

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS
“INVESTIGACIÓN QUÍMICO-COMPUTACIONAL Y
EXPERIMENTAL PARA EL DISEÑO DE NUEVOS
MATERIALES APLICADOS EN BATERÍAS RECARGABLES
DE ION LITIO: ELECTROLITOS Y ÁNODOS”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

VICTOR RAÚL JAUIJA CCANA

ASESOR:

Dr. ADOLFO LA ROSA TORO GÓMEZ

LIMA – PERÚ

2024

Dedicado a mi familia y amigos

“When life gives you lemons... make a lemon battery!”

RESUMEN

Actualmente, hay una intensa investigación en la mejora del rendimiento de las baterías de ion litio (LIBs) ya su vez la reducción de su impacto medio ambiental. El desarrollo de nuevos materiales para LIBs requiere la comprensión de fenómenos físicos y químicos complejos que suceden durante la operación de estos dispositivos. Esta tesis se centra en métodos avanzados de química computacional, como DFT y dinámica molecular, para predecir propiedades y desarrollar nuevos materiales electrolíticos y anódicos.

Para el desarrollo de nuevos electrolitos líquidos basados en soluciones acuosas superconcentradas (agua, sales de Li, aditivos y/o cosolventes) se realizó un *screening* por DFT de las propiedades electrónicas, energía de orbitales frontera (HOMO-LUMO) y potenciales redox calculados a través del ciclo termodinámico. Mientras que la estructura física y dinámica del electrolito, así como el efecto del agua en estos sistemas han sido estudiados a través de métodos de MD. Los resultados muestran la relación que tienen parámetros como la función de distribución radial y el número de coordinación de las moléculas de agua a los cationes Li^+ con la reactividad del sistema electrolítico; así como el desplazamiento cuadrático medio del Li^+ es relacionado a la conductividad iónica (Li^+) del electrolito. Estos parámetros son de gran importancia en las LIBs. A partir de estos resultados, se desarrolló el sistema electrolítico agua – acetato de litio – urea para su estudio experimental en el que se utilizaron electrodos comerciales (LTO y TiO_2 como ánodos; LFP y LMO como cátodos). Además, se evaluaron la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito, compatibilidad con los electrodos y su comportamiento en una LIB.

Para el desarrollo de nuevos ánodos, se realizó un estudio mediante DFT para materiales grafénicos. Se evaluó la inclusión de distintos grupos funcionales y dopantes (O, N, S y F) en el grafeno y su efecto en las propiedades electrónicas (densidad de estados DOS y estructura de bandas), las energías de adsorción de los metales (Li, Na y K) así como la distribución de las cargas atómicas. El Gr- NH_2 mostró mejores valores de conductividad eléctrica y reversibilidad en la adsorción del Li. Este mismo análisis fue realizado para evaluar el efecto de diferentes configuraciones de dopaje con N (grafítica, pirrólica y piridinica) determinando así la contribución de cada una en su performance como ánodo en LIBs.

Palabras clave: DFT, MD, baterías de ion litio, electrolitos, ánodos.

ABSTRACT

Currently, there is intense research aimed at improving the performance of lithium-ion batteries (LIBs) and reducing their environmental impact. The development of new materials for LIBs requires an understanding of the complex physical and chemical phenomena that occur during battery operation. This thesis focuses on the use of advanced computational chemistry methods, such as density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD), as tools for predicting properties and developing new electrolyte and anode materials for application in LIBs.

To develop new liquid electrolytes based on superconcentrated aqueous solutions (water, lithium salts, additives, and/or co-solvents), we performed a DFT screening of the electronic properties, boundary orbital energy (HOMO-LUMO), and redox potentials calculated through thermodynamic cycling. MD methods were used to study the physical structure and dynamics of the electrolyte, as well as the effect of water molecules in these systems. The results demonstrate the correlation between parameters such as the radial distribution function and the coordination number of water molecules with Li^+ cations and the reactivity of the electrolyte system. Additionally, the mean square displacement of Li^+ is related to the ionic conductivity (Li^+) of the electrolyte. In LIBs, these parameters are critical. Based on the results, we developed an experimental study using commercial electrodes (LTO and TiO_2 as anodes; LFP and LMO as cathodes) with the water-lithium acetate-urea electrolyte system. We evaluated the electrochemical stability window (ESW), its compatibility with the electrodes, and its behavior in a LIB.

To develop new anodes, a DFT study was conducted on graphene materials. The electronic properties of graphene materials, such as density of states (DOS) and band structure, were evaluated. Additionally, the adsorption energies of alkali metals (Li, Na, and K) and the distribution of atomic charges were analyzed. The evaluation included the effects of different heteroatoms (O, N, S, and F) as functional groups and dopants. The results indicate that the inclusion of nitrogen and fluorine (Gr- NH_2 , Gr-F, F-Gr) leads to better electrical conductivity and reversibility in lithium adsorption. The effect of different N-doping configurations (graphitic, pyrrole, and pyridinic) on the performance of these materials in anodes for LIBs was evaluated using the same procedure. The contribution of each configuration was determined.

Keywords: DFT, MD, lithium-ion batteries, electrolytes, anodes.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez, por ser un gran asesor. He logrado aprender mucho de usted. Agradezco a sobremanera la oportunidad, la libertad intelectual y la guía para el desarrollo de este trabajo de investigación. Agradecerle además los consejos brindados tanto a nivel académico como personal.

De forma muy especial, agradecer a los profesores: Dr. Mauricio Isaacs, Dr. Teófilo Rojo, Dra. Verónica Palomares, Dra. Lyda La Torre y Dr. Gustavo Troiano por el apoyo y por el conocimiento compartido en los campos tan apasionantes como son la modelación y simulación de materiales y el almacenamiento de energía. De igual manera, agradecer a los profesores Dr. Hugo Alarcón, Dra. Angélica Baena, y a la Dra. Ana Valderrama por todo el apoyo y recomendaciones.

Al Dr. Jose Luiz Da Silva y Dr. Alberto Corzo Luccioni, por ser parte de mi jurado y brindarme muchos consejos y nuevas ideas respecto a mi trabajo.

A los miembros del Grupo de Investigación en Electroquímica Aplicada, por compartir el gusto de investigar y descubrir.

A Alejandro A., Diego N., Jim I., José Gabriel R., Daniel G., Samuel S., Ricardo V. y Aracely S. gracias por ser mis amigos. Las charlas con ustedes acerca de ciencia, deportes y de la vida misma hicieron de esta experiencia mucho más enriquecedora. A Allison Cordova Huaman, gracias por todo. *“Yo describo y defino y deseo esos ríos, ella los nada”*.

Eternamente agradecido con las personas más importantes de mi vida, mi familia. Por el gran sacrificio que hacen mis padres Rosa y Celso. Por su fortaleza, compañía y paciencia, a mis hermanos Diego y Jhonatan. Por su apoyo total a mi tía Silveria y mis primas Isabel, Rosa, Giovanna y Romina.

Finalmente agradecer a FONDECYT contrato N°237-2015 UNI-FONDECYT por el financiamiento del programa de Doctorado y el desarrollo de esta tesis.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	13
1.1 ESTADO DEL ARTE	16
Métodos computacionales en el estudio de electrolitos acuosos aplicados a LIBs	16
Métodos computacionales en el estudio de ánodos y capa SEI	23
1.2 PROBLEMÁTICA, JUSTIFICACIÓN CIENTÍFICA Y SOCIAL	29
Problemática	29
Justificación científica.....	30
Justificación social	31
1.3 APOORTE CIENTÍFICO	32
1.4 HIPÓTESIS	33
1.5 OBJETIVOS.....	34
Objetivo general	34
Objetivos específicos	34
2. MARCO TEÓRICO	35
2.1 Almacenamiento de energía y baterías.....	35
2.2. Baterías de almacenamiento de energía	36
2.3. Baterías de ion-Litio (LIBs)	39
2.4. Teoría y métodos computacionales	46
3. METODOLOGÍA	59
3.1. Metodología computacional.....	59
3.1.1. Estudio por la Teoría del Funcional de la Densidad de electrolitos en sistemas superconcentrados	59
3.1.2. Estudio por dinámica molecular del comportamiento de electrolitos en sistemas acuosos “superconcentrados”	76
3.1.2.2. Dinámica molecular	77
3.1.3. Estudio de la interacción de metales alcalinos con materiales grafénicos funcionalizados.....	80
3.2. Metodología experimental.....	81
3.2.1. Preparación de los electrolitos acuosos “superconcentrados”	81
3.2.2. Preparación de la celda para la batería	84
3.2.3. Metodología para el estudio del performance de electrolito en LIBs.....	85
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	87
4.1. Evaluación químico-computacional de electrolitos para LIBs.....	87
4.1.1. Consideraciones termodinámicas de los electrolitos: Efecto de aniones, cosolventes y aditivos...88	
4.1.2. Consideraciones cinéticas de electrolitos acuosos superconcentrados	110
4.1.3. Evaluación del sistema electrolítico superconcentrado (H ₂ O-urea-LiACT)	144
4.2. Ánodos basados en materiales grafénicos	154
4.2.1. Efecto de la funcionalización y dopaje de grafeno con (N, O, F y S) en la interacción con iones de metales alcalinos utilizados en baterías de ion alcalino	154
4.2.2. Grafeno dopado con nitrógeno aplicado a LIBs.....	167
5. CONCLUSIONES.....	171
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Electrodo utilizado para la intercalación de litio, el uso del electrolito "water-in-salt" nos permite desarrollar nuevos electrodos (SMITH & DUNN, 2015).	17
FIGURA 2. (A) desarrollo experimental de un electrolito más sustentable aplicado a lib _s $\text{Li}(\text{Co}(\text{NH}_2)_2)_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.7}(\text{TFSA})_{0.8}$ (b) aplicación de métodos de md para determinar la estructura interna de los electrolitos. (c) aplicación de métodos dft para la determinación y predicción de potenciales de reducción de los componentes de un electrolito (XU ET AL., 2022).	21
FIGURA 3. Número de trabajos por año sobre electrolitos para baterías de ion litio que incluyen estudios computacionales aplicando dft o dinámica molecular (md). Trabajos resaltantes por año relacionados a electrolitos para baterías acuosas con su ventana de estabilidad y el voltaje de salida al ensamblar una celda completa (I). Solo resultados experimentales (azules). Incluye estudios computacionales (verde). Solo resultados computacionales (ROJO).	23
FIGURA 4. Evolución del número de investigaciones en el campo de los ánodos para baterías de ion litio (negro). Uso de grafeno en este tipo de ánodos (rojo). Uso de métodos computacionales basados de dft en el campo de los ánodos para lib _s (azul). Además se muestran materiales 2d que fueron estudiados por métodos dft para su aplicación como ánodos en lib _s	24
FIGURA 5. Demanda de energía primaria global y proyecciones al 2050 en distintos escenarios.(INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, WORLD ENERGY OUTLOOK 2022) (IEA, 2022).	35
FIGURA 6. Funcionamiento de una batería (ion-litio).	37
FIGURA 7. Densidades energéticas gravimétricas y volumétricas de diferentes tipos de baterías (TARASCON & ARMAND, 2001).	39
FIGURA 8. Componentes de la celda completa de una batería: basado en su masa (IZQUIERDA) Y basado en el costo (DERECHA).	40
FIGURA 9. Materiales utilizados en el desarrollo de electrodos (ánodo y cátodo) utilizados en baterías de ion litio.	40
Figura 10. Comportamiento electroquímico de electrolitos utilizados en baterías de ion litio (a) carbonatos alquilo (b) ventana electroquímica de solventes orgánicos y (c)) ventana electroquímica de soluciones con sales de litio en diferentes solventes orgánicos (etacheri et al., 2011).	43
FIGURA 11. (A) cuplas redox con potenciales de oxidación superiores a la banda 2p del oxígeno y (b) diagrama de niveles de energía del ánodo, cátodo, electrolito y las sei formadas que permitirían la expansión de la ventana de estabilidad del solvente.(MANTHIRAM, 2017)	44
FIGURA 12. Curva de descarga de una batería mostrando los diferentes tipos de polarización (WINTER & BRODD, 2004).	46
FIGURA 13. Interacciones entre átomos, en el desarrollo de un sistema de md.	57
FIGURA 14. Muestras acuosas de la mezcla agua-urea y sistema electrolítico agua-urea-liact (izq.) Y conductímetro utilizado para análisis de conductividad iónica (der.).	83
FIGURA 15. Preparación de los electrodos (ánodo y cátodo) utilizados para los estudios de compatibilidad y rendimiento de la celda completa.	84
FIGURA 16. Montaje de las celdas tipo swagelok con 3 electrodos (izquierda) y 2 electrodos (derecha).	85
FIGURA 17. Diagrama de energía de los potenciales de energía y el "gap" del electrolito en una batería de ion litio (a) y mecanismo de formación de la interfase electrolito sólido sei en el ánodo de una batería (b).	89
FIGURA 18. Esquema de la estabilidad del electrolito a partir de las energías de los orbitales frontera (homo y lumo) de las especies que forman el electrolito (A). Reacción de las moléculas de agua en baterías para la formación de la capa sei (B).	91
FIGURA 19. Valores del homo y lumo para aniones en sales de litio. Solvatación implícita para medio acuoso diluido ($\epsilon = 78.4$) y medio superconcentrado ($\epsilon = 12$). Los valores para el agua se muestran con las líneas punteadas.	93
FIGURA 20. Valores del homo y lumo de cosolventes (a) y aditivos (b). Solvatación implícita para medio acuoso diluido ($\epsilon = 80.2$) y medio superconcentrado ($\epsilon = 12$). Los valores para el agua se muestran con las líneas punteadas.	94
FIGURA 21. Valores de los potenciales redox verticales de los aniones utilizados. En verde los valores calculas usando como solvente implícito agua y en verde claro usando solvente acetona (similar al de sistemas superconcentrados). Los potenciales de oxidación y reducción del agua son 3.04 y 2.23 (V VS L/LI^+).	97
FIGURA 22. Valores de los potenciales redox verticales de cosolventes (A) y de aditivos (B). Azul y	

naranja, solvente implícito agua y en celeste y amarillo solvente implícito acetona. Los potenciales de oxidación y reducción del agua son 3.04 y 2.23 (V VS L/LI ⁺).	100
FIGURA 23. Correlación lineal entre los indicadores de reactividad (homo y lumo, potenciales redox vertical y horizontal) de los aniones, cosolventes y aditivos, estos valores fueron calculados usando solvente implícito acetona (similar al de sistemas superconcentrados, $\epsilon = 12$).....	102
FIGURA 24. Orbitales moleculares (HOMO Y LUMO) de los aniones de las sales de litio (ISOV=0.035).	103
FIGURA 25. Orbitales moleculares (homo y lumo) de los cosolventes (a) y aditivos (b) para LIBs. (ISOV=0.035).	104
FIGURA 26. (A) mecanismos de transporte de ion li en electrolitos superconcentrados y diluidos. (B) primera esfera de solvatación de los iones li en presencia de especies tipo agua, aniones, cosolventes y aditivos.....	105
FIGURA 27. Valores de superficie electrostática (esp) para las especies estudiadas (aniones, cosolventes y aditivos). El esp calculado del agua es -34.5 kcal/mol.....	108
FIGURA 28. Estructura de agua gráfica de superficies (a, isovalor 0.3) y enlaces de hidrógeno (b). Rojo: oxígeno, hidrógeno: blanco.....	111
FIGURA 29. (A) rdf y cn del agua y (B) cdf (radial y angular) del agua (hidrógeno del agua respecto al oxígeno del agua).....	111
FIGURA 30. (A) sdf de agua respecto al agua. (B) desplazamiento cuadrático medio (msd) de las moléculas de agua.	112
FIGURA 31. Estructura de liso ₄ 1 y 3m (a-b y c-d, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones li ⁺ y so ₄ ²⁻ (izquierda y derecha, respectivamente).	113
FIGURA 32. RDF Y CN de HOH-HOH (A), Li-OSO ₄ ²⁻ (B) Y Li-OHOH (C).	114
FIGURA 33. MSD PARA Li ⁺ , SO ₄ ²⁺ Y H ₂ O para diferentes concentraciones de li ₂ so ₄ , 1m y 3m.....	115
FIGURA 34. Ilustración esquemática de la interacción de li ⁺ con las moléculas de h ₂ o y so ₄ ²⁻ y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, li ₂ so ₄ 1m (A) Y 3M (B). ACF de LI ⁺ con los O de H ₂ O y los O del SO ₄ ²⁻ en LI ₂ SO ₄ 1M y 3M (C). ACF DE LI ⁺ con su primera esfera de solvatación.	116
FIGURA 35. Estructura de liact 1 y 7m (A-B Y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones Li ⁺ y ACT ⁻ (izquierda y derecha, respectivamente).	117
FIGURA 36. Estructura del LIACT (1 Y 7M). RDF y Número de coordinación del agua (A).RDF ACT- ACT, LIACT, LI-LI (B). RDF Y Número de coordinación del litio y agua (C).	119
FIGURA 37. MSD PARA LI ⁺ , ACT (CH ₃ COO ⁻) Y H ₂ O para diferentes concentraciones de LIACT, 1M Y 7M.	120
FIGURA 38. Ilustración esquemática de la interacción de Li ⁺ con las moléculas de H ₂ O y aniones ACT Y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LIACT 1M (A) Y 7M (B). ACF DE LI ⁺ con los O DE H ₂ O y los O del ACT en LIACT 1M Y 7M (C). ACF DE LI ⁺ con su primera esfera de solvatación.	121
FIGURA 39. Estructura de LINO ₃ 1 Y 12M (A-B Y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones LI ⁺ Y NO ₃ ⁻ (izquierda y derecha, respectivamente).	122
FIGURA 40. Estructura del LINO ₃ (1 Y 12M). RDF Y número de coordinación del agua (A).RDF NO ₃ - NO ₃ , LINO ₃ , LI-LI (B). RDF Y Número de coordinación del litio y agua (C).	123
FIGURA 41. MSD para LI ⁺ , NO ₃ ⁻ Y H ₂ O para diferentes concentraciones de lino ₃ 1m 7m y 12m.	124
FIGURA 42. Ilustración esquemática de la interacción de li ⁺ con las moléculas de H ₂ O y aniones act y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LIACT 1M (A) Y 7M (B). ACF DE LI ⁺ con los O de H ₂ O y los O del ACT EN LIACT 1M Y 7M (C). ACF DE LI ⁺ con su primera esfera de solvatación (D).	125
FIGURA 43. Estructura de LIFSI 1 Y 32M (A-B Y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones LI ⁺ Y TFSI ⁻ (izquierda y derecha, respectivamente).	126
FIGURA 44. Estructura del LIFSI (1, 7 Y 32M). RDF Y Número de coordinación del agua (A).RDF: LI- NFSI Y LI-OFSI (B). RDF Y Número de coordinación LI-H ₂ O (D).	127
FIGURA 45. MSD PARA LI ⁺ , FSI ⁻ Y H ₂ O para diferentes concentraciones de LIFSI 1M 7M Y 32M.	128
FIGURA 46. Ilustración esquemática de la interacción de li ⁺ con las moléculas de H ₂ O y aniones FSI y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LIFSI 1M (A) Y 32M (B). ACF DE LI ⁺ con los O de H ₂ O y los N del FSI ⁻ en LIFSI 1M Y 21M (C). ACF de LI ⁺ con las especies de la primera esfera de solvatación (D).	129
FIGURA 47. Estructura de LITFSI 1 Y 21M (A-B Y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones LI ⁺ Y TFSI ⁻ (izquierda y derecha, respectivamente).	130
FIGURA 48. Estructura del LITFSI (1, 7 Y 21M). RDF Y Número de coordinación del agua (A).RDF: LI- OTFSI Y LI-NTFSI (B). RDF Y Número de coordinación LI-H ₂ O (D).	132

FIGURA 49. MSD para Li^+ , TFSI Y H_2O para diferentes concentraciones de LITFSI 1M 7M Y 21M.	133
FIGURA 50. Ilustración esquemática de la interacción de Li^+ con las moléculas de H_2O y aniones TFSI y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LITFSI 1M (A) Y 21M (B). ACF DE Li^+ con los O de H_2O y los N del TFSI EN LITFSI 1M Y 21M (C). ACF DE Li^+ Con las especies de la primera esfera de solvatación (D).	134
FIGURA 51. Estructura de LIPTFSI 1 Y 42M (A-B Y C-D, Respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones Li^+ Y TFSI $^-$ (Izquierda y derecha, respectivamente).....	135
FIGURA 52. ESTRUCTURA DEL LIPTFSI (1, 7 Y 42M). RDF Y Número de coordinación del agua (A).RDF: LI-OCPTFSI Y LI-OLPTFSI (B Y C). RDF Y Número de coordinación LI- H_2O (D).	136
FIGURA 53. MSD para Li^+ , TFSI Y H_2O para diferentes concentraciones de LITFSI 1m 7m y 21m.	137
FIGURA 54. Ilustración esquemática de la interacción de Li^+ con las moléculas de H_2O y aniones TFSI Y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LIPTFSI 1M (A) Y 42M (B). ACF de Li^+ con los O de H_2O y los N del PTFSI en LIPTFSI 1m y 42m (C). ACF DE Li^+ con las especies de la primera esfera de solvatación (D).	138
FIGURA 55. Escalas de longitud de difusión L_C calculados para las interacciones de los átomos de oxígeno con moléculas de agua (arriba) y átomos de oxígeno con los aniones estudiados (abajo). En líneas punteadas se muestra los valores de la longitud de la capa de solvatación L_S frente a moléculas de agua y aniones.	142
FIGURA 56. Evaluación de la ventana de estabilidad del sistema AGUA-LICH ₃ COO 7M (A) Y AGUA-UREA-LICH ₃ COO A 3, 5 Y 7M (B, C Y D). (Velocidad de barrido 1 mV/s).	145
FIGURA 57. Compatibilidad del sistema electrolítico AGUA-UREA-LICH ₃ COO 7 M con electrodos comerciales TO, LTO, LFP Y LMO. (velocidad de barrido 1 mV/s).	147
FIGURA 58. (A) curvas de carga-descarga y (B) ensayo de ciclabilidad y eficiencia coulombica de la celda completa LTO LMO utilizando el sistema electrolítico AGUA-UREA-LICH ₃ COO 12 m. (B). (Tasa de corriente 0.1 A/g).	148
FIGURA 59. (A) espectros nir experimentales de H_2O , LIACT 7M y H_2O -UREA LIACT 7M. Snapshots de los sistemas H_2O , LIACT 7M Y H_2O -UREA LIACT 7M, en rojo las moléculas de agua (B). Función de distribución radial y número de coordinación de H_2O - H_2O EN H_2O , LIACT 7m y H_2O -UREA LIACT 7m (C).	149
FIGURA 60. Snapshot del sistema H_2O -LIACT 7m equilibrado (A). Función de distribución radial y número de coordinación de Li^+ con AGUA, acetato en el sistema LIACT 7M (B Y C respectivamente). Snapshot del sistema H_2O -UREA-LIACT 7m equilibrado (D). Función de distribución radial y número de coordinación de Li^+ con agua, acetato y urea en el sistema H_2O -UREA LIACT 7M (E, F Y G respectivamente).	150
FIGURA 61. (A) snapshot de la estructura interna de la primera esfera de solvatación del Li^+ en H_2O -UREA-LIACT 7M. (B) MSD de H_2O , Li^+ , ACT y UREA. (C) ACF DE Li^+ con el O de H_2O y UREA y los O DEL ACT. También se incluye el ACF de Li^+ con las especies de la primera esfera de solvatación	151
FIGURA 62. Estructuras optimizadas de los materiales grafénicos prístino (A) y modificados con grupos funcionales NH_2 (B), OH (C), F (D) y SH (E).	155
FIGURA 63. Estructuras optimizadas de los materiales grafénicos prístino (A) y dopados con N(B), O(C), F(D) y S(E).	155
FIGURA 64. Estructura electrónica de bandas y densidad de estados del grafeno pristine (A) y modificados con NH_2 (B), OH (C), F (D) y SH (E).	157
FIGURA 65. Estructura electrónica de bandas y densidad de estados del grafeno pristine (A) Y DOPADOS CON N(B), O(C), F(D) y S(E).	158
FIGURA 66. Variación de las estructuras de los materiales grafénicos funcionalizados en presencia de Li.	159
FIGURA 67. Variación de las estructuras de los materiales grafénicos dopados en presencia de Li, Na Y K. Grafeno prístino (A) y dopados con N(B), O(C), F(D) Y S(E).	160
FIGURA 68. Variación de las energías de adsorción de los metales Li, Na y K en los materiales grafénicos funcionalizados.	162
FIGURA 69. Variación de las energías de adsorción de los metales Li, Na y K en los materiales grafénicos.	163
FIGURA 70. Variación de las energías de adsorción de los metales Li, Na y K en los materiales grafénicos dopados.	164
FIGURA 71. Diferencias de densidad de carga en grafeno prístino (A) y funcionalizado con NH_2 (B), OH (C), F(D) Y SH (E). Se muestran además los valores de transferencia de carga (isovalor: 0.0025).	165
FIGURA 72. Diferencias de densidad de carga en grafeno prístino (A) y dopados con N (B), O (C), F (D) Y	

S (E). Se muestran además los valores de transferencia de carga (isovalor: 0.0025).....	166
FIGURA 73. Estructuras optimizadas de grafeno prístino (A) y los materiales dopados con N EN distintas configuraciones: grafitico (B), pirrónico (C) Y piridínico (D).....	168
FIGURA 74. Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de grafeno prístino (A) y los materiales dopados con n en distintas configuraciones: grafitico (B), pirrónico (C) y piridínico (D).....	168
FIGURA 75. (A) estructuras optimizadas de grafeno prístino, N-GR grafitico, pirrónico y piridínico (A, B, C y D) frente a la adsorción de Li. (B) energías relativas de adsorción de li en los materiales grafénicos frente a la formación del enlace Li-Li (clusterización).	169
FIGURA 76. Diferencias de densidad de carga en el sistema GR(P)-LI, N-GR(grafitico)-LI, N-GR(pirrónico)-LI Y N-GR(piridínico)-LI (isovalor: 0.0025).	170

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. Resumen de diferentes tecnologías de baterías para almacenamiento de energía (bes).	38
TABLA 2. Sales de litio que contienen los aniones estudiados computacionalmente en sistemas acuosos superconcentrados.	61
TABLA 3. Cosolventes estudiados computacionalmente en sistemas acuosos superconcentrados.	66
TABLA 4. Aditivos estudiados computacionalmente para sistemas acuosos superconcentrados.	71
TABLA 5. Electrolitos estudiados experimentalmente en el desarrollo de esta tesis.	81
TABLA 6. Parámetros de número de coordinación (NC), entre diversas especies, coeficiente de difusión (D) de los componentes del electrolito y número de transferencia del Li^+ en cada sistema electrolítico.	140
TABLA 7. Tiempos de residencia calculados para la interacción de los iones Li^+ frente a las moléculas de agua y aniones de los sistemas estudiados.	141
TABLA 8. Parámetros de número de coordinación (NC), entre diversas especies, coeficiente de difusión (D) de los componentes del electrolito y número de transferencia del Li^+ en el LIACT 7M en electrolito con AGUA Y AGUA-UREA.	152
TABLA 9. Distancias de los grupos funcionales al plano basal grafénico	154
TABLA 10.	155
TABLA 11. Distancias de los grupos funcionales a la matriz grafénica en presencia de Li, Na Y K.	159
TABLA 12. Distancias de los grupos funcionales a los metales alcalinos Li, Na Y K.	160
TABLA 13. Energías de adsorción de los metales de Li, Na Y K con los materiales grafénicos funcionalizados.	161
TABLA 14. Energías de adsorción de compuestos formados por los grupos funcionales y los metales Li, Na y K con los materiales grafénicos.	163
TABLA 15. Energías de adsorción de compuestos formados por los metales Li, Na y K con los materiales grafénicos dopados.	164

ABREVIATURAS

LIBs	Baterías de ion litio
WiSE	Electrolito Water-in-Salt
WiBSE	Electrolito Water-in-Bisalt
NMC	Electrodo de óxidos de níquel, manganeso cobalto
rGO	Óxido de grafeno reducido
LiTFSI	Bis-(trifluorometano)sulfonilimida de litio
LiFSI	Bis-(fluorosulfonil)imida de litio
LiPTFSI	Pentafluoroetanosulfonil)-(trifluorometanosulfonol)imida de litio
LiACT	Acetato de litio
LiNO ₃	Nitrato de Litio
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
MD	Dinámica Molecular
NPT	Ensamble a presión y temperatura constantes
NVP	Ensamble a presión y volumen constantes
VEE - ESW	Ventana de estabilidad electroquímica
E _{red}	Potencial de reducción (vert: vertical o ad: adiabático)
E _{ox}	Potencial de oxidación (vert: vertical o ad: adiabático)
SEI	Interfase sólido-electrolito
HOMO	Orbital molecular ocupado más energético
LUMO	Orbital molecular desocupado menos energético
ESP	Potencial electrostático
RDF	Función de distribución radial
ADF	Función de distribución angular
SDF	Función de distribución espacial
CDF	Función de distribución combinada
ACF	Función de autocorrelación
MSD	Desplazamiento cuadrático medio
CN	Número de coordinación
TO	Ánodo basado en TiO ₂
LTO	Ánodo basado en Li ₂ TiO ₃
LFP	Cátodo basado en LiFePO ₄
LMO	Cátodo basado en LiMn ₂ O ₄
LiACT	Acetato de litio
Gr	Grafeno
X-Gr	Grafeno dopado con X (X: N, O, S o F)
Gr-Y	Grafeno funcionalizado con Y (Y: NH ₂ , OH, SH o F)
D	Coeficiente de difusión
t _{Li}	Número de transferencia de Li
DOS	Densidad de estados
BANDS	Estructura de bandas

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de desarrollar tecnologías eficientes de almacenamiento de energía se incrementa con la demanda energética ocasionada por el crecimiento poblacional, los cambios en el estilo de vida y más importante aún, para mitigar los efectos del cambio climático a través de la transición de fuentes de energía basadas en combustibles fósiles a fuentes renovables como la solar o eólica (Larcher & Tarascon, 2014; Melin et al., 2021). Las baterías de ion litio (LIBs), son en la actualidad, la alternativa tecnológica más desarrollada para el almacenamiento de energía en el futuro debido a su elevada densidad energética y buena estabilidad (Larcher & Tarascon, 2014). Las LIBs comerciales utilizan electrolitos compuesto por una sal de litio (LiPF_6 , LiClO_4) y solventes orgánicos como el etil carbonato (EC) o dimetil carbonato (DMC) los cuales al descomponerse durante los primeros ciclos de carga y descarga forman una capa denominada SEI; además, esas utilizan cátodos basados en óxidos de Ni, Co, Mn y Fe junto a ánodos basados en grafito. Sin embargo, estas LIBs están limitadas para aplicaciones estratégicas y estacionarias (vehículos eléctricos y redes de almacenamiento de escala baja, media y alta) por los problemas en cuanto a su costo, seguridad e impacto ambiental (M. Chen et al., 2019; Hwang et al., 2019; Vaalma et al., 2018). Este problema de estabilidad en electrolitos orgánicos es abordado mediante el uso de diferentes electrolitos basados en líquidos iónicos, polímeros, polímeros iónicos, sólidos conductores iónicos, entre otros; además se han utilizados aditivos químicos o cosolventes que permiten incrementar la estabilidad térmica, la conductividad iónica, la ciclabilidad y la densidad energética de una batería (Jia & Xu, 2022). Una alternativa económica, segura y ecoamigable es el uso de agua como solvente; sin embargo, esta tiene una ventana de estabilidad estrecha ($\text{VEE}_{\text{agua}} = \sim 1.23 \text{ V}$) debido a las reacciones de evolución de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) que ocurre a potenciales entre ~ 2.21 y $\sim 3.04 \text{ V}$ vs Li^+/Li) deteriorando los electrodos y la capa SEI (Suo et al., 2015). En los años 90s pocos estudios fueron realizados utilizando electrolitos acuosos, los cuales se determinaron que los electrolitos acuosos pueden estabilizarse por un incremento en la concentración de la sal de litio (G. Wang et al., 2007) o por un incremento en el pH (Luo et al., 2010). En consecuencia, mientras se dé la formación de H_2 y O_2 en los electrodos, el uso de agua como solvente en LIBs se verá limitado, en ese sentido la formación de una capa pasivante SEI en la superficie de los electrodos que tenga buena conductividad iónica, pero con baja conductividad electrónica puede evitar (retrasar) tales reacciones electroquímicas. En 2015, una nueva estrategia se plantea para ampliar la VEE de los electrolitos acuosos al incrementar la

concentración de las sales de litio hasta su saturación, dando así lugar a los electrolitos denominados “Water-in-Salt” (WiSE) alcanzando una VEE de hasta 2.5 V (Suo et al., 2015). Trabajos posteriores relacionan la reactividad de los electrolitos con diferentes tipos de procesos termodinámicos y cinéticos que suceden tanto en el bulk del electrolito como en la interfase electrodo-electrolito (Borodin, 2019; L. Cheng et al., 2015a; J. Zheng et al., 2018).

En consecuencia, en este trabajo de tesis se presentan metodologías basadas en la aplicación de las herramientas químico-computacionales para comprender las contribuciones termodinámicas y cinéticas en la reactividad de los electrolitos acuosos superconcentrados. Estos resultados nos permiten acelerar el descubrimiento de nuevos sistemas electrolíticos para LIBs de forma más eficiente, y con un menor impacto ambiental al reducir el número de experimentos que se deben realizar para la formulación de estos electrolitos (Suo, Han, et al., 2016). La contribución termodinámica es evaluada a partir de descriptores de reactividad química como son las energías de los orbitales frontera (orbital ocupado con menor energía HOMO y orbital desocupado con menor energía LUMO) y los potenciales de oxidación y reducción (vertical y adiabático) de 150 diferentes especies entre aniones, solventes y aditivos. Los resultados obtenidos en esta sección nos brindan una aproximación de la ventana de estabilidad electroquímica de electrolitos que utilicen las especies estudiadas, al determinar las especies con mayor tendencia a reducirse en el ánodo y a oxidarse en el cátodo. De igual manera, esta metodología puede ser utilizada para estudios futuros.

La contribución cinética es estudiada a través de la evaluación de la estructura del electrolito y como la naturaleza y la concentración de la sal de litio varían esta estructura. En esta sección, la distribución radial, el número de coordinación de las moléculas de agua alrededor de los cationes de litio y entre las mismas moléculas de agua son utilizados para analizar las propiedades estructurales de los electrolitos; mientras que la velocidad de difusión de los iones Li y las moléculas de agua son utilizadas para analizar la dinámica de estos en los electrolitos.

A partir de estos resultados se seleccionó el sistema electrolítico LiCH_3COO -agua-urea como un electrolito sustentable, que evita el uso de compuestos fluorados, para su evaluación experimental como electrolito en LIBs. El incremento de la concentración de LiCH_3COO produce un ensanchamiento de la ventana de estabilidad alcanzando valores que lo hacen compatible con ánodos comerciales basados en TiO_2 y LTO junto a cátodos comerciales basados en LFP y LMO. La batería completa LTO/electrolito

superconcentrado/LMO muestra una capacidad de 100 mAh/g a 0.1 A/g.

Además de los electrolitos, el desarrollo de ánodos basados en materiales carbonaceos ha llamado la atención de la comunidad científica debido a nuevos requerimientos como mayor capacidad y mayores velocidades de carga, frente a las mostradas por el ánodo más utilizado comercialmente como es el grafito (capacidad teórica de 372 mAh y velocidades máximas de 1 A/g) (Asenbauer et al., 2020; Fernandez et al., 2023). Dentro de las principales soluciones encontradas se tiene el uso de grafeno como material activo en el ánodo, el cual puede duplicar la capacidad de la batería (capacidad teórica 744 mAh/g). Sin embargo este a su vez muestra problemas de compatibilidad con los iones litio, el cual puede ser solucionado (o no) al realizar un algún tratamiento químico al material (Jauja-Ccana et al., 2023). El desarrollo de ánodos también puede ser abordado mediante métodos computacionales que simplifiquen la búsqueda y descubrimiento (o descarte) de nuevos materiales con propiedades óptimas para su uso como electrodos anódicos.

En este trabajo, utilizamos métodos computacionales basados en DFT para la evaluación de la modificación del grafeno con grupos funcionales ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$ y $-\text{SH}$) y átomos dopantes (N, O, F y S) y su efecto en la estructura, las propiedades electrónicas del material, así como su comportamiento frente a iones de metales alcalinos en la interfase electrodo-electrolito. Estos resultados nos permitieron comprender los mecanismos de adsorción, la formación de la capa SEI y crecimiento dendrítico de Li, Na y K sobre estos materiales.

1.1 ESTADO DEL ARTE

Métodos computacionales en el estudio de electrolitos acuosos aplicados a LIBs

En el año 2015, L. Suo et al. acuñaron el término “water-in-salt” (WiSE, soluciones acuosas con concentraciones elevadas de una sal inorgánica) para describir un electrolito acuoso cuya ventana de estabilidad del electrolito es expandida hasta ~ 3.0 V, esta expansión es atribuida a la formación de una densa capa en la interfase electrodo-electrolito (SEI) tras la disolución de una sal de litio (LiTFSI: bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) a una concentración mayor a 20 m (molal), el empleo de esta sal para elaborar una batería de ion litio con electrodos LiMn_2O_4 y Mo_6S_8 alcanzando un voltaje de salida de 2.3 V. En este trabajo los autores utilizan métodos basados en MD para relacionar la reactividad del electrolito con el número de moléculas de agua coordinadas a los iones Li^+ siendo ~ 4 en los sistemas normales y 2.5 en el sistema WiSE (Suo et al., 2015). A partir de este trabajo el desarrollo de este nuevo tipo de baterías acuosas recargables que utilizan electrolitos del tipo “Water-in-Salt” (WiSE) se centra en incrementar la concentración de la sal del litio en relación con la cantidad de agua y la importancia que juega la formación de la capa SEI. La estabilidad de esta capa pasivante es atribuida a la formación de fluoruro de litio (LiF) producida por la reducción del TFSI en el ánodo lo cual fue demostrado por Smith y Dunn en 2015 (Smith & Dunn, 2015).

La ampliación de la estabilidad electroquímica del electrolito, aplicada al campo de las LIBs, nos permite el uso de nuevos tipos de electrodos los cuales en principio no podrían utilizarse con electrolitos acuosos como es mostrado en la **Figura 1**. Además, el uso de electrolitos acuosos permiten un incremento en la seguridad, menor impacto ambiental por el uso de solventes orgánicos y una disminución en los costos de producción de las baterías (ambientes con concentraciones de agua y oxígeno menores a 0.1 ppm) (Smith & Dunn, 2015).

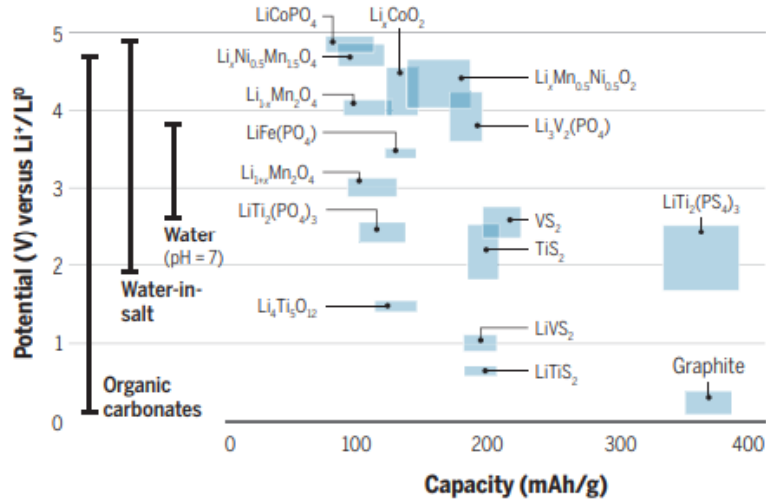


Figura 1. Electrodo utilizados para la intercalación de litio, el uso del electrolito "water-in-salt" nos permite desarrollar nuevos electrodos (Smith & Dunn, 2015).

La concentración de la sal de litio influye en la formación de la capa SEI y posterior expansión de la ventana electroquímica de estabilidad del electrolito acuoso (Ko et al., 2019). La inclusión de otra sal de litio forma el sistema denominado “water-in-bisalt” (WiBSE), las sales LiTFSI y trifluorometanosulfonato de litio (LiOTf) (21 m y 7 m respectivamente) permiten alcanzar una VEE de ~ 3.1 V. Esto permitió desarrollar una batería completa con los electrodos LiMn_2O_4 y TiO_2 y un voltaje de salida de 2.5 V. A través de métodos DFT (M05-2X/6-31+G(d,p)) los autores comprobaron que el potencial de reducción del LiOTf (0.2 V) es menor que el potencial de evolución de hidrógeno (2.63 V) demostrando su elevada estabilidad frente a la reducción (Suo, Borodin, et al., 2016).

Estos resultados demuestran la importancia de las energías de los orbitales frontera de las moléculas del electrolito, el potencial químico del cátodo debe ajustarse al orbital molecular ocupado con mayor energía (HOMO) del electrolito y el potencial químico del ánodo debería ajustarse al orbital molecular desocupado menos energético (LUMO). Este principio ha sido utilizado para el desarrollo de estos materiales (electrodos y electrolito) (Bhatt & O'Dwyer, 2015; K. B. Ludwig et al., 2023; Q. Wang et al., 2020; Yu et al., 2021).

Los contraiones (aniones) también cumplen un rol en la expansión de la ventana de estabilidad del agua, estos entran en contacto con el electrodo positivo retrasando así la evolución de O_2 , además estudios comparativos por L. Counstan et al., en 2017, realizados en electrodos de platino, oro y carbón vitreo demuestran una diferencia entre el uso de LiCl y LiTFSI (15 m en ambos casos) para la evolución de H_2 , esto es causado por la formación

de una película fluorada en el caso del LiTFSI tras la descomposición de sus aniones (Coustan & Bélanger, 2019).

La incorporación de los WiSE ha podido combinar cuplas como cátodos de alto voltaje junto a ánodos gráficos de bajo potencial para los cuales han podido expandir la ventana de estabilidad del agua. En 2017, Sun et al. utilizando un electrolito WiSE basado en LiTFSI (21 m) con una amplia $VEE_{el-acuo}$ (~ 3.0 V) que permite su uso como un componente de una batería de ion litio y que utiliza por primera vez un ánodo basado en TiS_2 acoplada a un cátodo de $LiMn_2O_4$ obteniendo una gran reversibilidad y un voltaje de salida de 1.7 V, este trabajo además plantea la posibilidad del uso de sulfuros metálicos para este tipo de sistemas acuosos (W. Sun et al., 2017). Este mismo año, Yang et al., utiliza fluoruro de litio para formar capas pasivantes en los ánodos basados en Li metálico y grafito y un cátodo basado en $LiVPO_4F$ que le permiten alcanzar voltajes de salida de hasta 4.0 V, utilizando el sistema LiTFSI 21 m – LiOTf 7 m en presencia de un eter altamente fluorado (HFE) ($VEE > 4.5$ V). Mediante métodos de MD los autores encuentran que el sistema WiBSE tiene un ordenamiento asimétrico que impide que las moléculas de agua se desplacen hasta la interfase interna de Helmholtz. A través de métodos DFT (M05-2X/6-31+G(d,p)) se calcula el potencial de reducción de la especie Li-HFE considerando el efecto del solvente utilizando el modelo de solvatación continua SMD y la constante dieléctrica del medio $\epsilon=20$ (Yang et al., 2017). Como se mencionó anteriormente, al trabajar en medios acuosos el pH tiene un rol importante en la reactividad del agua, a pH=5 un electrolito acuoso de LiTFSI (15 M) acoplado a un cátodo de $LiMn_2O_4$ y un ánodo basado en $FePO_4 \cdot 2H_2O$ permite desarrollar un sistema de capacidad altamente reversible y un voltaje de salida de 3.4 V. A este valor de pH se tiene una mayor separación entre los potenciales de evolución de H_2 y O_2 , el uso de $FePO_4$ se justifica por ser muy comercial y estable entre valores de pH entre 0 y 14 (Wang et al., 2018) (Y. Wang et al., 2018).

Otra característica importante mostrada por este tipo de electrolitos es su elevada conductividad iónica (iones litio en el caso de las LIBs). En 2018 a través de la combinación de métodos de dinámica molecular y espectroscopía infrarroja de femtosegundos, Joonhyung et al. encuentran que las moléculas agua jugarían un doble papel: transporte de los iones a través de nanocanales formados y como lubricante durante el transporte en estos sistemas, los contraiones tienen un papel importante en la formación de estructuras que forman finalmente estos nanocanales por lo que debe haber una evaluación de cualquier contraión, por lo general TFSI⁻, entre la conductividad iónica (disminuye al aumentar la

concentración) y la formación de la SEI (que retrasa la evolución de H_2 y O_2), finalmente un anión para ser seleccionado debería ser capaz de desorganizar la red tridimensional formada por las moléculas de agua por lo que esta debería contener múltiples sitios que puedan interactuar electrostáticamente con el medio que lo rodea, agente caotrópico (Lim et al., 2018).

En 2019, Sharma et al., desarrollaron una LIB con materiales económicos como son $LiFePO_4OH$ (ánodo) y $FePO_4$ (cátodo) y cuyo electrolito compuesto por LiTFSI (21 m) y LiOTf (7 m) ($VEE > 4.5$), esta batería muestra elevada ciclabilidad y un voltaje de salida de 2.6 V, además se encontró que la presencia de los grupos OH le confiere a los materiales mayor estabilidad en medio acuoso (Sharma et al., 2019). La intercalación y posterior incorporación de halógenos (Cl y Br) en la estructura de grafito (capacidad de 243 mAh/g) para el desarrollo de un cátodo el cual es acoplado a un ánodo basado en grafito protegido con un gel polimérico de un eter altamente fluorado (HFE) los cuales junto a un electrolito WiSE formado por LiTFSI y LiOTf (21 m y 7 m respectivamente) consiguen un voltaje de salida de 4.2 V, esto debido a que permite la inclusión de los halógenos formar una capa pasivante efectiva de LiF/LiCl (Yang et al., 2019) (Yang et al., 2019). Ko et al., reportan un electrolito acuoso “melting electrolyte” cuya VEE se aproxima a los 5 V. Este electrolito está compuesto de 2 sales de litio: trifluorometanosulfonil pentafluoroetanosulfonil imida de litio ($LiPTFSI$) y LiTFSI en una relación de $Li(PTFSI)_{0.6}(TFSI)_{0.4} \cdot 1H_2O$ (relación perteneciente al punto eutéctico de la solución determinada a partir de la solubilidad de las sales) y utilizando un electrodo de aluminio como colector en el ánodo, la amplia VEE mostrada por este sistema se atribuye a la gran estabilidad mostrada por la SEI formada que impide la evolución de hidrógeno. La alta concentración de sales impide la formación de clusters de agua reduciendo su reactividad, este fenómeno fue observado por espectroscopía Raman. Esta estructura fue corroborada a través de métodos DFT-MD encontrándose una estequiometría de $Li(PTFSI)_{0.6}(TFSI)_{0.4} \cdot 1H_2O$ (Ko et al., 2019). El uso de las baterías ocasiona un desgaste continuo en los electrodos, en consecuencia el uso de una capa protectora basada en grafito es colocada junto a las partículas de TiO_2 (ánodo), el cual junto a un cátodo basado en $LiMn_2O_4$ y utilizando LiTFSI (21 m) como WiSE, alcanza un voltaje de salida de 3.0 V, en este trabajo el grafito le confiere al sistema mayor ciclo de vida y mejor conductividad eléctrica entre el ánodo y el electrolito (Subramanya et al., 2019). Este mismo año, Borodin discute la importancia de utilizar métodos computacionales para la predicción de las reacciones redox (reducción y oxidación) de los componentes de un

electrolito a través de un descriptor calculado por la diferencia de los potenciales redox calculados de forma vertical y adiabática ($E_{\text{vert}}-E_{\text{adiab}}$) (Borodin, 2019).

Giurlani et al., en 2020 evaluaron los colectores (acero, titanio y cobre) en condiciones anódicas y catódicas, en baterías de ion litio que utiliza LiTFSI 20 m, encontrando que el titanio y acero muestran una mayor ventana de potencial electroquímico (2.50 y 2.80 V respectivamente); en tanto, el cobre como colector es rápidamente corroído (Giurlani et al., 2020). De acuerdo a Becker et al., este tipo de WiSE también puede formar híbridos con líquidos iónicos (IL) con la finalidad de incrementar la solubilidad de la sal de litio como el caso del LiTFSI cuya solubilidad en agua es de 21 m, mientras que en presencia de líquidos iónicos del tipo imidazolio esta solubilidad se incrementa hasta 60 m reduciendo la reactividad de estos electrolitos ($VEE = 3.9$ V). Mediante métodos de MD se observa que a diferencia de los aniones OTf, los aniones TFSI se absorben preferencialmente en la superficie catódica formando una zona de depleción de moléculas de agua suprimiendo la evolución de oxígeno (Becker et al., 2020). Entre los ánodos más utilizados con este tipo de electrolitos se tiene el TiO_2 . Subramanya et al. realizaron un tratamiento a este material formando películas de carbón sobre las partículas de este semiconductor confiriéndole (1) mayor conductividad y (2) una reducción entre el contacto de las moléculas de agua y el ánodo, mejorando así la ciclabilidad hasta por 11 veces y la eficiencia coulombica hasta un 29 % (Subramanya et al., 2019).

Recientemente, se ha propuesto el uso de una sal de litio junto a otros compuestos que permitan un mayor control de la cantidad de moléculas de agua. Ma et al., con la introducción de dioxano al sistema LiTFSI incremento la VEE del sistema hasta 4.7 V además de obtener velocidades de difusión de Li aceptables aún a -50 °C, permitiendo desarrollar LIBs para bajas temperaturas (Ma et al., 2022). Chen et al., en 2021 encontraron que agregando alcohol polivinílico al sistema saturado de LiNO_3 la ventana de VEE se expande hasta 3.2 V, explicado a través de la competencia en coordinación con el litio por parte del alcohol polivinílico, el agua y los aniones nitrato. La diferencia estructural entre el sistema con alcohol polivinílico (OSGE: electrolito gel sobresaturado) y sin él (electrolito gel saturado a temperatura ambiente RTSGE) fue estudiado a través de MD, corroborando un número menor de moléculas de agua coordinadas a los Li^+ en el OSGE (S. Chen et al., 2021). En un avance importante hacía el desarrollo de electrolitos más sostenibles (Figura 2), Xu et al. determinaron que la cantidad de la sal de litio (LiTFSI) puede ser reducida agregando urea al sistema obteniendo un electrolítico con una VEE de 3.3 V con la cual es

posible ensamblar LIBs con voltajes de salida de hasta 2.5 V. Además, se encontraron que el uso de KOH permite la formación de una capa SEI estable por descomposición del anión TFSI. Estos resultados fueron respaldados mediante técnicas computacionales. Por DFT estudiaron los potenciales redox del TFSI⁻, sus complejos con Li, y el efecto de agregar urea y acetamida; así como los mecanismos de posibles reacciones; este resultado demuestra que el TFSI tendrá una reducción preferencial en el sistema. Por MD encontraron que la estructura del electrolito tendría la siguiente fórmula $\text{Li}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.7}(\text{TFSI})_{0.8}$, es decir el número de coordinación para este electrolito (LiTFSI 4.5 m) es 0.7 siendo mucho menor al alcanzado en los sistemas WiSE (LiTFSI 27 m) en el que el número de coordinación es de 1.2, explicando así la alta estabilidad de este electrolito (Xu et al., 2022).

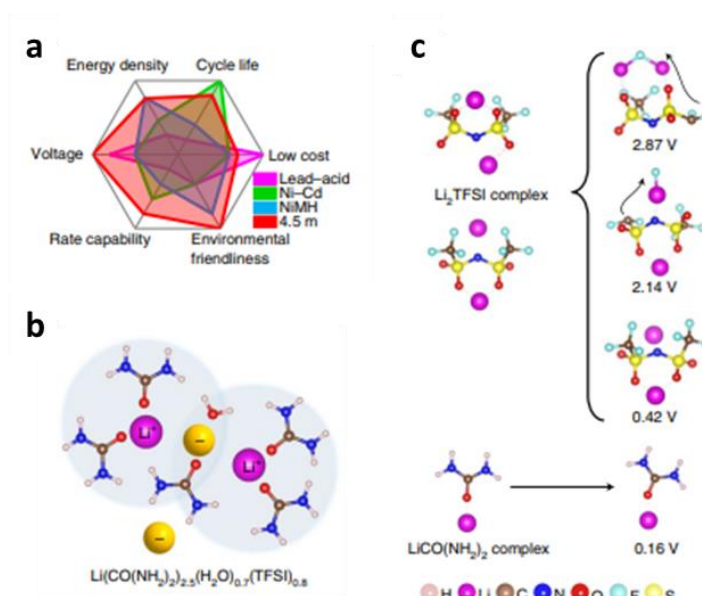


Figura 2. (a) Desarrollo experimental de un electrolito más sustentable aplicado a LIBs $\text{Li}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.7}(\text{TFSI})_{0.8}$ (b) Aplicación de métodos de MD para determinar la estructura interna de los electrolitos. (c) Aplicación de métodos DFT para la determinación y predicción de potenciales de reducción de los componentes de un electrolito (Xu et al., 2022).

De igual forma, la búsqueda de nuevos electrodos que se acoplen a las propiedades mostradas por el electrolito, continua. Kunduraci et al., evaluaron el uso del sistema LiTFSI 21 m junto a cátodos de alto voltaje MNC, encontrando mejores resultados que para electrolitos típicos basados en Li_2SO_4 y LiNO_3 , donde principalmente se suprime la disolución del vanadio (Kunduraci et al., 2022).

Las típicas sales de litio utilizadas para formar los WiSE son las especies fluoradas

como son el TFSI⁻, OTf⁻ o TPFSI⁻, ante esto un trabajo de gran importancia es el realizado por Lukatskaya et al., en 2018, en él se reporta el uso de una mezcla sales de acetato de litio y acetato de potasio (LiC₂H₃O₂, KC₂H₃O₂) que permiten alcanzar conductividades similares a la de los electrolitos comerciales y una VEE de 3.0 V. El ensamblaje de una LIB con TiO₂ y Li-Mn₂O₄ con un voltaje de salida de 2.1 V. Este tipo de electrolitos también permite una reducción de los riesgos y los costos de trabajar con las sales con elevada toxicidad. Mediante métodos de MD la estructura de los electrolitos es estudiada encontrándose que al agregar KC₂H₃O₂ el número de moléculas de agua a un catión es 1.3 evitando su transporte a la superficie de los electrodos (Lukatskaya et al., 2018). De igual forma, Zheng et al. desarrollaron un electrolito superconcentrado basado en LiNO₃ (LiNO₃:H₂O = 1:2). Los resultados encontrados muestran una VEE de 2.55 V, su uso en una batería muestra buenas performances y estabilidad (Voltaje de salida = 1.3 V). Los resultados de la dinámica molecular, corroborados por Rayos X por sincrotrón, demuestran que la estructura del electrolito superconcentrado es del tipo polimérico (comportamiento intermedio entre una cristal y una solución clásica); este tipo de estructura adoptada permite que los iones Li⁺ mantengan su movilidad por lo que no se observa una caída en la conductividad iónica del electrolito (J. Zheng et al., 2018). Turgeman et al. desarrollaron un electrolito utilizando LiCl 14 M y CsCl 4M, el cual muestra una VEE de 3.15 V utilizando un ánodo de grafito, el uso de este sistema permite desarrollar baterías con un voltaje de salida de 2.15 V, utilizando un electrolito sostenible. Los resultados computacionales indican que el rol que cumple el CsCl es el de disminuir el tamaño de los nano-canales formados por las moléculas de agua; además de transportarse a través de los mismo para suprimir la adsorción de H en el electrodo (Turgeman et al., 2022). Más recientemente, Wang et al. incluyeron una membrana que separa los electrolitos “water-in-salt” (en el lado del cátodo) y un electrolito basado en éteres CTE (en el lado del ánodo) para su aplicación en baterías de litio metálico con electrolitos acuosos de alto voltaje, si bien este trabajo no incluye métodos computacionales, los autores sugieren que la futura investigación debe enfocarse en la interfase líquido/líquido y como actúa la membrana utilizada (Q. Wang et al., 2024).

En la Figura 3 se muestra una gráfica del crecimiento anual en cuanto aplicaciones de métodos computacionales (DFT y dinámica molecular) en el desarrollo de nuevos electrolitos aplicados al campo de las baterías de ion litio. Además, se presentan trabajos relevantes por año en la investigación de LIBs con electrolito acuoso, desde la aparición del electrolito “water-in-salt” hasta nuevos sistemas híbridos que incluyen polímeros, líquidos

iónicos, cosolventes orgánicos, entre otros. En la gráfica se observa como los métodos computacionales permiten una comprensión más profunda de estos nuevos sistemas y que por esta razón los trabajos más relevantes del área incluyen estudios computacionales para respaldar los resultados obtenidos. También se incluyen trabajos netamente computacionales que estudian una serie de determinados tipos de especies químicas que pueden ser utilizados para desarrollar nuevos electrolitos.

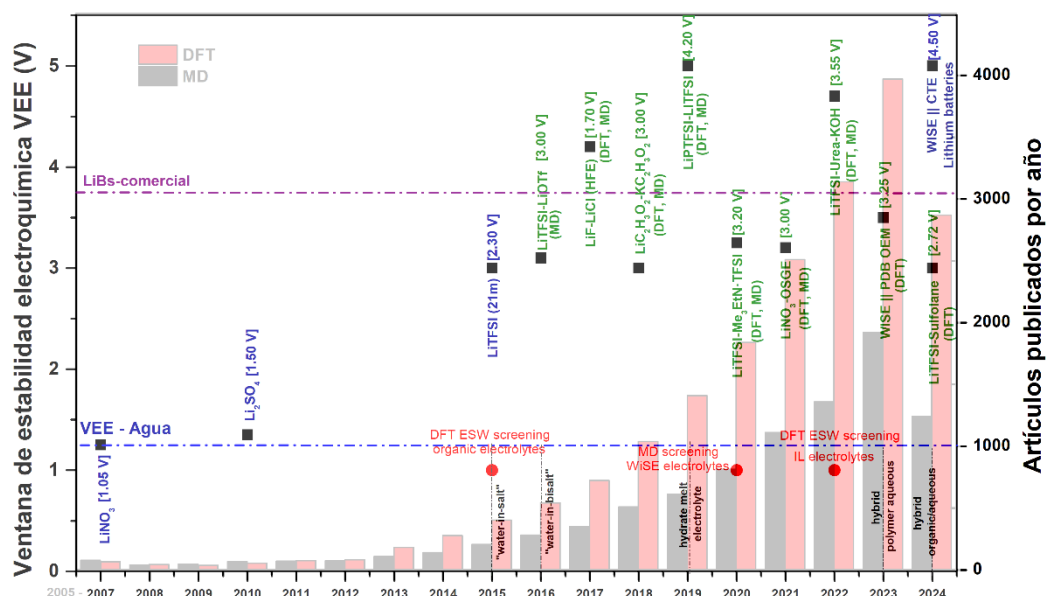


Figura 3. Número de trabajos por año sobre electrolitos para baterías de ion litio que incluyen estudios computacionales aplicando DFT o dinámica molecular (MD). Trabajos resaltantes por año relacionados a electrolitos para baterías acuosas con su ventana de estabilidad y el voltaje de salida al ensamblar una celda completa ([]). Solo resultados experimentales (azules). Incluye estudios computacionales (verde). Solo resultados computacionales (rojo).

Métodos computacionales en el estudio de ánodos y capa SEI

Al igual que el estudio de nuevos electrolitos, el desarrollo de baterías de ion litio también se ha enfocado en encontrar nuevos materiales anódicos los cuales por su característica le confieren mayor capacidad de almacenamiento de Li. En este sentido, el uso de materiales basados en grafeno ha sido uno de los principales enfoques debido a las notables propiedades mostradas por este material como son: alta área superficial y excelentes propiedades eléctricas (Kaskhedikar & Maier, 2009). La importancia del uso de materiales

basados en grafeno puede observarse en la Figura 4, donde se observa una gran proporción de este tipo de materiales sobre el total de investigaciones en ánodos para LIBs. En esta figura también podemos observar el crecimiento de la aplicación de métodos químico-computacionales los cuales permiten estudiar fenómenos superficiales y propiedades electrónicas en sólidos (A. Wang et al., 2018). Dentro de los fenómenos que son posibles estudiar para el desarrollo de un material catódico tenemos: potenciales de celda, energía para la difusión del litio, defectos químicos, y estructuras superficiales; mientras que para materiales anódicos es posible estudiar: conductividad, expansión de volumen en procesos de litiación/deslitiación y reversibilidad. Los resultados obtenidos tras el estudio de estas propiedades permite desarrollar experimentalmente materiales con capacidades y rendimientos superiores (Bhatt & O'Dwyer, 2015).

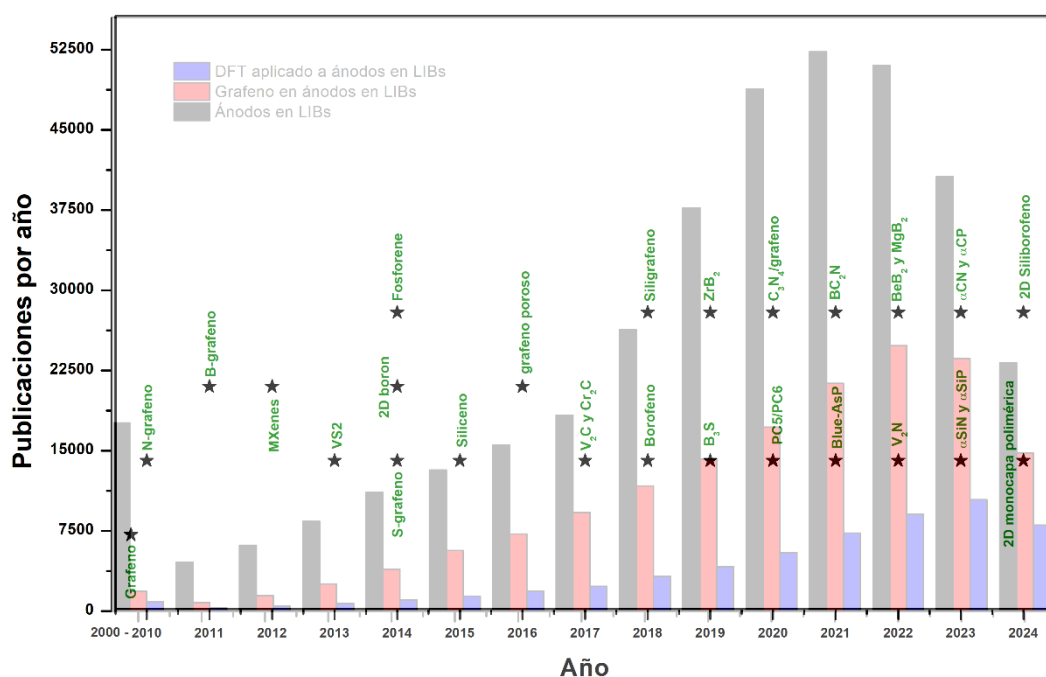


Figura 4. Evolución del número de investigaciones en el campo de los ánodos para baterías de ion litio (negro). Uso de grafeno en este tipo de ánodos (rojo). Uso de métodos computacionales basados de DFT en el campo de los ánodos para LIBs (azul). Además, se muestran materiales 2D que fueron estudiados por métodos DFT para su aplicación como ánodos en LIBs.

Los métodos DFT han sido ampliamente utilizados para estudios predictivos y de exploración de materiales 2D aplicados a baterías de ion litio Figura 4. Lv et al, estudiaron

monocapas de FeSe metálicos a través de métodos DFT (PBE+U Grimme-D2, k-point 5x5x1). Los resultados indican un comportamiento metálico cuando Li, Na y K muestra características metálicas confiriéndole al electrodo buena conductividad eléctrica y movilidad con bajas energías de difusión del transporte de los átomos metálicos (Lv et al., 2020). Zhao et al., estudiaron una monocapa polimérica basada en Ni-TABQ a través de métodos DFT. De acuerdo con los resultados de los cálculos este material tiene un comportamiento semiconductor con un pequeño band gap de 0.2 eV. Durante la adsorción del Li este material se torna metálico ($E_g=0$ eV) (X.-T. Zhao et al., 2023). En la búsqueda de encontrar materiales MXenos que puedan ser aplicados a LIBs, Zhao et al., realizaron un *screening* computacional aplicando DFT (PBE con polarización de spin, k-point 4x4x1) de diversos MXenos (M_2C , MC_2 , M_2N , MN_2 ($M = Sc, Ti, V, Cr$)). El Ti_2N y V_2N mostraron capacidades teóricas que triplican a la de grafito, y una baja barrera energética de difusión por lo que acelerarían los procesos de carga y descarga. Ambos materiales son prominentes candidatos para su uso como ánodos (X. Zhao et al., 2021). De forma similar MBenos (boruros metálicos) fueron estudiados por DFT (GGA + SOC con polarización de spin) para su uso como ánodos en LIBs. A través de un análisis mediante mapas de función de localización de electrones (ELF) de materiales MB_3 ($M=V, Nb$ y Ta) se observa que los electrones se localizan principalmente entre los átomos de boro, mientras que se observa una baja densidad electrónica alrededor de los metales indicando un carácter iónico en el enlace B-M. Estos materiales muestran barreras energéticas y voltajes de circuito abierto bajos haciéndolos excelentes candidatos para su uso como ánodos en LIBs (J. Wang et al., 2022). Monocapas del azul de AsP también fueron estudiadas previamente a su síntesis como candidatos para su uso en baterías de ion litio y sodio. El material, en principio semiconductor, tiene un comportamiento metálico en presencia de Li y Na, ofrecen voltajes de circuito abierto bajos 0.17 eV para Li_4AsP y 0.14 eV para Na_7AsP y barreras de difusión bajas de 0.17/0.15 eV and 0.08/0.07 eV para Li y Na respectivamente (J. Zhang et al., 2021). Patel et al, compararon los materiales 2D α -CN y α -CP para su aplicación como ánodos. El α -CP muestra una energía cohesiva de Li de -2 eV lo cual favorece su adsorción mientras que el α -CN posee una energía de cohesión de Li menor a la del Li metálico por lo que es descartado su uso para tales aplicaciones. La conductividad electrónica del α -CP es asegurada a través de un análisis de la densidad de estados electrónicos y cálculo del band gap. Este material muestra una pequeña barrera energética para la difusión de litio y una elevada capacidad teórica (1108.9 mAh/g) (Patel et al., 2023).

