



GRADO EN INGENIERÍA EN AUTOMOCIÓN

TRABAJO FIN DE GRADO

***ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LAS
BATERÍAS DE ION-LITIO (LIB)***

Alumno: <JUANTORENA, POLO, ANDONI>

Director: <ALVAREZ, GORDEJUELA, JON>

Curso: <2022-2023>

Fecha: <06 / 07 / 2023>

Índice

Nomenclatura	7
1. Introducción	8
2. Objetivos de la investigación.....	11
3. Baterías de iones de litio: fundamentos teóricos.....	13
3.1 Definición	13
3.2 Funcionamiento	15
3.3 Características y ventajas.....	16
3.4 Aplicaciones en automoción	16
4. Mecanismos de degradación de las LIBs	19
4.1 Crecimiento de la capa SEI	20
4.2 <i>Plating</i> de litio	22
4.3 Cambio estructural y descomposición del electrodo positivo	24
4.4 Fractura de partículas.....	26
4.5 Acoplamiento entre mecanismos.....	29
5. Identificación y caracterización de los mecanismos de degradación	32
5.1 Crecimiento de la capa SEI	32
5.2 <i>Plating</i> de litio	33
5.3 Cambio estructural y descomposición del electrodo positivo	33
5.4 Fractura de partículas.....	34
6. Degradación de los electrodos en LIBs.....	37
6.1 Materiales de cátodos	37
6.1.1 Cátodos de intercalación.....	37
6.1.2 Cátodos de conversión	44
6.1.3 Cátodos de Litio-aire	47
6.2 Materiales de ánodos.....	48
6.2.1 Ánodos de metal de litio	49
6.2.2 Ánodos de intercalación.....	51
6.2.3 Ánodos de aleación.....	56
6.2.4 Ánodos de conversión	58
7. Herramientas emergentes de evaluación de la degradación de las LIBs	64
7.1 Técnicas electroquímicas	64
7.1.1 Pruebas de carga/descarga	64
7.1.2 Voltametría cíclica	66
7.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	67
7.2 Técnicas físicas	68
7.2.1 Red cristalina y morfología de partículas	68
7.2.2 Análisis químico	72
7.2.3 Estabilidad térmica.....	76
7.2.4 Caracterización física avanzada.....	78

8. Modelos de degradación de la batería	80
8.1 Tipos de modelos	80
8.1.1 Empírico	81
8.1.2 Físico	81
8.1.3 Modelos de partícula única (SPM)	82
8.2 Crecimiento de la capa SEI	83
8.3 Plating de litio	83
8.4 Cambio estructural y descomposición del electrodo positivo	84
8.5 Fractura de partículas.....	84
8.6 Modelos combinados	85
9. Conclusiones y perspectivas	87
10. Bibliografía.....	90

Índice de ilustraciones

Ilustración 1. Gráfico que muestra la fracción de peso ocupada por los componentes de una celda de batería comercial de iones de litio.	9
Ilustración 2. Objetivos energéticos específicos para aplicaciones automotrices desde el nivel del material hasta el del paquete.	10
Ilustración 3. Principio y características de las baterías de iones de litio.	14
Ilustración 4. Esquema que muestra los componentes básicos de una celda de batería de iones de litio y la ubicación y las consecuencias de los mecanismos de degradación cubiertos en esta revisión, con los mecanismos primarios etiquetados en verde y los mecanismos secundarios etiquetados en rojo oscuro.	15
Ilustración 5. Estructura de capas del sistema de baterías.	18
Ilustración 6. Formación de películas de pasivación mediante reacciones interfaciales.....	21
Ilustración 7. Interacción entre la interfase de electrolito sólido (SEI) y el recubrimiento de litio.	22
Ilustración 8. Diagrama esquemático del comportamiento del <i>plating/stripping</i> del Li para electrodos de Li metálico en donde se ve el cambio de volumen durante el <i>stripping/plating</i> de Li el cual provoca el fallo de SEI y el crecimiento de dendritas de Li.	22
Ilustración 9. Electrodo de grafito después de un recubrimiento extensivo de Li.	23
Ilustración 10. Diagrama esquemático de los mecanismos de degradación a baja temperatura	23
Ilustración 11. Esquema que muestra las diversas consecuencias y causas de la disolución del metal de transición, incluido el vínculo con la formación y el crecimiento de SEI y pSEI.....	26
Ilustración 12. Imágenes de las partículas del cátodo NMC después del ciclo, con áreas azules que indican las regiones vacías.	28
Ilustración 13. Correlación de la tensión de las partículas y la tasa de pérdida de capacidad. ...	28
Ilustración 14. Esquema de la capa SEI constantemente acumulada en superficies de silicio. La delgada capa SEI inicial se agrieta durante la contracción de una partícula sólida de silicio y se forma una nueva SEI en las superficies expuestas, lo que da como resultado una capa SEI muy gruesa después de muchos ciclos.	29

Ilustración 15. Esquema que muestra los vínculos entre la fractura de partículas y el crecimiento de SEI..... 29

Ilustración 16. La compleja interacción entre los mecanismos primario y secundario explicada en esta revisión, que muestra cómo cada uno contribuye a un modo de degradación y cómo estos a su vez se manifiestan en efectos sobre el rendimiento de la celda..... 30

Ilustración 17. Fractura de partículas observada por rayos X de sincrotrón in situ en un sistema modelo SnO durante la litación..... 35

Ilustración 18. Fractura observada con SEM de los electrodos negativos de una celda LGMJ1 18650 después de la degradación, (a y b) nueva y (c y d) envejecida. 36

Ilustración 19. Izq.: Resultados del análisis térmico que demuestran el efecto del área superficial del material activo en el grado de descomposición térmica del Li_xCoO_2 . Der.: Resultados EELS in situ que muestran el papel del área superficial en la inestabilidad térmica de Li_xCoO_2 38

Ilustración 20. Demostración esquemática del mecanismo de disolución de Mn de cátodos de LMO. 40

Ilustración 21. Comparación del perfil de voltaje y la capacidad electroquímica de los cátodos de óxido en capas..... 42

Ilustración 22. Diagrama esquemático que muestra (de izquierda a derecha) (a) metal Li prístino con una capa SEI nativa heterogénea; (b) crecimiento de dendritas de Li durante el revestimiento de Li; (c) pérdida de Li^+ ("Li muerto") y crecimiento de SEI residual durante la eliminación de Li; y (d) crecimiento continuo de SEI y agotamiento de electrolitos después de múltiples ciclos de recubrimiento/desprendimiento. 49

Ilustración 23. Estrategias de ingeniería interfacial para mejorar la deposición de Li: (a) diagrama esquemático que muestra el uso de una película de nitruro de boro hexagonal (h-BN) como una capa SEI artificial para restringir el crecimiento de dendritas. (b) Imágenes SEM que muestran la diferencia en la deposición sobre Li prístino (imagen de la izquierda) y el uso de un revestimiento de nanofibras de poli(acrilonitrilo) (PAN) (imagen de la derecha) para guiar la deposición de Li. (c) Comparación de la composición SEI utilizando la representación 3D de los perfiles de profundidad ToF-SIMS de metal Li prístino (izquierda) y metal Li (derecha) que se fundió, se formó en un lingote, se cortó y se laminó con una varilla de polietileno. 50

Ilustración 24. Estrategias de ingeniería de electrolitos para mejorar la deposición de Li y la estabilidad del ciclo: (d) SEM e imágenes digitales que muestran la utilidad de CsPF_6 como aditivo de electrolitos para homogeneizar la deposición de Li. (e) Imágenes SEM que muestran la diferencia en la morfología de deposición de Li en (izquierda) 1 M LiPF_6 en PC y (derecha) 4 M LiFSI en DME. (f) Imágenes digitales y diagrama esquemático para la construcción de compuestos sólidos de polímero cerámico como una alternativa más segura a los electrolitos líquidos. 51

Ilustración 25. Ejemplos de arquitecturas 3D utilizadas para mejorar el pelado y el revestimiento: (g) utilizando películas independientes de óxido de grafeno reducido (rGO) como anfitrión de Li. (h) Utilizar membranas porosas de nanocables de cobre (CuNW) para contener el revestimiento de Li y suprimir el crecimiento de dendritas de Li. (i) Incrustación de Li en fibras de poliimida no conductoras térmicamente estables..... 51

Ilustración 26. Esquema del proceso de formación de la interfase de electrolito sólido (SEI) del ánodo que muestra (a) capas de grafeno rodeadas de sales de electrolito y solventes por encima de 1.4 V vs Li/Li^+ , (b) la intercalación de carbonato de propileno (PC) con iones de litio en capas de grafeno resultando en exfoliaciones por debajo de 0.9 V vs Li/Li^+ , y (c) formación de SEI estable en electrolito basado en carbonato de etileno (EC) por debajo de 0.9 V vs Li/Li^+ ; lado plano con SEI más delgado y lado del borde con SEI más grueso..... 53

Ilustración 27. Mecanismos de falla de la interfaz de electrolito sólido (SEI) para diferentes materiales de ánodo. (a) El SEI es relativamente estable en el electrodo de grafito, pero aún puede agrietarse debido a la expansión y contracción del volumen durante el ciclo. (b) Se esperan más fallas mecánicas SEI en metales de almacenamiento de Li, como Si o Sn, debido a cambios de volumen más grandes;..... 58

Ilustración 28. (a) Voltaje típico vs perfil de composición de los dos primeros ciclos y medio para un electrodo que contiene un material que reacciona mediante una reacción de conversión, medido frente a un contraelectrodo de Li. Los diferentes procesos que ocurren durante esta compleja reacción se indican en los voltajes apropiados. Las bolas de color gris claro, gris oscuro y negro representan X, Li y M, respectivamente. (b) Evolución de la polarización en voltios (Δ) para varias celdas de $\text{Li}/\text{M}_x\text{X}_z$ que tienen $X = \text{H, P, N, S, O}$ 59

Ilustración 29. Resumen de las características de (a) ánodos de intercalación, (b) ánodos de aleación y (c) ánodos de conversión. (d) Gráfico que muestra la energía específica vs densidad de energía volumétrica (basada en el estado litiado) para una variedad de materiales de ánodo con objetivos de energía (líneas azules) para cumplir con los requisitos para vehículos eléctricos con un rango de manejo superior a 500 km y un costo razonable ($< 37000\text{€}$)..... 63

