados es atribuible a reacciones con el solvente. La influencia de la velocidad de registro sobre el comportamiento corriente-potencial puede ser observada en las figuras 3 y 4. Éstas muestran que reduciendo la velocidad de barrido por una parte disminuye la magnitud de la corriente y, por otra el potencial asociado con el máximo de la corriente anódica se desplaza a valores menores. Generalmente, reduciendo la velocidad de barrido de potencial, se logran visualizar más detalles en ambas porciones del voltamograma (corrientes catódicas y anódicas).

## BIBLIOGRAFÍA

1. J.R. Rusling y S.L. Suib, *Adv. Mater.* 6, 922 (1994)
2. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, y H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3809 (1996)
3. R. Fong, U. von Sacken, y J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 137, 2009 (1990)
4. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, y H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* 141, 603 (1994)
5. M. Jean, C. Desnoyer, A. Tranchant, y R. Mesina, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2122 (1995)

## CAPÍTULO II

### INTERCALACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LITIO EN GRAFITO

#### 1. Introducción.

Los materiales carbonados son formas elementales de carbono los cuales tienen predominantemente estructuras laminares tipo grafito. Entre las propiedades de estos materiales destacan:

- i. Conductividad eléctrica.
- ii. Capacidad de acomodar iones o moléculas en espacios interlaminares de su red.

La combinación de estas dos propiedades conducen a la posibilidad de una intercalación electroquímica directa. La química y electroquímica de estos materiales puede ser descrita en términos de dos tipos de reacción:

Reacciones de intercalación (o inserción) y  
Reacciones en la superficie.

Las reacciones en la superficie son generalmente reacciones de los átomos de C ubicados en las orillas de las láminas o en defectos de la red, o bien, reacciones de otros grupos funcionales provenientes de "impurezas" que se encuentran enlazados a esos átomos de C.

En las reacciones de intercalación, especies cationicas o anionicas y, a menudo, moléculas neutras solas o como solvatantes de las primeras, se insertan entre las capas ordenadas de carbono produciendo un aumento de la distancia interlaminar. La red matriz es capaz de aceptar a los huéspedes no solo estéricamente sino que también electrónicamente. Tales estructuras son posibles en presencia de huéspedes cationes  $M^+$ , que sean estables a la reducción (alcalinos y alcalinos térreos) o de aniones  $X^-$ , que sean estables a la oxidación ( $ClO_4^-$ , tetrafluoro de boro y hexafluoro de fósforo).

Las reacciones de intercalación de este tipo son en general reversibles y "topotácticas"; esto último se refiere a que esas reacciones provocan cambios en las distancias interlaminares pero la posición de los átomos de carbono dentro de las capas permanece inalterada. Los compuestos de intercalación de materiales carbonados tipo grafito pueden ser sintetizados químicamente; sin embargo, los métodos electroquímicos presentan ventajas importantes. Entre ellas:

- Los productos quedan libres de impurezas.
- El grado de intercalación o deintercalación puede ser controlado.
- La velocidad de la reacción también puede ser controlada.
- La termodinámica de los procesos de intercalación pueden ser seguida a través del potencial electroquímico.
- De las relaciones entre corriente, potencial y tiempo es posible, al menos cualitativamente, estudiar la cinética del proceso [1].

La distribución de las especies huésped dentro de los espacios interlaminares puede en general ser descrita como "conmensurable" o como "inconmensurable". En las estructuras conmensurables, los huéspedes forman una estructura ordenada ubicándose encima del punto medio de hexágonos C-C. Cuando la temperatura de tales compuestos se aumenta, las disposiciones

originalmente ordenadas de especies huéspedes se desordenan conduciendo a estructuras inconmensurables. En las estructuras inconmensurables los huéspedes, aún cuando se disponen de forma relativamente ordenada, no se correlacionan con la estructura de la matriz, constituyéndose así dos o más subestructuras independientes.

## **2. Métodos electroquímicos clásicos y su aplicación a reacciones de intercalación.**

En el estudio de los procesos involucrados en las reacciones de intercalación existen dos métodos electroquímicos que han mostrado ser particularmente útiles. La intercalación catódica [1] y la voltametría de barrido lineal [2].

-La primera consiste en la aplicación de una corriente constante y registro del potencial electroquímico del producto respecto de un electrodo de referencia y

-La segunda, la Voltametría de Barrido Lineal [2], que consiste en la aplicación de barrido de potencial lineal controlado por un potenciostato, y, bajo este potencial forzado, registro de la corriente resultante. (Esta técnica fue discutida en el capítulo anterior).

Ambos métodos pueden ser empleados para la preparación controlada de compuestos de intercalación.

### **2.1. Reacciones a corriente controlada (reacciones galvanostáticas).**

En el caso más simple se hace fluir una corriente constante,  $I$ , entre la sustancia en estudio, que es el electrodo de trabajo  $W$ , y un contraelectrodo  $C$ ,

en una celda determinada (figura 1). Se registra la diferencia del potencial  $E$  entre el electrodo de trabajo y el de referencia (R) versus el tiempo.

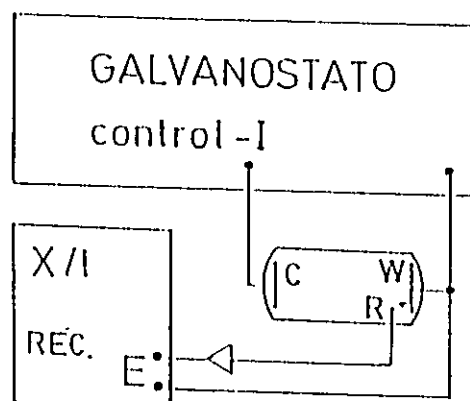


Figura 1 Principio de la técnica de reacción galvanostática en una celda electroquímica. Esta última contiene un electrodo de trabajo W, un contraelectrodo C y un electrodo de referencia R. Existe además un galvanostato que controla la corriente y un registrador X/t equipado con un transformador de Impedancia.

El parámetro experimental  $E$  medido en este experimento no es el potencial de equilibrio  $E_0$ , pues contiene términos debido al sobrepotencial y a una resistencia total propia del medio. Entre los diversos tipos de sobrepotencial, los más relevantes para la reacción de intercalación, son por un lado aquellos debidos a las gradientes de concentración y difusión en sólidos y, en particular, en electrodos porosos ( $\eta_d$  sólido); y por otro, aquellos debidos a la gradiente de concentración en la fase electrolito ( $\eta_d$  líquido). El sobrepotencial transferencia de carga ( $\eta_{ct}$ ) es comparativamente despreciable.

Así, usando la relación de Ohm para la caída de potencial  $I R$  (donde  $R$  está dado por la resistencia eléctrica entre el electrodo de trabajo y el de referencia), se puede escribir:

$$E = E_0 + \eta d_{\text{sólido}} + \eta d_{\text{líquido}} + \eta_{ct} + \dots + I R$$

una separación completa de los diferentes términos de sobrepotencial es posible sólo parcialmente, requiriéndose para ello siempre de técnicas experimentales complicadas [1]. Una forma simple para obtener el valor de  $E_0$ , sin tener que determinar los valores de cada uno de los términos dados en la ecuación, es abrir el circuito y dejar que la celda alcance el equilibrio; es decir, que la celda no se encuentre conectada a una fuente de corriente externa y que la inexistencia de una conexión entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo evite el flujo de electrones y, así, las reacciones redox que ocurren en la celda. Finalmente, se debe establecer que tampoco pueden existir gradientes de concentración que provoquen un transporte de iones. En tales condiciones se dice que la pila está en "circuito abierto", donde todas las interfases están en equilibrio, y la corriente resultante a través de la dos interfases es nula [3].

La importancia de la obtención del parámetro  $E_0$ , tiene sus fundamentos en variados aspectos.

En general es conveniente trabajar a potenciales que no sean muy diferentes del potencial de equilibrio  $E_0$ , pues bajo un flujo de corriente constante,  $I$ , en la celda electroquímica, se induce una de acumulación de iones  $M^+$  sobre la superficie del electrodo de trabajo; ello se traduce en un exceso de estos iones que comienzan a reducirse y a entrar a la matriz de carbono; tal aglomeración y desorden lleva inevitablemente a la destrucción del electrodo; ello porque éste comienza a exfoliarse para dar cabida a la gran cantidad de átomos  $M$ , lo que implica la creación de nuevas superficies de carbono. Como

resultante de ello se generarán nuevos sobrepotenciales y resistencias. Por lo anterior es importante que la densidad de iones sobre la superficie del electrodo sea constante y uniforme.

Los resultados de la Electrólisis Galvanostática se presentan como curvas de potencial,  $V$ , versus tiempo  $t$ , o versus el factor de estequiometría  $x$  para un compuesto  $C_6M_x$  asumiendo que la carga transferida es de un 100%. La carga transferida y/o la reversibilidad de la reacción de intercalación puede ser comprobada observando el proceso inverso, esto es, aplicando una corriente con signo contrario. Así, se produce una remoción o deintercalación de  $M$ . Idealmente, la aplicación de una corriente inversa produciría un patrón de potencial que sería una imagen especular de aquél correspondiente a la curva de intercalación. El conocimiento del comportamiento del potencial de trabajo  $E$  y de los correspondientes valores de  $E_0$  es un requisito mínimo para describir la preparación de una estequiometría particular de un producto de intercalación.



### 3. Resultados y discusión.

La primera etapa en el proceso de desarrollo de una celda ión-litio consiste en la optimización del comportamiento electroquímico de los electrodos de intercalación con respecto al litio (masa del electrodo, velocidad de intercalación adecuada etc.). En nuestro caso esto se circunscribe al estudio del electrodo de grafito.

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda cilíndrica de tres electrodos con una capacidad de 12 ml; en ella, los electrodos y el separador (una lámina de lana de vidrio) están ubicados verticalmente y sumergidos en solución 0.5 M  $\text{LiClO}_4$  en la mezcla de solventes. El área del electrodo de trabajo (grafito) es de  $0.335 \text{ cm}^2$ . Como contraelectrodo se utilizó una lámina de litio metálico con un área igual a la del electrodo de grafito y como electrodo de referencia un trozo de litio. La celda fue construída y probada al interior de una caja de guantes con atmósfera de Ar.

En la figura 2 se muestran dos curvas: una curva de descarga típica a corriente constante o curva de voltaje en circuito cerrado y una curva de cuasi-equilibrio a corriente 0 o curva de voltaje a circuito abierto. En este último caso se habla de cuasi-equilibrio porque el equilibrio no se ha alcanzado totalmente en el lapso de reposo utilizado (vide infra). En ellas se observa la variación del potencial en función del contenido de litio,  $x$ , en el electrodo  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . La situación de cuasi-equilibrio allí descrita se logra midiendo el potencial alternativamente tras 15 minutos de flujo de corriente constante y 15 minutos después de interrumpir el flujo de corriente.

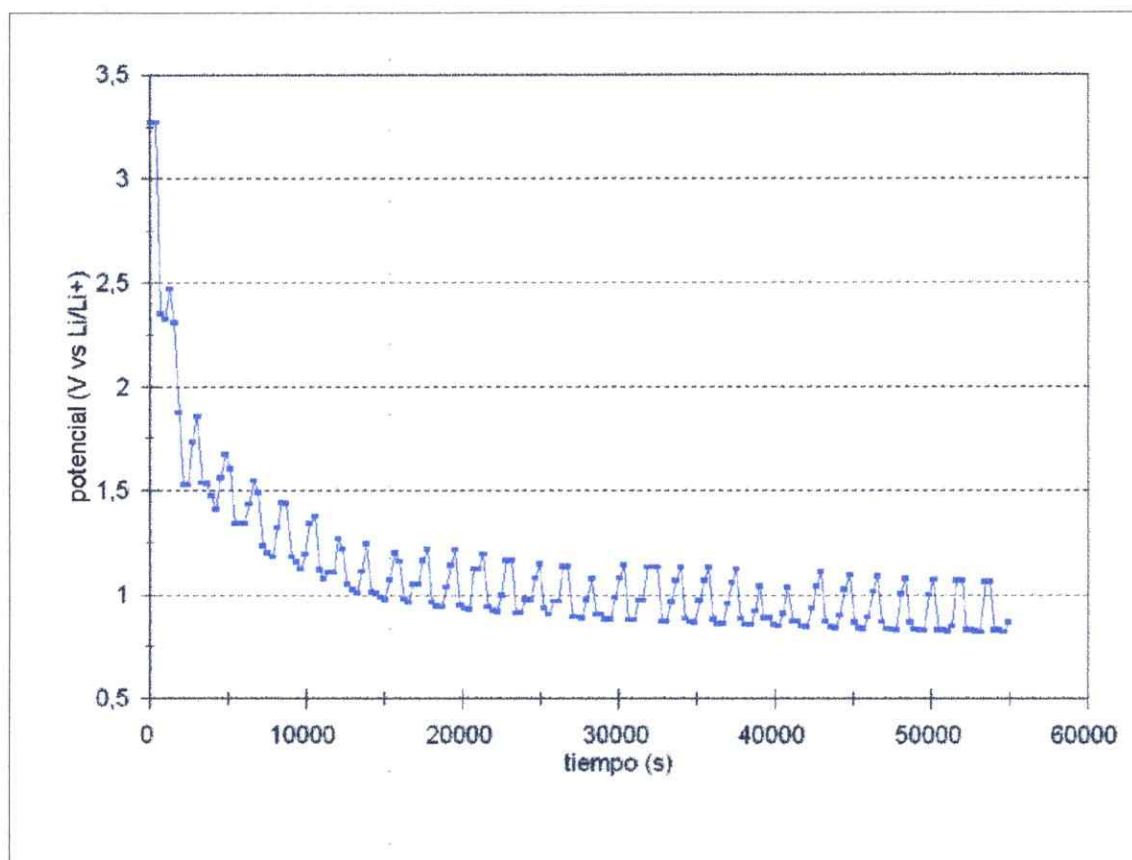


Figura 2 Curva de descarga intermitente, los puntos inferiores corresponden a la curva en circuito abierto o curva a corriente constante y los superiores a la curva de cuasi-equilibrio o curva a corriente 0.

Las figuras 3 y 4 son ejemplos de perfiles de potencial del electrodo de carbono en función de la capacidad de intercalación de litio  $x$  en  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Las condiciones para el experimento ilustrado en la figura 4 son análogas a las de la figura 3 pero con una densidad de corriente aproximada al doble que ésta última. Estas figuras ilustran el comportamiento típico observado para celdas grafito/litio usando como electrolito PC/EC (50:50 V/V) con  $\text{LiClO}_4$  0.5 M a 25° C. Las celdas fueron descargadas, desde su potencial de reposo (usualmente desde 3.0-3.3 V vs Li) hasta potenciales cercanos a 0.01-0.02 V vs Li, a densidades de corriente de 141.8 y 283.6  $\mu\text{A cm}^{-2}$  respectivamente.