Materiales anódicos basados en grafeno también han sido estudiados a través de métodos DFT. De Souza et al. Estudiaron computacionalmente (B97-D/6-31G(d,p)) la relación entre la estabilidad estructural y las propiedades eléctricas y electrónicas del grafeno prístino y grafeno con defectos del tipo *Stone-Wales* (SW), encontrando que la adsorción de Li^+ es más estable en los bordes de los modelos grafénicos mediante interacciones electrostáticas. Los autores encontraron que la adsorción del ion es mejor para el SW grafeno debido a un exceso de carga entre los anillos hexagonales y heptagonales en este material sugiriéndolos como buenos candidatos para su uso en LIBs (L. A. De Souza et al., 2021).

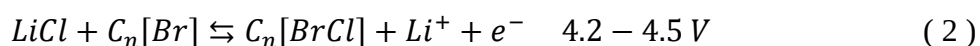
Adekoya et al, estudiaron el compuesto de nitruro de carbono/grafeno evaluando principalmente el efecto de la dimensionalidad de los materiales (1D/2D y 2D/2D). Los resultados de la evaluación de la densidad de estados proyectados (PDOS) mostraron que la estructura 1D/2D muestra una mejor conductividad y mayor capacidad teórica de almacenamiento de iones litio. Este estudio fue realizado utilizando el funcionales PBE con la corrección Grimme D2 para considerar las interacciones tipo Van der Waals. Los resultados teóricos de este estudio fueron posteriormente corroborados tras sintetizar y evaluar experimentalmente los materiales 1D C_3N_4 /grafeno y 2D C_3N_4 /grafeno. El material 1D C_3N_4 /grafeno alcanzó una capacidad experimental de 718.3 mAh/g muy cercano al valor obtenido por DFT 719 mAh/g (Adekoya et al., 2020). De igual forma el compuesto N,S-grafeno/LTO fue estudiado mediante métodos computacionales (PBE con polarización de spin, k-point 5x5x1) para respaldar los resultados experimentales obtenidos. De acuerdo a estos el efecto del dopaje con N y S cambia radicalmente la distribución de la carga en el grafeno, debilitando las interacciones electrostáticas y facilitando la difusión de los iones Li hacia el material. Los dopantes muestran una mayor energía de adsorción de Li mejorando la capacidad específica del material. Los dopantes permiten una disminución en la energía de activación para a difusión del Li en el material. Como resultado de esto el rendimiento electroquímico del material N,S-grafeno/LTO es mejorado significativamente (D. Wang et al., 2020). Este material, N-S grafeno, fue estudiado por Feng et al, para formar un compuesto con grafito natural. Este material alcanzó una capacidad de 531 mAh/g a 0.1C. Analizando la densidad de estados parcial PDOS del grafeno prístino y dopado con N y S se encontró que el punto Dirac en el grafeno prístino está a energías menores del nivel de Fermi y es desplazado a energías mayores en el grafeno dopado, esto es causado por la introducción de los estados del orbital P del nitrógeno. A través de un análisis de densidad de carga diferencial en 2 dimensiones se observa que el N se comporta como un punto de ganancia

de electrones de todo el sistema, mientras que los átomos de S y C como puntos de pérdida de electrones. Esto se da principalmente porque el N es un átomo más electronegativo que el S y C (Q. Feng et al., 2021). El efecto del N también fue evaluado cuando este es dopante del óxido de grafeno. Se evaluaron sistemas con 1 N y 1, 2 y 3 grupos epóxidos. Todos los materiales previos a la inserción de Li^+ muestran valores de band gaps pequeños. Al interactuar con los iones Li todos los materiales el band gap disminuye y adquiere un comportamiento metálico. Las energías de adsorción de los materiales e iones litio fueron analizados en 3 diferentes puntos: *hollow*, *bridge* y *top* en el anillo más cercano y lejano del átomo de oxígeno más próximo al nitrógeno. Se encontró que el sitio preferencial de adsorción es centrado en el anillo de carbonos (*hollow*). La energía de adsorción se incrementa con el número de grupos epóxidos en la matriz grafénica (Daula Shamim et al., 2020). La evaluación de materiales porosos basado en carbono también puede ser realizada a través de métodos DFT. Los modelos de carbonos porosos pueden ser formados a partir de la estructura del grafeno con átomos de carbono que imiten la formación de poros. Las propiedades electrónicas de estos modelos de grafeno poroso son dependientes del tamaño de poro y por ende su comportamiento para el almacenamiento de iones Li ya que estos interactúan electrostáticamente con los átomos de C ubicados en los borde de los poros (Celaya et al., 2023). Los defectos que pueden ser encontrados en el grafeno también cumplen un rol fundamental en el caso de compósitos como fue demostrado por Chang et al. quienes encontraron que la adsorción de Li^+ es desfavorable en el caso de grafeno prístino, pero mejora por la inclusión de defectos. Un similar comportamiento es observado en su interacción con partículas amorfas de Si, por lo que estos defectos no solo tienen relevancia para los procesos relacionados a la carga y descarga sino que le confieren una mejor estabilidad mecánica al material muy importantes en materiales que utilizan Si como materiales activos en LIBs (Chang et al., 2023).

Adicionalmente, al hablar tanto de electrolitos como ánodos es necesario mencionar la importancia de la interface entre estos y como la formación durante los procesos de carga y descarga de la batería da lugar a la formación de una capa pasivante denominada capa SEI. Esta SEI cumple un rol fundamental en la estabilidad y ciclabilidad de la batería. Con el objetivo de entender la formación de la SEI se han realizado diferentes estudios computacionales enfocados principalmente en los componentes químicos se forman tras la descomposición del electrolito. Tasaki & Harris, mediante métodos de dinámica computacional encontraron que la solubilidad de los componentes de la capa SEI, en 2 tipos

de solvente EC y DMC, no solo dependerá de la polaridad del solvente, sino que además del tamaño y estructura de las moléculas del solvente. La relación de solubilidades encontradas es la siguiente (Tasaki & Harris, 2010): $\text{LiEDC} < \text{LiOCO}_2\text{CH}_3 < \text{LiOH} < \text{LiOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 < \text{LiOCH}_3 < \text{LiF} < [\text{LiCO}_2]_2 < \text{Li}_2\text{CO}_3 < \text{Li}_2\text{O}$. Estos resultados tuvieron concordancia con los resultados experimentales que obtuvieron en trabajos previos (Tasaki et al., 2009). (Tasaki et al., 2009)

Chongying et al., mediante cálculos por dinámica molecular con campos de fuerza polarizables (variantes en el tiempo) estudiaron las interfases, en baterías acuosas con electrolitos del tipo “water-in-salt” formados por LiBr y LiCl, analizando la conductividad iónica, coeficientes de difusión de las moléculas de agua y litio, viscosidad y densidad. Los resultados obtenidos muestran una elevada conductividad de Li^+ sin embargo se observa un confinamiento de los aniones en la parte del cátodo. En el mismo trabajo el autor evaluó, mediante métodos DFT, el efecto de la inclusión de la sal de LiCl en el sistema encontrando que los procesos electroquímicos en este electrodo se dan según:



Este comportamiento es corroborado mediante técnicas electroquímicas experimentales. En el caso del electrodo modificado solo con Br el estado de oxidación es de -0.16 e, mientras que la inclusión de aniones Cl, el Br incrementa su estado de oxidación a -0.05 e (~ 0) debido a la electronegatividad del cloro que adquiere un estado de oxidación de -0.25 e. Este tipo de estudios permite plantear un mecanismo de intercalación el cual sugiere que las especies a intercalarse en el cátodo (carga) serían los aniones de las sales los cuales son oxidados a (Br^0 y Cl^0) mientras que en la descarga estos se desintercalan y se reducen para recombinarse con los Li^+ , formando nuevamente LiCl-LiBr (Yang et al., 2019).

1.2 PROBLEMÁTICA, JUSTIFICACIÓN CIENTÍFICA Y SOCIAL

Problemática

El mercado actual de almacenamiento y transporte de energía en dispositivos móviles está dominado por las LIBs las cuales ofrecen diversas ventajas sobre sus pares; sin embargo, esta tecnología está aún lejos de estar completamente optimizada ante los nuevos requerimientos del mercado como elevada densidad energética y de potencia, mayor seguridad, mayor velocidad de carga y descarga, mayor ciclabilidad, bajo costo, bajo impacto ambiental, entre otros. En consecuencia, la investigación y desarrollo de nuevos materiales que cumplan estos requerimientos también continua en crecimiento.

Para mejorar el rendimiento de un material, la comprensión de los fenómenos físicos y químicos se vuelve crucial ya que a partir de esta comprensión es posible controlar experimentalmente parámetros que nos permitan desarrollar materiales con mejores características para determinadas aplicaciones como el almacenamiento de energía. Sin embargo, los métodos experimentales de investigación, específicamente en el campo de las LIBs, son intensivas, lentas y costosas. Además, mediante estos métodos es excesivamente costoso o simplemente no es posible lograr una comprensión a nivel atómico de los fenómenos físicos y químicos presentes en estos materiales.

Por lo tanto, las herramientas químico-computacionales que han sufrido un crecimiento importante en los últimos años surgen como alternativas eficientes tanto para la predicción de propiedades como para el soporte de observaciones experimentales en el campo de las baterías de iones litio. Mediante el uso de estas herramientas es posible desarrollar electrolitos que puedan reemplazar a los comúnmente utilizados que muestran problemas de seguridad, causados principalmente por la gran volatilidad que tienen los solventes orgánicos y que pueden derivar en explosiones (Sharifi-Asl et al., 2019). De igual manera es posible estudiar propiedades químicas y electrónicas importantes para el desarrollo de materiales anódicos con mayor capacidad de almacenamiento de Li.

Justificación científica

El rendimiento de materiales aplicados a LIBs está dominado por fenómenos físicos y químicos a escala atómica llevados a cabo durante los procesos de carga y descarga.

Para el desarrollo de electrolitos aplicados a LIBs, la estabilidad electroquímica y la velocidad de difusión de los iones litio son de crucial importancia. Estas propiedades están relacionadas con parámetros termodinámicos y cinéticos de las especies químicas que forman el electrolito y que pueden ser estudiados mediante métodos computacionales. La estabilidad del electrolito puede ser aproximada a partir de la estructura electrónica y el valor de los orbitales ocupados más energéticos (HOMO) y orbitales desocupados menos energéticos (LUMO) o más específicamente a partir de los valores calculados de los potenciales de oxidación y reducción para cada especie química (Borodin, 2019). La difusión de los iones Li puede ser estudiada mediante la simulación de estos electrolitos y estará relacionada estrechamente con la estructura que formaran las especies químicas presentes. Estos métodos pueden ser utilizados para el estudio de electrolitos acuosos “superconcentrados” más seguros, con menor impacto ambiental y buena densidad energética (Yang et al., 2017). Con el propósito de hacer más sostenibles estas tecnologías, el uso de sales fluoradas comúnmente utilizadas como son el LiTFSI, LiTPFSI o LiOTf las cuales tienen un alto grado de toxicidad y elevado costo, será reemplazado por sales de litio de menor costo y más ecoamigables (Lukatskaya et al., 2018).

Para el desarrollo de materiales anódicos aplicados a LIBs, propiedades como conductividad eléctrica y estabilidad de la adsorción de litio son de gran importancia. Estas propiedades pueden ser estudiadas mediante la aplicación de métodos DFT y la evaluación de resultados como densidad de estados (DOS), estructura de bandas y band gap. La estabilidad hacia la adsorción del litio puede ser determinada a partir de los valores de energía de adsorción a partir de las cuales podemos predecir si un material puede almacenar eficientemente a los Li^+ o puede propiciar la formación de dendritas metálicas (Patel et al., 2023). Estos estudios pueden ser aplicados para evaluar el efecto de átomos como el N, O, F y S como dopantes y grupos funcionales en la matriz del grafeno y su desempeño como materiales aplicados a baterías de iones Li, Na y K. De igual manera, estos métodos nos permiten diferenciar el efecto de la configuración (grafítica, pirrólica o piridinica) que puede tomar un mismo dopante como es el nitrógeno, en su rendimiento como ánodo en una LIB.

Justificación social

Se espera que los problemas medioambientales de la actualidad sean atenuados mediante la migración del uso de suministros energéticos basados en combustibles fósiles renovables; sin embargo, debido a su naturaleza intermitente el uso de estas fuentes energéticas (solar o eólica) está estrechamente relacionado con el desarrollo de sistemas de almacenamiento y transporte de energía eficientes (IEA, 2022). El avance tecnológico en baterías de ion litio (LIBs), la cual es la tecnología más avanzada y aplicada, muestra diferentes problemáticas respecto a nuevas necesidades del mercado como puede ser mayor densidad energética o velocidad de carga junto a problemas de seguridad que en algunos casos se han mostrado (Fernandez et al., 2023; Tian et al., 2020). El avance de las LIBs se da por el descubrimiento de nuevos materiales como ánodos, cátodos, electrolitos, entre otros. Este descubrimiento puede ser acelerado mediante el uso de métodos computacionales, los cuales pueden ser utilizados para optimizar experimento de una forma más sostenible ambientalmente (G. L. C. de Souza, 2022; Fernandez et al., 2023).

En el Perú, surge un interés particular por el desarrollo de estas LIBs debido al reciente descubrimiento de importantes yacimientos de salares y mineral de litio, colocándose junto a Chile, Bolivia y Argentina, como países con importantes reservas de litio. En el caso del Perú la reserva supera los 2,34 millones de toneladas ubicados en la región de Puno (Osinermin, 2018) (PCM, 2018). Esto hace necesario realizar investigaciones dirigidas a una mejor explotación de estos recursos naturales con la finalidad de darle un valor agregado al mineral y no solo su comercialización como materia prima.

1.3 APORTE CIENTÍFICO

La presente tesis permite contribuir al desarrollo de la tecnología en el campo de las baterías de ion litio (LIBs) mediante la aplicación de métodos químico-computacionales para estudiar propiedades de nuevos materiales anódicos y electrolíticos.

Para el desarrollo de electrolitos acuosos superconcentrados se realizarán:

- Investigación de especies químicas que conforman un sistema electrolítico acuoso superconcentrado (aniones, aditivos y cosolventes) mediante la evaluación propiedades relacionadas a la reactividad química de estas especies y a la Ventana de Estabilidad Electroquímica del electrolito.
- La relación entre la estructura y la dinámica de las especies que forman el electrolito con la reactividad de este y las propiedades de transporte de carga importantes para el desarrollo de electrolitos aplicados a baterías de ion litio.
- De acuerdo con los resultados computacionales obtenidos se desarrollará LIB que utilice un electrolito acuoso “superconcentrado” seguro, económico y ecoamigable.

El estudio de nuevos ánodos será realizado a través del análisis de:

- El efecto de la funcionalización con grupos ($-NH_2$, $-OH$, $-F$ y $-SH$) de materiales grafénicos y su relación con la capacidad de almacenamiento de energía del material, la formación de la capa SEI y el crecimiento dendrítico de Li, Na y K.
- El efecto del dopaje con (N, O, F y S) de materiales grafénicos y su relación con la capacidad de almacenamiento de energía del material, la formación de la capa SEI y el crecimiento dendrítico de Li, Na y K.
- Evaluar el efecto del tipo de dopaje del grafeno con N (grafítico, pirrólico o piridínico) y su relación con la capacidad de almacenamiento de Li en estos materiales.

1.4 HIPÓTESIS

La aceleración del descubrimiento de nuevos materiales aplicados a baterías de ion lito puede ser realizado mediante la aplicación de métodos químico-computacionales de modelación y simulación como son los métodos mecánico-cuánticos (incluye DFT) y métodos de dinámica molecular.

El desarrollo de nuevos electrolitos puede relacionarse a propiedades electrónicas y termoquímicas relacionadas a la vez a la estabilidad química de las especies que conforman el electrolito a partir de cálculos aplicando DFT podemos predecir parámetros como la Ventana de estabilidad electroquímica (VEE) del electrolito, el cual es un parámetro crucial en el campo de las baterías. La velocidad de difusión del Li^+ en el electrolito puede ser estudiada mediante la aplicación de métodos de dinámica molecular, a partir del cual podemos estudiar la estructura que forman las especies químicas presentes en el electrolito y la dinámica de estos. La obtención de un sistema con una VEE amplia y velocidades de difusión de Li^+ aceptables, nos permitirá el desarrollo experimental de un electrolito aplicado a LIBs.

Propiedades importantes de materiales anódicos aplicados en LIBs como son la conductividad eléctrica y la energía de adsorción de Li pueden ser estudiados mediante la aplicación de métodos DFT. Los resultados de este estudio permitirán comprender el efecto de la inclusión de grupos funcionales y dopantes basados en (N, O, F, y S) en la estructura del grafeno y cómo éstos afectan su interacción con iones alcalinos (Li, Na y K); además del efecto de la configuración que puede tomar el N frente a su interacción con Li. La discusión de estas propiedades puede ser enfocada al campo de las baterías a través de la formación de una capa SEI estable y la posibilidad de un crecimiento dendrítico en estos materiales.

1.5 OBJETIVOS

Objetivo general

Investigar a través de métodos químico-computacionales las propiedades fisicoquímicas de nuevos materiales, en electrolitos y ánodos, que nos permitan desarrollar mejoras en las baterías de ion litio.

Objetivos específicos

- Evaluar mediante métodos computacionales empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) las propiedades electrónicas y termoquímicas de diferentes especies (aniones, aditivos y solventes) y su viabilidad de uso en el desarrollo de sistemas electrolíticos acuosos “superconcentrados”.
- Evaluar mediante métodos computacionales empleando Dinámica Molecular (MD) las propiedades estructurales y dinámicas de sistemas electrolíticos acuosos “superconcentrados” y relacionarlas con propiedades fisicoquímicas y electroquímicas como viscosidad, estabilidad y la mejora de las propiedades difusionales en las LIBs
- Seleccionar un sistema electrolítico acuoso “superconcentrado” a partir de los resultados computacionales (estabilidad electroquímica, estructura y conductividad iónica) para su desarrollo, caracterización y evaluación como electrolito aplicado en LIBs.
- Aplicar métodos computacionales para evaluar la adsorción de metales alcalinos (Li, Na y K) sobre ánodos basados en grafeno funcionalizado basalmente y dopado con especies basadas en O, N, F y S) y su relación con la capacidad de almacenamiento de energía de estos materiales, la formación de la capa SEI y el crecimiento dendrítico.
- Estudiar mediante métodos computacionales el dopaje de grafeno con nitrógeno en las diferentes configuraciones (gráfitica, piridínica y pirrólica) y su efecto en las propiedades físicas relacionadas a su desempeño como material anódico de baterías de ion litio.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Almacenamiento de energía y baterías

La energía es el principal recurso para el desarrollo de la civilización humana y está presente en muchas formas. De acuerdo a la División de Estadística de las Naciones Unidas esta puede ser clasificada en 2 tipos (United Nations Statistics Division, 2011): energía primaria y secundaria. La energía primaria es aquella cuyas fuentes incluyen extracción o captura y se encuentran en la naturaleza, como ejemplo de este tipo de energías tenemos: crudo de petróleo, carbón, biomasa, solar, geotérmica, etc. La energía secundaria es aquella en la cual mediante procesos de conversión es posible transformar la energía primaria, esta forma de energía puede ser utilizada directamente, entre los ejemplos encontrados para este tipo de energía se tienen: electricidad, gasolina, etanol, hidrogeno, calor, etc.

En los últimos años se ha sufrido un incremento importante en el consumo energético mundial. De acuerdo a reportes emitidos por la Agencia Internacional de Energía (IEA) en el 2012 se suministró aproximadamente 13.371 MTOE (megatoneladas de equivalentes de petróleo) lo cual representa un incremento del 10% y 119% al consumo de los años 2009 y 1973 respectivamente (International Energy Agency, 2013); además este porcentaje comprende una disminución en las fuentes basadas en combustibles fósiles, respecto al total de energía suministrada, de 87 a 82% para 1973 y 2012 respectivamente para estos mismos años el incremento en un 190% en la emisión de CO₂ (Aneke & Wang, 2016).

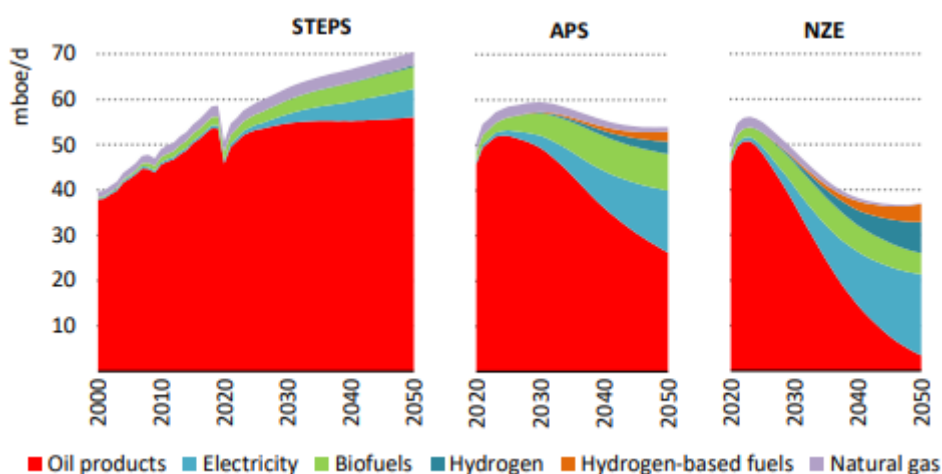


Figura 5. Demanda de energía primaria global y proyecciones al 2050 en distintos escenarios.(International Energy Agency, World Energy Outlook 2022) (IEA, 2022).

En ese sentido el almacenamiento de energía es, en la actualidad, una parte

importante de la cadena de suministro energético. Considerando que ningún sistema de almacenamiento es 100% eficiente (pérdida de energía en forma de calor) y que el mundo avanza hacia una economía en la que se utilicen menos combustibles fósiles (economía de carbón) es fácil ver que el almacenamiento de energía cumplirá un rol importante, tanto para el almacenamiento de energía actual como para el desarrollo de nuevas tecnologías que aprovechen recursos renovables para la producción de energía estable y segura. De acuerdo a las estimaciones sobre demanda energética global para el 2030 realizado por la Agencia Internacional de Energía (IEA), a pesar de haber caído en un 5% en 2020 por la situación generada por la pandemia de Covid-19, y teniendo en cuenta distintos escenarios de la recuperación de la economía global como son: el Escenario de Políticas de Estado (STEPS por sus siglas en inglés) es la política actual que plantea políticas específicas por sector, el Escenario de Promesas Anunciadas (APS) que considera que los compromisos asumidos por los gobiernos serán cumplidos en su totalidad y a tiempo y el Caso de Cero de Emisiones Netas al 2050 (NZE2050) que plantea un camino estrecho pero alcanzable de cero emisiones netas de CO₂ para el 2050; en todos los escenarios (Figura 5) se plantea un crecimiento en la demanda energética, con un crecimiento en la demanda de esta por fuentes renovables y un descenso en el uso de fuentes como carbón, petróleo y gas natural que permitan la reducción en las emisiones de CO₂ (IEA, 2022).

Entre los principales métodos de almacenamiento de energía se tiene a la tecnología de almacenamiento de energía eléctrica (EES), la cual convierte la energía eléctrica y la almacena en diferentes medios. Posteriormente, esta energía almacenada puede convertirse nuevamente en energía eléctrica cuando se requiera. La facilidad y escalabilidad de almacenamiento de energía hacen que las baterías de almacenamiento de energía eléctrica (BEES) apunten a ser la forma más eficiente para este tipo de aplicaciones.

2.2. Baterías de almacenamiento de energía

Una batería es un arreglo de celdas electroquímicas las cuales pueden ser conectadas en serie o en paralelo para producir electricidad, el voltaje de estas celdas está determinado por las reacciones electroquímicas que lo conforman. La celda electroquímica está formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito que puede ser sólido, líquido o un gel y una membrana separadora (Figura 6). Este sistema convierte energía eléctrica en energía química y viceversa (dependiendo de la fase). Durante la fase de descarga se producen reacciones electroquímicas en los electrodos y la corriente eléctrica fluye por el circuito

externo de ánodo a cátodo. En la fase de carga se aplica un voltaje externo para causar las reacciones inversas en los electrodos y así cargar la batería nuevamente.

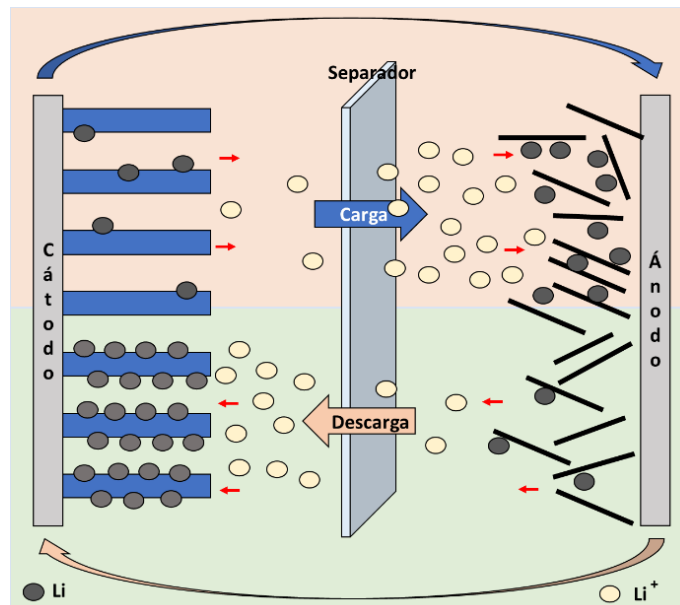


Figura 6. Funcionamiento de una batería (ion-litio).

2.2.1. Clasificación de las baterías

Las baterías son clasificadas en 5 grandes grupos (Dehghani-Sanij et al., 2019):

a) Baterías Primarias: Este tipo de batería no es recargable ni reciclable. Se caracterizan por ser sencillas y poco mantenimiento, dentro de ella encontramos a las pilas alcalina y zinc-carbón.

b) Baterías secundarias: Este tipo de baterías son recargables. Este tipo de baterías son actualmente muy comerciales por su uso en dispositivos electrónicos portátiles: celulares, computadoras portátiles, tabletas portátiles, drones, entre otros; más recientemente este tipo de baterías se están desarrollando para su uso en vehículos eléctricos e híbridos. Entre las principales baterías secundarias tenemos plomo-ácido, ion-litio, níquel-hidruro metálico, níquel-cadmio, flujo redox, etc.

c) Red de almacenamiento de energía: Este tipo de baterías suministran grandes cantidades de potencia de alta calidad en periodos largos de tiempo. Dentro de ella tenemos a las baterías de flujo (baterías de flujo redox) y sulfuro de sodio. Las baterías de Plomo-Acido y ion-Litio pueden ser adaptadas a este tipo, sin embargo, por su densidad energética estas pueden ser utilizadas en escala pequeña.

d) Celdas de Combustible: En el caso de este tipo de celdas, la energía química de un combustible es convertida a energía eléctrica. Las celdas de combustible están compuestas de un ánodo, un cátodo y una membrana electrolítica. Este tipo de celdas poseen una conversión eficiente, escalamiento y confiabilidad. Sin embargo, tienen un costo capital elevado y es necesario el uso de combustibles fósiles.

e) Capacitores electroquímicos (supercapacitores): estos poseen elevada potencia de salida en cortos periodos de tiempo. Estos pueden ser recargados en cortos periodos de tiempo, tienen una alta eficiencia, elevado ciclo de vida, y alto poder específico. Sin embargo, tienen baja densidad energética (a diferencia de las baterías), corto tiempo de descarga y caídas lineales de voltaje.

A continuación, se presenta un cuadro comparativo entre las tecnologías más avanzadas en el desarrollo de baterías (Agwu Daberechi D., Opara F. K., Chukwuchekwa N, 2017)(Hannan et al., 2018):

Tabla 1.
Resumen de diferentes tecnologías de baterías para almacenamiento de energía (BES).

Parámetros	Plomo-ácido	Ion-litio	Sulfuro de sodio	Níquel-Cadmio
Tiempo de vida (años)	5-15	5-15	10-15	10-15
Ciclos	500-1000	1000-10000	2500	2000-2500
Eficiencia de descarga %	85	85	85	85
Eficiencia por ciclo %	70-80	90-97	75-90	60-70
Autodescarga	0.1-0.3	0.1-0.3	0	0.2-0.6
Voltaje nominal (V)	2.0	3.6	---	1.25 V
Tiempo de respuesta	Ms	ms	Decenas de ms	ms
Densidad energética (Wh/L)	50-80	200-500	150-250	60-150
Densidad de potencia (W/L)	10-400	1500-10000	140-180	80-600
Tolerancia a la sobrecarga	Alta	Muy baja	---	Moderado
Estabilidad térmica	Poco estable	Estable	---	Poco estable

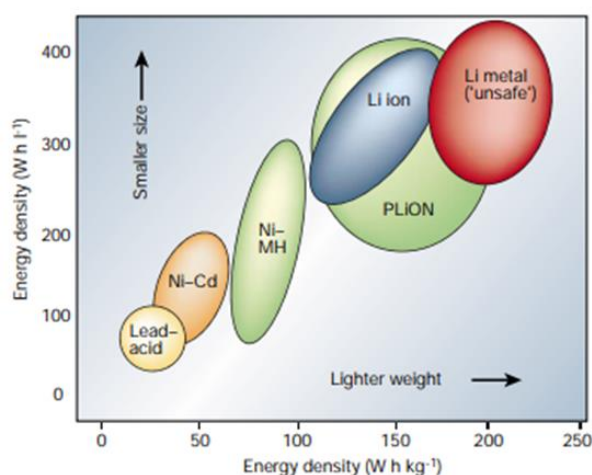
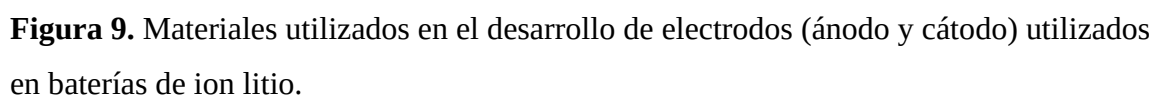
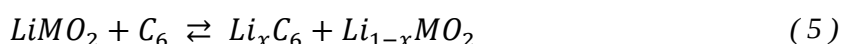
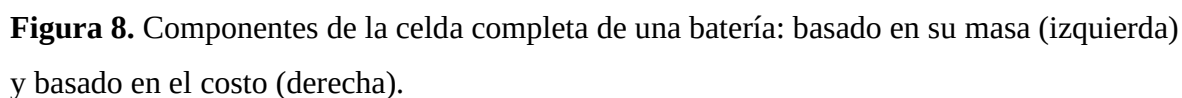


Figura 7. Densidades energéticas gravimétricas y volumétricas de diferentes tipos de baterías (Tarascon & Armand, 2001).

En la **Tabla 1** se muestran las principales características de diferentes tipos de baterías, en ella se observa que todas las baterías muestran un tiempo de vida entre 5 y 15 años con una eficiencia de descarga del 85%. Además, se pueden notar las diferentes ventajas mostradas por las baterías de ion litio, con respecto al resto, como son: mayor ciclabilidad, mayor densidad de potencia, mayor densidad energética, elevado tiempo de respuesta, entre otros. En la Figura 7 se observa que las baterías de ion-litio son más pequeñas, livianas y poseen mayor densidad energética que los otros tipos de baterías, por lo que es la tecnología más ampliamente investigada, debido entre otros factores a la inseguridad mostrada por las baterías basadas en litio metálico (Hannan et al., 2018).

2.3. Baterías de ion-Litio (LIBs)

Desde el desarrollo comercial en Japón por Asahi Kasei Compani en 1991, las baterías de ion-litio (LIBs) han tenido una rápida aceptación en el mercado. Las LIBs están basadas en el litio, el cual es el elemento metálico más ligero (radio iónico pequeño y coeficiente de difusión elevado) propiedad que le da una elevada densidad gravimétrica, además el litio es el metal más electropositivo (3.04 V vs electrodo estándar de hidrogeno) dándole una elevada densidad energética (Tarascon & Armand, 2001). El ensamblaje de LIBs comprende un cátodo, un ánodo, el electrolito soporte (solvente y sal de litio), un separador y otros aditivos que son agregados para incrementar la eficiencia. Para la



2.3.1. Materiales catódicos

La primera generación de baterías de ion-litio comercializadas utilizaban el LiCoO_2 (LCO) como material catódico, ya que este material ofrece una buena densidad energética por su alta capacidad teórica (136 mAh/g) y un voltaje nominal de 3.9 V (vs. Li^+/Li), sin embargo las desventajas mostradas por cátodos LCO son su alto costo, toxicidad y la evolución de O_2 luego de una sobre carga (Belov & Yang, 2008; Mizushima et al., 1980). Recientemente se empezaron a utilizar electrodos basados en LiFePO_4 (LFP) específicamente por su estabilidad térmica y porque poseen una capacidad de 120 mAh/g, sin embargo estos materiales poseen una baja conductividad electrónica e iónica y un relativo bajo potencial de trabajo (3.45 V) y el cual al formar un compósito con carbón, obtenido a partir de glucosa y tras un tratamiento térmico a 700 °C, alcanza capacidades de hasta 170 mAh/g (Le Thanh Nguyen Huynh, Hoang Hai Au Nguyen, 2019).

En los últimos años la investigación para el desarrollo de se ha enfocado en óxidos metálicos (Ni, Mn, Cr y V) ya que estos presentan características superiores a los materiales utilizados comercialmente, por ejemplo los cátodos basados en LiNiO_2 muestran una capacidad de retención que depende del potencial de trabajo el cual varía de 95% a 75% a 4.1 V y 4.3 V para capacidades iniciales de 164 y 232 mAh/g respectivamente (Yoon et al., 2017). Para el LiMnO_2 utilizado como cátodo en baterías de ion-litio se ha encontrado una capacidad de retención de 84.9 % con capacidades iniciales de 162.6 mAh/g y un voltaje de trabajo de 4.4 V (Wenming Tong, Qingxin Chu, Yujia Meng, Xiaofeng Wang, Bin Yang, Juanjuan Gao, 2018). Los cátodos basados en LiCr_2O_5 muestra una capacidad de retención del 86% para una capacidad específica de 160 mAh/g (X. Feng et al., 2017). La morfología de los materiales tiene una gran importancia en el performance de una batería lo cual es evidenciado en el caso del V_2O_5 , este material comercial muestra una capacidad específica de 98 mAh/g mientras que su análogo con una morfología de nano-flores alcanza los 241 mAh/g a un voltaje de trabajo de 4.0 V (Karthik et al., 2019).

2.3.2. Materiales anódicos

Las baterías de ion litio comerciales actualmente utilizan en su mayoría el grafito como material anódico, debido a su elevada capacidad teórica (372 mAh/g) una baja pérdida de capacidad, ciclabilidad, eficiencia coulombica y un voltaje de inserción de litio de 0.125V (Kheirabadi & Shafiekhani, 2012). Como una alternativa al uso de materiales grafíticos, como ánodo, se tiene al titanato de litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) el cual muestra mayores tiempos

de vida y mayor estabilidad térmica. Sin embargo, este material posee una capacidad teórica de 175 mAh/g y un voltaje de inserción de litio de 1.5 V lo cual disminuye el voltaje de la celda completa. El uso de este tipo de materiales es restringido a ciertas áreas donde se necesita almacenar energía de manera estacionaria y no es importante una alta densidad energética (Q. Wang et al., 2019). Por tanto, la investigación en el campo de los materiales como ánodos en baterías de ion litio se centra en incrementar la capacidad y el voltaje de trabajo de estos materiales, como alternativas se tiene los ánodos de silicio, los cuales cuentan con una capacidad de 4200 mAh/g pero su volumen el cual varía hasta en 400% durante los ciclos de carga-descarga y su baja conductividad iónica restringen su aplicabilidad, una solución a esta problemática es la formación de compósitos con grafeno solucionan los problemas de ciclabilidad y conductividad (M. S. Wang et al., 2019).

Otra alternativa para el desarrollo de ánodos con capacidades específicas elevadas se basa en el uso de grafeno y sus derivados. El uso de nano-capas de grafeno como material anódico muestra una capacidad específica de 460 mAh/g con buena reversibilidad y ciclabilidad a 0.5 V (G. Wang et al., 2009). El grafeno dopado con nitrógeno muestra una capacidad específica de 600 mAh/g con voltajes de trabajo de 0.01 a 3.0 V (Xing et al., 2016). La morfología es importante también para el desarrollo de ánodos, el uso de microesferas porosas de grafeno (3DGPM) las cuales poseen una capacidad específica de 551.4 mAh/g e incrementan la estabilidad de los electrodos ya que la morfología evita problemas de expansión de volumen e incrementa la velocidad de transferencia electrónica (B. Zhu et al., 2019).

2.3.3. Electrolitos

El electrolito en las baterías de ion litio son los encargados de transportar los iones litio de ánodo a cátodo y viceversa. El electrolito está formado por un solvente y una sal de litio o por un sólido que contenga iones litio, en algunos casos se agregan aditivos para mejorar la performance de las baterías. En la actualidad se han desarrollado electrolitos de varios tipos entre los cuales tenemos: acuosos, no acuosos, geles, sólidos poliméricos, líquidos iónicos y electrolitos sólidos. Entre las principales características que tiene que tener un electrolito se tiene una elevada conductividad iónica, amplia ventana de estabilidad electroquímica (ESW), amplio rango de estabilidad térmica, formación de una capa SEI estable, estabilidad química, químicamente sostenible y no ser un conductor electrónico (Eshetu et al., 2020). Las baterías de litio comerciales, actualmente utilizan electrolitos no

acuosos basados en solventes orgánicos basados principalmente en carbonatos de alquilo (carbonato de etileno EC, carbonato de dimetilo DMC, etil metil carbonato EMC o carbonato de dietil DEC) junto a una sal de litio, hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) (Figura 10) (Aurbach & Gottlieb, 1989) (Etacheri et al., 2011). Sin embargo, el uso de este tipo de electrolitos muestra deficiencias en cuanto a la seguridad de estas baterías ya que estos solventes son altamente inflamables. Esta baja estabilidad térmica ocasiona en algunas casos explosiones o accidentes relacionados con fuego por una mala manipulación de este tipo de baterías (Sharifi-Asl et al., 2019). En ese sentido como una alternativa surgen los electrolitos sólidos ya que estos tienen una elevada estabilidad térmica, electroquímica y mecánica, sin embargo este tipo de electrolitos muestran problemas de conductividad iónica y contaminación que puede modificar su estructura, además de resistencias interfaciales entre el electrolito y los electrodos (F. Zheng et al., 2018). Similar es el caso del uso de líquidos iónicos como electrolitos, estos ofrecen ventajas en cuanto a la volatilidad del solvente incrementando la seguridad de las baterías basadas en estos, sin embargo debido a su elevada viscosidad estos tienen una baja conductividad iónica (D. Dong et al., 2018). Finalmente, el uso de electrolitos acuosos para este tipo de baterías está limitado por la estrecha ventana de estabilidad electroquímica del agua (1.23 V).

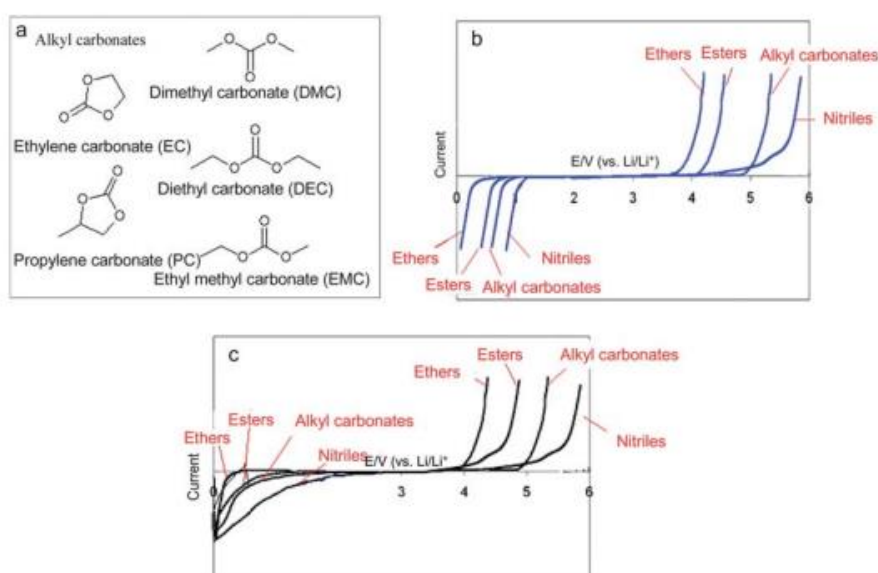


Figura 10. Comportamiento electroquímico de electrolitos utilizados en baterías de ion litio (a) alquil carbonatos (b) solventes orgánicos y (c) soluciones con sales de litio en diferentes solventes orgánicos (Etacheri et al., 2011).

2.3.4. Interfase electrolito sólido

La interfase electrolito sólido es un componente de gran importancia en el funcionamiento de una batería, es una capa formada por los materiales generados durante la descomposición del electrolito en los primeros ciclos de carga y descarga (~3 primeros). El comportamiento futuro de la batería en términos de reactividad y estabilidad de los electrodos y reacciones redox que ocurren en la superficie de los electrodos (ciclado, capacidad y seguridad) están íntimamente ligados a la formación de esta capa pasivante tanto en el ánodo como en el cátodo. La ventana de estabilidad electroquímica está definida por la diferencia energética entre el HOMO y LUMO del electrolito utilizado por lo que la aplicación de voltajes fuera de este rango contribuye a la descomposición del electrolito (Figura 11) (Manthiram, 2017), el cual forma una capa pasivante (SEI) que impide la continua descomposición del solvente por lo cual esta debería tener una baja conductividad eléctrica. Para baterías convencionales que utilizan grafito como ánodo se ha observado que la SEI está formada por diferentes compuestos, tales como: carbonato de dietilo, etileno, dióxido de carbono, óxido de litio, y carbonato de litio (M. S. Wang et al., 2019). En el caso de otros materiales anódicos como el silicio la formación de la SEI tiene problemas de estabilidad mecánica debido a los grandes cambios volumétricos sufridos por los electrodos durante los ciclos de carga y descarga (Heiskanen et al., 2019; M. S. Wang et al., 2019). Finalmente para ánodos basados en litio metálico la formación de la SEI cumple un rol fundamental en la pasivación de este electrodo lo cual inhibe el crecimiento de dendritas de Li que pueden ocasionar un corto circuito en el sistema, una posible solución a este problema se basa en utilizar una capa pasivante de LiF sobre el electrodo de litio (Z. S. Wu et al., 2012).

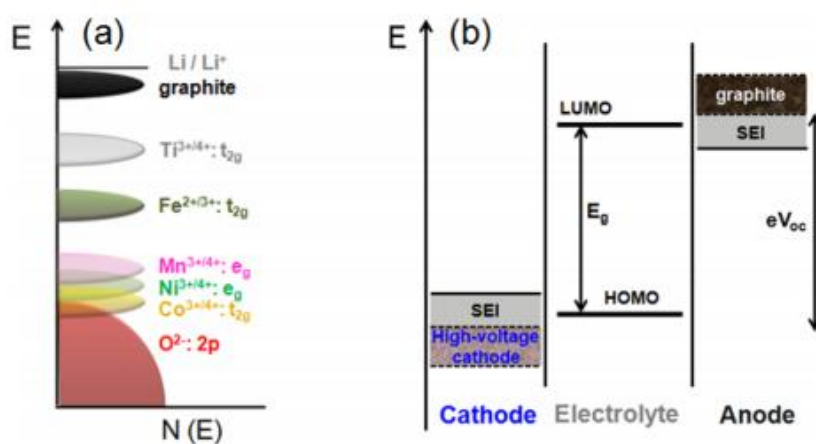


Figura 11. (a) Cuplas redox con potenciales de oxidación superiores a la banda 2p del

oxígeno y (b) Diagrama de niveles de energía del ánodo, cátodo, electrolito y las SEI formadas que permitirían la expansión de la ventana de estabilidad del solvente.(Manthiram, 2017)

2.3.5. Termodinámica en baterías

En general, como todo sistema químico, la conversión de energía electroquímica se regirá bajo los principios de la termodinámica (Winter & Brodd, 2004) . Por lo tanto, para las transformaciones electroquímicas reversibles se tiene:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Donde: ΔG es la energía libre de Gibbs, energía perteneciente a una reacción que puede producir trabajo. ΔH es la entalpía, energía liberada durante la reacción, T es la temperatura absoluta y ΔS es la entropía, cuya expresión $T\Delta S$ al calor liberado por la reorganización de los materiales.

Debido a que en estos sistemas se transforma energía química en energía eléctrica, la relación de esta transformación estará dada por:

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

Donde: n : es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y E es el voltaje de la celda producido por la reacción química.

2.3.6. Cinética en baterías

De acuerdo con lo mencionado, la energía disponible en una batería dependerá de las reacciones electroquímicas que se dan en los electrodos, el diseño de estos, la conductividad del electrolito, las características del separador, entre otros factores que influyen en las reacciones de transferencia de carga, los fenómenos de difusión, transporte de masa y la pérdida de energía. Además, los problemas de polarización que sufre la batería están relacionados a los fenómenos antes mencionados. En las baterías existen tres tipos de polarización que afectan la cinética de la batería (Winter & Brodd, 2004): (1) la polarización por activación que está relacionado a la cinética de transferencia de carga de las reacciones redox que ocurren en la interface electrodo-electrolito tanto en el ánodo como en el cátodo; (2) la polarización óhmica atribuida a la resistencia en los componentes de la celda principalmente causadas por problemas de contacto; (3) la polarización por concentración

en el que la velocidad de la reacción es limitada por el transporte de masa durante los procesos de carga y descarga. De acuerdo a esto la polarización estará dada por:

$$\eta = E_{OCV} - E_T \quad (8)$$

Donde: E_{OCV} es el voltaje a circuito abierto y E_T es el voltaje terminal de la celda al fluir una corriente i .

Las curvas de descarga son una medida directa para determinar las características de una batería, ella nos sirve para determinar la capacidad, el efecto de la velocidad de descarga, la temperatura y el estado de la batería. En la Figura 12, se presenta una curva de descarga en la que se pueden apreciar los diferentes tipos de polarización.

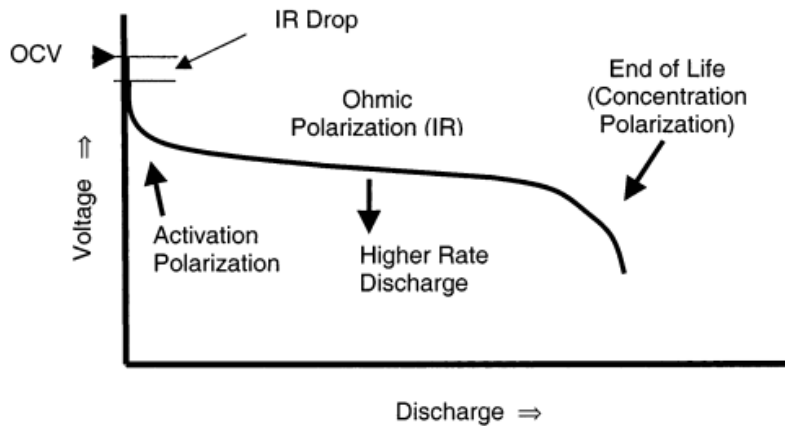


Figura 12. Curva de descarga de una batería mostrando los diferentes tipos de polarización (Winter & Brodd, 2004).

2.4. Teoría y métodos computacionales

2.4.1. Ecuación de onda de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos (J. G. Lee, 2016)

La ecuación de Schrödinger nos brinda información del comportamiento de los electrones en un sistema (átomo, moléculas, iones, etc). La estructura electrónica de cualquier especie química puede ser determinado a partir de su solución:

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (9)$$

Donde: Ψ es la función de onda, E la energía de la partícula en la posición r y $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano. Este operador engloba la suma de los términos energéticos cinéticos y potenciales.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{|r_{ij}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_{ij}|} \quad (10)$$

Donde i, j y n representan a los electrones e I y N a los núcleos

Debido a la gran diferencia entre las masas de los protones y los electrones ($\frac{m_p}{m_e} = 1836$), las velocidades a las que se mueven los electrones serán mucho mayores a la de los núcleos, por lo que es posible cuantizar el movimiento de los e^- considerando fija la posición de los núcleos, por tanto, la energía potencial de los núcleos es cero y la energía potencial entre los núcleos se considera constante. Por lo que la energía total del sistema puede considerarse como la suma de las energías de los electrones y de los núcleos (Aproximación de Born-Oppenheimer):

$$E_{total} = E_{nucleo} + E_{electron} \quad (11)$$

Debido a lo complejo de la resolución de la ecuación (7) que solo puede ser resuelta para sistemas de un solo electrón, una serie de aproximaciones son utilizadas para sistemas más complejos que contengan n -cuerpos (núcleos y electrones) como son las moléculas. Dentro de estas tenemos por ejemplo el método de Hartree (quien introdujo el procedimiento denominado de campo autoconsistente (SCF), sin embargo, no considera los principios de la mecánica cuántica como el principio de antisimetría o el principio de exclusión de Pauli, además no toma en cuenta las energías de intercambio y correlación de los electrones.

2.4.1.1 Método de Hartree-Fock

Este método evita la sobre simplificación del método de Hartree, y aproxima la función de onda de n -electrones como la combinación lineal de funciones de onda de un electrón que no interactúan entre sí, expresados como una determinante de Slater:

$$\Psi(r_1, r_2) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) - \Psi_2(r_1)\Psi_1(r_2)] \quad (12)$$

El cual corrige el principio de antisimetría: $\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1)$

Si ahora consideramos el espín de estas partículas (1 y $\downarrow$), la función de onda puede ser reescrita según:

$$\begin{aligned}\Psi(r_1, r_2, \uparrow, \downarrow) &\approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1, \uparrow) & \Psi_2(r_1, \downarrow) \\ \Psi_1(r_2, \uparrow) & \Psi_2(r_2, \downarrow) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(r_1, \uparrow)\Psi_2(r_2, \downarrow) - \Psi_2(r_1, \uparrow)\Psi_1(r_2, \downarrow)]\end{aligned}\quad (13)$$

Aquí notamos que si dos e^- ocupan el mismo spin (2 columnas o filas iguales), la determinante se hace cero por lo que la función de onda no existe y se cumple el principio de exclusión de Pauli.

Considerando esto, la ecuación de Schrödinger quedaría expresada como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ext}(r) + U_{ij}(r)\right)\Psi(r) = E\Psi(r)\quad (14)$$

La resolución de esta ecuación para el cálculo de la energía será:

$$E = \sum_{i,j} \int \Psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ext}(r) + U_{ij}(r)\right) \Psi_i(r) dr\quad (15)$$

La complejidad de la resolución de esta ecuación radica en el último término el cual puede ser dividido en la energía de Coulomb por la interacción de los electrones i y j (o energía de Hartree) y la energía de correlación surgida de la naturaleza antisimétrica de la función de onda:

$$E = E_{cinética} + E_{ext} + E_{Hartree} + E_X\quad (16)$$

La energía de correlación (E_X) de signo negativo implica que los electrones con espines similares (1 o $\downarrow$) no interactúan entre sí.

2.4.2. Teoría del funcional de la densidad (J.J.W, 2013)

La resolución de la ecuación de Schrödinger puede ser realizada mediante los métodos de Hartree-Fock, interacción de configuraciones (IC), perturbativos, cluster acoplado,

correlación electrónica no dinámica y otros, dependen del conocimiento de la función de onda. Considerando que la función de onda depende de la posición de cada electrón en el sistema, 3 coordenadas espaciales y una coordenada de espín por cada e-, la función de onda tendrá una elevada complejidad y elevado costo computacional limitando su aplicación. Por esto, los teoremas presentados por Khon y Sham respecto a la densidad electrónica y los funcionales de energía para el desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) tan importantes.

El uso de la densidad electrónica $\rho(r)$ para resolver el problema de n electrones reduce el número de variables de $3n$ a n . Además, la densidad electrónica es una cantidad observable y no depende del número de electrones en un sistema. Esta densidad electrónica está definida como el número de electrones por unidad de volumen en un punto r dado. En DFT, la densidad electrónica es expresada por la suma de un conjunto de cuadrados de orbitales ocupados Φ_i que no interactúan entre sí:

$$\rho(r) = \sum_i |\Phi_i(r)|^2 = 2 \sum_i^{ocup} |\Phi_i(r)|^2 \quad (17)$$

Donde Φ_i son los orbitales de Khon-Sham. La constante 2 representa la conversión de los orbitales con amplitudes positivas o negativas a una densidad electrónica positiva.

Al realizar la sumatoria de las densidades electrónicas en todo el espacio se obtendrá el número total de electrones:

$$\int \rho(r) dr = n \quad (18)$$

2.4.2.1 Teoremas de Khon-Sham

La DFT se basa en dos teoremas. El primer teorema se refiere a que la energía del estado fundamental (gs) de un sistema es un funcional único de la densidad electrónica. Es decir, el potencial externo U_{ext} es la medida de la interacción Coulómbica entre los electrones y el núcleo U_{li} . El segundo se refiere a que la densidad electrónica que minimiza la energía de los funcionales es la verdadera densidad electrónica que corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger. Esta minimización se da aplicando el principio variacional:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] \geq E_{gs} \quad (19)$$

A diferencia de la aproximación de Hartree-Fock, Khon y Sham introducen términos de interacción obteniendo:

$$E_{cinética} = E_{cinética}^{no\ int} + E_{cinética}^{int} \quad (20)$$

$$E_H + E_X = E_H + E_X + E_c^{int} \quad (21)$$

Agrupando estos términos de interacción en uno solo, se obtiene la energía de intercambio y correlación (E_{XC}). Finalmente, la energía total de un sistema en el campo de la DFT será:

$$E = E_{cinética}^{no\ int} + E_{ext} + E_H + E_{XC} \quad (22)$$

Este término de intercambio y correlación (E_{XC}) al ser desconocido es calculado mediante aproximaciones.

2.4.2.2 Energía de intercambio y correlación

La energía de intercambio y correlación engloba todos los efectos cuánticos del sistema y puede ser separado en términos de la energía de intercambio de los electrones con un mismo espín (E_C) y la energía de correlación de electrones con espín diferente (E_X).

$$E_{XC} = E_C + E_X \quad (23)$$

En términos de los potenciales la ecuación de Schrödinger quedaría expresada como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{eff}(\rho(r)) \right] \Phi_i(r) = \hat{H}_{KS} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (24)$$

Donde $\hat{H}_{KS}$ y Φ_i son el hamiltoniano y los orbitales de Khon-Sham (K-S).

2.4.2.3. Funcionales de intercambio y correlación (J. G. Lee, 2016; Verma & Truhlar, 2020)

Una vez que se tiene la densidad electrónica, las propiedades del sistema pueden ser calculadas resolviendo las ecuaciones K-S. Para una solución de esta ecuación la mayoría de los términos pueden ser calculados de forma exacta, excepto el E_{XC} que representa

aproximadamente el 10% de la energía total pero que es determinante para la determinación de propiedades de interés en química y ciencia de materiales. Por esto, el encontrar buenos funcionales de intercambio y correlación es de gran importancia al realizar cálculos utilizando DFT. Entre los principales funcionales aplicados se tiene a los de aproximación de densidad local (LDA), gradiente generalizada (GGA) y los híbridos.

Aproximación de densidad local (LDA)

Para esta aproximación se considera que la densidad electrónica no varía a nivel local, por lo que un sistema complejo puede ser dividido en muchas piezas de densidad electrónica uniforme. El cálculo de la energía utilizando esta aproximación será expresado en términos de la densidad electrónica:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = E_X^{LDA}[\rho(r)] + E_C^{LDA}[\rho(r)]$$

Donde la $E_C[\rho(r)]$ y $E_X[\rho(r)]$ pueden ser aproximadas utilizando el modelo del gas electrónico homogéneo. (25)

Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En este caso no se considera una distribución local homogénea, sino que se considera la densidad y su gradiente en un punto dado. La energía calculada a partir de este tratamiento será:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r), s] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \rho(r) F(s) dr \quad (26)$$

Donde $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ representa la energía a nivel local y $s = C \left| \frac{\nabla \rho(r)}{\rho^{4/3}(r)} \right|$.

Muchas formas de expresar GGA se han propuesto como son los funcionales B88, PW91, PBE, BLYP, OLYP, entre otros.

Otros funcionales de intercambio y correlación

A los funcionales antes mencionados es posible incorporar algunas variables como un incremento en el orden de la gradiente de densidad. Por ejemplo, los funcionales híbridos combinan los funcionales tipo GGA con un término preciso de energía de intercambio del método de Hartree-Fock:

$$E_{XC} = CE_X^{HF} + (1 - C)E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (27)$$

Entre estos tipos de funcionales tenemos: B1B95, BB1K, PBE0, WB97X, el tan utilizado B3LYP, entre otros. Otros funcionales utilizados son los meta GGA (TPSS, M06-L), meta híbridos (TPSSH, M06-2X, M11) o doble híbridos (WB97X-2, XYG3).

2.4.3. Conjunto de funciones base (Thakkar, 2017)

Entre las aproximaciones para la solución de la ecuación de Schrödinger se tiene la selección de un conjunto de funciones para expresar funciones desconocidas, como son los orbitales moleculares, a partir de un conjunto de funciones conocidas. Esta selección cumple un rol central en la determinación de la calidad de los cálculos cuánticos. Una base completa podría ser considerada como un número infinito de funciones. Las funciones base están divididas en 2 principales grupos: los orbitales tipo gaussiana (GTO) y los orbitales tipo Slater (STO).

Orbitales tipo Slater (STO)

Las STO son construidas a partir de una parte radial y una parte angular. Estos permiten describir la extensión y forma de los orbitales.

$$\Phi^{STO} = N r^{n-1} e^{-\alpha r} * Y_{lm} \quad (28)$$

La parte radial tiene una dependencia de la distancia r a partir del núcleo, el exponente α y número cuántico principal (n). La parte esférica tiene una dependencia del número cuántico angular (l) y magnético (m). N es una constante de normalización.

Los orbitales atómicos también pueden ser representados por más de un STO. Los conjuntos base llamados doble-zeta incluyen dos funciones STO, no en forma de una combinación lineal porque usa dos diferentes valores de zeta (α en nuestra notación). Las funciones con mayor valor de zeta consideran la carga cercana al núcleo, mientras que la función con el menor valor de zeta considera la carga más alejada del núcleo:

$$\Phi^{STO} = C_1 r e^{-\alpha_1 r} + C_2 r e^{-\alpha_2 r} \quad (29)$$

Los STO brindan resultados más seguros sin embargo su integración tiene un costo computacional más elevado.

Orbitales tipo gaussiana (GTO)

Los GTO tienen una dependencia radial, son características de ser más fácilmente integrables y tener buena representación de la distribución electrónica.

$$\Phi^{GTO} = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (30)$$

La función es medida respecto a la posición central del núcleo y la dependencia radial es modulada por el exponente α . A mayores valores de α la función es concentrada en el origen, mientras que valores pequeños extiende la función. La parte esférica es expresada en termino de sus coordenadas cartesianas (x, y, z). Las variables i, j y k determinan la forma angular de las funciones base ($L=i+j+k$), por ejemplo, para $i+j+k=0$ representa una función base tipo s o para una función base tipo d $i+j+k=2$.

Si bien el uso de orbitales GTO simplifica los cálculos, la descripción de la distribución de carga en las zonas cercanas al núcleo atómico no son precisas. Para compensar este error, los STO son reemplazados por funciones gaussianas con diferentes parámetros exponenciales ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$) formando un conjunto de bases de **gaussianas primitivas**. A su vez estas gaussianas pueden ser combinadas linealmente para aproximar la parte radial de una STO, a esta combinación lineal de gaussianas primitivas se le denomina función de **gaussianas contraídas**.

El uso de estas funciones es representado por la notación: N-MPG. Donde N es el número de gaussianas primitivas para representar los orbitales internos, el guion indica el uso de un conjunto de bases dividido (orbitales internos y orbitales de valencia), M indica el número de gaussianas primitivas para representar la parte interna de los orbitales de valencia, P indica el número de gaussianas para representar la región externa de los orbitales de valencia y G indica el uso de conjuntos gaussianos.

Funciones de polarización pueden ser agregadas para describir mejor la densidad de carga en una molécula. En la notación serán representada por la inclusión de asteriscos (N-MPG**). El primer asterisco añade un conjunto de orbitales d a los átomos del segundo periodo (también puede ser representado por N-MPG(d) y el segundo asterisco añade un conjunto de funciones p a los átomos de hidrógeno y puede ser representado por N-MPG(d,p).

Funciones difusas también puede ser agregadas para expandir las capas de valencia (gaussianas con exponentes pequeños) y son utilizadas principalmente en aniones; en la notación serán representados por incluir signos de suma N-MP++G. El primer + indica la

inclusión de funciones difusas s y p a los átomos con $z > 2$ y el segundo ++ agrega funciones difusas a los átomos de hidrógeno.

2.4.5. Modelos de solvatación

Debido a que muchas reacciones químicas suceden en un fluido, existen diferentes modelos utilizados para simular estos medios. Estos modelos pueden ser clasificados en 2 clases, implícitos y explícitos (J.J.W, 2013; Marenich et al., 2009).

2.4.5.1 Modelos de solvatación explícita

Este modelo incluye explícitamente las especies que conforman el solvente por lo que tienden a ser más realistas. Sin embargo, a diferencia de los cálculos aplicando dinámica molecular, en cálculos cuánticos este modelo tiene un costo computacional elevado por lo que su aplicación es restringida.

2.4.5.2 Modelos de solvatación implícita (o continua)

Este modelo considera que el solvente es continuo por lo que puede reemplazarse por un medio polarizable continuo. Para su representación algunos parámetros deben ser considerados. La constante dieléctrica (o permitividad relativa, ϵ) define el grado de polarizabilidad del solvente. Estos modelos consideran que el soluto (especie química estudiada) se encuentra en una cavidad dentro del medio continuo.

Modelo de polarizado continuo (PCM)

Este modelo considera que el solvente, representado por un medio dieléctrico continuo que contiene al soluto en una cavidad induciendo carga en el solvente y afectando la distribución de carga del soluto. Esta distribución de carga puede ser representada por:

$$-\nabla \times [\epsilon(r)\nabla V(r)] = 4\pi\rho(r) \quad (31)$$

Donde la permitividad del medio $\epsilon(r)$ varía respecto a su posición y es 1 dentro de la cavidad y 0 fuera de ella.

Este modelo utiliza los radios de Van der Waals para determinar el área superficial de la cavidad. Otros modelos aplicados son el modelo universal de solvatación continua (SMD) y modelo de apantallamiento de tipo conductor (COSMO).

2.4.4. DFT aplicado a sólidos

Los métodos computacionales basados en DFT no solo son utilizados para el estudio de

moléculas aisladas, estos también pueden ser aplicados a sólidos. Algunas consideraciones son tomadas en cuenta para este tipo de tratamiento desde que en un sólido podría haber un número infinito de electrones por el número de átomos presentes en este.

Teorema de Bloch y función periódica

En un sólido, los átomos están ordenados de forma periódica. Por ejemplo, en un metal, desde el punto de vista de los electrones estos se moverán con cierta libertad hasta encontrar zonas cercanas a los núcleos atómico donde encontrarán un cierto potencial de atracción. Esta periodicidad afectará diversas propiedades que dependerán de la posición, pero será invariante para la traslación con respecto a un vector de la red cristalina R :

$$U(r) = U(r + R) \quad (32)$$

De igual forma, la densidad puede ser expresada según $\rho(r) = \rho(r + R)$; sin embargo, en el caso de las funciones de onda esta periodicidad será expresada según:

$$\Psi_k(r) = u_k(r)e^{(ikr)} \quad (33)$$

Donde $u_k(r)$ es una función periódica relacionada a la celda unitaria en el sólido y cumple: $u_k(r) = u_k(r + R)$.

Aproximación por pseudopotenciales (PP)

Este tratamiento divide los electrones en 2 grupos: los electrones *core* que son los electrones internos que se mantienen “congelados” respecto al núcleo y los electrones de valencia. Las funciones de onda de los e^- serán reemplazadas por funciones de onda más suaves llamadas pseudopotenciales. Entonces la ecuación de Khon-Sham puede ser reescrita en términos de estos pseudopotenciales:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{PP}(\rho(r)) \right] \Psi_i^{PP}(r) = \varepsilon_i \Psi_i^{PP}(r); \quad \rho(r) = \sum_i |\Psi_i^{PP}(r)|^2 \quad (34)$$

Entre los principales pseudopotenciales que se han desarrollado tenemos a los pseudopotenciales que conservan la norma (*norm-conserving* PP), pseudopotenciales ultrasuaves (USPP) y proyector de normas aumentadas (PAW).

2.4.6. Dinámica molecular (Jing et al., 2019; J. G. Lee, 2016; Senftle et al., 2016)

La dinámica molecular (MD) utiliza las ecuaciones de movimiento de Newton para obtener como un sistema evoluciona en el tiempo. En un sistema de N átomos se tendrá:

$$F(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_i m_i \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (35)$$

Para resolver las ecuaciones de movimiento existen muchos algoritmos, entre los más utilizados están los algoritmos de Verlet y *Leapfrog*. El algoritmo de Verlet usa las posiciones $r(t)$, $r(t - \Delta t)$ y $a(t)$ para predecir las posiciones en $(t + \Delta t)$:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (36)$$

Luego de iniciado el movimiento, la velocidad puede ser calculada para el segundo paso $2\Delta t$:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (37)$$

2.4.6.1 Campos de fuerza (FF)

La dinámica molecular requiere de un modelo que exprese las interacciones de los átomos en el sistema, este modelo es denominado campo de fuerza (Figura 13). Los campos de fuerza consideran las interacciones moleculares más importantes. Estas interacciones pueden ser divididas en enlazantes, no enlazantes y restricciones. En tanto, la energía potencial total del sistema será equivalente a la suma de todas estas:

$$U_{Tot} = \sum U_{enlazantes} + \sum U_{no\ enlazante} ; U: \text{energía potencial} \quad (38)$$

Interacciones no enlazantes (intermolecular): este tipo de interacciones considera los potenciales de Lennard-Jones, Coulomb o Coulomb modificado. Estos potenciales, en su combinación, reflejan la interacción de Van der Waals entre dos átomos.

$$U_{L-J} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (39)$$

$$U_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_A Q_B}{r} \quad (40)$$

Interacciones enlazantes (intramolecular): Para átomos enlazados existen 4 tipos de interacciones: de estiramiento, flexión, distorsión planar y torsión. La energía relativa a este tipo de interacciones puede ser calculada según:

$$U_{AB} = \frac{1}{2} k_{AB} (R_{AB} - R_{e,AB})^2 \quad (41)$$

$$U_{ABC} = \frac{1}{2} k_{ABC} (\cos \theta_{AB} - \cos \theta_{e,AB})^2 \quad (42)$$

$$U_{ABCD} = \frac{1}{2} k_{ABCD} (\chi_{ABCD} - \chi_{e,ABCD})^2 \quad (43)$$

$$U = k_5 (1 + \cos(n\psi - k_6)) \quad (44)$$

Dónde: el subíndice e se refiere a la posición en equilibrio, k_5 y k_6 son constantes calculadas experimentalmente.

