

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN Y DIFUSIÓN DE LITIO SOBRE MATERIALES HÍBRIDOS PARA SER EMPLEADOS COMO PROTECCIÓN DE ÁNODOS DE LITIO METÁLICO EN BATERÍAS DE LITIO DE LA PRÓXIMA GENERACIÓN

Morel Luciana¹, Navarro Lucía del Carmen¹, Aramburu Victor¹, López María Beatriz¹, Lobo Maza Flavia^{13*}, Zoloff Michoff Martín²³

¹ Centro de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (CIFTA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNCA

² Instituto de investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) UNC

³ CONICET

*felobomaza@exactas.unca.edu.ar

Introducción

Las baterías de litio de la próxima generación más prometedoras, litio – azufre y litio – aire, utilizan un ánodo de litio metálico (1,2). Esto supone un diferentes desafíos desde el punto de vista tecnológico tal como la reactividad del mencionado metal y la formación de dendritas en los sucesivos ciclo de carga/descarga, por mencionar sólo algunos. Una posible alternativa consiste en proteger el ánodo con una capa de un material que sea medianamente buen conductor de la corriente eléctrica y que permita la adsorción y rápida difusión de los iones litio.

Objetivos

El objetivo general del presente plan de trabajo es contribuir al desarrollo de nuevos materiales activos para la protección de litio metálico en baterías de litio de la próxima generación con alta densidad energética, alto rendimiento y larga durabilidad. En particular, se busca evaluar la eficacia de una estructura laminar 2D como el nitruro de carbono grafénico ($g-C_3N_4$) tanto en su forma prístina como dopada con B, O, P y S (Figura 1) para ser utilizadas como lámina protectora.

Metodología

Este estudio computacional se realizó mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), empleando el programa Quantum ESPRESSO (QE). La superficie se modeló como se presenta en la Figura 1, en "slabs" de 1 lámina de $15 \times 15 \text{ \AA}^2$ extendida utilizando condiciones periódicas de contorno en las direcciones paralelas a la superficie, mientras que en la dirección perpendicular la dimensión de la caja de simulación es de 20 \AA , para dejar un vacío suficiente para evitar interacciones espúreas entre las imágenes periódicas. Se utilizó el funcional PBE y la interacción de los electrones de valencia con el potencial efectivo fue descrito mediante la técnica de PAW (Projector Augmented-Wave Method). Las interacciones no covalentes fueron descritas mediante el método D2 de Grimme.

Resultados y análisis

En la Figura 2 se muestra que la estructura prístina $g-C_3N_4$ es polar debido a la separación de cargas entre los carbonos (carga positiva) y los nitrógenos (carga negativa), tal como se espera de las electronegatividades de estos átomos. Se pueden distinguir 3 tipos de átomos de nitrógeno, etiquetados como N_A , N_B y N_C . Interesantemente, las cargas de Lowdin indican que los nitrógenos del tipo N_A tienen una carga negativa 2,5 veces mayor que para N_B y N_C . Del análisis de la densidad de estados proyectada (pDOS) se desprende que para los estados más cercanos al nivel de Fermi, la mayor contribución está dada por los nitrógenos N_A , indicando que estos son los sitios más reactivos de la superficie. El mapa de potencial electrostático que se ilustra en la Figura 2b) confirma que la región definida por este tipo de nitrógenos sería el sitio de adsorción más favorable para una especie con carga parcial positiva, tal como Li^+ . El análisis de las estructuras dopadas (potencial electrostático, cargas de Lowdin, pDOS y estructura de bandas) se muestra en la Figura 3. Se puede apreciar que el dopaje afecta principalmente al sitio en el que se produce la sustitución (sitio 1) en lo que respecta a la distribución de cargas (ver potencial electrostático y cargas de Lowdin). El análisis de la pDOS y de las bandas electrónicas muestran que tanto O como S producen un dopaje del tipo n (electrones), mientras que el B produce un dopaje del tipo p (huecos). En todos los casos se reduce notablemente el "band gap" (0,27, 0,19 y 0,83 eV para O, S y B, respectivamente). En tanto que para el caso de P, la estructura es isoelectrónica (en lo que respecta a electrones de valencia) con respecto al $g-C_3N_4$ prístino, produciendo sólo una moderada disminución del "band gap" (1,07 eV vs 1,29 eV para el material prístino).