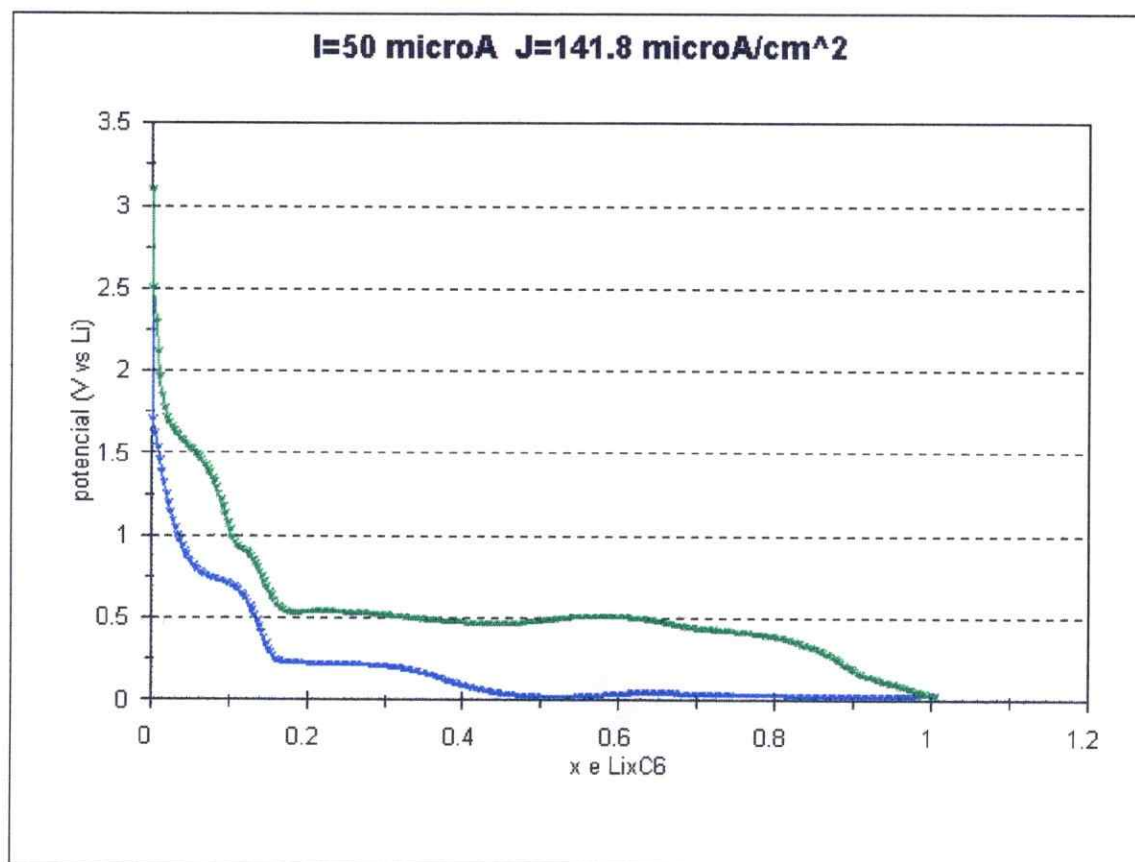


Figura 3 Curva de descarga para el proceso de intercalación de litio en grafito, la corriente constante aplicada es de 50 microamperes.

Durante la descarga, los voltajes iniciales de la celda caen rápidamente a valores de potenciales cercanos a 1.5 V. A potenciales entre 1.2 y 0.8 V se nota sin embargo la presencia de un plateau; este plateau ha sido informado para el PC puro en presencia de litio [4-7] y es atribuido a la descomposición del solvente y, más específicamente, a la cointercalación de éste [8]. Cuando el grafito se sumerge en un solvente no-acuoso como el PC, se espera que no ocurran reacciones entre ambos. Sin embargo, el potencial del  $\text{LiC}_6$  es cercano al del litio metálico; así, si el  $\text{LiC}_6$  se sumerge en un solvente no-acuoso, una reacción entre el solvente y los átomos de litio en  $\text{LiC}_6$  es posible.

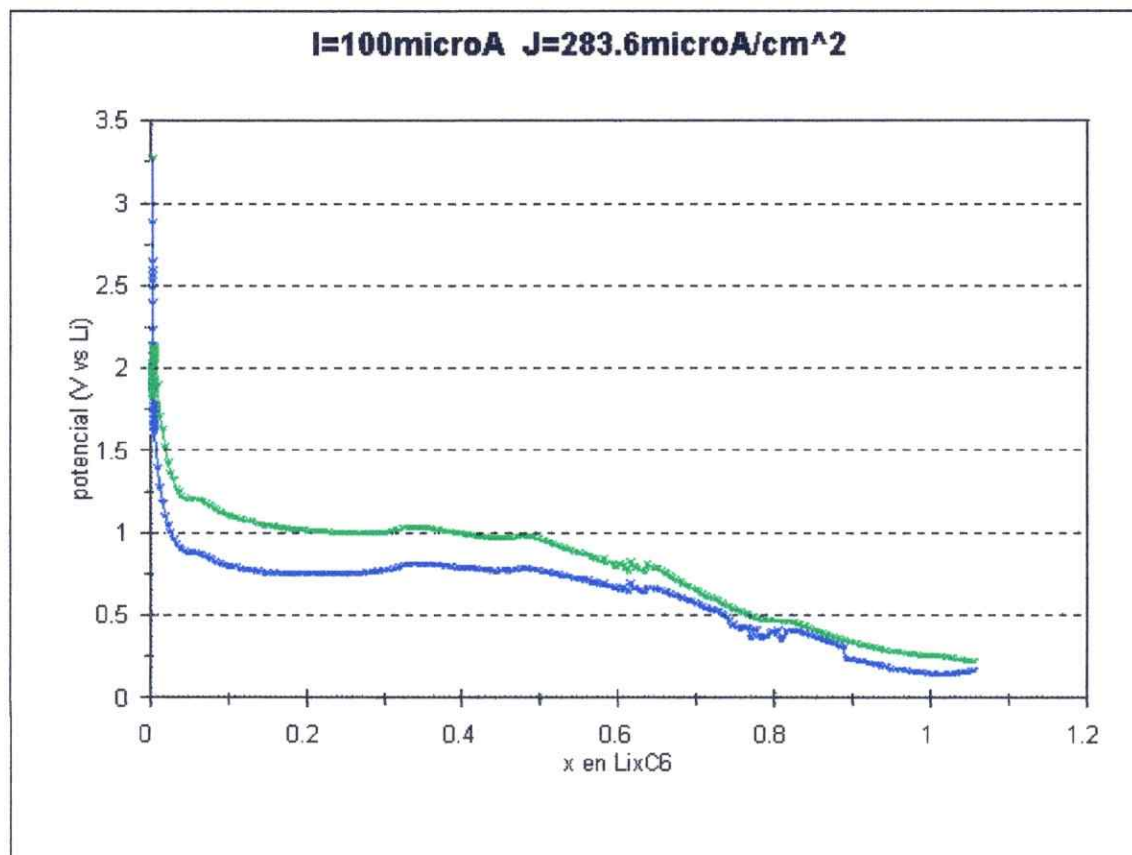


Figura 4 Curva de descarga para el proceso de intercalación de litio en grafito, con una corriente constante aplicada de 100 microamperes.

Por lo tanto, durante la primera descarga en una celda Li/grafito, una fracción de estos átomos de litio transferidos electroquímicamente al grafito reaccionarían irreversiblemente con el solvente no-acuoso. Sin embargo, los productos de esa reacción forman una película sobre la superficie del electrodo de grafito, llamada SEI (capa conductora de iones y, a la vez, aislante de electrones). Se han propuesto numerosos estudios de la composición química y formación de la SEI [8-10]. Una vez que esta película ha alcanzado un cierto espesor, el electrodo se pasiva y la intercalación de litio en grafito transcurre

normalmente, ello siempre que el voltaje de la celda se mantenga en un valor menor que el potencial de descomposición del solvente [9].

La elección del solvente juega un papel muy importante. La adición de EC a PC como cosolvente reduce dramáticamente la velocidad de descomposición del solvente y, además, sirve para prevenir la intercalación de litio junto con sus especies de solvatación [8]; aparentemente, la adición de EC al electrólito cambia la nube de solvatación sobre el ión litio lo suficiente como para suprimir casi completamente la cointercalación [11]. Esta es la razón por la cual en las figuras 3 y 4 se observa una notoria reducción del plateau atribuido a la descomposición del solvente en comparación a lo informado en la literatura para PC solo [4-7]. La estequiometría total de  $\text{Li}_x\text{C}_6$  durante la descarga se monitoreó determinando analíticamente la cantidad de litio mediante Absorción Atómica y observando la estructura del material por difracción de rayos X (XRD). La estructura ideal de grafito consiste en capas de átomos de carbono arreglados en anillos hexagonales que están paralelamente superpuestos en la secuencia ...ABAB.... El largo del enlace carbono-carbono es de  $1.42 \text{ \AA}$  en el anillo hexagonal y  $3.354 \text{ \AA}$  en la dirección del eje c que corresponde a la separación de las láminas [12] Los datos XRD obtenidos para el grafito usado en este estudio indican una distancia interlaminar de  $3.341 \text{ \AA}$  para el grafito solo y de  $3.348 \text{ \AA}$  para grafito intercalado con 0.4 moles de litio por mol de carbono. El valor para x obtenido por absorción atómica, por ejemplo, para un valor teórico de  $x=0.7$  fue de  $x=0.6$ .

Comparando las figuras 3 y 4, se puede observar, además, que el plateau correspondiente a la descomposición del solvente se ve disminuído cuando la descarga se realiza a una menor intensidad de corriente (figura 3). Esto es consecuente con lo explicado anteriormente, mientras menor sea la densidad de corriente durante la descarga, menor es también la cantidad de átomos de litio que reaccionarán con el solvente en el proceso de pasivación

del electrodo. En la figura 3 se pueden observar también la presencia de otros "plateaus". Estos se presentan en general en compuestos de intercalación en los que coexiste más de una fase en algún rango de  $x$  [11]. Cuando se produce tal coexistencia de fases el potencial químico de litio, que es igual para ambas fases, permanece constante durante la transferencia de una en la otra; por ello en esas regiones se observa un "plateau" en el curva del voltaje de la celda  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{C}_6$  versus  $x$  a temperatura constante [13]. Estos "plateaus" pueden ser fácilmente detectados al graficar la variación de la tasa de transferencia de carga,  $dQ/dV$ , con el grado de intercalación,  $x$ , en  $\text{Li}_x\text{C}_6$ .

Un examen de la derivada  $dQ/dV$  versus  $x$  de la región donde ocurre la intercalación de litio revela tres etapas bien definidas. Tales etapas se ilustran en la figura 5. En ella se observa la presencia de tres picos que indican, al igual que los "plateaus" en la figura 3, la coexistencia de dos fases para un determinado rango de  $x$ . Las variaciones observadas en esa figura apuntan a la existencia de cambios estructurales en el grafito a medida que transcurre la intercalación. De acuerdo a la literatura, la coexistencia de fases está relacionada al orden estructural que presenta el material carbonado; así los átomos de litio intercalados en la estructura de grafito ocupan sitios que tienen el mismo entorno cercano; por lo tanto se espera la formación de fases, las cuales son dependientes de la energía del sitio, esto es de la energía de enlace de un átomo de litio en un sitio determinado [14]. En la figura 5, se pueden identificar claramente tres situaciones de tales coexistencias de fases: para valores teóricos de  $x$  entre 0.1 y 0.2, para  $x$  entre 0.6 y 0.7 y para  $x$  igual a 0.8. En el caso del primer pico  $x=0.1-0.2$  es importante destacar que éste está dividido en dos lo que podría significar que uno de ellos estaría relacionado a la descomposición del solvente.



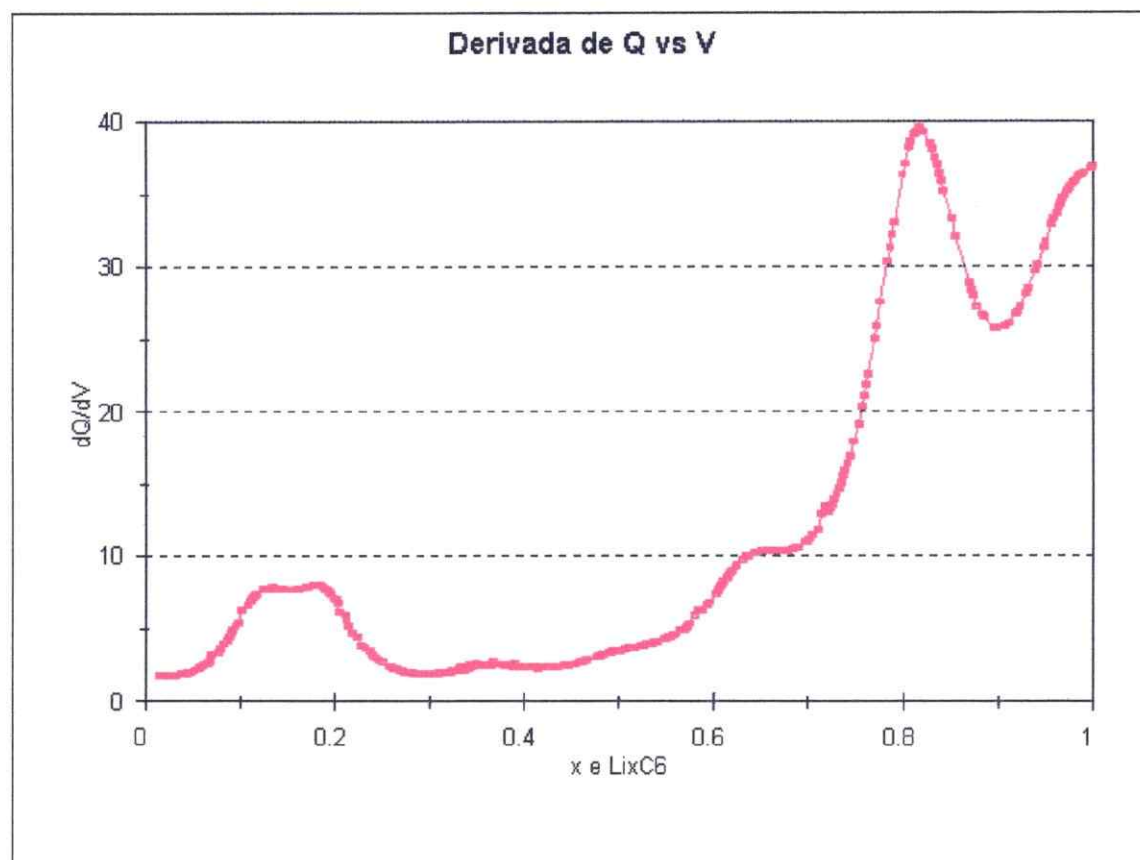


Figura 5 La variación de la tasa de transferencia de carga  $dQ/dV$  versus el grado de intercalación,  $x$  en  $Li_xC_6$ .