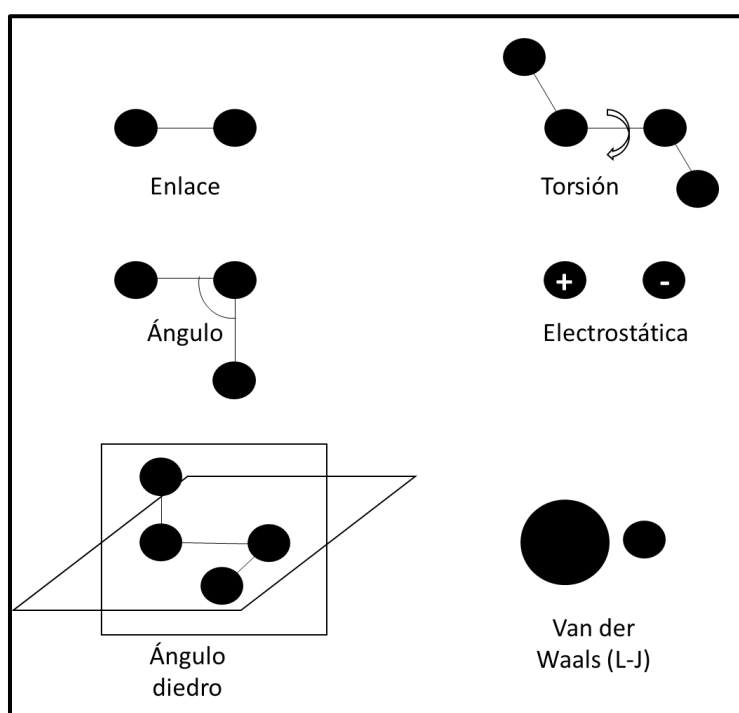


Figura 13. Interacciones entre átomos, en el desarrollo de un sistema de MD.

Restricciones: éstas pueden ser restricciones de posiciones, ángulos, distancias, orientaciones y diedros.

Por su simplicidad la dinámica molecular permite simular sistemas de hasta cientos de miles de átomos; sin embargo, a través de esta no es posible la simulación de reacciones químicas

que requieren del rompimiento y formación de enlaces. El performance de la simulación aplicando MD dependerá del campo de fuerza seleccionado por lo que se han desarrollado diferentes campos de fuerza. Entre los más utilizados tenemos Potentials for Liquid Simulations (OPLS-AA), Assisted Model Building with Energy Refinement (AMBER), CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) y Merck Molecular Force Field (MMFF). Además, en los últimos años se han desarrollado campos de fuerza reactivos (ReaxFF) que permiten la simulación de reacciones químicas y campos de fuerza polarizables que toman en consideración la variación de la distribución de carga en ambientes dieléctricos.

3. METODOLOGÍA

3.1. Metodología computacional

3.1.1. Estudio por la Teoría del Funcional de la Densidad de electrolitos en sistemas superconcentrados

3.1.1.1. Teoría del funcional de la densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es un método de campo autoconsistente (SCF), el cual a diferencia de los métodos ab initio (Hartree-Fock y post Hartree-Fock), se centra en la resolución de la ecuación de Schrödinger a partir de la densidad electrónica de una forma más sencilla. La minimización de la función de onda se realiza a través de ciclos autoconsistentes (Diagrama 1):

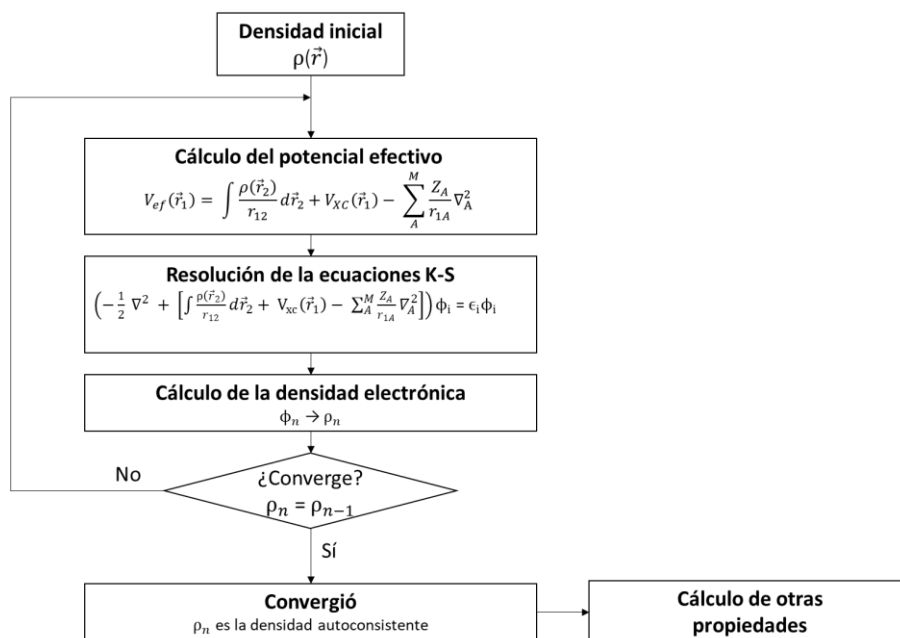


Diagrama 1. Diagrama de flujo del método autoconsistente (SCF)

3.1.1.2. Cálculo de potenciales redox

Las simulaciones aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad puede darnos información respecto a una especie (molécula o ion) como su estructura geométrica optimizada, funciones de onda y energías de los orbitales moleculares y a partir del cual es posible calcular las propiedades termoquímicas dentro de las cuales se tienen las energías libres de Gibbs (Spotte-Smith et al., 2021).

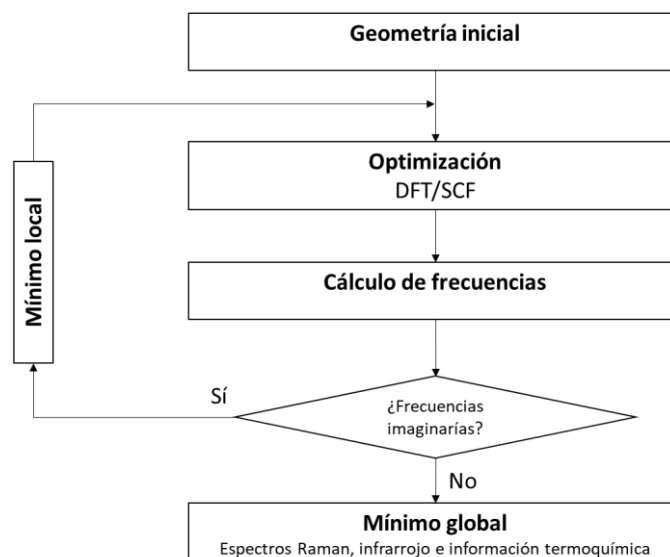
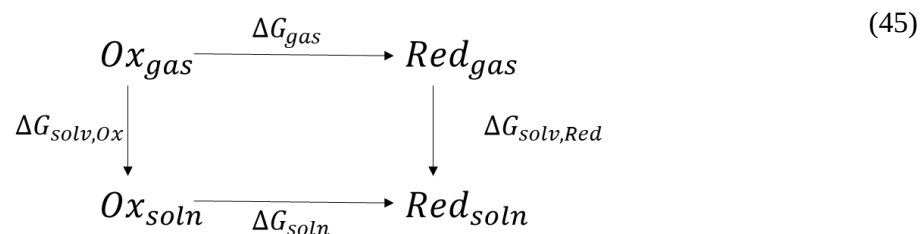


Diagrama 2. Diagrama de flujo de la obtención de las energías libres de Gibbs.

A partir de estos resultados, específicamente la energía libre de las especies es posible calcular los potenciales redox a partir de los ciclos termodinámicos (Maier et al., 2020).



Y la relación del cambio de la energía libre de Gibbs cuando una especie gana o pierde electrones:

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G_{soln}^{*}}{nF} \quad (46)$$

Y los cuales pueden ser comparados a un material de referencia según:

$$E_{rel} = E^{\circ} - E_{ref} \quad (47)$$

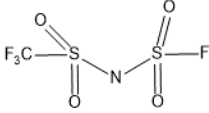
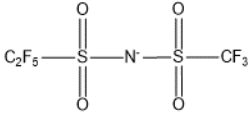
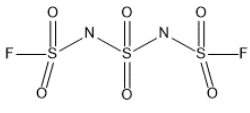
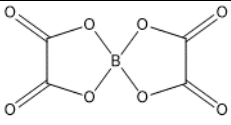
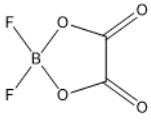
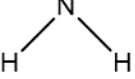
Los resultados obtenidos de los cálculos están en eV en la escala universal en el vacío que equivale a -4.40 V (NHE). Mientras que el potencial de reducción del Li es de -3.03 V, por lo que el potencial de referencia será igual a la diferencia ($E_{ref} = 1.37$ V). En muchos casos,

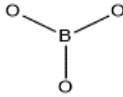
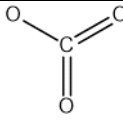
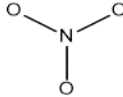
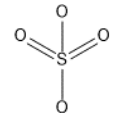
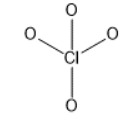
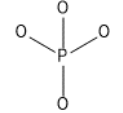
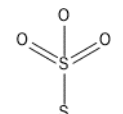
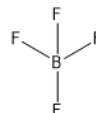
la reactividad está relacionada al medio donde esta sucede es por ello que en temas de reactividad la solvatación de las moléculas debe ser considerada. En el desarrollo de este trabajo se considerará como medio el agua el cual puede ser introducida en los cálculos por la inclusión de su momento dipolar ($\epsilon=78.4$) para simular sistemas diluidos y se tomará el momento dipolar de la acetona ($\epsilon=12$) para simular sistemas superconcentrados.

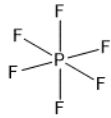
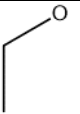
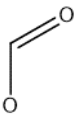
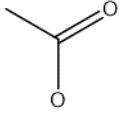
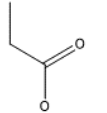
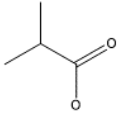
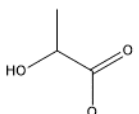
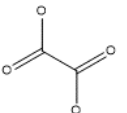
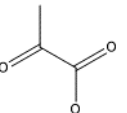
Las especies químicas (aniones de las sales de litio, aditivos y cosolventes) estudiadas se presentan a continuación:

Tabla 2.
Salas de litio que contienen los aniones estudiados computacionalmente en sistemas acuosos superconcentrados.

#	Anión	Fórmula Smiles	Abrev.	Estructura
1	trifluoromethanesulfonate	<chem>C(F)(F)(F)S(=O)(=O)[O-]</chem>	otf	
2	bis(fluorosulfonyl)imide	<chem>[N-](S(=O)(=O)F)S(=O)(=O)F</chem>	fsi	
3	bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	<chem>CNC(=O)[O-].C(F)(F)(F)S(=O)(=O)[N-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>	tfsi	
4	bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide	<chem>C(C(F)F)S(=O)(=O)[N-]S(=O)(=O)C(C(F)F)F(F)F(F)F(F)F</chem>	beti	
5	carbonylbis(fluorosulfonyl)imide	<chem>O=C(CS(=O)(=O)F)CS(=O)(=O)F</chem>	cfsi	
6	4,4,5,5-tetrafluoro-1,3,2-dithiazolidine-1,1,3,3-tetraoxide	<chem>O=S1(=O)NS(=O)(=O)C(F)(F)C1(F)F</chem>	ctfsi	
7	(difluoromethanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide	<chem>O=S(=O)(NS(=O)(=O)C(F)(F)F)C(F)F</chem>	dftfsi	

8	(fluorosulfonyl) (trifluoromethanesulfonyl)imide	$\text{C(F)(F)(F)S(=O)(=O)[N-S(=O)(=O)F]}$	ftfsi	
9	(pentafluoroethanesulfonyl)- (trifluoromethanesulfonyl)imide	$\text{C(C(F)(F)S(=O)(=O)[N-S(=O)(=O)C(F)(F)F](F)(F)F)}$	ptfsi	
10	(4-styrenesulfonyl) (fluorosulfonyl)imide	$\text{O=S(=O)(F)NS(=O)(=O)NS(=O)(=O)F}$	sfsi	
11	bis(oxalato)borate	$[\text{B-}]_{12}(\text{OC(=O)C(=O)O})_1\text{OC(=O)C(=O)O}_2$	bob	
12	difluoro(oxalato)borate	$[\text{B-}]_1(\text{OC(=O)C(=O)O})_1(\text{F})\text{F}$	dfob	
13	fluoride	$[\text{F-}]$	F-	
14	chloride	$[\text{Cl-}]$	Cl-	
15	bromide	$[\text{Br-}]$	Br-	
16	hidroxiide	$[\text{OH-}]$	OH-	
17	amide	$[\text{NH}_2\text{-}]$	NH2-	
18	sulfide	$[\text{S}^{2-}]$	S2-	

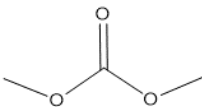
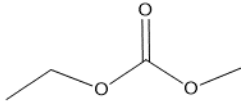
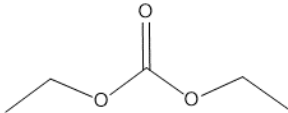
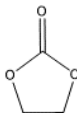
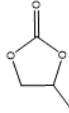
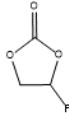
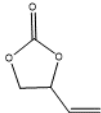
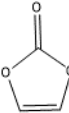
19	oxide	[O2-]	O2-	
20	nitride	[N3-]	N3-	
21	borate	B([O-])([O-])[O-]	BO3-	
22	carbonate	C(=O)([O-])[O-]	CO32-	
23	nitrate	N(=O)(=O)[O-]	NO3-	
24	sulfate	[O-]S(=O)(=O)[O-]	SO42-	
25	perchlorate	[O-]Cl(=O)(=O)=O	ClO42-	
26	phosphate	[O-]P(=O)([O-])[O-]	PO43-	
27	thiosulphate	[O-]S(=O)(=S)[O-]	S2O32-	
28	thiocyanate	C(#N)[S-]	SCN-	$S \equiv C \equiv N$
29	tetrafluoroborate	[B-](F)(F)(F)F	BF4-	

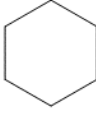
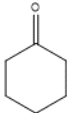
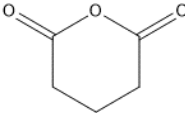
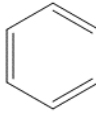
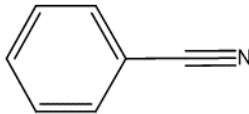
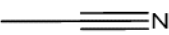
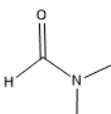
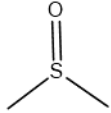
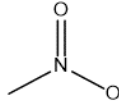
30	hexafluorophosphate	<chem>F[P-](F)(F)(F)(F)F</chem>	PF6-	
31	hexafluoroarsenate	<chem>F[As-](F)(F)(F)(F)F</chem>	AsF6-	
32	methoxide	<chem>C[O-]</chem>	MetOx-	
33	ethoxide	<chem>CC[O-]</chem>	EtOx-	
34	formate	<chem>C(=O)[O-]</chem>	Frmt-	
35	acetate	<chem>CC(=O)[O-]</chem>	Actt-	
36	propionate	<chem>CCC(=O)[O-]</chem>	ppnt-	
37	Isobutyrate	<chem>CC(C)C(=O)[O-]</chem>	ibtnt-	
38	lactate	<chem>CC(C(=O)[O-])O</chem>	lctt-	
39	oxalate	<chem>C(=O)(C(=O)[O-])[O-]</chem>	oxlt-	
40	pyruvate	<chem>CC(=O)C(=O)[O-]</chem>	pyvt-	

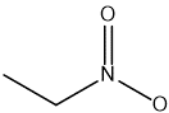
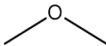
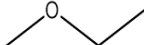
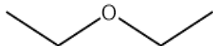
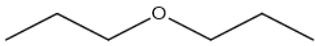
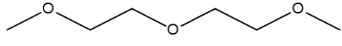
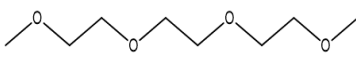
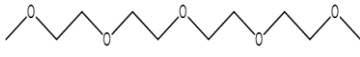
41	methylcarbamate	<chem>CNC(=O)[O-]</chem>	mcbmt-	
42	methylcarbonate	<chem>COC(=O)[O-]</chem>	mcbnt-	
43	methylxanthate	<chem>COC(=O)S</chem>	mxt-	
44	citrate	<chem>C(C(=O)[O-])C(CC(=O)[O-])(C(=O)[O-])O</chem>	citt-	
45	gluconate	<chem>C(C(C(C(C(=O)[O-])O)O)O)O</chem>	gcnt-	
46	benzoate	<chem>C1=CC=C(C=C1)C(=O)O</chem>	bnzt-	
47	orotate	<chem>C1=C(NC(=O)NC1=O)C(=O)[O-]</chem>	ortt-	
48	trifluoroacetate	<chem>C(=O)(C(F)(F)F)[O-]</chem>	tfa-	
49	difluoroacetate	<chem>C(C(=O)[O-])(F)F</chem>	htfa-	
50	fluoroacetate	<chem>C(C(=O)[O-])(F)</chem>	hhtfa-	

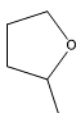
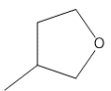
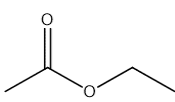
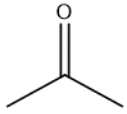
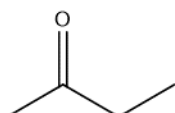
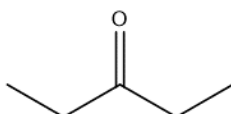
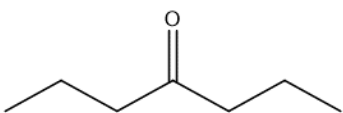
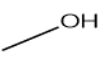
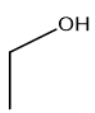
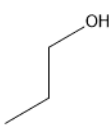
Tabla 3.

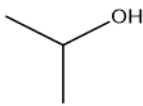
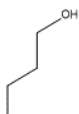
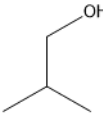
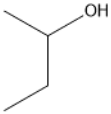
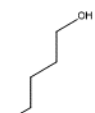
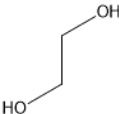
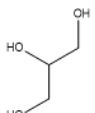
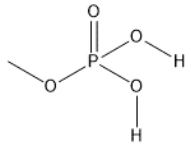
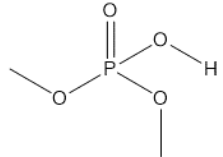
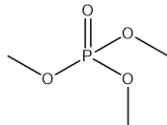
Cosolventes estudiados computacionalmente en sistemas acuosos superconcentrados.

#	Cosolvente	Fórmula Smiles	Abrev.	Estructura
1	dimethyl carbonate	<chem>COC(=O)OC</chem>	dmc	
2	methyl ethyl carbonate	<chem>COC(=O)OCC</chem>	emc	
3	diethyl carbonate	<chem>CCOC(=O)OCC</chem>	dec	
4	ethylene carbonate	<chem>C1COC(=O)O1</chem>	ec	
5	propylene carbonate	<chem>CC1COC(=O)O1</chem>	pc	
6	fluoroethylene carbonate	<chem>FC1COC(=O)O1</chem>	fec	
7	Vinyl ethylene carbonate	<chem>C=CC1COC(=O)O1</chem>	vec	
8	vinylene carbonate	<chem>C1=COC(=O)O1</chem>	vc	
9	cyclopentane	<chem>C1CCCC1</chem>	cicptn	

10	hexane	CCCCCC	hxn	
11	cyclohexano	C1CCCCC1	chxn	
12	cyclohexanone	C1CCC(=O)CC1	chxnna	
13	oxane-2,6-dione	C1CC(=O)OC(=O)C1	gtr-anh	
14	benzene	C1=CC=CC=C1	bzn	
15	benzonitrile	C1=CC=C(C=C1)C#N	bzntl	
16	acetonitrile	CC#N	acntl	
17	dimethylformamide	CN(C)C=O	dmf	
18	dimethyl sulfoxide	CS(=O)C	dms	
19	nitromethylene	[CH][N+](=O)[O-]	ntmt	

20	nitroethylene	<chem>C=C[N+](=O)[O-]</chem>	ntetn	
21	dimethyl ether	<chem>COC</chem>	mmeth	
22	methyl ethyl ether	<chem>COCC</chem>	meeth	
23	diethyl ether	<chem>CCOCC</chem>	eeeth	
24	dipropyl ether	<chem>CCCOCCC</chem>	ppeth	
25	Ethylene glycol dimethyl ether	<chem>COCCOC</chem>	moglym	
26	Bis(2-methoxyethyl) ether	<chem>COCCOCCOC</chem>	diglym	
27	Triethylene glycol dimethyl ether	<chem>COCCOCCOCCOC</chem>	tiglym	
28	tetraethylene glycol dimethyl ether	<chem>COCCOCCOCCOCCOC</chem>	ttglym	
29	tetrahydrofuran	<chem>C1CCOC1</chem>	thf	

30	Tetrahydro-2-methylfuran	CC1CCCO1	thf-2m	
31	Tetrahydro-3-methylfuran	CC1CCCO1	thf-3m	
32	ethyl acetate	CCOC(=O)C	eact	
33	acetone	CC(=O)C	aket	
34	methyl ethyl ketone	CCC(=O)C	emket	
35	diethyl ketone	CCC(=O)CC	eeket	
36	dipropyl ketone	CCCC(=O)CCC	ppket	
37	methanol	CO	moh	
38	ethanol	CCO	ehh	
39	propanol	CCCO	poh	

40	isopropanol	<chem>CC(C)O</chem>	ipoh	
41	butanol	<chem>CCCCO</chem>	boh	
42	isobutanol	<chem>CC(C)CO</chem>	iboh	
43	secbutanol	<chem>CCC(C)O</chem>	sboh	
44	pentanol	<chem>CCCCCO</chem>	poh	
45	ethylene glycol	<chem>C(CO)O</chem>	etgly	
46	glycerol	<chem>C(C(CO)O)O</chem>	gly	
47	methyl dihydrogen phosphate	<chem>COP(=O)(O)O</chem>	mdhphs	
48	dimethyl hydrogen phosphate	<chem>COP(=O)(O)OC</chem>	dmhphs	
49	trimethylphosphate	<chem>COP(=O)(OC)OC</chem>	tmetphs	

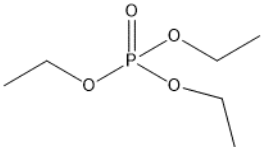
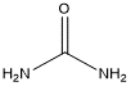
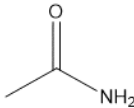
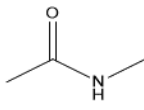
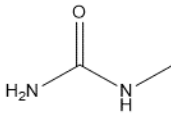
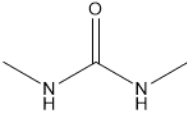
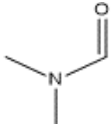
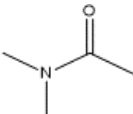
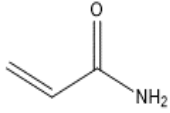
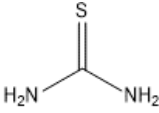
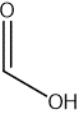
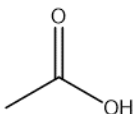
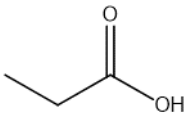
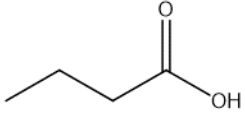
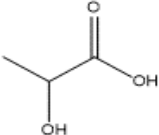
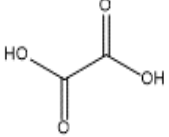
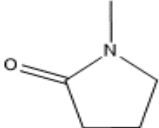
50	triethylphosphate	CCOP(=O)(OCC)OCC	trietphs	
----	-------------------	------------------	----------	---

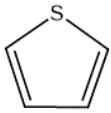
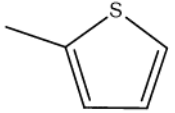
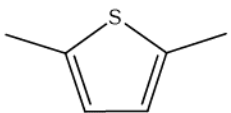
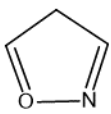
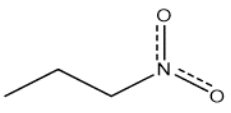
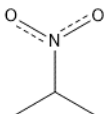
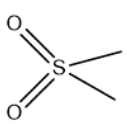
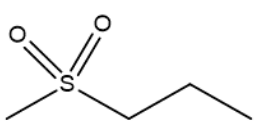
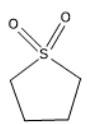
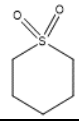
Tabla 4.

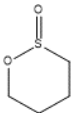
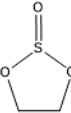
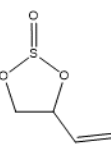
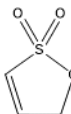
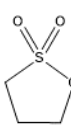
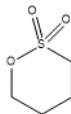
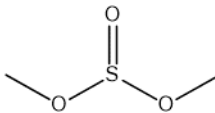
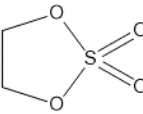
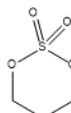
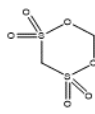
Aditivos estudiados computacionalmente para sistemas acuosos superconcentrados.

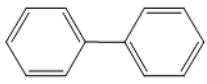
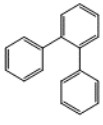
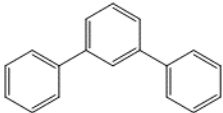
#	Aditivo	Fórmula Smiles	Abrev.	Estructura
1	Carbonyldiamide	C(=O)(N)N	urea	
2	Acetamide	CC(=O)N	actm	
3	N-methylacetamide	CC(=O)NC	nmactm	
4	nnmac	NC(=O)NC	nnmactm	
5	nnmacmac	CNC(=O)NC	binmactm	
6	N,N-Dimethylmethanamide	CN(C)C=O	nnmmetm	
7	N,N-dimethylacetamide	CN(C)C(=O)C	nnmmamd	

8	acrylamide	<chem>C=CC(=O)N</chem>	acyamd	
9	Thiocarbamide	<chem>C(=S)(N)N</chem>	thurea	
10	Methanoic acid	<chem>C(=O)O</chem>	afrm	
11	ethanoic acid	<chem>CC(=O)O</chem>	aetnc	
12	propanoic acid	<chem>CCC(=O)O</chem>	appnc	
13	butanoic acid	<chem>CCCC(=O)O</chem>	abtnc	
14	2-hydroxypropanoic acid	<chem>CC(C(=O)O)O</chem>	ahppnc	
15	ethanedioic acid	<chem>C(=O)(C(=O)O)O</chem>	aetdc	
16	oxolane-2,5-dione	<chem>C1CC(=O)OC1=O</chem>	oxdn	
17	N-Methyl-2-pyrrolidone	<chem>CN1CCCC1=O</chem>	nmp	

18	1-(2,2-difluoroethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoroethane	<chem>FC(F)COC(F)(F)C(F)F</chem>	hfe	
19	1,3-Dioxolan	<chem>C1COCO1</chem>	doxln	
20	1,4-Dioxanne	<chem>C1COCCO1</chem>	doxn	
21	Aminobenzene	<chem>C1=CC=C(C=C1)N</chem>	abzn	
22	Methoxybenzene	<chem>COC1=CC=CC=C1</chem>	mbzn	
23	(Methylthio)benzene	<chem>CSC1=CC=CC=C1</chem>	sbzn	
24	Divinylenimine	<chem>C1=CNC=C1</chem>	pyrrl	
25	furan	<chem>C1=COC=C1</chem>	frn	
26	2-methyl-furan	<chem>CC1=CC=CO1</chem>	mfrn	
27	2,5-dimethyl-furan	<chem>CC1=CC=C(O1)C</chem>	mmfrn	

28	thiophene	<chem>C1=CC=CS1</chem>	thph	
29	2-methyl-thiophene	<chem>CC1=CC=CS1</chem>	mthph	
30	2,5-dimethyl-thiophene	<chem>CC1=CC=C(S1)C</chem>	mmthph	
31	isoxazole	<chem>C1=N[O+]=CC1</chem>	isox	
32	1-nitro-propane	<chem>CCC[N+](=O)[O-]</chem>	1ntpp	
33	2-nitro-propane	<chem>CC(C)[N+](=O)[O-]</chem>	2ntpp	
34	dimethylsulfone	<chem>CS(=O)(=O)C</chem>	msm	
35	Ethylmethylsulfone	<chem>CCS(=O)(=O)C</chem>	ems	
36	Tetramethylene sulfone	<chem>C1CCS(=O)(=O)C1</chem>	tms	
37	Pentamethylene sulfone	<chem>O=S1(=O)CCCCC1</chem>	pms	

38	propylene sulfite	<chem>O=S1CCCCO1</chem>	pys	
39	ethylene sulfite	<chem>C1COS(=O)O1</chem>	ets	
40	Vinyl ethylene sulfite	<chem>C=CC1COS(=O)O1</chem>	vyets	
41	prop-1-ene-1,3-sulfone	<chem>C1C=CS(=O)(=O)O1</chem>	pes	
42	1,3-propane sultone	<chem>C1COS(=O)(=O)C1</chem>	ps	
43	1,4-butane sultone	<chem>C1CCS(=O)(=O)OC1</chem>	bs	
44	dimethyl sulfite	<chem>COS(=O)OC</chem>	dms	
45	1,3,2-dioxathiolane-2,2-dioxide	<chem>C1COS(=O)(=O)O1</chem>	dtd	
46	1,3-propanediolcyclic sulfate	<chem>C1C(COS(=O)(=O)O1)O</chem>	pcs	
47	Methylene methanedisulfonate	<chem>C1OS(=O)(=O)CS(=O)(=O)O1</chem>	mmds	

48	biphenyl	<chem>C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2</chem>	biph	
49	o-Diphenylbenzene	<chem>C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3</chem>	mtrph	
50	m-Diphenylbenzene	<chem>C1=CC=C(C=C1)C2=CC(=CC=C2)C3=CC=CC=C3</chem>	otrph	

3.1.1.3. Softwares utilizados para los cálculos de esta sección

Avogadro: Software de código abierto utilizado para la generación de las estructuras iniciales de las especies estudiadas.

Gaussian 16: Software comercial utilizado para la realización de los cálculos mecánico-cuánticos especificados en la sección anterior (optimización y cálculo de frecuencias).

Multiwfn: Software de código abierto, especializado para el análisis de la función de onda. A través de este software fueron extraídos los datos de las energías de los orbitales moleculares, incluidos los orbitales frontera HOMO y LUMO. Además, permite extraer las isosuperficies de los orbitales.

3.1.2. Estudio por dinámica molecular del comportamiento de electrolitos en sistemas acuosos “superconcentrados”

El estudio para la preparación de electrolitos acuosos superconcentrados está centrado principalmente en estudiar el comportamiento que tiene cada componente (sales de litio y solvente). Esto provoca la necesidad de evaluar diferentes parámetros como estabilidad del solvente y estructura de los electrolitos dentro de la solución compuesta por sales de litio y solventes. Una alternativa viable es realizar estudios computacionales de forma previa, con la finalidad de encontrar las especies que muestren mejores resultados en la evaluación de ventana de estabilidad electroquímica, reactividad del agua, velocidad de difusión del litio entre otras.

Las estructuras química de los componentes (agua y sal de litio) serán determinados a partir cálculos cuánticos (**sección 3.1.1.1**), estos métodos nos permiten obtener las cargas atómicas (ADCH) que nos permitirán desarrollar el campo de fuerza de los sistemas a

estudiar (Y. Zhao et al., 2018).

3.1.2.2. Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) es una herramienta para estudios de fase condensada con miles de átomos que pueden ser propagados en el tiempo. Las trayectorias de los átomos son integradas a través de las ecuaciones de movimiento de Newton. Este método puede ser utilizado para obtener información termodinámica y propiedades dinámicas de un sistema (Gillet & Leach, 2006).

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i, i = 1 \dots N \quad (48)$$

Donde m es la masa, r es la posición del átomo y F la fuerza del átomo i

Para los estudios por dinámica molecular se siguió el procedimiento sugerido por M. Lukatskaya et al (Lukatskaya et al., 2018), detallado a continuación. Las moléculas e iones fueron distribuidos aleatoriamente sobre un cubo de 4x4x4 nm con condiciones periódicas en todas las caras de la celda, se procederá con una minimización de la energía del sistema y relajaciones del tipo NVT (moles, volumen y temperatura constantes) y NPT (moles, presión y temperatura constantes). Los parámetros aplicados son $T = 298.15$ K y $P = 1$ atm, por un tiempo aproximado de 10 ns para cada procedimiento. Una vez equilibrados los sistemas se realizó la dinámica molecular por un tiempo de 30 ns tras el cual se realizaron los análisis especificados más adelante. Como modelo inicial se tomó el sistema estudiado por Suo et al. en el que utiliza como electrolito el LiTFSI (Suo et al., 2015).

Dentro de los análisis realizados a los resultados de la dinámica molecular se tiene:

Función de distribución radial (RDF) (Lukatskaya et al., 2018): Nos permite medir la distribución de ciertos átomos, moléculas o iones unos respecto a otros, lo cual nos permite conocer la estructura que puede formarse al interactuar las moléculas de solventes frente a los iones (esferas de solvatación).

$$g_{AB}(r) = \frac{dn_{AB}(r)}{4\pi^2 dr \rho_A} \quad (49)$$

Donde: $\rho_A = \frac{N_A}{V}$ es la densidad de las especies A y N_A representa el número de especies A en el sistema.

Número de coordinación (NC) (Lukatskaya et al., 2018): Medida que nos permite conocer el número de átomos a partir de la curva de distribución radial, moléculas o iones promedio en una capa respecto a otra especie, lo cual nos permitirá conocer el número de moléculas de solvente frente a los iones en cada capa de solvatación (relacionado directamente con su reactividad).

$$n_{s1} = 4\pi \int_{r_0}^{r_1} r^2 g(r) \rho dr \quad (50)$$

. Donde: r_0 es el punto inicial de la grafica de $g(r)$ y r_1 es la posición en el primer mínimo de $g(r)$.

Desplazamiento cuadrado medio (MSD) (Ko et al., 2019): Es una medida de la movilidad de las moléculas o iones en el sistema, el cual está directamente relacionado al coeficiente de difusión y a partir del cual puede usarse para medir la difusión de los iones de litio en el sistema.

$$MSD(t) = \langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (51)$$

Donde: $r_i(t)$ es la posición del átomo i en el tiempo t , y $\langle \dots \rangle$ denota un promedio en todo el tiempo de la simulación

A partir del cálculo del MSD, usando la relación de Stokes-Einstein, es posible determinar el coeficiente de difusión de las especies presentes en el electrolito (Hess et al., 2008):

$$D_i = \frac{\Delta MSD}{6\Delta t} \quad (52)$$

Un número elevado de D_i , indica una alta movilidad de la especie i en el electrolito.

Finalmente, un parámetro de mucha importancia en electrolitos aplicados a baterías de ion litio es el número de transporte de ion litio. Este número de transporte (t_{Li+}) puede ser calculado a partir de los valores del coeficiente de difusión de todas las especies presentes en el electrolito según:

$$t_{Li+} = \frac{N_{Li} D_{Li}}{\sum N_i D_i} \quad (53)$$

Donde: N_i es el número de especies i y D_i es el coeficiente de difusión de las especies i . El término i es referido a especies que llevan carga (aniones o cationes).

El número de transporte indica la fracción de corriente eléctrica transportada por la especie i . Números cercanos a 1 indican que la conductividad iónica en el electrolito es principalmente dada por dicha especie, valores elevados reducen la polarización por concentración incrementando la densidad de poder de la batería (Ye & Feng, 2010).

El diagrama para los estudios por dinámica molecular es el siguiente:

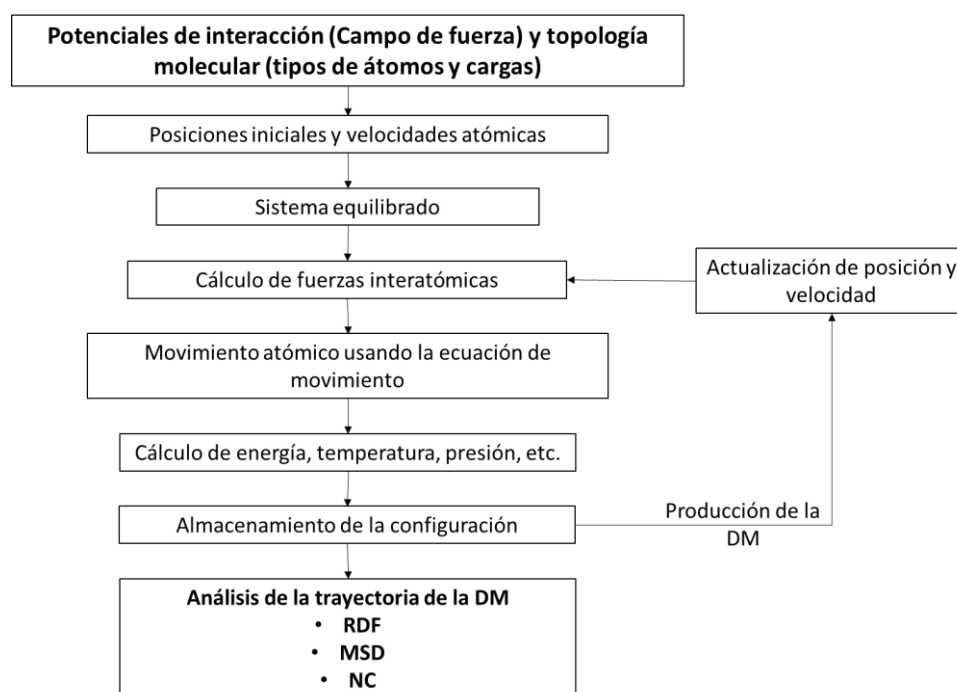


Diagrama 3. Diagrama para el cálculo de DM.

3.1.2.3. Softwares utilizados en esta sección

Packmol: Este software de código abierto ha sido utilizado para la creación de los sistemas iniciales para la dinámica molecular, de forma muy intuitiva nos permite colocar de forma aleatoria, o definida, las especies (agua, aniones y cationes) en un sistema de la geometría escogida.

Gromacs: Software de código abierto diseñado para la simulación de sistemas químicos y biológicos a partir de la aplicación de las ecuaciones de movimiento (NVT, NPT y dinámica molecular). Permite además realizar los análisis como RDF, CN y MSD.

VMD: Software utilizado para la visualización de los resultados de la dinámica molecular, a través de él puede evaluarse las interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, entre

otros análisis.

TRAVIS: Software de código abierto especializado en el análisis de resultados de la dinámica molecular, como son RDF, CN, MSD, ADF (función de distribución angular) SDF (función de distribución espacial) y CDF (función de distribución combinada).

3.1.3. Estudio de la interacción de metales alcalinos con materiales grafénicos funcionalizados

Los sistemas estudiados constan de una celda de grafeno de 3x3x1 con un vacío en el eje Z de 15 Å (para asegurar la no interacción en este eje), estos sistemas fueron funcionalizados en el plano basal con los grupos NH₂, OH, F y SH; agregándose un hidrógeno con la finalidad de mantener la electroneutralidad del sistema. Los cálculos fueron realizados utilizando funcionales del tipo GGA-PBE con corrección de la dispersión de Van der Waals (D3). La energía cinética de corte es 60 Ry, mientras que para la densidad de carga se utiliza un corte de 600 Ry. Para los cálculos se utilizará un *grid* tipo Monkhorst-Pack de 10x10x1.

Energías de adsorción: Para los cálculos de energías de adsorción se aplicará la siguiente relación:

$$E_{ads} = (E_{sustrato+AlkM} - \frac{E_{sustrato} + E_{AlkM}}{n}) \quad (54)$$

Diferencia de la densidad de carga: Estos resultados fueron obtenidos utilizando las cargas de Bader:

$$\Delta\rho = \rho_{sustrato+alkM} - (\rho_{sustrato} + \rho_{alkM}) \quad (55)$$

3.1.3.1. Softwares utilizados en esta sección

Los estudios mecano-cuánticos fueron realizados utilizando los softwares:

Burai: Este software de código abierto ha sido utilizado para la creación de los sistemas iniciales: Grafeno (OH, NH₂, F y SH) y los sistemas con metales alcalinos adsorbidos (Li, Na y K).

Quantum Espresso: Software de código libre utilizado para realizar los cálculos mecánico-cuánticos (optimización, cálculo de propiedades electrónicas y cargas atómicas).

XCRYSDEN: Software de código abierto, especializado para el análisis de la función de onda. A través de este software fueron extraídos los datos de las energías de los orbitales moleculares, incluidos las bandas de valencia y conducción. Además, este software permite

realizar la visualización gráfica de los resultados.

3.2. Metodología experimental

Para entender el comportamiento fundamental de los electrolitos se debe iniciar determinando las propiedades fisicoquímicas de estos. Los análisis electroquímicos son una parte esencial para determinar las propiedades de estos electrolitos en una batería y a la vez testearlas.

3.2.1. Preparación de los electrolitos acuosos “superconcentrados”

La preparación de los electrolitos consiste en la mezcla común de los componentes en un procedimiento similar al realizado por M. R. Lukatskaya et al (Lukatskaya et al., 2018). Esta preparación (**Diagrama 4**) se detalla a continuación: La sal 1 (acetato de litio, LiCH_3COO) y la sal 2 (urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), fueron secadas en un desecador por 24 h. Un peso calculado de la sal 1 y la sal 2 se colocaron en viales de vidrio (5.0 mL aproximadamente) y un volumen calculado de agua ultrapura (MilliQ) fue agregado a condiciones del ambiente. La solución fue mezclada homogéneamente hasta su disolución y sin la observación de enturbiamiento. La solución translúcida fue dejada por 24 horas a temperatura ambiente para asegurar que no haya precipitación de las sales. El resumen de las muestras estudiadas se presenta en la Tabla 5.

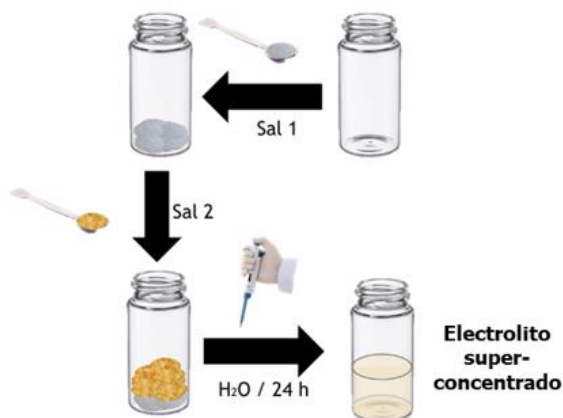


Diagrama 4. Esquema de la preparación de los electrolitos “superconcentrados”.

Tabla 5.

Electrolitos estudiados experimentalmente en el desarrollo de esta tesis.

Muestra	Solvente		Sal de Li
	% agua	% urea	Molalidad
H ₂ O	100	---	---
H ₂ O-urea	50	50	---

H ₂ O-urea-LiACT 3m	50	50	3
H ₂ O-urea-LiACT 5m	50	50	5
H ₂ O-urea-LiACT 7m	50	50	7

3.2.1.1. Propiedades electroquímicas y fisicoquímicas de los electrolitos

Análisis de ventana de estabilidad electroquímica

La evaluación de la ventana de estabilidad del electrolito se llevó a cabo mediante voltametría cíclica utilizando electrodos de platino, aluminio y carbón vitreo (Coustan & Bélanger, 2019). Una vez que no se observa la aparición de precipitado en los electrolitos (tras 24 horas), estos son colocados en una celda electroquímica de 3 bocas. Como electrodos se utilizan: electrodo de trabajo (alambre de platino, aluminio, y carbón vitreo), electrodo de referencia (Ag/AgCl_{sat}) y contra electrodo (alambre de platino). La evaluación de la ventana de estabilidad electroquímica fue realizada a una velocidad de barrido de 1mV/s y la ventana varía dependiendo del electrodo de trabajo a utilizar, considerando la aparición de un *onset* de potencial anódico y catódico que indica el inicio de la oxidación y reducción del agua en los electrolitos, respectivamente. Todas las medidas fueron realizadas utilizando un potenciostato galvanostato (Autolab PGSTAT302 con FRA).

Caracterización estructural de los electrolitos

La caracterización estructural de los electrolitos acuosos puede ser realizada mediante métodos espectroscópicos de FTIR y Raman, con la finalidad de observar el comportamiento de las moléculas de agua (C. Y. Li et al., 2022; Lim et al., 2018). Estos métodos estudian los modos vibracionales de las moléculas de agua y como la inclusión de diferentes sales en distintas concentraciones cambian la interacción por puente de hidrógeno de estas moléculas. En un modo similar, con la espectroscopía de infrarrojo cercano NIR, es posible observar el primer sobretono vibracional de las moléculas de agua a una longitud de onda de aproximadamente 955 nm (Kang et al., 2023). Para caracterizar la estructura de los electrolitos preparados, se utilizó la espectroscopía NIR (Avantes AvaSpec UV/VIS/NIR BT-CCD Spectrometer 200-1160nm). Las medidas fueron realizadas utilizando celdas de cuarzo con longitud de paso de 1 mm, donde fueron colocadas las muestras y se realizaron barridos en el rango de 1000 a 1900 nm.

Densitometría y viscosimetría

Las medidas de la densidad fueron realizadas utilizando una microbalanza en la cual se coloca una cantidad en un volumen determinado, este procedimiento fue realizado 5 veces y se tomó la media (Lukatskaya et al., 2018). Las medidas de viscosidad fueron realizadas utilizando un reómetro, 5 mL del electrolito se colocó en un porta muestras tipo copa y fue analizada en las geometrías de cono y copa (Lukatskaya et al., 2018). Estas medidas fueron realizadas cuidadosamente evitando la formación de burbujas por lo que se realizó un precalentamiento de las muestras.

Medida de conductividad iónica

La conductividad iónica de los electrolitos líquidos es uno de los factores más importantes para controlar el desempeño de un dispositivo de almacenamiento de energía (Figura 14). La conductividad del electrolito fue medida utilizando un conductímetro (Bench meter COND 50 VioLab), esta medida fue realizada 5 veces y se tomó la media. El conductímetro fue calibrado utilizando soluciones de KCl (Doronin & Nazarov, 2022).

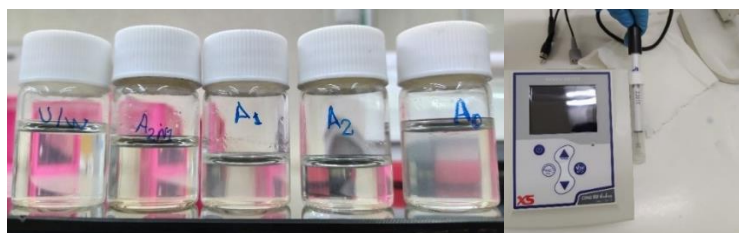


Figura 14. Muestras acuosas de la mezcla agua-urea y sistema electrolítico agua-urea-LiACT (izq.) y conductímetro utilizado para análisis de conductividad iónica (der.).

3.2.2.1. Preparación de los electrodos

La preparación de estos materiales fue realizada según los pasos detallados a continuación: Los materiales anódicos activos (LTO y TiO_2), así como los materiales catódicos (LFP y LMO) fueron mezclados junto con fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante y *carbon black* (super P). Esta mezcla fue realizada en una relación de (0.8:0.1:0.1), respectivamente (Lukatskaya et al., 2018). La mezcla fue previamente mezclada en acetona, utilizando un mortero de ágata. Tras la evaporación de la acetona, las mezclas fueron trasvasadas a un vaso de precipitados de 5 mL en donde se agregó N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente y se dejó agitar durante 60 minutos hasta la formación de una pasta homogénea (*slurry*). El *slurry* fue expandido a diferentes espesores (50 – 200 μm) sobre

láminas de aluminio (para los materiales anódicos y catódicos) utilizando un equipo de doctor *blade* para finalmente ser trasvasados a una estufa al vacío en las cuales se colocaron las películas a 80 °C por 24 horas. Las películas secas fueron cortadas de forma circular ($\varnothing=12$ mm) para luego ser comprimidas utilizando una presa mecánica a 20 Ton durante 5 segundos. Los electrodos fueron pesados en una balanza de 5 cifras decimales junto a láminas de aluminio (sin slurry) y la diferencia de peso fue utilizada para el cálculo de la masa de material activo y la densidad de corriente a utilizar. La Figura 15 muestra los pasos mencionados anteriormente.

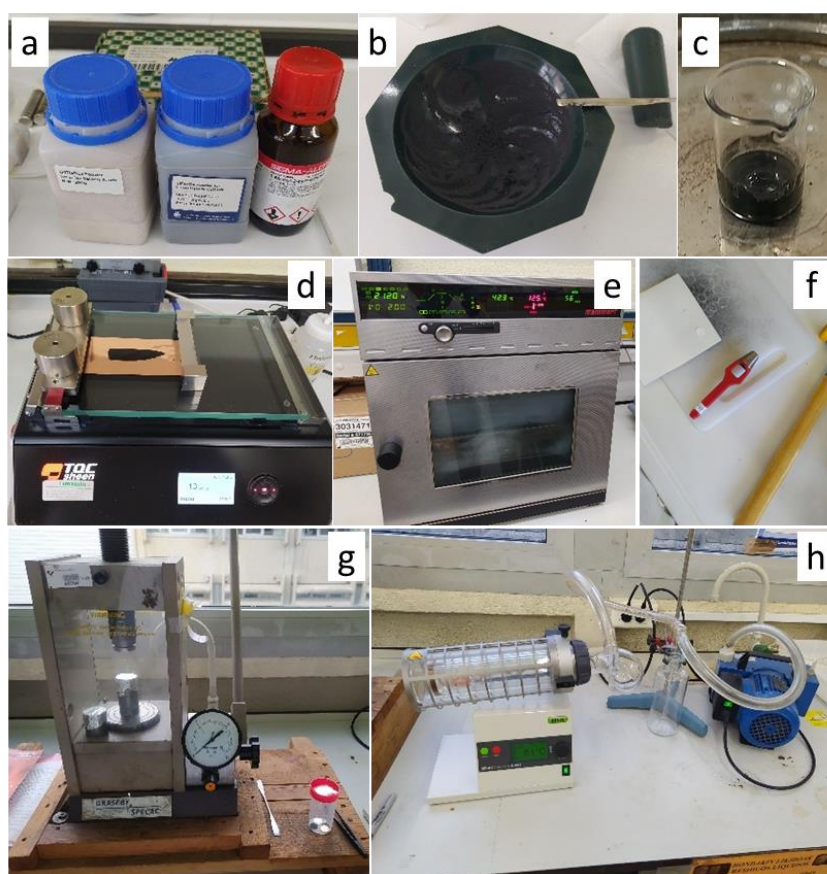


Figura 15. Preparación de los electrodos (ánodo y cátodo) utilizados para los estudios de compatibilidad y rendimiento de la celda completa.

3.2.2. Preparación de la celda para la batería

Para las pruebas se utilizaron sistemas Swagelok de 2 y 3 electrodos (Figura 16) (Juarez-Robles et al., 2017). Como electrodos se utilizaron los electrodos ensamblados de acuerdo al procedimiento de la sección anterior. Entre los electrodos circulares (ánodo y cátodo) se colocó el separador basado en un disco de propileno Celgard 2500 para luego ser

sellada herméticamente (para la celda de 2 electrodos).



Figura 16. Montaje de las celdas tipo Swagelok con 3 electrodos (izquierda) y 2 electrodos (derecha).

3.2.3. Metodología para el estudio del performance de electrolito en LIBs

Se exploró la compatibilidad del uso del sistema electrolítico en el desarrollo de baterías de ion litio y sus diferentes componentes (ánodo y cátodo). Para esto, se evaluó el rol de las sales en la formación de una película pasivante en la interfase electrolito-sólido (SEI). Las pruebas a continuación mencionadas fueron utilizadas para caracterizar el sistema (ánodo, cátodo y electrolito) (Nakatani et al., 2018).

Métodos electroquímicos

Los métodos de caracterización electroquímica, en su mayoría son utilizados para entender las respuestas en corriente y voltaje en un material. Estos métodos combinan diferentes técnicas basadas en corrientes y voltajes directos y alternos mediante los cuales se pueden entender la cinética y termodinámica de sistemas electroquímicos (electrodo-electrolito). La formación de la SEI se evaluó utilizando diferentes métodos electroquímicos en los que la celda electroquímica estuvo constituida por: ánodo, electrodo elaborado con el material anódico activo (TiO_2 , LTO); cátodo, electrodo elaborado con el material catódico activo (LFP, LMO); referencia, Ag/AgCl 3M y electrolito acuoso superconcentrado (H_2O - LiCH_3COO , $\text{CO}(\text{NH}_3)_2$). Todas las medidas fueron realizadas utilizando un potenciostato/galvanostato/testador de baterías (BioLogic MPG2).

Voltametría cíclica

Está técnica es utilizada para entender la cinética y termodinámica de una reacción

electroquímica (Holze, 2009). En ella se estudia la respuesta en corriente a un potencial que varía con el tiempo, los picos observados en la respuesta de corriente contienen información acerca de reacciones electroquímicas. Esta técnica se lleva a cabo en una típica celda de 3 electrodos, un electrodo de trabajo (WE), un contra electrodo (CE) y un electrodo de referencia (RE). Con esta técnica se observaron los picos de formación de la SEI (observada generalmente en los 3 primeros ciclos tras la descomposición del electrolito), los picos de intercalación y desintercalación de los iones Li^+ en el material activo. Además, fue utilizada para seleccionar el intervalo de estabilidad electroquímica del electrolito (descomposición en el primer ciclo); el sistema seleccionado para este análisis será: material activo colocado sobre una lámina de aluminio (WE), carbón activado (CE) y un electrodo de Ag/AgCl (RE) (F. Wang et al., 2018). Estas pruebas fueron realizadas en celdas Swagelok de tres electrodos utilizando un potenciostato/galvanostato/testador de baterías (BioLogic MPG2)

Pruebas galvanostáticas de carga y descarga (C-D)

Las pruebas de carga y descarga (C-D) son utilizadas para simular el uso de una batería en condiciones cercanas a lo real. En este análisis se regula una corriente entre 2 electrodos y se mide una respuesta en voltaje. Con estos análisis se observó el comportamiento de la batería durante los procesos de carga y descarga (antes y después de la formación del SEI), así como los diferentes tipos de polarización sufrida por los electrodos (activación, óhmica y por concentración). Esta técnica nos permitió plantear un mecanismo de intercalación y desintercalación de los iones litio en el electrodo. Además, nos permitió calcular la eficiencia coulombica de la batería, como un indicador cuantificable de la reversibilidad de una batería (Suo et al., 2017; F. Wang et al., 2018; J. Xiao et al., 2020):

$$Eficiencia_{ciclo}(\%) = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100 \quad (56)$$

Donde Q_a y Q_c son las capacidades de descarga y carga respectivamente, a diferentes velocidades de carga y descarga (C/n).

Estas pruebas fueron realizadas en una celda electroquímica tipo Swagelok de dos electrodos utilizando un potenciostato/galvanostato/testador de baterías (BioLogic MPG2)

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Evaluación químico-computacional de electrolitos para LIBs

Entre los principales retos para el desarrollo de nuevas baterías se encuentra la selección y el descubrimiento de materiales electrolitos (L. Cheng et al., 2015b). Utilizando los avances en tecnología computacional, así como en metodologías teóricas, en los últimos años se ha empezado a acelerar la investigación para desarrollar electrolitos que puedan ser usados en baterías (L. Cheng et al., 2015b; Spotte-Smith et al., 2021). Las estrategias que pueden llevarse a cabo para evaluar a los candidatos a electrolito deben estar basadas en la evaluación de propiedades que intervengan en las características que se desee obtener. Basados en estas premisas en el **Diagrama 5** se muestran las principales propiedades evaluadas en esta tesis para el desarrollo de nuevos electrolitos del tipo acuoso “superconcentrado”. Los potenciales redox miden la tendencia que tiene una especie química a perder o ganar electrones, en el campo del almacenamiento de energía esta es una propiedad importante ya que esta definirá la amplitud, o estrechez, de la ventana de potencial electroquímico, por ejemplo, la ventana de estabilidad de solventes basados en carbonatos es de 3 V y del agua es 1.23 V. Las especies que tienen altos potenciales de oxidación y bajos potenciales de reducción, ofrecen una mayor ventana y podrían ser utilizados como componente de electrolitos en baterías (Peljo & Girault, 2018). La solubilidad es un parámetro importante, más aún en electrolitos de este tipo, ya que, de acuerdo a recientes estudios al incrementar la concentración de una sal, se observa la expansión de la ventana electroquímica del agua. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que con el incremento de la concentración de una sal en un electrolito la conductividad iónica de esta puede ser afectada (Reber et al., 2021). La estabilidad química o electroquímica del electrolito es un aspecto importante a tener en cuenta, debido a que a partir de ella se puede predecir las especies que se vayan a formar tras la descomposición de la especie química en presencia de los electrodos (formación de la capa SEI). Por ejemplo, muchos estudios han determinado que el uso de un anión como es el TFSI es propicio para su uso en baterías de ion de litio ya que su descomposición conduce la formación de una capa SEI basada en LiF, el cual es un componente con elevada estabilidad química y excelente propiedades de conducción de Li (Heiskanen et al., 2019; Reber et al., 2021).

Otras propiedades a tomar en cuenta para los electrolitos son parámetros como la viscosidad y la conductividad iónica las cuales están estrechamente relacionadas con la concentración de las sales en el electrolito (Mendez-Morales et al., 2021).

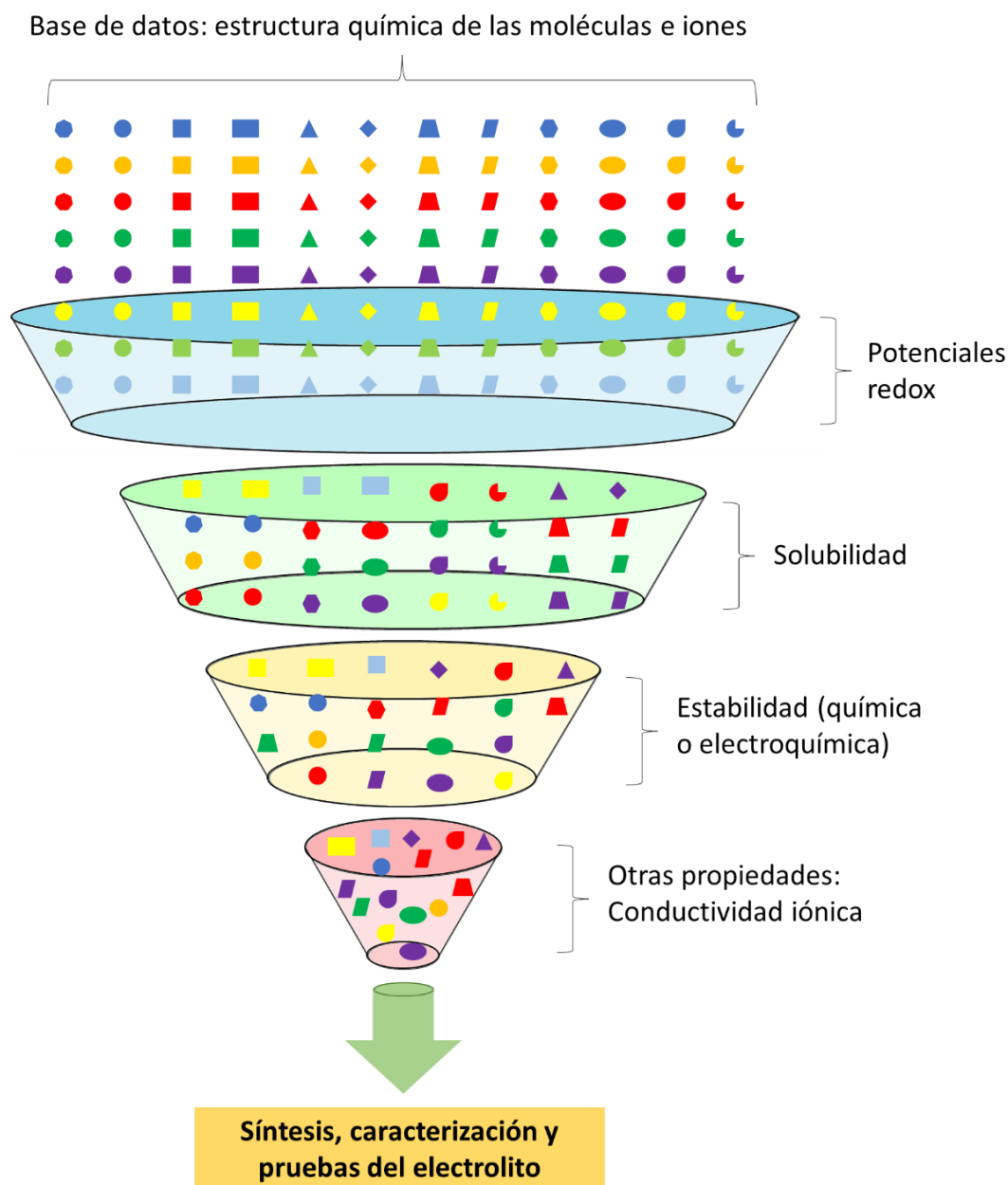


Diagrama 5. Screening computacional para la selección de sales de litio.

4.1.1. Consideraciones termodinámicas de los electrolitos: Efecto de aniones, cosolventes y aditivos

En las batería de ion litio la estabilidad termodinámica del electrolito está gobernada por los orbitales frontera, orbitales ocupados con mayor energía (HOMO) y los orbitales desocupados con menor energía (LUMO), de los componentes que forman el electrolito (aniones de la sal de litio, cosolventes y/o aditivos) (Gauthier et al., 2015). La diferencia entre las energías de Fermi del ánodo y del cátodo (también conocidas como función trabajo

o potencial químico) con el HOMO y LUMO de estos componentes del electrolito controlan la termodinámica de la formación de películas interfaciales, interfase sólido-electrolito (SEI) en el ánodo e interfase cátodo-electrolito (CEI) en el cátodo (Figura 17.A). Estas películas se forman ya sea por oxidación o reducción de alguno de los componentes presentes en el electrolito (D. Zhao & Li, 2020). Por ejemplo, en el ánodo la formación de la capa SEI se da de acuerdo a lo mostrado en la Figura 17.B en donde los componentes del electrolito solvatados al ion Li, son aproximados a la superficie del electrodo junto al ion al aplicarse un campo eléctrico entre los electrodos. Durante el proceso de carga de la batería, el ion Li y su esfera de solvatación será dirigido hacia el ánodo, al aproximarse a la interfase electrodo-electrolito, en un paso denominado desolvatación, el ion Li se insertará en la estructura interna del ánodo quedando así los componentes del electrolito que solvataban al Li en la superficie del electrodo. Una vez en contacto con el electrodo, estos componentes pueden reaccionar directa o indirectamente con este (Shellikeri et al., 2017). A medida que la concentración de las sales de Li aumenta en el electrolito, tanto el proceso de solvatación como el mecanismo de la formación de la capa SEI se modificará. En electrolitos convencionales, la capa SEI se forma por descomposición del solvente; sin embargo, en el caso de electrolitos concentrados ($> 3\text{ M}$) la formación de esta capa se dará principalmente por la descomposición de los aniones de las sales (J. Zheng, Lochala, et al., 2017).

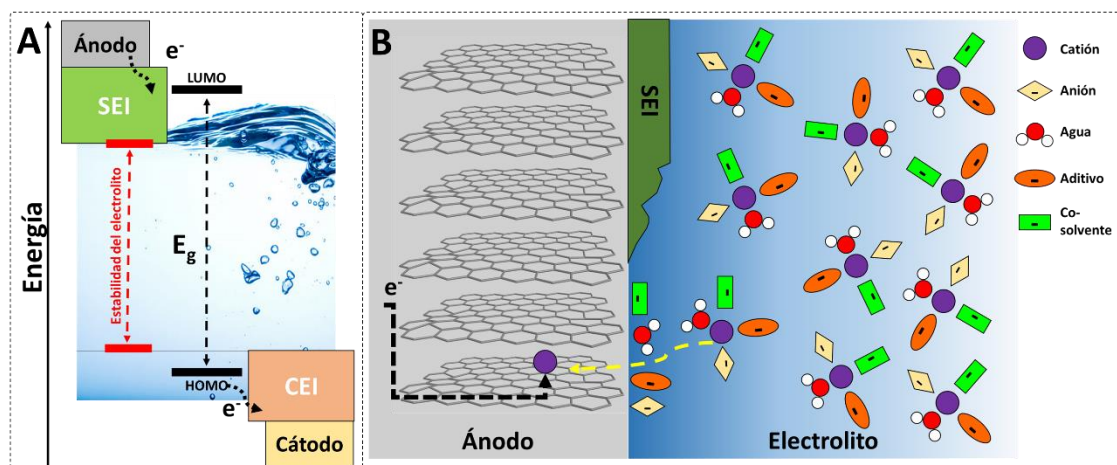


Figura 17. Diagrama de energía de los potenciales de energía y el “gap” del electrolito en una batería de ion litio (A) y Mecanismo de formación de la interfase electrolito sólido SEI en el ánodo de una batería (B).

La posibilidad de reaccionar, en el ánodo, que tienen las moléculas de solvente (agua

en el caso de electrolitos acuosos), los aniones, aditivos o cosolventes que conforman el electrolito hacen necesario el estudio de su reactividad ya que de esta propiedad dependerá la descomposición reductiva del electrolito para la formación de la capa SEI (en el ánodo) y la descomposición oxidativa para la formación de la capa CEI (en el cátodo).

Si bien en la actualidad en la mayoría de LIBs comerciales se utiliza una mezcla de solventes EC/DEC junto a la sal de litio LiPF_6 , otros tipos de compuestos químicos pueden ser utilizadas para la elaboración de un electrolito, el comportamiento de estos durante los procesos de carga y descarga estará relacionado a su naturaleza y composición química. En la Figura S1, se presentan las estructuras optimizadas de los aniones, aditivos y cosolventes, las cuales fueron realizadas a un nivel de teoría (M2X06/6-311++G(d,p)) y con solvatación implícita de agua y un medio con constante dieléctrica baja ($\epsilon = 12$) que simule medios altamente polarizables como lo son los electrolitos superconcentrados. Las especies analizadas (aniones, cosolventes y aditivos) son aquellas presentadas en la sección de la metodología (3.1.1.2). La selección de estas especies químicas ha sido realizada por la posibilidad de formar compuestos estables en la capa SEI, como pueden ser el LiF y Li_2CO_3 (D. Wu et al., 2022).