Ilustración 30. Curvas de carga/descarga de los ciclos 1, 2 y 3 de NMC811-Li..... 64

Ilustración 31. La constante de red c y la capacidad diferencial en función del voltaje de la celda para NMC811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) (3–4.4 V). 65

Ilustración 32. Voltametría cíclica de los tres primeros ciclos de una celda de moneda de NMC 811/Li. 67

Ilustración 33. El diagrama de Nyquist de NMC 811. Der: El diagrama de Nyquist de NMC 811 recubierto con SiO_2 68

Ilustración 34. Datos XRD-CT recolectados para una celda Ni-MH ciclada: (i) intensidad sumada en el rango q de 20 a 23 \AA^{-1} , (ii) intensidad en $q = 1,26 \text{ \AA}^{-1}$, que representa la fase del cátodo; (iii) intensidad en $q = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$, que representa la fase del ánodo, (iv) intensidad en $q = 3.09 \text{ \AA}^{-1}$ que representa el acero, y (v) la intensidad en $q = 1.40 \text{ \AA}^{-1}$ representando componentes amorfos. 69

Ilustración 35. (a) Región de datos de difracción de polvo de neutrones in operando (NPD) que muestran los reflejos de LiFePO_4 (negro) y FePO_4 (rojo) y el perfil potencial. Las flechas rojas indican el final de la carga y las flechas negras indican el final de la descarga. El sombreado gris del perfil potencial indica el dominio de LiFePO_4 del electrodo positivo y el sombreado rojo indican el dominio de FePO_4 . (b) Gráfica de contorno de datos de difracción de polvo de neutrones operando NPD para el $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ //Batería LTO con intensidad mostrada en color con la escala a la derecha. El voltaje se muestra en blanco..... 70

Ilustración 36. Nanomecánica de partículas individuales en baterías in operando a través de mapeo de tensión sin lentes. Distribución de deformación interior en secciones transversales seleccionadas en las posiciones que se muestran en la figura más a la izquierda. Las secciones transversales de tensión de una sola partícula muestran el inicio de la tensión de coherencia y los patrones de rayas resultantes a 8.143 y 8.142 Å . Tener en cuenta que el primer corte tiene una escala diferente a los otros dos. El azul y el rojo representan las fases α y β , respectivamente, para las secciones transversales de 8.143 y 8.142 Å 71

Ilustración 37. Resumen de cambios electroquímicos, cristalográficos y morfológicos del Li_2MnO_3 . Electrodo LiMO_2 durante la carga y descarga. 73

Ilustración 38. Perfiles de tasa de evolución de carga específica y CO_2 y O_2 versus potencial de cátodo durante la primera y la segunda carga de cuatro cátodos basados en NMC. 75

Ilustración 39. Espectros Raman de electrodos NMC111 y NMC811 frescos y almacenados antes del ciclo, medidos en el aire dentro de ~ 1 h con las muestras no tratadas antes de las mediciones. 76

Ilustración 40. b. Trazas DSC y c. Curvas TGA de FCG $\text{Li}_{0.25}(\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.30})\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.25}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ y $\text{Li}_{0.27}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ electroquímicamente delitiados cargados a 4.3 V. 77

Ilustración 41. d) Tasa de autocalentamiento en función de la temperatura para muestras de electrodos NMC delitiados que reaccionan con electrolitos en experimentos con calorímetros de velocidad acelerada e) Mediciones de calorimetría isotérmica del flujo de calor de polarización extraída, entropía y reacciones parasitarias..... 78

Ilustración 42. Descripción general y ejemplos representativos de las técnicas utilizadas que caracterizan los electrodos de batería que van desde la escala de angstrom hasta la escala de centímetros y más allá. (a) Imagen de microscopía electrónica de efecto túnel (STEM) de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) de un óxido de metal de transición rico en litio y manganeso (LMR). (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del gradiente de nanovarillas de partículas catódicas de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}]\text{O}_2$. (c) Representación 3D del ensamblaje del “jelly roll” dentro de una celda pouch de LIB utilizando tomografía computarizada (TC) de rayos X sincrotrón. La estera térmica indica el valor de adsorción de rayos X del material. 79

Ilustración 43. Ilustración de modelado de baterías multiescala, representado por modelos empíricos y basados en la física. 81

Ilustración 44. Durante la extracción, el metal Li se disuelve nuevamente en el electrolito y luego se intercala en electrodos positivos y negativos..... 84

Ilustración 45. La degradación se divide en tres etapas: aceleración, estabilización y saturación. 85

Ilustración 46. Resumen de las estrategias más destacadas utilizadas para mitigar la degradación de los electrodos de las baterías de iones metálicos, entre las que se incluyen (a) el diseño de electrolitos para mejorar la formación de SEI/CEI y la estabilidad del ciclo, (b) la ingeniería de la interfaz con revestimientos protectores para evitar la descomposición de las partículas de material activo durante el ciclo, (c) el control de la composición de las partículas del electrodo, (d) la optimización sintética para controlar la morfología de las partículas, (e) el uso de compuestos hechos de andamios conductores y materiales activos. (f) diseño de nuevas arquitecturas de electrodos para superar los cambios de volumen y mejorar las propiedades de transporte. 89

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de materiales de electrodos y sus capacidades específicas..... 26

Tabla 2. Volúmenes de diferentes compuestos de Li-Si observados en operando. 27

Tabla 3. Condiciones experimentales requeridas para desencadenar una variedad de mecanismos de degradación, como guía para los experimentos 36

Nomenclatura

AC	Corriente alterna
BMS	Sistema de gestión de baterías
CE	Eficiencia de carga
CEI	Interfaz de electrolito cátodo
DEC	Carbonato de dietilo
DMC	Carbonato de dimetilo
DV	Voltaje diferencial
DVA	Análisis de voltaje diferencial
EC	Carbonato de etileno
ECM	Modelo de circuito equivalente
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
EMC	Carbonato de etilo y metilo
EMF	Fuerza electromotriz
EV	Vehículo eléctrico
GDL	Capa de difusión de gas porosa
HEV	Vehículo eléctrico híbrido
HPC	Computación de alto rendimiento
IC	Capacidad incremental
ICA	Análisis de capacidad incremental
ICL	Pérdida de capacidad irreversible
LAM	Pérdida de material activo
LE	Pérdida de electrolito
LIB	Batería de ion de litio
LLI	Pérdida de inventario de litio
NE	Electrodo negativo o ánodo
OCV	Voltaje de circuito abierto
P2D	Modelo pseudo bidimensional
PC	Carbonato de propileno
PE	Electrodo positivo o cátodo
PHEV	Vehículo eléctrico híbrido enchufable
SEI	Interfaz de electrolito sólido
SoC	Estado de carga
SoH	Estado de salud
SPM	Modelo de partícula única
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TM	Metal de transición
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

1. Introducción

En las últimas tres décadas, las baterías de iones de litio (LIB) han contribuido enormemente a los avances de la era digital. Motivados por la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ y la transición urgente de combustibles fósiles a fuentes de energía limpia y sostenible, las LIBs han recibido mucha atención académica e industrial desde su comercialización. Al darse cuenta de que el litio podría intercalarse en el grafito y permanecer ionizado (como Li⁺) con la red de grafito aceptando un electrón para el equilibrio de carga (LiC₆), el término “batería de iones de litio” fue acuñado y comercializado por Sony en 1991 [1], [2]. Estimuladas por las constantes innovaciones tecnológicas, los subsidios gubernamentales y los mercados prósperos de, por ejemplo, la electrónica de consumo y los vehículos eléctricos (EV), las LIBs han logrado un progreso considerable. Las LIBs se han convertido en la opción preferencial de suministro de energía en la electrónica de consumo y están ingresando constantemente a nuevos segmentos de mercado debido a sus propiedades superiores en términos de almacenamiento rápido de energía, alto contenido práctico de energía, eficiencia energética, tamaño de batería ajustable y características de seguridad de aplicación suficiente en comparación con otras baterías [3]–[5]. La expansión de las LIBs desde la electrónica de consumo hasta aplicaciones de transporte y almacenamiento de energía a gran escala ha hecho que la comprensión de los muchos mecanismos responsables de la degradación de la batería sea cada vez más importante. La aplicación generalizada de las LIBs en sistemas de almacenamiento en red y transporte a gran escala requiere un rendimiento altamente estable y seguro de las baterías en condiciones de servicio diversas y prolongadas.

Las LIBs tienen grandes ventajas de alta energía y densidad de potencia, larga vida útil, respeto al medio ambiente, y han sido ampliamente estudiadas y utilizadas en el área de la electrónica de consumo en los últimos años [6]–[8]. Estas LIBs de alta densidad de energía son la clave para habilitar la próxima generación de tecnologías de energía verde y sostenible [8]–[12]. Las celdas individuales que tienen un tamaño pequeño y una energía limitada son buenas para la electrónica portátil, mientras que los paquetes de baterías se pueden usar para aplicaciones de alta energía, como los vehículos eléctricos. En muchas aplicaciones, la carga de trabajo y los requisitos de rendimiento para la misma batería son diferentes si el escenario cambia. Debido a ventajas significativas como densidades de energía altas, potenciales galvánicos altos, rangos de temperatura amplios, ausencia de efectos de memoria y vida útil prolongada, se han empleado ampliamente en diversas aplicaciones.

La LIB ha sido, con mucho, la más exitosa, permitiendo la revolución inalámbrica de la electrónica portátil (p.ej., teléfonos móviles, portátiles, cámaras digitales, herramientas eléctricas, etc.) y emergiendo como la batería de elección para vehículos eléctricos (EV) y almacenamiento de energía intermitente (es decir, de energía eólica y solar) debido a su alta densidad energética y costos decrecientes [12], [13]. Sin embargo, las LIBs tradicionales también suelen ser un factor limitante; en la electrónica portátil, las LIBs suelen ocupar una gran parte de la masa y el volumen, y los vehículos eléctricos alimentados por las LIBs suelen ofrecer rangos de conducción pequeños o son caros debido a los costes de los grandes paquetes de una LIB y los sistemas de mantenimiento [12]–[16].