La figura 6 muestra ejemplos de perfiles de potenciales del electrodo en función del tiempo de la primera descarga y carga, así como de la segunda descarga del electrodo Li/grafito. Las tres curvas están ubicadas en el mismo eje  $x$  para facilitar la comparación. En la primera descarga, el límite de intercalación de litio en grafito está dado por la composición  $LiC_6$  o a su equivalente a 372.796 mAh/g que corresponde a la capacidad teórica de intercalación. La celda fue descargada a una corriente constante de  $50 \mu A$  en un lapso entre 13 y 14 días. La estequiometría total aparente obtenida durante la primera descarga para  $Li_xC_6$  indica un valor de  $x$  cercano pero algo menor

que 1. Esto se debe a que parte del litio es consumido por las reacciones de descomposición del solvente. Durante la carga, tras comenzar la deintercalación de litio, el potencial crece rápidamente. Puesto que los iones  $\text{Li}^+$  son removidos completamente desde el electrodo de carbono a potenciales mayores que 1.5 V, durante la carga se alcanzan valores cercanos a 3.5 V. A este potencial el proceso es detenido. Este potencial no afecta el comportamiento reversible del sistema, porque entre 1.5 y 3.5 V el carbono es electroquímicamente inactivo. La velocidad de la carga utilizada es de 10  $\mu\text{A}$ . El hecho que el plateau observado en la primera descarga esté ausente, indicaría que la formación de SEI en la descarga estaría cumpliendo con la tarea de pasivar el electrodo; esta película filtraría las moléculas de solvente evitando la destrucción de éste y permitiendo solo la migración de iones  $\text{Li}^+$ . La capacidad obtenida en la curva de carga es notoriamente pequeña. Esta baja capacidad podría ser atribuida a una cinética débil de inserción sobre la predominante superficie del plano basal en vez de la presencia de éste en la estructura grafitica altamente ordenada del seno del electrodo de grafito; sin embargo, como se menciona más arriba a través de análisis se comprueba la presencia de litio intercalado en la matriz de carbono. Una forma de explicar la rápida salida de litio desde la matriz sería la presencia de litio intercalado dentro de las "cavidades" presentes en un electrodo poroso; ello concuerda con los estudios de voltametría cíclica a baja velocidad de barrido presentados en el capítulo anterior. De esta manera podríamos asegurar que, al no haber una buena homogeneidad en la superficie activa del electrodo de grafito, una parte del litio intercalado es distribuido desordenadamente en las cavidades presentes en este tipo de electrodo poroso. Esto significa que los átomos de litio al no ocupar un lugar en las especies interlaminares en el seno del electrodo, donde existe una estructurada grafitica altamente ordenada y un sitio específico para cada átomo de litio, la deintercalación de litio sería más rápida. Por otro lado, para una estructura de grafito 2H perfecta, el máximo de capacidad teórica de intercalación de litio ( $\text{LiC}_6$ ) es 372 mAh/g. Sin embargo, este valor raramente es



obtenido experimentalmente, puesto que las estructuras de grafitos contienen algún desorden turbostático, producto de la elaboración del electrodo; ello reduce la capacidad. También se conocen algunos estudios de autodescarga de los electrodos de grafito litiado; ésta está fuertemente influenciada por el promedio del volumen de la solución versus el área de superficie del electrodo, a mayor volumen de la solución con respecto al área, mayor es la autodescarga; este es un punto que es también necesario considerar al momento de analizar de la obtención la capacidad de carga observada. La segunda descarga muestra una limpia intercalación de litio en grafito; la capacidad de intercalación es de aproximadamente 300 mAh/g. Ello indica una pérdida de capacidad de un 20% con respecto a la primera descarga. Así se logra intercalar hasta valores de  $x$  en  $\text{Li}_x\text{C}_6$  cercanos a 0.83, en la segunda descarga.

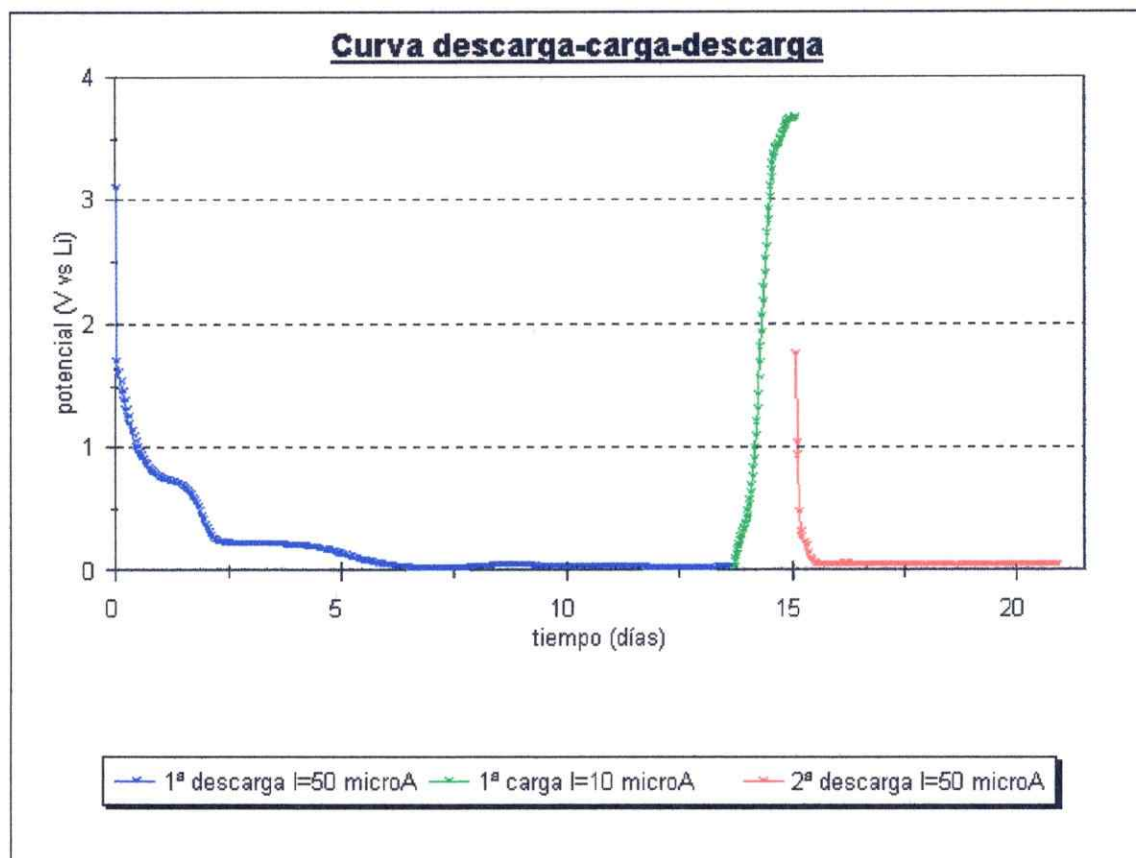


Figura 6 Perfiles de potenciales del electrodo en función del tiempo de la primera descarga y carga, así como la segunda descarga del electrodo Li/grafito.

## BIBLIOGRAFÍA

1. J. O. Besenhard y H. P. Fritz, *Angew. Chemie Int. De. Engl.* 22, 950 (1983).
2. J. F. Rusling y S. L. Suib, *Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry*, *Adv. Mater.*, 6, 922 (1994).
3. J. O' M. Bockris y A. K. N. Reddy, *Electroquímica Moderna*, De. Reverté. S. A. Barcelona. 2, 891, (1978-1979).
4. R. Fong, U. von Sacken, y J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 137, 2009 (1990).
5. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, y H. Yamin, , *J. Electrochem. Soc.* 141, 603 (1994).
6. Z. X. Shu, R. S. McMillan, y J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.* 140, 922 (1993).
7. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, y A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* 141, L1 (1994).
8. F. Disma, L. Aymard, L. Dupont, y J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3959 (1996).
9. D. Aurbach y Y. Ein-Eli, *J. Electrochem. Soc.* 142, 1746 (1995).
10. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Schechter, y Y. Ein-Eli, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3809 (1996).
11. J. R. Dahn, R. Fong, y M. J. Spoon, *Physical Review B.* 42, 6424 (1990).
12. Z. Jiang, M. Alamgir, y K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* 142, 333 (1995).
13. J. R. Dahn, *Physical Review B.* 44, 9170 (1992).
14. T. D. Tran, J. H. Feikert, X. Song, y K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* 142, 3297 (1995).

## CAPÍTULO III

# MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES CINÉTICAS Y TERMODINÁMICAS DE LOS SÓLIDOS.

### 1. Introducción

Las técnicas electroquímicas son especialmente útiles en el estudio de materiales con propiedades de conductores sólidos iónicos o de conductores mixtos, electrónicos y iónicos. Puesto que los electrólitos pueden actuar como transportadores de iones entre las superficies de dos electrodos, las determinaciones de cantidades eléctricas por métodos electroquímicos son medidas fáciles y precisas. Además, los voltajes y corrientes así obtenidos pueden ser convertidos en cantidades termodinámicas y de transporte. Comparadas con otras técnicas, la precisión de estos métodos es alta [1].

### 2. Principios generales.

La corriente eléctrica que pasa a través de una celda galvánica está directamente relacionada con procesos dinámicos involucrados en el transporte de especies móviles, iónicas y electrónicas, en una o más partes de la celda experimental; por ello, la corriente puede proporcionar medidas de información cinética. Por otra parte, la diferencia de voltaje a través de la celda está relacionada directamente con cantidades termodinámicas. Ello no obstante, la aplicación de métodos electroquímicos en conductores mixtos, que implica la adquisición simultánea de ambas informaciones, permite la determinación, entre otros, de coeficientes de difusión químico así como

también de cantidades como los componentes del coeficiente de difusión y la conductividad parcial iónica en un conjunto simple de experimentos [1].

### 3. Difusión Química.

Un importante fenómeno cinético en sólidos es el proceso de relajación para obtener una composición homogénea causado por gradientes de composición. El parámetro referido a este proceso es el coeficiente de difusión químico  $D$ . Estos procesos así como los parámetros involucrados tienen interés práctico, por ejemplo, en procesos de corrosión o en el comportamiento cinético de electrodos en aplicaciones en baterías.

En contraste con otras técnicas electroquímicas aplicadas a soluciones, el factor determinante de la velocidad del proceso es, en este caso la difusión de las especies dentro del sólido conductor mixto usado como electrodo y no el transporte de iones a través del electrólito. Los coeficientes de difusión,  $D$ , pueden ser determinados observando los cambios de actividad originadas por cambios de la corriente o del potencial en celdas galvánicas simples. La electroneutralidad requerida por el sistema conduce al hecho que, en principio, cualquier alteración del sistema involucra especies móviles, iónicas o electrónicas, que pueden ser empleadas para determinar el coeficiente de difusión químico, en el entendido que siempre se cumple segunda ley de Fick. Las soluciones matemáticas de la ecuación de difusión utilizadas para el análisis de los resultados experimentales son conocidas y manejables para un gran número de casos diferentes. Entre las técnicas de relajación propuestas para la evaluación de  $D$ , se encuentran las técnicas de titulación potencioestática y galvanostática [1,2] (PITT y GITT respectivamente), la espectroscopía de impedancia electroquímica [3] (EIS), y la relajación de pulsos de corriente [3].

### 3.1. Método Galvanostático.

La combinación de medidas de transientes y de estados estacionarios, es decir, la aplicación de corriente a una celda galvánica y la medición del potencial en condiciones de circuito abierto después de efectuada la titulación coulométrica, nos conduce a la Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente, introducida por Weppner y Huggins [4]. Esta técnica electroquímica utilizada frecuentemente para el estudio de electrodos en baterías permite la determinación de las propiedades cinéticas y termodinámicas de los dos electrodos en función de la estequiometría. El coeficiente de difusión químico y otros parámetros de las especies A en un conductor mixto  $A_y + \delta B$ , ( $\delta$  simboliza la desviación desde la composición estequiométrica ideal) pueden ser investigados. Utilizando una celda electroquímica con  $A_y + \delta B$  como electrodo, de la manera que se ilustra en la figura 1:

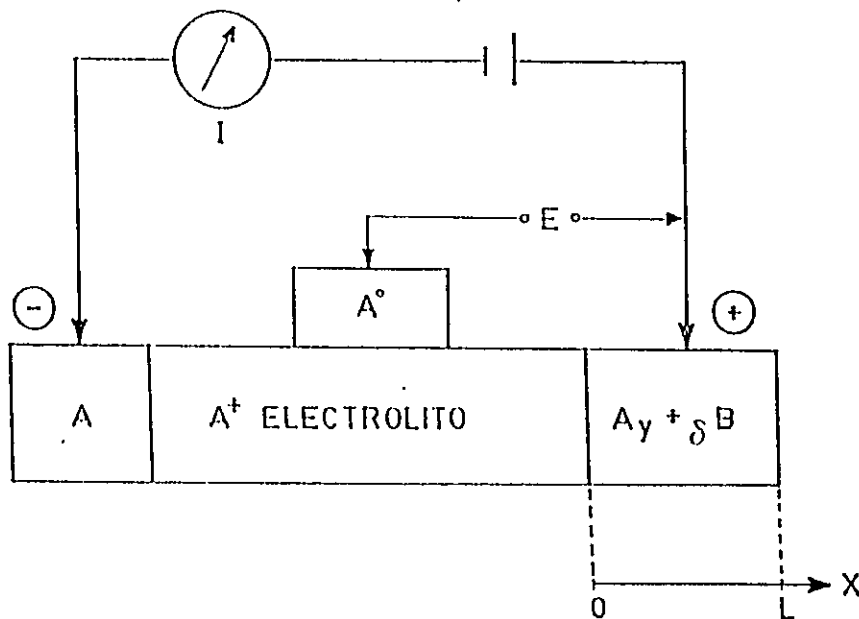


Figura 1 Ilustración esquemática de una celda galvánica experimental. La interfase electrodo-electrolito está a  $x = 0$ . El espesor del electrodo  $L$ .

La interfase electrodo/electrólito está a  $x = 0$ , representando  $L$  el largo de la muestra o electrodo de trabajo. De acuerdo a la ecuación de Nernst,

$$E = (k T / z_A q) \ln a_{(A^0)} / \ln a_{(A_{y+\delta} B)} \quad (1)$$

el voltaje de celda  $E$  es así una medida de la actividad termodinámica de la especie neutra  $A$  en la muestra en la interfase con el electrolito.

Una corriente eléctrica  $I$  impulsada a través de la celda electroquímica por una fuerza externa determina el transporte de las especies iónicas móviles en la fase del electrodo de trabajo vecina al electrolito (donde  $x = 0$ ).

$$I = -S z_i q D \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (2)$$

$S$ ,  $z$ ,  $q$  y  $D$  son el área de contacto entre el electrodo y el electrolito, el número de cargas (valencia), la carga elemental, y el coeficiente de difusión químico respectivamente. Los cambios de voltaje e intensidad de la corriente utilizados en este proceso para la determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de un conductor mixto se ilustran esquemáticamente en la figura 2.

Se parte con una muestra de composición estequiométrica conocida y con la celda electroquímica en equilibrio termodinámico; es decir, una celda en que las concentraciones de todas las especies son homogéneas en todo el electrodo  $A_{y+\delta} B$ , y al que le corresponde un potencial,  $E_0$ . Luego se aplica a la celda una corriente constante,  $I_0$ , al tiempo,  $t_0$ , utilizando un galvanóstato. De acuerdo a la ecuación (2), esto produce una gradiente de concentración constante  $\partial c_i / \partial x$  en la fase de  $A_{y+\delta} B$  vecina al electrolito ( $x = 0$ ). Para mantener esta gradiente de concentración constante se produce un cambio en el potencial el que aumenta o disminuye, dependiendo de la dirección de la corriente.

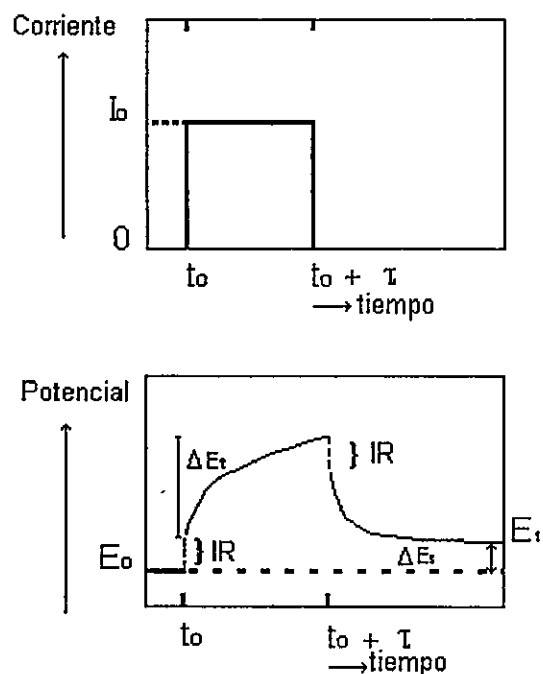


Figura 2 Ilustración esquemática de una etapa simple de la técnica de titulación galvanostática intermitente (GITT).  $\Delta E_t$  es el cambio de potencial transiente de una celda galvánica para una corriente aplicada  $I$  en un tiempo  $t$ .  $\Delta E_s$  es el cambio del potencial del estado de cuasi-equilibrio de la celda para esta etapa.  $IR$  es la caída ohmnica.

El cambio inicial del potencial corresponde a la caída  $I R$  (siendo  $R$  la resistencia total de la celda) producida por el flujo de especies electroactivas a través del electrólito y la interfase. Sin embargo,  $I R$  es siempre independiente del tiempo, y actúa desplazando el potencial de la celda en un valor constante, pero no altera la forma de la curva voltaje-tiempo.