La Figura 18.A muestra un esquema representativo de los niveles de energía pertenecientes a los orbitales frontera HOMO y LUMO (E_{HOMO} y E_{LUMO}) de las especies presentes en los electrolitos y los potenciales electroquímicos de los electrodos ($\bar{\mu}_{\text{ánodo}}$ y $\bar{\mu}_{\text{cátodo}}$) en una batería. Sabiendo que el LUMO es un estado desocupado, una menor energía de este nivel representa la afinidad electrónica; en el contexto de las baterías esto nos mostraría la tendencia de una especie a reducirse en el ánodo (J. G. Han et al., 2018; Son et al., 2018). De forma análoga, el HOMO al ser el estado ocupado con mayor energía, representa la capacidad de ionizar, de igual manera en el contexto de la baterías nos muestra la tendencia que tiene una especie a oxidarse en el cátodo (An et al., 2016; Son et al., 2018; D. Zhao & Li, 2020). Es decir, a partir de la determinación de las energías E_{HOMO} y E_{LUMO} de las especies que conforman el electrolito es posible determinar las aquellas tienden a sufrir reacciones de reducción u oxidación en relación a otras especies con las que interactúan.

En un electrolito acuoso, el LUMO del agua posee una energía (E_{LUMO} 0.036 eV) esto indica que en este tipo de sistemas, cuando las especies químicas que conforman este tipo de electrolitos tengan un $E_{\text{LUMO}} > 0.036$ eV, la reducción en el ánodo se dará principalmente en las moléculas de agua (Dubouis et al., 2018):



Además, en electrolitos acuosos la reacción del agua causará la formación de iones OH^- . La presencia de estos iones (OH^-) afectará en comportamiento químico del electrolito pues estos a su vez pueden contribuir en la formación de la especie inorgánica $LiOH$ o puede provocar la reducción química de otras especies del electrolito (Dubouis et al., 2018; McOwen et al., 2014), como puede ser observado en la Figura 18.**B**.

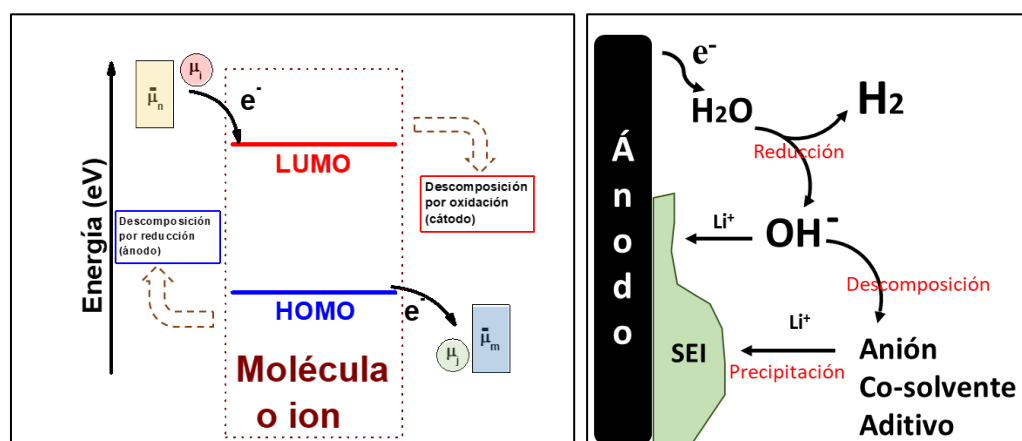


Figura 18. Esquema de la estabilidad del electrolito a partir de las energías de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) de las especies que forman el electrolito (A). Reacción de las moléculas de agua en baterías para la formación de la capa SEI (B).

Para los aniones (Figura 19) que pueden formar electrolitos acuosos tipo WiSE o WiBSE, se observa que en aniones sulfonil fluorados, las especies más resistentes a la reducción son el TPFSI, SFSI, BETI y OTf, este último es el que muestra mayor estabilidad frente a la reducción; por otro lado, el FSI, CFSI y CTFSI son las especies más inestables. Los aniones borados como el BOB y DFBOB muestran mayor tendencia a la reducción que estos. Para aniones de sales inorgánicas comúnmente usadas, se observa una gran estabilidad a la reducción de los iones F^- y Cl^- ; el ion carbonato muestra una ligera estabilidad respecto a los iones borato, nitrato, sulfato y clorato lo cual es acorde a lo reportado en la literatura, pues el carbonato de litio es uno de los componentes estables encontrados en la capa SEI, del mismo modo las especies con estados de oxidación elevados como los óxidos y sulfuros muestran una elevada estabilidad a recibir electrones (Heiskanen et al., 2019). Los aniones BF_4^- , PF_6^- y AsF_6^- muestran tendencias a la reducción similares a los aniones

sulfonilfluorados. Para aniones orgánicos, se observa que las especies más estables son el oxalato, formato y el acetato (en ese orden); por otro lado, el piruvato y el metilxantato son más reactivos que el agua, es decir, la estabilidad hacia la reducción disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica en los carboxilatos. El citrato muestra mayor estabilidad a la reducción, mientras que el gluconato y el orotato se reducirían con mayor facilidad que el agua. Finalmente, la inclusión de átomos de fluor en este tipo de aniones orgánicos indican una estabilidad hacia la reducción según $TFA < HTFA < HHTFA < Acetato$.

Respecto a la oxidación de estas especies, se tiene que para las especies sulfonil fluoradas tienen una baja tendencia, las especies CFSI, CTFSI y SFSI son aquellas que son más propensas a oxidarse. Las especies que contienen boro (BOB y DFOB), muestran un comportamiento similar. Los aniones inorgánicos comunes muestran una elevada tendencia a ceder sus electrones, siendo el BO_3^- y CO_3^{2-} los más reactivos; sin embargo, el ClO_4^- y PO_4^{3-} muestran una menor tendencia. Las especies BF_4^- , PF_6^- y AsF_6^- muestran una gran estabilidad frente a la oxidación. En aniones orgánicos, los alcóxidos muestran menor tendencia a la oxidación que los carboxilatos, en estos últimos el incremento de la cadena alquílica incrementa su tendencia a la oxidación. De igual forma la presencia de mayores grupos oxigenados, reduce esta tendencia. La presencia de átomos de fluor en este tipo de sales reduce la tendencia a la oxidación cómo es posible observar para $TFA < HTFA < HHTFA < Acetato$. Las especies con $E_{LUMO} < E_{LUMO}(OH^-)$ y $E_{HOMO} > E_{HOMO}(OH^-)$ tenderán a reaccionar químicamente con el OH^- causando reacciones químicas de reducción y oxidación respectivamente.

De igual modo, las baterías acuosas pueden ser combinadas con otro tipo de especies como solventes (cosolventes) o aditivos, esto con la finalidad de cumplir determinada función como mejoras en la estabilidad térmica, mejoras en la formación de la capa SEI y/o CEI, incremento en la estabilidad química o electroquímica, entre otros (Sui & Ji, 2021; P. Xiao et al., 2023). El análisis de las energías de los orbitales frontera E_{LUMO} y E_{HOMO} de los cosolventes (Figura 20.A), nos indica: que en su mayoría estos compuestos muestran una estabilidad hacia la reducción (E_{LUMO}) similar, siendo el benzonitrilo y los nitroalcanos quienes muestran una mayor tendencia hacia la reducción. Este comportamiento no es observado para las energías de los HOMOs en donde se observa una disminución de la estabilidad al incrementarse la cadena alquílica en los carbonatos abiertos; los carbonatos cíclicos serían más estables. Esta estabilidad se incrementa aún más al agregar grupos dadores de electrones como F y vinyl a estos carbonatos cíclicos.

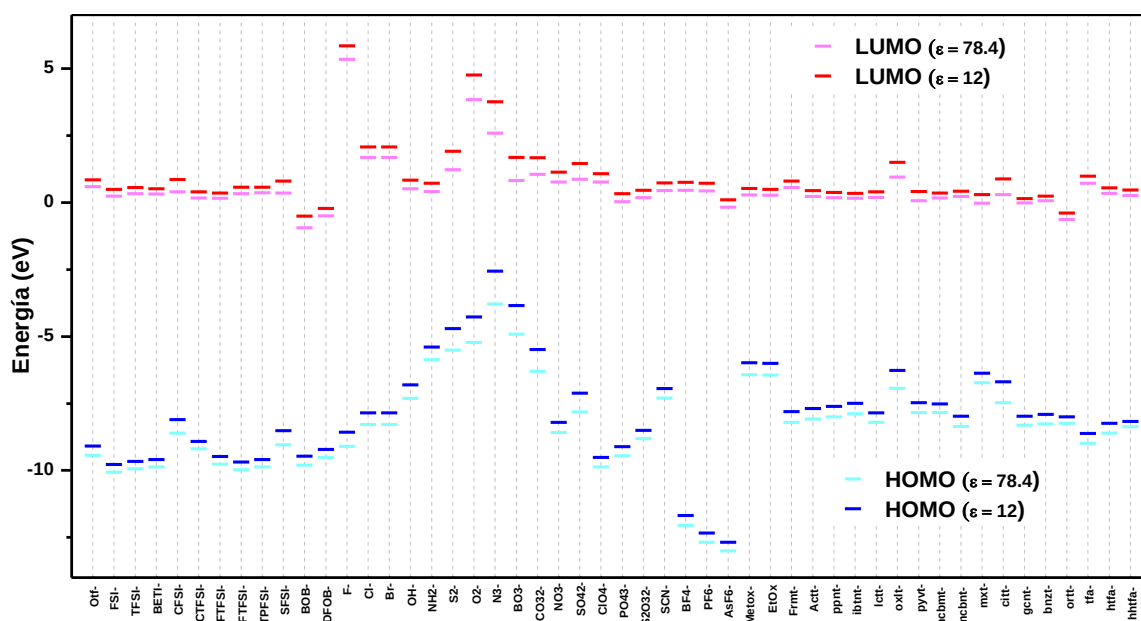


Figura 19. Valores del HOMO y LUMO para aniones en sales de litio. Solvatación implícita para medio acuoso diluido ($\epsilon = 78.4$) y medio superconcentrado ($\epsilon = 12$). Los valores para el agua se muestran con las líneas punteadas.

Otros cosolventes orgánicos como alcanos y aromáticos muestran una mayor tendencia a la oxidación, este mismo efecto es observado para solventes como el DMSO y DMF. El acetonitrilo muestra una elevada estabilidad hacia la oxidación. Los nitroalcanos muestran estabilidad hacia la oxidación. Por el contrario, los éteres, los derivados del furano y las cetonas tienen una elevada tendencia a la oxidación mayor a lo encontrado para los alcoholes y especies con grupos funcionales OH en su estructura.

Para los aditivos (Figura 20.B), un comportamiento similar al anterior es observado para la tendencia hacia la reducción de estas especies, donde la acrilamida y los nitropopilenos muestran las mayores tendencias. Los compuestos de la urea muestran mayores tendencias a la oxidación a medida que se agregan grupos alquílicos. De estos compuestos la tiourea muestra la mayor tendencia a oxidarse y la urea y acrilamida tienen las menores tendencias. Los ácidos carboxílicos poseerían mayor estabilidad y no se encuentra una relación entre la longitud de la cadena alquílica y las E_{HOMO} . Los compuestos fluorados como el HFE muestran una gran estabilidad frente a la oxidación, mientras que los éteres cíclicos como el oxolano, dioxano y furanos muestran una alta tendencia a la oxidación. Las sulfonas por el contrario muestran una marcada variación de esta propiedad frente a las estructuras química siendo el más estable el mmbs el cual contiene mayor cantidad de grupos sulfonato. Los

grupos poliaromáticos muestran una elevada tendencia a la oxidación.

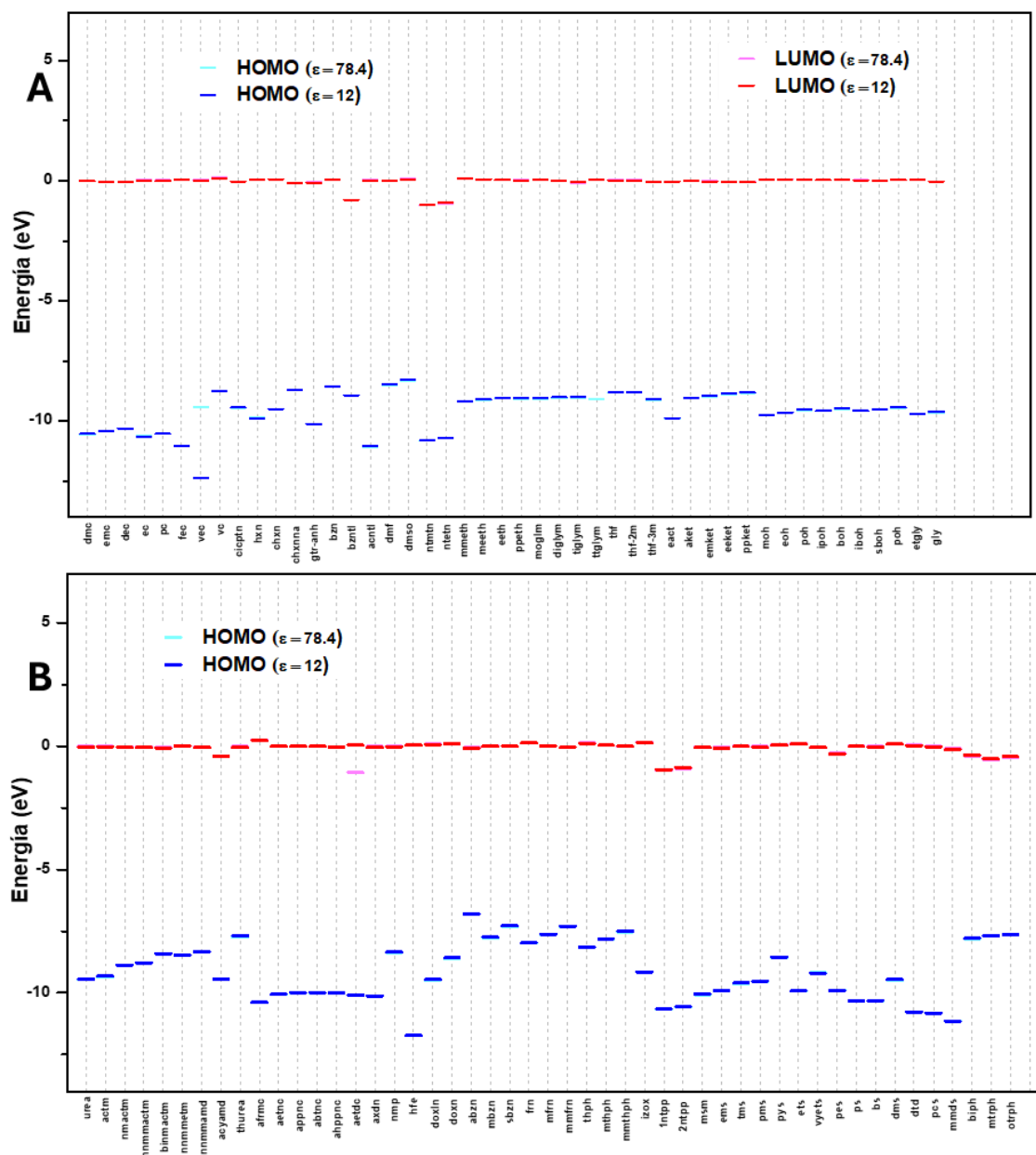
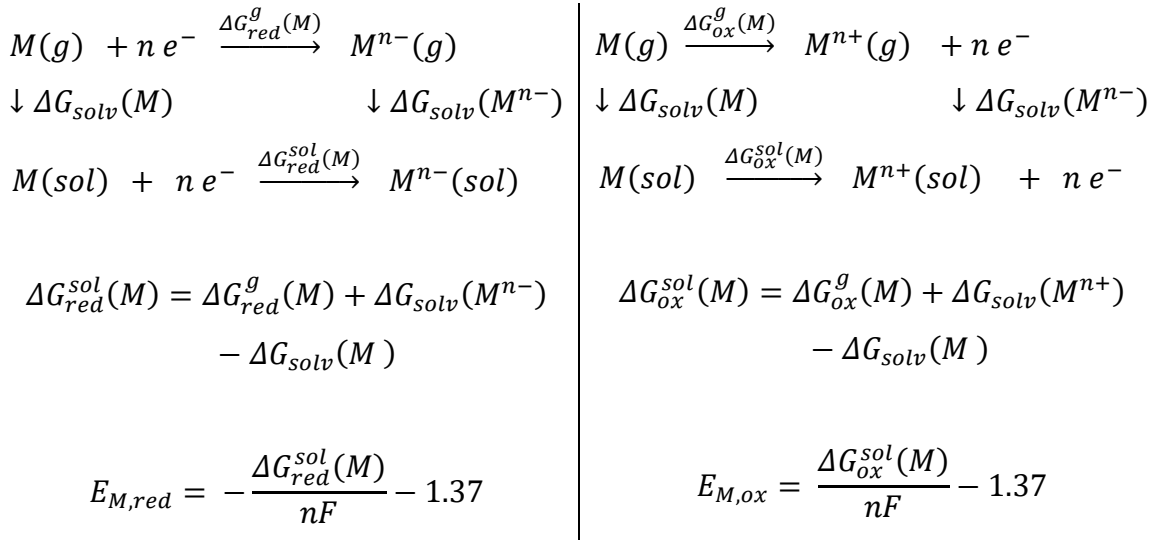


Figura 20. Valores del HOMO y LUMO de cosolventes (A) y aditivos (B). Solvatación implícita para medio acuoso diluido ($\epsilon = 80.2$) y medio superconcentrado ($\epsilon = 12$). Los valores para el agua se muestran con las líneas punteadas.

A pesar de que los orbitales frontera HOMO y LUMO dan una idea respecto a la reactividad de los componentes del electrolito en las baterías, relacionar estos directamente podría no ser la mejor opción, por lo que un análisis termodinámico más estricto es realizado mediante el cálculo de los potenciales de oxidación y reducción (redox) de las especies. Estos

potenciales miden la tendencia que tiene una molécula para perder o ganar electrones, lo que lo convierte en una medida esencial para aplicaciones electroquímicas. La resistencia a ganar o perder electrones define la ventana de estabilidad electroquímica lo cual en almacenamiento de energía puede ser traducido como el voltaje de operación de una batería (L. Cheng et al., 2015b). Estos análisis pueden ser realizados a través de la evaluación de los cambios en la energía libre (ciclo termodinámico) en las reacciones de reducción y oxidación:



Este cálculo de potenciales redox puede ser realizado de dos maneras, adiabático donde tras la pérdida o ganancia de un electrón la estructura molecular de la especie estudiada es reoptimizada o vertical donde los cálculos de las energías libres son calculados sin una reoptimización de la estructura. De acuerdo a los resultados obtenidos en trabajos previos, algunos criterios para la elección de los aniones sería el de los valores de los potenciales de reducción y oxidación aplicados a baterías de ion Li ($E_{red} < 1.0$ V y $E_{ox} > 5.0$ V) (L. Cheng et al., 2015b; Kerner et al., 2015). Los resultados presentados a continuación muestran los valores de potenciales de oxidación y reducción obtenidos verticalmente. En principio se obtuvo que para todos los casos la reactividad varía dependiendo del medio, en agua ($\epsilon = 78.4$) el potencial de reducción es menor que en sistemas concentrados ($\epsilon = 12$); mientras que el potencial de oxidación es menor para sistemas concentrados. En el caso de los aniones (Figura 21), se obtuvo que los potenciales redox de los aniones sulfonil fluorados tienen ventanas de estabilidad mayores a 4.0 V. El anión Otf⁻ posee una estabilidad similar al encontrado para el TFSI⁻ similar a lo reportado en la literatura (Huang et al., 2021;

Kazemiabnavi et al., 2016), a su vez estos muestran mayor ventana de estabilidad que el FSI-, el cual por su potencial de reducción muestra una tendencia a reducirse con mayor facilidad que el anión TFSI-, resultado que ha sido corroborado experimentalmente (Kerner et al., 2015). En caso de los aniones fluoro sulfonil imidas (CFSI-, DFTFSI-, CTFSI-, PTFSI-) la estabilidad se incrementa con el tamaño del anión, el anión más estable en este grupo es sin embargo para este tipo de iones es necesario también considerar tanto la caotropicidad como cosmotropicidad al estar ligados con su solubilidad (Reber et al., 2021). Los compuestos borados BOB- y DFBOB- muestran tener una mayor facilidad a reducirse, similar a lo encontrado por Zheng et al. (J. Zheng, Engelhard, et al., 2017). Como es de esperarse los aniones como de las sales inorgánicas comunes muestran potenciales de reducción más negativos, siendo el NO_3^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ las especies con mayor tendencia a la reducción. Sin embargo, estos mismos aniones muestran un comportamiento contrario hacia la oxidación con potenciales de oxidación mayores. En este sentido también se observa que los aniones como F^- , Cl^- , O^{2-} y N^{3-} son muy estables lo cual se corrobora al ser las especies químicas (LiF , LiCl , Li_2O y Li_3N) con mayor estabilidad encontrados en la capa SEI (K. Chen et al., 2019; S. Y. Sun et al., 2022). Los aniones fluorados BF_4^- , PF_6^- y AsF_6^- muestran ventanas de estabilidad amplias, principalmente muestran elevados valores de estabilidad hacia la oxidación. El uso de aniones orgánicos nace como una alternativa a la elaboración de electrolitos más sostenibles que eviten el uso de compuestos fluorados muestran una estrecha VEE con una elevada facilidad a ceder electrones. Los aniones carboxilatos la tendencia a perder electrones se incrementa a medida que la cadena alquílica aumenta por lo que este tipo de aniones de cadena corta, formato, acetato, and propionato, muestran una ESW intermedia y por lo que han sido utilizados para elaborar electrolitos para LIBs (Doronin & Nazarov, 2022; Lukatskaya et al., 2018). Además, a medida que se incrementan los grupos oxigenados como en lactato y oxalato (lctt- y oxlt-) y los aniones se vuelven más voluminosos como citrato o benzoato se observa una menor estabilidad a la oxidación. Como se observe en el caso del BOB, la inclusión de átomos F en estos aniones orgánicos (tfa-, htfa- y hhtfa-) incrementa la VEE ampliando tanto la estabilidad a la reducción como a la oxidación por lo que ha sido utilizada para el desarrollo de electrolitos para LIBs de alto voltaje (Wen et al., 2024).

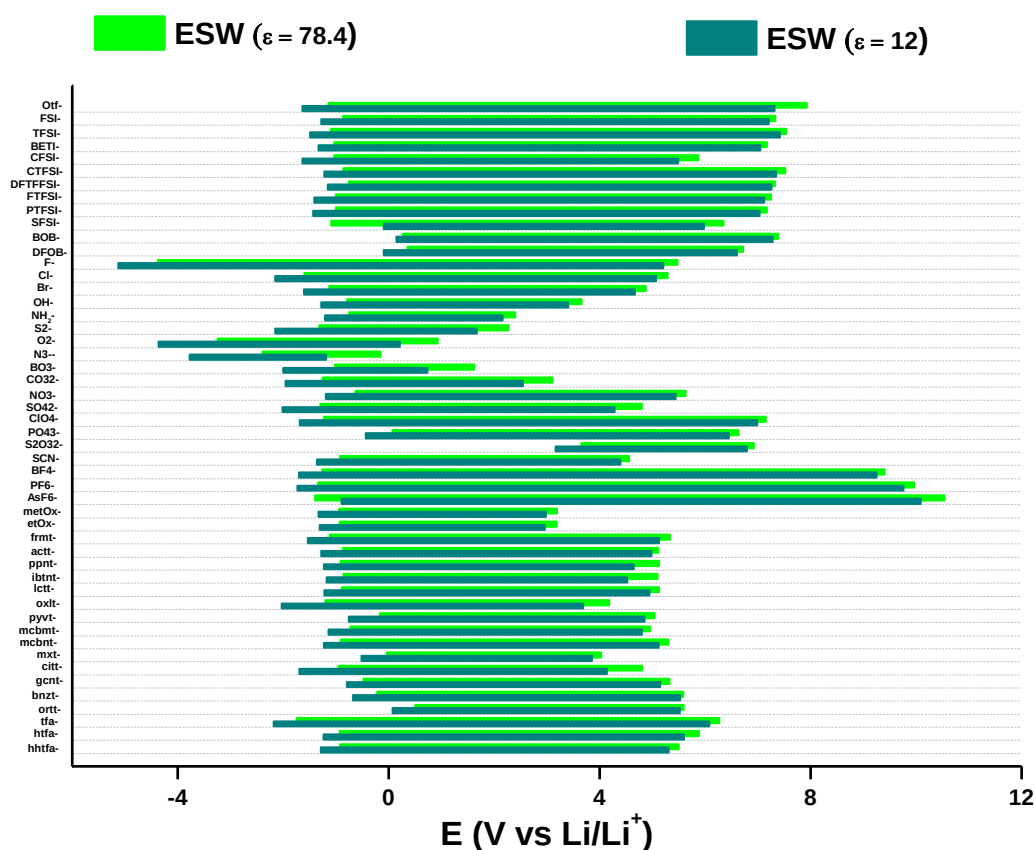


Figura 21. Valores de los potenciales redox verticales de los aniones utilizados. En verde los valores calculados usando como solvente implícito agua y en verde claro usando solvente acetona (similar al de sistemas superconcentrados). Los potenciales de oxidación y reducción del agua son 3.04 y 2.23 (V vs L/Li⁺).

El mismo análisis fue realizado para evaluar los valores de los potenciales redox de cosolventes y aditivos que pueden agregarse a estos sistemas acuosos concentrados (Figura 22A y B). La función de estos componentes principalmente se centran en su descomposición para la formación de una capa SEI estable, para este propósito deberían mostrar potenciales de reducción menores a lo mostrado por los contraiones de las sales de litio (G. Jiang et al., 2023). La formación, por descomposición de estos componentes del electrolito, de la capa pasivante (SEI) en la superficie del electrodo evita la descomposición de la sal de litio (principalmente aniones), lo que se traduce en una baja pérdida de capacidad y le brinda mayor ciclabilidad a la batería. En el caso de los cosolventes (Figura 22A), los resultados muestran potenciales de reducción cercanos al de los aniones, indicando así que estos cosolventes disminuyen la descomposición de los aniones en sistemas electrolíticos que estén compuestos solamente con agua y sal de litio (como es el caso de los WiSE). Los

carbonatos muestran ventanas de estabilidad amplias.

Los resultados muestran que estos cosolventes, en general muestran mayor estabilidad que los aniones. Los carbonates aniones muestran una Ventana amplia de estabilidad, los carbonatos lineales muestran una mayor estabilidad con cadenas más cortas y cuando son simétricos $DMC > EMC > DEC$. Los carbonatos cíclicos EC y PC muestran una reactividad a la reducción menor a la de los carbonatos cíclicos y es menor en el caso del FEC, sin embargo este también muestra una mejor estabilidad a la oxidación, esto hace que el FEC sea utilizado para dar estabilidad a la capa SEI formada tras su descomposición (T. Li et al., 2019; Su et al., 2019). Los éteres muestran ventanas de estabilidad amplias, con altas estabilidades a la reducción sin embargo estas muestran menor estabilidad oxidativa que los carbonatos (Holoubek et al., 2022). En el caso contrario, buena estabilidad hacía la oxidación y baja para la reducción, se tiene a los compuestos nitroalquílicos (ntmtn y ntetn). Las cetonas muestran VEE más cortas y esta decrece al aumentar su cadena alquílica. Esta misma tendencia es observada en los alcoholes los cuales muestran VEE similares a los éteres. Los materiales basados en THF muestran una elevada estabilidad a la oxidación y una aceptable estabilidad contra la reducción, por lo que pueden ser utilizadas como cosolventes (J. Chen et al., 2020). Las cetonas muestran una pobre estabilidad respecto a la oxidación, similar a lo obtenido para el caso de los alcoholes, cuya estabilidad contra la reducción incrementa al aumentar el número de grupos OH.

Debido a que diferentes procesos suceden durante la operación de una batería acuosa de ion litio, los aditivos son utilizados para optimizar alguna propiedad específica de un electrolito como, estabilidad química, estabilidad térmica, conductividad iónica, diluyente, formación de capa SEI, formación de capa CEI, entre otros. Su estabilidad electroquímica es evaluada y mostrada en la Figura 22B. Los alquilfosfatos que son usados como aditivos retardantes de flama y muestran una buena estabilidad la cual decrece al reducir los grupos alquílicos. En el caso de las amidas (urea, acetamida y sus derivados), vemos una ESW aceptable, con potenciales de reducción menores al de los carbonatos orgánicos y más estables a la descomposición oxidativa, propiciando su uso en baterías acuosas (Xu et al., 2022). En este mismo sentido la acrilamida que muestra potenciales de reducción menores tiende a reducirse para iniciar una polimerización lo que causa una gran estabilización de los ánodos (Zeng et al., 2021). Por su parte, los ácidos carboxílicos muestran ventanas de estabilidad amplias, comparables a la de los carbonatos, pero esta estabilidad reductiva disminuye al añadir grupos OH como en el ácido hidroxipropanoico. Como aditivo, la

oxalona-diona muestra propiedades muy interesantes pues tiene una buena resistencia a la oxidación y relativa baja tendencia a reducirse. Los éteres cíclicos (doxln y doxn) muestran mayor tendencia a reducirse que los lineales (glymes), con similar capacidad oxidativa. Por su parte la inclusión de grupos -F en estos incrementa su estabilidad oxidativa como se observa en el caso de HFE. En contraparte los compuestos aromáticos derivados del compuestos aromáticos cíclicos muestran una baja estabilidad oxidativa y una estabilidad reductiva dependiendo de diferentes sustituciones estructurales, como la inclusión del O y N para formar el isoxazol (isox) con buena estabilidad oxidativa por lo que ha sido utilizado en baterías de litio (Tan et al., 2022). Las sulfonas muestran buenas propiedades de estabilidad que decrecen al incrementar la cadena alquílica, similar a lo obtenido para los sulfitos y sultonas (Tong et al., 2021). Esta estabilidad se incrementa en el caso de los sulfatos como pcs y mmds, esta propiedad permite estabilizar tanto el ánodo como el cátodo en baterías que utilizan este tipo de aditivos (J. Wu et al., 2024).

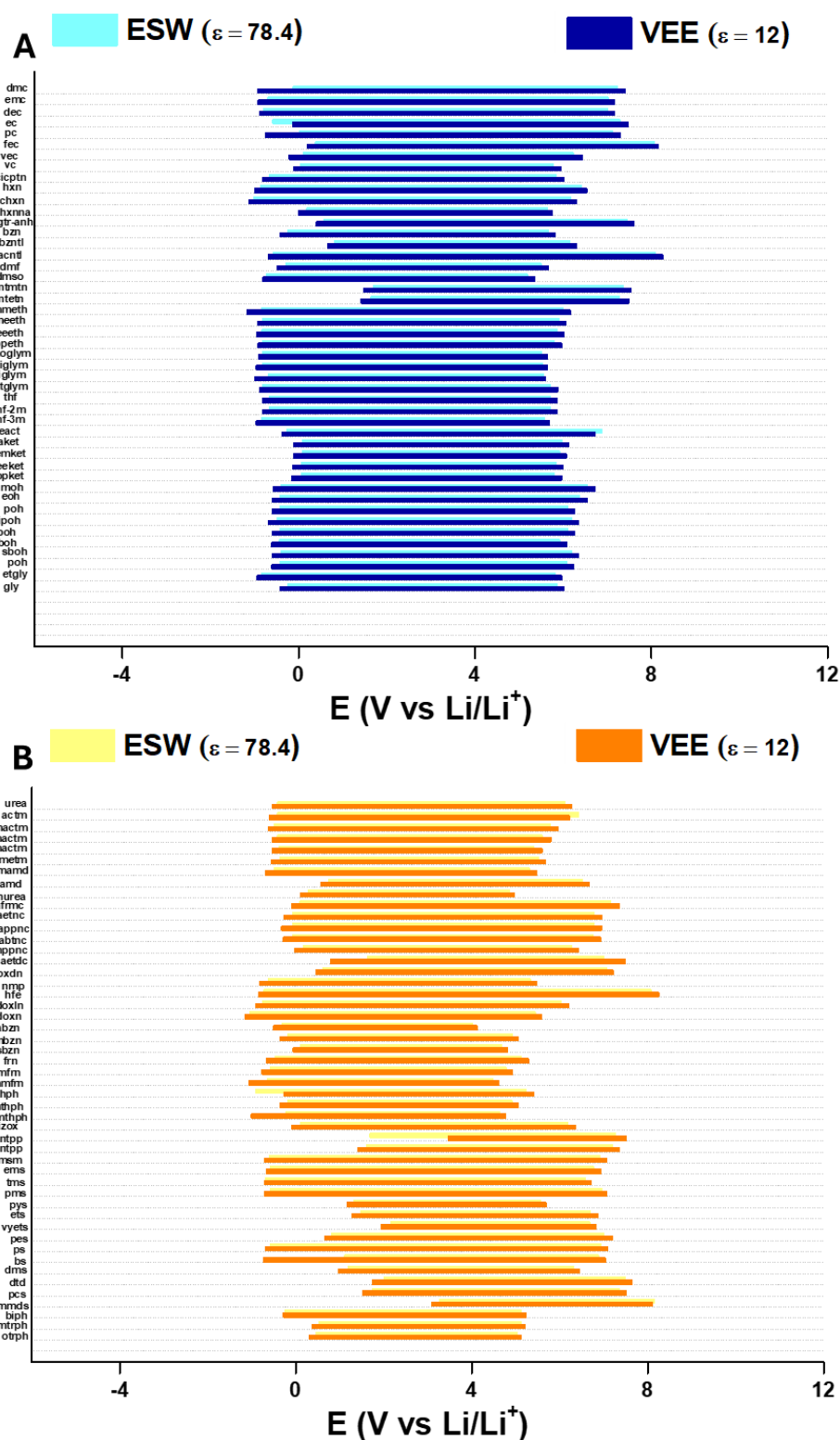


Figura 22. Valores de los potenciales redox verticales de cosolventes (A) y de aditivos (B). Azul y naranja, solvente implícito agua y en celeste y amarillo solvente implícito acetona. Los potenciales de oxidación y reducción del agua son 3.04 y 2.23 (V vs L/Li⁺).

Como se menciona en los párrafos anteriores, en la literatura se utilizan diferentes

indicadores teóricos para relacionar la estabilidad de las especies que pueden ser parte de un electrolito (HOMO-LUMO, potenciales redox horizontal y vertical). En un intento para normalizar una forma correcta y comparativa de expresar estos resultados se compararon estos parámetros para las especies estudiadas con la finalidad de determinar si hay una correlación entre estos resultados. Como se muestra en la Figura 23A, B y C, el estudio de indicadores de estabilidad a la reducción de las especies como son el LUMO, el potencial de reducción vertical $E_{red}(vert)$ y potencial de oxidación adiabático $E_{red}(add)$ muestra una baja correlación entre ellos, con valores de R^2 menores a 0.66. Además se observa una baja correlación entre los potenciales de reducción adiabático y vertical, por lo que se puede inferir que la diferencia se debe a un término energético relacionado a la relajación estructural de las especies tras la ganancia de un electrón (Borodin et al., 2015, 2017). La correlación observada para los indicadores de oxidación (Figura 23D, E y F) es buena, con valores de R^2 mayores a 0.95. Además, se observa que los valores obtenidos para el potencial redox de oxidación vertical y adiabáticos tienen una buena correlación y no hay una diferencia significativa, demostrando así que la pérdida de un electrón no causa un reacomodo de la estructura molecular significativo. Por tanto, teniendo en cuenta que la transferencia electrónica en una reacción química es del orden de los 300 atosegundos (W. Li et al., 2010) lo cual es mucho mayor al tiempo de reordenamiento molecular que se encuentra en el orden de los femtosegundos (L. Wang et al., 2008), y considerando la simplicidad del cálculo al evitar reoptimizar la estructura molecular, los indicadores más correcto de utilizar para determinación de ventanas de estabilidad electroquímica de especies química que formen parte de un electrolito deben ser los potenciales de oxidación y reducción verticales.

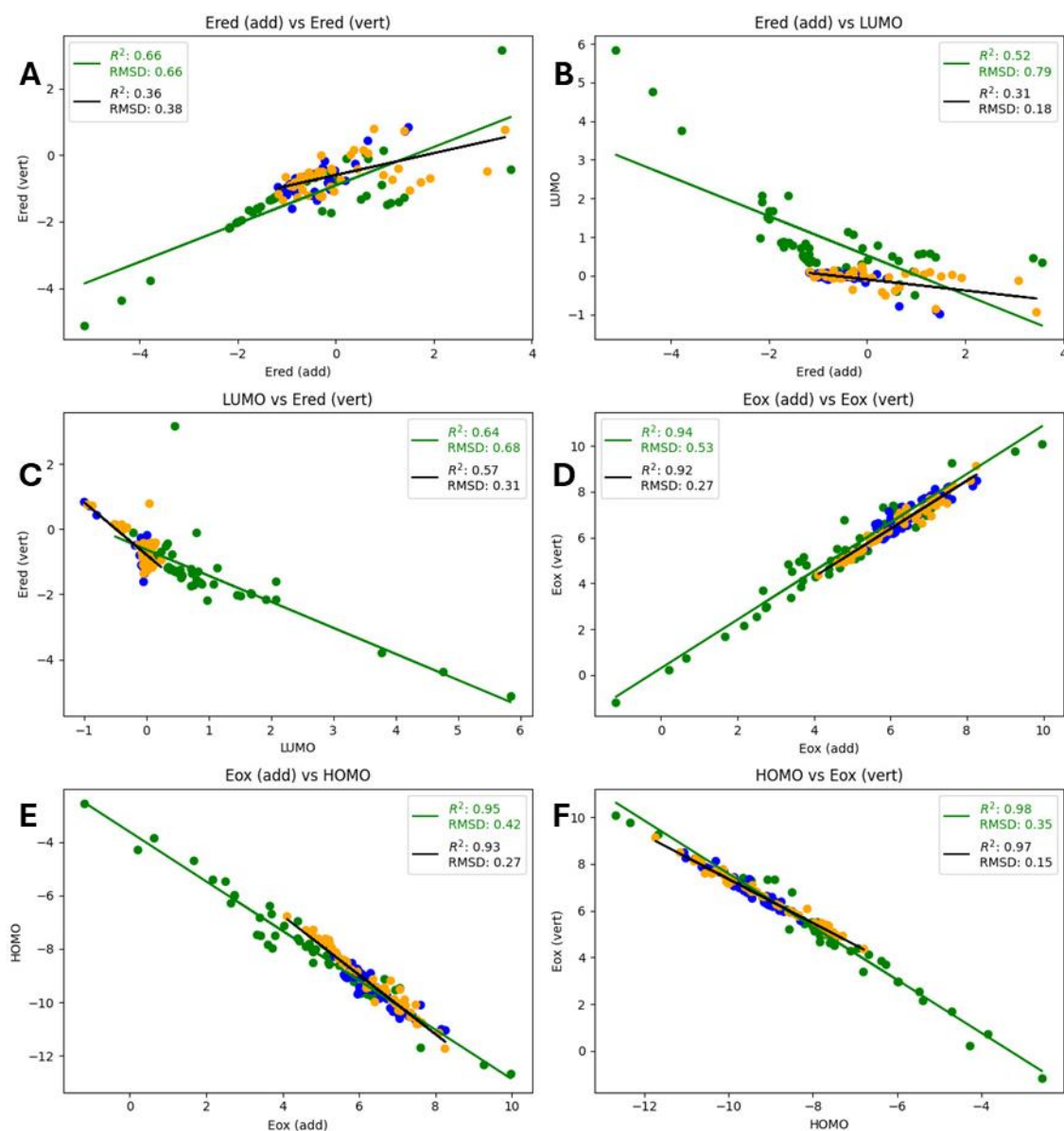


Figura 23. Correlación lineal entre los indicadores de reactividad (HOMO y LUMO, potenciales redox vertical y horizontal) de los aniones, cosolventes y aditivos, estos valores fueron calculados usando solvente implícito acetona (similar al de sistemas superconcentrados, $\epsilon = 12$).

A pesar de que el uso de potenciales redox verticales debe ser utilizado para expresar los valores de ventana de estabilidad electroquímica, las representaciones gráficas de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) pueden ser utilizadas para predecir los lugares en el espacio en el que las especies estudiadas tienen la capacidad para donar o aceptar electrones (Figura 24.A). Desde el punto de vista electroquímico, es en estos lugares espaciales en los que pueden ocurrir las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción respectivamente

(J. G. Han et al., 2018; X. P. Zhang et al., 2019). Para los aniones basados en especies sulfonil fluoradas (Figura 24.B), el LUMO en el segundo grupo varía según: el FSI muestra densidades electrónicas en los átomos O, S y N los cuales pueden recibir electrones para formar especies como SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NSO_2F^- y $\text{SO}_2\text{FNSO}_3^-$ (Jafta et al., 2021); el TFSI muestra que mayor densidad electrónica en los átomos de O, S y N por lo que tras su descomposición se tendrán especies con mayor cantidad de CF_3^- , F^- , SOCF_3^- y N^{3-} (Lu et al., 2019; Suo et al., 2015; H. Zhang et al., 2019; B. Zheng et al., 2018); este comportamiento es observado en las otras especies del mismo tipo. El TPFSI se observa que el azufre de la cadena más corta es más propenso a reaccionar, el DTFSI se observa que el hidrógeno es el más reactivo por lo que da lugar a la formación de especies como LiH (H. Zhang et al., 2019), para el OTf hay gran probabilidad de que el F que lo compone forme especies en la capa SEI (Lutz et al., 2017) y finalmente BETI muestra menos reactividad que el resto por lo que al descomponerse mostrará fragmentos más grandes (Leroy et al., 2007). Para el PF_6^- , se observa una deslocalización de los lugares reactivos LUMO de las especies lo cual está acorde con los valores para el potencial de reducción que se obtuvo, su reducción da lugar a la formación de la especie LiF . En aniones orgánicos, se observa una menor reactividad en el grupo $-\text{CO}_2$ y mayor en el carbono terminal. En el caso del acetato esto es corroborado pues la formación de la capa SEI utilizando materiales basados en este muestran la presencia de especies como carbonatos, acetatos y alquil carbonatos (Chandrasiri et al., 2017). Esta deslocalización se extiende en aniones orgánicos más grandes.

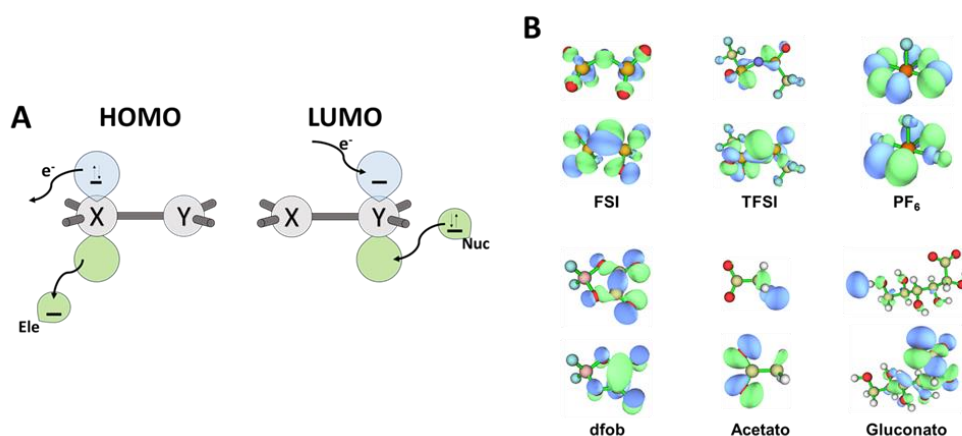


Figura 24. Orbitales moleculares (HOMO y LUMO) de los aniones de las sales de litio (isov=0.035).

Para los cosolventes y aditivos (Figura 25.A) se observa que en su mayoría los orbitales LUMO recaen sobre los enlaces C-H por lo que estos tenderían a romperse dando lugar a

especies poliméricas que formarían una densa capa SEI. Como es de esperarse, en el caso de los orbitales HOMO la densidad electrónica recae en los átomos más electronegativos como el O y N. Un comportamiento similar al anterior puede ser observado para el caso de los aditivos (Figura 25.B), aquí se observa sobre todo que los orbitales HOMO se ubican en los átomos más electronegativos y los enlaces C-C, C-O o C-N, dando lugar a su rompimiento.

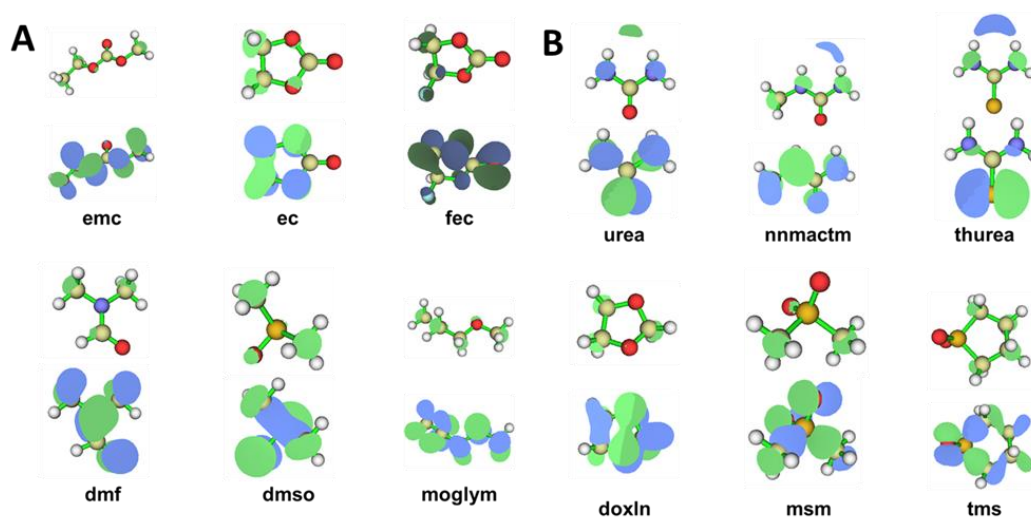


Figura 25. Orbitales moleculares (HOMO y LUMO) de los cosolventes (A) y aditivos (B) para LIBs. (isov=0.035).

Velocidad de difusión del Li

Otra propiedad importante en un electrolito para su aplicación en LIBs es su conductividad iónica, específicamente la conductividad de los iones Li^+ . Esta propiedad tiene un impacto directo en la resistencia interna de la batería, así como en las tasas de carga/descarga (*rate capability*). Los electrolitos acuosos basados en litio deben considerar parámetros como tamaño iónico Li^+ no solvatado (0.6 Å), tamaño iónico Li^+ solvatado (3.82 Å); esta diferencia es causada por número de moléculas de agua que solvatan al Li^+ el cual es mayor a lo observado en iones más grandes como K^+ ($t_{\text{K}^+ - \text{no solv}} = 1.33 \text{ Å}$; $t_{\text{K}^+ - \text{solv}} = 3.31 \text{ Å}$). La diferencia entre estos tamaños se ve reflejado en la conductividad de este tipo de electrolitos Li^+ ($\sigma = 38.66 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{S/mol}$) y K^+ ($\sigma = 73.48 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{S/mol}$) (Virya & Lian, 2021). El transporte de Li dependerá de la concentración de la sal, se han propuesto 2 mecanismos que explican el mecanismo de difusión de Li a través de electrolito: (1) mecanismo vehicular, describe el transporte de los iones junto a sus esferas de solvatación;

(2) mecanismo de salto (mecanismo tipo Grotthius) en el que se describe el movimiento de los iones Li a través de saltos sin considerar las esferas de solvatación. Estos mecanismos han sido estudiados y son aplicados a electrolitos superconcentrados (Figura 26.**A-arriba**) y electrolitos diluidos (Figura 26.**A-abajo**), respectivamente. Otra propiedad importante en un electrolito para su aplicación en LIBs es su conductividad de Li^+ . Esta propiedad tiene un impacto directo en la resistencia interna de la batería, así como en las tasas de carga/descarga (rate capability). Los electrolitos acuosos basados en litio deben considerar parámetros como tamaño iónico Li^+ no solvatado ($0.6 \text{ \AA}$), tamaño iónico Li^+ solvatado ($3.82 \text{ \AA}$); esta diferencia es causada por número de moléculas de agua que solvatan al Li^+ el cual es mayor a lo observado en iones más grandes como K^+ ($t_{\text{K}^+ - \text{no solv}} = 1.33 \text{ \AA}$; $t_{\text{K}^+ - \text{solv}} = 3.31 \text{ \AA}$). La diferencia entre estos tamaños se ve reflejado en la conductividad de este tipo de electrolitos Li^+ ($\sigma = 38.66 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{S/mol}$) y K^+ ($\sigma = 73.48 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{S/mol}$) (J. Kim et al., 2022; Virya & Lian, 2021). De acuerdo a ambos mecanismos, las interacciones (ion-ion o ion-dipolo) entre el ion y las especies presentes en el electrolito para formar la primera esfera de solvatación será de suma importancia ya que en sistemas con energías altas desolvatación se tendrán valores de conductividad iónica bajas.

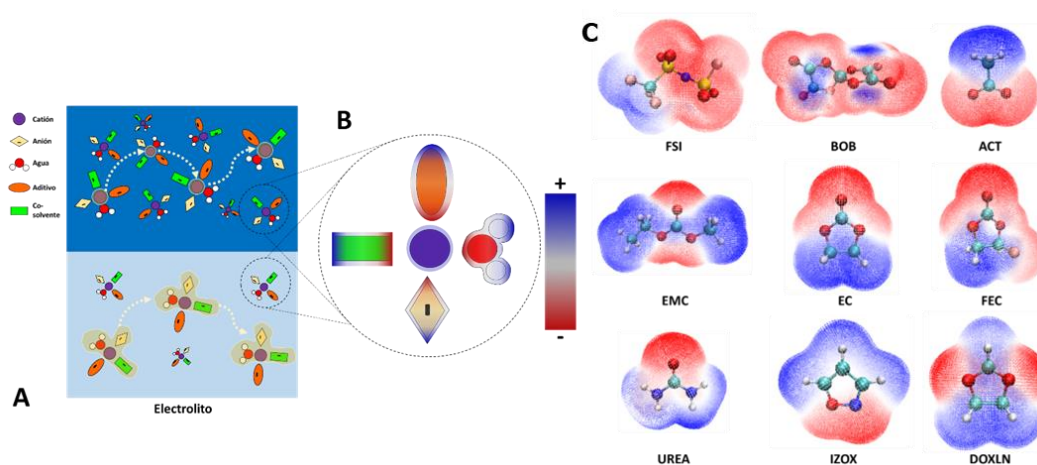


Figura 26. (A) Mecanismos de transporte de ion Li en electrolitos superconcentrados y diluidos. (B) Primera esfera de solvatación de los iones Li en presencia de especies tipo agua, aniones, cosolventes y aditivos.

Dentro de los descriptores químico-cuánticos de reactividad global o local como son la dureza química (η), blandura (S), potencial electrostático (ESP) o las funciones de Fukui

(f^+ , f^- y f^0), entre otros; la superficie de potencial electrostático (ESP) sería un descriptor adecuado para evaluar la interacción de los iones (Li^+ y anión) y especies neutras (solventes, cosolventes o aditivos) presentes en el electrolito. En los mapas de potencial electrostático (Figura 26.B) las áreas cargadas de la especie pueden ser diferenciadas, las regiones con mayor potencial electrostático negativo son colocadas en color rojo, aquellas zonas con mayor potencial electrostático positivo son colocadas en azul y las zonas no cargadas aparecen en color blanco. Las zonas con mayor carga negativa (rojas) tienden a tener una mayor capacidad para donar electrones, interactuar con iones metálicos o formar enlaces de H (El-Demerdash et al., 2023). En las especies estudiadas, es posible notar que el potencial electrostático negativo estará en los átomos más electronegativos como son el O, N y F; además, en el caso de los aniones se observa que la carga negativa estará principalmente localizada en los átomos de O. Si bien los mapas de potencial electrostáticos pueden ser utilizados para analizar las zonas más cargadas en una especie química, éstos no dan una idea de la fuerza de interacción entre el Li^+ y los aniones o moléculas del aditivo o solvente por lo que es conveniente calcular la magnitud de la ESP en determinadas zonas. Los cationes Li^+ mostrarán una superficie electrostática esférica cargada positivamente y homogénea ($ESP_{max, \text{Li}^+} = +236 \text{ Kcal/mol}$), e interactuará con las zonas cargadas negativamente de las otras especies (aniones, solvente, cosolvente y aditivos) presentes en el electrolito. La interacción se dará en las zonas con mayor potencial electrostático positivo en el catión (ESP_{max, Li^+}) y menor potencial electrostático negativo (ESP_{min}) en las otras especies, por lo que su determinación nos permitirá relacionar la fuerza con las que interactúan e inferir si dicha interacción necesitará una mayor energía de desolvatación.

La Figura 27 muestran los valores de los ESP más negativos de las especies estudiadas. Dentro de las especies estudiadas, los aniones muestran valores de ESP más negativos indicando así que tendrán una mayor interacción con el Li^+ . Los aniones sulfonil fluorados (Otf a SFSI) en general muestran valores ESP_{min} similares, cercanos a 125 Kcal/mol. El SFSI tiene valores mayores demostrando una mayor interacción con el catión. Los aniones borados como el BOB y DFOB tendrían una menor interacción que los compuestos sulfonil fluorados; la inclusión de átomos de F disminuye los valores ESP para el DFOB. Las sales inorgánicas muestran valores de ESP más negativos, por lo que su interacción con el Li^+ sería altamente energética. Dentro de ellas el N^{3-} y BO_3^{3-} muestran los valores más de negativos de ESP. Respecto a los compuestos sulfonil fluorados, los aniones orgánicos muestran valores de ESP más negativos, causando una mayor interacción con el Li^+ . Estos

valores son levemente menos negativos a medida que se incrementa la longitud de la cadena alquílica en los carboxilatos. La presencia de más grupos oxigenados disminuye los valores de la ESP. Los solventes basados en carbonatos orgánicos muestran valores ESP_{min} -30 y -60 Kcal/mol, la interacción con Li^+ sería más energética a medida que las cadenas alquílicas más largas, además se observa una caída en los valores de los ESP_{min} en el caso de los carbonatos orgánicos cíclicos. Los valores del DEC, DMC y EC podrían ser tomados como referencia ya que esta mezcla es ampliamente utilizada debido a que optimiza parámetros como conductividad y solubilidad en la LIBs comerciales (Uchida & Kiyobayashi, 2021). En el caso de los solventes no polares, los valores de ESP_{min} son cercanos a 0 por lo que no tendrían la energía suficiente para interactuar con las sales de Li, e incluso siendo insolubles en estos. Solventes como DMSO y DMF tendrían una mayor interacción que el benzonitrilo y acetonitrilo. Solventes basados en éteres, muestran una leve correlación entre los ESP_{min} y la longitud de sus cadenas alquílicas. Similar comportamiento se observa en los “glymes”, donde los ESP_{min} disminuyen con el número de átomos de oxígeno en su estructura. Los compuestos orgánicos con grupos alquílicos en su estructura muestran un efecto de la longitud de esta cadena con respecto a los potenciales electrostáticos, como también es visto en el caso de las cetonas y alcoholes. En el caso de los aditivos, se observa que las especies que contienen átomos de nitrógeno en su estructura muestran menores ESP_{min} , por lo que interactúan mejor con el Li^+ . Los ácidos carboxílicos por su parte muestran valores similares a los carbonatos orgánicos. Los compuestos fluorados como el HFE tendrían una baja interacción con los iones Li^+ . Compuestos cíclicos y aromáticos muestran valores bajos de ESP_{min} por lo que su interacción con Li^+ sería débil.

La inclusión de átomos de nitrógeno en este tipo de compuestos (cíclicos y aromáticos) mejoraría su interacción con los Li^+ , como es observado en el caso del IZOX y por lo que ha sido aplicado como aditivo en el desarrollo de electrolitos (Tan et al., 2021). Las sultonas y sulfitos orgánicos interactuarían de forma efectiva con los iones Li, pero muestran una marcada relación de esta interacción con la estructura de los compuestos. Los compuestos poliaromáticos muestran ESP_{min} más cercanos a cero por lo que no tendrían buena interacción con los Li^+ .

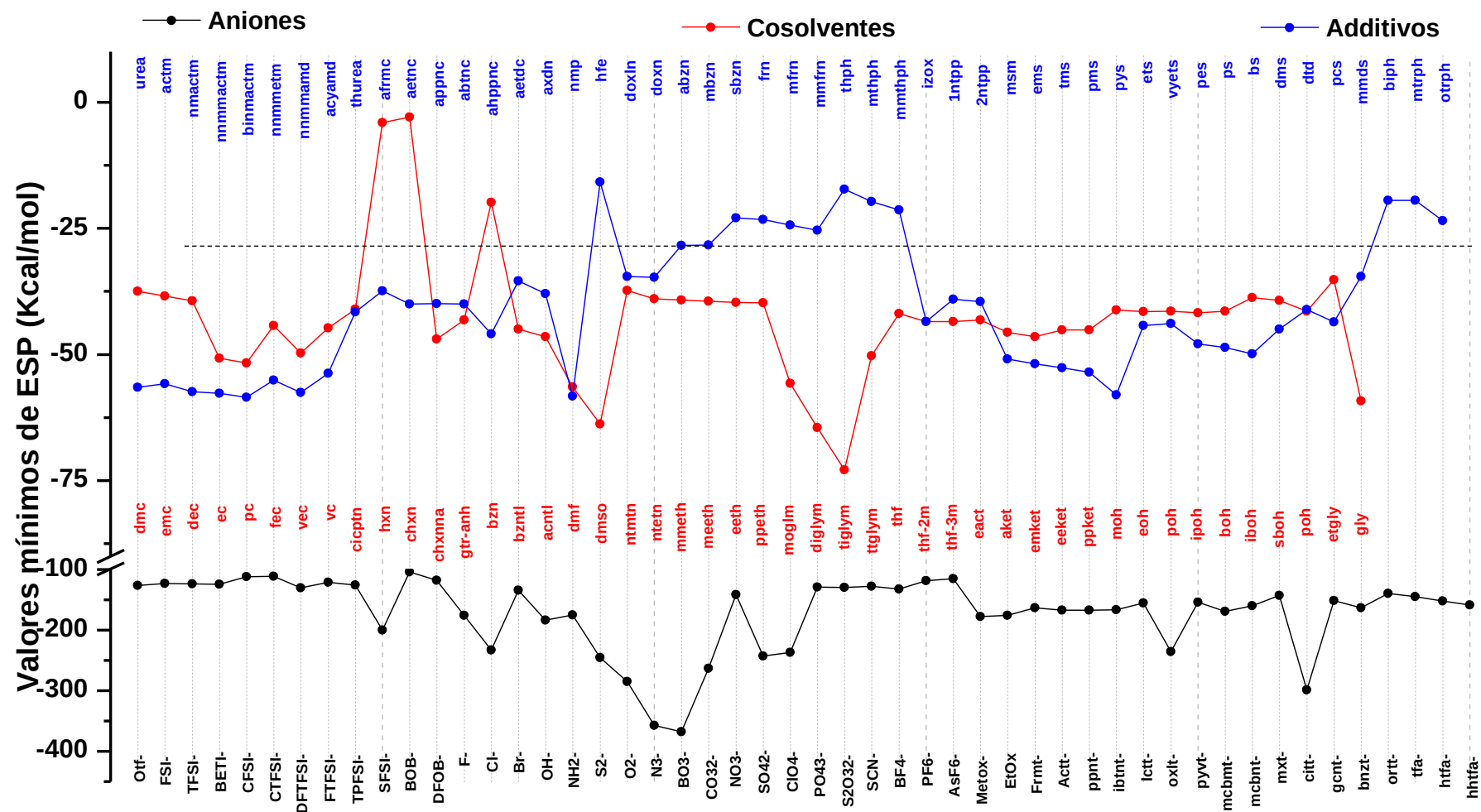


Figura 27. Valores de superficie electrostática (ESP) para las especies estudiadas (aniones, cosolventes y aditivos). El ESP calculado del agua es -34.5 Kcal/mol.

Conclusiones de esta sección

Los resultados presentados en esta sección abarcan un estudio computacional comparativo de distintos descriptores utilizados en la literatura para discutir la estabilidad electroquímica de especies químicas que pueden ser utilizadas en el desarrollo de nuevos electrolitos. En tal sentido, los indicadores más adecuados para expresar la estabilidad de sistemas aplicados a sistemas electrolíticos para LIBs deberían ser los potenciales de oxidación y reducción vertical y a partir del cual es posible obtener la ventana de estabilidad electroquímica calculada y que puede ser comparada con resultados experimentales. Además, los orbitales frontera (HOMO y LUMO) nos brindan información de las regiones espaciales donde se reacciones de oxidación y reducción tienden a darse con mayor probabilidad. Finalmente, tan importante como la estabilidad del electrolito, la aproximación de la interacción de las especies química que forman el electrolito con los iones Li y en consecuencia su movilidad, puede ser discutida a partir de sus valores de potencial electrostático mínimo ($ESP_{\min}$). Por lo tanto, métodos computacionales aplicando DFT pueden ser utilizados de forma predictiva en la elaboración de nuevos electrolitos aplicados a las baterías de ion litio.

4.1.2. Consideraciones cinéticas de electrolitos acuosos superconcentrados

Durante el desarrollo de nuevos electrolitos para aplicaciones en baterías es necesario investigar factores importantes como la estructura, y la dinámica de las diferentes especies que conforman el electrolito. En este sentido, los métodos de dinámica molecular pueden ser utilizados para describir estas propiedades. La presencia de especies como aniones, cosolventes o aditivos perturba la estructura del agua (solvente) lo cual lleva a que este electrolito adquiera nuevas propiedades. Tanto la estructura geométrica o química de estas especies (Reber et al., 2021; D. Xiao et al., 2022) como su simetría de valencia puede tener un efecto en las propiedades del electrolito (Messias et al., 2021). Si la estructura química de los compuestos que conforman un electrolito convencional afecta sus propiedades, en un electrolito superconcentrado debería tomar mayor importancia aún; además la diferencia estructural de las especies químicas también estará relacionadas con su naturaleza caotrópica (o cosmotrópica) es decir a las propiedades que tendrán distintas especies químicas que puedan disrumpir la estructura interna de las moléculas de agua formado principalmente por sus interacciones mediante enlaces de H (Reber et al., 2021). Por lo que la evaluación de la estructura y propiedades dinámicas de distintos electrolitos acuosos superconcentrados se llevó a cabo, considerando sus propiedades caotrópicas y su máxima concentración a 298 K.

4.1.2.1. Solvente: Agua

El agua al ser un compuesto único e importante ha sido estudiado por muchos métodos de dinámica molecular con la finalidad de comprender sus propiedades tan características (Kadaoluwa Pathirannahalage et al., 2021; R. Ludwig, 2004). Estructuralmente el agua a temperatura ambiente forma enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua, esto provoca que entre estos se tenga la formación de clusteres los cuales tienen una reactividad diferente que depende de su tamaño (Lukatskaya et al., 2018; Suo et al., 2015). Para evaluar la estructura del agua es utilizada la herramienta denominada Función de Distribución Radial (RDF). En la Figura 28 se observa la estructura que forman las moléculas de agua en modo bulk, vemos que estas interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno formando agregados. Los resultados de la RDF (Figura 29.A) muestran que las moléculas de agua interactúan entre si formando 3 esferas de solvatación. La primera esfera de solvatación está localizada a 0.27 nm, la segunda a 0.43 nm y la tercera a 0.64nm, resultados similares a lo obtenido en la literatura (Sharp, 2001).

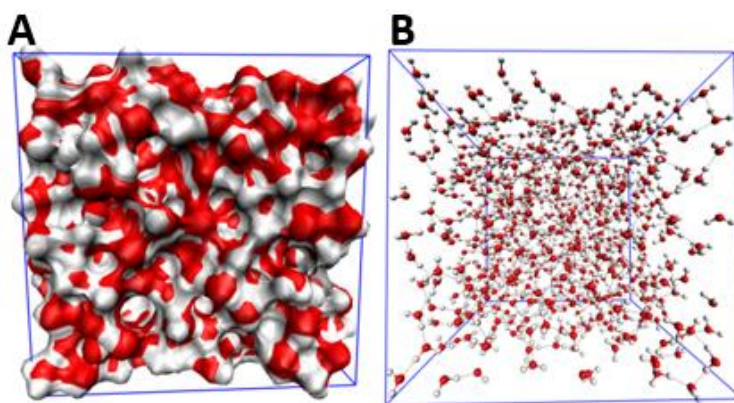


Figura 28. Estructura de agua gráfica de superficies (A, isovalor: 0.3) y enlaces de hidrógeno (B). Rojo: oxígeno, hidrógeno: blanco.

A partir del RDF es posible determinar el número de determinadas especies químicas (ion o molécula) coordinadas a otra. Nuestros resultados nos indican que el número de coordinación de moléculas de agua hacia otras moléculas de agua es de 4.5 (tomando como referencia la distancia a la que termina la primera esfera de solvatación 0.3 nm en la Figura 29.A); esto indica que una molécula de agua (en el bulk) estará rodeada por otras 4.5 moléculas de agua haciendo que esta tenga una estructura abierta, este resultado está acorde a lo obtenido experimentalmente (Sharp, 2001). Esta estructura abierta es causada principalmente por el gran ordenamiento angular que adopta este sistema y que puede ser evidenciado en la función de distribución radial combinada (CDF/RDF) del agua (Figura 29.B). El ángulo formado entre los vectores OH de una molécula de agua con el hidrógeno de otra molécula, estará entre 0-45 ° y 75-150 ° (Sharp, 2001).

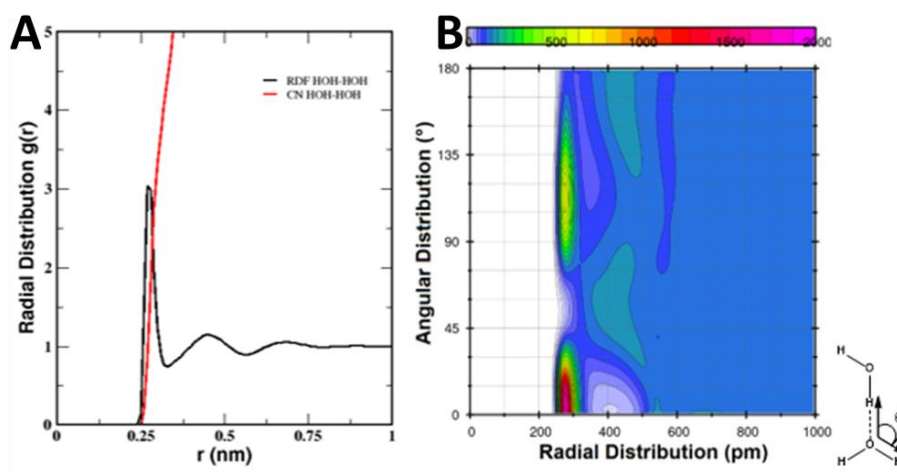


Figura 29. (A) RDF y CN del agua y (B) CDF (radial y angular) del agua (hidrógeno del agua respecto al oxígeno del agua).