Los avances en la investigación de las LIBs, como se ha comentado, han ampliado su aplicación al sector de la automoción. Hoy, las LIBs prometen el potencial de un sector de transporte con emisiones de gases de efecto invernadero reducidas para contrarrestar el cambio climático. Sin embargo, se deben cumplir requisitos desafiantes con respecto a la carga rápida, densidad de

energía, seguridad y vida útil para vehículos eléctricos costosos que funcionan con baterías para lograr la implementación en el mercado.

Hoy en día, los vehículos propulsados por motores de combustión interna se debaten controvertidamente sobre su contribución al cambio climático [17], [18]. Legisladores como la Unión Europea (UE) consideran que la aplicación de vehículos alimentados por baterías o pilas de combustible es una alternativa para satisfacer las disposiciones legales impulsadas por la protección del clima (por ejemplo contaminación por partículas en las grandes ciudades, objetivos de reducción de emisiones CO₂ para los fabricantes de automóviles) [19]–[22]. En particular, el uso de fuentes de energía renovable promete el potencial de neutralidad de carbono para los EVs en términos de producción y suministro de energía [23], [24]. Dado que la LIB (con un tamaño de batería de hasta 100 kWh) es el componente más costoso en un vehículo eléctrico totalmente alimentado por batería (BEV) de hasta 100 €/kWh en el nivel de celda, la vida útil es eminentemente importante para poder competir económicamente con los motores de combustión interna [25]–[28]. Las mayores demandas de una LIB en el campo de la aplicación automotriz, como densidades de energía mejoradas, capacidades de carga rápida y seguridad mejorada, van acompañadas de fenómenos que afectan negativamente el rendimiento de la celda.

La Ilustración 1 muestra el desglose del peso ocupado por los componentes de la celda de una LIB y la Ilustración 2 los objetivos energéticos específicos para una LIB en aplicaciones de automoción [15], [16], [25], [29], [30]. Aunque los materiales activos del cátodo y el ánodo ya comprenden los componentes más grandes y pesados de las LIBs, aumentar aún más la densidad de energía de la batería requiere reducir el peso y el volumen proporcionales de las membranas separadoras y los colectores de corriente de lámina metálica. Esta búsqueda ha motivado una importante investigación sobre el desarrollo de materiales y arquitecturas de electrodos de alta capacidad que almacenan más Li⁺ por unidad de masa y volumen [12]–[16].



Ilustración 1. Gráfico que muestra la fracción de peso ocupada por los componentes de una celda de batería comercial de iones de litio [30].

Specific energy targets from material to pack level

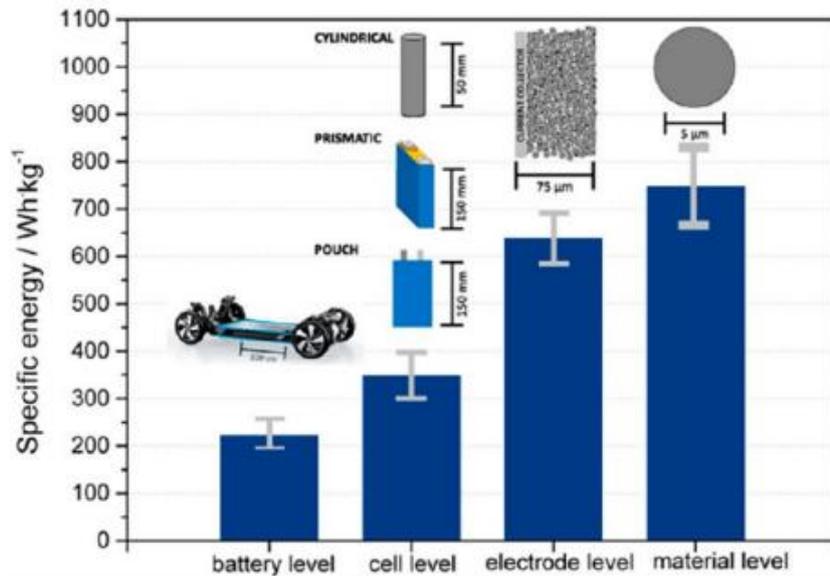


Ilustración 2. Objetivos energéticos específicos para aplicaciones automotrices desde el nivel del material hasta el del paquete [28].

Comprender la degradación de la batería es fundamental para la descarbonización rentable tanto de las redes de energía como del transporte [31]. La rápida expansión del mercado de las LIBs [32] está reduciendo los costos, pero hacer que las LIBs duren más es igual de importante. Esto mejora la economía de la vida útil, permite garantías más prolongadas [33] y diluye los impactos ambientales asociados con la extracción y fabricación de materias primas [34], [35]. Aunque las LIBs se han convertido en la batería elegida para los vehículos eléctricos y las redes inteligentes a gran escala, se dedican importantes esfuerzos de investigación a identificar materiales que ofrezcan una mayor densidad de energía, una vida útil más larga, un costo más bajo y/o una seguridad mejorada en comparación con las de las LIBs convencionales basadas en electrodos de intercalación. La vida útil del ciclo y la seguridad se han convertido en la principal preocupación, lo que ha provocado un aumento significativo en la investigación sobre la física de la degradación de la batería. En 2005 se publicó una revisión exhaustiva de la degradación de la LIB [7], pero la expansión de las aplicaciones de las LIBs ha provocado muchas más revisiones en los últimos años, cada una con un enfoque diferente. Hendricks et al. [36] y Birklet al. [37] se centraron en diagnosticar la degradación, Han et al. [38] y Tomaszewska et al. [39] se centraron en el efecto de las condiciones del ciclado, y Edge et al. [40] se centraron en las interacciones entre los diferentes mecanismos de degradación.

2. Objetivos de la investigación

La necesidad de estudiar la degradación de las LIBs es con el objetivo de comprender los factores que contribuyen a la pérdida de capacidad y vida útil de estas baterías. Las LIBs son ampliamente utilizadas en una variedad de dispositivos, desde teléfonos móviles hasta vehículos eléctricos, y su degradación puede tener un impacto significativo en su rendimiento y eficiencia.

Un complejo estudio sobre la degradación de las LIBs es importante por varias razones:

- (i) Mejorar la eficiencia y rendimiento de las baterías. Comprender los procesos de degradación ayuda a identificar los factores que limitan la capacidad y vida útil de las baterías. Esto permite el desarrollo de estrategias de diseño y fabricación para mejorar la eficiencia y rendimiento de las baterías, lo que se traduce en una mayor duración de la carga, tiempos de ejecución más largos y una mejor experiencia para los usuarios.
- (ii) Prolongar la vida útil de las baterías. Las LIBs tienen una vida útil limitada, y su degradación es uno de los principales factores que contribuyen a ello. Al comprender los mecanismos de degradación, es posible desarrollar técnicas de gestión de la batería y estrategias de carga/descarga que minimicen la degradación y prolonguen la vida útil de la batería. Esto es especialmente relevante en aplicaciones de alto costo, como vehículos eléctricos o sistemas de almacenamiento de energía a gran escala.
- (iii) Optimizar la seguridad de las baterías. La degradación de las LIBs puede llevar a problemas de seguridad, como sobrecalentamiento, fugas químicas o incluso incendios. Al estudiar los mecanismos de degradación, se pueden identificar las condiciones que pueden provocar fallos y desarrollar medidas de seguridad adecuadas. Esto es crucial para garantizar la seguridad de los dispositivos y sistemas que utilizan estas baterías, especialmente en aplicaciones críticas como aviones, equipos médicos o sistemas de almacenamiento de energía en el hogar.
- (iv) Impulsar la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías. Los estudios sobre degradación de las LIBs ayudan a identificar las limitaciones y desafíos actuales en esta tecnología. Esto impulsa la investigación y el desarrollo de nuevas soluciones, como materiales de electrodos mejorados, electrolitos más estables o sistemas de gestión de baterías más eficientes. Estos avances pueden conducir a baterías más duraderas, seguras y eficientes, y fomentar la adopción de tecnologías de energía limpia y sostenible.

El objetivo principal del Trabajo Fin de Grado (TFG) es realizar una revisión exhaustiva de la literatura científica y técnica disponible sobre la degradación de las LIBs, con el fin de comprender los mecanismos de degradación que afectan su rendimiento y vida útil, y extraer conclusiones significativas sobre posibles estrategias y recomendaciones para mitigar dicha degradación.

Para alcanzar este objetivo, se llevarán a cabo las siguientes tareas:

- Realizar una revisión exhaustiva de la literatura científica y técnica relacionada con la degradación de las LIBs. Esto implicará la recopilación y análisis de estudios previos, artículos científicos, informes técnicos y cualquier otra fuente relevante de información para obtener una comprensión completa de los diferentes factores y mecanismos de degradación que afectan el rendimiento y la vida útil de estas baterías.

- Analizar críticamente la información recopilada y extraer conclusiones significativas sobre los mecanismos de degradación más relevantes. Esto implicará identificar los factores clave que contribuyen a la degradación, y comprender cómo interactúan para afectar el rendimiento y la vida útil de las baterías.
- Identificar posibles estrategias y recomendaciones que puedan ser aplicadas para mitigar la degradación de las LIBs. Estas estrategias pueden incluir mejoras en los procesos de fabricación, la optimización de los sistemas de gestión de baterías, el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías, entre otros enfoques.
- Utilizar esta memoria como base para futuras investigaciones y contribuir al avance de la tecnología de las LIBs.

En este TFG, se abordará el estudio de las LIBs desde diferentes perspectivas. Una vez hecha la introducción en la que se contextualiza la importancia de este tema, y haber establecido los objetivos de la investigación, que se centran en comprender los mecanismos de degradación y desarrollar modelos predictivos, a continuación, se profundizará en los fundamentos teóricos de las LIBs, definiendo su funcionamiento, características y ventajas, así como sus aplicaciones en el ámbito de la automoción. Posteriormente, se analizará los mecanismos de degradación, incluyendo el crecimiento de la capa SEI, el *plating* de litio, el cambio estructural y la descomposición del electrodo positivo, así como la fractura de partículas, destacando el acoplamiento entre ellos. Se procederá con la identificación y caracterización detallada de estos mecanismos, utilizando diversas técnicas y metodologías. A continuación, la memoria se centrará en la degradación de los electrodos, explorando los materiales de cátodos y ánodos, desde los cátodos de intercalación y conversión hasta los ánodos de metal de litio, intercalación, aleación y conversión. Además, se presentará las herramientas emergentes de evaluación de la degradación, como las técnicas electroquímicas, físicas y de caracterización física avanzada, así como los métodos de análisis químico y la estabilidad térmica. Por último, se profundizará en los modelos de degradación de la batería, abordando los tipos de modelos, como los empíricos y físicos, y explorando cómo se aplican a los diferentes mecanismos de degradación mencionados.