Después de un intervalo,  $\tau$ , el flujo de corriente se interrumpe. Entonces, la composición dentro de el electrodo  $A_y + \delta B$  tiende otra vez a ser homogénea por difusión de las especies móviles. Durante este proceso de relajación la composición de la superficie del electrodo  $y$ , por lo tanto, el potencial de la celda va cambiando hasta retomar un nuevo valor de



equilibrio,  $E_1$ , que corresponde a una nueva actividad de A en el electrodo provocado por el cambio de la estequiometría  $\Delta\delta$  proveniente de la deposición o titulación coulométrica de iones A.

$$\Delta\delta = I_0 \tau M_B / z_A m_B F \quad (3)$$

$M_B$ ,  $m_B$ ,  $I_0$ , y  $F$  son el peso atómico de B, la masa de la componente B en el electrodo, la corriente constante aplicada, y la constante de Faraday, respectivamente. Después que el electrodo está nuevamente en el equilibrio, se puede repetir el procedimiento, partiendo ahora con el nuevo potencial de la celda,  $E_1$ . Este proceso puede continuar hasta que ocurra un cambio de fase en el electrodo, o la solución electrolito se descomponga.

Para comprender el cambio del potencial  $E$  en función del tiempo  $t$  durante la aplicación de una corriente constante, se puede explicar el cambio de la concentración  $c_i$  en la interfase  $x = 0$  en el tiempo mediante la solución de la segunda ley de Fick:

$$\partial c_i(x,t) / \partial t = D (\partial^2 c_i(x,t) / \partial x^2) \quad (4)$$

donde  $x$  es la distancia desde un punto en el sólido a la interfase electrodo/electrolito y  $c_i$  la concentración de las especies móviles. Como se puede apreciar, la segunda ley de Fick es una ecuación diferencial que describe las características generales de todos los problemas de difusión, sin referirse a ningún proceso de difusión en particular. Por lo tanto para resolver esas ecuaciones es necesario establecer las condiciones iniciales y de borde que sean características del problema particular a tratar [5]. Como condición inicial se puede establecer la distribución homogénea de la especie A sobre la superficie del electrodo:



$$c_i = c_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad t = 0 \quad (5)$$

donde  $c_0$  es la concentración inicial uniforme de las especies móviles correspondiente a un potencial de equilibrio  $E_0$ . Como condiciones de borde se pueden establecer las expresadas por ecuaciones (6) y (7).

$$-D (\partial c_i / \partial x) = I / z_i F S \quad x = 0, t \geq 0 \quad (6)$$

$$\partial c_i / \partial x = 0 \quad x = L, t \geq 0 \quad (7)$$

Las ecuaciones (6) y (7) expresan la condición que la especie electroactiva  $i$  entra al sólido solamente en  $x = 0$  y, también que la fase vecina en  $x = L$  es impermeable. La solución de la ecuación diferencial (4), bajo las condiciones (5)-(7), es conocida [2]. Así, la dependencia teórica de la concentración  $c_i$  en el tiempo para tiempos cortos es:

$$dE / d\sqrt{t} = (2 V_M I_0 / z_i S F [D \pi]^{1/2}) (dE / d\delta) \quad (\tau \ll L^2 / D) \quad (8)$$

donde el valor de  $dE/d\delta$  se puede conocer de la pendiente de la curva de titulación coulométrica que, a su vez, se obtiene graficando el voltaje en equilibrio o cuasi-equilibrio del electrodo de trabajo versus la composición o el parámetro estequiométrico alcanzado tras cada etapa de titulación galvanostática. Con esta información, el coeficiente de difusión químico puede ser calculado desde la ecuación (9),

$$D = 4 / \pi (V_M / S F z_i)^2 (I_0 [dE / d\delta] / [dE / d\sqrt{t}]^2) \quad (\tau \ll L^2 / D) \quad (9)$$

Si la corriente usada es suficientemente pequeña, el cambio del potencial del estado estacionario (cuasi-equilibrio,  $E_1 - E_0 = \Delta E$ , en una simple titulación galvanostática es pequeña,  $dE / d\delta$  puede ser considerado una constante y puede ser reemplazado por la razón de sus cantidades finitas,  $(\Delta E_s / \Delta \delta)$ . Así insertando la ecuación (3), la ecuación (9) se transforma en ecuación (10) facilitando el cálculo del coeficiente de difusión químico

$$D = 4 / \pi (m_B V_M / M_B S)^2 ([\Delta E] / \tau [dE / d\sqrt{t}])^2 \quad (t \ll L^2 / D) \quad (10)$$

Todas las cantidades en esta relación son conocidas o experimentalmente medibles. El factor  $dE / d\sqrt{t}$  corresponde a la pendiente de la recta  $E$  vs  $\sqrt{t}$  y se obtiene directamente de las medidas del potencial en función del tiempo durante el pulso de corriente.

### 3.2. Componente del coeficiente de difusión químico y el factor de Wagner.

Además del coeficiente de difusión químico también se pueden obtener otras magnitudes cinéticas en función de la estequiometría en el mismo experimento. Una cantidad de particular interés es la difusividad, también llamada "componente del coeficiente de difusión químico" o "coeficiente de autodifusión". El componente del coeficiente de difusión químico,  $D_k$ , es una medida del movimiento aleatorio de las partículas de especies  $i$  en el sólido, en ausencia de un gradiente de concentración [1]. El coeficiente de difusión químico  $D$  es como ya se vio, una medida del transporte de especies bajo un gradiente de concentración. Ambas magnitudes se encuentran relacionadas a través de un factor de incremento, también llamado factor de

Wagner, de acuerdo a la ecuación [11]

$$D = D_k W \quad (11)$$

El símbolo  $W$  fue seleccionado para este objetivo en honor a Carl Wagner, quién fue el primero que demostró la influencia del transporte de especies cargadas sobre otras. Este factor, expresable en términos de cantidades termodinámicas, puede ser interpretado cinéticamente como la generación de un campo eléctrico interno por el desplazamiento dentro del sólido de los perfiles de concentración de dos especies móviles con diferentes cargas. Si uno de ellos, por ejemplo electrones, tienen una movilidad significativa mayor que los otros, por ejemplo iones, en una gradiente de concentración dada, las especies más móviles tenderán a moverse más lejos de las otras. El requerimiento de neutralidad de flujo de carga general obliga a que las especies de mayor movilidad se tornen lentas y generando a la vez, una fuerza de impulsora adicional sobre las especies de menor movilidad [1] (de ello el nombre de factor de incremento). Para el caso de la existencia de una especie iónica y una electrónica, el factor se puede expresar por la siguiente ecuación

$$W = t_e \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \right) \quad (12)$$

en que  $t_e$ ,  $a_i$ ,  $c_i$ , son el número de transferencia de electrones, la actividad y la concentración de la especie neutra respectivamente [4].

Si el electrodo es un conductor predominantemente electrónico  $t_e \rightarrow 1$ . En ese caso se tiene entonces

$$W = \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \quad (13)$$

### 3.3. Conductividad parcial iónica.

Otro factor relacionado con el coeficiente de difusión es la conductividad parcial iónica. Para un electrodo conductor predominantemente electrónico, en el cual se asume que las especies electrónicas móviles predominan, es posible obtener también la conductividad parcial iónica,  $\sigma_i$ . Esta se encuentra relacionada con el coeficiente de difusión a través de la siguiente relación[4]

$$\sigma_i = -(F D / V_M) (dE / d\delta)^{-1} \quad (14)$$

La dependencia de la conductividad iónica de la temperatura sigue a menudo el comportamiento descrito por la ecuación de Arrhenius [6],

$$\sigma_i = A \exp (-E_a / R T) \quad (15)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. El factor pre-exponencial,  $A$ , contiene varias constantes, incluyendo la frecuencia vibracional de los iones móviles.

### 3.4. Determinación de otros parámetros termodinámicos.

A partir del coeficiente de difusión químico determinado a diferentes temperaturas es posible evaluar otros parámetros termodinámicos relacionados directamente con el proceso de difusión usando la ecuación de Arrhenius en la teoría del complejo activado [7]:

$$k = (k T / h) e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (16)$$

en que  $k$  es la constante de velocidad asociada con el coeficiente de difusión

a través de la ecuación

$$D = l^2 k \quad (17)$$

Así, la migración de litio en la matriz puede ser expresada en términos del coeficiente de difusión por la siguiente ecuación

$$D = (l^2 k T / h) e^{-\Delta G^\ddagger / R T} \quad (18)$$

La separación del término de la energía de activación en los correspondientes componentes de entalpía y entropía conduce a una expresión que en su forma logarítmica corresponde a

$$\ln D = \ln (l^2 k T / h) + \Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / R T \quad (19)$$

donde  $l$  es la distancia entre dos sitios vecinos que ocupa la especie electroactiva en el equilibrio en el electrodo o matriz de intercalación,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $h$  es la constante de Planck,  $\Delta S^\ddagger$  entropía de activación,  $R$  la constante de los gases y  $\Delta H^\ddagger$  la entalpía de activación.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Coeficiente de difusión químicos.

#### La Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente (GITT).

Los coeficientes de difusión químicos de litio en compuestos con diferentes cantidades de litio en una matriz de grafito,  $\text{Li}_x\text{C}_6$  con  $x=0.1; 0.2; 0.4; 0.6$  y  $0.8$ , fueron determinados por la Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente (GITT), descrita anteriormente.

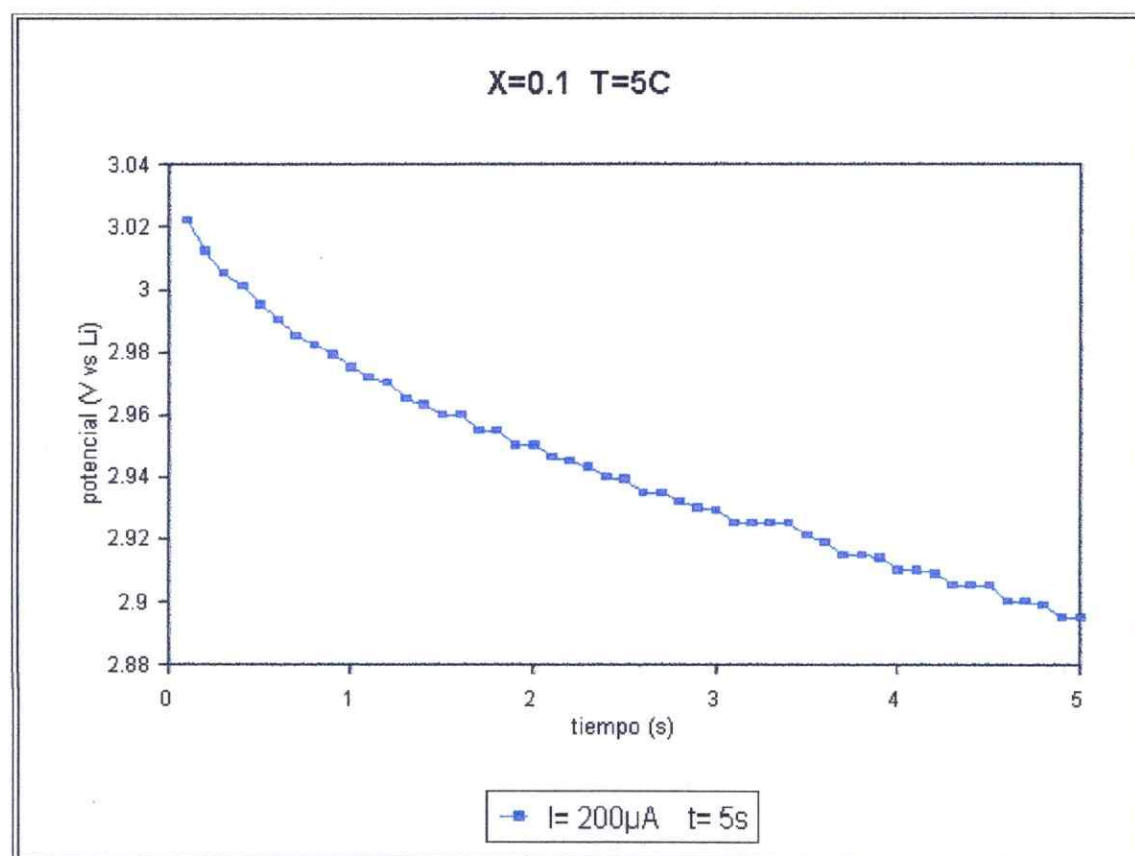


Figura 3 Variación del potencial respecto al tiempo, en una titulación galvanostática de litio en el electrodo  $\text{Li}_{0,1+\delta}\text{C}_6$ .

La figura 3 muestra la dependencia del potencial con respecto al tiempo para el caso de una titulación galvanostática de litio en el electrodo  $\text{Li}_{0.1+\delta}\text{C}_6$ , utilizando una densidad de corriente de  $0.567 \text{ mA / cm}^2$  ( $I = 2 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ ), aplicada por 5 s, a una temperatura de  $5^\circ\text{C}$ . Esto produce un exceso de concentración de litio en la superficie del electrodo  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , que origina un cambio del parámetro de estequiometría,  $\delta$ , en aproximadamente  $3 \cdot 10^{-5}$ . La difusión de las especies móviles hacia el interior del electrodo hace que la cantidad de litio presente en la superficie vaya disminuyendo en el tiempo. Ello se refleja en la variación del potencial hasta alcanzar un nuevo potencial de equilibrio.

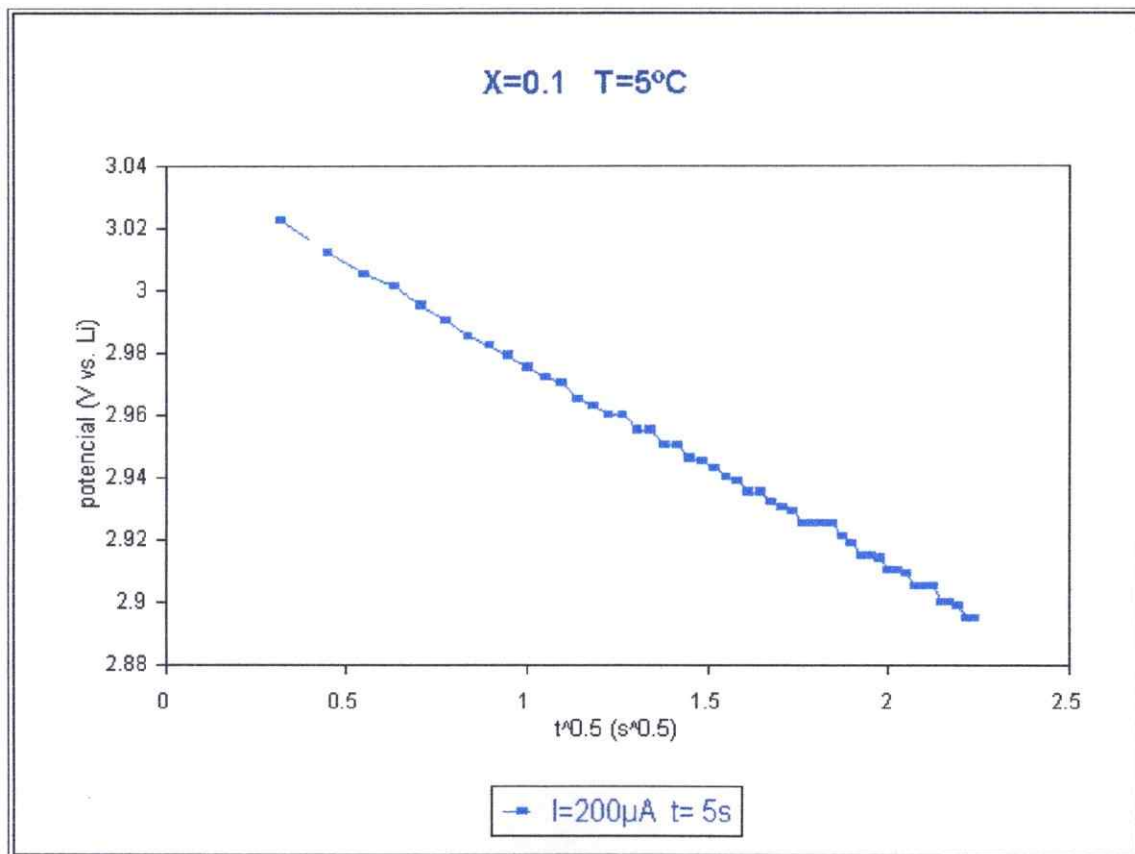


Figura 4 Variación del potencial en función de la raíz cuadrada del tiempo para la misma medida anterior.