La Figura 30.**A** describe tridimensionalmente la primera esfera de solvatación de las moléculas de agua frente a las mismas; en ella se evidencia una estructura similar a la tetraédrica con número de coordinación de 4.5, la presencia de las moléculas de agua se daría por interacción con los hidrógenos y en mayor número con el oxígeno de la molécula de agua. Una propiedad importante que se puede extraer de la simulación es el coeficiente de difusión del agua calculado a partir del desplazamiento cuadrático medio MSD del sistema (Figura 30.**B**), el valor calculado es de $1.72 (\pm 0.04) 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ el cual es muy cercano a lo reportado experimentalmente como a lo obtenido en por diferentes métodos de simulación (Ding et al., 2014; Kadaoluwa Pathirannahalage et al., 2021; S. H. Lee & Kim, 2019; Liu et al., 2018; Sharp, 2001; Tsimpanogiannis et al., 2018).

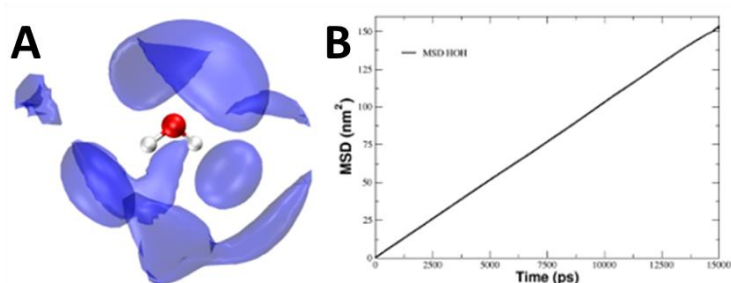


Figura 30. (A) SDF de agua respecto al agua. (B) Desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las moléculas de agua.

4.1.2.2. Electrolito: Li_2SO_4

Dentro de los primeros trabajos de baterías acuosas aplicados a LIBs se tiene el uso de Li_2SO_4 . Si bien el uso de un electrolito basado en esta sal no permitió el desarrollo de baterías con alta densidad electrónica, sirvió como trabajo pionero para hallar una relación entre la concentración de las sales de Li y la estabilidad electroquímica del electrolito. En la Figura 31 se muestran los *snapshots* de los electrolitos simulados (Li_2SO_4 1m y 3m), en ellos no se observa una variación significativa en las imágenes resaltadas de las moléculas de agua (Figura 31.**B** y **C**), lo cual nos indica que en el caso de estos electrolitos el agua tendería a mantener su estructura.

La estructura del electrolito puede ser estudiada a mayor profundidad a través de la función de distribución radial (RDF) de los distintos componentes del electrolito (Li^+ , SO_4^{2-} y H_2O). El RDF para las moléculas de agua (Figura 32.**A**) muestra que no habrá en la coordinación de las moléculas de agua, respecto a otras moléculas de agua, el número de coordinación de

moléculas de agua respecto a otras moléculas de agua es de 4.5. De acuerdo a la Figura 32.B podemos determinar que la coordinación del SO_4^{2-} hacia los iones Li^+ se darán a través de los átomos de O (oSO_4), y que la distancia aproximada entre estos átomos será de 0.20 nm. El número de coordinación de iones sulfato hacia el ion litio varía con la concentración de 0.61 a 1.63 de aniones para los sistemas a 1m y 3m, respectivamente.

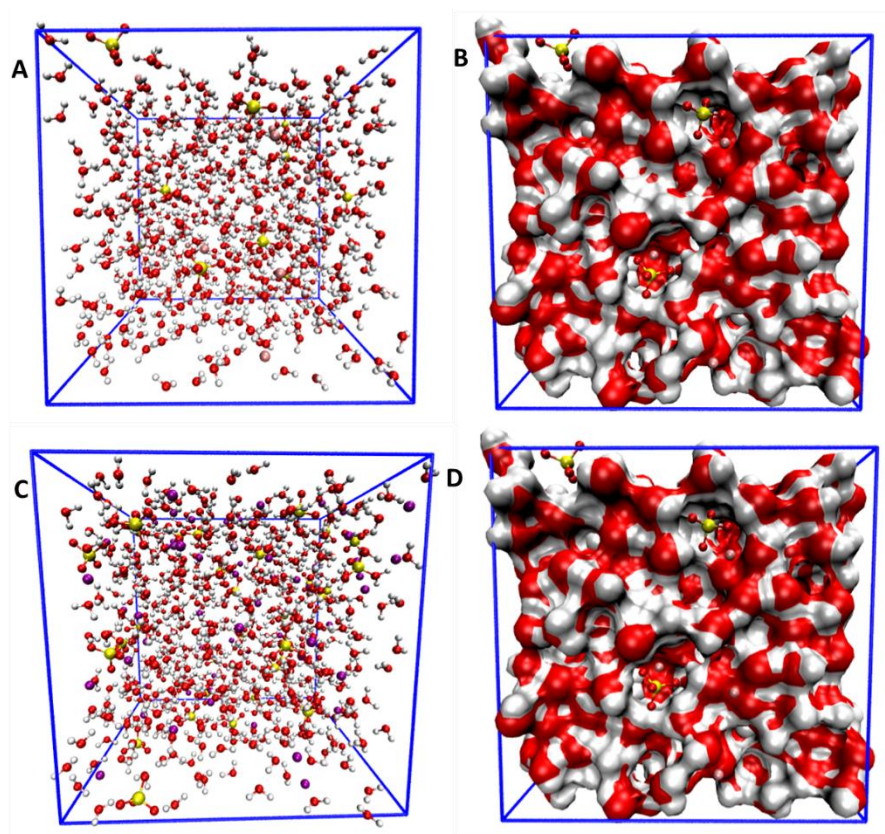


Figura 31. Estructura de Li_2SO_4 1 y 3m (A-B y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones Li^+ y SO_4^{2-} (izquierda y derecha, respectivamente).

De gran importancia es conocer la estructura de solvatación de los iones Li en los electrolitos, pues estos son los encargados del transporte de carga y pueden transportarse a través de saltos o moverse con toda su primera esfera de solvatación. La Figura 32.C muestra que la coordinación del agua con el Li se da a través de los átomos de O del agua (oHOH). La distancia entre el O del agua y el Li^+ será de aproximadamente 0.2 nm, resultado previamente encontrado en distintos trabajos (Y. Zhang et al., 2021). El número de coordinación de moléculas de agua coordinadas al Li, en la primera esfera de solvatación, es de 3.79 para el Li_2SO_4 1m y de 3.21 para el Li_2SO_4 3m. Esto indica que habrá menos cantidad de moléculas

de agua coordinadas al Li en sistemas más concentrados, lo cual se podría traducir en una menor cantidad de moléculas de agua que pueden ser transportadas por la difusión del Li^+ en los electrolitos durante los procesos de carga-descarga.

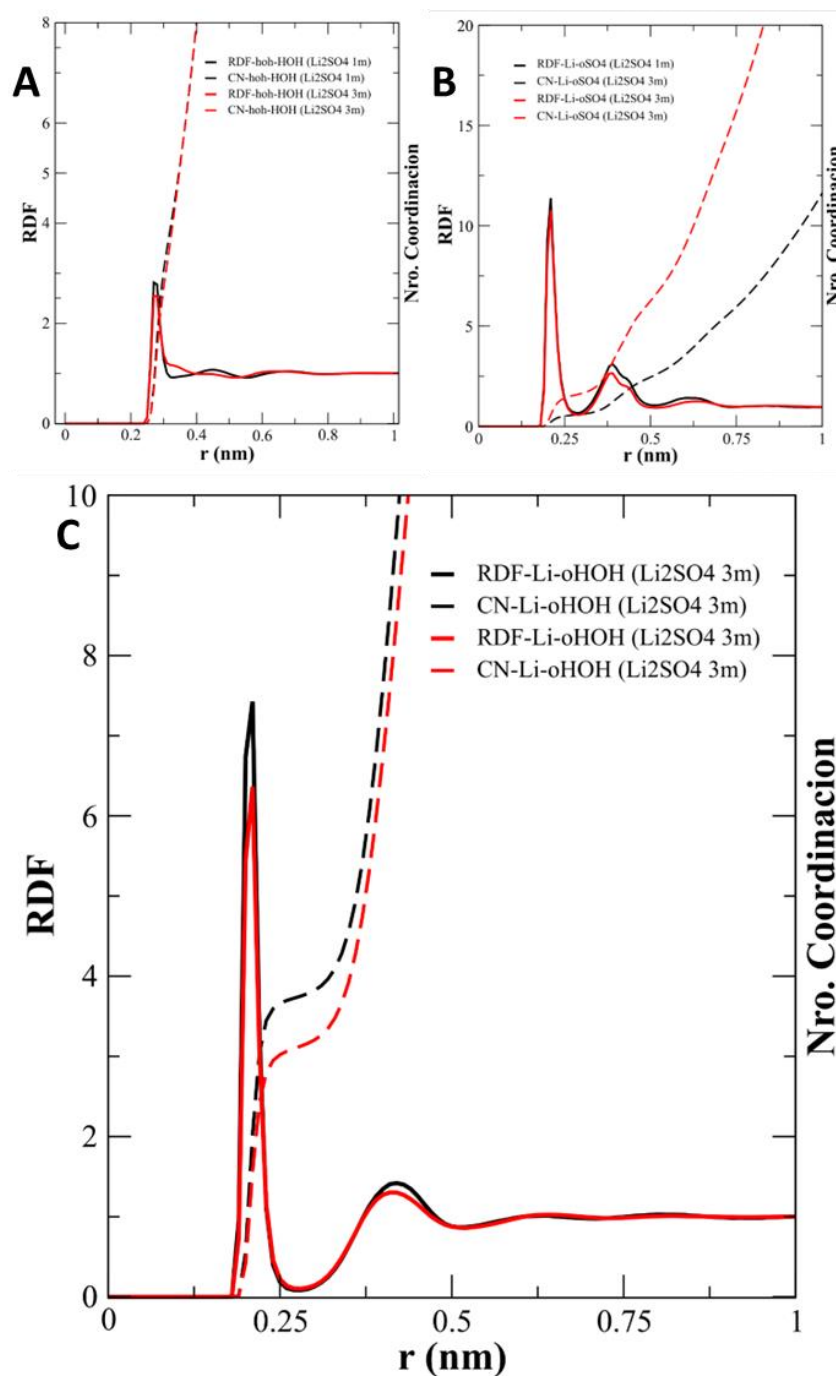


Figura 32. RDF y CN de HOH-HOH (A), Li-oSO_4^{2-} (B) y Li-oHOH (C).

Las propiedades dinámicas de los electrolitos son evaluadas a través de su desplazamiento cuadrático medio MSD (Figura 33). Los resultados de esta muestran que un

efecto de la concentración en la movilidad del Li^+ , SO_4^{2-} y H_2O . Como es posible observar a través de la comparación de las pendientes de las gráficas, la movilidad de todas estas especies disminuye con la concentración. Además, haciendo un cálculo a partir de las pendientes se obtuvo que los valores de coeficiente de difusión (D) de los iones Li^+ . En los sistemas a 1 m y 3 m los valores disminuyen según: $D_{\text{Li}^+, 1\text{m}} = 0.5284 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{Li}^+, 3\text{m}} = 0.3918 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

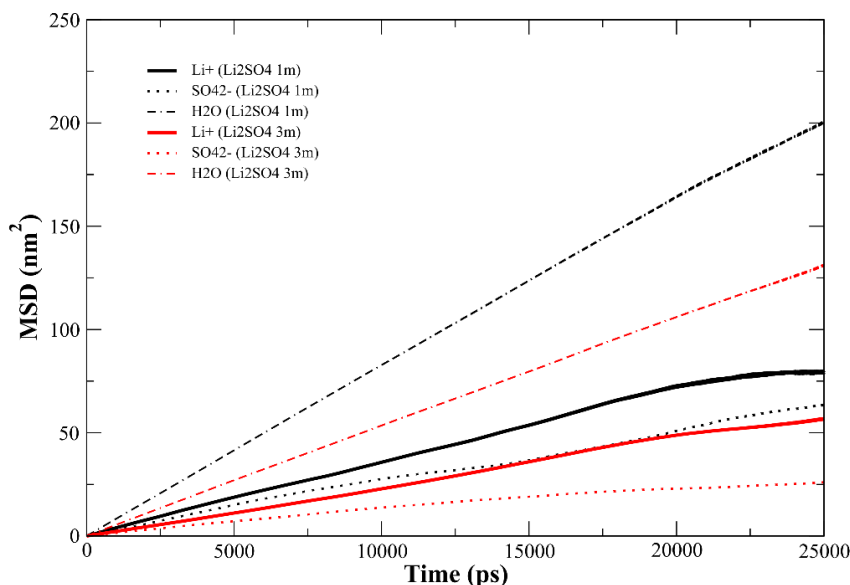


Figura 33. MSD para Li^+ , SO_4^{2-} y H_2O para diferentes concentraciones de Li_2SO_4 , 1m y 3m.

Para un estudio más profundo de la dinámica de los iones Li^+ en los electrolitos, se utiliza la función de autocorrelación de contacto (ACF). Esta función depende de la formación de pares dentro de una distancia predefinida, generalmente esta distancia es de primera esfera de coordinación, y de acuerdo al contacto entre dos especies químicas. Los valores bajos de esta función indican que el tiempo de contacto entre estas especies es corto (Ebadi et al., 2020; Patra et al., 2019). En un electrolito con diferentes componentes. En el caso del Li^+ , la movilidad iónica de este estará ligada a sus especies coordinadas con menor velocidad de difusión. Las Figura 34.A y B muestran la interacción con el H_2O y SO_4^{2-} en los electrolitos de forma separada y las moléculas que forman la primera esfera de coordinación, sistemas a 1m y 3m del Li_2SO_4 (imágenes superiores). Las Figura 34.C y D, muestran que habrá un mayor tiempo de correlación de los iones Li^+ tanto con el SO_4^{2-} y el agua en soluciones más

concentradas. Además, el tiempo de correlación de los iones Li^+ , dentro de su esfera de solvatación será mayor en el electrolito 3m. Este resultado indica que la conductividad del Li^+ es menor en los sistemas concentrados.

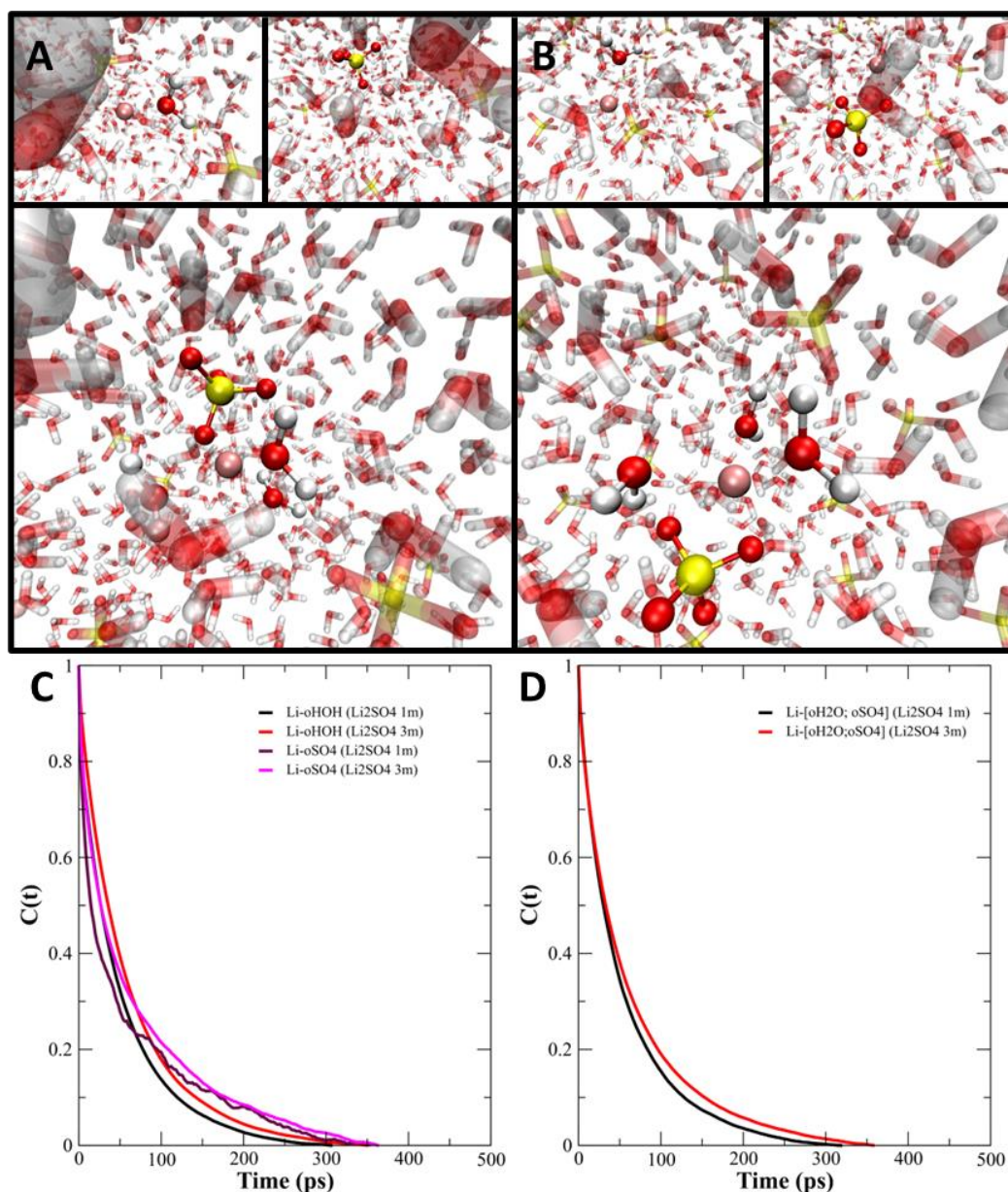


Figura 34. Ilustración esquemática de la interacción de Li^+ con las moléculas de H_2O y SO_4^{2-} y de coordinación en la primera esfera de solvatación, Li_2SO_4 1m (A) y 3m (B). ACF de Li^+ con los O de H_2O y los O del SO_4^{2-} en Li_2SO_4 1m y 3m (C). ACF de Li^+ con su primera esfera de solvatación.

4.1.2.3. Electrolito: LiACT

En un intento por minimizar el impacto ambiental del uso de sales fluoradas como son el TFSI, FSI, OTf, entre otros, muchos trabajos han propuesto el uso de soluciones superconcentradas de sales de acetato (Li, K o Zn) (Amiri & Bélanger, 2021; S. Dong et al., 2020; J. Han et al., 2021; Lukatskaya et al., 2018). Como en el caso anterior, esta variación en el comportamiento electroquímico del electrolito estará ligado su estructura. La visualización de los electrolitos LiACT equilibrados (Figura 35.**A-D**), aquí se puede observar que habrá un comportamiento similar al del SO_4^{2-} en condiciones normales de concentración (1m); sin embargo, en el sistema concentrado a diferencia del SO_4^{2-} (3 m) se observa una estructura más interrelacionada de los aniones acetato.

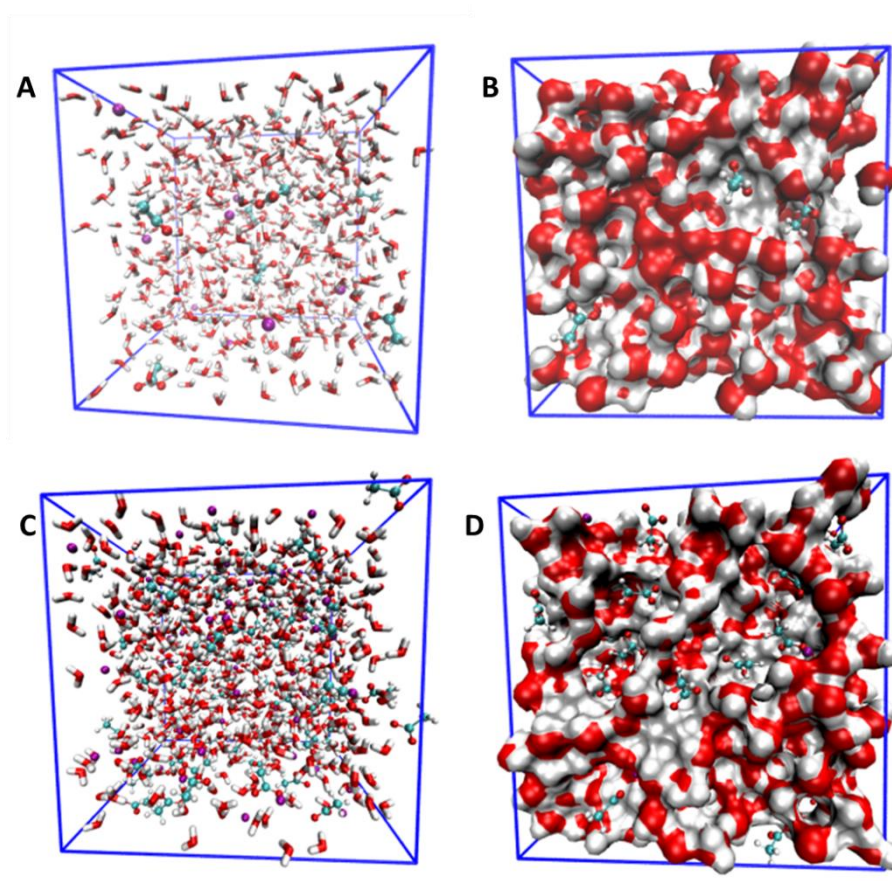


Figura 35. Estructura de LiACT 1 y 7m (A-B y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones Li^+ y ACT^- (izquierda y derecha, respectivamente).

Un análisis de la estructura de las moléculas de agua entre sí (Figura 36.**A**), nos indica que no hay un cambio significativo en la estructura de las moléculas de agua, la primera

esfera de solvatación y el número de coordinación se mantienen. De igual manera la interacción entre el litio y el acetato (Li-ACT) no varía en cuanto a estructura, sin embargo, se observa una variación significativa en el número de coordinación hacia los iones Li, a 1m el NC = 0.33 mientras que a 7m el NC=1.59 (Figura 36.**B**). La Figura 36.**C** muestra la estructura de las moléculas de agua alrededor de los iones litio, se observa que esta estructura no cambia con la concentración sin embargo el número de coordinación en el sistema concentrado es menor lo cual denota que los cationes Li^+ están coordinados a menos moléculas de agua, esto debido a que los otros puntos de coordinación están ocupados por los aniones acetato. Para el sistema a 1 m el número de coordinación es 3.92 mientras que a 7 m es 2.97.

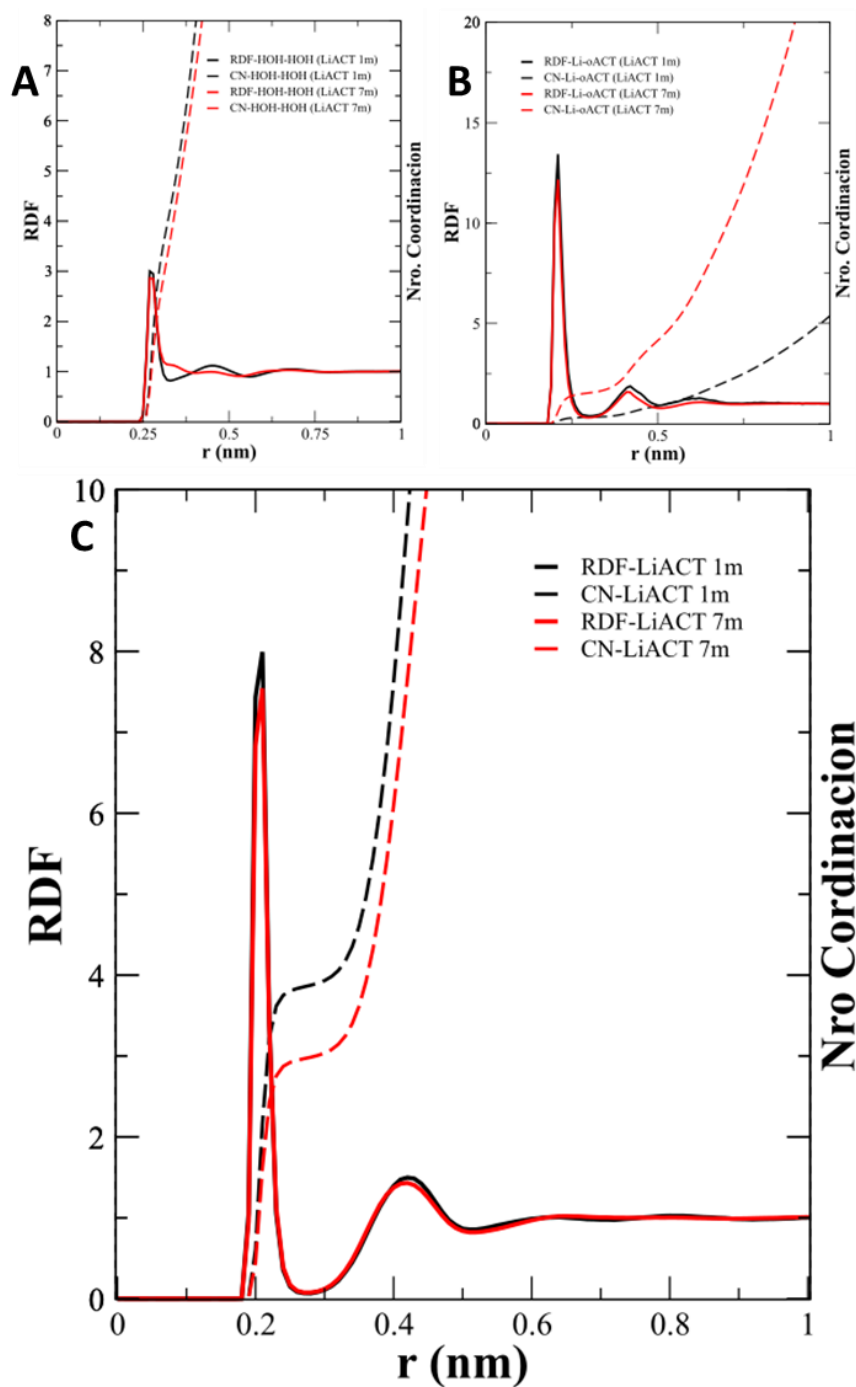


Figura 36. Estructura del LiACT (1 y 7m). RDF y Número de coordinación del agua (A). RDF ACT-ACT, LiACT, Li-Li (B). RDF y Número de coordinación del litio y agua (C).

Las propiedades dinámicas de estos sistemas se estudian a través de las curvas MSD (Figura 37). En general los sistemas concentrados de LiACT muestra una caída en la movilidad de sus especies respecto a los sistemas diluidos. Las constantes de difusión

calculada para el agua a 1 m y 7 m son de $1.59 \cdot 10^{-5}$ y $0.604 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. La caída en la movilidad de las moléculas de agua ayuda a que esta no pueda migrar hacia la superficie del electrodo evitando su reacción tanto de reducción como de oxidación. Del mismo modo, la movilidad de los iones Li^+ en los sistemas a 1 m y 7 m es de $0.74 \cdot 10^{-5}$ y $0.26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivamente. Esta disminución de los iones Li^+ es relacionada a la baja movilidad de los aniones acetato (1 m: $0.38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y 7 m: $0.18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) con los cuales interactúan directamente en su primera esfera de solvatación.

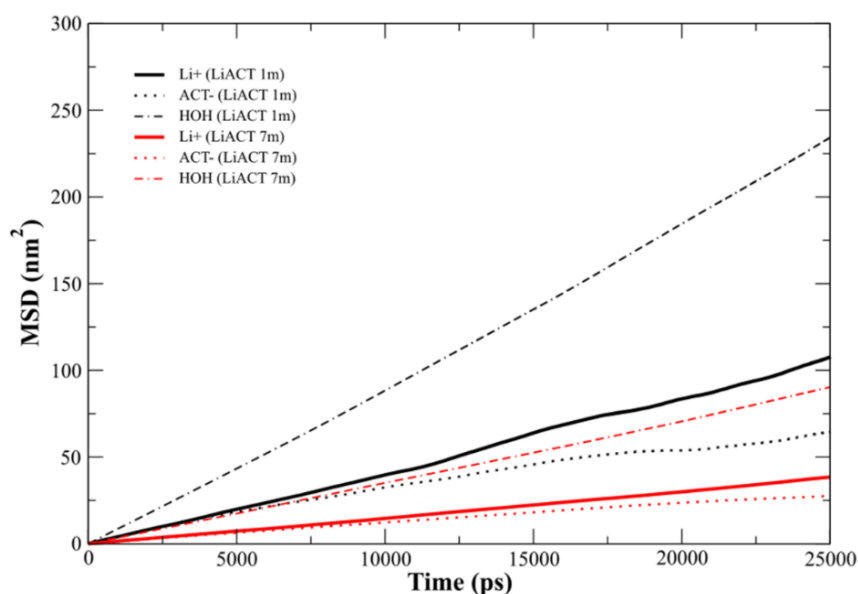


Figura 37. MSD para Li^+ , ACT (CH_3COO^-) y H_2O para diferentes concentraciones de LiACT, 1m y 7m.

La ACF (Figura 38) muestra el tiempo de contacto entre 2 especies ubicadas dentro de la primera esfera de coordinación. Estos resultados nos permiten determinar el tiempo de coordinación entre especies coordinadas con menor velocidad de difusión y el Li^+ , lo cual está estrechamente relacionado a la movilidad del Li^+ . La Figura 38.A y C muestran la interacción de los Li^+ con las moléculas de H_2O y aniones ACT en los electrolitos individualmente y la Figura 38.B y D muestra la interacción de los Li^+ con las moléculas que forman la primera esfera de coordinación (o solvatación) en el electrolito LiACT a las concentraciones 1m y 7m. En las Figura 38.C y D, se observa que los aniones de ACT tienen mayor tiempo de correlación con el Li que las moléculas de H_2O en los sistemas diluido y

concentrados. Dentro de las esferas de coordinación, el tiempo de correlación de los iones Li^+ será mayor en el electrolito a 7m.

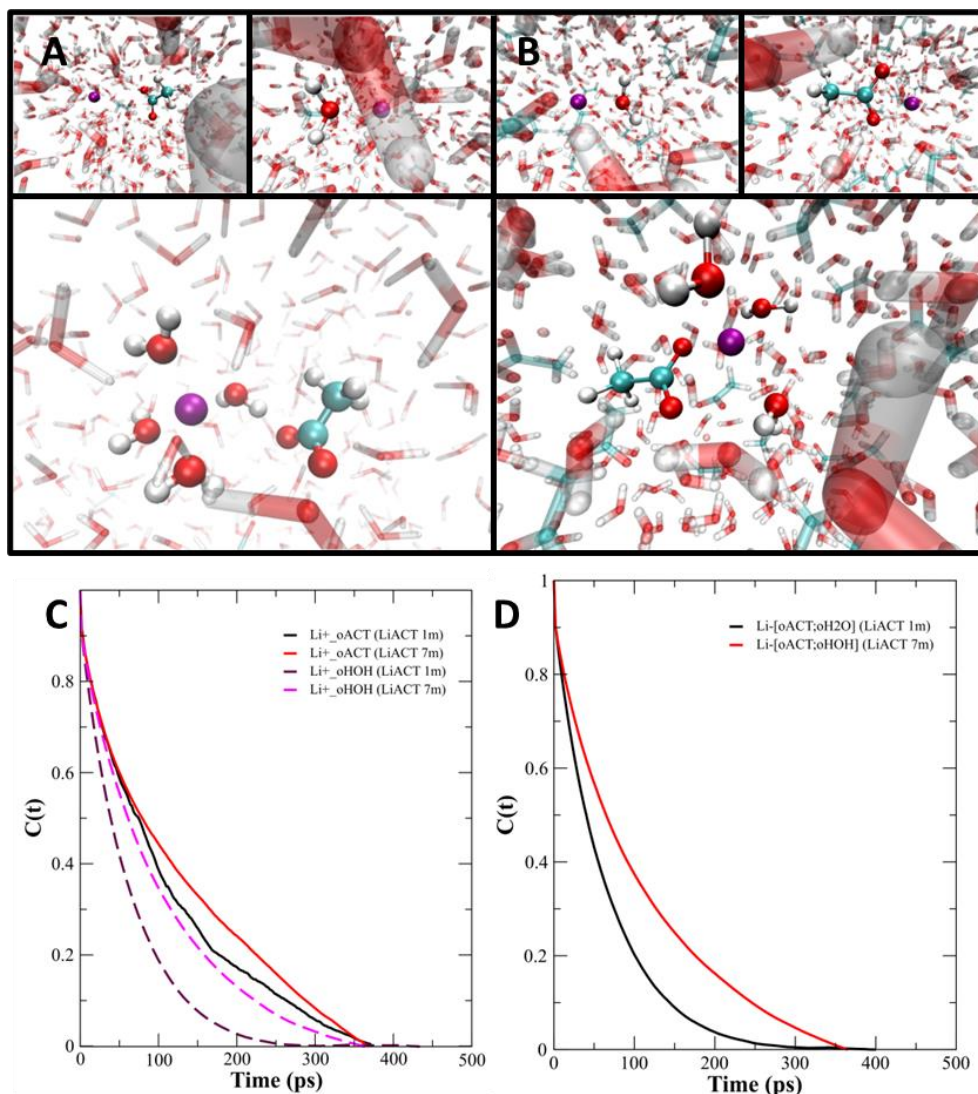


Figura 38. Ilustración esquemática de la interacción de Li^+ con las moléculas de H_2O y aniones ACT y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LiACT 1m (A) y 7m (B). ACF de Li^+ con los O de H_2O y los O del ACT en LiACT 1m y 7m (C). ACF de Li^+ con su primera esfera de solvatación.

4.1.2.4. Electrolito: LiNO_3

Otro electrolito que ha sido probado experimentalmente es el basado en LiNO_3 , si bien este electrolito ofrece la máxima solubilidad a 32 °C (J. Zheng et al., 2018), para este

estudio se tomó la concentración de este a temperatura ambiente como referencia. De modo similar a los casos anteriores, la vista a las estructuras equilibradas de los sistemas (Figura 39) muestra un comportamiento similar a lo observado con el LiACT, dado que el sistema concentrado muestra una estructura porosa formada por las moléculas de agua.

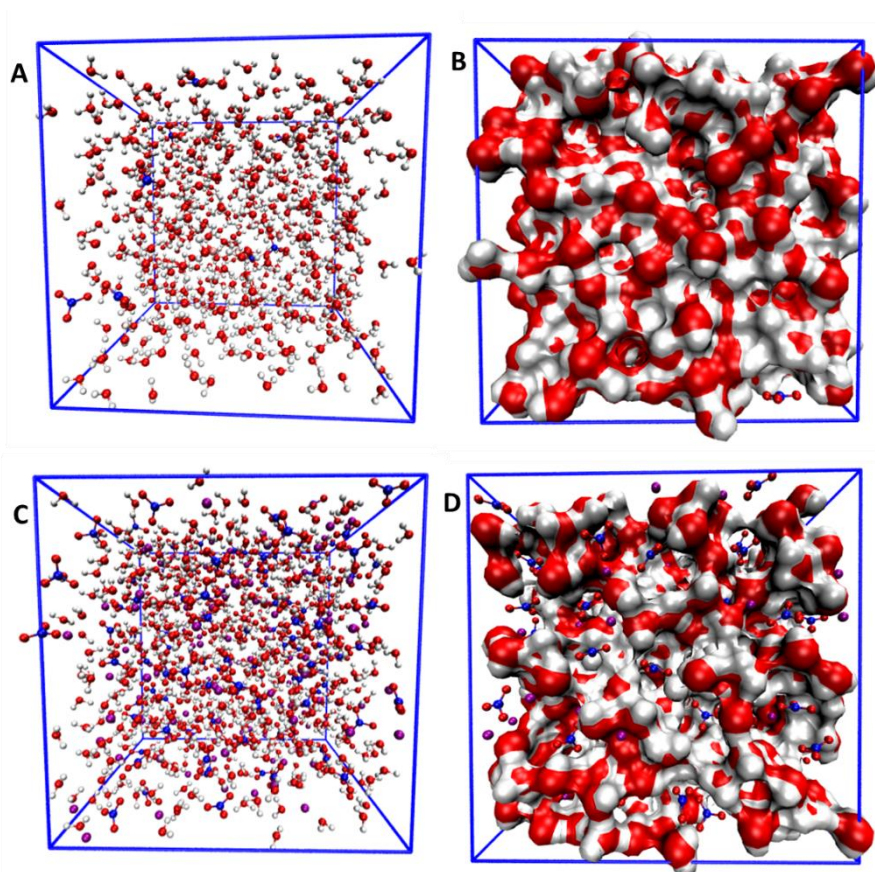


Figura 39. Estructura de LiNO_3 1 y 12m (A-B y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones Li^+ y NO_3^- (izquierda y derecha, respectivamente).

Estructuralmente (Figura 40.A) las moléculas de agua muestran una deformación progresiva de su estructura a medida que se incrementa la concentración de la sal de LiNO_3 1, 7 y 12m (la concentración a 7m se incluye por motivos de comparación con la sal de LiACT). El número de coordinación entre las moléculas de agua disminuye en los sistemas más concentrados. La aparición de un hombro en la banda perteneciente a la primera esfera de coordinación indica la presencia de 2 tipos de moléculas de agua, las primeras son las que interactúan directamente y las segundas interactúan con los iones Li^+ y NO_3^- . La interacción del Li con los aniones nitratos se da a través de los átomos de O, en este caso no se observa

una variación en la estructura que forman los NO_3^- con el Li^+ ; sin embargo, hay una diferencia significativa en el número de coordinación de aniones nitrato a los Li^+ los cuales son 0.10, 0.78 y 1.62 para las concentraciones 1m, 7m y 12m, respectivamente (Figura 40.B).

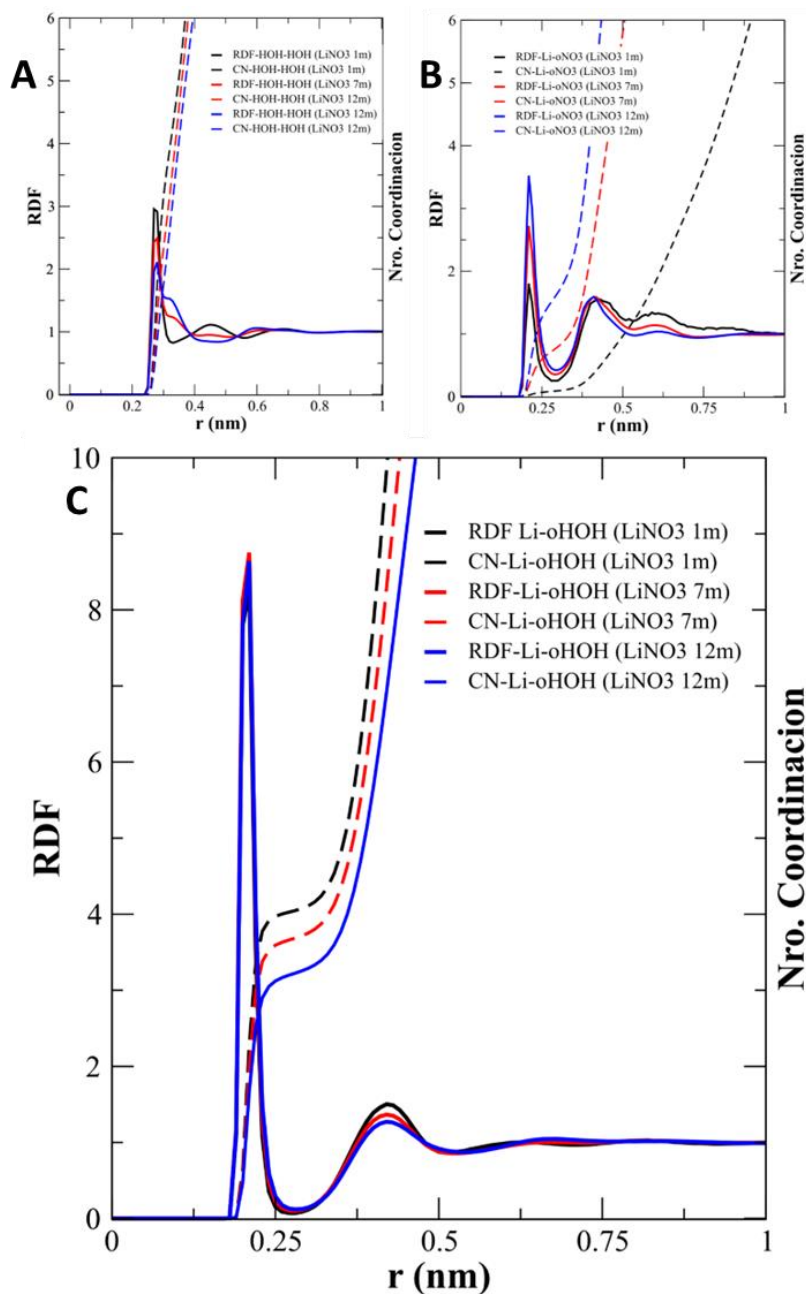


Figura 40. Estructura del LiNO_3 (1 y 12m). RDF y Número de coordinación del agua (A). RDF NO_3^- - NO_3^- , LiNO_3 , Li-Li (B). RDF y Número de coordinación del litio y agua (C).

En la interacción entre Li^+ y el H_2O (Figura 40.C) no se observa un cambio estructural, pero si se observa una disminución en el número de coordinación que pasa de 4.11 a 3.73 y

3.27 en los sistemas a 1m, 7m y 12 m de LiNO_3 , respectivamente. Este comportamiento de las moléculas de agua están estrechamente relacionadas con la estabilidad electroquímica en electrolitos acuosos (J. Zheng et al., 2018).

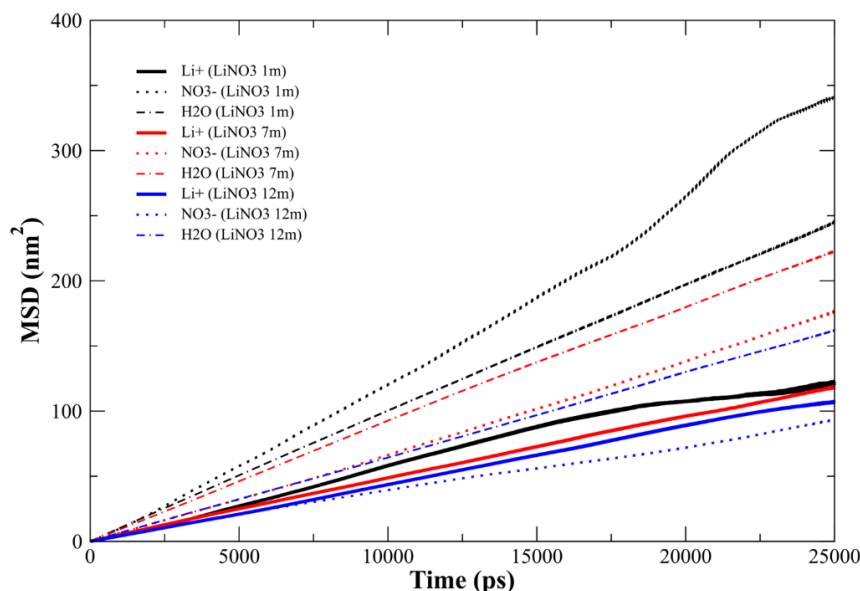


Figura 41. MSD para Li^+ , NO_3^- y H_2O para diferentes concentraciones de LiNO_3 1m 7m y 12m.

Las propiedades dinámicas de las especies en este electrolito (Figura 41) muestran algunas diferencias respecto a las analizadas anteriormente, la movilidad de las moléculas de agua obtenida para los sistemas a 1m, 7m y 12m son $1.62 \cdot 10^{-5}$, $1.47 \cdot 10^{-5}$ y $1.08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. La movilidad de los iones Li para las concentraciones 1m, 7m y 12 m son $0.78 \cdot 10^{-5}$, $0.78 \cdot 10^{-5}$ y $0.72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivamente, este valor es mayor a los dos sistemas estudiados anteriormente, y el cual está relacionado con la alta movilidad mostrada por los aniones NO_3^- ($2.39 \cdot 10^{-5}$, $1.29 \cdot 10^{-5}$ y $0.59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 1m, 7m y 12m) y el cual, a su vez, está ligado al tamaño y a la débil interacción con las moléculas de agua. A concentraciones intermedia el NO_3^- muestra tener casi 6 veces mayor que la conductividad iónica que el SO_4^{2-} haciéndolo un mejor candidato para aplicaciones de almacenamiento de energía, este resultado es acorde a lo obtenido experimentalmente (J. Jiang et al., 2018).

Las Figura 42.A y B muestran la interacción con el H_2O y NO_3^- en los electrolitos de forma separada y las moléculas que forman la primera esfera de coordinación en LiNO_3 a 1m y 12m, respectivamente. En la Figura 42.C, se observa que los aniones NO_3^- tienen un

bajo tiempo de correlación con el Li^+ respecto a las moléculas de H_2O en los sistemas diluidos y concentrados. Este comportamiento es causado por la alta movilidad que tienen los aniones nitrato. Dentro de las esferas de coordinación Figura 42D, el tiempo de correlación de los iones Li^+ será mayor en el electrolito a 12m.

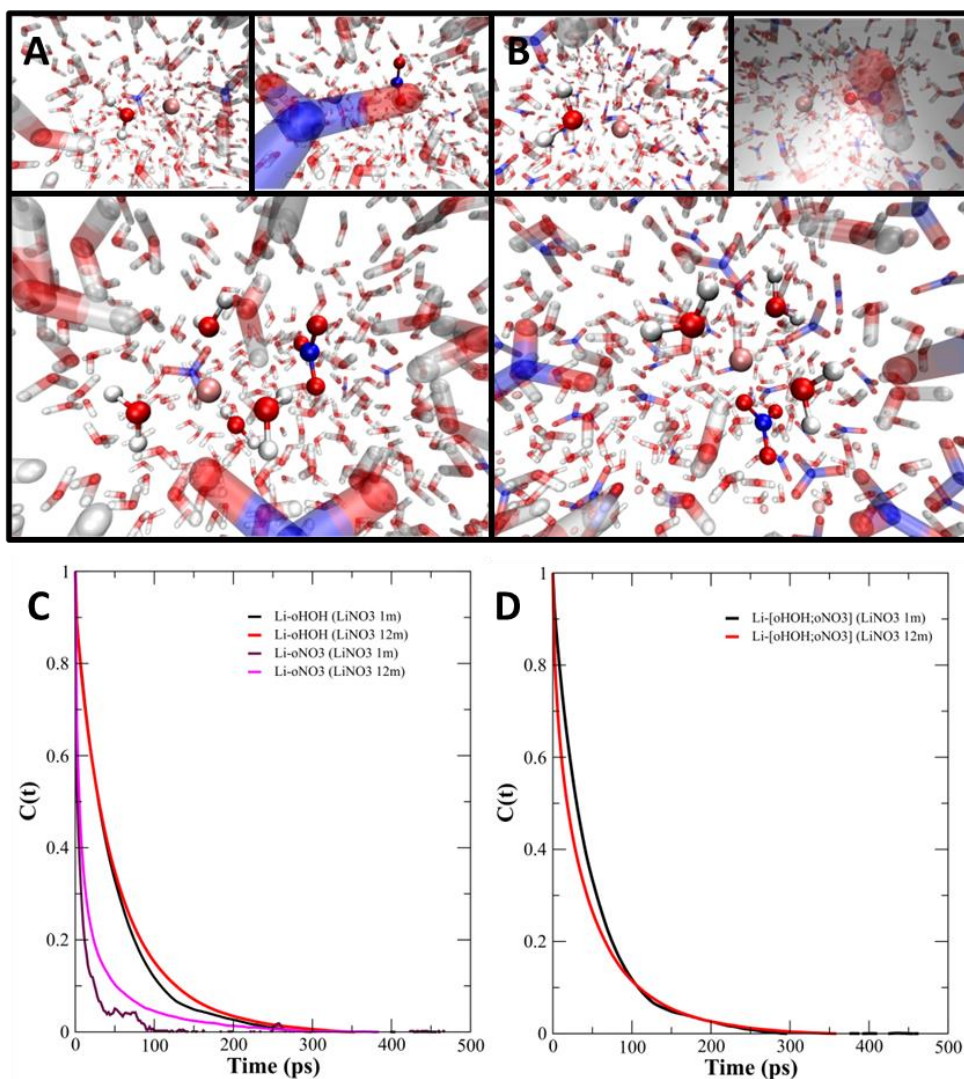


Figura 42. Ilustración esquemática de la interacción de Li^+ con las moléculas de H_2O y aniones ACT y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LiACT 1m (A) y 7m (B). ACF de Li^+ con los O de H_2O y los O del ACT en LiACT 1m y 7m (C). ACF de Li^+ con su primera esfera de solvatación (D).

4.2.1.2. Electrolito: LiFSI

El LiFSI es una sal de litio ampliamente utilizada en electrolitos para baterías ion litio por diversas ventajas que ofrece como la formación de una capa SEI más eficiente en ánodos basados en grafito respecto al LiTFSI. Esta capa SEI se forma gracias a que este

anión muestra potenciales de descomposición por reducción menos negativos que el LiTFSI como fue demostrado en la sección anterior. En baterías acuosas, el uso de este tipo de sal también se verá limitado a las restricciones termodinámicas encontradas por las moléculas de agua ($VEE_{H_2O} = 1.23 \text{ V}$) por lo que es importante estudiar las propiedades estructurales y dinámicas de estos sistemas a diferentes concentraciones con la finalidad de comprender como estas propiedades pueden afectar la VEE del electrolito, así como la movilidad del Li^+ . En la Figura 43.A-D es posible observar una diferencia estructural significativa entre los sistemas diluidos y superconcentrados. La principal diferencia está dada por las moléculas de agua que en el sistema diluido (1 m) tiene una estructura compacta, mientras que en el sistema concentrado (32 m) hay una baja correlación entre las moléculas de agua.

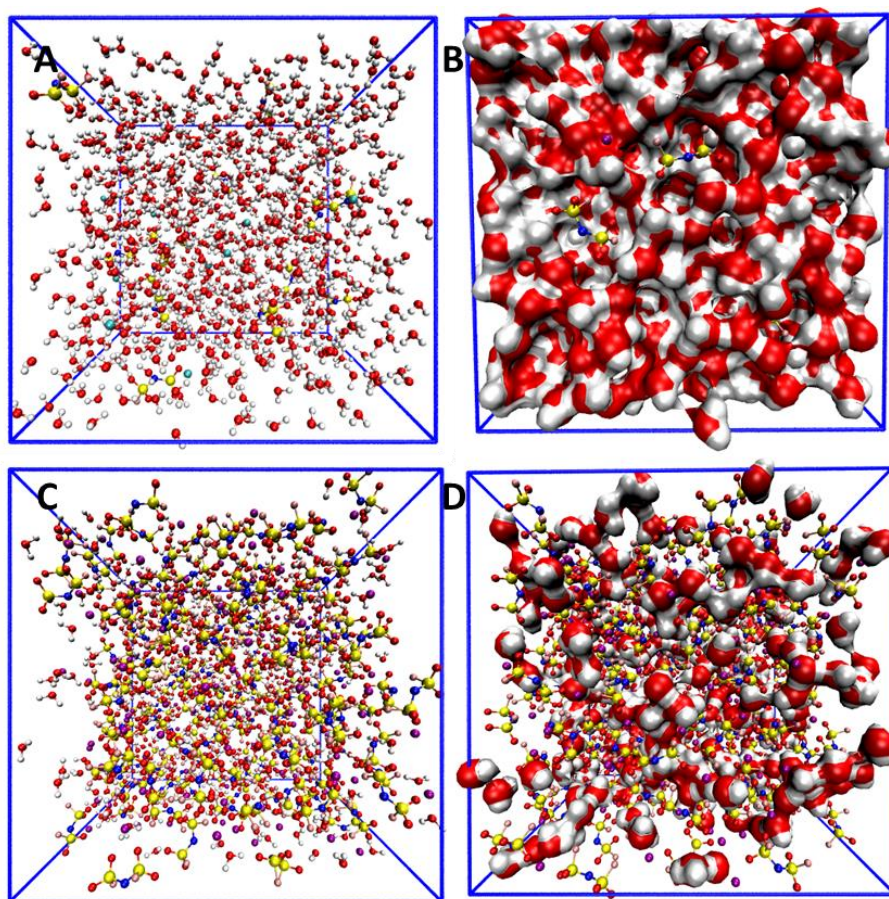


Figura 43. Estructura de LiFSI 1 y 32m (A-B y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones Li^+ y TFSI $^-$ (izquierda y derecha, respectivamente).

La variación observada en la figura anterior es mejor evidenciada en las curvas de RDF las cuales son mostradas en la Figura 44. La estructura formada por las moléculas de

agua no sufre una perturbación muy grande a concentraciones bajas y moderadas, 1 y 7m, sin embargo, en condiciones superconcentradas hay una variación significativa. Esta disrupción estructural causa un alejamiento de estas moléculas y una disminución en el número de coordinación de moléculas de agua entre sí (Figura 44.A). Como muestran las Figura 44.B y C, la interacción entre el Li^+ y el FSI^- se dará a través de los átomos de oxígeno de dicho anión (oFSI), mientras que la interacción con los átomos de nitrógeno de este anión (nFSI) participaría en un grado menor.

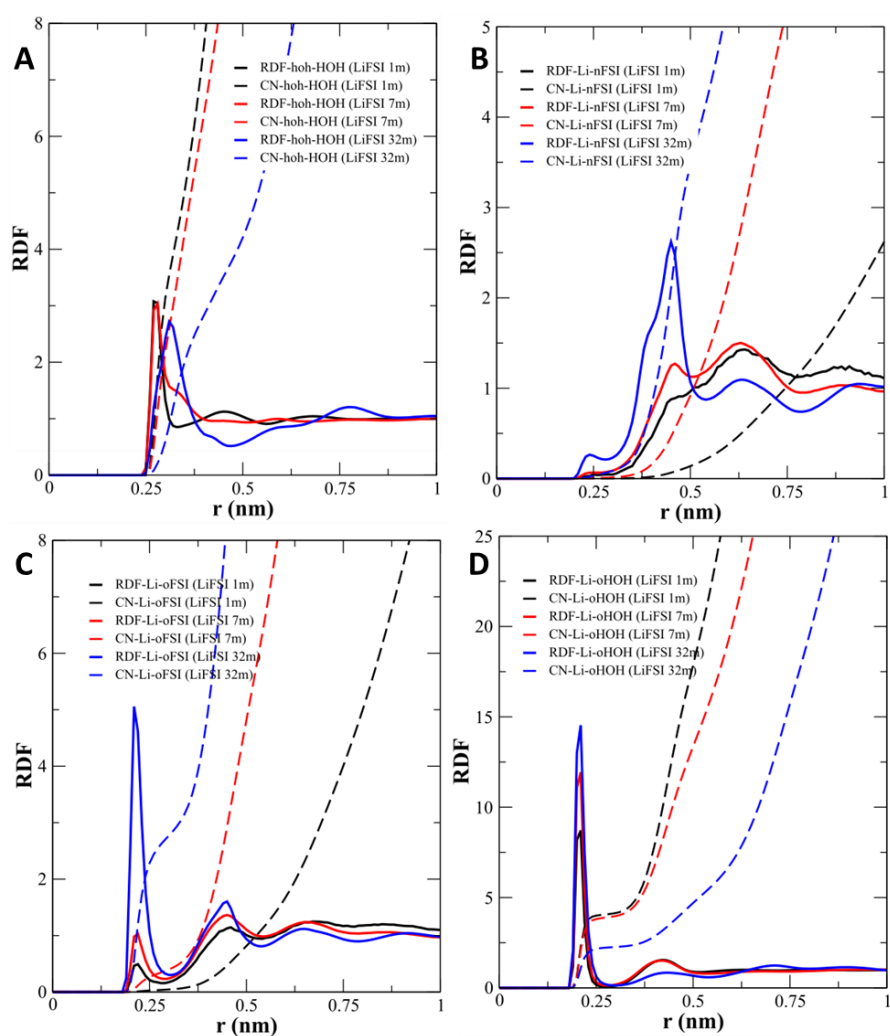


Figura 44. Estructura del LiFSI (1, 7 y 32m). RDF y Número de coordinación del agua (A). RDF: Li-nFSI y Li-oFSI (B). RDF y Número de coordinación Li-H₂O (D).

Un análisis importante es el de la solvatación de Li^+ por las moléculas de agua, ya que este fenómeno está relacionado directamente con la reactividad del electrolito acuoso. La Figura 44.D muestra que, al incrementarse la concentración de la sal, la estructura formada

entre el Li^+ y las H_2O se mantendrá, sin embargo, en la primera esfera de coordinación en número de moléculas de agua disminuirá. A 0.3 nm (radio de la primera esfera de coordinación), el número de moléculas de agua presentes será de 4.20, 3.90 y 2.50 para los sistemas a 1m, 7m y 32m de LiFSI, respectivamente. Esto indica que solo en los sistemas superconcentrados se observaría una diferencia en la ventana de estabilidad electroquímica.

En estos sistemas, las propiedades dinámicas de los electrolitos también varían por la concentración de las sales de litio. Como puede observarse en la Figura 45, la movilidad de todas las especies que conforman el electrolito (H_2O , Li^+ y FSI^-). En todos los sistemas, la especie con mayor movilidad es el agua (la disminución en la movilidad de estas especies impide su libre desplazamiento hacia los electrodos y su posterior reacción). En las gráficas también podemos observar que la movilidad de los iones Li^+ disminuye a medida que se incrementa la concentración de la sal ($0.96 \cdot 10^{-5}$, $0.49 \cdot 10^{-5}$ y $0.009 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), indicando que, si bien el incremento de la concentración de LiFSI contribuye a la ampliación de la ventana de estabilidad electroquímica beneficiando su uso en LIBs, este incremento en la concentración también afecta perjudicialmente el desplazamiento del transportador de la carga en la batería, el ion Li^+ . Finalmente, se observa que los aniones FSI^- , son las especies con menor movilidad en el electrolito, por lo que esta especie sería la limitante en la conductividad del sistema.

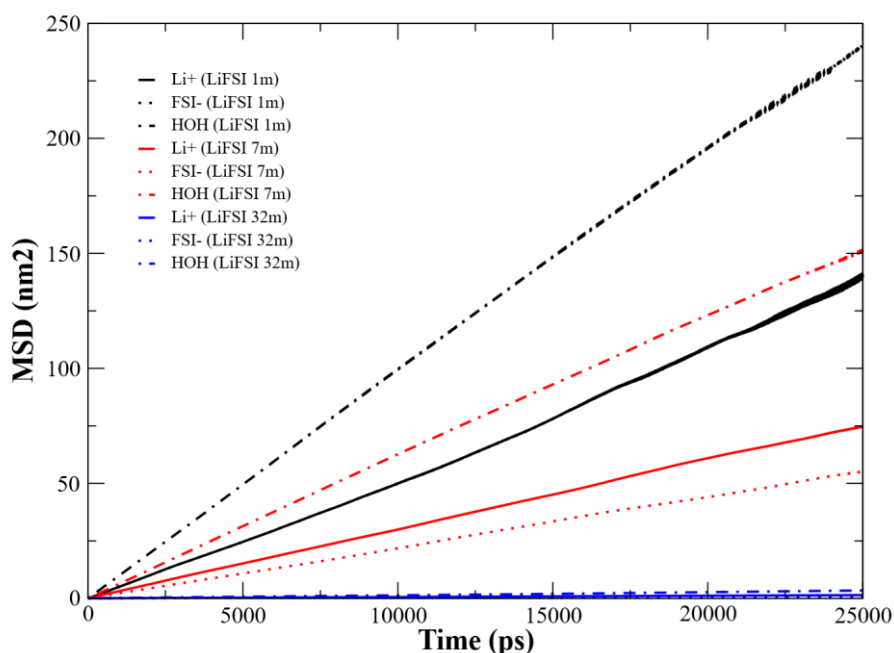


Figura 45. MSD para Li^+ , FSI^- y H_2O para diferentes concentraciones de LiFSI 1m 7m y 32m.

Las propiedades dinámicas pueden comprenderse con mayor detalle a través de la correlación que se da entre las especies presentes en el electrolito. Específicamente para el caso del Li^+ , su movilidad estará muy relacionada con la especie con menor movilidad y con la que interactúa directamente en la primera esfera de solvatación. Como se observa en las **Figura 46.AyB**, en la primera esfera de solvatación de los iones Li contendrán tanto moléculas de agua como aniones FSI, en los sistemas diluidos se observan mayor cantidad de moléculas de agua mientras que en los sistemas superconcentrados habrá mayor número de aniones FSI. La **Figura 46.C** muestra el tiempo de correlación de los iones litio con estas especies por separado, se observa que la correlación con las moléculas de agua en los sistemas diluidos es menor, es decir las moléculas de H_2O se encontrarán menos tiempo en la esfera de coordinación del Li en comparación con el sistema superconcentrado. En sistemas diluidos, la correlación de los aniones FSI con el Li^+ es casi nula y se incrementa en los sistemas concentrados. Considerando la esfera de solvatación como un todo, en el que el Li^+ se encuentra internamente, los resultados (**Figura 46.D**) indican que el tiempo de residencia de este ion en su esfera de solvatación será menor en los sistemas diluidos por lo que estos tienen una mayor movilidad.

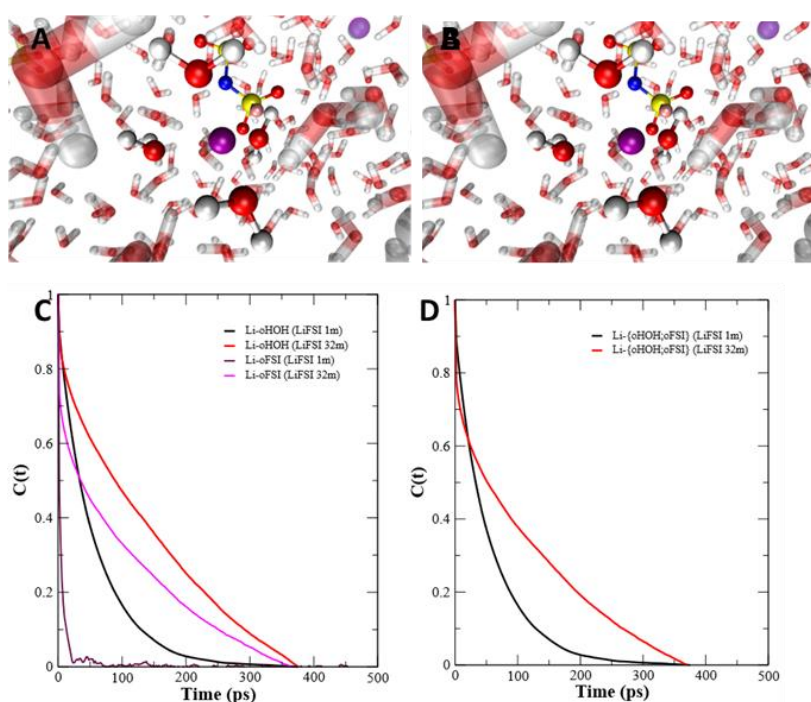


Figura 46. Ilustración esquemática de la interacción de Li^+ con las moléculas de H_2O y aniones FSI y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LiFSI 1m (A) y 32m (B). ACF de Li^+

con los O de H₂O y los N del FSI⁻ en LiFSI 1m y 21m (C). ACF de Li⁺ con las especies de la primera esfera de solvatación (D).

4.2.1.3. Electrolito: LiTFSI

Entre los primeros trabajos experimentales de electrolitos tipo WiSE se utilizó la sal LiTFSI desarrollada por Suo et al. (Suo et al., 2015), en este sistema se observó una expansión de la VEE del electrolito acuoso. Este trabajo conllevó a futuras investigaciones utilizando LiTFSI. En esta sección se evaluó la diferencia entre la estructura tomada por el electrolito a condiciones diluidas “salt-in-water” (1 m), medias (7m) y superconcentradas “water-in-salt” (21 m). En la Figura 47.**A-D** se observa la conformación tomada por el electrolito en diferentes concentraciones, en ellas es posible observar que a 21 m de TFSI las moléculas de agua tendrán una estructura porosa formada por nano-canales de aproximadamente 1 nm de diámetro permitiendo así el transporte de los iones Li y el que es hasta 6 veces más rápido que las moléculas de agua que interactúan directamente con los aniones TFSI (Lim et al., 2018).

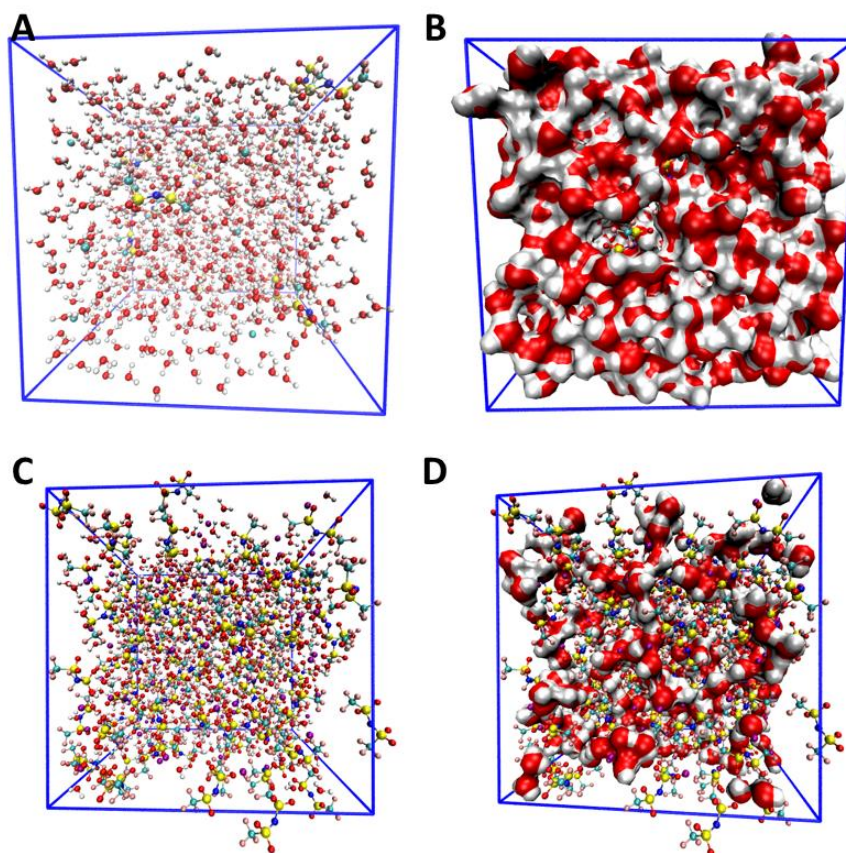


Figura 47. Estructura de LiTFSI 1 y 21m (A-B y C-D, respectivamente). Conformación de

las moléculas de agua y de los iones Li^+ y TFSI^- (izquierda y derecha, respectivamente).