3. Baterías de iones de litio: fundamentos teóricos

3.1 Definición

La definición de las baterías de Li-ion no está completamente autorizada. Sin embargo, se admite comúnmente que una batería que utiliza reacciones de inserción para electrodos positivos y negativos con iones de Li como portadores de carga puede denominarse batería de Li-ion. De acuerdo con esta definición, existen muchos tipos de químicas de celda para las baterías de Li-ion, de modo que el término batería de Li-ion no denota una química de celda única, como el plomo-ácido o el níquel-cadmio, sino que expresa una familia de químicas de celda dentro del ámbito de la definición.

La LIB es un sistema electroquímico complejo que consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, un separador entre los electrodos, una solución electrolítica (o electrolito) absorbida en el separador y una caja de celda para contener todos los componentes de la celda. Los electrodos suelen formarse sobre un sustrato de lámina metálica, de cobre para los ánodos y de aluminio para los cátodos, mediante el recubrimiento de una suspensión compuesta por un material activo, un aditivo conductor, un aglutinante polimérico y un disolvente como la N-metilpirrolidona (NMP) o el agua [41]. El separador suele ser una membrana microporosa de un material polimérico orgánico como el polietileno, el polipropileno o un híbrido de ambos [42], [43], el cual evita cortocircuitos eléctricos entre los dos electrodos pero permite el transporte de iones de litio entre ambos.

La transición de los iones de litio entre el ánodo y el cátodo en el proceso de carga y descarga realiza la conversión de energía eléctrica y química. La degradación de una LIB a menudo se concentra en sus componentes clave desde las perspectivas mecánica y química [37]. Para caracterizar la degradación del rendimiento de una batería, especialmente en términos de la capacidad de almacenamiento y suministro de energía, se han realizado muchos estudios con diferentes procedimientos y protocolos de prueba de la vida útil de la batería. Las métricas de rendimiento correlacionadas con la pérdida de capacidad y el aumento de la resistencia interna se utilizan ampliamente en los sistemas de gestión de baterías [44]–[46]. Tal configuración es apropiada para escenarios de carga de trabajo constante.

La Ilustración 3 [47] muestra el principio y las características de las LIBs, que son muy simples: durante el proceso de carga, el electrodo positivo (cátodo) libera iones de Li al electrodo negativo (ánodo), y en el proceso de descarga, el electrodo negativo suministra iones de Li al electrodo positivo.

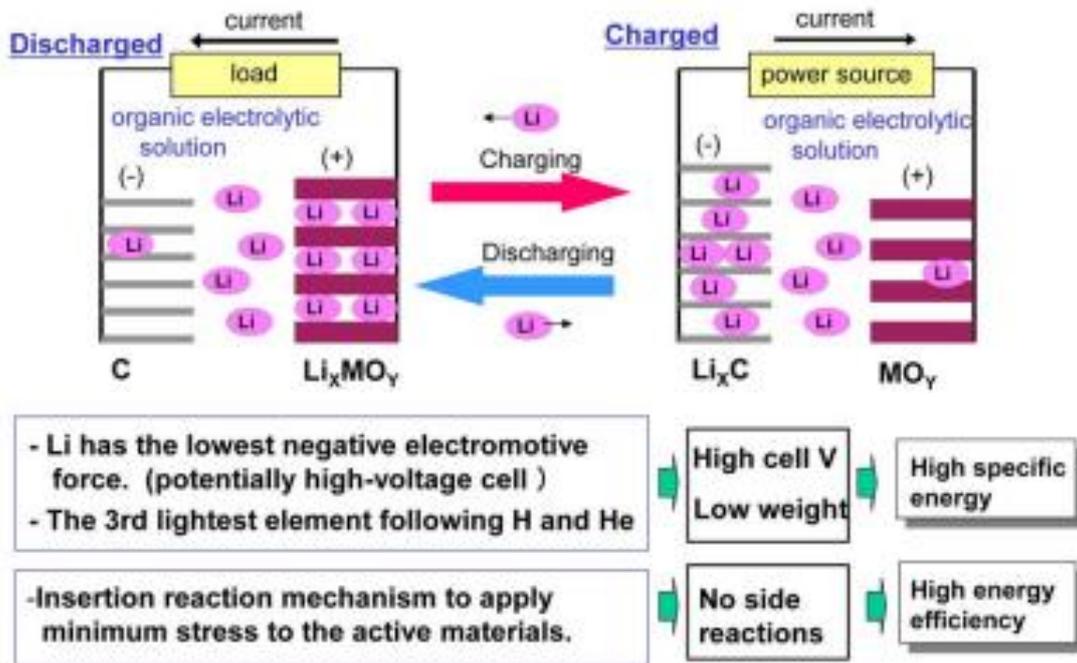


Ilustración 3. Principio y características de las LIBs [47].

La mayoría de las LIBs utilizan materiales de carbono, como el grafito y el carbono duro, como material activo del ánodo. Estos materiales activos anódicos aceptan iones de Li cuando se cargan y los liberan durante la descarga, reacciones que se conocen como reacciones de inserción y extracción. Los potenciales de reacción de estos materiales son mucho más bajos que los de los electrodos de hidrógeno estándar; por lo tanto, el electrolito debe ser estable incluso a estos potenciales más bajos. Esta es la razón por la que los electrolitos orgánicos que consisten en disolventes orgánicos polares apróticos y sales de litio se utilizan para las LIBs en lugar de electrolitos acuosos.

Los materiales activos catódicos deben contener litio elemental en su composición para proporcionar una fuente de iones de litio para las reacciones de la pila con los materiales activos anódicos convencionales. El cobalato de litio (LiCoO_2) se utilizó como material activo catódico durante la primera fase de comercialización de las LIBs.

3.2 Funcionamiento

Como se ha comentado anteriormente, hay seis componentes principales de una batería típica: dos colectores de corriente en contacto con los dos electrodos, entre los cuales tienen lugar reacciones redox, que permiten la carga/descarga; un separador poroso, que evita los cortocircuitos entre los dos electrodos y permite que los iones cargados migren; y el electrolito, que permite una fácil transferencia de carga y es una fuente adicional de iones de litio (Li^+). La Ilustración 4 [48] muestra estos componentes esquemáticamente.

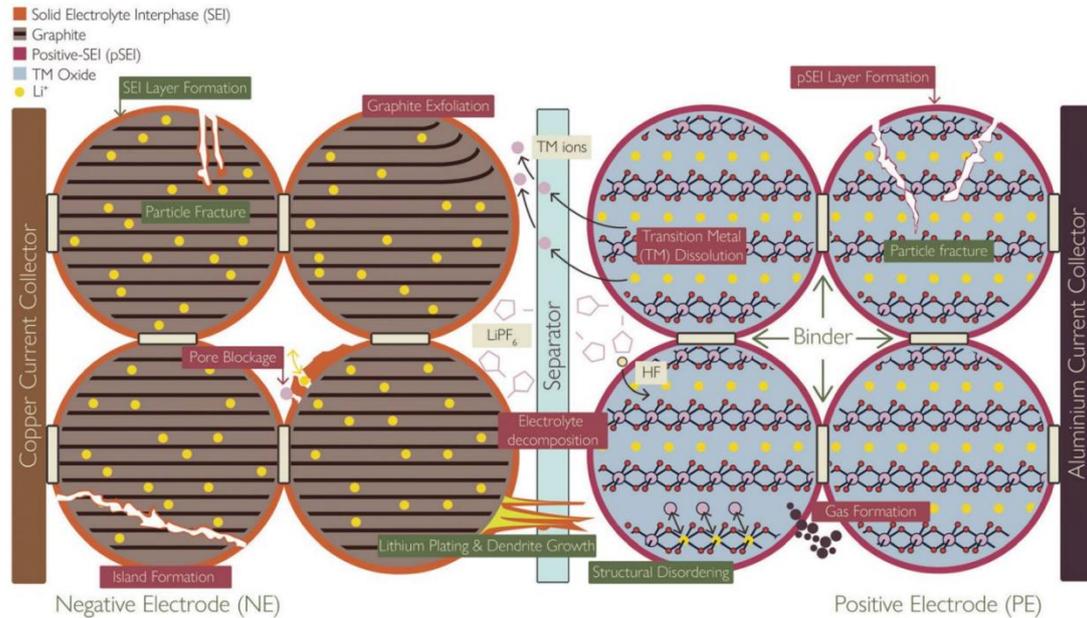


Ilustración 4. Esquema que muestra los componentes básicos de una celda de batería de iones de litio y la ubicación y las consecuencias de los mecanismos de degradación cubiertos en esta revisión, con los mecanismos primarios etiquetados en verde y los mecanismos secundarios etiquetados en rojo oscuro [48].

El electrodo con el mayor potencial, a menudo denominado cátodo, se denomina aquí electrodo positivo (PE). Por lo general, es un material de óxido de metal de transición de litio (TM), capaz de sufrir *delitaci3n* reversible de Li^+ y el factor limitante en la determinaci3n de la densidad de energía de la batería. El otro electrodo, por ejemplo un material de intercalaci3n, generalmente grafito o un material híbrido de grafito [9], a menudo se denomina ánodo o electrodo negativo (NE).

Tanto el PE como el NE son los materiales activos revestidos sobre láminas metálicas (colectores de corriente), que sirven para facilitar el transporte de electrones a los materiales activos. A medida que se polariza una celda para la carga, el PE se oxida, lo que hace que se liberen electrones al circuito externo y que el Li^+ se *delitie* de la estructura cristalina de PE. A medida que los iones migran a trav3s de la celda y del separador para intercalarse entre las capas del material del NE, los electrones fluyen externamente hacia el NE, reduciéndolo y manteniendo la neutralidad de carga. Por lo tanto, ambos materiales deben sufrir cambios estructurales para acomodar el Li^+ . Durante la descarga, tiene lugar el proceso inverso, donde el NE se oxida y el PE se reduce. Por lo tanto, los iones de litio y los electrones se transportan de un lado a otro en forma de 'silla mecedora' para cargar y descargar la celda. Esto requiere que el Li^+ se extraiga fácil y reversiblemente del PE.