En la figura 4 se muestra el cambio del potencial obtenido en función de la raíz cuadrada del tiempo para la misma medida. De acuerdo a las consideraciones teóricas expresadas en la ecuación (10), este gráfico da una línea recta de cuya pendiente se puede obtener el valor de  $dE/d\sqrt{t}$ . El valor de  $dE/d\delta$ , presente también en la ecuación, se obtiene de la pendiente de la curva de circuito abierto o cuasi equilibrio, como la que se ilustró en la figura 3 del capítulo 2. El coeficiente de difusión obtenido para el caso representado en la figura 4 es de  $D = 10^{-9.44} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Utilizando el mismo procedimiento, se determinaron valores del coeficiente de difusión  $D$  para cinco temperaturas en el rango  $5^\circ$  a  $35^\circ\text{C}$ .

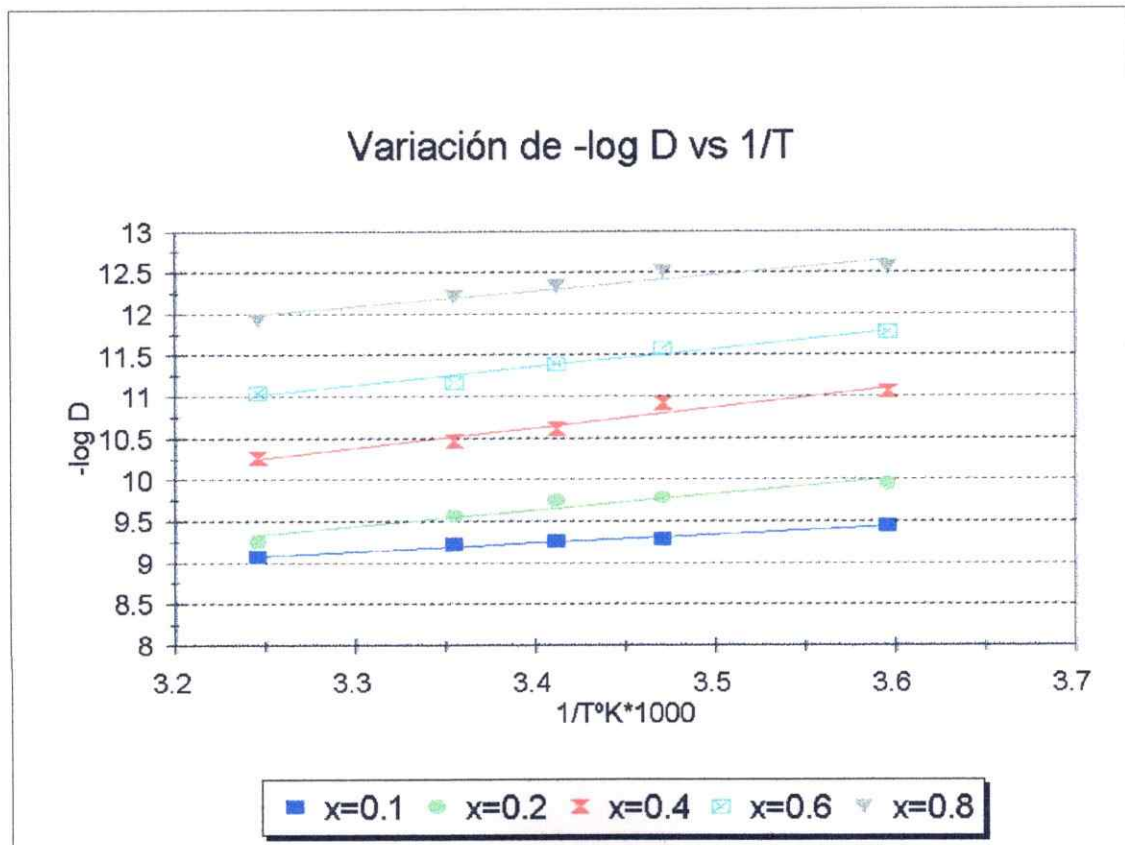


Figura 5 Variación del  $-\log$ aritmo del coeficiente de difusión versus  $1/T^{\circ}\text{K}$ .

La figura 5 muestra la dependencia de la temperatura del coeficiente de difusión químico de litio en  $\text{Li}_x\text{C}_6$  con diferentes valores de  $x$ . Para una determinada composición de litio,  $x$ , los valores del coeficiente de difusión aumentan a medida que aumenta la temperatura ; esto es lo esperado, puesto que la movilidad de litio en la matriz laminar debe aumentar con la temperatura. Sin embargo, a una temperatura dada, los valores de los coeficientes de difusión de litio en grafito,  $D$ , decrecen linealmente con el incremento del grado de intercalación. Este decrecimiento se debe probablemente a la disminución gradual en el número de sitios disponibles para el movimiento del litio. Por otro lado, es conocido que la intercalación de litio en compuestos con espacios de Van der Waals tales como dicalcogenuros, y óxidos de molibdeno [8], ocurre acompañada de una separación de las capas induciendo expansiones continuas de la red, así como también del surgimiento de nuevas fases, provocando decrecimiento de  $D$  que resulta ser de al menos en un orden de magnitud en un rango de concentración similar al aquí estudiado.

#### 4.2.Evaluación del factor de Wagner

La reacción de intercalación de litio es descrita como



que puede ser considerada como una disolución de litio dentro del grafito. El potencial del electrodo de grafito durante el proceso de intercalación obedecería a la ecuación de Nernst

$$E = E^0 - (R T / F) \ln (a_{\text{Li}_x\text{C}_6} / a_{\text{Li}^+ \text{ solución}}) \quad (21)$$

en la cual  $\ln a_{\text{Li}_x\text{C}_6}$  es la actividad de las especies reducidas,  $\ln a_{\text{Li}^+ \text{ solución}}$  es la actividad de iones  $\text{Li}^+$  en la solución y  $E^0$  es el potencial estándar del sistema redox  $\text{Li}^+ / \text{Li}_x\text{C}_6$  (con  $[\text{Li}^+]_{\text{solución}} = \text{constante}$  durante el proceso de intercalación). El cambio de potencial de esa reacción nos permite conocer el progreso de la intercalación de litio en el sólido. En  $\text{Li}_x\text{C}_6$  existen dos especies móviles (litio y electrones); siendo el grafito un conductor predominantemente electrónico, la concentración de electrones es alta y  $t_e$ , el número de transferencia de electrones, es aproximadamente 1; además, como los electrones son más móviles, estos tenderán a moverse más rápidamente que las especies iónicas. Lo anterior crea un campo eléctrico interno en el cual las especies más lentas son aceleradas y las más rápidas son retardadas de manera de mantener la neutralidad de carga local. La influencia de las especies cargadas sobre el transporte de la otras es cuantificada, como se mencionó anteriormente, por el factor de Wagner (W). Esto puede ser expresado por la ecuación (13)

$$W = \partial \ln a_i / \partial \ln c_i \quad (13)$$

este factor de Wagner puede ser determinado desde la derivada local de la curva de cuasi-equilibrio de la titulación coulométrica,  $dE/d\delta$ , a cualquier composición. El cambio de  $\ln a_i$  está dado por el cambio del potencial  $E$  multiplicado por  $z_i q / k T$ , y el cambio en la concentración  $c_i$  es  $N_i d\delta/V_M$ . Por lo tanto tenemos

$$\begin{aligned} \partial \ln a_i / \partial \ln c_i &= - ( z_i q c_i V_M N_i / k T ) ( dE / d\delta ) \\ &= - ( z_i F ( y + \delta ) / k T ) ( dE / d\delta ) \end{aligned} \quad (22)$$

Reemplazando la ecuación (13) en (22) se obtiene una relación entre la

variación del potencial con la concentración de la especie electroactiva y el factor de Wagner

$$dE / dx = -(R T x / F ) W \quad (23)$$

El valor de  $dE/dx$  se puede obtener de la pendiente de la curva de titulación coulométrica en circuito abierto en cuasi equilibrio que se ilustra en la figura 3 del capítulo 2.

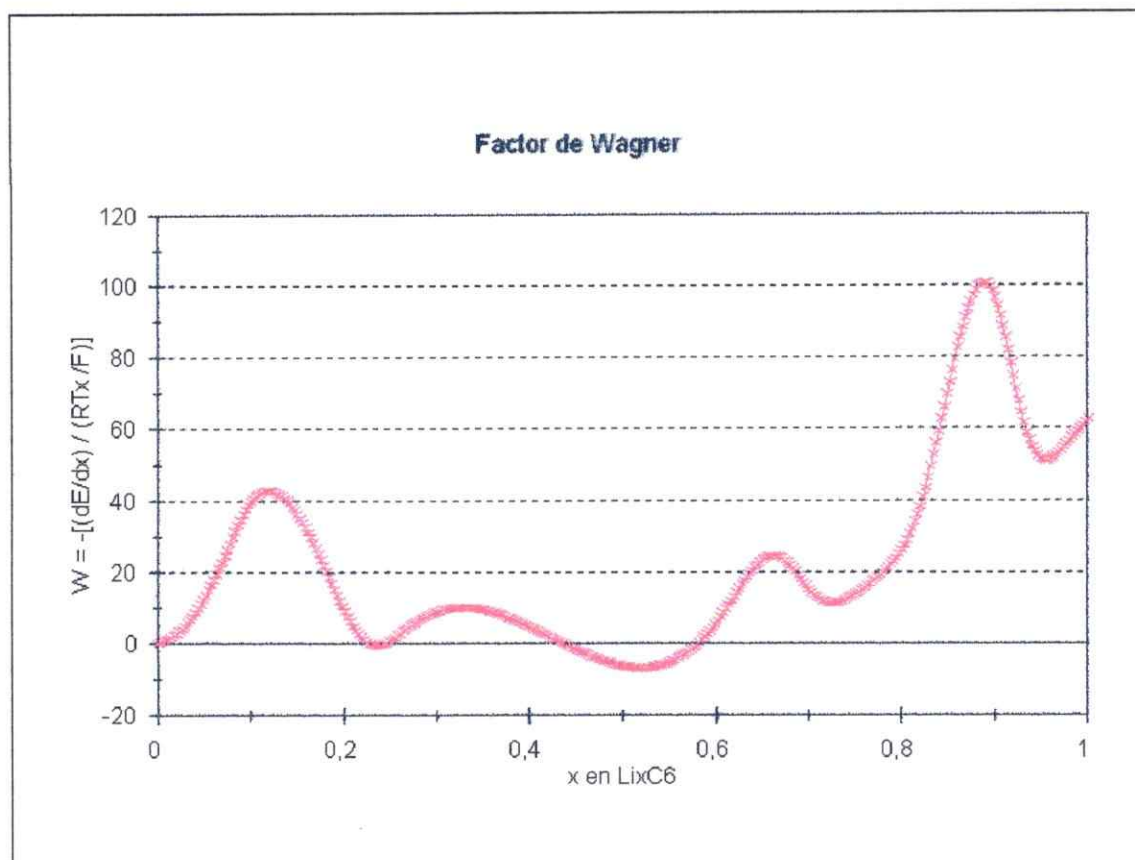


Figura 6 Variación del factor de Wagner en función de la composición de litio en  $Li_xC_6$ .

La figura 6 muestra la variación de  $W$  en función de la composición del

electrodo de grafito. Como se aprecia en esta figura,  $W$  es grande y fuertemente dependiente a altas composiciones de litio, pero se ve disminuido a menores composiciones. También se observa que  $W$  se aproxima a la unidad al comienzo de la reacción, tal como se espera [4,9] para un conductor predominantemente electrónico como el grafito. En el rango en que  $x$  es menor que 0.2 y mayor que 0.05,  $W$  aumenta fuertemente alcanzando un valor de aproximadamente 40 a un  $x$  cercano a 0.1. Esto sugeriría que las interacciones de los iones litio con los electrones en la matriz son relativamente fuertes en ese rango. Este es un resultado aparentemente anómalo puesto que se espera, como recién se mencionó, que los cambios de actividad con la concentración sean siempre relativamente menores a las concentraciones más bajas de la especie activa. Sin embargo existen fenómenos que podrían justificar un comportamiento anómalo en la curva de carga en ese rango de concentraciones. Una de ellas es el hecho que como se comentó antes (ver capítulo 1) al comienzo del proceso la intercalación de litio podría ocurrir no intercalación en los espacios interlaminares del grafito sino que en sitios localizados como cavidades, poros o defectos. Por otro lado, se debe recordar que, como se mostró en la figura 3 del capítulo 2, en ese rango de composición tendría lugar la descomposición del solvente. La superposición de los potenciales asociados a esos procesos con aquel correspondiente a una intercalación propiamente tal sería lo que está determinando el valor aparentemente excesivo observado para el factor de Wagner para bajas concentraciones. Sin embargo a concentraciones mayores que 0.2 el factor de Wagner se ve disminuido aumentando paulatinamente hacia valores cercanos a 30 para  $x= 0.8$  alcanzando un máximo de casi 100 veces para un valor de  $x= 0.9$  aproximadamente.

Se a podido observar, que la difusión observada en  $\text{Li}_x\text{C}_6$  depende de  $W$ . Esto señala que el coeficiente de difusión químico,  $D$ , es mayor que el componente del coeficiente de difusión químico,  $D_k$  (ver tabla I) de acuerdo a la

ecuación (10).

Tabla I.

T	$D_{0.1}$	$D_{0.2}$	$D_{0.4}$	$D_{0.6}$	$D_{0.8}$
5°C	$10^{-9.44}$	$10^{-9.94}$	$10^{-11.05}$	$10^{-11.77}$	$10^{-12.56}$
15°C	$10^{-9.28}$	$10^{-9.78}$	$10^{-10.91}$	$10^{-11.57}$	$10^{-12.51}$
20°C	$10^{-9.25}$	$10^{-9.75}$	$10^{-10.60}$	$10^{-11.40}$	$10^{-12.33}$
25°C	$10^{-9.21}$	$10^{-9.55}$	$10^{-10.45}$	$10^{-11.18}$	$10^{-12.20}$
35°C	$10^{-9.07}$	$10^{-9.26}$	$10^{-10.26}$	$10^{-11.05}$	$10^{-11.92}$

T	$D_k$	$D_k$	$D_k$	$D_k$	$D_k$
5°C	$10^{-12.03}$	$10^{-11.58}$	$10^{-12.06}$	$10^{-12.79}$	$10^{-14.09}$
15°C	$10^{-11.88}$	$10^{-11.42}$	$10^{-11.91}$	$10^{-12.60}$	$10^{-14.04}$
20°C	$10^{-11.85}$	$10^{-11.39}$	$10^{-11.60}$	$10^{-12.42}$	$10^{-13.87}$
25°C	$10^{-11.81}$	$10^{-11.20}$	$10^{-11.46}$	$10^{-12.19}$	$10^{-13.74}$
35°C	$10^{-11.66}$	$10^{-10.90}$	$10^{-11.26}$	$10^{-12.07}$	$10^{-13.46}$

Como se comentó arriba, para  $x$  menor que 0.2,  $W$  aumenta con  $x$  y el coeficiente de difusión químico es mejorado por un factor de cerca de 40 veces con respecto al componente del coeficiente de difusión. La diferencia entre  $D$  y  $D_k$  está en que la determinación experimental de  $D$  incluye el campo eléctrico interno producto de la diferencia en la movilidad de las especies cuando el litio difunde entre las matriz de grafito bajo una gradiente de concentración. En tanto que  $D_k$  es una medida del movimiento aleatorio de litio dentro en la matriz de grafito en ausencia de una gradiente de concentración.  $D_k$  sería, además, el

coeficiente de difusión medido directamente en el caso de soluciones ideales, esto es, a dilución infinita de la especie electroactiva.