En la Figura 48.**A** se observa una variación en la estructura del agua por efecto de la presencia de los iones Li^+ y TFSI^- , la primera esfera de hidratación del agua varía de tal manera que la banda se ensancha, indicando la presencia más de un “tipo” de moléculas de agua (Lim et al., 2018); en esta banda un primer hombro de baja intensidad es observado denotando la presencia de grupos de agua similar al bulk (agua pura y concentraciones bajas), un pico ancho es observado a continuación los cuales contienen a las moléculas de agua interfaciales (pertenecientes a la interface de los nano canales) los cuales a su vez interactúan con los aniones TFSI^- . Se observa también que el número de coordinación del agua con otras moléculas de agua, en el sistema superconcentrado disminuye. La Figura 48.**B** y **C** muestra que la interacción entre Li^+ y TFSI^- se dará principalmente mediante los átomos de O (a aprox. 0.21 nm) mientras que la separación entre el Li^+ y el N del TFSI^- será de aprox. 0.33 nm (Y. Zhang et al., 2021).

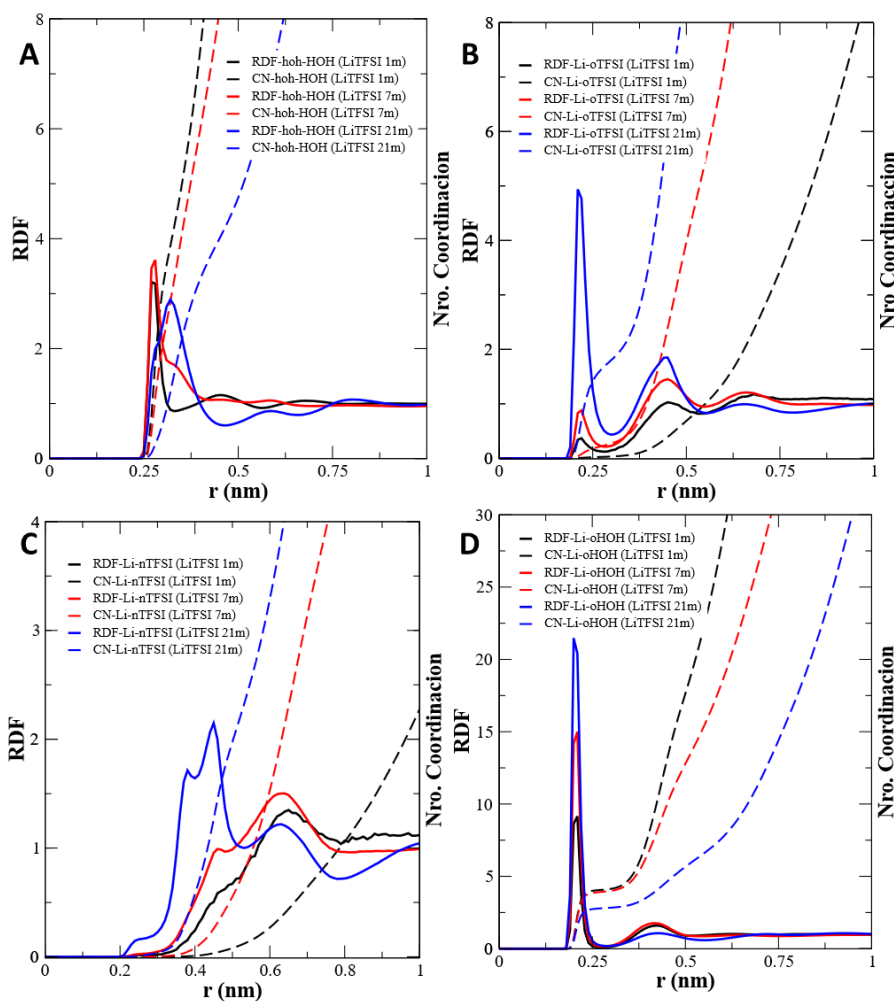


Figura 48. Estructura del LiTFSI (1, 7 y 21m). RDF y Número de coordinación del agua (A). RDF: Li-oTFSI y Li-nTFSI (B). RDF y Número de coordinación Li-H₂O (D).

Para la coordinación del Li⁺ con las moléculas de agua (Figura 48.D) se observa que la estructura se mantendrá tanto en 1m, 7m y 21m; sin embargo el número de coordinación del agua varía en ambos casos, mientras que a 1m el número de coordinación es de 4.06 a 7m es de 3.91 y a 21m disminuye a 2.74, resultados consistentes con estudios computacionales y experimentales de este electrolito (L. Chen et al., 2020; Lukatskaya et al., 2018; Suo et al., 2015; Y. Zhang et al., 2021). Los resultados muestran que en el sistema superconcentrado las moléculas de agua no se encuentran libremente ya que están en contacto con los cationes de Li o los aniones TFSI lo cual permite una variación en su reactividad, esto último puede observarse en la Figura 48.B-D.

Las propiedades dinámicas de las especies presentes en estos electrolitos son presentadas en la Figura 49. En ella se observa una caída en la movilidad en todas las especies

en los sistemas concentrados. El agua es la especie con mayor velocidad de difusión en los sistemas de 1m, 7m y 21m de LiTFSI con coeficientes de difusión de $1.49 \cdot 10^{-5}$, $0.87 \cdot 10^{-5}$ y $0.19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Una mayor velocidad de difusión permite que las especies lleguen hacia el electrodo con mayor facilidad y se produzca una reacción redox (reducción en el ánodo u oxidación en el cátodo). Una caída en la difusión del Li^+ , lo cual en una batería está estrechamente relacionado a la velocidad de carga y descarga, también es observada a medida que se incrementa la concentración de la sal LiTFSI a 1m, 7m y 21m de LiTFSI son $0.52 \cdot 10^{-5}$, $0.35 \cdot 10^{-5}$ y $0.12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Esta caída está relacionada principalmente a la interacción que tendrían los Li^+ con los aniones TFSI⁻ y las moléculas de agua (Lim et al., 2018), los Li^+ que se encuentran en los canales formados por las moléculas de agua tendrán una mayor movilidad, mientras que aquellos que interactúan directamente con los aniones TFSI realizarán movimientos de vibración, lo cual es observado por la pobre difusión de los aniones TFSI en los sistemas de 1m, 7m y 21 m ($0.35 \cdot 10^{-5}$, $0.24 \cdot 10^{-5}$ y $0.03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente).

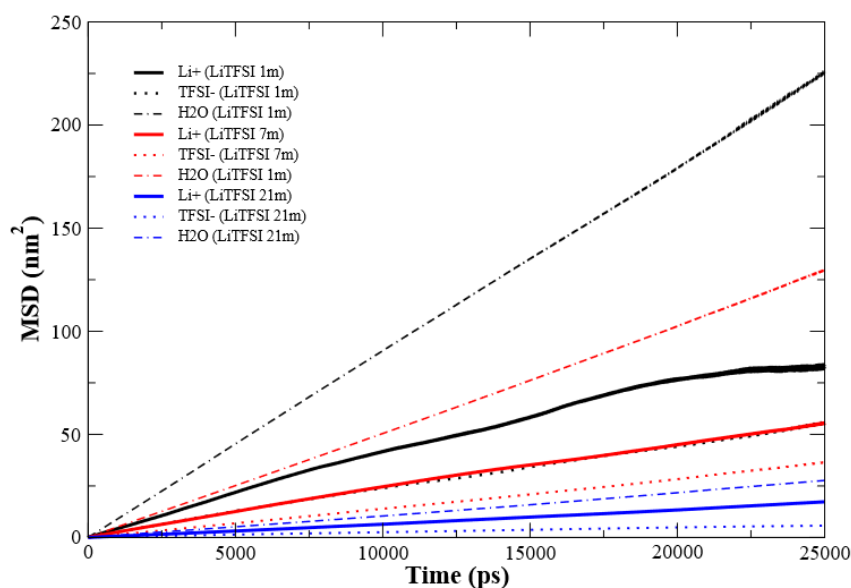


Figura 49. MSD para Li^+ , TFSI y H₂O para diferentes concentraciones de LiTFSI 1m 7m y 21m.

Para comprender con mayor profundidad el comportamiento dinámico de las especies en los WiSE basados en LiTFSI, se realizó un estudio de correlación entre los iones Li^+ y las demás especies en el electrolito (H₂O y TFSI). Las Figura 50.A y B muestran la interacción del Li^+ con las moléculas de H₂O y aniones TFSI. Se observa que en los electrolitos diluidos (1m) la esfera de coordinación del Li^+ estará principalmente formada

por moléculas de H_2O , mientras que en el electrolito superconcentrado (21 m) en la primera esfera de coordinación del Li^+ habrá muy poca presencia de moléculas de agua.

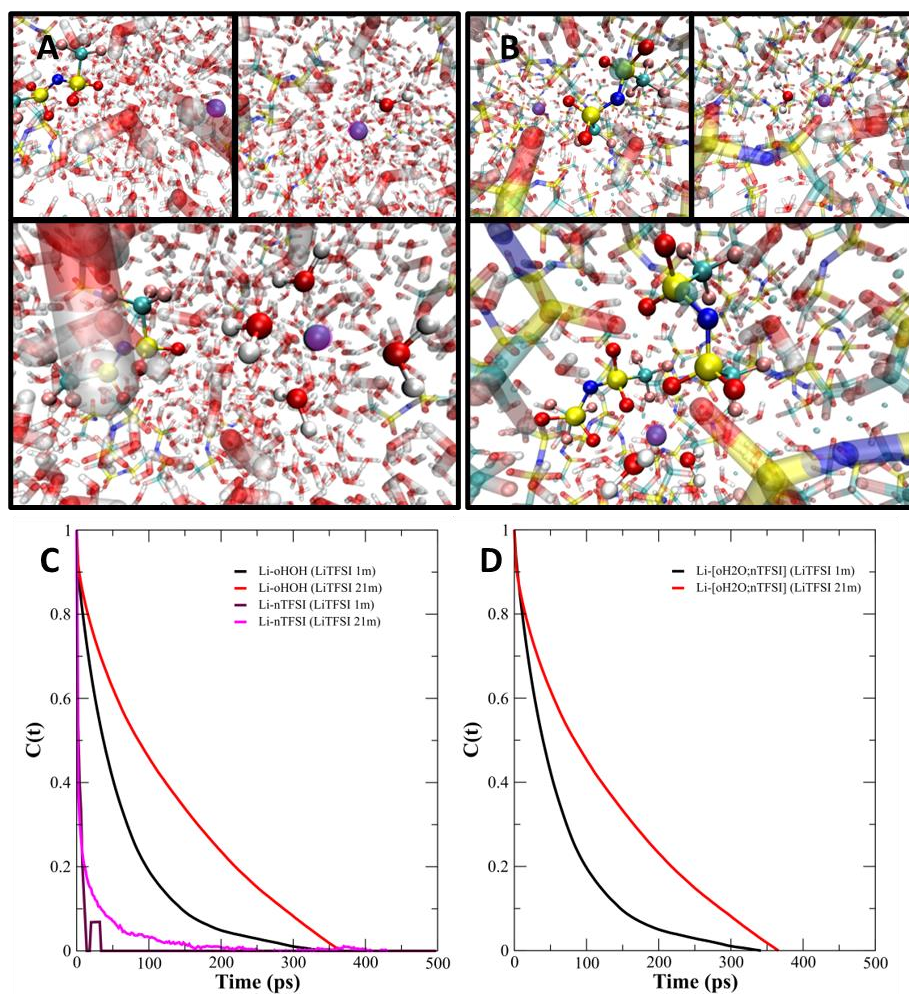


Figura 50. Ilustración esquemática de la interacción de Li^+ con las moléculas de H_2O y aniones TFSI y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LiTFSI 1m (A) y 21m (B). ACF de Li^+ con los O de H_2O y los N del TFSI en LiTFSI 1m y 21m (C). ACF de Li^+ con las especies de la primera esfera de solvatación (D).

En la Figura 50.C, se observa que el litio tendrá una mayor interacción con las moléculas de H_2O en los sistemas superconcentrados. De igual forma la interacción con el N del TFSI en sistemas diluidos es super rápida, mientras que esta aumenta en los sistemas superconcentrados. Evaluando la interacción del Li^+ con su esfera de solvatación completa (H_2O y TFSI) se observa que este tendrá un mayor tiempo de interacción en el sistema superconcentrado, esto es causado principalmente por su interacción con las moléculas de agua presentes en la primera esfera de solvatación.

4.2.1.4. Electrolito: LiPTFSI

Una sal de litio que también ha sido probada para la elaboración de electrolitos tipo WiSE y “wáter-in-bisalt” es el LiPTFSI (Ko et al., 2019). En la Figura 51.A-D podemos evidenciar la diferencia significativa que hay en los sistemas diluidos (1m) y los superconcentrados. En el sistema LiTFSI 21m habíamos observado la aparición de nanocanales formados por las moléculas de H₂O, en el sistema superconcentrado de LiPTFSI (42m) las moléculas de agua formarán clusters con pocas moléculas de agua que no están correlacionadas entre ellas.

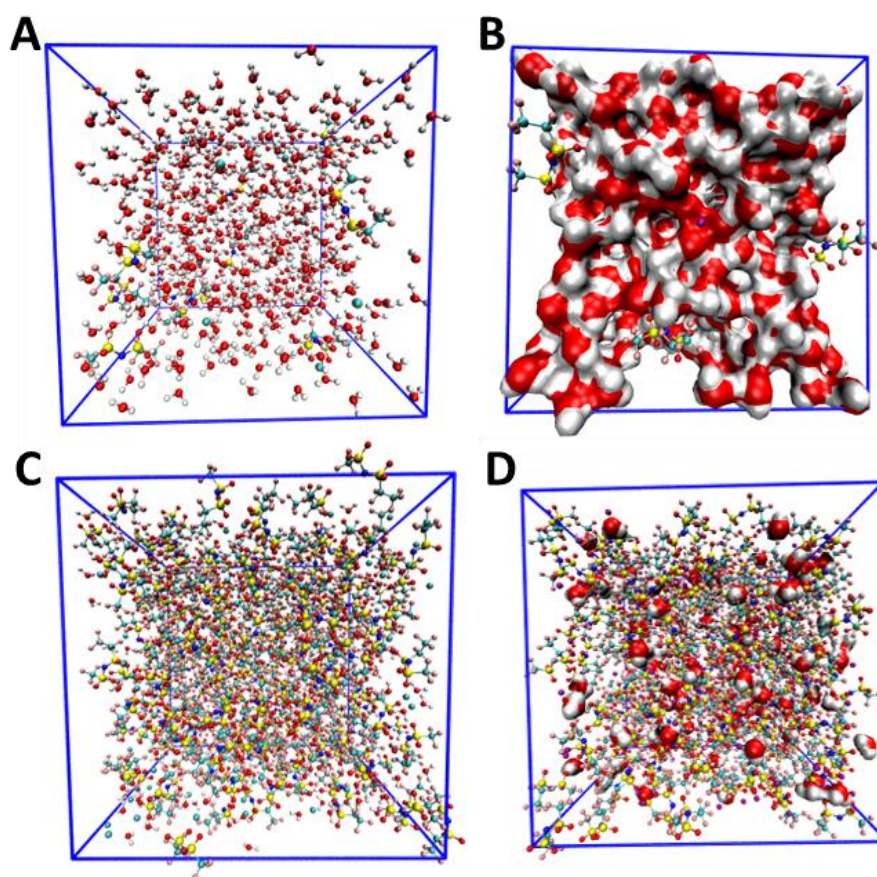


Figura 51. Estructura de LiPTFSI 1 y 42m (A-B y C-D, respectivamente). Conformación de las moléculas de agua y de los iones Li⁺ y TFSI⁻ (izquierda y derecha, respectivamente).

Similar al caso observado en el LiTFSI, el sistema LiPTFSI superconcentrado muestran una ruptura en la estructura que forman las moléculas de agua entre sí (Figura 52.A). En estos sistemas también se formarían 2 “tipos” de aguas, las que están unidas a otras moléculas de agua y las otras unidas al Li⁺ y aniones TPFSI. El anión PTFSI se diferencia con el TFSI al tener una estructura asimétrica, en el que un extremo contiene un fluorometilo (-CF₃) y el otro contiene un fluoroetilo (-C₂F₅). La diferencia en la coordinación de los

átomos de O pertenecientes a estas partes del PTFSI (ocPTFSI y olPTFSI) es evaluada (Figura 52.**ByC**). Los resultados muestran que la coordinación del Li^+ con ambos tipos de O estructuralmente iguales y varía de acuerdo a las concentraciones de la sal (1m, 7m y 42m) obteniendo 0.04, 0.24 y 3.22 del sistema diluido al concentrado. Al incrementarse el número de aniones coordinadas al Li^+ , el número de moléculas de H_2O disminuirá, también con la concentración. Los valores obtenidos son 4.16, 3.95 y 1.50 para LiPTFSI 1m, 7m y 42m, respectivamente.

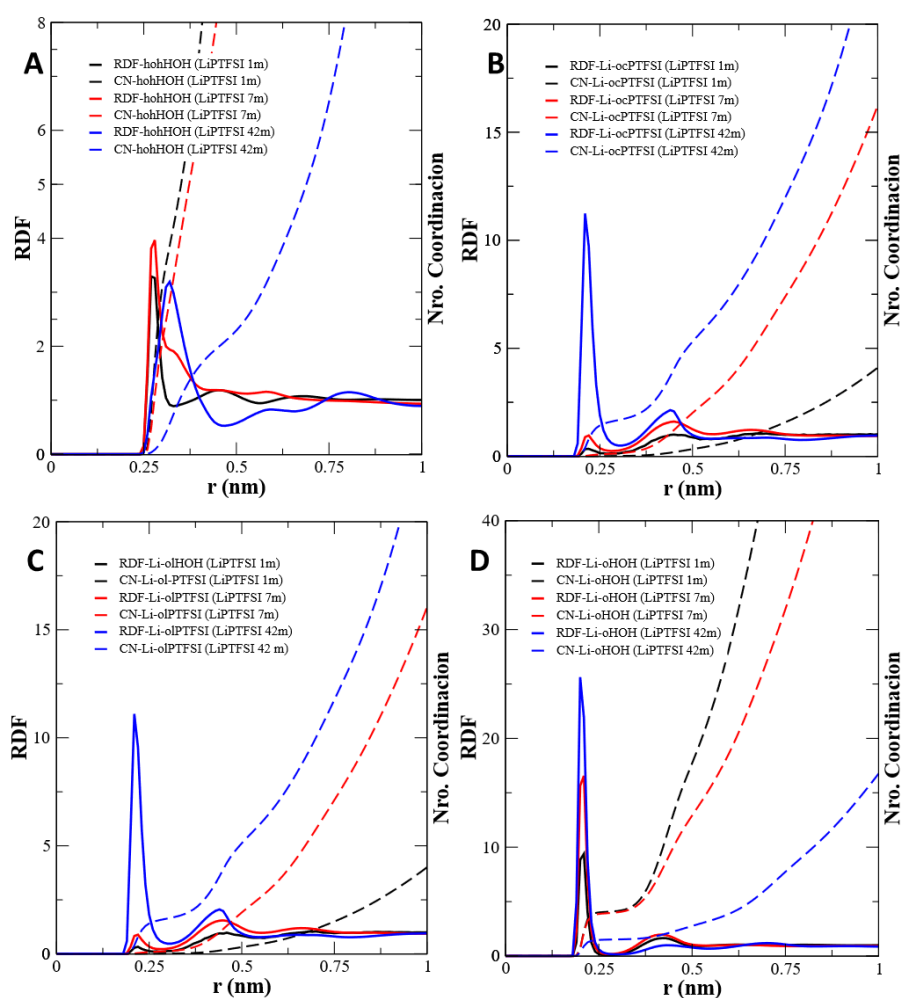


Figura 52. Estructura del LiPTFSI (1, 7 y 42m). RDF y Número de coordinación del agua (A). RDF: Li-ocPTFSI y Li-olPTFSI (B y C). RDF y Número de coordinación Li- H_2O (D).

Las propiedades dinámicas de las especies presentes en estos electrolitos son presentadas en la Figura 53. Las velocidades de difusión de todas las especies del LiPTFSI caen al incrementarse la concentración, alcanzando valores muy bajos en los sistemas

superconcentrados (42m). El agua es la especie con mayor velocidad de difusión en los sistemas de 1m, 7m y 42m de LiPTFSI con coeficientes de difusión de $1.45 \cdot 10^{-5}$, $0.84 \cdot 10^{-5}$ y $0.009 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivamente. Las velocidades bajas de la movilidad de las moléculas de agua suprimen las reacciones químicas de estas en los electrodos (reducción en el ánodo u oxidación en el cátodo). Una caída en la difusión del Li^+ también es observada a medida que se incrementa la concentración de la sal LiPTFSI de 1m, 7m y 42 m de LiPTFSI ($0.99 \cdot 10^{-5}$, $0.43 \cdot 10^{-5}$ y $0.004 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente). Esta caída en la velocidad de difusión de los Li^+ está relacionada principalmente por su interacción con los aniones y las moléculas de agua (Lim et al., 2018). Las especies con menor velocidad de difusión en todos los sistemas son los aniones PTFSI, esto se daría por el tamaño de estos los cuales no pueden desplazarse con libertas

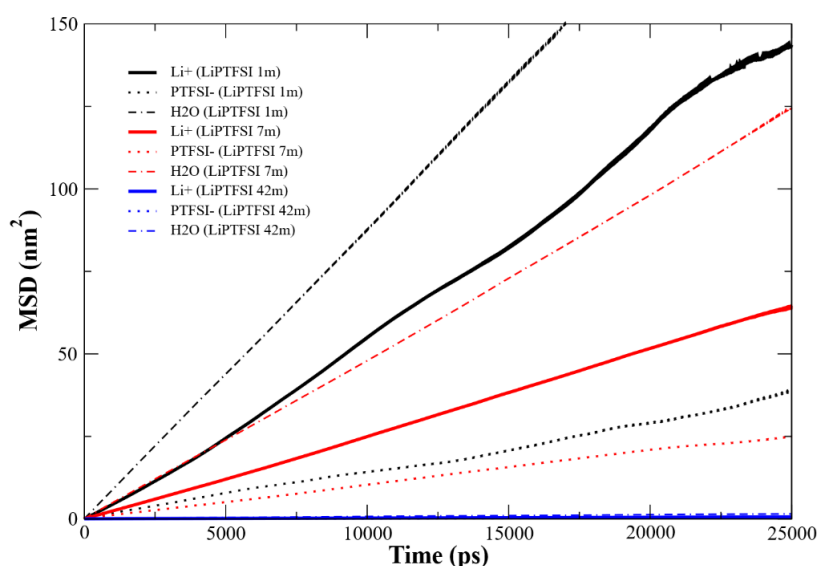


Figura 53. MSD para Li^+ , TFSI y H_2O para diferentes concentraciones de LiTFSI 1m 7m y 21m.

Con mayor detalle se puede observar la interacción de los Li^+ en los sistemas diluidos y superconcentrados (1m y 42m) con los aniones PTFSI, las moléculas de agua y sus esferas de solvatación (Figura 54.AyB). En los electrolitos diluidos (1m) la esfera de coordinación del Li^+ estará principalmente formada por moléculas de H_2O mientras que el anión PTFSI se encontraría en esferas de solvatación más externos. En el electrolito superconcentrado (42 m), en la primera esfera de coordinación del Li^+ habrá muy poca presencia de moléculas de agua. En las Figura 54.C, se observa que Li^+ tendrá una mayor interacción con las moléculas de H_2O en los sistemas superconcentrados, posiblemente debido a un efecto estérico de los

aniones PTFSI que bloquea el movimiento de los H₂O. De igual forma la interacción con los O del PTFSI en sistemas diluidos es 0, debido a que las moléculas de agua coordinan con los Li; en los sistemas superconcentrados este tiempo de interacción se incrementa. Como conjunto, el Li⁺ con su esfera de solvatación completa (H₂O y TFSI) tendrá un mayor tiempo de interacción en sistemas superconcentrados, esto es causado principalmente por la elevada interacción con las moléculas de agua presentes en la primera esfera de solvatación (Figura 54.D).

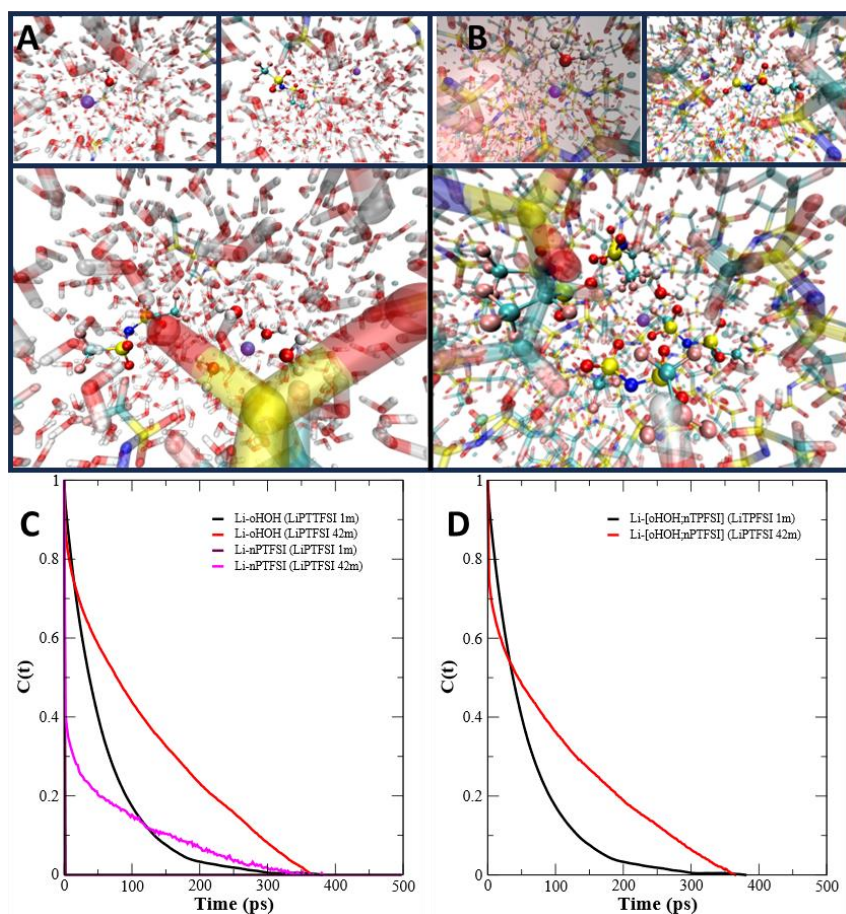


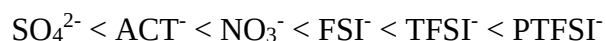
Figura 54. Ilustración esquemática de la interacción de Li⁺ con las moléculas de H₂O y aniones TFSI y de la coordinación en la primera esfera de solvatación, LiPTFSI 1m (A) y 42m (B). ACF de Li⁺ con los O de H₂O y los N del PTFSI en LiPTFSI 1m y 42m (C). ACF de Li⁺ con las especies de la primera esfera de solvatación (D).

Comparación de los sistemas estudiados

La Tabla 6 nos muestra un resumen de los valores obtenidos para el número de coordinación (NC), coeficiente de difusión (D) y número de transferencia (t) en los sistemas estudiados. Los resultados muestran que los electrolitos que contienen aniones fluoro

sulfonil imidas muestran un mayor cambio estructural, por la disminución de moléculas de agua frente a las mismas moléculas de agua (disrupción estructural del agua bulk) y frente a los iones litio (menor número de aguas en la primera esfera de solvatación) indicando así que al aplicar un campo eléctrico una menor cantidad de moléculas de agua se desplazaran con los cationes, es decir un menor número de moléculas llegarán a la superficie del electrodo y por consiguiente el electrolito será más estable. En la tabla además de incluir el coeficiente de difusión de las especies que conforman el electrolito, se incluye el cálculo del número de transferencia de Li^+ . Un electrolito con un valor de t_{Li^+} cercano a uno indica que la conductividad iónica del electrolito estará principalmente ligada al catión. En estos casos el electrolito tiene una polarización por concentración reducida por lo que electrolitos de este tipo pueden ser utilizados para LIBs de alta potencia. Los resultados obtenidos para el sistema LiTFSI 21 m ($t_{\text{Li}^+}=0.76$) son muy cercanos a lo reportado experimentalmente y otros estudios computacionales (Suo et al., 2015; Y. Zhang & Maginn, 2021). Este valor que en teoría es anómalo es resultado de los diversos fenómenos estructurales observados en el electrolito como es la interacción entre los aniones, los cuales a concentraciones elevadas formarán una especie de redes que ralentizan el movimiento de estos e incrementando el t_{Li^+} (Y. Zhang & Maginn, 2021). El sistema LiNO_3 muestra los valores de difusión de Li^+ más elevados, sin embargo, estos muestran altos valores de moléculas de agua coordinadas a este catión ($\text{NC} = 3.27$), lo cual vuelve a este sistema poco estable electroquímicamente. Además, la alta movilidad observada para el anión NO_3^- hace que el t_{Li^+} de este electrolito sea bajo. El sistema LiACT 7 m que muestra valores de D comparables con los sistemas “water-in-salt” (LiTFSI 21 m) y un número de coordinación de moléculas de agua con los iones Li ($\text{NC} = 2.97$) es el menor obtenido al utilizar sales no fluoradas. Además, este electrolito muestra un t_{Li^+} elevado (0.59) lo cual puede ser aprovechado en electrolitos dirigidos a LIBs de cargas rápidas.

Finalmente, considerando el grado de cosmotropicidad < caotropicidad de las especies analizadas de acuerdo a la serie de Hofmeister (Reber et al., 2021):



Si bien la naturaleza caotrópica de los aniones tiene un efecto significativo en la estructura y coordinación de las moléculas de agua en electrolitos acuosos, este no es determinante al estudiar las propiedades dinámicas las cuales deben ser consideradas al desarrollar electrolitos con fines aplicativos al campo de las baterías.

Tabla 6.

Parámetros de número de coordinación (NC), entre diversas especies, coeficiente de difusión (D) de los componentes del electrolito y número de transferencia del Li⁺ en cada sistema electrolítico.

Electrolito	Conc. (m)	NC Li-oHOH	NC HOH	NC Li-oAnión	D Li ⁺ (10 ⁻⁵ cm ² /s)	D H ₂ O (10 ⁻⁵ cm ² /s)	D anión (10 ⁻⁵ cm ² /s)	Número de transferencia del t _{Li+}
Li ₂ SO ₄	1	3.79	4.21	0.61	0.5284 (+/- 0.2080)	1.3309 (+/- 0.1115)	0.4028 (+/- 0.0700)	0.567
	3	3.21	4.15	1.63	0.3918 (+/- 0.0780)	0.8733 (+/- 0.0161)	0.1572 (+/- 0.0935)	0.713
LiACT	1	3.92	4.16	0.33	0.7429 (+/- 0.0809)	1.5904 (+/- 0.1293)	0.3782 (+/- 0.1684)	0.662
	7	2.97	3.54	1.59	0.2602 (+/- 0.0224)	0.6041 (+/- 0.0550)	0.1796 (+/- 0.0460)	0.591
LiNO ₃	1	4.11	4.29	0.1	0.7821 (+/- 0.5495)	1.6192 (+/- 0.0357)	2.3883 (+/- 0.5301)	0.246
	7	3.73	3.51	0.78	0.7825 (+/- 0.0285)	1.4712 (+/- 0.0990)	1.2014 (+/- 0.1135)	0.394
	12	3.27	2.94	1.62	0.7223 (+/- 0.1006)	1.0843 (+/- 0.0221)	0.5934 (+/- 0.0561)	0.548
LiFSI	1	4.2	4.23	0.03	0.9698 (+/- 0.1775)	1.5928 (+/- 0.1285)	0.9698 (+/- 0.1775)	0.500
	7	3.9	3.46	0.6	0.4977 (+/- 0.0217)	1.0014 (+/- 0.0682)	0.3692 (+/- 0.0209)	0.574
	32	2.5	1.75	2.8	0.009212 (+/- 0.0000)	0.0227 (+/- 0.0041)	0.003166 (+/- 0.0005)	0.744
LiTFSI	1	4.06	4.16	0.03	0.5241 (+/- 0.2771)	1.4967 (+/- 0.0235)	0.3470 (+/- 0.0228)	0.601
	7	3.91	3.12	0.26	0.3524 (+/- 0.0450)	0.8713 (+/- 0.0528)	0.2449 (+/- 0.0311)	0.589
	21	2.74	1.41	1.8	0.1178 (+/- 0.0132)	0.1867 (+/- 0.0205)	0.0369 (+/- 0.0067)	0.761
LiPTFSI	1	4.16	4.24	0.04	0.9975 (+/- 0.0171)	1.4496 (+/- 0.0692)	0.2529 (+/- 0.0857)	0.797
	7	3.95	3.13	0.24	0.4322 (+/- 0.0239)	0.8372 (+/- 0.0543)	0.0529 (+/- 0.0857)	0.890
	42	1.5	0.71	3.22	0.0038 (+/- 0.0006)	0.0091 (+/- 0.0018)	0.0013 (+/- 0.0004)	0.745

Como se mencionó en la sección anterior, existen dos modelos para la discusión de transporte de carga en electrolitos, mecanismo vehicular y mecanismo de saltos. Mediante los métodos de dinámica molecular es posible estudiar el tipo de mecanismo de transporte de carga de acuerdo a:

$$L_c = \sqrt{6D_i\tau_{i-j}}$$

Donde L_c es la escala de longitud de difusión, D_i es el coeficiente de difusión de la especie y τ_{i-j} es el tiempo de residencia de una especie i frente a una especie química j . El tiempo de residencia puede ser aproximado de la función de autocorrelación $C(t)$ de cada sistema estudiado mediante un ajuste exponencial según:

$$C_{i-j}(t) = ke^{\left(\frac{-t}{\tau_{i-j}}\right)^{\beta}}$$

Los resultados para el tiempo de residencia son listados en la Tabla 7. En la Figura 55 los valores de L_c , son comparados con la longitud de la capa de solvatación L_s , longitud de interacción del Li con los átomos de oxígeno del agua y de cada anión y que es calculado del primer mínimo de la función de distribución radial (RDF).

Tabla 7.

Tiempos de residencia calculados para la interacción de los iones Li^+ frente a las moléculas de agua y aniones de los sistemas estudiados.

Elect.	Conc. (m)	τ_{i-j} (Li-HOH) (ps)	τ_{i-j} (Li-ANION) (ps)
Li₂SO₄	1	55.4	104.7
	3	66.9	175.99
LiACT	1	63.9	156.33
	7	137.6	398.9
LiNO₃	1	50.7	8.3
	7	53.7	12.4
	12	59.5	22.6
LiFSI	1	61.4	4.2
	7	78.6	10.0
	32	1632.00	1224.00
LiTFSI	1	72.0	6.8
	7	105.8	10.7
	21	464.7	250.3
LiPTFSI	1	63.51	6.26
	7	107.8	15.82
	42	2 807.20	2 614.50

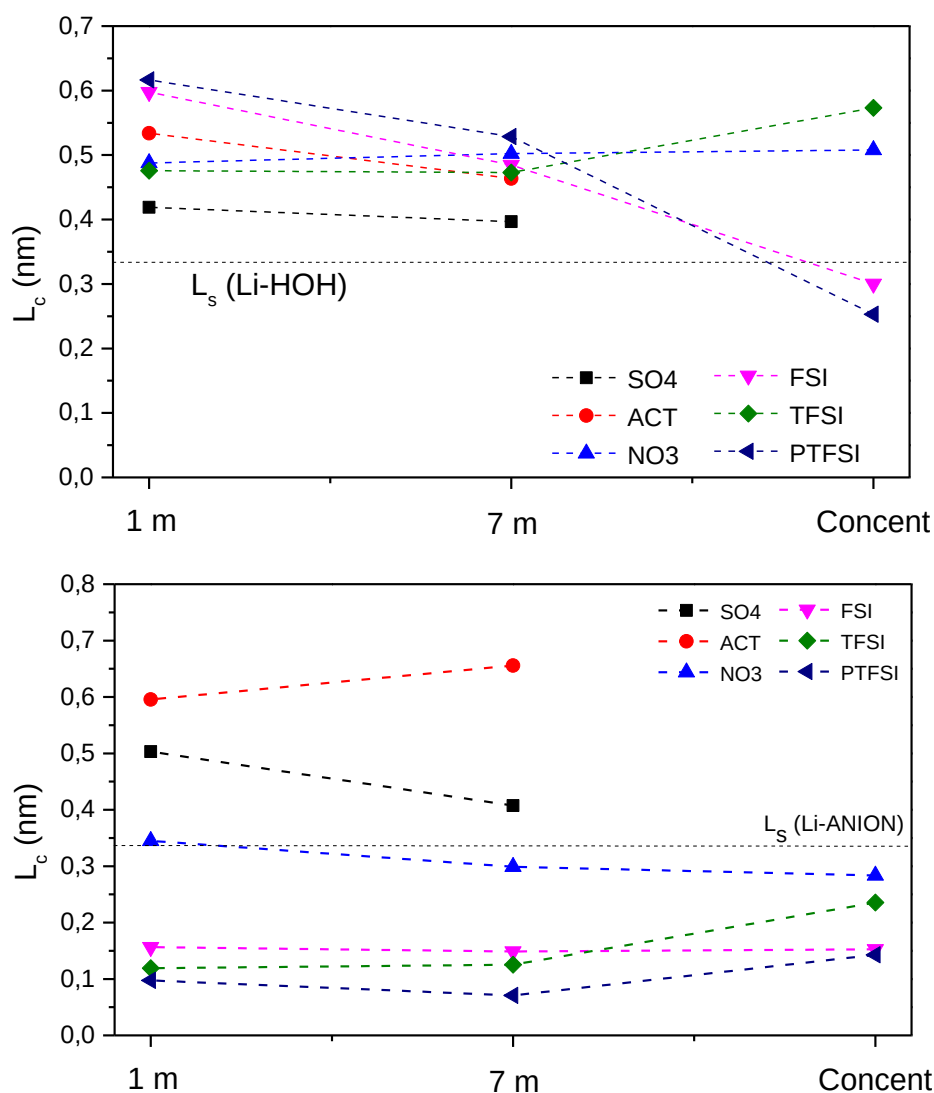


Figura 55. Escalas de longitud de difusión L_c calculados para las interacciones de los átomos de oxígeno con moléculas de agua (arriba) y átomos de oxígeno con los aniones estudiados (abajo). En líneas punteadas se muestra los valores de la longitud de la capa de solvatación L_s frente a moléculas de agua y aniones.

Los resultados muestran que, para las interacciones del Li con moléculas de agua, $L_c > L_s$ (Figura 55.arriba), lo cual indica que en este caso el tipo de difusión de Li es vehicular, es decir estos iones se transportarán junto a las moléculas de agua de la primera esfera de solvatación. En el caso de la interacción del Li con los aniones (Figura 55.abajo) se observa que para los aniones fluorados en todo el rango de concentraciones tienen un tipo de transporte por saltos ($L_c < L_s$), en el caso de aniones como sulfato y acetato el mecanismo de transporte es vehicular. En el caso de los aniones nitrato, el mecanismo de transporte de carga es mixto, es decir sería una combinación de mecanismos vehicular y por saltos. A

medida que la concentración de esta sal se incrementa el tipo de mecanismo que predomina es el vehicular.

Conclusiones de este apartado

Los resultados obtenidos en esta sección nos indican que la estructura del electrolito, el cual varía con la concentración y el tipo de sal de litio utilizada, tendría una relación con su estabilidad (número de coordinación de H_2O al Li^+), por lo que la selección de aniones más caotrópicos (de acuerdo a la serie de Hofmeister) sería una consideración importante para el desarrollo de electrolitos más estables electroquímicamente. Sin embargo, también deben considerarse las propiedades dinámicas, especialmente las relacionadas al transportador de carga en el electrolito (coeficiente de difusión y número de transferencia de Li^+).

Un sistema electrolítico que muestra buenas propiedades (estructurales y dinámicas) para su aplicación en electrolitos para LIBs, además de ofrecer un alto grado de sostenibilidad, es el sistema LiACT 7m. A pesar de que este sistema, a concentraciones medias, tiene el menor número de moléculas de agua solvatadas, aún muestra un elevado número de moléculas de agua en la primera esfera de solvatación del Li^+ y por consiguiente su estabilidad electroquímica no sería la adecuada, por lo que la inclusión de alguna especie química que contribuya a incrementar su estabilidad sin afectar negativamente sus propiedades conductoras sería adecuada para su aplicación en LIBs. Por otro lado, el sistema electrolítico basado en nitratos ofrece un tipo de mecanismo de transporte de carga adecuado para este tipo de sistemas electrolíticos.

4.1.3. Evaluación del sistema electrolítico superconcentrado (H₂O-urea-LiACT)

De acuerdo a los resultados obtenidos en las secciones previas (4.1.1 y 4.1.2), el acetato de litio (LiACT) es una especie química que muestra potencialidad para su uso como componentes de electrolitos acuosos, debido a que ofrece una ventana de estabilidad electroquímica aceptable (basados en los resultados por DFT); además el LiACT logra disminuir el número de coordinación de moléculas de agua al Li⁺ manteniendo una velocidad de difusión del Li⁺ aceptable (basados en los resultados de la MD). A pesar de estos resultados, y comparando los electrolitos superconcentrados (LiTFSI o LiPTFSI), se necesita un menor número de coordinación de H₂O al Li⁺ para que un electrolito pueda suprimir las reacciones del agua en los electrodos. Ante esto, el uso de urea cuya molécula ha mostrado una VEE apropiada (por DFT en la sección 4.1.1) y el cual cuenta con grupos que pueden disruptir la estructura interna del electrolito nace como alternativa para la elaboración de sistemas de almacenamiento de energía basados en litio. Este electrolito cuyos componentes son LiACT, urea y agua tendrían un impacto medioambiental bajo al evitar el uso de compuestos fluorados.

4.1.3.1 Evaluación de la ventana de estabilidad electroquímica

La evaluación de la VEE fue realizada utilizando como electrodos de trabajo carbón vitreo, platino y aluminio, estos materiales fueron seleccionados por sus propiedades catalíticas para la oxidación de agua, reducción de agua y evaluación de la estabilidad de los colectores, respectivamente (Ko et al., 2019; Lukatskaya et al., 2018). En las Figura 56.C-D se observa un incremento de la estabilidad del sistema agua-urea a medida que la concentración de la sal de litio (LiCH₃COO) es aumentada (3m, 5 m y 7 m) en comparación con el sistema agua-LiCH₃COO 7m (Figura 56.A). Este incremento de la estabilidad electroquímica es evidenciado por la disminución en la respuesta de corriente catódica causada por la reducción electroquímica del agua (Dubouis et al., 2018):



Y la corriente anódica, causada por la oxidación electroquímica del agua (Dubouis et al., 2018):



A medida que la concentración de la sal se incrementa, la presencia de moléculas de agua en la superficie de los electrodos (ánodo y cátodo) es menor por lo que una menor cantidad de moléculas reaccionarán. Además, se observa que la corriente disminuye o el onset de estas reacciones son desplazadas a potenciales más anódico o catódicos respectivamente debido a una película pasivante (capa SEI y CEI) formada por la descomposición reductiva y oxidativa en la superficie del ánodo y cátodo respectivamente. Las ventanas de estabilidad electroquímica, considerando los electrodos de carbón vítreo GCE, varían según: 2.25 V (LiACT 7m), 3.73 V (H₂O-urea-LiACT 3m), 4.05 V (H₂O-urea-LiACT 5m) y 4.42 V (H₂O-urea-LiACT 7m). Estos resultados de estabilidad electroquímica son comparables con los obtenidos en electrolitos que utilizan sales de litio altamente concentradas de LiTFSI (63 m) (L. Chen et al., 2020) o mezcla de LiTFSI-LiPTFSI (55.5 m) (Ko et al., 2019).

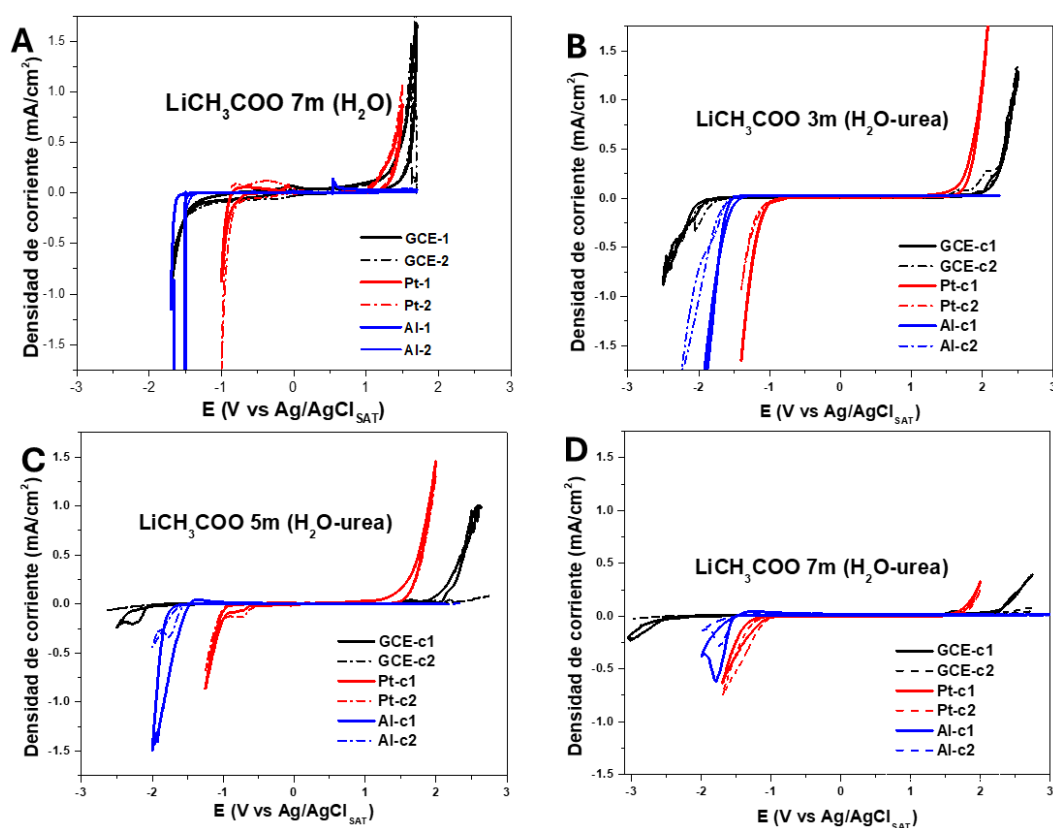
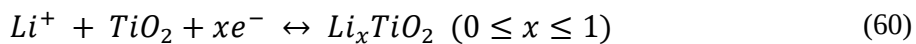


Figura 56. Evaluación de la ventana de estabilidad del sistema agua-LiCH₃COO 7m (A) y agua-urea-LiCH₃COO a 3, 5 y 7m (B, C y D). (velocidad de barrido 1 mV/s).

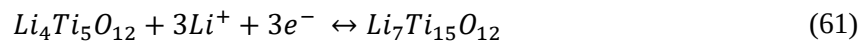
4.1.3.2 Evaluación de la compatibilidad de electrolito con ánodos y cátodos

Una vez determinada la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito, es importante evaluar la compatibilidad del electrolito con diferentes materiales activos, anódicos y catódicos, para su posterior uso en una celda electroquímica completa. Esta evaluación se llevó a cabo en el electrolito con mejor ventana de estabilidad (agua-urea 1:1 y LiCH₃COO 7 m). Los electrodos evaluados son ánodos comerciales basados en TiO₂ y titanato de litio (LTO) y en cátodos comerciales litio-ferrofosfato (LFP) y el óxido de litio manganesos (LMO). Los resultados de esta compatibilidad (Figura 57), muestran los distintos picos relacionados a los procesos de intercalación/desintercalación en la estructura interna de los materiales, además se incluye los voltamogramas obtenidos utilizando GCE y Al como electrodos de trabajo para medir la VEE.

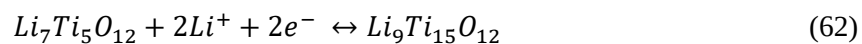
Los resultados obtenidos muestran que la reducción electroquímica del agua tanto se da a potenciales más catódicos por lo que esta no interferirá en las reacciones de intercalación del Li⁺ en el TiO₂ (Paul et al., 2022):



Y tampoco interferirá en la reacciones de intercalación/desintercalación del Li⁺ en el LTO (Krajewski et al., 2017):



Esta reacción se da cuando los ciclos de carga/descarga se llevan a cabo entre 1.0 y 3.0 v (vs Li/Li⁺). Sin embargo, la capacidad de almacenamiento de litio puede ser expandida cuando los ciclos de carga y descarga del material se llevan a cabo entre 0.001 y 3.0 v (vs Li/Li⁺). A estos potenciales es posible una completa reducción del Ti en el LTO, de +4 a +3 con mayor cantidad de Li⁺ insertados (Krajewski et al., 2017):



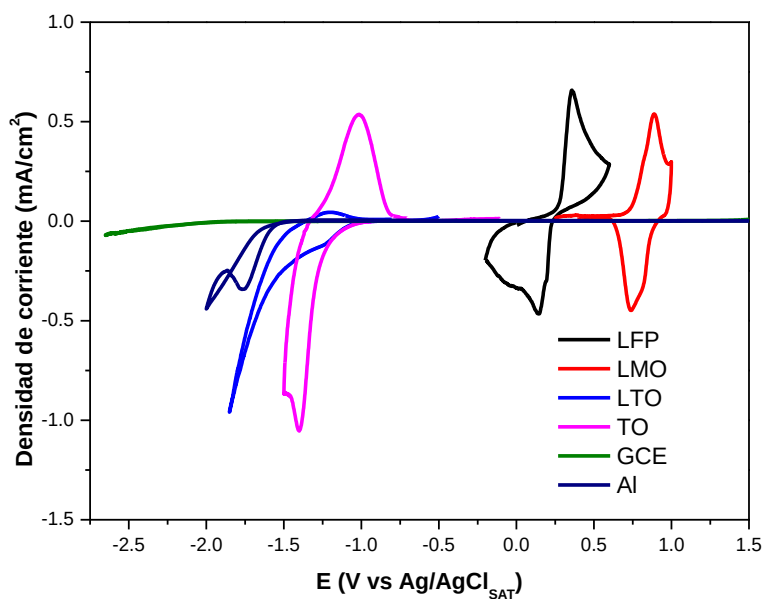
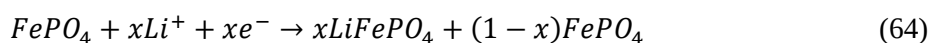
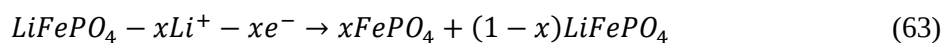
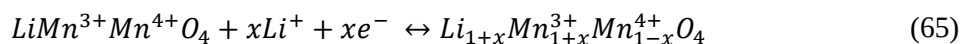


Figura 57. Compatibilidad del sistema electrolítico agua-urea-LiCH₃COO 7 m con electrodos comerciales TO, LTO, LFP y LMO. (velocidad de barrido 1 mV/s).

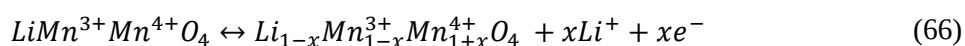
De igual forma, se determinó que el LFP y LMO son compatibles para su uso en este sistema electrolítico. En la Figura 57 se observan los picos pertenecientes a la inserción y desinserción de los iones litio en el LFP, el cual se da según (Padhi et al., 1997):



De igual forma, el cátodo basado en LMO muestra los picos pertenecientes a los procesos de inserción/desinserción del Li⁺ (Jeon et al., 2017):



Esta reacción se da en el LMO actuando como semiconductor tipo p (~3.0 V vs Li/Li⁺). Al aplicar potenciales más anódicos (~4.0 V vs Li/Li⁺) el material se torna como un semiconductor tipo n y es posible incrementar la capacidad de almacenamiento de Li⁺, según (Jeon et al., 2017):



4.1.3.3 Evaluación de la ciclabilidad de la batería

A partir de los resultados electroquímicos obtenidos, una celda completa (*full cell*) fue ensamblada utilizando LTO como ánodo y LFP como cátodo (LFP || LTO). Las curvas galvanostáticas de carga-descarga obtenidas a 0.1 A/g en celdas Swagelok de 2 electrodos, Figura 58.A, muestran una pérdida de capacidad en los primeros ciclos probablemente causado por la formación de la capa SEI. También se puede observar que no hay diferencia significativa entre los perfiles de estas curvas lo cual denota que el ánodo permanece estable y no sufre conversiones irreversibles. La prueba de ciclabilidad de la batería completa (Figura 58.B) muestra un decaimiento suave de la capacidad de igual manera la eficiencia coulombica se incrementa. La baja eficiencia coulombica inicial se atribuye a la pérdida de iones litio en los primeros ciclos que dan lugar a la formación de la capa SEI.

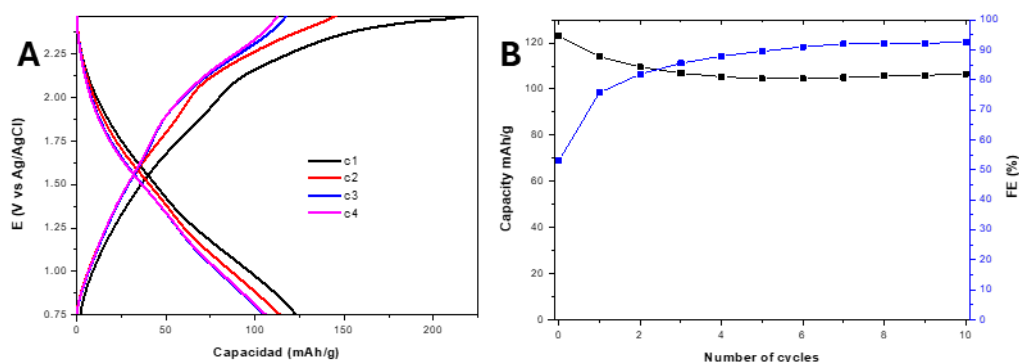


Figura 58. (A) Curvas de carga-descarga y (B) ensayo de ciclabilidad y eficiencia coulombica de la celda completa LFP || LMO utilizando el sistema electrolítico agua-urea-LiCH₃COO 12 m. (B). (tasa de corriente 0.1 A/g).

Para comprender el comportamiento de este tipo de electrolitos y su performance en LIBs, se estudió mediante espectroscopía NIR que da una idea más completa de especies que interactúan mediante enlaces de hidrógeno, el efecto de agregar urea en los sistemas concentrados de LiACT (7m), como es mostrado en la Figura 59.A. En los espectros podemos observar el 1er sobretono vibracional del bulk de las moléculas de agua a ~1460 nm (Mafy et al., 2015; Seki et al., 2020). Se observa un desplazamiento de este pico a longitudes de onda mayores, ~1470 nm y ~1490 nm para el H₂O-LiACT 7m y H₂O-UREA-LiACT 7m, respectivamente. Este desplazamiento indica que las moléculas de agua estarán correlacionadas más energéticamente con los otros componentes del electrolito que con las otras moléculas de agua (Mafy et al., 2015).

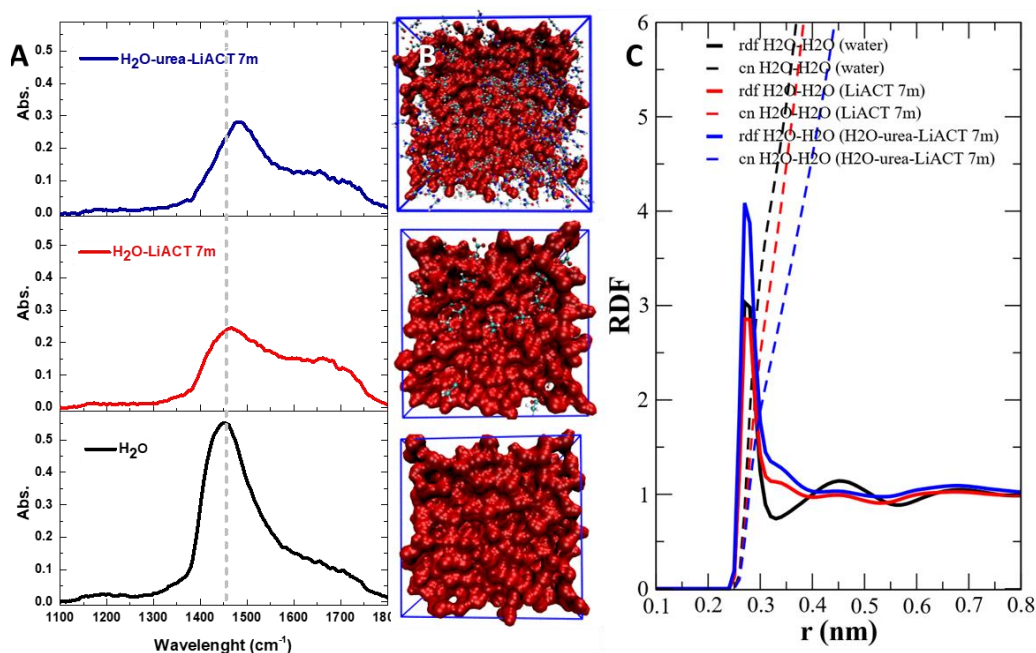


Figura 59. (A) Espectros NIR experimentales de H_2O , LiACT 7m y H_2O -urea LiACT 7m. Snapshots de los sistemas H_2O , LiACT 7m y H_2O -urea LiACT 7m, en rojo las moléculas de agua (B). Función de distribución radial y número de coordinación de H_2O - H_2O en H_2O , LiACT 7m y H_2O -urea LiACT 7m (C).

Las diferencias estructurales de las moléculas de agua obtenidas por espectroscopía NIR, fueron evaluadas mediante MD. Los snapshots (Figura 59.B) de estos sistemas, muestran una estructura compacta de las moléculas de agua para el caso del bulk, en el sistema LiACT 7m se observa la aparición de canales que interconectan las especies iónicas (ACT y Li^+), mientras que en el sistema con urea y LiACT 7m se observa una mayor interconexión entre estos nanocanales. Mediante las curvas RDF (Figura 59.C) se observa una disrupción de la estructura que forman las moléculas de agua en estado bulk, en el LiACT la aparición de un pequeño hombro da a entender la formación de una esfera de solvatación a mayor distancia, lo cual puede ser relacionado a la aparición de distintos “tipos” de moléculas de agua en equilibrio dinámico, estos “tipos” de agua pueden ser cluster de tamaños distintos, moléculas de agua interactuando directamente con moléculas o clusters de urea, aniones ACT, entre otros (Mafy et al., 2015). El número de coordinación de las moléculas varía significativamente en comparación con el sistema sin urea descrito en la sección 4.1.2.3.

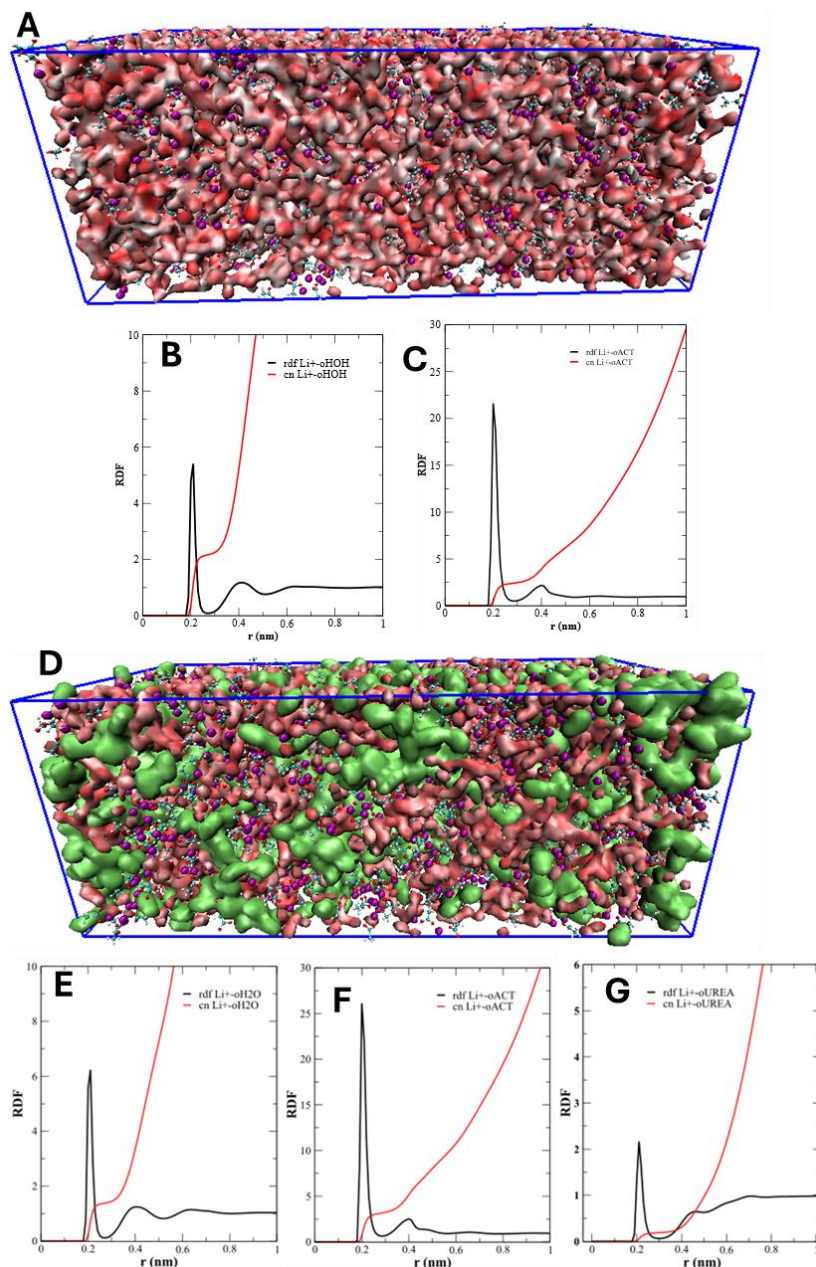


Figura 60. Snapshot del sistema H_2O -LiACT 7m equilibrado (A). Función de distribución radial y número de coordinación de Li^+ con agua, acetato en el sistema LiACT 7m (B y C respectivamente). Snapshot del sistema H_2O -urea-LiACT 7m equilibrado (D). Función de distribución radial y número de coordinación de Li^+ con agua, acetato y urea en el sistema H_2O -urea LiACT 7m (E, F y G respectivamente).

Otro parámetro importante para comprender las propiedades mostradas por el electrolito es la estructura que forman las especies del electrolito respecto a los iones Li^+ , los cuales son los encargados de transportar las especies no cargadas hacia la superficie de los electrodos donde estos sufren las reacciones de reducción y oxidación. Las Figura 60. **AyD**

muestra snapshots de los sistemas H_2O -LiACT 7m y H_2O -urea-LiACT 7, respectivamente. En estas figuras podemos observar cómo estas moléculas forman canales de tamaño nanométrico que contribuye a una mejor movilidad de los iones Li^+ en el sistema con urea, mientras que en el sistema sin urea observamos una mayor cantidad de moléculas de agua en condiciones de bulk. En estos sistemas las moléculas de agua formarán hasta tres esferas de solvatación alrededor de los Li^+ a través de los átomos de O del agua (Figura 60.ByE). La primera esfera de solvatación está a aprox. 0.2 nm de distancia, y el número de moléculas de agua promedio en esta esfera de solvatación son de 2.30 y 1.25 para el LiACT 7m en agua y agua-urea, respectivamente (Figura 60.ByE). En la primera esfera de solvatación también se encuentra los aniones ACT, encontrándose 2.45 y 3.12 aniones ACT para los sistemas en agua y agua-urea, respectivamente (Figura 60.CyF). Este resultado indica que la urea no solo puede reemplazar a las moléculas de agua en la primera esfera de solvatación del Li^+ , sino que además incrementa el número de iones acetato, posiblemente porque las interacciones de puente de H con el agua dificultan su libre desplazamiento y difusión hasta los Li^+ . Además, en el electrolito con urea, se encontrarán 0.20 moléculas de urea enlazados al Li^+ a través del átomo de O (Figura 60.G). Estos resultados muestran que nuestro electrolito (Agua-urea-LiACT 7m) tiene un menor número de coordinación de moléculas de agua que en otros electrolitos acuosos como “water-in-bisalt” o monohidratados (Ko et al., 2019; Suo, Han, et al., 2016).

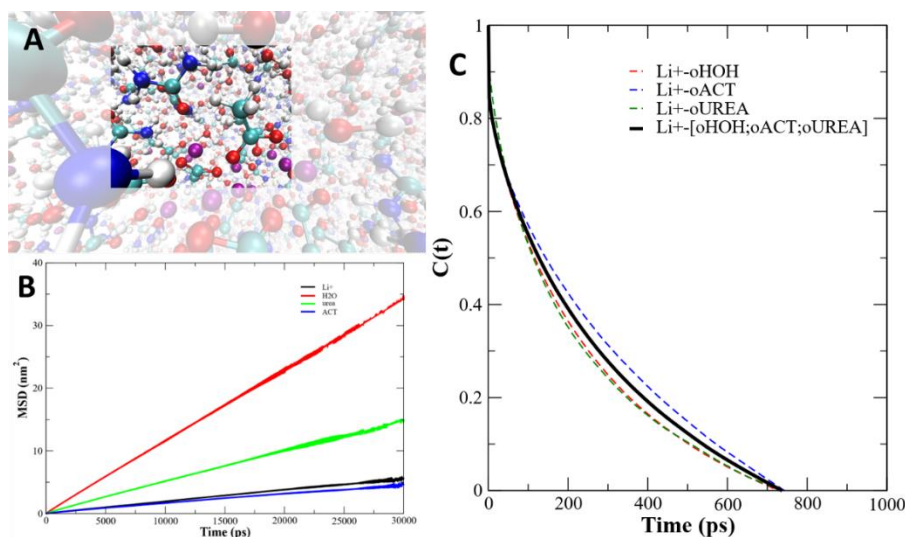


Figura 61. (A) Snapshot de la estructura interna de la primera esfera de solvatación del Li^+ en H_2O -urea-LiACT 7m. (B) MSD de H_2O , Li^+ , ACT y urea. (C) ACF de Li^+ con el O de H_2O y urea y los O del ACT. También se incluye el ACF de Li^+ con las especies de la

primera esfera de solvatación

Las propiedades dinámicas de este electrolito han sido evaluadas mediante las funciones de correlación entre las diferentes especies presentes en el electrolito. En la Figura 61.A se muestran las especies que formarán la primera esfera de solvatación del Li^+ , observándose que los aniones acetato y las moléculas de urea restringen posiciones a las moléculas de agua. Las curvas MSD (Figura 61.B) nos permiten evaluar la movilidad de las especies en el electrolito, evidenciando que a pesar de tener un sistema altamente correlacionado las moléculas de agua muestran una mayor movilidad que el Li^+ , ACT y urea. Principalmente, el valor obtenido del coeficiente de difusión, a partir del MSD, para los Li^+ es de $0.03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, el cual es comparable con resultados obtenidos para los sistemas “water-in-salt” (W. Sun et al., 2017). En las gráficas de la ACF (Figura 61) se observa que Li^+ tendrá tiempos de interacción similares con todas las especies (H_2O , ACT y urea). Esto se diferencia de otros sistemas altamente correlacionados donde la interacción con los aniones TFSI o PTFSI son más cortos.