3.3 Características y ventajas

Las características de las LIBs son las siguientes:

- (i) Alto voltaje de celda única
- (ii) Alta energía específica
- (iii) Alta eficiencia energética
- (iv) Larga vida útil.

Las LIBs tienen tensiones de celda única elevadas, en torno a 3-4 V, lo que se debe a los potenciales más bajos de los materiales activos del ánodo. Las altas energías específicas dependen de los voltajes de celda más altos, porque una energía específica es el producto del voltaje de celda y la capacidad específica, donde 3-4 V es un voltaje de celda extraordinariamente alto para las baterías secundarias; las energías específicas de las LIBs son 1.5 veces mayores que las de las baterías de níquel-hidruro metálico, cuyo voltaje de celda única es de sólo 1.2 V, a pesar de tener capacidades específicas mayores que las de las LIBs. Las altas eficiencias de carga-descarga, que son el producto de las eficiencias coulombicas (corriente eléctrica) y de voltaje, se deben a la alta eficiencia coulombica debido a las reacciones simples de la celda sin reacciones secundarias, y a la alta eficiencia de voltaje, que también se atribuye al alto voltaje de celda.

El carácter de larga duración se atribuye a reacciones de celda simples sin reacciones laterales y a reacciones de inserción sin cambios morfológicos significativos en los materiales activos durante los ciclos normales de carga-descarga. Esta situación es muy diferente de la de las baterías secundarias convencionales, como las de plomo-ácido, en las que la reacción de la celda implica disolución-deposición y representa cambios morfológicos completos durante los ciclos de carga-descarga.

El electrolito permite alcanzar los altos voltajes de las LIBs. Sin embargo, la combustibilidad del electrolito plantea problemas de seguridad. Por lo tanto, es una tecnología clave para las LIBs minimizar la causa y el efecto de la combustibilidad del electrolito sin sacrificar el rendimiento.

3.4 Aplicaciones en automoción

Las características de los automóviles son la producción en serie, la integración de un gran número de piezas, la larga vida útil de hasta diez años, la fiabilidad y seguridad en diversas condiciones ambientales y de conducción, y la reducción final de costes; los automóviles son productos de gran tamaño y larga vida útil que se utilizan en todas partes y en cualquier momento por un amplio sector de la población. En consecuencia, los requisitos para las baterías de automoción serán muy severos por este motivo.

Las LIBs para automóviles son diferentes de las baterías de plomo-ácido para automóviles que funcionan para el arranque, la iluminación y el encendido. Se utilizan como fuentes de energía de tracción en vehículos eléctricos híbridos (HEV), vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV) y vehículos eléctricos (EV) [49]. Esta aplicación se encuentra todavía en una fase más joven que la de las aplicaciones de electrónica de consumo; por lo tanto, la mayor parte de la tecnología se basa en las baterías precedentes. Sin embargo, existen algunas diferencias específicas entre las aplicaciones de automoción y las de electrónica de consumo.

Los materiales activos del ánodo y el cátodo son ligeramente diferentes de los de las baterías producidas para productos de electrónica de consumo. La mayoría de las baterías del HEV emplean la química $\text{LiM}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ /carbono duro debido a sus características de alta potencia y

menor tamaño, por lo que el coste del material no supone una gran proporción del coste total del sistema de baterías de HEV. En cambio, las baterías de los EVs suelen adoptar la química LiMn_2O_4 /grafito para reducir el coste de los materiales debido a su mayor tamaño.

La razón por la que los requisitos de las baterías de los HEV son muy diferentes de los de las baterías de los EVs es la siguiente. Un HEV no necesita energía, sino potencia, porque hay mucha energía almacenada en el depósito de combustible, aunque la batería debe ser capaz de proporcionar energía para todo el vehículo durante un corto periodo de tiempo en algunas ocasiones, aunque la energía total sea tan pequeña como 1-2 kWh. Sin embargo, un EV no necesita potencia, sino energía, porque no hay nada en lo que almacenar la energía, aparte de la batería del coche. Por lo tanto, el tamaño y el diseño de las celdas difieren considerablemente entre estas baterías, mientras que otros requisitos del sistema de baterías del coche, como la vida útil, la seguridad, la fiabilidad y el coste, son prácticamente los mismos.

Una de las diferencias más notables entre las LIBs para aplicaciones de automoción y de electrónica de consumo es la tecnología de control del sistema, que favorece el funcionamiento óptimo y seguro de los sistemas multicelda. Los sistemas de control de baterías suelen formar una estructura por capas de controladores de celdas y un controlador de batería. El controlador de celdas se utiliza para supervisar las celdas individuales, transmitir la información al controlador de la batería y recibir y ejecutar órdenes del controlador de la batería. El controlador de la batería recopila información de los controladores de las celdas y los sensores, calcula las capacidades de potencia de entrada/salida, el estado de carga (SoC) y el estado de salud (SoH), determina el estado de encendido/apagado del sistema de baterías, ordena el equilibrio de la capacidad de las celdas a los controladores de las celdas y se comunica con otros controladores del sistema del vehículo. Estas complicadas y pesadas configuraciones y funciones del sistema de control garantizan un funcionamiento seguro, altamente eficiente, fiable y duradero de la batería y de los sistemas del vehículo.

Otra característica importante de esta aplicación es la tecnología de diseño del sistema, que incluye el diseño eléctrico, mecánico y térmico. El objetivo del diseño eléctrico es mantener la seguridad eléctrica, incluso en condiciones de abuso grave, para evitar sobrecargas, sobredescargas, sobrecorrientes, sobrepotencias, corrientes de fuga, cortocircuitos y descargas eléctricas. Las piezas que funcionan con este fin incluyen los sensores de corriente, los sensores de tensión, los detectores de fugas, los interruptores de desconexión, los contactores, los fusibles y los sistemas de control de entrada/salida.

El diseño mecánico tiene por objeto garantizar una resistencia mecánica suficiente en las condiciones que se supone se aplicarán al sistema de baterías, como golpes, vibraciones y dilatación térmica. Aunque las celdas con carcasa metálica tienen suficiente resistencia mecánica para integrarse en módulos o paquetes, las celdas de tipo bolsa tienen una resistencia mínima y, por tanto, requieren un refuerzo adicional.

El diseño térmico es importante para mantener la temperatura de la batería dentro de un rango de temperatura requerido para suprimir la degradación de la batería y evitar el desbordamiento térmico. La gestión térmica se lleva a cabo mediante la eliminación del calor excesivo por enfriamiento con aire o un refrigerante. Para ello es necesario controlar no sólo la temperatura media o total, sino también la distribución de la temperatura. La distribución controlada de la temperatura es necesaria para minimizar las diferencias de rendimiento entre las celdas individuales y lograr el mejor rendimiento de la batería, así como para evitar la degradación desigual de las celdas del módulo que, de lo contrario, acortaría la vida útil del módulo.

La Ilustración 5 [47] muestra la estructura de capas de un sistema de baterías de automoción junto con las funciones aquí descritas. Aunque esta ilustración muestra la estructura del sistema de baterías para una aplicación de automoción, también es aplicable a los sistemas de baterías de almacenamiento de energía. Así pues, la tecnología de sistemas de baterías para automóviles constituye una buena base y referencia para el desarrollo de la tecnología de sistemas de baterías de Li-ion para almacenamiento de energía.

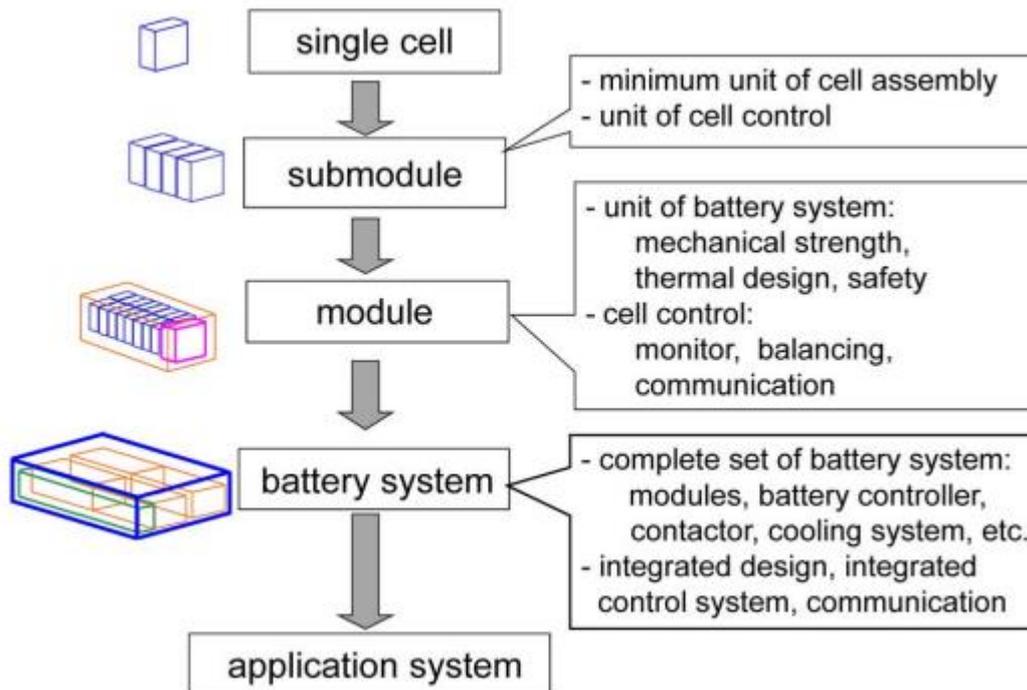


Ilustración 5. Estructura de capas del sistema de baterías [47].

4. Mecanismos de degradación de las LIBs

La degradación se divide en tres niveles: los mecanismos reales en sí mismos, las consecuencias observables a nivel de celda denominadas modos y los efectos operativos, como el desvanecimiento de la capacidad o la potencia.

Con el tiempo y el uso, la capacidad de almacenamiento de las LIBs disminuye y la resistencia interna aumenta [50], debido a una amplia gama de mecanismos de degradación, algunos que ocurren simultáneamente o desencadenan otros mecanismos. Algunos patrones de uso y condiciones operativas conducen a una rápida degradación por uno o más procesos y la interacción entre los mecanismos aún no se comprende bien [51].