#### 4.3. Conductividad iónica parcial

Se determinaron los valores de la conductividad parcial iónica,  $\sigma_i$ , a 5°C de temperatura de utilizando la ecuación (14) ( ver apéndice 2). Estos valores decrecen gradualmente desde  $9.27 \cdot 10^{-3}$  para  $x=0.1$  hasta  $2.39 \cdot 10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$  para  $x=0.8$ .

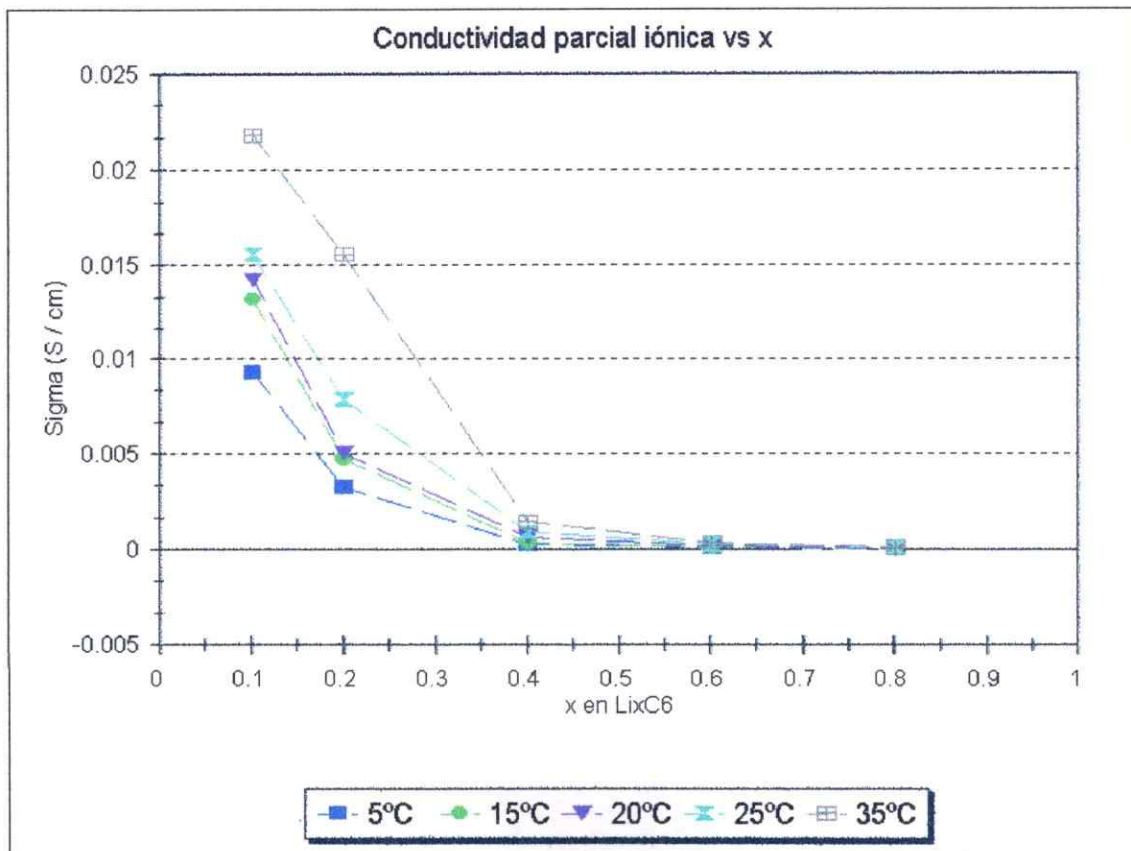


Figura 7 Variación de la conductividad iónica en función de la variación de la composición de litio en  $\text{Li}_x\text{C}_6$ .



La figura 7 muestra la variación de la conductividad parcial iónica en función de la composición. En ella se ve el decrecimiento de la conductividad a medida que incrementa  $x$ . Este decrecimiento es el esperado, puesto que la componente del coeficiente de difusión también decrece con el incremento de  $x$ . La razón de ello se puede encontrar en el hecho que al comienzo de la titulación coulométrica existe una mayor cantidad de sitios vacíos dentro de la red de la matriz que pueden ser cavidades, poros o defectos.

La figura 8 muestra un gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica para varias composiciones. Como se espera, a medida que aumenta la temperatura aumenta la conductividad iónica.

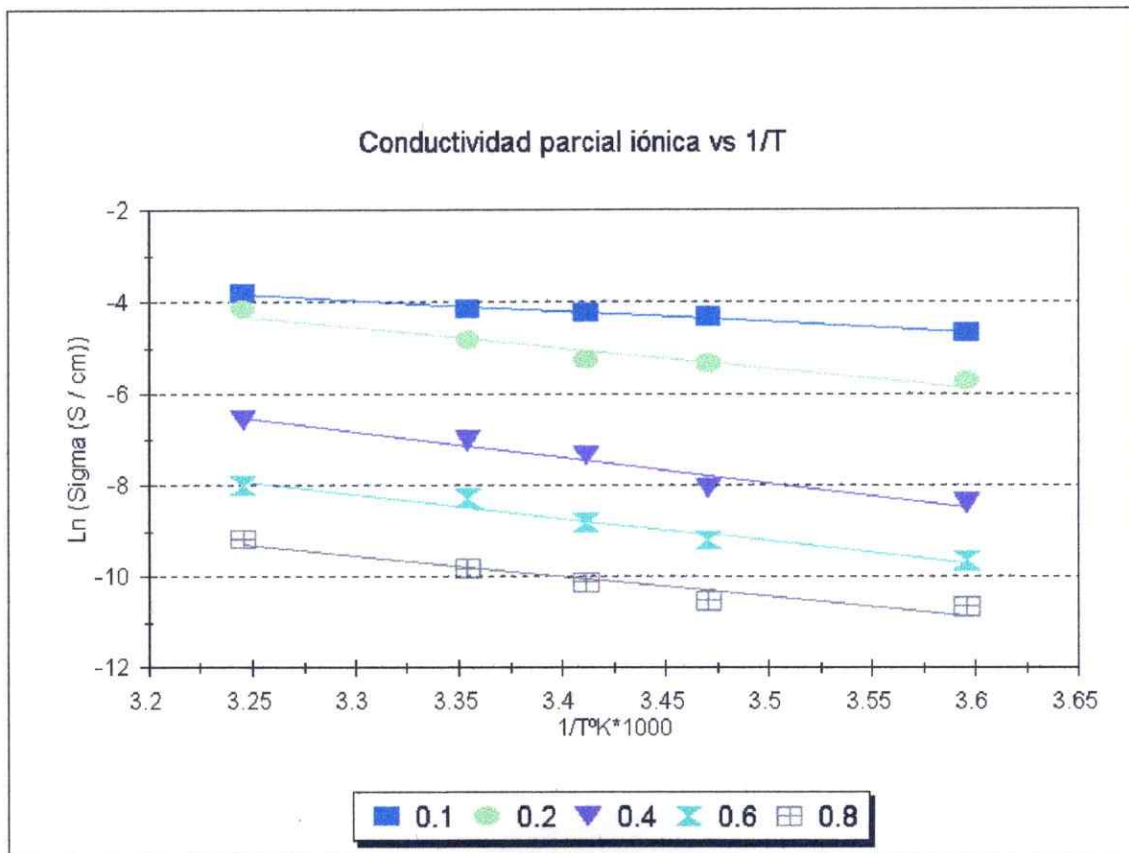


Figura 8 Gráfico de Arrhenius de la conductividad parcial iónica para varias composiciones.



#### 4.4. Parámetros termodinámicos

Las entalpías de activación para el proceso de difusión de litio en grafito en el electrolito 0.5 M  $\text{LiClO}_4$ - EC / PC (1:1) se obtienen de la pendiente de la relación lineal entre el logaritmo natural del coeficiente de difusión químico y  $1/T$  en el rango de temperatura de 5-35<sup>o</sup> C (ecuación (18)). En la figura 9 se puede apreciar la variación de la entalpía de activación para la difusión de litio con la composición del electrodo. En el rango bajo de concentraciones de litio, se observa un incremento de la entalpía de activación, un comportamiento que resulta ser el inverso al observado a concentraciones más altas. En este análisis nuevamente aparece un comportamiento diferente a bajas concentraciones de litio. La relativamente alta variación de entalpía de activación observadas para productos con concentraciones de litio bajas indica que en el mecanismo de difusión de litio en esos compuestos va cambiando. La diferencia de energía para los iones  $\text{Li}^+$  en los sitios correspondientes a los estados inicial y final, y el estado activado va aumentando notoriamente con la cantidad de litio agregado. Sin embargo, considerando la variedad de factores implicados en la intercalación de litio en ese rango de concentración, ya comentados al analizar el factor de Wagner, no tiene mucho sentido discutir los cambios de entalpía de activación en la primera parte de la figura 9.

En el rango de concentraciones de litio mayores de 0.4 se observa un comportamiento diferente. La entalpía de activación decrece linealmente en forma leve pero significativa con el grado de intercalación. Esa disminución de aproximadamente 10  $\text{KJ mol}^{-1}$  podría estar relacionada con una leve desestabilización de la especie de litio intercalado en los sitios de equilibrio. Entre los factores que pueden determinar tal desestabilización se pueden considerar el incremento paulatino de densidad electrónica en el litio producto de una transferencia de carga huésped-anfitrión parcial. Este fenómeno ha sido de hecho observado para el  $\text{MoS}_2$  que de acuerdo a estudios de espectroscopía

fotoelectrónica de rayos X sería bastante bajo. Lo mismo ha sido cuantificado teórica y experimentalmente para compuestos de  $\text{TiS}_2$  [10].

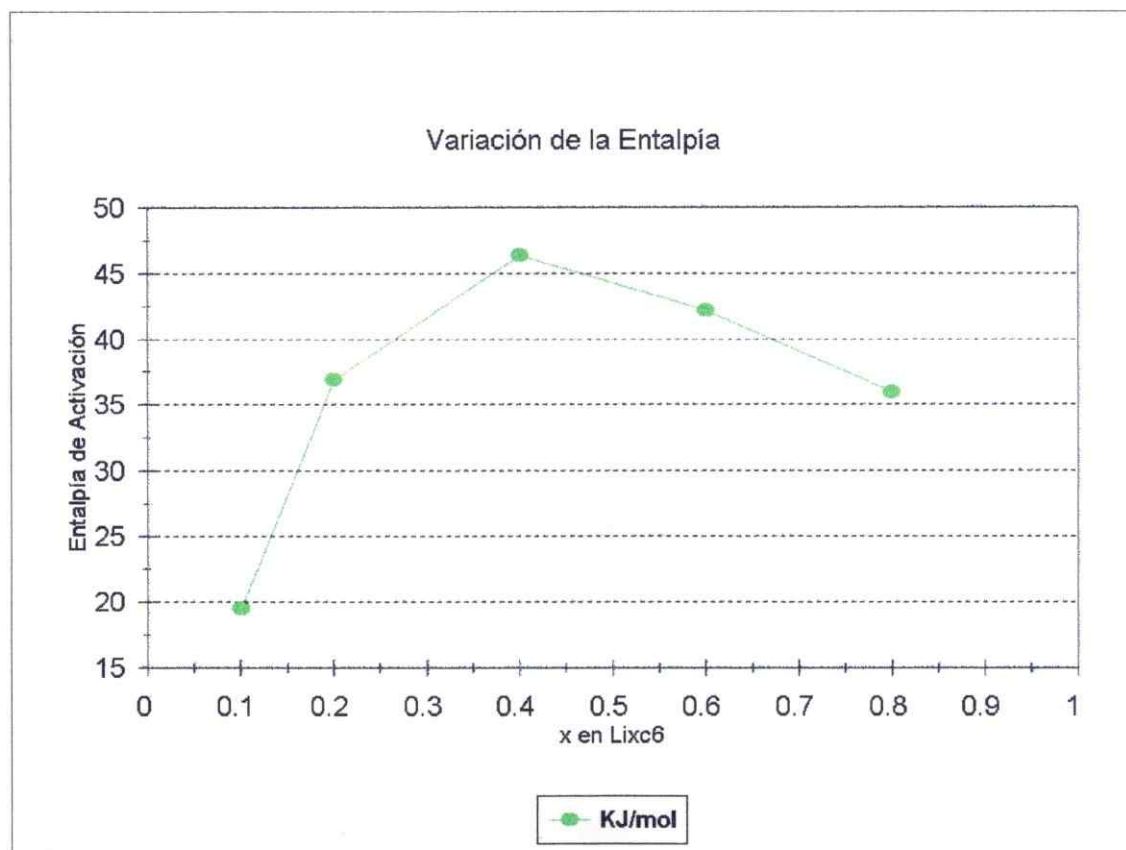


Figura 9 Variación de la entalpía de activación en función de la composición de litio.

Como se muestra en la figura 10, los valores de energía libre de activación calculados desde entalpía de activación y los correspondientes valores de  $\Delta S^\ddagger$  observados a  $298^0\text{K}$ , varían en forma practicamente lineal con la concentración de litio en el electrodo. Sin embargo, considerando la complejidad del proceso, no tiene mucho sentido un mayor análisis del

comportamiento de un parámetro termodinámico que, además del término entálpico ya comentado considera también los cambios entrópicos del sistema.

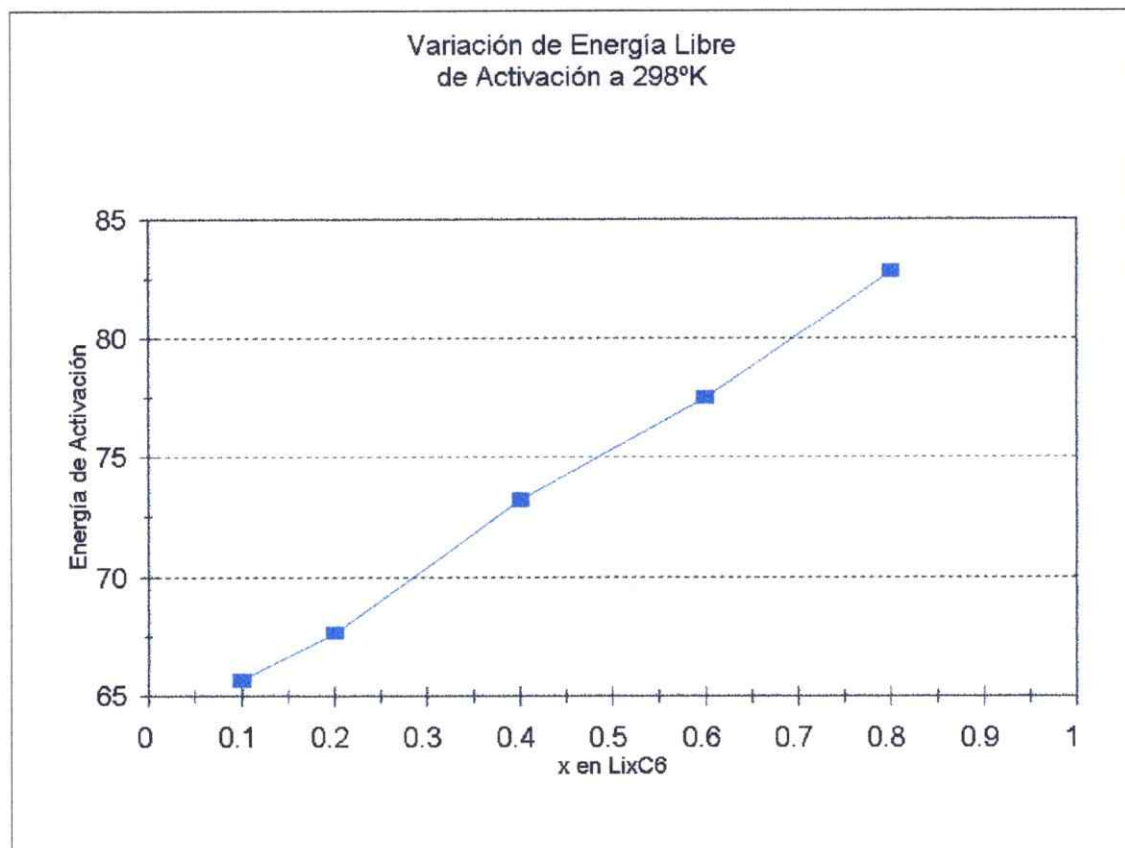


Figura 10 Variación de la energía libre de activación, a temperatura ambiente, en función de la composición de litio.