Conclusiones y perspectivas

En base a lo obtenido, se puede sugerir que el dopaje en este tipo de superficies es favorable para la protección del ánodo, sobre todo desde el punto de vista de conducción electrónica. El paso siguiente que se prevé realizar es determinar la termodinámica para la adsorción de Li^+ , así como también la barrera de difusión del mismo tanto sobre la superficie como a través de la misma.

Bibliografía

- 1) Zhang S. S., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1, 910-920.
 2) Zhang X., Yang Y., Zhou Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 3040-3071

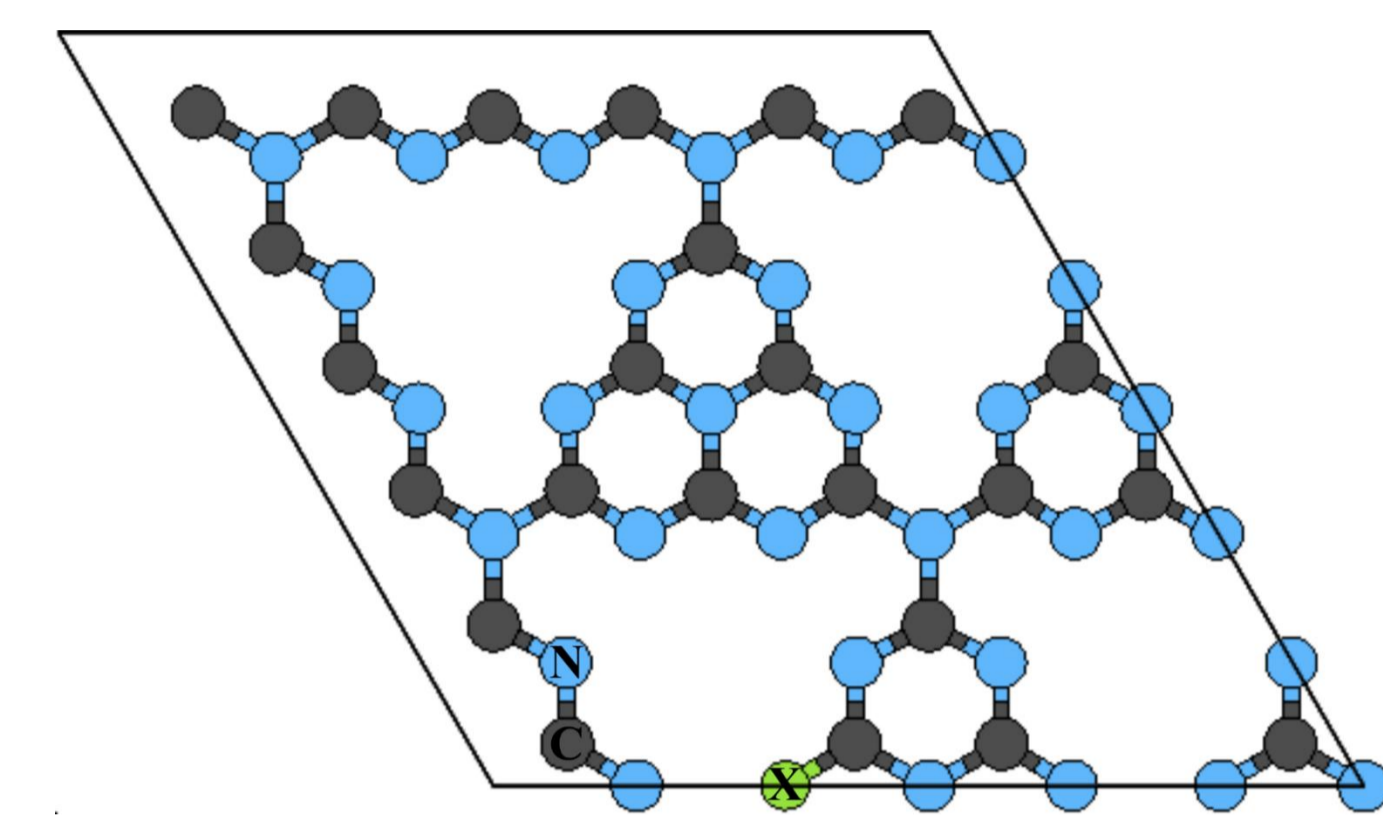


Figura 1. Celda unidad de la estructura $g-C_3N_4$ con $X = N$ (estructura prístina), B, O, P, S.

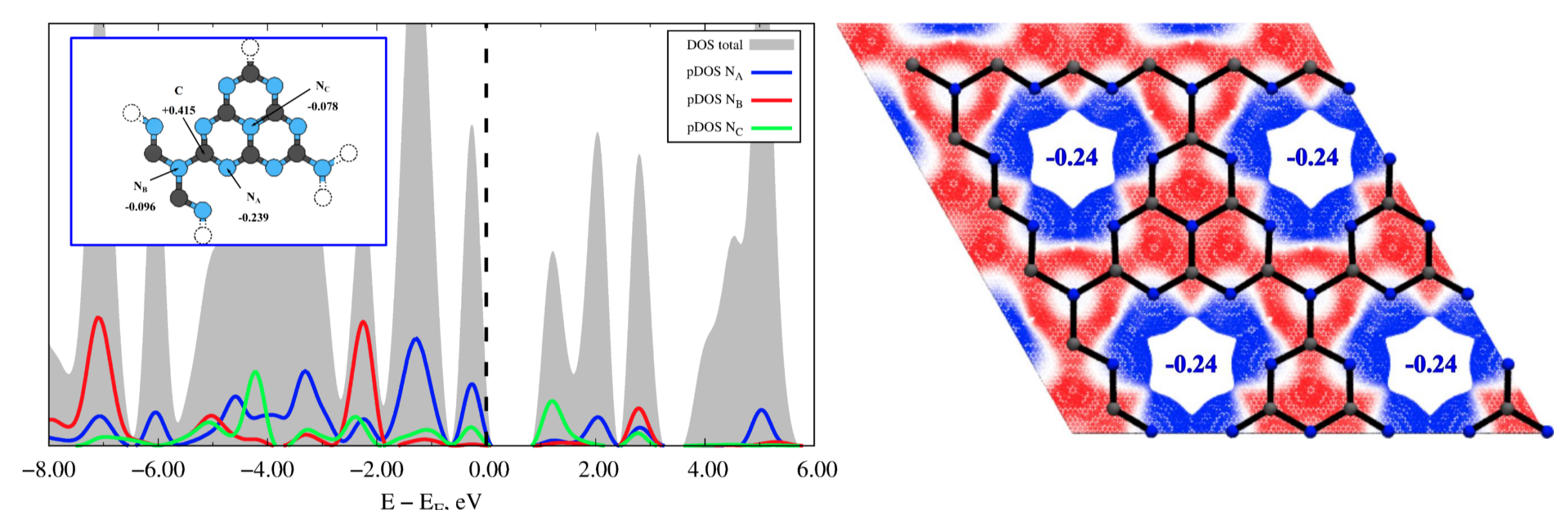


Figura 2. a) Densidad de estados (total y proyectada) (DOS) de la estructura prístina en el cual pueden distinguir las contribuciones de los distintos tipos de átomos de nitrógeno (etiquetados N_A , N_B y N_C) b) Isosuperficie de la densidad electrónica (isovalor 0.02 e/Bohr^3) mapeada con el potencial electrostático en la escala desde -0.01 Ry (azul) hasta $+0.01 \text{ Ry}$ (rojo).zx