Desde la perspectiva del usuario, existen tres factores de estrés externos principales que influyen en la degradación: la temperatura, el estado de carga (SoC) y el perfil de carga. La importancia relativa de cada uno de estos factores varía según la química, el factor de forma y las condiciones históricas de uso, entre otros. Trabajos como los de Birkl et al. [37] han destacado cómo estos factores de estrés pueden influir en los procesos de degradación física subyacentes.

La degradación de la batería se puede describir utilizando tres niveles de detalle. Los mecanismos de degradación describen los cambios físicos y químicos que han ocurrido dentro de la celda. Los mecanismos son el punto de vista más detallado de la degradación, pero también suelen ser los más difíciles de observar durante el funcionamiento de la batería. Los efectos directamente observables de la degradación son el desvanecimiento de la capacidad y el desvanecimiento de la potencia. El desvanecimiento de la capacidad es una reducción de la capacidad utilizable de la celda y el desvanecimiento de la potencia es una reducción de la potencia entregable de la celda después de la degradación. Estos efectos observables son el punto de vista menos detallado de la degradación, pero los más fáciles de medir. Como resultado, muchas medidas prácticas de la degradación de la celda son el desvanecimiento de la capacidad y el desvanecimiento de la potencia.

Entre los mecanismos de degradación y los efectos observables se encuentran los modos de degradación: un método para agrupar los mecanismos de degradación, en función de su impacto general en el comportamiento termodinámico y cinético de la celda. Se destacan cuatro modos, todos los cuales afectan el comportamiento termodinámico de la celda, es decir, la forma de la curva de voltaje de circuito abierto (OCV) y la capacidad teórica máxima de la celda.

En primer lugar, la pérdida de material activo (LAM), que se produce tanto en los electrodos positivos como en los negativos. Este modo agrupa mecanismos que conducen a una reducción del material disponible para la actividad electroquímica.

En segundo lugar, los grupos de mecanismos de pérdida de inventario de litio (LLI) dan como resultado una reducción de la cantidad de litio ciclable disponible para el transporte entre electrodos.

En tercer lugar, más frecuentemente asociada con LLI, es la deriva estequiométrica, donde los electrodos se desequilibran entre sí [48].

Finalmente, el cambio de impedancia agrupa aquellos mecanismos que afectan el comportamiento cinético de la celda.

En la literatura se han utilizado varios términos para consultar este modo. Han et al. [38] utilizan el término aumento de la resistencia, mientras que Vetter et al. [7] utilizan el término aumento de impedancia. Todos estos términos conducen a la misma agrupación de mecanismos de degradación. Este modo fue dividido aún más por Dubarry et al. [52], dos modos denominados "aumento de la resistencia óhmica" y "degradación de la velocidad faradaica". El primero surge a través de la degradación de las vías de conducción electrónica en la celda, que ocurre a través de mecanismos como la corrosión del colector de corriente. La degradación de la tasa faradaica ocurre principalmente a través de electrodos que no reaccionan con los iones de litio al mismo ritmo que ocurriría al comienzo de la vida y es causada por mecanismos como el crecimiento de SEI y el bloqueo de poros. Una causa notable del aumento de la impedancia está relacionada con la pérdida de electrolito (LE), que tiene lugar en la interfaz de ambos electrodos debido a varios mecanismos, como la formación de SEI, altos voltajes, alta temperatura, recubrimiento de litio o reacción con la contaminación por humedad resultante en la formación de ácido fluorhídrico (HF). Estos son mecanismos clave de degradación y se analizan en detalle a continuación. Además, a medida que se reduce el volumen de electrolito, se pueden secar los poros y las áreas locales dentro de ambos electrodos, por lo que la LE conduce a la LAM, pero también conduce a una mayor concentración de sal de litio.

4.1 Crecimiento de la capa SEI

Principios. El SEI es una capa de pasivación en la mayoría de las superficies del NE [53]–[56], como se puede ver en la Ilustración 6 [57], que tiene las propiedades de un electrolito sólido y se forma cuando el electrolito líquido entra en contacto con la superficie conductora de electrones del NE. En primer lugar, el Li^+ del cátodo y los compuestos orgánicos del electrolito reaccionan con el ánodo de grafito produciendo una capa SEI con un espesor generalmente estimado entre unos pocos angstroms hasta decenas de nanómetros [58]. Por lo general, opera a voltajes por debajo de la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito [7], [50], acelerando los procesos redox descomponiendo irreversiblemente el electrolito, lo que lleva a la pérdida de electrolito. Los electrodos de metal de Li desarrollan esta capa SEI, así como el grafito [59], [60]. Se ha observado una variedad de compuestos dentro de la SEI, por ejemplo: fluoruro de litio (LiF), carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de metilo de litio ($\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$), dicarbonato de etileno y litio ($\text{LiOCO}_2\text{CH}_2$)₂ y óxido de litio (Li_2O) [61].

La capa SEI se forma inicialmente en el primer ciclo de la celda, lo que resulta en una reducción sobre el 10% en la capacidad, pero luego sirve para detener una mayor reacción del electrolito en el NE [62]. Sin embargo, el grosor de la capa SEI aumenta (predominantemente en el grafito en el NE) a medida que la celda envejece. El crecimiento podría deberse a varias razones, incluidas la difusión de moléculas de solvente a través del SEI existente, nuevas superficies de electrodos expuestas que resultan del agrietamiento y la deposición de productos de reacción secundarios, como iones de Li y TM chapados disueltos del PE, que reaccionan con el electrolito para formar SEI. El crecimiento de SEI es difícil de controlar, ya que depende en gran medida del tipo de material y la morfología del ánodo, la temperatura de la batería, la composición del electrolito y las condiciones electroquímicas [63]. La tasa de crecimiento de SEI se correlaciona aproximadamente con la raíz cuadrada del tiempo [64]; a medida que aumenta el espesor de SEI, la tasa de difusión solvente de moléculas se ralentiza.

Mechanistic Model of the SEI

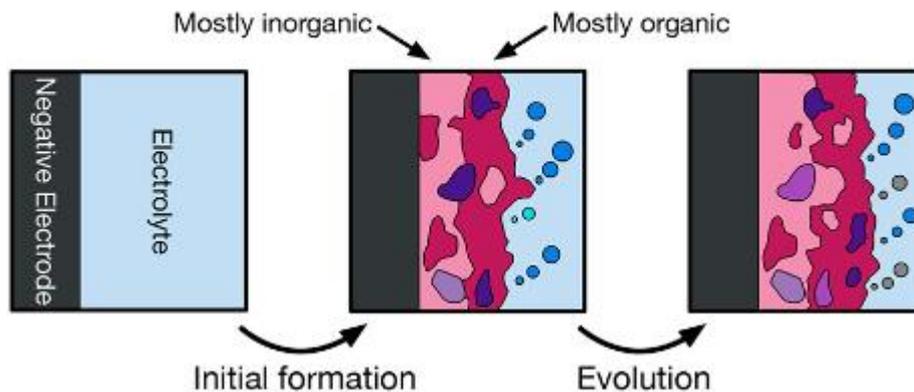


Ilustración 6. Formación de películas de pasivación mediante reacciones interfaciales [57].

Factores exacerbantes y atenuantes. La SEI comienza a formarse tan pronto como el NE se *litia* y se expone al electrolito y crecerá incluso si la batería no se usa [65]. Sin embargo, las altas temperaturas aumentan las tasas de difusión y, por lo tanto, también la tasa de crecimiento de la SEI. Las corrientes altas también conducen al agrietamiento de partículas y a la formación de nueva SEI [66]. En condiciones normales, los ánodos de LTO no forman una capa de SEI, debido a que el LTO se encuentra dentro del límite de estabilidad de la mayoría de los electrolitos orgánicos; sin embargo, se puede formar una SEI a potenciales por debajo de 1 V [67].

Consecuencias. La capacidad se pierde irreversiblemente debido a que el litio ciclable queda atrapado dentro de la SEI [68]. Además, la capa SEI es menos permeable a los iones Li^+ que el electrolito, restringe el flujo del electrolito a través del bloqueo de los poros y consume el solvente del electrolito. Todos estos efectos aumentan la impedancia total de las celdas, lo que conduce a un desvanecimiento de la potencia. Si bien no se cree que la capa de SEI en sí cause fallas catastróficas, a temperaturas elevadas puede descomponerse y contribuir a un evento de fuga térmica [36]. El crecimiento de SEI consume los solventes del electrolito, reduciendo tanto la cantidad como la conductividad del electrolito.

Enlaces a otros mecanismos.

- (i) Iones del TM disueltos de los PE se depositan en el NE, acelerando el crecimiento de la SEI [69].
- (ii) El agrietamiento de partículas y SEI, causado por altas tasas de ciclos, abre nuevas superficies para la formación de nuevas SEI.
- (iii) El *plating* de Li puede sufrir reacciones secundarias adicionales con el electrolito para formar más SEI, dibujado en la Ilustración 7 [70].
- (iv) El LLI del NE hace que los electrodos se desequilibren entre sí, deriva estequiométrica [48] que puede conducir a una *deslitiación* excesiva y una degradación acelerada del PE con un SoC alto.