En la tabla 2 se muestran los valores de los parámetros termodinámicos recién comentados.

Tabla 2

x	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
0.1	19.453	0.155	65.649
0.2	36.861	0.103	67.652
0.4	46.333	0.090	73.195
0.6	42.118	0.118	77.463
0.8	35.921	0.157	82.791

#### 4.5. Otros parámetros termodinámicos asociados con la actividad del ión litio

El componente del coeficiente de difusión químico está asociado a la difusividad de las especies iónicas móviles que describe el efecto microscópico del movimiento aleatorio de éstas dentro de la matriz, de manera que a partir de un gráfico de Arrhenius del  $-\ln D_k$  versus  $1/T$  se pueden conocer la entalpías de activación para este proceso difusional a través de las relaciones lineales de la temperatura para cada rango de  $x$ .

La figura 11 muestra la variación de la entalpía de activación en función de la composición de litio; aquí se puede notar una gran similitud con la variación de la entalpía de activación obtenida a partir del gráfico de Arrhenius para  $-\ln D$  versus  $1/T$  (figura 9), a pesar de que  $D_k$  es fuertemente dependiente del factor de Wagner, el cual a su vez varía con la composición de litio (figura 6), se observa que en ambos gráficos las relaciones lineales para cada rango de temperatura poseen pendientes muy similares. Valores similares son

encontrados al determinar los valores de  $E_a$  a partir de la variación logarítmica de  $\sigma_i$  en función de  $1/T$ , (figura 8); sin embargo es importante notar que la similitud en este caso se debe a que no se considera en el cálculo el factor pre-exponencial  $A$  de la ecuación 14. Los cambios asociados al factor de Wagner se concentraron por lo tanto en ese término.

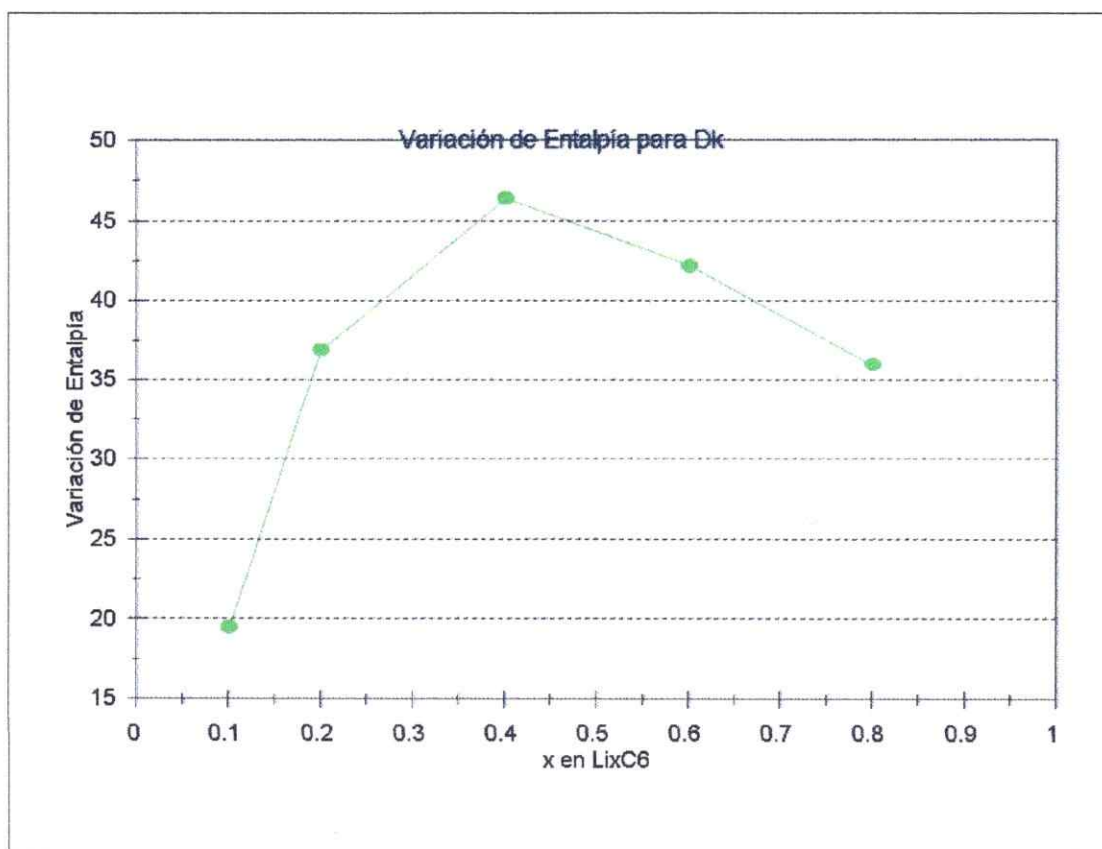


Figura 11 Variación de la entalpía de activación, asociado al proceso difusional que involucra el efecto microscópico del movimiento aleatorio de la especie iónicas móviles versus la composición de litio.

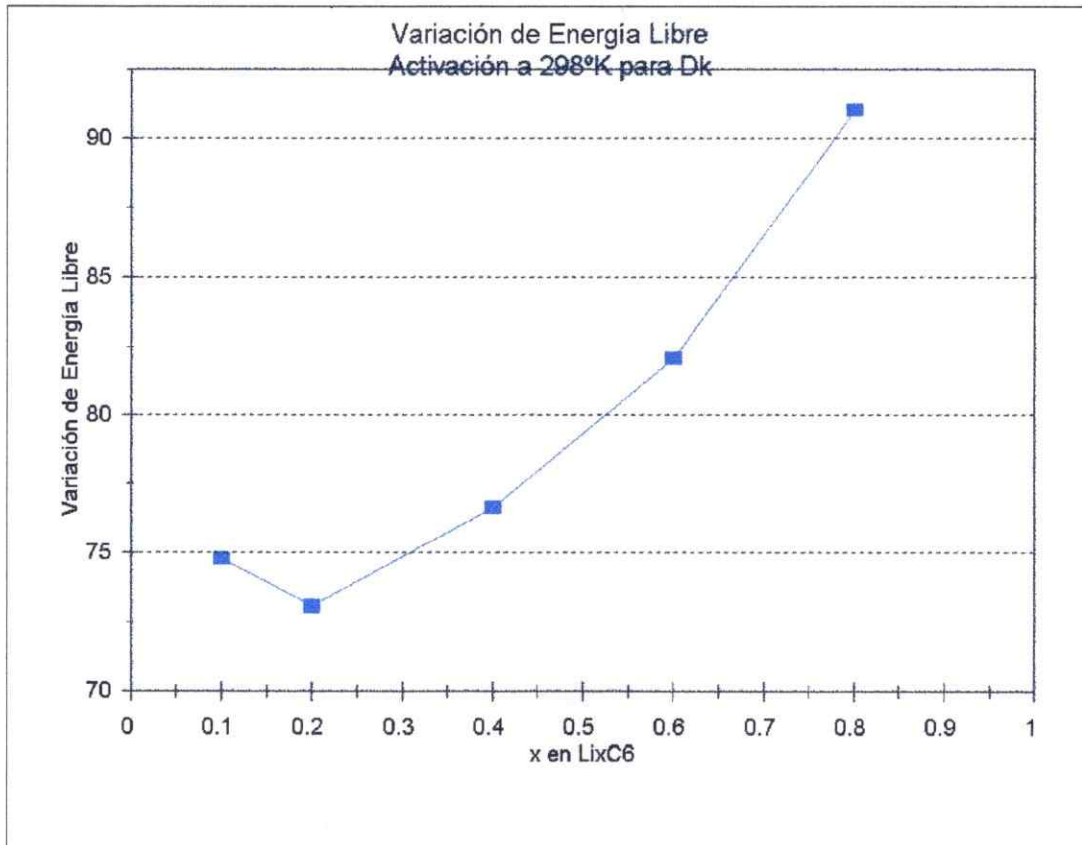


Figura 12 Variación de la energía libre de activación, asociado al proceso difusional que involucra el efecto microscópico del movimiento aleatorio de la especie iónicas móviles versus la composición de litio.

La figura 12 muestra la variación de la energía libre de activación versus la composición del electrodo; en ella podemos observar que la fuerte dependencia de  $D_k$  por  $W$  se puede notar con gran claridad, para  $x = 0.1$  el valor de la energía de activación es mayor que para los valores entre  $x = 0.2$  y  $x = 0.4$ , este es el mismo punto en el cual  $W$  presenta su máximo (figura 7), este máximo ha sido asociado a una gran repulsión entre los iones litio presentes en la matriz de grafito. A partir de  $x = 0.2$  hasta  $x = 0.8$  se puede ver que la energía de

activación aumenta con el grado de litio presente en la matriz, aunque no presenta la linealidad del aumento en la energía de activación observado en la figura 10.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. W. Weppner y R.A. Huggins, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 8, 269 (1978).
2. C. John Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins, y W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.* 126, 2258 (1979).
3. M.D. Lewi y D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B.* 101, 4641 (1997).
4. W. Weppner y R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1569 (1977).
5. J.O'M. Bockris y A.K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna.* 1, 358, Editorial Reverté, Barcelona.
6. A.R. West, *Basic Solid State Chemistry*, Capítulos 5 y 7, J. Wiley & Sons, Scotland 1991.
7. M.A. Santana, V. Sánchez, y G. González, *Electrochim. Acta.* 40, 1773 (1994).
8. S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, y R. Messina, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1042 (1990).
9. M. Jean, C. Desnoyer, A. Tranchant, y R. Messina, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2122 (1995).
10. G. González, M. A. Santana, E. Benavente, J.P. Donoso, J. Bonaganba, N. C. Mello y H. Panepucci, *Solids State Ionics.* 85, 225 (1996).



## BATERÍAS DE INTERCAMBIO IÓN-LITIO "ROCKING CHAIR"

### Concepto de batería Rocking Chair.

La nueva tecnología de baterías recargables, llamada "Rocking chair" o también "ión-litio", se basa en el uso de compuestos de intercalación para ambos electrodos, positivo y negativo; ésta sería una tecnología más segura que aquella donde se usa litio metálico como electrodo negativo [1]. Este sistema electroquímico puede ser descrito como celdas de concentración en que los iones de litio se mecen pasando desde uno al otro (figura 1). El rendimiento del potencial de tales celdas es determinado por la diferencia entre el potencial electroquímico de litio en los dos electrodos de intercalación.

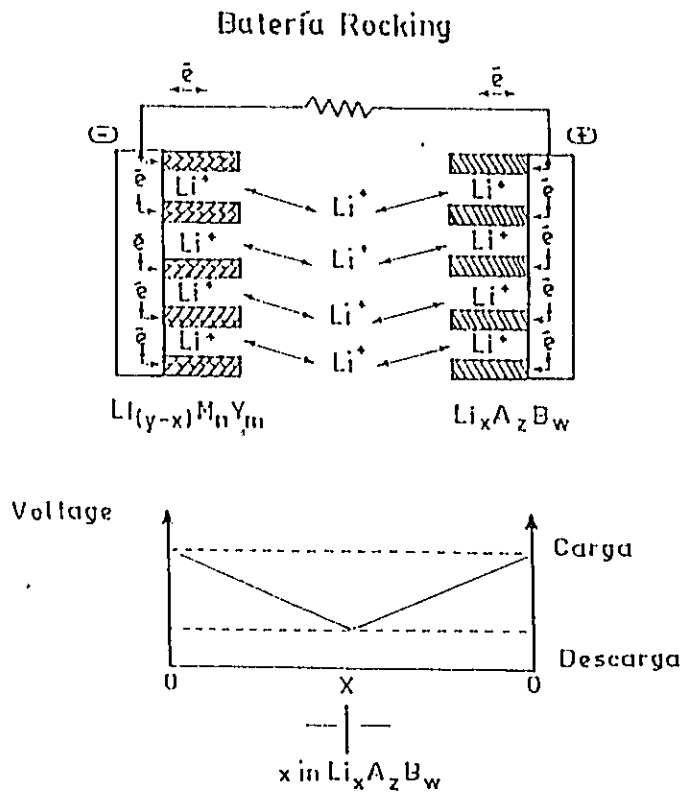


Figura 1 Esquema de una batería "Rocking Chair" y perfil de potencial de carga y descarga.

Considerando la naturaleza de los procesos electroquímicos involucrados, las baterías "Rocking Chair" deben cumplir algunos requisitos [2]:

1. La actividad del ión litio en el compuesto de intercalación que se va a comportar como electrodo negativo debe ser cercana a 1, de manera de asegurar valores de potencial en circuito abierto cercanos a los obtenidos con litio metálico puro.
2. El peso equivalente de ambos electrodos debe ser bajo para poder asegurar valores de capacidad específica de interés práctico.
3. El coeficiente de difusión de los iones litio en el electrodo negativo debe ser alto de manera de asegurar velocidades de descarga y carga rápidas.
4. Los cambios de potencial químico del ión litio en ambos electrodos debe ser pequeño de manera de limitar las variaciones de voltaje sobre el ión litio que es intercambiado y, así, finalmente asegurar una buena regulación de voltaje sobre la descarga y carga.
5. Los materiales de los electrodos deben ser de fácil fabricación y no tóxicos para asegurar un bajo costo y control ambiental.

Si estas condiciones se cumplen se tendrá la seguridad de, por ejemplo, evitar cualquier proceso de electrodeposición metálica y, así, eliminar también las condiciones para el crecimiento irregular de dendritas, asegurando un sistema de baterías secundarias confiable.

Estas celdas, en las que están basadas en reacciones electroquímicas reversibles, es decir, el transporte reversible de iones litio desde un electrodo a otro, deben presentar un potencial en circuito abierto razonablemente alto y una ciclabilidad eficiente [2].

Para obtener un buen rendimiento de una batería rocking chair es necesario considerar el promedio del rendimiento del potencial y de la capacidad específica cuando se compara con una celda con litio metálico como electrodo. Esto quiere decir que la ventana de potencial electroquímico debe ser más amplia y que la pérdida de capacidad específica después del primer ciclo descarga-carga sea menor. Así compuestos fuertemente oxidantes de litio ( es decir compuestos que deintercalen litio por sobre 4 V ) pueden ser usados como electrodos positivos. Esto implica que el electrolito elegido para este sistema debe ser estable sobre una ventana de potencial aproximadamente de 0 a 4-4.5V.

## Resultados y discusión

La primera etapa en el proceso del ensamble de una celda ión-litio consiste en la fabricación de un electrodo de grafito litiado como ánodo y de litio intercalado en otro material como cátodo, Tras ello, se debe tratar de optimizar el comportamiento electroquímico (ciclabilidad y su capacidad específica) de cada electrodo de intercalación con respecto a litio a temperatura ambiente.