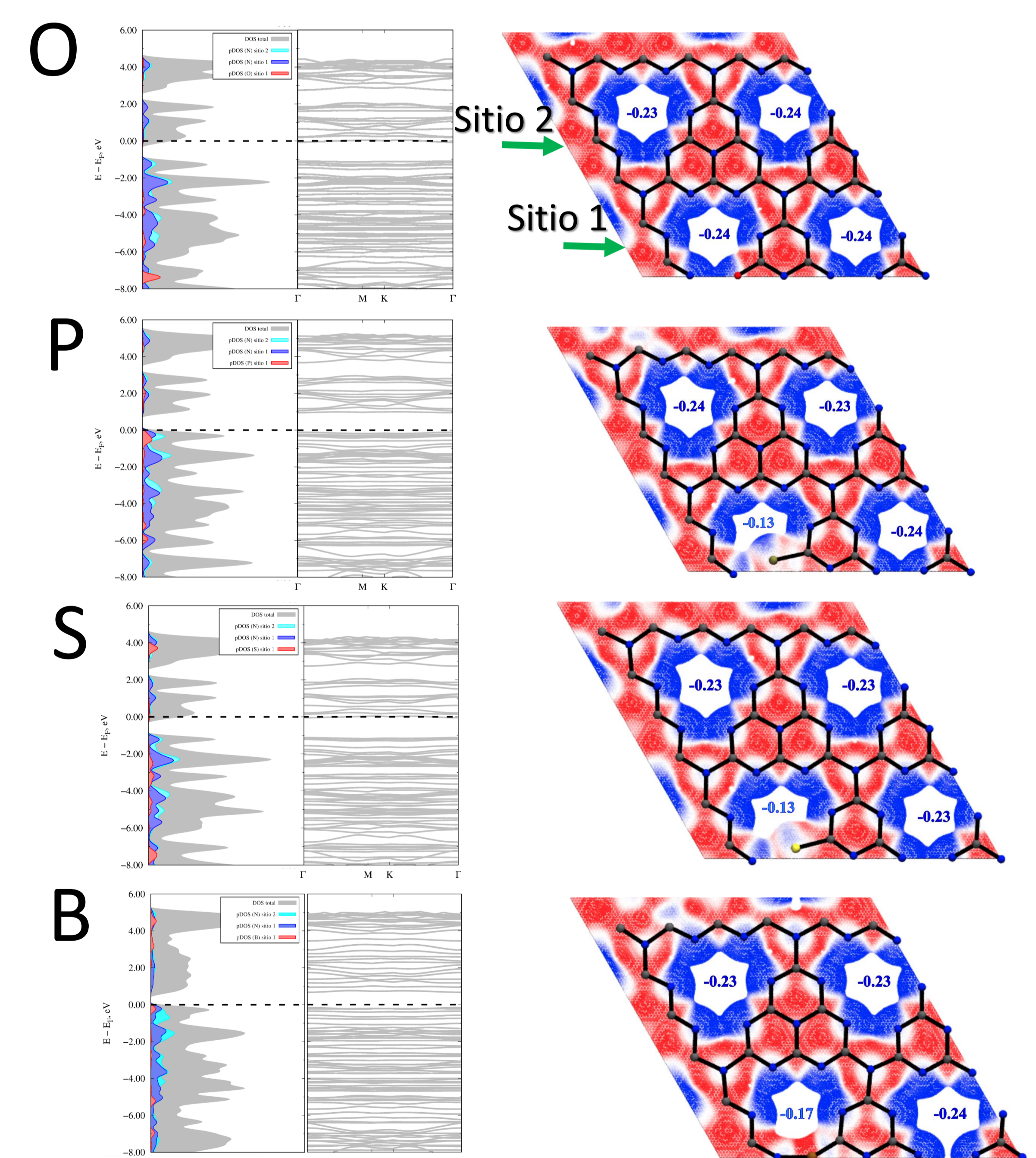


Figura 3. Análisis de la estructura electrónica de las superficies dopadas. Paneles izquierda: Densidad de estados (total y proyectada) mostrando la contribución de átomos seleccionados en los sitios 1 y 2, y estructura de bandas de conducción electrónica. Paneles derecha: mapa del potencial electrostático y cargas de Lowdin promedio para átomos seleccionados de cada sitio de adsorción.