Tabla 8.

Parámetros de número de coordinación (NC), entre diversas especies, coeficiente de difusión (D) de los componentes del electrolito y número de transferencia del Li^+ en el LiACT 7m en electrolito con agua y agua-urea.

Electrolito	Conc. (m)	NC Li-O(HOH)	NC HOH-HOH	NC Li-O(ACT)	NC Li - O(urea)	D Li^+ ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	D HOH ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	D anión ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	D urea ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	t_{Li^+}
LiACT (HOH)	7	2.34	3.54	2.45	---	0.2602 (+/- 0.0224)	0.6041 (+/- 0.0550)	0.1796 (+/- 0.0460)	---	0.592
LiACT (HOH-urea)	7	1.35	1.98	3.12	0.18	0.0305 (+/- 0.0024)	0.1875 (+/- 0.0041)	0.0243 (+/- 0.0042)	0.0807 (+/- 0.0039)	0.557

Como muestra la Tabla 8, la inclusión de la urea al sistema acuoso LiACT 7m tiene un efecto significativo en la estructura del electrolito que abarca desde la reducción de moléculas coordinadas entre sí, hasta la disminución del número de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación de los iones Li^+ . También se observa una disminución en el coeficiente de difusión de las especies Li^+ , agua y ACT^- . Sin embargo, a pesar de este tipo de resultados, el número de transferencia de Li^+ no cae drásticamente por lo que en este sistema la corriente iónica estará predominantemente transportada por los iones Li^+ (Diederichsen et al., 2017).

Conclusiones de esta sección

En esta sección se evaluó experimentalmente un sistema electrolítico (H_2O -urea-LiACT) el cuál por los resultados previos de simulación aplicando dinámica molecular y

métodos DFT, indicaban que podría ser utilizado. Los resultados experimentales muestran que, en este sistema, la ventana de estabilidad se incrementa al aumentar la concentración del LiACT. Los resultados espectroscópicos nos permiten evidenciar el cambio estructural sufrido por el electrolito acuoso tanto al agregar la urea como la sal de litio. El electrolito con mayor concentración de sal de litio (LiACT 7m) fue evaluado para su uso en baterías encontrando una buena compatibilidad con electrodos comerciales como TiO_2 y LTO (ánodos), además de LFP y LMO (cátodos). Resultados computacionales aplicando dinámica molecular nos permiten comprender con mayor profundidad tanto la variación estructural sufrida por el electrolito por disrupción de la estructura de las moléculas de agua y de la primera esfera de solvatación del Li^+ el cual está estrechamente relacionada con la estabilidad del electrolito.

4.2. Ánodos basados en materiales grafénicos

4.2.1. Efecto de la funcionalización y dopaje de grafeno con (N, O, F y S) en la interacción con iones de metales alcalinos utilizados en baterías de ion alcalino

Entre los principales problemas encontrados en las baterías basadas en iones Li, Na y K (LIBs, NIBs y KIBs) se encuentra el crecimiento de dendritas en el ánodo, crecimiento que si no es controlado puede llegar al cátodo produciendo un corto circuito (Y. Zhang et al., 2023). Ante esta problemática se han llevado a cabo diversos estudios para prevenirlos, mucho de estos estudios son realizados computacionalmente. En el desarrollo de ánodos basados en materiales grafénicos diversos estudios han demostrado que el grafeno prístino posee una capacidad muy baja para estas aplicaciones por lo que una modificación de este material ofrece mejores capacidades (Q. Cheng et al., 2017); el dopaje con átomos como nitrógeno, fluor y boro son una de las alternativas encontradas pues muestra una mayor energía de adsorción de los metales alcalinos (Olsson et al., 2019), además los defectos como vacancias de carbono también permiten una mayor energía de adsorción (Wasalathilake et al., 2018) y en el caso de los bordes de estos materiales también es observada una mejor interacción (H. W. Lee et al., 2017). De acuerdo con estos resultados el siguiente estudio busca analizar la interacción entre metales alcalinos (Li, Na y K) y especies grafénicas con grupos funcionales representativos (-NH₂, -OH, -F y -SH) y el dopaje con (N, O, F y S). Para los grafenos funcionalizados, las estructuras optimizadas y longitudes de enlace se presentan en la Figura 62. La distancia calculada para los carbonos en la matriz grafénica es de 1.42 Å, resultado que va acorde con lo reportado en la literatura (Pareek & Mohan, 2018). Los grupos funcionales se sitúan sobre la zona T del grafeno, mostrando así que esta posición es la más estable para este tipo de funcionalización (Pantha et al., 2015). Las distancias calculadas de los grupos funcionales hacia la matriz grafénica son mostradas en la tabla 5, donde los grupos -F y -SH tienen la distancia más corta y más larga, respectivamente.

Tabla 9.
Distancias de los grupos funcionales al plano basal grafénico

	Gr-NH ₂	Gr-OH	Gr-F	Gr-SH
Distancia (Å)	1.505	1.478	1.475	1.944

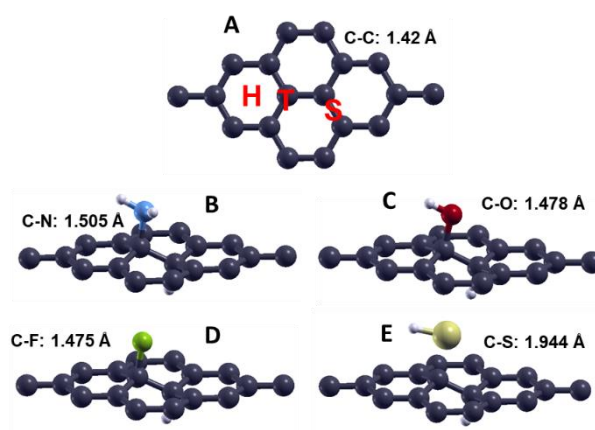


Figura 62. Estructuras optimizadas de los materiales grafénicos prístino (A) y modificados con grupos funcionales NH_2 (B), OH (C), F (D) y SH (E).

En el caso del dopaje, los átomos (N, O, F y S) no modifican significativamente la estructura del grafeno; sin embargo, se observa una variación entre los enlaces C-X (donde X: N, O, F o S). En la Tabla 10 se presentan las distancias C-C y C-X de las estructuras mostradas en la Figura 63. Esta variación está principalmente relacionada con la diferencia en tamaños de los átomos dopantes respecto al carbono.

Tabla 10.
Distancias de los enlaces C-C y C-X en la estructura de grafeno dopado.

Distancia (Å)	N-Gr	O-Gr	F-Gr	S-Gr
C-C	2.6835	2.6326	2.5682	2.6575
C-X	2.6742	2.8236	2.8924	3.1264

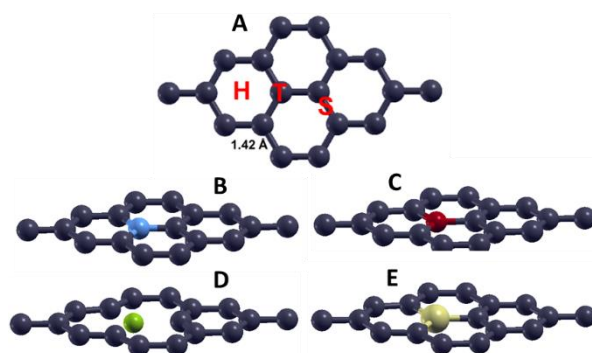


Figura 63. Estructuras optimizadas de los materiales grafénicos prístino (A) y dopados con N(B), O(C), F(D) y S(E).

Estudio de las propiedades electrónicas

Un factor importante para el uso de materiales grafénicos con potenciales aplicaciones en baterías es su conductividad, estos materiales deben poseer elevada conductividad eléctrica además de ser estables químicamente (J. Zhu et al., 2014). Para evaluar las propiedades electrónicas de los materiales se calcularon las estructuras de bandas y densidad de estados DOS de los sistemas funcionalizados (Figura 64.A-E) y dopados (Figura 65.A-E). Como se aprecia en la Figura 64.A el grafeno prístino es un excelente conductor, sin embargo, la introducción de grupos funcionales varía negativamente sus propiedades electrónicas. La introducción de estos grupos funcionales causa una separación en las bandas de casi ~ 30 meV. El pequeño valor del *band gap* (E_g) generado podría incrementarse a medida que una mayor cantidad de estos grupos funcionales son introducidos, por lo que la concentración de estos grupos afecta directamente las propiedades conductoras de este tipo de materiales.

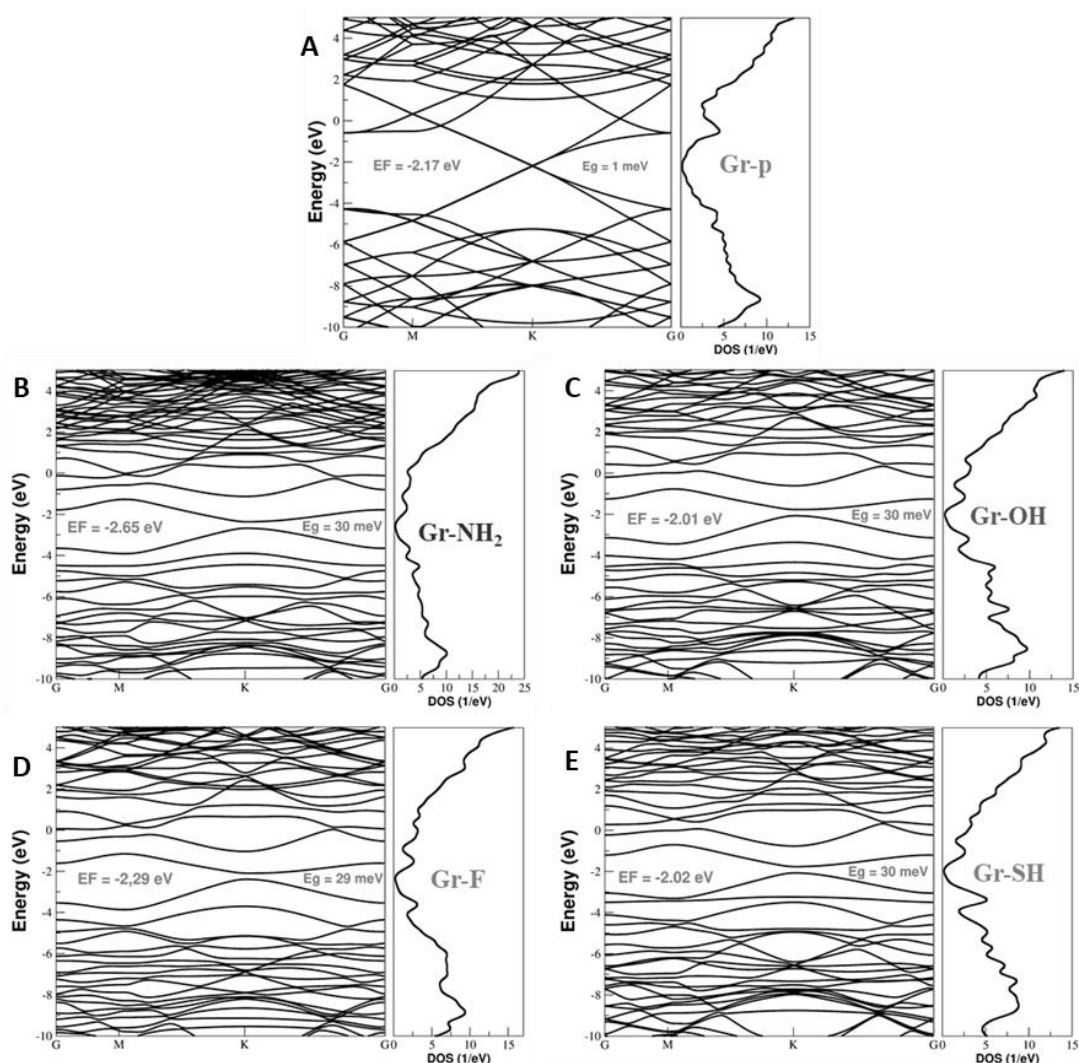


Figura 64. Estructura electrónica de bandas y densidad de estados del grafeno prístino (A) y modificados con NH_2 (B), OH (C), F (D) y SH (E).

En un caso contrario, el dopaje con N, O, F y S “favorece” la conductividad del material debido a la desaparición del band gap. Es decir, los materiales dopados tienen un comportamiento metálico Figura 65.A-E. Sin embargo, la palabra “favorece” es colocada entre comillas debido a que las propiedades conductoras del grafeno son superiores debido a la gran movilidad de los electrones que se mueven con mayor libertad debido a la baja densidad de estados en el punto de Dirac, donde se interceptan la banda de valencia y conducción (Flynn, 2011).

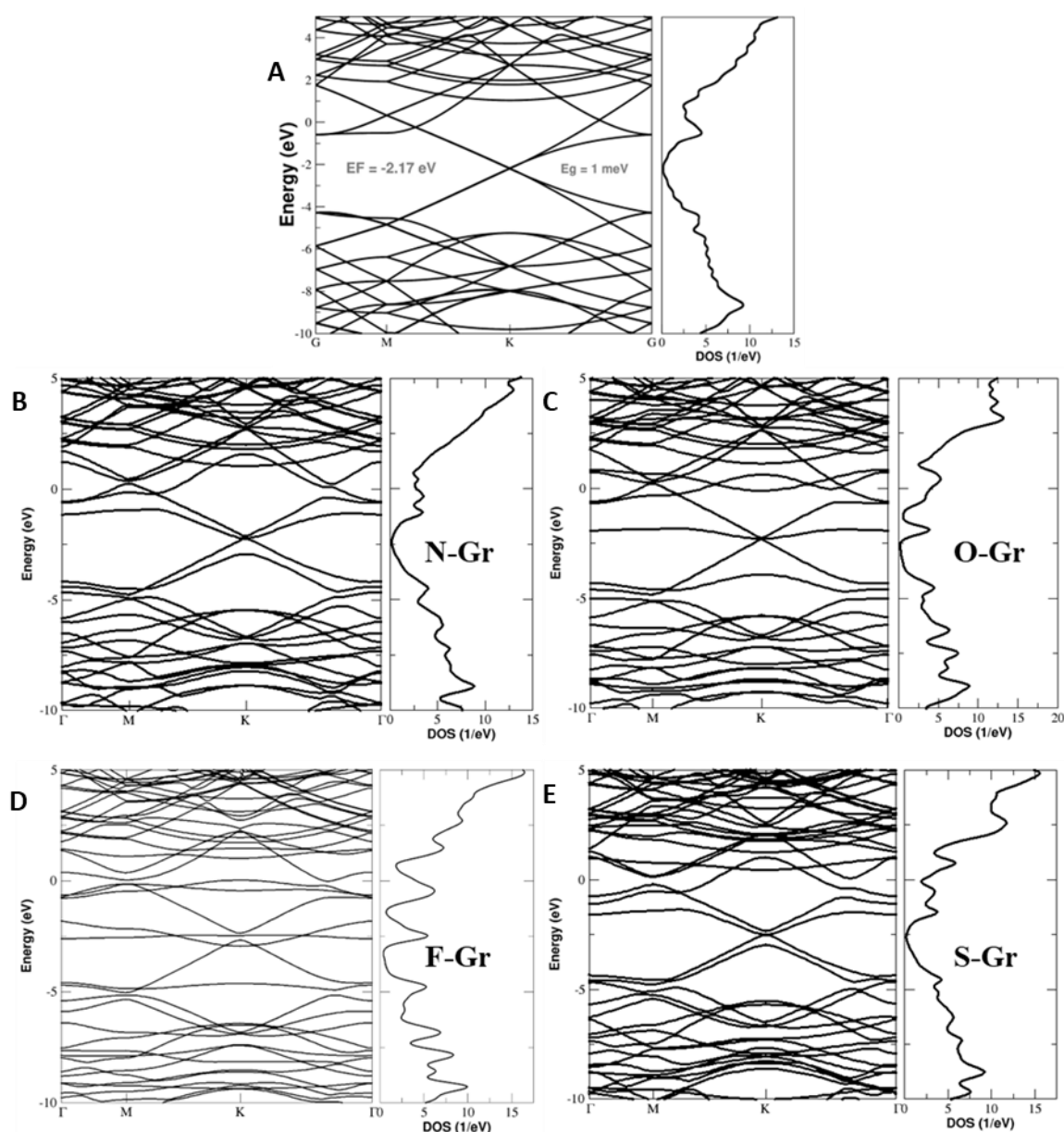


Figura 65. Estructura electrónica de bandas y densidad de estados del grafeno prístino (A) y dopados con N(B), O(C), F(D) y S(E).

Interacción con metales alcalinos (Li, Na y K)

La Figura 66 muestra las estructuras resultantes de los materiales funcionalizados cuando interactúan con Li, Na y K, en ellas se observa un incremento en la distancia de la matriz de grafeno a los grupos funcionales. Esto indica que habrá una reacción química donde los metales alcalinos reducen a los Gr-funcionalizados, restaurando la matriz del grafeno prístino (C. Zhao et al., 2015). Las especies formadas tienen una interacción menos energética (Coulómbica), evidenciada en las nuevas distancias de los grupos funcionales con

la matriz grafénica (**Tabla 7**). Estos resultados indica que los subproductos obtenidos de la interacción del grafeno funcionalizado con las especies Li, Na y K contribuirían a la formación de la capa SEI. Para el caso de Gr-OH, la reactividad de los átomos de O, en este tipo de proceso fue estudiado previamente, encontrándose una interacción reversible del OH y Li, lo cual sería causado por el efecto del solvente que se coordina a los iones Li^+ (C. Zhao et al., 2015).

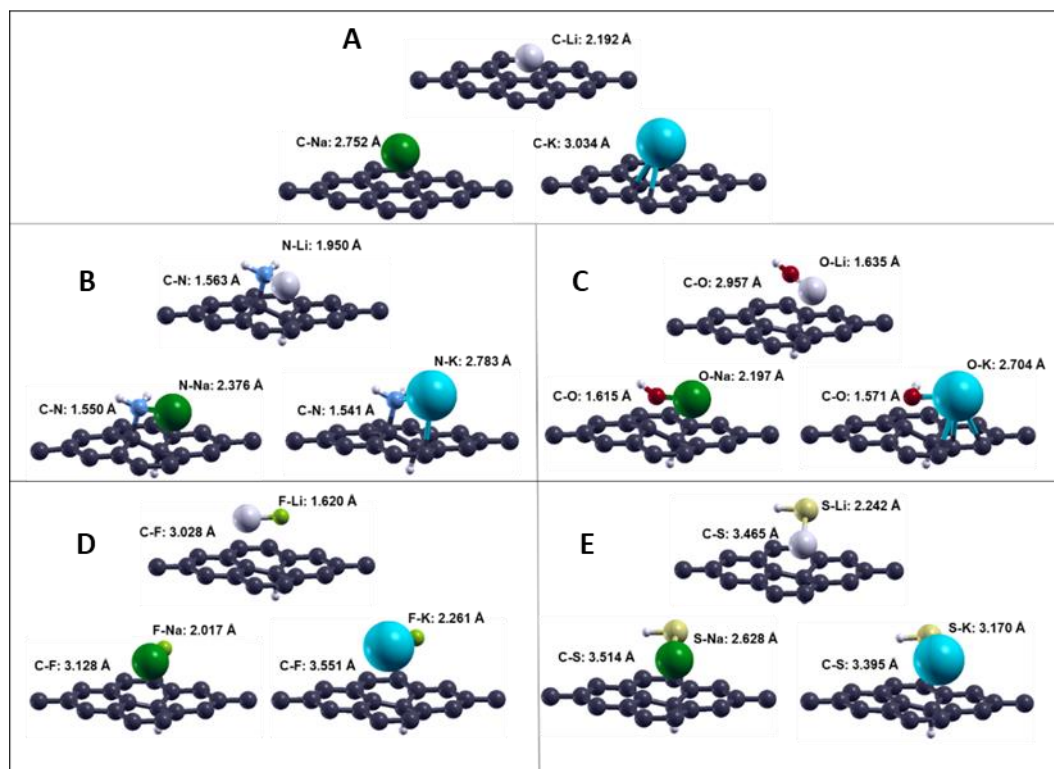


Figura 66. Variación de las estructuras de los materiales grafénicos funcionalizados en presencia de Li.

La Tabla 11 muestra el incremento en las distancias de los grupos funcionales hacia la matriz grafénica en presencia de los metales alcalinos (Li, Na y K) como se observa en el caso del litio (Figura 66). Un comportamiento similar es observado en los casos del Na y K, evidenciando una preferencia de los metales a formar especies con los grupos funcionales dando lugar a los subproductos del tipo M-NH₂, M-OH, M-F y M-SH (donde M: Li, Na y K).

Tabla 11.

Distancias de los grupos funcionales a la matriz grafénica en presencia de Li, Na y K.

Metal alcalino	Distancia Gr - grupo funcional (Å)			
	Gr-NH ₂	Gr-OH	Gr-F	Gr-SH

Li	1.5632	2.9568	3.0283	3.4654
Na	1.5504	1.6151	3.1283	3.5139
K	1.5406	1.5713	3.5511	3.3952

Del mismo modo en la Figura 66 se observa que la adsorción del litio (así como del sodio y potasio) se da en la posición H (menos energética) del grafeno, resultado también obtenido en estudios previos (Olsson et al., 2019). En la Tabla 12 se presentan las distancias de los metales alcalinos hacia el material funcionalizado y de estos a los átomos de carbono en el grafeno prístino, en ellos se observa una menor distancia para los casos de Gr-F y Gr-OH. Para el Gr-SH esta distancia es mayor.

Tabla 12.
Distancias de los grupos funcionales a los metales alcalinos Li, Na y K.

Metal alcalino	Distancias Gr – Li (Å)				
	Gr	Gr-NH₂	Gr-OH	Gr-F	Gr-SH
Li	2.192	1.950	1.635	1.620	2.242
Na	2.752	2.376	2.197	2.017	2.628
K	3.034	2.783	2.704	2.261	3.170

En el caso de los materiales dopados (Figura 67), tras la interacción con Li, Na y K, se observa un cambio estructural significativo en la matriz grafénica. Este cambio es observado en mayor magnitud en el caso del F-Gr, en el que hay un desplazamiento casi total del F por el metal alcalino. La deformación estructural observada principalmente en las especies O-Gr, F-Gr y S-Gr permiten una mejor interacción de los átomos de carbono con el Li, Na y K.

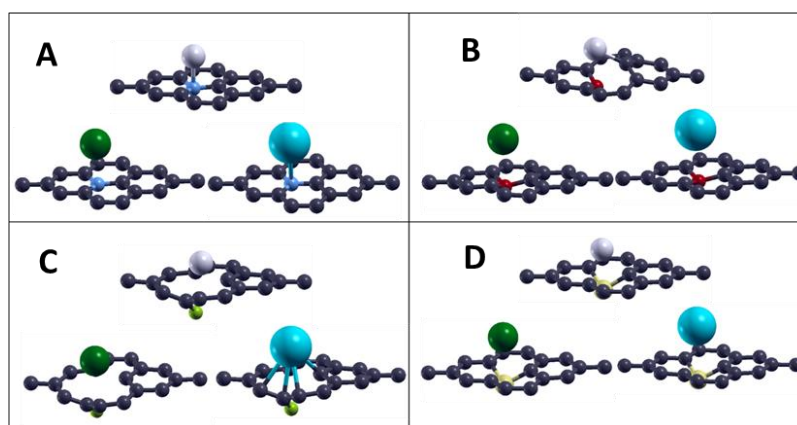


Figura 67. Variación de las estructuras de los materiales grafénicos dopados en presencia de Li, Na y K. Grafeno prístino (A) y dopados con N(B), O(C), F(D) y S(E).

Energías de adsorción de Li, Na y K con los materiales funcionalizados y dopados

La adsorción de los metales alcalinos en el material es un parámetro de suma importancia debido a que la posible interacción de estos metales al ser almacenados en el ánodo puede causar la formación de clusteres de Li, Na o K metálicos y posteriormente dar lugar a un crecimiento dendrítico perjudicial para las baterías (Z. Wang et al., 2019; Z. S. Wu et al., 2012). A continuación, se presentan las energías de la interacción de metales alcalinos (Li, Na y K) en la matriz de grafeno, así como la energía de interacción entre los propios metales M-M, similar a lo que sucedería en el ánodo de una batería de este tipo. Los resultados son presentados en la Figura 68 y Tabla 13.

Tabla 13.

Energías de adsorción de los metales de Li, Na y K con los materiales grafénicos funcionalizados.

Metales alcalinos	Energía de adsorción M-XGr (eV)						
	Gr-prist	Gr-prist (Olsson et al., 2019)	Gr-NH ₂	Gr-OH	Gr-F	Gr-SH	M-M (calc)
Li	-1.262	-1.16	-2.358	-4.452	-4.855	-3.613	-1.304
Na	-0.551	-0.49	-1.381	-1.568	-3.805	-3.036	-1.104
K	-0.695	-0.9	-1.321	-1.569	-4.053	-3.163	-0.641

Desde el punto de vista electroquímico, la importancia de este estudio radica en encontrar energías de adsorción mayores a las energías de cohesión entre los metales (M-M). La Figura 68 muestra las energías relativas de adsorción de los metales sobre los materiales grafénicos respecto a la energía de cohesión de los metales Li-Li, Na-Na y K-K. En consecuencia, para energías por encima de cero, las energías de cohesión M-M serían mayores a las de adsorción M-Gr, causando la formación de enlaces entre los metales, iniciando como clusteres para dar lugar a un crecimiento dendrítico que sería perjudicial para el desempeño de una batería (Z. S. Wu et al., 2012). Estos resultados son observados para el caso del grafeno prístino, además para este caso las energías de interacción se incrementa según: Na < K < Li, resultados que van acorde con los mostrados en la literatura (Olsson et al., 2019). Los resultados muestran que el grafeno prístino tendría una mejor eficiencia para su uso como ánodo en baterías de ion K; mientras que para Li y principalmente Na, este material no podría ser utilizado (Olsson et al., 2019).

Al introducir los grupos funcionales (-NH₂, -OH, -F y -SH) la interacción de los

metales alcalinos con la matriz grafénica varía.

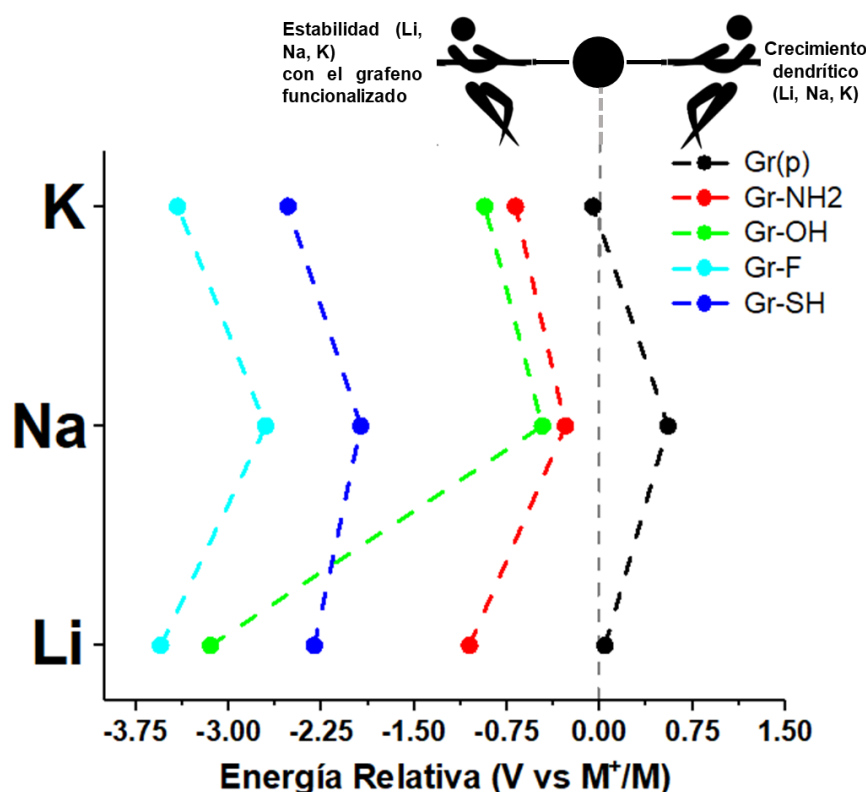


Figura 68. Variación de las energías de adsorción de los metales Li, Na y K en los materiales grafénicos funcionalizados.

De acuerdo con los resultados (Figura 68) estos metales tendrán una interacción según; $\text{Gr-F} > \text{Gr-SH} > \text{Gr-OH} > \text{Gr-NH}_2$. Estos materiales muestran energías relativas negativas por lo que en todos los casos se previene la formación de los enlaces Li-Li, Na-Na y K-K. Las energías obtenidas para el Gr-F, indican la formación de las sales de LiF y KF, las cuales son ampliamente conocidas por ser componentes muy importantes para la estabilidad de la capa SEI (Z. S. Wu et al., 2012). El comportamiento del Gr-NH₂ y Gr-OH (con Na y K) mostraría que estos materiales formarían especies reversibles debido a que su energía de adsorción no es muy elevada.

Tras la interacción, se observa que los grupos funcionales se separan del plano basal del grafeno dando lugar a la formación de las especies M-NH₂, M-OH, M-F y M-SH, este tipo de comportamiento fue observado tanto experimental como computacionalmente en trabajos previos por lo que el Na como un agente reductor de GO (C. Chen et al., 2014). Como se observa en la Figura 69 y en la Tabla 14. La interacción entre las especies formadas

M-NH₂, M-OH, M-F y M-SH poseen una energía baja, por lo que pueden ser removidas con facilidad al aplicar potenciales no elevados, esta característica podría dar lugar a la formación de una capa pasivante, SEI, conformada por estas especies. Sin embargo, la formación de estos subproductos también llevaría a una pérdida de la capacidad de la batería principalmente en los primeros ciclos de carga y descarga.

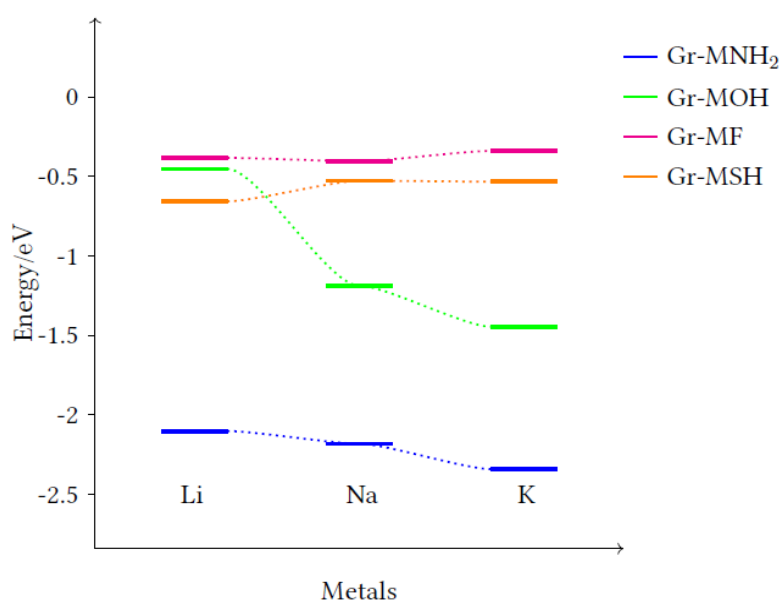


Figura 69. Variación de las energías de adsorción de los metales Li, Na y K en los materiales grafénicos.

Tabla 14.

Energías de adsorción de compuestos formados por los grupos funcionales y los metales Li, Na y K con los materiales grafénicos.

Metales alcalinos	Energía de adsorción Gr-MX (eV)			
	Gr - MNH ₂	Gr - MOH	Gr - MF	Gr - MSH
Li	-2.101	-0.452	-0.382	-0.656
Na	-2.181	-1.187	-0.404	-0.526
K	-2.341	-1.445	-0.338	-0.532

La interacción de estos metales con los materiales dopados varía al de los funcionalizados. El material N-Gr muestra una baja interacción con Li, Na y K por lo que su uso para este tipo de aplicaciones no sería posible. Este comportamiento también es observado para el O-Gr frente Na y K; sin embargo, este material muestra una buena interacción frente a Li. En el caso del S-Gr este tendría buena compatibilidad con los átomos de Li y K, sin embargo,

este comportamiento no es el ideal para su aplicación en baterías de ion Na. El F-Gr muestra gran compatibilidad con los metales alcalinos pues previene la formación de clústeres metálicos en su aplicación a LiBs, NIBs y KIBs. Los valores y representación gráfica de las energías de adsorción para los materiales dopados son mostrados en la Tabla 15 y Figura 70.

Tabla 15.

Energías de adsorción de compuestos formados por los metales Li, Na y K con los materiales gráfenicos dopados.

Metales alcalinos	Energía de adsorción Gr-MX (eV)				
	N-Gr	O-Gr	F-Gr	S-Gr	M-M
Li	-0.820	-2.879	-2.667	-1.693	-1.304
Na	-0.322	-0.750	-1.951	-0.931	-1.104
K	-0.421	-0.669	-1.946	-1.007	-0.641

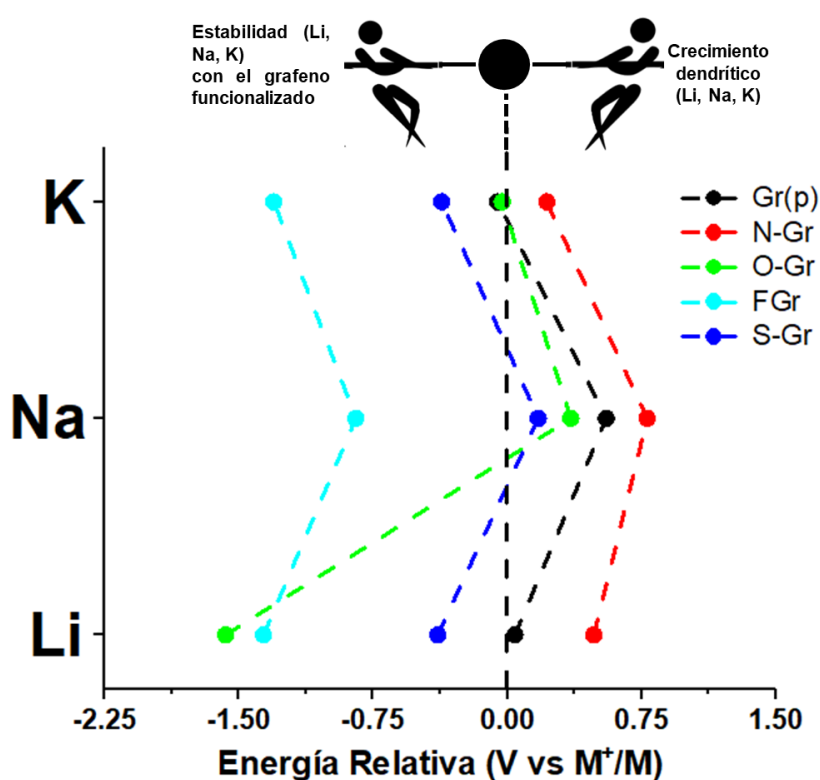


Figura 70. Variación de las energías de adsorción de los metales Li, Na y K en los materiales gráfenicos dopados.

Transferencia de cargas de Li, Na y K sobre materiales funcionalizados y dopados

Para entender la naturaleza de las especies formadas durante los procesos de carga y

descarga, así como las energías de interacción entre estos materiales, se realizó un análisis de la repartición de cargas (transferencia de carga). El análisis de estos fenómenos de transferencia de carga nos permite diferenciar el carácter iónico o covalente de las especies formadas, así como la interacción de estas con las matrices gráficas (Miramontes et al., 2015).

En la Figura 71 se observa los valores de la transferencia de carga de los átomos de litio, sodio y potasio sobre la matriz gráficas. En este estado estos metales perderán carga la cual será acumulada en los átomos de carbono. De los valores obtenidos se observa que en todos los casos el litio pierde mayor cantidad de carga positiva (+ 0.9 $|e^-|$), seguido del sodio y finalmente potasio. Las cargas halladas en los átomos electronegativos indican que en -NH₂ y -OH la interacción será más iónica, mientras que para el -F y -SH será más covalente. En estos sistemas los iones K muestran una menor tendencia a la pérdida de carga positiva posiblemente a un efecto estérico causado por el tamaño de este metal, que le impide interactuar con los átomos presentes en estos materiales.

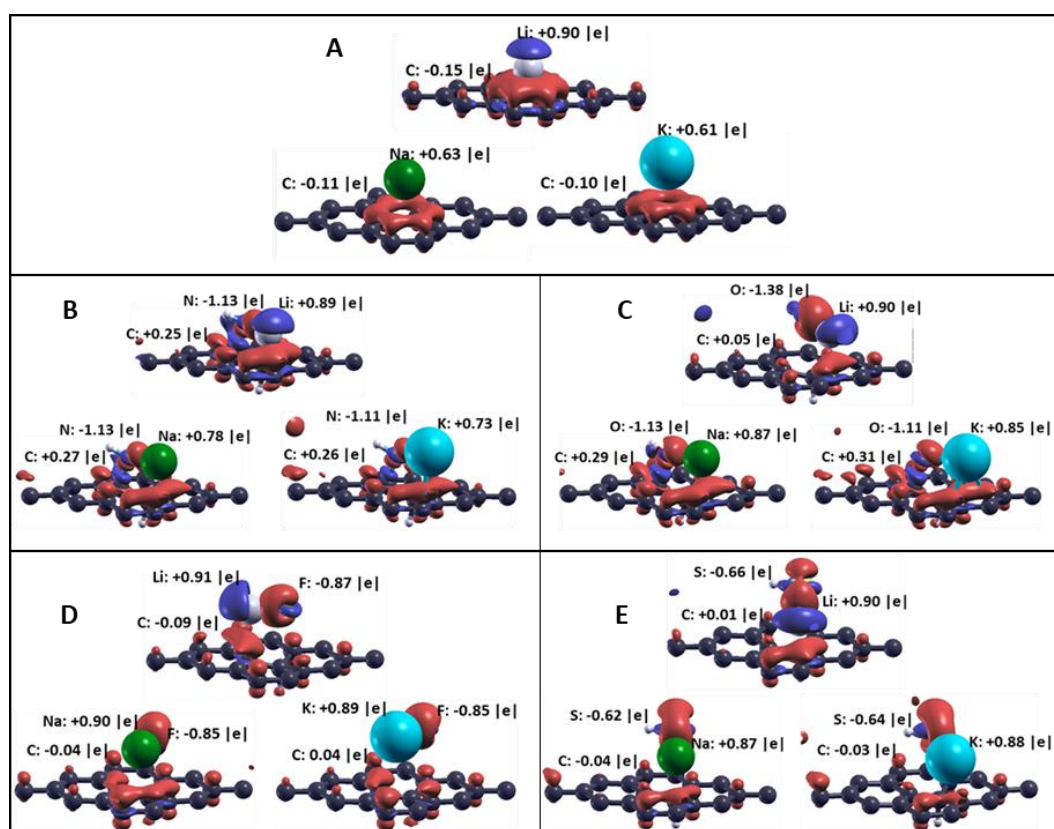


Figura 71. Diferencias de densidad de carga en grafeno prístino (A) y funcionalizado con NH₂ (B), OH (C), F(D) y SH (E). Se muestran además los valores de transferencia de

carga (isovalor: 0.0025).

De igual modo, para el caso de los materiales dopados, en todos los casos se observa una mejor interacción y distribución de carga para el caso del $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ (Figura 72). En la distribución de carga, la deformación estructural causada por el dopaje (Figura 67) tendrá un rol importante, principalmente para la interacción con el Na y K. La deformación observada para en O-Gr, F-Gr y S-Gr permite que los átomos de carbono intercambien carga con los átomos de Li, Na y K, confiriéndole al sistema una mayor estabilidad frente al almacenamiento de estos metales. Este comportamiento no es observado en el N-Gr, donde los metales interactúan casi exclusivamente con el átomo de N. Esto hace que la interacción de estos metales no sea tan elevada por lo que se favorecería la interacción con otros metales: Li-Li, Na-Na y K-K (crecimiento dendrítico).

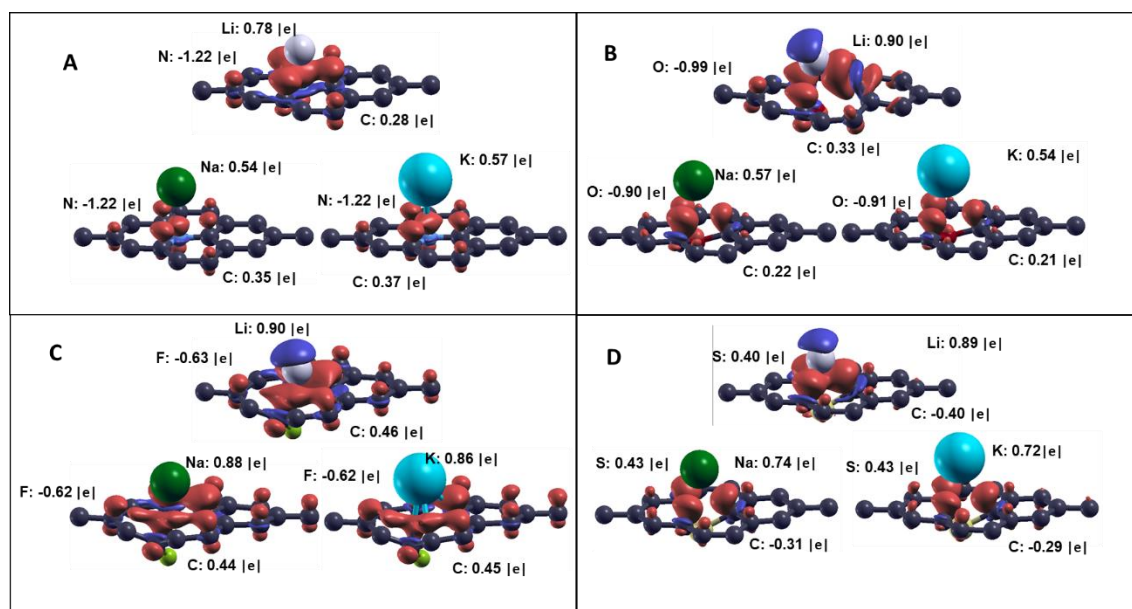


Figura 72. Diferencias de densidad de carga en grafeno prístino (A) y dopados con N (B), O (C), F (D) y S (E). Se muestran además los valores de transferencia de carga (isovalor: 0.0025).

La modificación química del grafeno ya sea por funcionalización o dopaje, tienen un efecto en sus propiedades fisicoquímicas. La funcionalización del grafeno con ($-\text{NH}_2$, OH, F o SH) disminuye la conductividad del material; mientras que su dopaje lo hace mejor conductor. La interacción de los materiales funcionalizados y dopados con los metales Li, Na y K también varía. El $-\text{NH}_2$ favorece el incremento de las energías de adsorción de los

metales alcalinos y a la vez muestra valores de energía no muy elevadas infiriéndose la formación de especies reversibles. En contraposición el N-Gr muestra valores bajos de adsorción de los metales, propiciando así el crecimiento dendrítico; en consecuencia, este material no sería el adecuado para su uso en baterías con excepción de algunos casos como se verá en la siguiente sección. El Gr-F y F-Gr muestra valores de adsorción de los metales (Li, Na y K) adecuados en ambos casos; sin embargo, debido a la toxicidad de los compuestos fluorados su aplicación no es recomendable. Específicamente para Li, la funcionalización con -SH y el dopaje con S muestra valores aceptables.

4.2.2. Grafeno dopado con nitrógeno aplicado a LIBs

Desde el descubrimiento del grafeno, por sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, este material ha sido propuesto para su uso en diferentes aplicaciones, dentro de ellas como ánodos en baterías de ion litio (Dhinakaran et al., 2020). El grafeno duplica la capacidad teórica del grafito (372 mAh/g) ya que puede almacenar iones litio en ambas caras del material. Sin embargo, el grafeno muestra una baja compatibilidad para el almacenamiento de litio por la débil interacción de este con los átomos de C (Ji et al., 2019). Una de las soluciones que se ha desarrollado para incrementar la compatibilidad del grafeno para el almacenamiento de Li es el dopaje con diferentes átomos (N, B, S, P, entre otros).

Los resultados obtenidos en la sección anterior muestran que el grafeno dopado con nitrógeno (N-Gr) no sería adecuado para su uso en baterías de ion litio. Sin embargo, en la literatura el dopaje con N (grafeno dopado con N), ha mostrado ser un material que puede ser utilizado en LIBs (Jauja-Ccana et al., 2023; Tasdemir et al., 2021). Esto es posible debido a que diferentes estudios han encontrado que el átomo de N puede insertarse en la estructura de grafeno en distintas configuraciones (piridínico, pirrólico, grafitico, oxidado y nitrílico) (Jauja-Ccana et al., 2023). Las configuraciones más importantes encontradas en este material piridínica, pirrólica y grafitica, las cuales pueden modificar el comportamiento electrónico y experimentalmente han sido observadas mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) (G. Kim et al., 2021). En la Figura 73 se muestran las estructuras optimizadas de las muestras: del grafeno prístino y grafeno dopado con nitrógeno grafitico, pirrólico y piridínico.

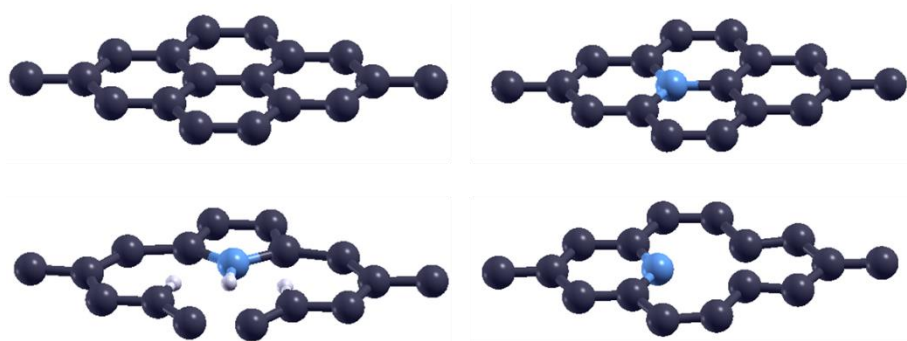


Figura 73. Estructuras optimizadas de grafeno prístino (A) y los materiales dopados con N en distintas configuraciones: grafítico (B), pirrólico (C) y piridínico (D).

Dentro de las principales características que debe mostrar un material anódico se encuentra su conductividad eléctrica, dado que el material debe ser capaz de transportar la carga al momento de interactuar con los iones Li. La Figura 74.A-D nos permite evaluar el efecto del dopaje de grafeno con N en las distintas configuraciones.

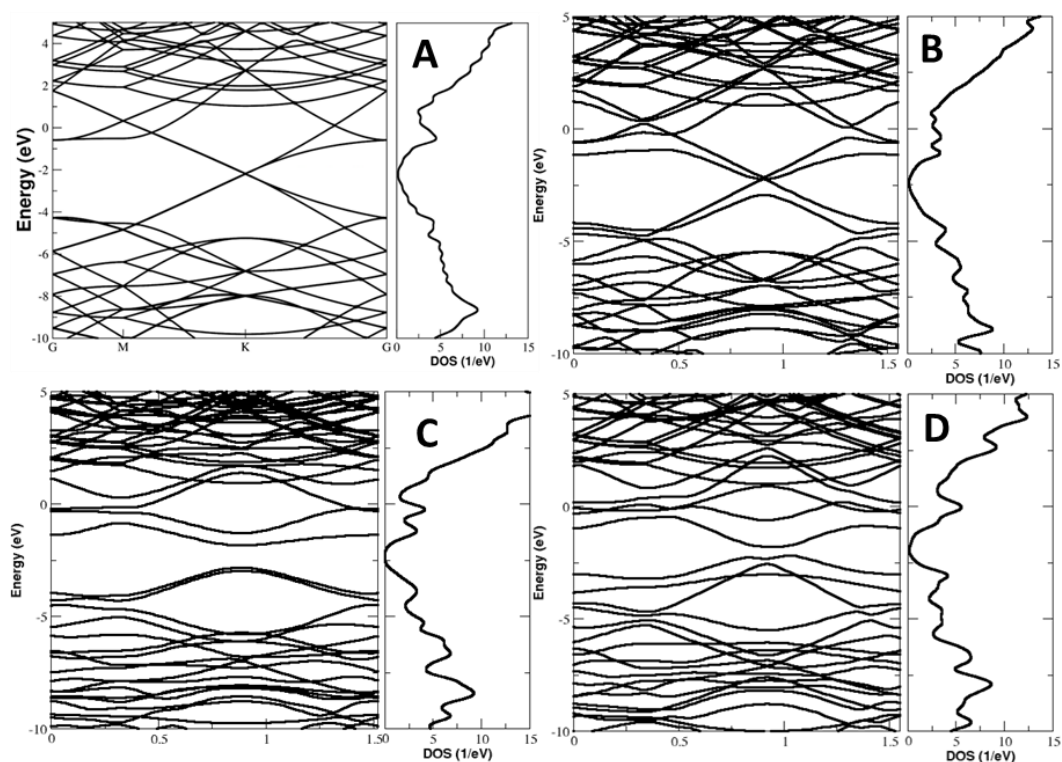


Figura 74. Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de grafeno prístino (A) y los materiales dopados con N en distintas configuraciones: grafítico (B), pirrólico (C) y piridínico (D).

Los resultados indican que el dopaje piridínico y pirrólico disminuyen la conductividad electrónica del grafeno, mientras que el dopaje grafítico incrementa su conductividad por la presencia de bandas electrónicas encima del punto de Dirac. Estos resultados están acorde a los resultados experimentales obtenidos por Theannne et al (Schiros et al., 2012). Si bien en los materiales dopados, piridínico y pirrólico, se observa la formación de un band gap este disminuye cuando litio son adsorbidos en la superficie. En la Figura 75.a se muestran las estructuras optimizadas del grafeno prístino y los grafenos dopados con nitrógeno tras la adsorción del Li y la energía relativa a esta adsorción frente a la formación del enlace Li-Li que da lugar a la clusterización y posterior crecimiento dendrítico (Figura 75.b). Los resultados indican que tanto el grafeno como el N-Grafeno dopado grafíticamente no son materiales que ofrezcan buena estabilidad en la adsorción de Li y podrían promover la formación de dendritas. Por otro lado, tanto las configuraciones pirrólica y piridínica muestran buenos valores de adsorción de litio, es decir que impiden la formación de Li-Li y no son valores elevados que indican una reacción irreversible. La configuración piridínica muestra ser la más estable, por lo que este tipo de configuración debería primar en un material de este tipo aplicado a baterías de ion litio.

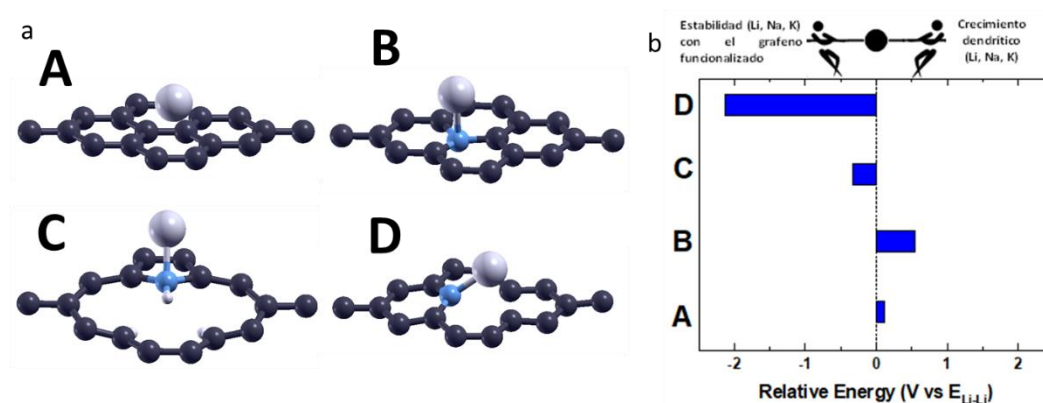


Figura 75. (a) Estructuras optimizadas de grafeno prístino, N-Gr grafítico, pirrólico y piridínico (A, B, C y D) frente a la adsorción de Li. (b) Energías relativas de adsorción de Li en los materiales grafénicos frente a la formación del enlace Li-Li (clusterización).

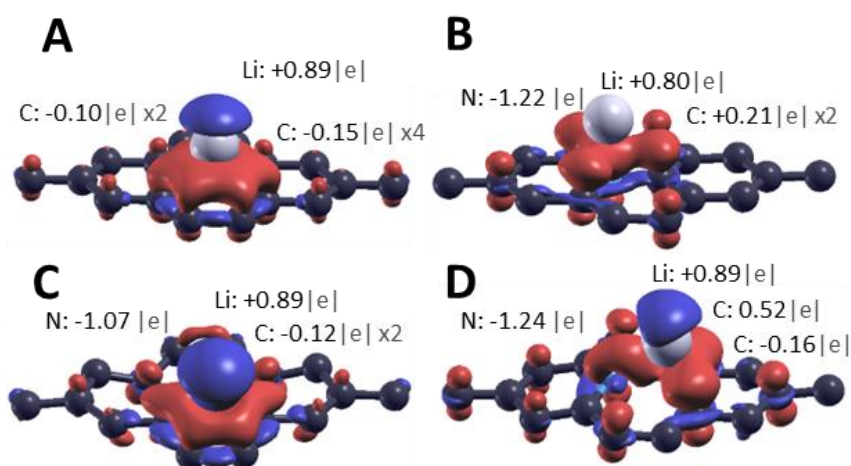


Figura 76. Diferencias de densidad de carga en el sistema Gr(p)-Li, N-Gr(grafítico)-Li, N-Gr(pirrólico)-Li y N-Gr(piridínico)-Li (isovalor: 0.0025).

Las diferencias en la estabilidad encontradas para las diferentes configuraciones son explicadas a partir de la distribución de carga de los sistemas (Figura 76). Se observa que en el caso de N-Gr pirrólico, si bien es posible observar una interacción entre el litio y el material, este principalmente se da con el átomo de nitrógeno por lo cual no habrá una buena distribución de la carga a diferencia de las otras configuraciones (incluso del grafeno prístino) en el que se observa un cierto grado de interacción iónica. Finalmente, en el N-Gr piridínico, el litio interactúa no solamente con el nitrógeno, sino que además lo hace con los átomos de carbono del mismo defecto estructural confiriendo así una mejor distribución de la carga del Li hacía el material grafénico.

5. CONCLUSIONES

Se estudiaron mediante la aplicación de métodos químico-computacionales diferentes propiedades fisicoquímicas importantes para el desarrollo de nuevos materiales electrolíticos y anódicos aplicado al desarrollo de baterías de ion litio.

La reactividad de electrolitos acuosos superconcentrados aplicados a LIBs está determinada por las propiedades termodinámicas de los componentes del electrolito, así como por las propiedades cinéticas de estos componentes:

La estabilidad electroquímica de las especies que conforman un electrolito acuoso concentrado ha sido analizada mediante estudios de propiedades termodinámicas para determinar la reactividad de los aniones, aditivos o cosolventes que conforman el electrolito, siendo el potencial redox calculado verticalmente el descriptor sugerido para este tipo de materiales. Los resultados muestran, en principio, que esta dependerá del medio en el que se encuentren, agua o sistemas concentrados. Las sales inorgánicas evidencian propiedades químicas interesantes para su uso como electrolito debido a su buena estabilidad química. Los aniones fluorados muestran los resultados esperados en cuanto a reactividad, explicando su uso común en LIBs. Las especies que contienen grupos carboxílicos incrementan su reactividad al aumentar su tamaño y cadena alquílica por lo que solo el acetato y formiato muestran potencial para su posible uso en este tipo de electrolitos. Por otro lado, los aditivos y cosolventes muestran una baja estabilidad química acorde a su función pues tras su descomposición es posible la formación de una capa SEI estable.

El efecto de los aniones que conforman un electrolito acuoso superconcentrado del tipo “Water-in-Salt” ha sido analizado mediante una evaluación de la estructura y la dinámica de estos sistemas electrolíticos. La evaluación se realizó en 6 sistemas LiTFSI, LiACT y LiNO₃, Li₂SO₄, LiFSI y LiPTFSI. Los resultados corroboran que la concentración de las sales juega un rol importante en la estructura que forman las moléculas de agua. A mayor concentración de la sal, la estructura del agua es distorsionada. La reactividad del sistema electrolítico es analizada a través del número de coordinación del agua con los iones Li⁺, encontrándose el menor valor para el LiTFSI 21 m y mayor para el sistema LiNO₃ 12 m, esto indica que la reactividad para los sistemas concentrados varía según LiPTFSI, < LiTFSI < LiFSI < LiACT < LiNO₃ < Li₂SO₄. Además, se discutió el transporte de carga a partir de los mecanismo tipo vehicular y de saltos en estos electrolitos a través del número de transferencia del Li⁺, para los aniones fluorados FSI, TFSI y PTFSI se obtuvo un mecanismo tipo salto similar al observado para sistema LiNO₃ a concentraciones medias y

altas, a concentraciones bajas muestra un comportamiento mixto. Por otro lado, el sistema LiACT muestra propiedades estructurales y de estabilidad interesantes, por lo que puede ser considerado para el desarrollo de electrolitos sostenibles.

A partir de los resultados obtenidos computacionalmente (ventana de estabilidad electroquímica y propiedades estructurales y dinámicas), se seleccionó el sistema LiACT-urea-agua para la elaboración de un electrolito y su evaluación experimental. La ventana de estabilidad de este electrolito fue evaluada frente a diferentes materiales (Au, GCE, Pt y Al) mostrando una ventana de hasta 4.4 V para el LiACT 7 m. Del mismo modo, se evaluó la compatibilidad del electrolito con distintos electrodos utilizados en LIBs (TO y LTO como ánodos y LFP y LMO como cátodos) encontrándose una buena compatibilidad con todos ellos por lo que en una celda completa este sistema podría generar una batería con un voltaje de salida de hasta 2.5 V.

El comportamiento de materiales anódicos basados en grafeno ha sido estudiado por métodos DFT-D. Se evaluó la funcionalización en el plano basal estos materiales con los grupos NH_2 , OH, F y SH y su rol en el transporte de carga, la formación de la capa SEI o en la pérdida de capacidad del electrodo. La funcionalización del grafeno disminuye levemente la conductividad del material. Así mismo, esta funcionalización tiene un efecto en la interacción con los metales alcalinos (Li, Na y K). El grupo NH_2 muestra propiedades muy interesantes pues permite adsorber estos metales con mayor energía, previniendo así la formación de clusteres y los cuales iniciarían el crecimiento dendrítico de estos metales. El resto de los grupos funcionales tienden reaccionar de forma irreversible con los metales, dando lugar a la formación de la capa SEI y una pérdida irreversible de iones Li^+ . Este fenómeno no fue observado en los mismos materiales dopados con estos átomos (N, O, F y S) los cuales incrementan la conductividad eléctrica de los materiales y muestran estabilidades aceptables frente a adsorción de estos metales, con excepción del dopaje con N (en posición piridínica) que adsorbería estos metales de formas poco estables.

El dopaje de grafeno con nitrógeno en sus diferentes configuraciones gráfrica, pirrólica y piridínica ha sido estudiado mediante métodos computacionales, encontrando que, si bien la configuración gráfrica le da propiedades conductoras superiores al material, la interacción de esta con el Li no es adecuada. Esta leve interacción posibilita el crecimiento dendrítico de Li en el material. Por otro lado, si bien la configuración N-piridínica muestra una mayor separación en las bandas (band gap), este material ofrece la mejor interacción con el Li, evitando tanto la formación de Li-Li como la reacción irreversible con el material

grafénico. Por lo tanto, un material de grafeno dopado con nitrógeno que muestre buen desempeño debería estar conformado, en su mayoría, por la configuración N-piridínica y posiblemente bajo contenido de N-grafénico que le confiera mejor conductividad eléctrica.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Electrolitos:

Generar una mayor base de datos de propiedades relacionadas a materiales aplicados al almacenamiento de energía que nos permita, no solo formular nuevos electrolitos, sino que además nos permita sintetizar nuevos componentes (sales, solventes o aditivos) a partir de la comprensión de la relación estructura química – estructura electrónica – conductividad iónica – estabilidad electroquímica. Esta metodología puede ser extendida para su uso en otro tipo de electrolitos (líquidos iónicos, poliméricos o de estado sólido).

Tanto el uso de métodos DFT como de dinámica molecular pueden ser combinados para estudiar fenómenos tan importantes como la formación de la capa SEI y el mecanismo de difusión de los iones Li a través de este y el cual en general envuelve procesos cuánticos que no pueden ser estudiados mediante técnicas de caracterización convencionales pero que a su vez muestra información fundamental para el desarrollo de LIBs.

Elaborar una celda completa tipo *pouch*, en la cual se utilicen electrodos comerciales y los electrolitos acuosos desarrollados con la finalidad de extender su uso para aplicaciones comerciales como una alternativa sostenible al uso de las pilas no recargables y cuya densidad energética es comparable.

Ánodos:

Extender la metodología computacional y experimental empleada para el estudio de la funcionalización y dopaje de grafeno a nuevos materiales como silicio, germanio, litio metálico o nuevos materiales con capacidades teóricas mayores tanto de forma predictiva como para comprender con mayor profundidad los fenómenos químicos que envuelven los procesos de intercalación/desintercalación de Li.

Finalmente, en la actualidad se está produciendo un fenómeno sin precedentes ante el rápido crecimiento en tanto en la capacidad de procesamiento de datos (qué incluye el procesamiento y cálculo de propiedades utilizando unidades de procesamiento gráfico GPU o más pronto de lo que creemos la computación cuántica), así como el avance en métodos informáticos (inteligencia artificial, *deep learning*, *data mining*, etc) por lo ningún campo de la ciencia puede dejar de lado su aplicación en especial un campo como la química. Dichas herramientas aplicadas a la química pueden ser aprovechadas desde la síntesis química hasta sus aplicaciones: catálisis, medio ambiente, energía, entre otros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adekoya, D., Zhang, S., & Hankel, M. (2020). 1D/2D C₃N₄/Graphene Composite as a Preferred Anode Material for Lithium Ion Batteries: Importance of Heterostructure Design via DFT Computation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(23), 25875–25883.
https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C04900/SUPPL_FILE/AM0C04900_SI_001.PDF
- Agwu Daberechi D., Opara F. K., Chukwuchekwa N, D. D. O. (2017). Review Of Comparative Battery Energy Storage Systems (Bess) For Energy Storage Applications In Tropical Enviroments. *IEEE 3rd International Conference on Electro-Technology for National Development (NIGERCON)*, 1000–1005.
https://www.researchgate.net/publication/327966044_Review_Of_Comparative_Battery_Energy_Storage_Systems_Bess_For_Energy_Storage_Applications_In_Tropical_Enviroments
- Amiri, M., & Bélanger, D. (2021). Physicochemical and electrochemical characterization of salt-in-water and water-in-salt potassium and lithium acetate electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(42), 24012–24023. <https://doi.org/10.1039/D1TA07214E>
- An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., & Wood, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. In *Carbon* (Vol. 105, pp. 52–76). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>
- Aneke, M., & Wang, M. (2016). Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. In *Applied Energy* (Vol. 179, pp. 350–377). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097>
- Asenbauer, J., Eisenmann, T., Kuenzel, M., Kazzazi, A., Chen, Z., & Bresser, D. (2020). The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(11), 5387–5416.
<https://doi.org/10.1039/D0SE00175A>
- Aurbach, D., & Gottlieb, H. (1989). The electrochemical behavior of selected polar aprotic systems. *Electrochimica Acta*, 34(2), 141–156. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87079-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87079-3)
- Becker, M., Reber, D., Aribia, A., Battaglia, C., & Kühnel, R.-S. (2020). *Hybrid Ionic Liquid/water-in-Salt Electrolytes Enable Stable Cycling of LTO/NMC811 Full Cells*.
<https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.13106807.V1>
- Belov, D., & Yang, M. H. (2008). Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(7–8), 885–894. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0449-3>
- Bhatt, M. D., & O'Dwyer, C. (2015). Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(7), 4799–4844.
<https://doi.org/10.1039/c4cp05552g>
- Borodin, O. (2019). Challenges with prediction of battery electrolyte electrochemical stability window and guiding the electrode – electrolyte stabilization. *Current Opinion in Electrochemistry*, 13, 86–93.
<https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2018.10.015>
- Borodin, O., Olguin, M., Spear, C. E., Leiter, K. W., & Knap, J. (2015). Towards high throughput screening of electrochemical stability of battery electrolytes. *Nanotechnology*, 26(35).