La celda electroquímica estudiada consiste en grafito litiado,  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , como ánodo,  $\text{Li}_x\text{ZnNi}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$  como cátodo, y en una solución 0.5 M de  $\text{LiClO}_4$  en PC/EC (50:50) como solvente. La masa del óxido tanto como la del grafito litiado es de 20mg. Las áreas son también iguales, de  $0.23758 \text{ cm}^2$ . Para los ciclos de esta batería se aplica una corriente constante de  $25 \mu\text{A}$  durante la descarga y de  $10 \mu\text{A}$  en la carga. El sistema se observa monitoreando el potencial de la celda cada 35 minutos. De esta manera se logró una buena confiabilidad en los resultados obtenidos.

La figura 2 muestra el comportamiento cíclico de la celda descrita anteriormente. En ella podemos ver los 6 primeros ciclos en función de  $x$ , es decir con respecto a la concentración de litio intercalado. En la primera descarga, la delitaci3n del 3nodo comienza con un potencial de 2.43871 V y no con un potencial cercano a 0.2 V; ello debido principalmente a que el c3t3do que ya contiene  $x = 0.5$  de litio intercalado qu3micamente. Por otra parte hay que considerar que el 3nodo fue preparado justo antes de su uso.

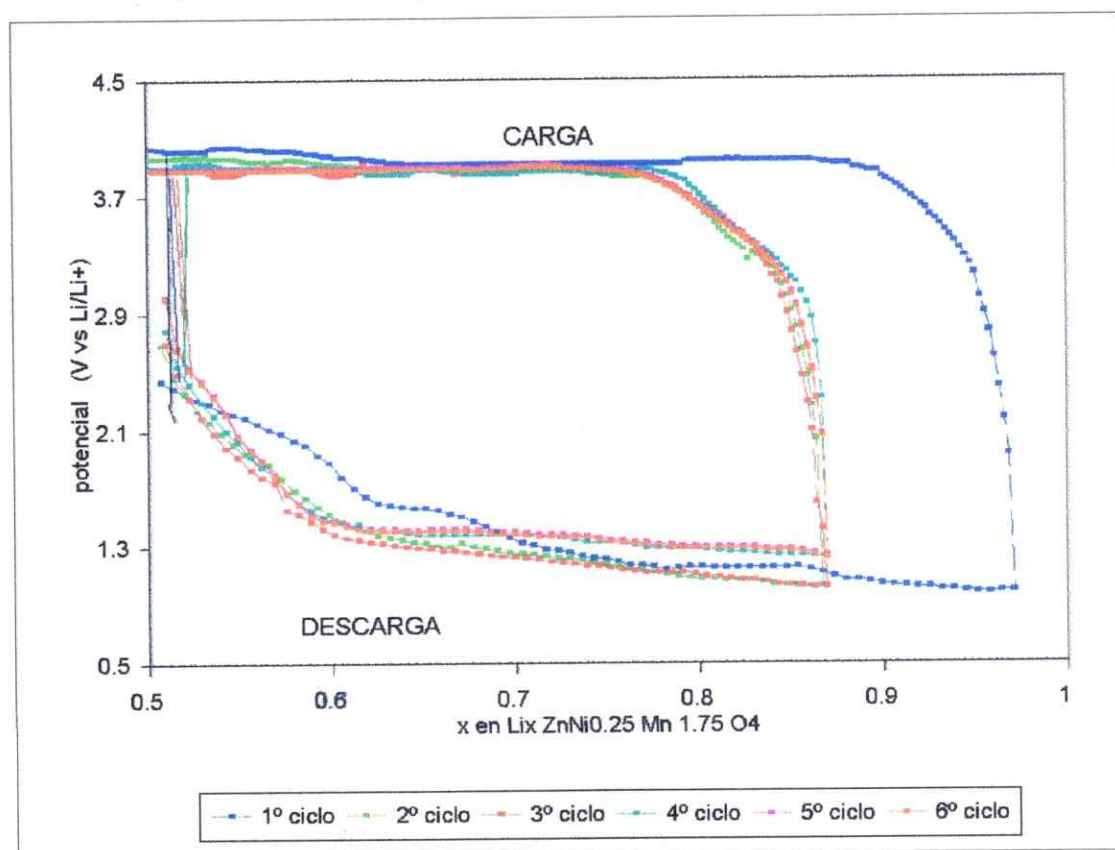


Figura 2 Comportamiento cíclico de la celda electroquímica,  $\text{Li}_x \text{C}_6$ , como 3nodo,  $\text{Li}_x \text{ZnNi}_{0.25} \text{Mn}_{1.75} \text{O}_4$  como c3t3do, y en una soluci3n 0.5 M de  $\text{LiClO}_4$  en PC/EC (50:50) como solvente

Como potencial de reducci3n l3mite para la descarga de esta celda se fij3 de 1 V. Ello debido a la descomposici3n del solvente que ocurre a un potencial cercano a 0.9-0.8 V, cuando el c3t3do est3 por primera vez en contacto con el

electrolito Bajo tales condiciones se logra intercalar un  $x = 0.96788$  siendo la capacidad específica de 52.5 mAh/g, En esta curva se logra visualizar la presencia de un par de plateaus correspondientes a las diferentes fases del óxido. En la carga, que corresponde a la intercalación de litio en grafito, se ve la ausencia de plateaus. Ello confirma que en el electrodo de grafito litiado ya se ha formado la SEI; la curva corresponde a la delitaci3n del 3xido; se puede comprobar adem3s que el potencial de oxidaci3n del c3todo es alto, cercano a 4 V: Esto se3alar3a que esta bater3a rocking-chair tiene una ventana de potencial considerablemente extensa. En el segundo ciclo se observa una perdida de la capacidad espec3fica de un 22.5 %, ya que s3lo se logra intercalar un  $x$  de 0.86594. A partir del tercer ciclo la capacidad espec3fica se ve un poco mejorada resultando finalmente una eficiencia un 77.7 % respecto del primer ciclo. Esta capacidad se mantiene durante los ciclos subsecuentes.

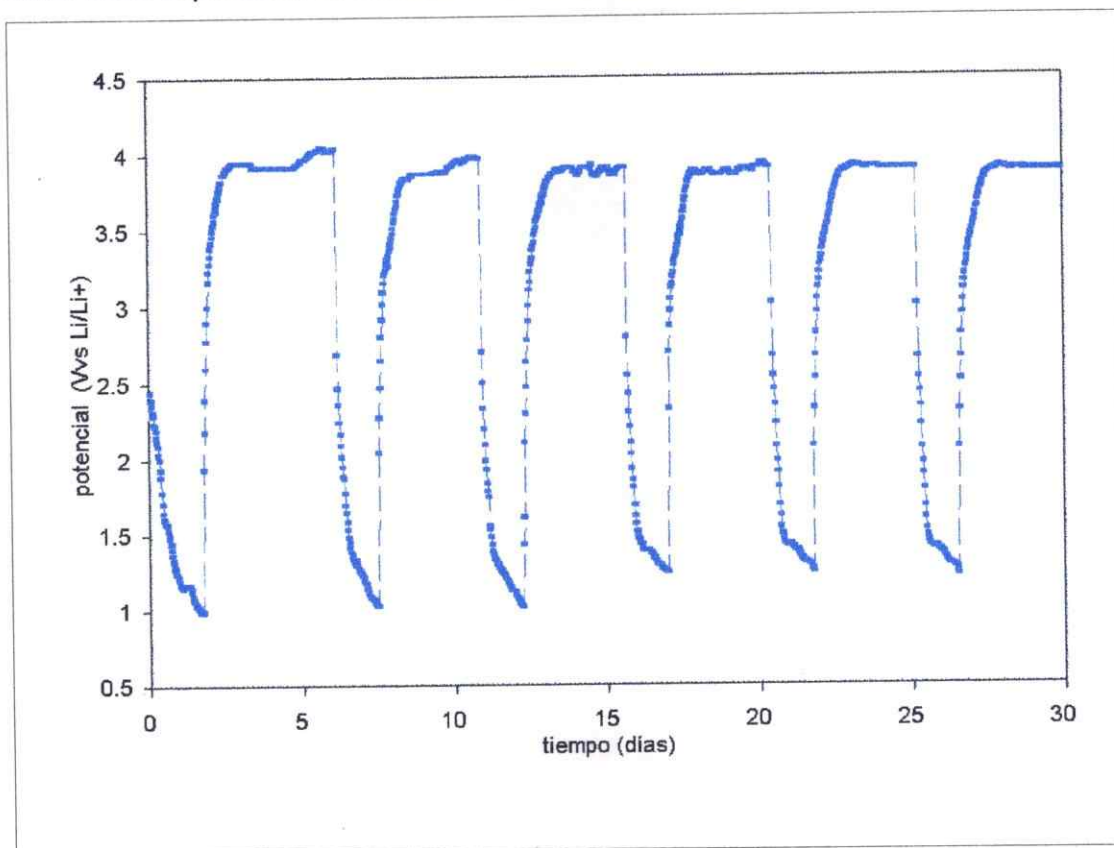


Figura 3 Perfil de potencial versus tiempo de la ciclabilidad de la bater3a "Rocking Chair".

La figura 3 muestra un perfil de potencial versus el tiempo; aquí se visualiza con mayor detalle la buena ciclabilidad de esta batería a partir del tercer ciclo. Así, en este estudio se ha logrado optimizar el comportamiento de baterías secundarias rocking-chair basadas en  $\text{Li}_x\text{ZnNi}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$  como cátodo y grafito litiado como ánodo, y se ha demostrado que ella opera con mucha seguridad a temperatura ambiente y en los límites de potencial estipulados.

Como conclusión podemos establecer que la batería formada con el grafito exhibe un buen comportamiento cíclico. El electrolito usado ha demostrado ser compatible con los dos materiales usados como electrodos. Y posee una ventana electroquímica apropiada para operar con esos electrodos.

**BIBLIOGRAFIA**

- 1.-D. Guyomard y J. M. Tarascon, J. Electrochem Soc. 139, 937 (1992).
- 2.- "Fast ion Transport in Solids", Editado por B. Scrossati, a. Magistris, C. M. Mari y G. Mariotto, Kluger Academic Publishers, Dordrecht. The Netherlands, página 70 (1992).

## CONCLUSIONES

Dentro de los ánodos de materiales carbonados, el grafito aparece como el candidato más promisorio frente al litio metálico. Esto es principalmente debido a su estructura laminar que le permite insertar litio de acuerdo al siguiente esquema:



Mientras más alto sea el contenido de litio más bajo es el potencial del electrodo de grafito litiado, alcanzándose así potenciales cercanos al litio metálico.

El uso de un co-solvente activo tal como lo es el EC provoca la formación de una película de pasivación bastante efectiva. Su uso evita, por un lado, la cointercalación de PC y, por otro, permite la formación de la película antes de alcanzar los potenciales de intercalación.

Tanto la densidad de corriente aplicada a la celda, como el área de superficie del electrodo de grafito juegan un papel importante en el proceso de intercalación. Mientras mayores sean éstas más grande será la cantidad de litio irreversiblemente consumido, generándose así una pérdida considerable de la capacidad reversible del electrodo. El desafío actual es optimizar la solución de tales dificultades para así hacer posible el uso de grafito que, como se mencionó, es un buen material anódico porque tiene un excelente perfil de voltaje y permite la intercalación de litio en una estequiometría óptima.



En los sistemas de baterías ión-litio (Rocking Chair), la difusión de litio dentro de grafito es un proceso importante. La cinética de difusión del proceso de intercalación y deintercalación de litio en el ánodo de grafito controla la velocidad de descarga y carga de la batería; esta última está, a su vez, directamente relacionada con la capacidad específica de tales baterías. Por ello, se determinaron los coeficientes de difusión química del litio dentro en ese material. Puesto que el litio que va difundiendo en la matriz debe vencer barreras energéticas para interaccionar con la matriz, se considera conveniente conocer los parámetros termodinámicos involucrados en este proceso difusional.

De los resultados obtenidos en la determinación de los coeficientes de difusión mediante la técnica de titulación intermitente galvanostática, se puede señalar que:

1.- El coeficiente de difusión de litio en grafito muestra una dependencia relativamente pequeña con el contenido de litio intercalado.

2.-El coeficiente de difusión:

-Disminuye a medida que aumenta el grado de intercalación a temperatura constante.

$$\text{A } 25^{\circ}\text{C} \quad \Rightarrow \quad 10^{-9.21} - 10^{-12.20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

-Aumenta a medida que aumenta la temperatura a una determinada concentración.

$$\text{Para } x = 0.4 \quad \Rightarrow \quad 10^{-11.05} - 10^{-10.26} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

La difusión de especies iónicas en un sólido se caracteriza por valores más bien bajos de  $D$ , por lo que su velocidad resulta ser la etapa determinante en el proceso de intercalación.

Los valores de  $D$  informados para los mismos materiales por diferentes grupos pueden diferir en algunos ordenes de magnitud. Una de las dificultades más comunes al comparar los valores de  $D$  es la incerteza en el área de superficie para el proceso de intercalación. Ésta influye en el valor absoluto de  $D$ , pero no distorsiona la relación de  $D$  con el grado de intercalación,  $x$ . Por otro lado, se esperaría que al aplicar diferentes técnicas para el estudio del proceso de difusión en un mismo sistema, los valores de  $D$  sean similares, sin embargo, ello no ocurre en la práctica. Este problema está relacionado con el tipo y la interpretación de la ecuación empleada. En la ecuación utilizada para la determinación de los valores de  $D$ , una de las mayores dificultades es el cálculo, o estimación de  $(dE/dx)$  y del  $V_M$ . Ello principalmente por cuanto la curva obtenida en circuito abierto para el proceso de intercalación difiere poco de aquella de circuito cerrado; corresponde más bien a un cuasi-equilibrio y no de un equilibrio total; por ello entrega un valor de  $dE/dx$  aproximado. Por otro lado, en la determinación del  $V_M$  influye mucho el valor que se emplea para la densidad del grafito. En nuestro caso éste fue determinado experimentalmente.

En la obtención del factor termodinámico  $W$ , nos enfrentamos a una situación bastante parecida. Nuevamente el valor aproximado de  $dE/dx$  es limitante. Los valores obtenidos para  $W$ , indican que el comportamiento electroquímico del proceso de intercalación de grafito es bastante complicado. Aparentemente existen dos procesos diferentes dentro de la misma intercalación. En el primero que ocurriría a valores de  $x$  menores que 0.2, donde  $W$  aumenta fuertemente. Ello sugiere, que las interacciones de los iones litio con los electrones son relativamente fuertes. La intercalación en este primer proceso ocurriría en sitios no altamente orientados, como lo son aquellos en el

seno del electrodo, sino que en defectos de éste. Cabe recordar también que el valor de  $W$  obtenido en este rango está fuertemente influenciado por la formación de la película de pasivación. El segundo proceso de intercalación, esto es para valores de  $x$  mayores que 0.2, los valores de  $W$  se ven disminuidos; aumentando lentamente hacia concentraciones mayores. La intercalación tendría lugar en ese caso en sitios bien localizados de la matriz de grafito.

Respecto a los factores termodinámicos involucrados en este proceso difusional, nos encontramos también frente a una situación en la cual podemos confirmar que el proceso de intercalación está dominado por dos situaciones. Para que ocurra una intercalación el intercalante (en este caso el litio) debe romper barreras de energía para así poder difundir hacia dentro de la matriz (grafito). Considerando los valores de entalpía de activación se observa que la barrera más alta está en  $x=0.4$  y no al comienzo de la intercalación como sería lo esperado. Ello permite suponer en concordancia con lo discutido antes que en la etapa inicial se observaría fuertemente un proceso superficial. Solo el comportamiento observado a mayores grados de intercalación correspondería a un proceso de intercalación normal comparables al observado para otros sólidos laminares.