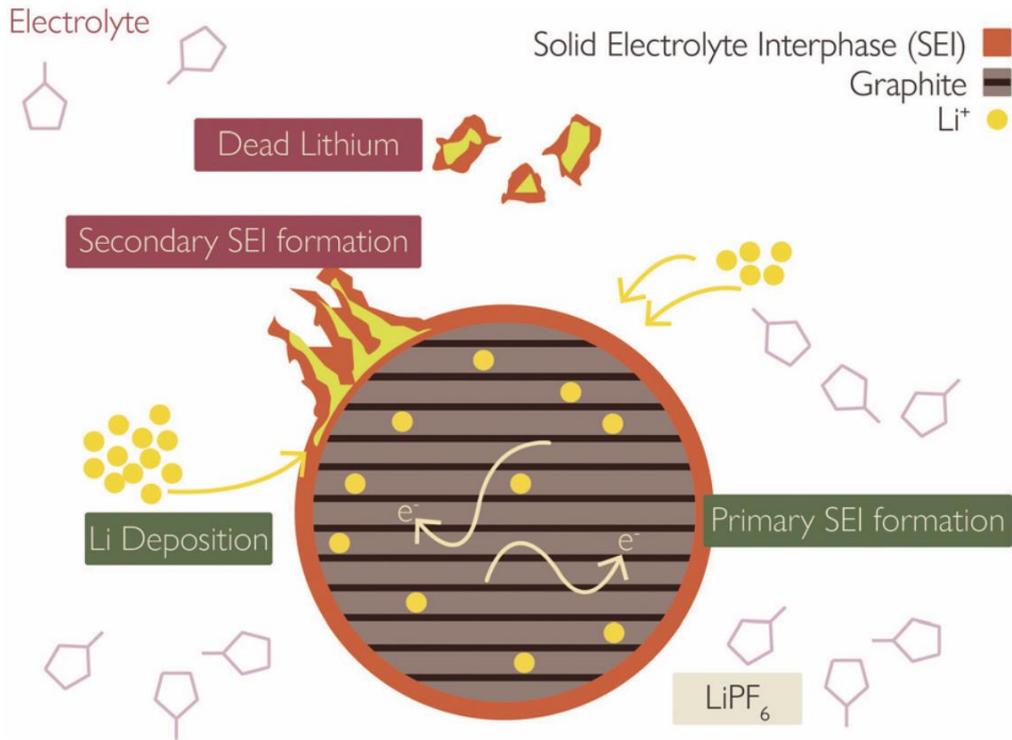


Ilustración 7. Interacción entre la interfase de electrolito sólido (SEI) y el recubrimiento de litio [70].

4.2 Plating de litio

Principios. El recubrimiento de Li es una reacción secundaria en la que se forma Li metálico en la superficie del NE en lugar de intercalarse en él [71], [72]. Como se observa en la Ilustración 8 [73], esto puede deberse a que la superficie del NE se *litia* por completo, en la que el Li no tiene dónde ir (recubrimiento termodinámico) [74], o por una carga rápida, donde el alto potencial electrolítico aumenta la velocidad de la reacción secundaria en relación con la intercalación principal (recubrimiento cinético) [75]. Incluso a tasas de carga moderadas, las temperaturas por debajo del punto de congelación ralentizan la reacción principal de intercalación lo suficiente como para causar el recubrimiento [76]. Como con cualquier reacción de galvanoplastia, el metal de Li se puede recuperar a través de la reacción inversa, conocida como *stripping* [75].



Ilustración 8. Diagrama esquemático del comportamiento del plating/stripping de Li para electrodos de Li metálico en donde se ve el cambio de volumen durante el stripping/plating de Li el cual provoca el fallo de SEI y el crecimiento de dendritas de Li [73].

Factores exacerbantes y atenuantes. Las bajas temperaturas, el SoC alto, la corriente (de carga) alta, el voltaje de celda alto y la masa del NE insuficiente o el área de superficie electroquímicamente activa pueden causar el recubrimiento de litio. Es una práctica estándar colocar un 10-20% de capacidad adicional en el NE para evitar una sobrecarga [70]. La sobrecarga local también puede ocurrir en los bordes del electrodo, por lo que se incluye un área de superficie adicional o "saliente" para minimizar esto [76]. Sin embargo, estas estrategias

de mitigación no son suficientes para detener el *plating* durante la carga rápida, o a temperaturas por debajo del punto de congelación, a las cuales estuvo sujeto el NE de la Ilustración 9 [76].

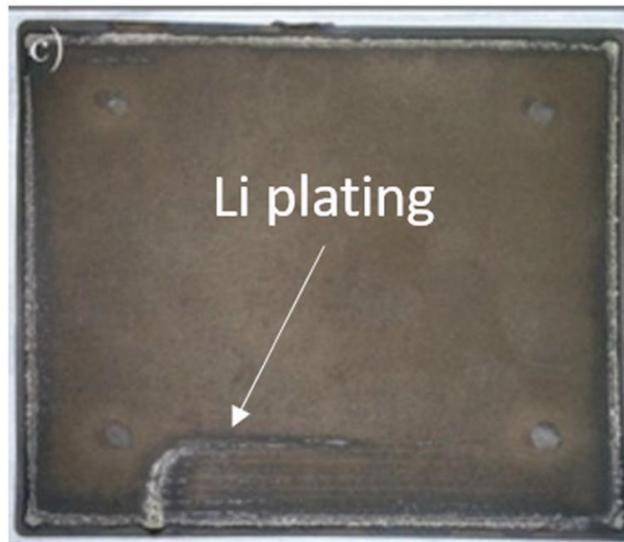


Ilustración 9. Electrodo de grafito después de un recubrimiento extensivo de Li [76].

También se sabe que los defectos locales en el separador o el NE causan el recubrimiento [77]; estos pueden surgir de defectos de fabricación [78] como se muestra en la Ilustración 10, o durante el uso [79]. El envejecimiento del calendario es lento a bajas temperaturas, lo que implica que el *plating* de litio no ocurre cuando la batería está en equilibrio [80]. Sin embargo, los períodos de descanso inmediatamente después de la carga rápida favorecerán la reacción del *plating* de litio con el electrolito en lugar de su eliminación por *stripping* [81].

Consecuencias. El *plating* de Li metálico sufre rápidamente más reacciones secundarias con el electrolito para formar SEI [70], [76], [82]. Este crecimiento de SEI puede aislar eléctricamente el Li restante, formando "litio muerto", que son iones de litio depositados electroquímicamente en la superficie de los ánodos de grafito, que no se puede recuperar [83]. Por lo tanto, el revestimiento de litio tiene componentes tanto reversibles como irreversibles. Tanto el crecimiento SEI adicional como el litio muerto se manifiestan como una pérdida del inventario de litio y reducen la conductividad a través de la obstrucción de los poros [82]. El recubrimiento de litio metálico puede provocar el crecimiento de dendritas, lo que puede perforar el separador y provocar un cortocircuito interno [36].

Enlaces a otros mecanismos. Como ya se mencionó, el recubrimiento de Li da como resultado un mayor crecimiento del SEI y el consumo de solventes electrolíticos.

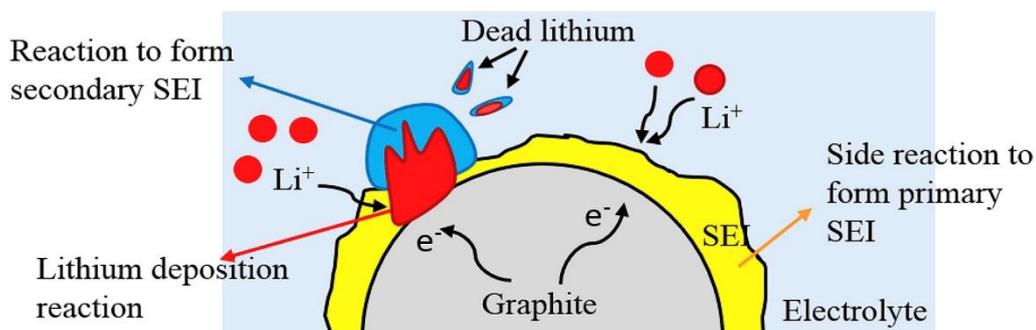


Ilustración 10. Diagrama esquemático de los mecanismos de degradación a baja temperatura [78].

4.3 Cambio estructural y descomposición del electrodo positivo

Principios. La degradación del PE depende en gran medida de la química. Varios materiales de óxido TM se utilizan actualmente como electrodos positivos en las LIBs, incluidos óxidos en capas (como LiCoO_2 y $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)), tipo espinela (LiMn_2O_4) y óxidos de polianiones (como LiFePO_4) [84]. El estudio de los cátodos se realizará más adelante en el documento, aquí se resumirá algunos de los mecanismos de degradación de los electrodos positivos:

- (i) Cambio de fase: lo que provoca la liberación de oxígeno reticular que puede conducir a la formación de O_2 y otros productos gaseosos, a través de la reacción con el electrolito.
- (ii) Oxidación del oxígeno reticular: lo que da como resultado la disolución del TM o la formación de fases de sal de roca.
- (iii) Descomposición y pérdida de electrolitos: por ejemplo, el níquel no es conocido por ser estable en estados de oxidación altos y cualquier especie de níquel altamente oxidada reaccionará rápidamente si entra en contacto con el electrolito. Esto lleva a que el Ni^{2+} se disuelva en el electrolito (que formará películas superficiales en cualquiera de los electrodos) y la descomposición del electrolito, con la consiguiente LE [85], [86].
- (iv) Intercambio de sitio TM/ Li^+ : los radios iónicos similares de Li^+ y Ni^{2+} pueden conducir a un cambio de emplazamiento en la red cristalina de PE (también conocida como desorden), que puede retardar la difusión de Li^+ a través del electrodo debido a la reducción del espesor del espacio entre las placas, lo que aumenta la impedancia [87].
- (v) Ataque ácido: los electrolitos tienden a contener fluoruro, orgánicos no acuosos que son altamente reactivos con la humedad. La presencia de humedad conduce a la formación de especies ácidas como HF y esto conduce a la LE [7], [86]. Estas especies ácidas pueden reaccionar con el material del PE, lo que resulta en la disolución de iones del TM del electrodo [86].
- (vi) Formación de pSEI: se forman especies superficiales en cualquiera de los electrodos debido a la disolución de iones del TM durante los procesos anteriores. Los iones del TM disueltos reaccionan con el electrolito para formar precipitados MF_2 , donde M representa TM. Las especies MF_2 se depositan sobre la superficie del PE para formar una capa de espesor considerable, de forma muy similar a como se forma la SEI en el NE.

Este proceso suele ocurrir durante los primeros ciclos. Sin embargo, se forma pSEI adicional si la capa depositada es inestable y se rompe [88], al igual que la capa SEI en el lado del NE. La composición química del pSEI depende en gran medida de la composición del electrolito, ya que la reacción de formación del pSEI consume el protón (H^+) del electrolito con otros productos de oxidación del solvente (SL^+). Por lo tanto, la formación y el crecimiento de pSEI también contribuyen a la descomposición y pérdida de electrolitos. Estudios recientes [86], [88], [89], muestran que, además del fluoruro del TM (MF_2), los carbonatos del TM, junto con cantidades menores de hidróxidos y agua, son las pocas otras especies que están presentes en el pSEI.