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/35/354003>

- Borodin, O., Ren, X., Vatamanu, J., Von Wald Cresce, A., Knap, J., & Xu, K. (2017). Modeling Insight into Battery Electrolyte Electrochemical Stability and Interfacial Structure. *Accounts of Chemical Research*, 50(12), 2886–2894. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00486>
- Celaya, C. A., Cuentas-Gallegos, A. K., & Muñiz, J. (2023). Understanding the role of porosity in carbon monolayers for their use as anode material for Li-ion batteries: A first principle study. *Applied Surface Science*, 635, 157639. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.157639>
- Chandrasiri, K. W. D. K., Nguyen, C. C., Zhang, Y., Parimalam, B. S., & Lucht, B. L. (2017). Systematic Investigation of Alkali Metal Ions as Additives for Graphite Anode in Propylene Carbonate Based Electrolytes. *Electrochimica Acta*, 250, 285–291. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.08.065>
- Chang, H., Park, M. S., Kim, J. H., & Moon, J. (2023). Defect mediated lithium adsorption on graphene-based silicon composite electrode for high capacity and high stability lithium-ion battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 931, 117179. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2023.117179>
- Chen, C., Kong, W., Duan, H. M., & Zhang, J. (2014). Theoretical simulation of reduction mechanism of graphene oxide in sodium hydroxide solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(25), 12858–12864. <https://doi.org/10.1039/c4cp01031k>
- Chen, J., Li, Q., Pollard, T. P., Fan, X., Borodin, O., & Wang, C. (2020). Electrolyte design for Li metal-free Li batteries. *Materials Today*, 39(C), 118–126. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2020.04.004>
- Chen, K., Pathak, R., Gurung, A., Adhamash, E. A., Bahrami, B., He, Q., Qiao, H., Smirnova, A. L., Wu, J. J., Qiao, Q., & Zhou, Y. (2019). Flower-shaped lithium nitride as a protective layer via facile plasma activation for stable lithium metal anodes. *Energy Storage Materials*, 18, 389–396. <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2019.02.006>
- Chen, L., Zhang, J., Li, Q., Vatamanu, J., Ji, X., Pollard, T. P., Cui, C., Hou, S., Chen, J., Yang, C., Ma, L., Ding, M. S., Garaga, M., Greenbaum, S., Lee, H. S., Borodin, O., Xu, K., & Wang, C. (2020). A 63 m Superconcentrated Aqueous Electrolyte for High-Energy Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 5(3), 968–974. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00348>
- Chen, M., Bai, F., Lin, S., Song, W., Li, Y., & Feng, Z. (2019). Performance and safety protection of internal short circuit in lithium-ion battery based on a multilayer electro-thermal coupling model. *Applied Thermal Engineering*, 146, 775–784. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.10.011>
- Chen, S., Sun, P., Sun, B., Humphreys, J., Zou, P., Xie, K., & Tao, S. (2021). Nitrate-based ‘oversaturated gel electrolyte’ for high-voltage and high-stability aqueous lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 37, 598–608. <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2021.02.038>
- Cheng, L., Assary, R. S., Qu, X., Jain, A., Ong, S. P., Rajput, N. N., Persson, K., & Curtiss, L. A. (2015a). Accelerating Electrolyte Discovery for Energy Storage with High-Throughput Screening. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(2), 283–291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jz502319n>
- Cheng, L., Assary, R. S., Qu, X., Jain, A., Ong, S. P., Rajput, N. N., Persson, K., & Curtiss, L. A. (2015b). Accelerating Electrolyte Discovery for Energy Storage with High-Throughput Screening. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(2), 283–291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jz502319n>
- Cheng, Q., Okamoto, Y., Tamura, N., Tsuji, M., Maruyama, S., & Matsuo, Y. (2017). Graphene-Like-Graphite as Fast-Chargeable and High-Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Scientific*

- Reports*, 7(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14504-8>
- Coustan, L., & Bélanger, D. (2019). Electrochemical activity of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 854, 113538. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113538>
- Daula Shamim, S. U., Hossain, M. K., Hasan, S. M., Hossain, A., & Ahmed, F. (2020). Ab initio study of N-doped graphene oxide (NDGO) as a promising anode material for Li-ion rechargeable battery. *https://doi.org/10.1080/08927022.2020.1805115*, 46(14), 1135–1145. <https://doi.org/10.1080/08927022.2020.1805115>
- de Souza, G. L. C. (2022). Reducing undesirable products: Computational chemistry guiding the experiments. *Green Chemistry and Computational Chemistry: Shared Lessons in Sustainability*, 245–262. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819879-7.00021-0>
- De Souza, L. A., Monteiro de Castro, G., Marques, L. F., & Belchior, J. C. (2021). A DFT investigation of lithium adsorption on graphenes as a potential anode material in lithium-ion batteries. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 108, 107998. <https://doi.org/10.1016/J.JMGM.2021.107998>
- Dehghani-Sanij, A. R., Tharumalingam, E., Dusseault, M. B., & Fraser, R. (2019). Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 104, pp. 192–208). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>
- Dhinakaran, V., Lavanya, M., Vigneswari, K., Ravichandran, M., & Vijayakumar, M. D. (2020). Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon. *Materials Today: Proceedings*, 27, 824–828. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.12.369>
- Diederichsen, K. M., McShane, E. J., & McCloskey, B. D. (2017). Promising Routes to a High Li⁺ Transference Number Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 2(11), 2563–2575. https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.7B00792/ASSET/IMAGES/NZ-2017-007927_M005.GIF
- Ding, Y., Hassanali, A. A., & Parrinello, M. (2014). Anomalous water diffusion in salt solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(9), 3310–3315. https://doi.org/10.1073/PNAS.1400675111/SUPPL_FILE/PNAS.201400675SI.PDF
- Dong, D., Sälzer, F., Roling, B., & Bedrov, D. (2018). How efficient is Li⁺ ion transport in solvate ionic liquids under anion-blocking conditions in a battery? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(46), 29174–29183. <https://doi.org/10.1039/c8cp06214e>
- Dong, S., Wang, Y., Chen, C., Shen, L., & Zhang, X. (2020). Niobium Tungsten Oxide in a Green Water-in-Salt Electrolyte Enables Ultra-Stable Aqueous Lithium-Ion Capacitors. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/S40820-020-00508-Z/FIGURES/5>
- Doronin, S. V., & Nazarov, M. A. (2022). Superconcentrated Electrolytes for Aqueous Batteries Based on Alkali Metal Formates and Propionates. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126–14611. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02501>
- Dubouis, N., Lemaire, P., Mirvaux, B., Salager, E., Deschamps, M., & Grimaud, A. (2018). The role of the hydrogen evolution reaction in the solid-electrolyte interphase formation mechanism for "": Water-in-Salt " electrolytes. *Energy and Environmental Science*, 11(12), 3491–3499. <https://doi.org/10.1039/c8ee02456a>
- Ebadi, M., Eriksson, T., Mandal, P., Costa, L. T., Araujo, C. M., Mindemark, J., & Brandell, D. (2020).

- Restricted Ion Transport by Plasticizing Side Chains in Polycarbonate-Based Solid Electrolytes. *Macromolecules*, 53(3), 764–774.
https://doi.org/10.1021/ACS.MACROMOL.9B01912/SUPPL_FILE/MA9B01912_SI_001.PDF
- El-Demerdash, S. H., Halim, S. A., El-Nahas, A. M., & El-Meligy, A. B. (2023). A density functional theory study of the molecular structure, reactivity, and spectroscopic properties of 2-(2-mercaptophenyl)-1-azaazulene tautomers and rotamers. *Scientific Reports* 2023 13:1, 13(1), 1–17.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-42450-1>
- Eshetu, G. G., Elia, G. A., Armand, M., Forsyth, M., Komaba, S., Rojo, T., & Passerini, S. (2020). Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Advanced Energy Materials*, 10(20), 2000093. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000093>
- Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 4, Issue 9, pp. 3243–3262). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>
- Feng, Q., Li, T., Sui, Y., Xiao, B., Wang, T., Sun, Z., Qi, J., Wei, F., Meng, Q., Ren, Y., & Xue, X. (2021). Facile synthesis and first-principles study of nitrogen and sulfur dual-doped porous graphene aerogels/natural graphite as anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 884, 160923. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160923>
- Feng, X., Ding, N., Liu, H., Xiang, H., Chen, C., & Wu, Y. (2017). Communication—Cubic Lithium Chromium Oxide ($\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_5$) as a New Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), A204–A206. <https://doi.org/10.1149/2.0631702jes>
- Fernandez, F., Gavilán-Arriazu, E. M., Barraco, D. E., Visintin, A., Ein-Eli, Y., & Leiva, E. P. M. (2023). Towards a fast-charging of LIBs electrode materials: a heuristic model based on galvanostatic simulations. *Electrochimica Acta*, 464, 142951. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142951>
- Flynn, G. W. (2011). Perspective: The dawning of the age of graphene. *Journal of Chemical Physics*, 135(5). <https://doi.org/10.1063/1.3615063/190776>
- Gauthier, M., Carney, T. J., Grimaud, A., Giordano, L., Pour, N., Chang, H. H., Fenning, D. P., Lux, S. F., Paschos, O., Bauer, C., Maglia, F., Lupart, S., Lamp, P., & Shao-Horn, Y. (2015). Electrode-Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(22), 4653–4672.
https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B01727/SUPPL_FILE/JZ5B01727_SI_001.PDF
- Gillet, V. J., & Leach, A. R. (2006). Chemoinformatics. In *Comprehensive Medicinal Chemistry II* (Vol. 3, pp. 235–264). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14327-6>
- Giurlani, W., Sergi, L., Crestini, E., Calisi, N., Poli, F., Soavi, F., & Innocenti, M. (2020). Electrochemical stability of steel, Ti, and Cu current collectors in water-in-salt electrolyte for green batteries and supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04853-2>
- Han, J. G., Lee, J. Bin, Cha, A., Lee, T. K., Cho, W., Chae, S., Kang, S. J., Kwak, S. K., Cho, J., Hong, S. Y., & Choi, N. S. (2018). Unsymmetrical fluorinated malonateborate as an amphoteric additive for high-energy-density lithium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 11(6), 1552–1562.
<https://doi.org/10.1039/c8ee00372f>

- Han, J., Mariani, A., Varzi, A., & Passerini, S. (2021). Green and low-cost acetate-based electrolytes for the highly reversible zinc anode. *Journal of Power Sources*, 485, 229329. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.229329>
- Hannan, M. A., Hoque, M. M., Hussain, A., Yusof, Y., & Ker, P. J. (2018). State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations. In *IEEE Access* (Vol. 6, pp. 19362–19378). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2817655>
- Heiskanen, S. K., Kim, J., & Lucht, B. L. (2019). Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. In *Joule* (Vol. 3, Issue 10, pp. 2322–2333). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>
- Hess, B., Kutzner, C., van der Spoel, D., & Lindahl, E. (2008). GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(3), 435–447. <https://doi.org/10.1021/ct700301q>
- Holoubek, J., Yan, Q., Liu, H., Hopkins, E. J., Wu, Z., Yu, S., Luo, J., Pascal, T. A., Chen, Z., & Liu, P. (2022). Oxidative Stabilization of Dilute Ether Electrolytes via Anion Modification. *ACS Energy Letters*, 7(2), 675–682. https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.1C02723/SUPPL_FILE/NZ1C02723_SI_001.PDF
- Holze, R. (2009). R.G. Compton and C.E. Banks, Understanding cyclic voltammetry. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(10), 1629–1632. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0753-6>
- Huang, Z., Hou, Y., Wang, T., Zhao, Y., Liang, G., Li, X., Guo, Y., Yang, Q., Chen, Z., Li, Q., Ma, L., Fan, J., & Zhi, C. (2021). Manipulating anion intercalation enables a high-voltage aqueous dual ion battery. *Nature Communications* 2021 12:1, 12(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23369-5>
- Hwang, S. M., Park, J., Kim, Y., Go, W., Han, J., Kim, Y., & Kim, Y. (2019). Rechargeable Seawater Batteries—From Concept to Applications. *Advanced Materials*, 31(20), 1804936. <https://doi.org/10.1002/adma.201804936>
- IEA, I. E. A. (2022). *World Energy Outlook 2022*. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>
- International Energy Agency. (2013). Key World Energy Statistics 2012. In *Key World Energy Statistics 2012*. OECD. https://doi.org/10.1787/key_energ_stat-2012-en
- J.J.W, M. (2013). *Computational Quantum Chemistry Molecular Structure and Properties in Silico* (1st ed., Issue 5). Royal Society of Chemistry (RSC).
- Jafta, C. J., Sun, X.-G., Lyu, H., Chen, H., Thapaliya, B. P., Heller, W. T., Cuneo, M. J., Mayes, R. T., Paranthaman, M. P., Dai, S., & Bridges, C. A. (2021). Insight into the Solid Electrolyte Interphase Formation in Bis(fluorosulfonyl)Imide Based Ionic Liquid Electrolytes. *Advanced Functional Materials*, 31(23), 2008708. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202008708>
- Jauja-Ccana, V. R., La-Torre-Riveros, L., Cordova-Huaman, A., Huayta, G., Manfredy, L., Naupa, A., Isaacs, M., & Rosa-Toro, A. La. (2023). Review—Rational Design of Nitrogen-doped Graphene as Anode Material for Lithium-ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(4), 040525. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ACCAB0>
- Jeon, Y., Noh, H. K., & Song, H. K. (2017). A Lithium-ion Battery Using Partially Lithiated Graphite Anode and Amphi-redox LiMn2O4 Cathode. *Scientific Reports* 2017 7:1, 7(1), 1–9.

- <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14741-x>
- Ji, K., Han, J., Hirata, A., Fujita, T., Shen, Y., Ning, S., Liu, P., Kashani, H., Tian, Y., Ito, Y., Fujita, J. ichi, & Oyama, Y. (2019). Lithium intercalation into bilayer graphene. *Nature Communications*, 10(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07942-z>
- Jia, H., & Xu, W. (2022). Electrolytes for high-voltage lithium batteries. *Trends in Chemistry*, 4(7), 627–642. <https://doi.org/10.1016/J.TRECHM.2022.04.010>
- Jiang, G., Liu, J., Wang, Z., & Ma, J. (2023). Stable Non-flammable Phosphate Electrolyte for Lithium Metal Batteries via Solvation Regulation by the Additive. *Advanced Functional Materials*, 33(30), 2300629. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202300629>
- Jiang, J., Liu, B., Liu, G., Qian, D., Yang, C., & Li, J. (2018). A systematically comparative study on LiNO₃ and Li₂SO₄ aqueous electrolytes for electrochemical double-layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 274, 121–130. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.04.097>
- Jing, Z., Liu, C., Cheng, S. Y., Qi, R., Walker, B. D., Piquemal, J. P., & Ren, P. (2019). Polarizable force fields for biomolecular simulations: Recent advances and applications. *Annual Review of Biophysics*, 48, 371. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-BIOPHYS-070317-033349>
- Juarez-Robles, D., Chen, C.-F., Barsukov, Y., & P. Mukherjee, P. (2017). Impedance Evolution Characteristics in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), A837–A847. <https://doi.org/10.1149/2.1251704jes>
- Kadaoluwa Pathirannahalage, S. P., Meftahi, N., Elbourne, A., Weiss, A. C. G., McConville, C. F., Padua, A., Winkler, D. A., Costa Gomes, M., Greaves, T. L., Le, T. C., Besford, Q. A., & Christofferson, A. J. (2021). Systematic Comparison of the Structural and Dynamic Properties of Commonly Used Water Models for Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 61(9), 4521–4536. https://doi.org/10.1021/ACS.JCIM.1C00794/SUPPL_FILE/CI1C00794_SI_001.PDF
- Kang, D., Kim, H. S., Han, S., Lee, Y., Kim, Y. P., Lee, D. Y., & Lee, J. (2023). A local water molecular-heating strategy for near-infrared long-lifetime imaging-guided photothermal therapy of glioblastoma. *Nature Communications* 2023 14:1, 14(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38451-3>
- Karthik, K., Pradeeswari, K., Mohan Kumar, R., & Murugesan, R. (2019). Microwave-assisted V₂O₅ nanoflowers for efficient lithium-ion battery. *Materials Research Innovations*. <https://doi.org/10.1080/14328917.2019.1618044>
- Kaskhedikar, N. A., & Maier, J. (2009). Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials*, 21(25–26), 2664–2680. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200901079>
- Kazemiabnavi, S., Zhang, Z., Thornton, K., & Banerjee, S. (2016). Electrochemical Stability Window of Imidazolium-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of Physical Chemistry B*, 120(25), 5691–5702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03433>
- Kerner, M., Plylahan, N., Scheers, J., & Johansson, P. (2015). Ionic liquid based lithium battery electrolytes: fundamental benefits of utilising both TFSI and FSI anions? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(29), 19569–19581. <https://doi.org/10.1039/C5CP01891A>
- Kheirabadi, N., & Shafiekhani, A. (2012). Graphene/Li-ion battery. *Journal of Applied Physics*, 112(12), 124323. <https://doi.org/10.1063/1.4771923>
- Kim, G., Lee, J., Liu, T., & Grey, C. P. (2021). Characterizing Nitrogen Sites in Nitrogen-Doped Reduced

- Graphene Oxide: A Combined Solid-State ^{15}N NMR, XPS, and DFT Approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(19), 10558–10564.
https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C02669/SUPPL_FILE/JP1C02669_SI_001.PDF
- Kim, J., Koo, B., Lim, J., Jeon, J., Lim, C., Lee, H., Kwak, K., & Cho, M. (2022). Dynamic Water Promotes Lithium-Ion Transport in Superconcentrated and Eutectic Aqueous Electrolytes. *ACS Energy Letters*, 7(1), 189–196.
https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.1C02012/SUPPL_FILE/NZ1C02012_SI_001.PDF
- Ko, S., Yamada, Y., Miyazaki, K., Shimada, T., Watanabe, E., Tateyama, Y., Kamiya, T., Honda, T., Akikusa, J., & Yamada, A. (2019). Lithium-salt monohydrate melt: A stable electrolyte for aqueous lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 104, 106488.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106488>
- Krajewski, M., Hamankiewicz, B., Michalska, M., Andrzejczuk, M., Lipinska, L., & Czerwinski, A. (2017). Electrochemical properties of lithium–titanium oxide, modified with Ag–Cu particles, as a negative electrode for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 7(82), 52151–52164.
<https://doi.org/10.1039/C7RA10608D>
- Kunduraci, M., Cetin, S. K., Caglayan, U., Mutlu, R. N., Kaya, D., & Ekicibil, A. (2022). Energy storage performance of LiV_3O_8 /water-in-salt electrolyte/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cell for aqueous lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 908, 116118.
<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2022.116118>
- Larcher, D., & Tarascon, J. M. (2014). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry* 2014 7:1, 7(1), 19–29. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>
- Le Thanh Nguyen Huynh, Hoang Hai Au Nguyen, M. L. P. Le. (2019). Electrode Composite LiFePO_4 @Carbon: Structure and Electrochemical Performances. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 10.
<https://doi.org/10.1155/2019/2464920>
- Lee, H. W., Moon, H. S., Hur, J., Kim, I. T., Park, M. S., Yun, J. M., Kim, K. H., & Lee, S. G. (2017). Mechanism of sodium adsorption on N-doped graphene nanoribbons for sodium ion battery applications: A density functional theory approach. *Carbon*, 119, 492–501.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.033>
- Lee, J. G. (2016). Computational Materials Science: An Introduction. In *Computational Materials Science: AN INTRODUCTION, SECOND EDITION*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781315368429/COMPUTATIONAL-MATERIALS-SCIENCE-JUNE-GUNN-LEE>
- Lee, S. H., & Kim, J. (2019). Transport properties of bulk water at 243–550 K: a Comparative molecular dynamics simulation study using SPC/E, TIP4P, and TIP4P/2005 water models.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1562123>
- Leroy, S., Martinez, H., Dedryvère, R., Lemordant, D., & Gonbeau, D. (2007). Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: An XPS study. *Applied Surface Science*, 253(11), 4895–4905. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2006.10.071>
- Li, C. Y., Chen, M., Liu, S., Lu, X., Meng, J., Yan, J., Abruña, H. D., Feng, G., & Lian, T. (2022).

- Unconventional interfacial water structure of highly concentrated aqueous electrolytes at negative electrode polarizations. *Nature Communications* 2022 13:1, 13(1), 1–10.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33129-8>
- Li, T., Yuan, X. Z., Zhang, L., Song, D., Shi, K., & Bock, C. (2019). Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical Energy Reviews* 2019 3:1, 3(1), 43–80. <https://doi.org/10.1007/S41918-019-00053-3>
- Li, W., Jaroń-Becker, A. A., Hogle, C. W., Sharma, V., Zhou, X., Becker, A., Kapteyn, H. C., & Murnane, M. M. (2010). Visualizing electron rearrangement in space and time during the transition from a molecule to atoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(47), 20219–20222. https://doi.org/10.1073/PNAS.1014723107/SUPPL_FILE/SM01.MOV
- Lim, J., Park, K., Lee, H., Kim, J., Kwak, K., & Cho, M. (2018). Nanometric Water Channels in Water-in-Salt Lithium Ion Battery Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 140(46), 15661–15667. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07696>
- Liu, J., He, X., Zhang, J. Z. H., & Qi, L. W. (2018). Hydrogen-bond structure dynamics in bulk water: Insights from: Ab initio simulations with coupled cluster theory. *Chemical Science*, 9(8), 2065–2073. <https://doi.org/10.1039/c7sc04205a>
- Lu, Z., Yu, J., Wu, J., Effat, M. B., Kwok, S. C. T., Lyu, Y., Yuen, M. M. F., & Ciucci, F. (2019). Enabling room-temperature solid-state lithium-metal batteries with fluoroethylene carbonate-modified plastic crystal interlayers. *Energy Storage Materials*, 18, 311–319.
<https://doi.org/10.1016/J.ENS.M.2018.08.021>
- Ludwig, K. B., Correll-Brown, R., Freidlin, M., Garaga, M. N., Bhattacharyya, S., Gonzales, P. M., Cresce, A. V., Greenbaum, S., Wang, C., & Kofinas, P. (2023). Highly conductive polyacrylonitrile-based hybrid aqueous/ionic liquid solid polymer electrolytes with tunable passivation for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 453, 142349. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142349>
- Ludwig, R. (2004). Protonated water clusters: The third dimension. *ChemPhysChem*, 5(10), 1495–1497. <https://doi.org/10.1002/CPHC.200400323>
- Lukatskaya, M. R., Feldblyum, J. I., Mackanic, D. G., Lissel, F., Michels, D. L., Cui, Y., & Bao, Z. (2018). Concentrated mixed cation acetate “water-in-salt” solutions as green and low-cost high voltage electrolytes for aqueous batteries. *Energy and Environmental Science*, 11(10), 2876–2883. <https://doi.org/10.1039/c8ee00833g>
- Luo, J. Y., Cui, W. J., He, P., & Xia, Y. Y. (2010). Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nature Chemistry*, 2(9), 760–765. <https://doi.org/10.1038/nchem.763>
- Lutz, L., Corte, D. A. D., Tang, M., Salager, E., Deschamps, M., Grimaud, A., Johnson, L., Bruce, P. G., & Tarascon, J.-M. (2017). Role of Electrolyte Anions in the Na–O₂ Battery: Implications for NaO₂ Solvation and the Stability of the Sodium Solid Electrolyte Interphase in Glyme Ethers. *Chemistry of Materials*, 29(14), 6066–6075. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.7B01953>
- Ly, X., Li, F., Gong, J., Gu, J., Lin, S., & Chen, Z. (2020). Metallic FeSe monolayer as an anode material for Li and non-Li ion batteries: a DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(16), 8902–8912. <https://doi.org/10.1039/D0CP00967A>

- Ma, Z., Chen, J., Vatamanu, J., Borodin, O., Bedrov, D., Zhou, X., Zhang, W., Li, W., Xu, K., & Xing, L. (2022). Expanding the low-temperature and high-voltage limits of aqueous lithium-ion battery. *Energy Storage Materials*, 45, 903–910. <https://doi.org/10.1016/J.ENS.M.2021.12.045>
- Mafy, N. N., Afrin, T., Rahman, M. M., Mollah, M. Y. A., & Susan, M. A. B. H. (2015). Effect of temperature perturbation on hydrogen bonding in aqueous solutions of different urea concentrations. *RSC Advances*, 5(73), 59263–59272. <https://doi.org/10.1039/C5RA10718K>
- Maier, S., Thapa, B., & Raghavachari, K. (2020). G4 accuracy at DFT cost: unlocking accurate redox potentials for organic molecules using systematic error cancellation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(8), 4439–4452. <https://doi.org/10.1039/C9CP06622E>
- Manthiram, A. (2017). An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Central Science*, 3(10), 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>
- Marenich, A. V., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(18), 6378–6396. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp810292n>
- McOwen, D. W., Seo, D. M., Borodin, O., Vatamanu, J., Boyle, P. D., & Henderson, W. A. (2014). Concentrated electrolytes: Decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms. *Energy and Environmental Science*, 7(1), 416–426. <https://doi.org/10.1039/c3ee42351d>
- Melin, H. E., Rajaeifar, M. A., Ku, A. Y., Kendall, A., Harper, G., & Heidrich, O. (2021). Global implications of the EU battery regulation. *Science*, 373(6553), 384–387. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABH1416/SUPPL_FILE/SCIENCE.ABH1416_SM.PDF
- Mendez-Morales, T., Li, Z., & Salanne, M. (2021). Computational Screening of the Physical Properties of Water-in-Salt Electrolytes**. *Batteries & Supercaps*, 4(4), 646–652. <https://doi.org/10.1002/BATT.202000237>
- Messias, A., Débora, D. A., & Fileti, E. E. (2021). Salt-in-water and water-in-salt electrolytes: the effects of the asymmetry in cation and anion valence on their properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(1), 336–346. <https://doi.org/10.1039/D1CP04259A>
- Miramontes, O., Bonafé, F., Santiago, U., Larios-Rodriguez, E., Velázquez-Salazar, J. J., Mariscal, M. M., & Yacaman, M. J. (2015). Ultra-small rhenium clusters supported on graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(12), 7898–7906. <https://doi.org/10.1039/c4cp05660d>
- Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., & Goodenough, J. B. (1980). Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
- Nakatani, N., Kishida, K., & Nakagawa, K. (2018). Effect of SEI Component on Graphite Electrode Performance for Li-Ion Battery Using Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(9), A1621–A1625. <https://doi.org/10.1149/2.0361809jes>
- Olsson, E., Chai, G., Dove, M., & Cai, Q. (2019). Adsorption and migration of alkali metals (Li, Na, and K) on pristine and defective graphene surfaces. *Nanoscale*, 11(12), 5274–5284. <https://doi.org/10.1039/c8nr10383f>
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode

- Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4), 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571/XML>
- Pantha, N., Belbase, K., & Adhikari, N. P. (2015). First-principles study of the interaction of hydrogen molecular on Na-adsorbed graphene. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 5(4), 393–402. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0329-y>
- Pareek, A., & Mohan, S. V. (2018). Graphene and its applications in microbial electrochemical technology. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Microbial Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation* (pp. 75–97). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00004-2>
- Patel, P., Patel, S., Chodvadiya, D., Dalsaniya, M. H., Kurzydłowski, D., Kurzydłowski, K. J., & Jha, P. K. (2023). A density functional theory study on the assessment of α -CN and α -CP monolayers as anode material in Li-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 71, 108074. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108074>
- Patra, S., Thakur, P., Soman, B., Puthirath, A. B., Ajayan, P. M., Mogurampelly, S., Karthik Chethan, V., & Narayanan, T. N. (2019). Mechanistic insight into the improved Li ion conductivity of solid polymer electrolytes. *RSC Advances*, 9(66), 38646–38657. <https://doi.org/10.1039/C9RA08003A>
- Paul, S., Rahman, M. A., Sharif, S. Bin, Kim, J. H., Siddiqui, S. E. T., & Hossain, M. A. M. (2022). TiO₂ as an Anode of High-Performance Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review towards Practical Application. *Nanomaterials 2022, Vol. 12, Page 2034*, 12(12), 2034. <https://doi.org/10.3390/NANO12122034>
- PCM, O. S. de la I. en E. y M.-. (2018). *Conoce más sobre el litio*. <https://www.gob.pe/institucion/osinergmin/noticias/214031-conoce-mas-sobre-el-litio>
- Peljo, P., & Girault, H. H. (2018). Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception. *Energy & Environmental Science*, 11(9), 2306–2309. <https://doi.org/10.1039/C8EE01286E>
- Reber, D., Grissa, R., Becker, M., Kühnel, R. S., & Battaglia, C. (2021). Anion Selection Criteria for Water-in-Salt Electrolytes. *Advanced Energy Materials*, 11(5), 2002913. <https://doi.org/10.1002/AENM.202002913>
- Schiro, T., Nordlund, D., Pálková, L., Prezzi, D., Zhao, L., Kim, K. S., Wurstbauer, U., Gutiérrez, C., Delongchamp, D., Jaye, C., Fischer, D., Ogasawara, H., Pettersson, L. G. M., Reichman, D. R., Kim, P., Hybertsen, M. S., & Pasupathy, A. N. (2012). Connecting dopant bond type with electronic structure in n-doped graphene. *Nano Letters*, 12(8), 4025–4031. https://doi.org/10.1021/NL301409H/SUPPL_FILE/NL301409H_SI_001.PDF
- Seki, T., Chiang, K. Y., Yu, C. C., Yu, X., Okuno, M., Hunger, J., Nagata, Y., & Bonn, M. (2020). The bending mode of water: A powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(19), 8459–8469. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C01259/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ0C01259_0008.JPEG
- Senftle, T. P., Hong, S., Islam, M. M., Kylasa, S. B., Zheng, Y., Shin, Y. K., Junkermeier, C., Engel-Herbert, R., Janik, M. J., Aktulga, H. M., Verstraelen, T., Grama, A., & Van Duin, A. C. T. (2016). The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *Npj Computational Materials*

- 2016 2:1, 2(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>
- Sharifi-Asl, S., Lu, J., Amine, K., & Shahbazian-Yassar, R. (2019). Oxygen Release Degradation in Li-Ion Battery Cathode Materials: Mechanisms and Mitigating Approaches. *Advanced Energy Materials*, 9(22), 1900551. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900551>
- Sharma, L., Nakamoto, K., Okada, S., & Barpanda, P. (2019). Tavorite LiFePO₄OH hydroxyphosphate as an anode for aqueous lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 429, 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.110>
- Sharp, K. A. (2001). Water: Structure and Properties. *ELS*. <https://doi.org/10.1038/NPG.ELS.0003116>
- Shellikeri, A., Watson, V., Adams, D., Kalu, E. E., Read, J. A., Jow, T. R., Zheng, J. S., & Zheng, J. P. (2017). Investigation of Pre-lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(14), A3914–A3924. <https://doi.org/10.1149/2.1511714jes>
- Smith, L., & Dunn, B. (2015). Opening the window for aqueous electrolytes. *Science*, 350(6263), 918. <https://doi.org/10.1126/science.aad5575>
- Son, H. Bin, Jeong, M. Y., Han, J. G., Kim, K., Kim, K. H., Jeong, K. M., & Choi, N. S. (2018). Effect of reductive cyclic carbonate additives and linear carbonate co-solvents on fast chargeability of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂/graphite cells. *Journal of Power Sources*, 400, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.022>
- Spotte-Smith, E. W. C., Blau, S. M., Xie, X., Patel, H. D., Wen, M., Wood, B., Dwaraknath, S., & Persson, K. A. (2021). Quantum chemical calculations of lithium-ion battery electrolyte and interphase species. *Scientific Data* 2021 8:1, 8(1), 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41597-021-00986-9>
- Su, C. C., He, M., Amine, R., Chen, Z., Sahore, R., Dietz Rago, N., & Amine, K. (2019). Cyclic carbonate for highly stable cycling of high voltage lithium metal batteries. *Energy Storage Materials*, 17, 284–292. <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2018.11.003>
- Subramanya, U., Chua, C., He Leong, V. G., Robinson, R., Cruz Cabiltes, G. A., Singh, P., Yip, B., Bokare, A., Erogbogbo, F., & Oh, D. (2019). Carbon-based artificial SEI layers for aqueous lithium-ion battery anodes. *RSC Advances*, 10(2), 674–681. <https://doi.org/10.1039/c9ra08268a>
- Sui, Y., & Ji, X. (2021). Anticatalytic Strategies to Suppress Water Electrolysis in Aqueous Batteries. *Chemical Reviews*, 121(11), 6654–6695. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.1C00191/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR1C00191_0029.GIF
- Sun, S. Y., Yao, N., Jin, C. Bin, Xie, J., Li, X. Y., Zhou, M. Y., Chen, X., Li, B. Q., Zhang, X. Q., & Zhang, Q. (2022). The Crucial Role of Electrode Potential of a Working Anode in Dictating the Structural Evolution of Solid Electrolyte Interphase. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(42), e202208743. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202208743>
- Sun, W., Suo, L., Wang, F., Eidson, N., Yang, C., Han, F., Ma, Z., Gao, T., Zhu, M., & Wang, C. (2017). “Water-in-Salt” electrolyte enabled LiMn₂O₄/TiS₂ Lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 82, 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.07.016>
- Suo, L., Borodin, O., Gao, T., Olguin, M., Ho, J., Fan, X., Luo, C., Wang, C., & Xu, K. (2015). “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science*, 350(6263), 938–943.

<https://doi.org/10.1126/science.aab1595>

- Suo, L., Borodin, O., Sun, W., Fan, X., Yang, C., Wang, F., Gao, T., Ma, Z., Schroeder, M., von Cresce, A., Russell, S. M., Armand, M., Angell, A., Xu, K., & Wang, C. (2016). Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by “Water-in-Bisalt” Electrolyte. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(25), 7136–7141. <https://doi.org/10.1002/anie.201602397>
- Suo, L., Han, F., Fan, X., Liu, H., Xu, K., & Wang, C. (2016). “Water-in-Salt” electrolytes enable green and safe Li-ion batteries for large scale electric energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(17), 6639–6644. <https://doi.org/10.1039/C6TA00451B>
- Suo, L., Oh, D., Lin, Y., Zhuo, Z., Borodin, O., Gao, T., Wang, F., Kushima, A., Wang, Z., Kim, H. C., Qi, Y., Yang, W., Pan, F., Li, J., Xu, K., & Wang, C. (2017). How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 139(51), 18670–18680. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10688>
- Tan, S., Liu, H., Wu, Z., Weiland, C., Bak, S.-M., Ronne, A., Liu, P., Whittingham, M. S., Shadike, Z., Hu, E., & Yang, X.-Q. (2022). Isoxazole-Based Electrolytes for Lithium Metal Protection and Lithium-Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN) Battery Operating at Low Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(3), 030513. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AC58C5>
- Tan, S., Rodrigo, U. N. D., Shadike, Z., Lucht, B., Xu, K., Wang, C., Yang, X. Q., & Hu, E. (2021). Novel Low-Temperature Electrolyte Using Isoxazole as the Main Solvent for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsami.1c05894>
- Tarascon, J. M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In *Nature* (Vol. 414, Issue 6861, pp. 359–367). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- Tarascon, J. M., & Armand, M. (2010). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In *Materials for Sustainable Energy* (pp. 171–179). Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK. https://doi.org/doi:10.1142/9789814317665_002410.1142/9789814317665_0024
- Tasaki, K., Goldberg, A., Lian, J.-J., Walker, M., Timmons, A., & Harris, S. J. (2009). Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12), A1019. <https://doi.org/10.1149/1.3239850>
- Tasaki, K., & Harris, S. J. (2010). Computational study on the solubility of lithium salts formed on lithium ion battery negative electrode in organic solvents. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 8076–8083. <https://doi.org/10.1021/jp100013h>
- Tasdemir, A., Bulut Kopuklu, B., Kirlioglu, A. C., Alkan Gursel, S., & Yurum, A. (2021). The influence of nitrogen doping on reduced graphene oxide as highly cyclable Li-ion battery anode with enhanced performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21), 11865–11877. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.099>
- Thakkar, A. J. (2017). *Quantum chemistry : a concise introduction for students of physics, chemistry, biochemistry and materials science* (M. & Claypool (ed.); 2nd ed.). Institute of Physics.
- Tian, X., Yi, Y., Fang, B., Yang, P., Wang, T., Liu, P., Qu, L., Li, M., & Zhang, S. (2020). Design Strategies of Safe Electrolytes for Preventing Thermal Runaway in Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02428>
- Tong, B., Song, Z., Wan, H., Feng, W., Armand, M., Liu, J., Zhang, H., Zhou, Z., & Heng Zhang, C. (2021).

- Sulfur-containing compounds as electrolyte additives for lithium-ion batteries. *InfoMat*, 3(12), 1364–1392. <https://doi.org/10.1002/INF2.12235>
- Tsimpanogiannis, I. N., Moulτος, O. A., Franco, L. F. M., Spera, M. B. d. M., Erdős, M., & Economou, I. G. (2018). Self-diffusion coefficient of bulk and confined water: a critical review of classical molecular simulation studies. *https://Doi.Org/10.1080/08927022.2018.1511903*, 45(4–5), 425–453. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1511903>
- Turgeman, M., Wineman-Fisher, V., Malchik, F., Saha, A., Bergman, G., Gavriel, B., Penki, T. R., Nimkar, A., Baranauskaite, V., Aviv, H., Levi, M. D., Noked, M., Major, D. T., Shpigel, N., & Aurbach, D. (2022). A cost-effective water-in-salt electrolyte enables highly stable operation of a 2.15-V aqueous lithium-ion battery. *Cell Reports Physical Science*, 3(1), 100688. <https://doi.org/10.1016/J.XCRP.2021.100688>
- Uchida, S., & Kiyobayashi, T. (2021). What differentiates the transport properties of lithium electrolyte in ethylene carbonate mixed with diethylcarbonate from those mixed with dimethylcarbonate? *Journal of Power Sources*, 511, 230423. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230423>
- United Nations Statistics Division. (2011). *International Recommendations for Energy Statistics (IRES)* (Vol. 3, Issue February). <http://unstats.un.org/unsd/statcom/doc11/BG-IRES.pdf>
- Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M., & Passerini, S. (2018). A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. In *Nature Reviews Materials* (Vol. 3, Issue 4, pp. 1–11). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13>
- Verma, P., & Truhlar, D. G. (2020). Status and Challenges of Density Functional Theory. *Trends in Chemistry*, 2(4), 302–318. <https://doi.org/10.1016/J.TRECHM.2020.02.005>
- Virya, A., & Lian, K. (2021). A review of neutral pH polymer electrolytes for electrochemical capacitors: Transitioning from liquid to solid devices. *Materials Reports: Energy*, 1(1), 100005. <https://doi.org/10.1016/J.MATRE.2020.12.002>
- Wang, A., Kadam, S., Li, H., Shi, S., & Qi, Y. (2018). Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *Npj Computational Materials* 2018 4:1, 4(1), 1–26. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>
- Wang, D., Liu, H., Shan, Z., Xia, D., Na, R., Liu, H., Wang, B., & Tian, J. (2020). Nitrogen, sulfur Co-doped porous graphene boosting Li₄Ti₅O₁₂ anode performance for high-rate and long-life lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 27, 387–395. <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2020.02.019>
- Wang, F., Borodin, O., Ding, M. S., Gobet, M., Vatamanu, J., Fan, X., Gao, T., Edison, N., Liang, Y., Sun, W., Greenbaum, S., Xu, K., & Wang, C. (2018). Hybrid Aqueous/Non-aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries. *Joule*, 2(5), 927–937. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.011>
- Wang, G., Fu, L., Zhao, N., Yang, L., Wu, Y., & Wu, H. (2007). An aqueous rechargeable lithium battery with good cycling performance. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(1–2), 295–297. <https://doi.org/10.1002/anie.200603699>
- Wang, G., Shen, X., Yao, J., & Park, J. (2009). Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 47(8), 2049–2053. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.053>
- Wang, J., Bai, L., Zhao, X., Gao, H., & Niu, L. (2022). A DFT prediction of two-dimensional MB 3 (M = V, Nb, and Ta) monolayers as excellent anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 12(44),

- 28525–28532. <https://doi.org/10.1039/D2RA05111G>
- Wang, L., Chen, W., & Wee, A. T. S. (2008). Charge transfer across the molecule/metal interface using the core hole clock technique. *Surface Science Reports*, 63(11), 465–486.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFREP.2008.06.001>
- Wang, M. S., Wang, G. L., Wang, S., Zhang, J., Wang, J., Zhong, W., Tang, F., Yang, Z. L., Zheng, J., & Li, X. (2019). In situ catalytic growth 3D multi-layers graphene sheets coated nano-silicon anode for high performance lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 356, 895–903.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.110>
- Wang, Q., Mao, B., Stolarov, S. I., & Sun, J. (2019). A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 73, pp. 95–131). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.03.002>
- Wang, Q., Wang, C., Qiao, Y., Zhou, H., & Yu, J. (2024). Hybrid-Electrolytes System Established by Dual Super-lyophobic Membrane Enabling High-Voltage Aqueous Lithium Metal Batteries. *Advanced Materials*, 36(26), 2401486. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202401486>
- Wang, Q., Yao, Z., Zhao, C., Verhallen, T., Tabor, D. P., Liu, M., Ooms, F., Kang, F., Aspuru-Guzik, A., Hu, Y. S., Wagemaker, M., & Li, B. (2020). Interface chemistry of an amide electrolyte for highly reversible lithium metal batteries. *Nature Communications* 2020 11:1, 11(1), 1–11.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17976-x>
- Wang, Y., Yang, S. Z., You, Y., Feng, Z., Zhu, W., Gariépy, V., Xia, J., Commarieu, B., Darwiche, A., Guerfi, A., & Zaghbi, K. (2018). High-Capacity and Long-Cycle Life Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Battery with the FePO₄ Anode. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(8), 7061–7068.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b18058>
- Wang, Z., Sun, C., Shi, Y., Qi, F., Wei, Q., Li, X., Sun, Z., An, B., & Li, F. (2019). A salt-derived solid electrolyte interphase by electroreduction of water-in-salt electrolyte for uniform lithium deposition. *Journal of Power Sources*, 439, 227073. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227073>
- Wasalathilake, K. C., Ayoko, G. A., & Yan, C. (2018). Effects of heteroatom doping on the performance of graphene in sodium-ion batteries: A density functional theory investigation. *Carbon*, 140, 276–285.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.071>
- Wen, Z., Fang, W., Wang, F., Kang, H., Zhao, S., Guo, S., & Chen, G. (2024). Dual-Salt Electrolyte Additive Enables High Moisture Tolerance and Favorable Electric Double Layer for Lithium Metal Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, 63(13), e202314876.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.202314876>
- Wenming Tong, Qingxin Chu, Yujia Meng, Xiaofeng Wang, Bin Yang, Juanjuan Gao, X. Z. and X. L. (2018). Synthesis of mesoporous orthorhombic LiMnO₂ cathode materials via a one-step flux method for high performance lithium-ion batteries - IOPscience. *Materials Research Express*, 5(6).
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac9a2>
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- Wu, D., He, J., Liu, J., Wu, M., Qi, S., Wang, H., Huang, J., Li, F., Tang, D., & Ma, J. (2022). Li₂CO₃/LiF-Rich Heterostructured Solid Electrolyte Interphase with Superior Lithiophilic and Li⁺-Transferred

- Characteristics via Adjusting Electrolyte Additives. *Advanced Energy Materials*, 12(18), 2200337. <https://doi.org/10.1002/AENM.202200337>
- Wu, J., Qiu, H., Zhang, J., Zhuang, Z., & Wang, X. (2024). Enhanced capacity of LiCoO₂ and graphite battery by using methylene methanedisulfonate as electrolyte additive. *Journal of Applied Electrochemistry* 2024, 1–11. <https://doi.org/10.1007/S10800-024-02107-X>
- Wu, Z. S., Xue, L., Ren, W., Li, F., Wen, L., & Cheng, H. M. (2012). A LiF nanoparticle-modified graphene electrode for high-power and high-energy lithium ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 22(15), 3290–3297. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200534>
- Xiao, D., Zhang, L., Li, Z., Dou, H., & Zhang, X. (2022). Design strategies and research progress for Water-in-Salt electrolytes. *Energy Storage Materials*, 44, 10–28. <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2021.09.035>
- Xiao, J., Li, Q., Bi, Y., Cai, M., Dunn, B., Glossmann, T., Liu, J., Osaka, T., Sugiura, R., Wu, B., Yang, J., Zhang, J. G., & Whittingham, M. S. (2020). Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries. *Nature Energy*, 5(8), 561–568. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0648-z>
- Xiao, P., Yun, X., Chen, Y., Guo, X., Gao, P., Zhou, G., & Zheng, C. (2023). Insights into the solvation chemistry in liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Society Reviews*, 52(15), 5255–5316. <https://doi.org/10.1039/D3CS00151B>
- Xing, Z., Ju, Z., Zhao, Y., Wan, J., Zhu, Y., Qiang, Y., & Qian, Y. (2016). One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep26146>
- Xu, J., Ji, X., Zhang, J., Yang, C., Wang, P., Liu, S., Ludwig, K., Chen, F., Kofinas, P., & Wang, C. (2022). Aqueous electrolyte design for super-stable 2.5 V LiMn₂O₄ || Li₄Ti₅O₁₂ pouch cells. *Nature Energy* 2022 7:2, 7(2), 186–193. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00977-5>
- Yang, C., Chen, J., Ji, X., Pollard, T. P., Lü, X., Sun, C. J., Hou, S., Liu, Q., Liu, C., Qing, T., Wang, Y., Borodin, O., Ren, Y., Xu, K., & Wang, C. (2019). Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion–intercalation chemistry in graphite. In *Nature* (Vol. 569, Issue 7755, pp. 245–250). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1175-6>
- Yang, C., Chen, J., Qing, T., Fan, X., Sun, W., von Cresce, A., Ding, M. S., Borodin, O., Vatamanu, J., Schroeder, M. A., Eidson, N., Wang, C., & Xu, K. (2017). 4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries. *Joule*, 1(1), 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.009>
- Ye, L., & Feng, Z. (2010). Polymer electrolytes as solid solvents and their applications. *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications*, 550–582. <https://doi.org/10.1533/9781845699772.2.550>
- Yoon, C. S., Jun, D. W., Myung, S. T., & Sun, Y. K. (2017). Structural Stability of LiNiO₂ Cycled above 4.2 v. *ACS Energy Letters*, 2(5), 1150–1155. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00304>
- Yu, J., Zhang, H., Olsson, E., Yu, T., Liu, Z., Zhang, S., Huang, X., Li, W., & Cai, Q. (2021). A novel amorphous P4SSe₂ compound as an advanced anode for sodium-ion batteries in ether-based electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(20), 12029–12040. <https://doi.org/10.1039/D1TA01218E>
- Zeng, X., Meng, X., Jiang, W., Ling, M., Yan, L., & Liang, C. (2021). In-situ constructing polyacrylamide interphase enables dendrite-free zinc anode in aqueous batteries. *Electrochimica Acta*, 378, 138106. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.138106>

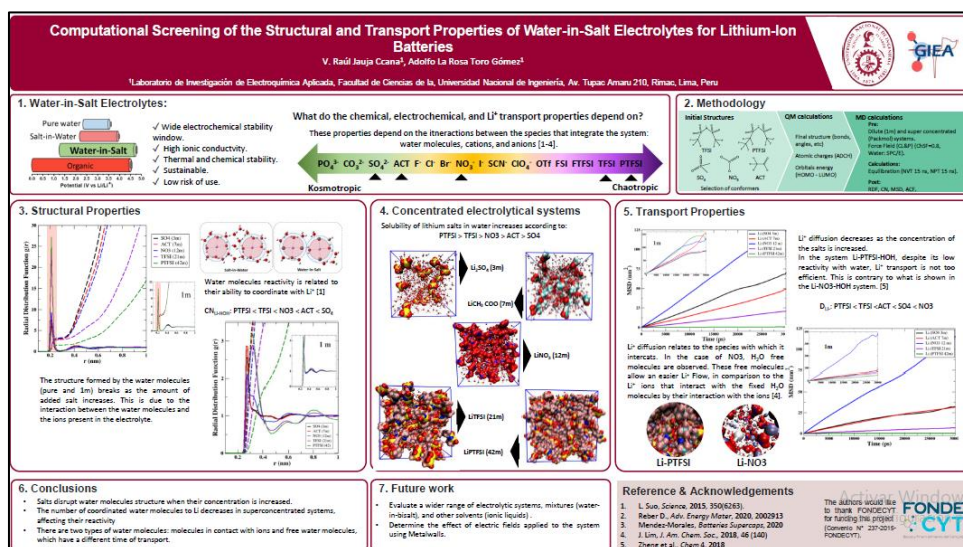
- Zhang, H., Oteo, U., Judez, X., Eshetu, G. G., Martinez-Ibañez, M., Carrasco, J., Li, C., & Armand, M. (2019). Designer Anion Enabling Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *Joule*, 3(7), 1689–1702. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2019.05.003>
- Zhang, J., Zhang, Y. F., Li, Y., Ren, Y. R., Huang, S., Lin, W., & Chen, W. K. (2021). Blue-AsP monolayer as a promising anode material for lithium- and sodium-ion batteries: a DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(9), 5143–5151. <https://doi.org/10.1039/D0CP05879C>
- Zhang, X. P., Sun, Y. Y., Sun, Z., Yang, C. S., & Zhang, T. (2019). Anode interfacial layer formation via reductive ethyl detaching of organic iodide in lithium–oxygen batteries. *Nature Communications*, 10(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11544-8>
- Zhang, Y., Feng, J., Qin, J., Zhong, Y. L., Zhang, S., Wang, H., Bell, J., Guo, Z., & Song, P. (2023). Pathways to Next-Generation Fire-Safe Alkali-Ion Batteries. *Advanced Science*, 2301056. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202301056>
- Zhang, Y., Lewis, N. H. C., Mars, J., Wan, G., Weadock, N. J., Takacs, C. J., Lukatskaya, M. R., Steinrück, H. G., Toney, M. F., Tokmakoff, A., & Maginn, E. J. (2021). Water-in-Salt LiTFSI Aqueous Electrolytes. 1. Liquid Structure from Combined Molecular Dynamics Simulation and Experimental Studies. *Journal of Physical Chemistry B*, 125(17), 4501–4513. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.1C02189/SUPPL_FILE/JP1C02189_SI_001.PDF
- Zhang, Y., & Maginn, E. J. (2021). Water-In-Salt LiTFSI Aqueous Electrolytes (2): Transport Properties and Li+Dynamics Based on Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 125(48), 13246–13254. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.1C07581/SUPPL_FILE/JP1C07581_SI_001.PDF
- Zhao, C., Gao, H., Chen, C., & Wu, H. (2015). Reduction of graphene oxide in Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(36), 18360–18364. <https://doi.org/10.1039/c5ta05068e>
- Zhao, D., & Li, S. (2020). Regulating the Performance of Lithium-Ion Battery Focus on the Electrode-Electrolyte Interface. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 8, p. 821). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00821>
- Zhao, X.-T., Guo, J.-Z., Li, W.-L., Zhang, J.-P., & Wu, X.-L. (2023). Two-dimensional conjugated coordination polymer monolayer as anode material for lithium-ion batteries: A DFT study. *Chinese Chemical Letters*, 108715. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2023.108715>
- Zhao, X., Wang, P., Lv, E., Wu, C., Ma, K., Gao, Z., Gates, I. D., & Yang, W. (2021). Screening MXenes for novel anode material of lithium-ion batteries with high capacity and stability: A DFT calculation. *Applied Surface Science*, 569, 151050. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151050>
- Zhao, Y., Pan, M., Kang, X., Tu, W., Gao, H., & Zhang, X. (2018). Gas separation by ionic liquids: A theoretical study. *Chemical Engineering Science*, 189, 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.05.044>
- Zheng, B., Zhu, J., Wang, H., Feng, M., Umeshbabu, E., Li, Y., Wu, Q.-H., & Yang, Y. (2018). Stabilizing Li10SnP2S12/Li Interface via an in Situ Formed Solid Electrolyte Interphase Layer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(30), 25473–25482. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B08860>
- Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., & Lu, L. (2018). Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 389, 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
- Zheng, J., Engelhard, M. H., Mei, D., Jiao, S., Polzin, B. J., Zhang, J. G., & Xu, W. (2017). Electrolyte

- additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nature Energy* 2017 2:3, 2(3), 1–8. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.12>
- Zheng, J., Lochala, J. A., Kwok, A., Deng, Z. D., & Xiao, J. (2017). Research Progress towards Understanding the Unique Interfaces between Concentrated Electrolytes and Electrodes for Energy Storage Applications. *Advanced Science*, 4(8), 1700032. <https://doi.org/10.1002/adv.201700032>
- Zheng, J., Tan, G., Shan, P., Liu, T., Hu, J., Feng, Y., Yang, L., Zhang, M., Chen, Z., Lin, Y., Lu, J., Neuefeind, J. C., Ren, Y., Amine, K., Wang, L. W., Xu, K., & Pan, F. (2018). Understanding Thermodynamic and Kinetic Contributions in Expanding the Stability Window of Aqueous Electrolytes. *Chem*, 4(12), 2872–2882. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2018.09.004>
- Zhu, B., Liu, X., Li, N., Yang, C., Ji, T., Yan, K., Chi, H., Zhang, X., Sun, F., Sun, D., Chi, C., Wang, X., Wang, Y., Chen, L., & Yao, L. (2019). Three-dimensional porous graphene microsphere for high-performance anode of lithium ion batteries. *Surface and Coatings Technology*, 360, 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.104>
- Zhu, J., Duan, R., Zhang, S., Jiang, N., Zhang, Y., & Zhu, J. (2014). The application of graphene in lithium ion battery electrode materials. In *Journal of the Korean Physical Society* (Vol. 3, Issue 1, pp. 1–8). Korean Physical Society. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-585>

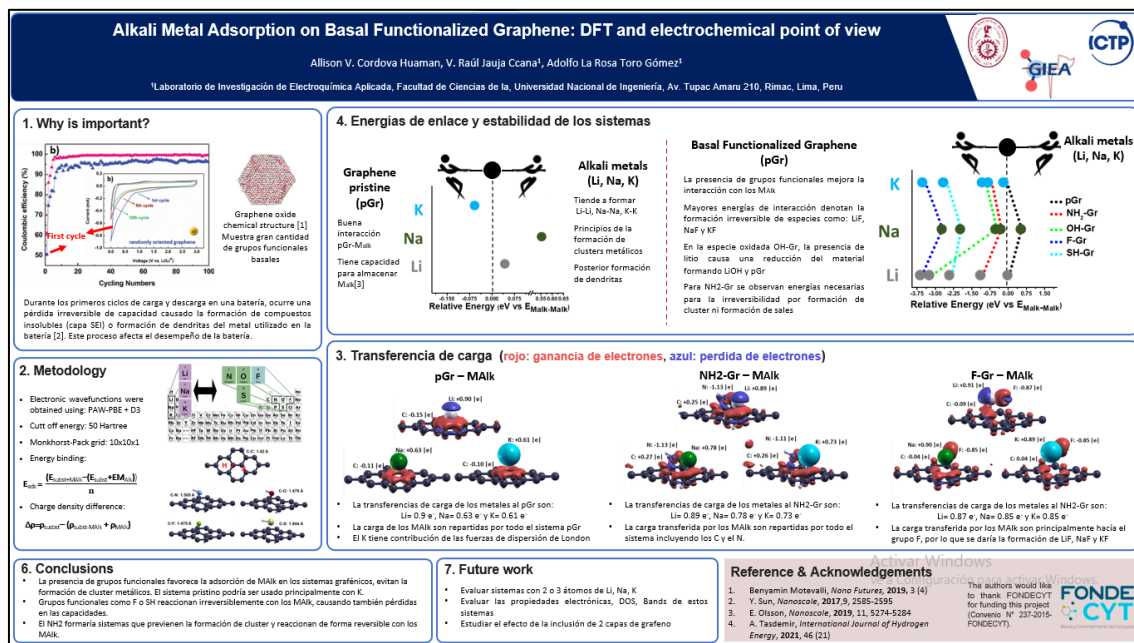
ANEXOS

PARTICIPACION EN EVENTOS INTERNACIONALES

1. Virtual Winter School on Computational Chemistry (Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire CECAM, February 2022)

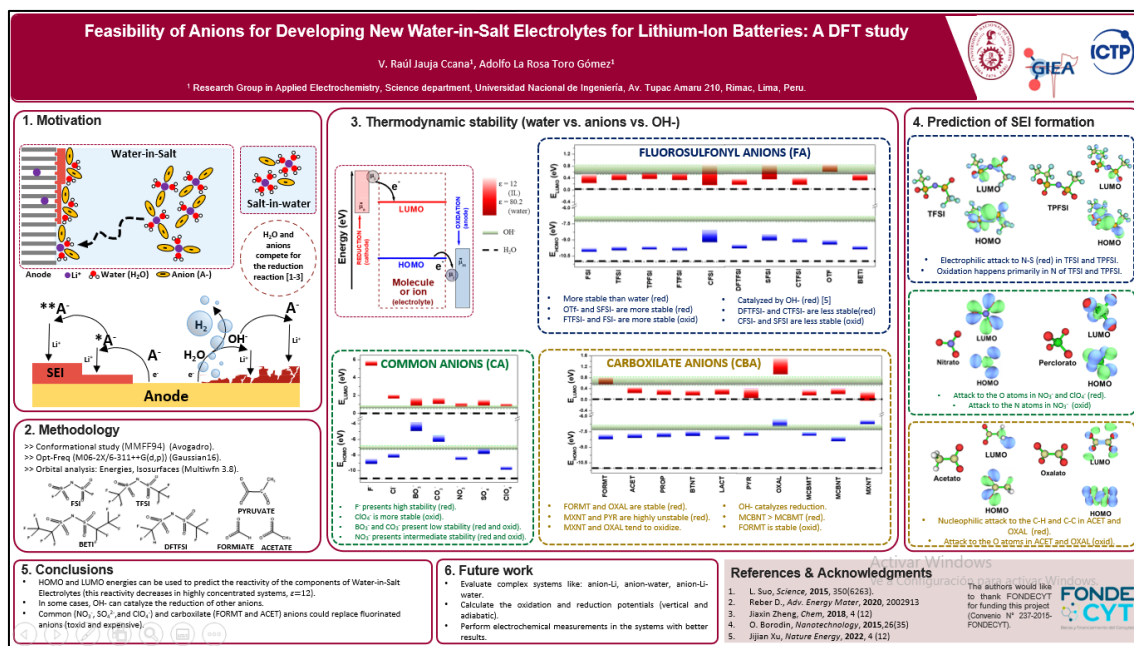


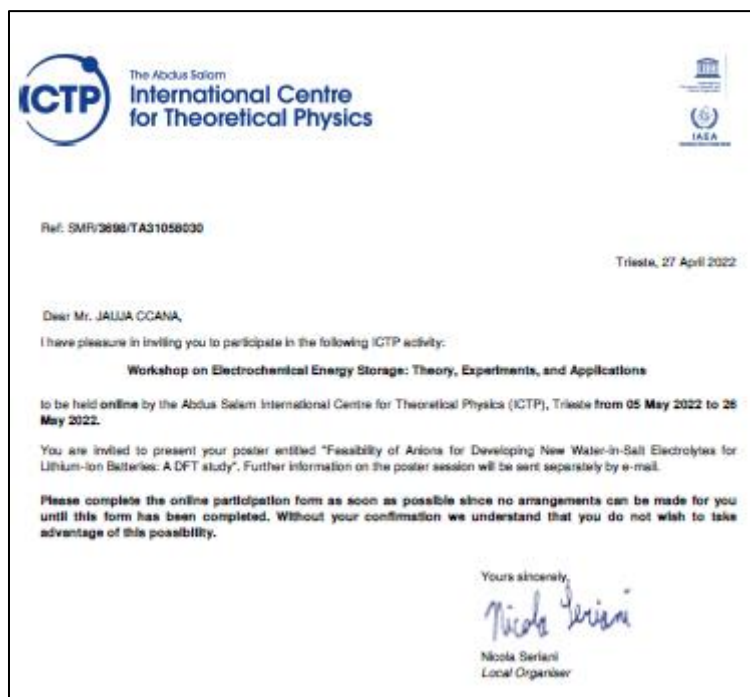
2. Workshop on Electrochemical Energy Storage: Theory, Experiments, and Applications 2022 (International Centre for Theoretical Physics ICTP, May 2022)





3. Workshop on Electrochemical Energy Storage: Theory, Experiments, and Applications (International Centre for Theoretical Physics ICTP, May 2022)





4. Artículos publicados

Journal of The Electrochemical Society, 2023 **170** 040525
 1945-7111/2023/170(4)/040525/23/\$40.00 © 2023 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited

Review—Rational Design of Nitrogen-doped Graphene as Anode Material for Lithium-ion Batteries

Victor Raúl Jauja-Ccana,¹ Lyda La-Torre-Riveros,¹ Allison Cordova-Huaman,¹ Giancarlo Huayta,¹ Luigi Manfredy,¹ Alexander Naupa,¹ Mauricio Isaacs,^{2,3,4} and Adolfo La Rosa-Toro,^{1,5,*}

¹Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú
²Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química y de Farmacia, Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile
³Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados (CIEN-UC), Pontificia, Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile
⁴Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile
⁵Centro para el desarrollo de Materiales Avanzados y nanotecnología-CEMAT, Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias -UNI, Lima, Perú

Nitrogen-doped graphene (N-doped Graphene; includes N-Gr and N-rGO), emerges as an interesting alternative for the development of new anodic materials for the next generation of lithium-ion batteries (LIBs). Due to their characteristics, they can be used both as active materials and in combination with other materials for the formation of composites. As a consequence of the N-Gr synthesis methodology, the physicochemical and structural properties are variable, depending on the number of layers, nitrogen percentage and configuration in the doping product, the presence of oxygenated functional groups, the electroactive area, and the 2D structure or 3D of the material, among others. These properties are closely related to its electrochemical performance, affecting the number of active sites for lithiation, lithium diffusion rate and pathways through a battery system, charge transfer resistance, pseudo capacitive contribution, mechanical stability, among others. In this review, we comprehensively analyze the different characteristics of N-Gr based materials and their relationship with their performance as anodes in LIBs.
 © 2023 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/1945-7111/accab0]

Manuscript submitted January 23, 2023; revised manuscript received March 19, 2023. Published April 25, 2023.



Recent studies on polymer electrolytes containing ionic liquids and their applications in lithium-ion batteries

Luisj Manfredo Marquina^{a, b}, Lyda La Torre Riveros^a, Víctor Jauja Ccama^a, Golfer Muedas-Tajpe^a, Mauricio Isaacs^{c, d, e}, Adolfo La Rosa-Toro^a

Show more

+ Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117819>

Get rights and content

Highlights

- Critical evaluation on advances and perspectives for polymeric electrolytes are discussed.
- Most recent methodologies of polymeric electrolytes synthesis for batteries, specifically for GPEs are reviewed.
- Some reported methodologies about GPEs syntheses are discussed, their advantages and future challenges.
- GPEs avoid lithium dendritic growing, improving significantly the battery cycling life.

5. Manuscritos sometidos

Energy Storage Materials

N-doped multilayer-graphene: synthesis and evaluation as anode material for Lithium-ion batteries —Manuscript Draft—

Manuscript Number:	
Article Type:	Research Paper
Section/Category:	Electrochemical energy storage
Keywords:	N-doped graphene; Pyridine-N; Pyrrole-N; Anode; Lithium-ion batteries
Corresponding Author:	ADOLFO LA ROSA TORO GOMEZ, Dr. National University of Engineering Rimac, Lima PERU
First Author:	Victor Jauja Ccama, MSc
Order of Authors:	Victor Jauja Ccama, MSc Allison Cordova-Huaman Lyda La Torre Riveros Samuel Hevia Mauricio Isaacs Verónica Palomares Teófilo Rijo ADOLFO LA ROSA TORO GOMEZ, Dr.
Manuscript Region of Origin:	South America
Abstract:	In this study, nitrogen-doped multilayer-graphene (N-MLG) was synthesized from electrochemical exfoliated graphene treated with H ₂ O ₂ via hydrothermal reaction under assistance of urea. H ₂ O ₂ treatment increases defects in the multilayer graphene, thereby enhancing nitrogen doping from 3.12% to 4.45%. The chemical, morphological, and electrochemical behavior of this material is investigated using various techniques including FT-IR spectroscopy, Raman microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning transmission electron microscopy (STEM), cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). N-MLG electrode exhibits a reversible lithium storage capacity of 490 mAh/g at 0.1 Ag after 85 cycles and a stable cycling performance with ~100% CE. These results are comparable to those achieved using GO obtained via hazardous and toxic methods. Computational studies were employed to discuss the role played by the various doping configurations (graphitic-N, pyrrole-N, and pyridine-N) present in the material.
Suggested Reviewers:	Yeh Nai-Chang California Institute of Technology ncyeh@caltech.edu Professor Nai-Chang has experience with nitrogen-doped graphene in LIBs. Cao Da-Peng Beijing University of Chemical Technology caodp@mail.buct.edu.cn Professor Da-Peng has worked on experimental and computational methods for graphene materials in LIBs.
Opposed Reviewers:	

Applied Surface Science
A DFT study of Li, Na, and K adsorption on surface of doped and functionalized graphene in alkaline-ion batteries
 –Manuscript Draft–

Manuscript Number:	APSUSC-D-24-03084
Article Type:	Full Length Article
Keywords:	DFT-D3; Functionalized graphene; doped graphene; anode; alkali-ion batteries.
Corresponding Author:	ADOLFO LA ROSA TORO GOMEZ Universidad Nacional de Ingeniería Facultad de Ciencias Lima, PERU
First Author:	Victor Jauja-Ccana
Order of Authors:	Victor Jauja-Ccana ADOLFO LA ROSA TORO GOMEZ
Abstract:	In this study, DFT-D3 calculations were utilized to explore the impact of doping with N, O, F, and S, as well as chemical functionalization with -NH ₂ , -OH, -F, and -SH, on the structural, electronic, and electrochemical properties of graphene and their potential application as anodic materials for alkaline-ion batteries. The conductive properties of the materials were assessed after the doping and functionalization procedures using density of states (DOS) and band structures. The stability of Li, Na, and K metals against dendritic growth in doped and functionalized graphene materials was assessed based on their adsorption energies. Furthermore, the potential formation of a solvent-electrode interface layer (SEI) in these materials was investigated by analyzing the adsorption energy of the species formed from the reaction between metallic atoms and functional groups. The results suggest that, in certain cases, functionalizing and doping graphene can improve its properties, making it an attractive option for developing new graphene-based materials to be used as anodic materials in alkaline-ion batteries.
Suggested Reviewers:	Jianqiu Zhou Nanjing Tech University zhouj@njtech.edu.cn Professor Zhou has experience in applying DFT methods to study energy storage systems, including lithium-ion batteries and others. Miaoqin Chen China Jiliang University phycmq@cjlu.edu.cn Miaoqin Chen has experience studying 2D materials for use in energy storage. He uses first-principle methods to evaluate the behavior of materials in anodes for metal-ion batteries. Zhao Yan Professor, Wuhan University of Technology yan2000@whut.edu.cn Prof. Zhao Yan has experience applying Density Functional Theory methods to battery materials, including electrodes and electrolytes.

Feasibility of Anions, Co-solvents, and Additives for Developing New Concentrated Aqueous Electrolytes for Alkali-Ion Batteries: A DFT study

Victor R. Jauja-Ccana^a, Mariela Cabeza-Alvarez^a, Jhonatan Jauja-Ccana^b, Lyda La Torre^a, Adolfo La Rosa-Toro^{a,c*}

^aLaboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Peru.

^bDepartamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Peru

^cCentro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología (CEMAT), Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Peru

*Corresponding author

Tel.: 0051983511601

E-mail address: toro@uni.edu.pe

Abstract

Superconcentrated aqueous electrolytes are emerging as a new class of liquid electrolytes with various properties beneficial for advanced battery applications. This work, using a density functional theory (DFT) method, develop a faster computational screening approach to analyze the electrochemical stability and ionic conductivity for a large number of anions, additives, and co-solvents to develop superconcentrated aqueous electrolytes. A total of 150 species among anions, additives and co-solvents, were analyzed through energy frontier orbitals (HOMO-LUMO), vertical, adiabatic redox potential, and electrostatic potential (ESP). Our calculations reveal adiabatic redox potential is the most adequate for predicting electrochemical stability window properties. These calculations provide a theoretical guide for further experimental and computational studies of superconcentrated aqueous electrolytes.

Keywords: Computational screening, aqueous electrolytes, alkali-ion batteries, electrochemical windows stability