Factores exacerbantes y atenuantes. Los mecanismos (i)–(iv) descritos anteriormente están todos influenciados por la estabilidad química y estructural del material. Cada uno de los TM constituyentes imparte diferentes propiedades al material del electrodo, con ventajas y desventajas para cada uno.

La descomposición química y estructural es más probable que ocurra en la superficie del electrodo. Esto se debe al aumento de la reactividad de la superficie y los potenciales más altos

que se experimentan en la superficie de la partícula [90]. Para mitigar la degradación, en algunas baterías se utilizan películas o revestimientos protectores de la superficie para proteger el PE del ataque del electrolito [91]. Las altas temperaturas acelerarán la tasa de degradación de todos los mecanismos listados arriba.

Los electrolitos tienden a ser compuestos orgánicos no acuosos y, por lo tanto, altamente reactivos con el agua. Reemplazarlos con análogos no orgánicos es un área activa de investigación [92], como una ruta para mitigar la disolución ácida del material activo.

Consecuencias. La degradación debida a cualquiera de estos mecanismos produce los mismos resultados: LAM y un aumento en la impedancia de la celda. La formación de fases de espinela y sal de roca cerca de la superficie del electrodo no solo reduce la cantidad de material activo disponible para el ciclo redox, sino que también puede aumentar la impedancia de la celda debido a la cinética retardada a través de estas fases.

El oxígeno reticular reactivo ([O]) liberado durante la descomposición del electrodo o el cambio de fase se convierte en oxígeno gaseoso (O_2) o forma especies de peróxido reactivas. La cantidad de O_2 liberado es mayor en el primer ciclo y disminuye en los ciclos posteriores, lo que se supone que sucede porque el O_2 se libera solo de las regiones cercanas a la superficie [85], [93]. El [O] liberado también oxida el carbonato de etileno (EC) para producir gases como CO_2 y CO.

Estudios recientes [85], [94], [95], muestran que el mecanismo mencionado anteriormente es una de las posibles formas de producción de CO_2 y CO dentro de la celda, además de la oxidación electroquímica de EC que ocurre cuando la celda se cicla por encima de 5.0 V.

La formación de la capa pSEI y el crecimiento acelerado de la capa SEI negativa debido a la disolución de TM provocarán un aumento en la impedancia de la celda.

En un estudio realizado en 2017 por Gilbert, Shkrob y Abraham [96], la pérdida de capacidad de la celda, el aumento de la impedancia y el aumento del contenido del TM en el NE se declaran por ser impulsados, hasta cierto punto, por la tasa de disolución del TM del PE. Otro estudio, publicado en 2018 [69], detalla los efectos específicos en el PE y NE durante la disolución del Mn. En el lado del PE, la disolución de Mn conduce a la pérdida del material activo y aumento de la impedancia del PE. Sin embargo, domina el efecto sobre el NE.

Enlaces a otros mecanismos. Los depósitos de TM contribuyen a la formación de la capa pSEI y, de manera similar al comportamiento observado en el NE, el agrietamiento de partículas en el PE puede exponer las superficies frescas al electrolito, promoviendo aún más los mecanismos de degradación enumerados en esta sección. Los iones del TM disueltos pueden migrar a través del electrolito al NE [97], [98], formando depósitos que pueden catalizar la formación de estructuras SEI en capas más gruesas, lo que aumenta en gran medida la impedancia del NE [7], [86]. Todas estas interacciones se muestran esquemáticamente en la Ilustración 11 [99].

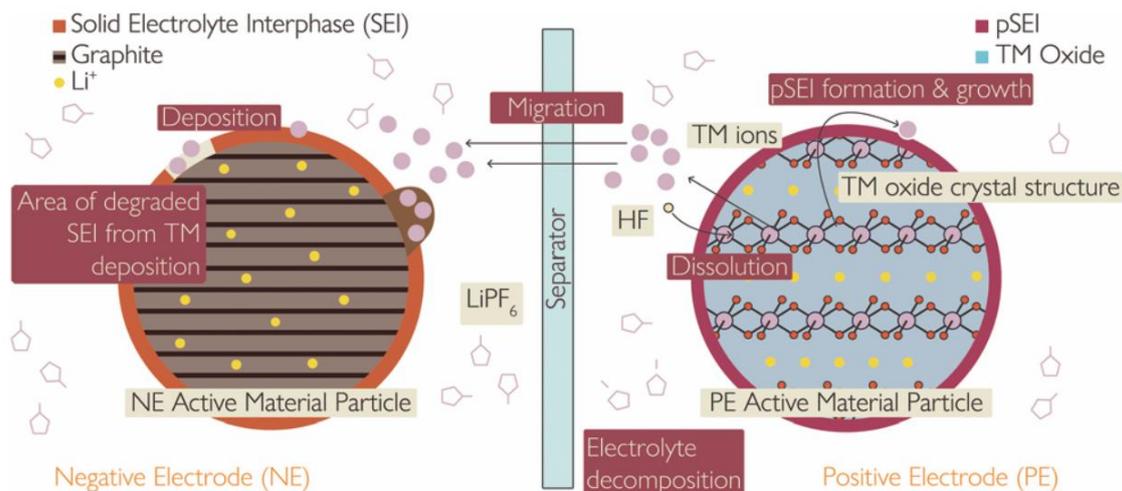


Ilustración 11. Esquema que muestra las diversas consecuencias y causas de la disolución del metal de transición, incluido el vínculo con la formación y el crecimiento de SEI y pSEI [99].

4.4 Fractura de partículas

Principios. La fractura de partículas ocurre en ambos electrodos. Es causado por el cambio de volumen sustancial de los materiales de los electrodos y la tensión resultante durante la operación electroquímica [100]. La fragmentación local de partículas se ha encontrado cerca del separador debido a las mayores densidades de corriente locales que provocan mayores tensiones [101], [102]. La fractura de partículas es un desafío particular para materiales activos con alta capacidad específica teórica, como por ejemplo, el silicio.

Efecto de los aditivos de silicio. Los aditivos de silicio pueden aumentar en gran medida la capacidad específica (mAh g^{-1}) de los materiales de los electrodos. La capacidad específica de un electrodo de silicio puro es más de 11 veces mayor que la de un electrodo de grafito, como se ve en la Tabla 1.

Tabla 1. Comparación de materiales de electrodos y sus capacidades específicas.

Materiales	Li	C	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Si
Densidad (g cm^{-3})	0.53	2.25	3.5	2.33
Fase <i>litiada</i>	Li	LiC_6	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$
Capacidad específica teórica (mA h g^{-1})	3862	372	175	4200
Densidad de carga teórica (mA h cm^{-3})	2047	837	613	9786
Cambio de volumen (%)	100	12	1	320
Potencial vs Li (V)	0	0.05	1.6	0.4

Cuando el litio se alea con silicio, se forman diferentes compuestos de Si-Li. Estos compuestos tienen varios volúmenes de celda unitaria, siendo la celda unitaria de algunos de los compuestos más grandes casi cuatro veces mayor que la del silicio puro sin litio aleado, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Volúmenes de diferentes compuestos de Li-Si observados en operando.

Compuesto y estructura cristalina	Volumen de unidad de celda (Å ³)	Volumen por átomo de silicio (Å ³)
Silicio, cúbico	160.2	20.0
Li ₁₂ Si ₇ (Li _{1.71} Si), ortorrómbico	243.6	58.0
Li ₁₄ Si ₆ (Li _{2.33} Si), romboédrico	308.9	51.5
Li ₁₃ Si ₄ (Li _{1.71} Si), ortorrómbico	538.4	67.3
Li ₂₂ Si ₅ (Li _{4.4} Si), cúbico	659.2	82.4

El drástico aumento de tamaño induce tensión en el electrodo y puede provocar fallas mecánicas. El agrietamiento de partículas se observa ampliamente en los electrodos de silicio, incluso con una pequeña cantidad de silicio [105], y conduce a una vida útil del ciclo muy baja [103]. A medida que el electrodo se *delitia* y tiende hacia el silicio puro, el volumen se contrae y el contacto electrónico entre las partículas del electrodo se vuelve menos efectivo, lo que conduce a un aumento de las resistencias de transferencia de carga y de contacto [106]. Algunos iones de Li⁺ quedan atrapados en la matriz del Si, lo que lleva a una pérdida de capacidad irreversible.

Se ha demostrado que la aleación de silicio con otros metales, así como la dispersión de las partículas dentro de una matriz de grafito, mejora la vida útil del ciclo, pero la vida útil del ciclo sigue siendo baja, en comparación con los electrodos convencionales. El ciclo de vida del silicio puro es de aproximadamente 20 ciclos, mientras que el ciclo de vida de los compuestos de Si-C es cercano a los 70 [106]. Los factores de forma que restringen inherentemente la pila de electrodos (cilíndricos, prismáticos) verán un mejor rendimiento de los electrodos de silicio. La capacidad de carga perdida debido a la captura de iones Li⁺ en la matriz del Si que se contrae puede superarse aplicando presión durante la *delitiación* [107].

Factores exacerbantes y atenuantes. Por encima de la temperatura ambiente, alrededor de 45°C, la celda genera un mayor estrés térmico [108], acelerando la fractura. A bajas temperaturas, a 0°C o menos, el grafito se vuelve más frágil y, por lo tanto, más susceptible a la fractura [109]. El agrietamiento de las partículas es peor para las baterías con un NE con alto contenido de Si, bajo descarga profunda [110], altas corrientes y con partículas de gran tamaño [111]. Procesos de fabricación, por ejemplo, el calandrado, pueden conducir a efectos de tensión y el agrietamiento de partículas antes de que la batería esté en uso [112]. Las grietas preexistentes causan concentración de tensión en las puntas de las grietas y aceleran la fractura de partículas durante el funcionamiento normal de la batería [113].

Consecuencias. Las grietas en las partículas de los electrodos tienen una serie de consecuencias:

- (i) Interrupción del contacto eléctrico entre las partículas activas, los aditivos conductores y el colector de corriente, por lo tanto, una pérdida en la conductividad electrónica/iónica y, en última instancia, un desvanecimiento de la capacidad, [101], [110], como se muestra en la Ilustración 12 [101];

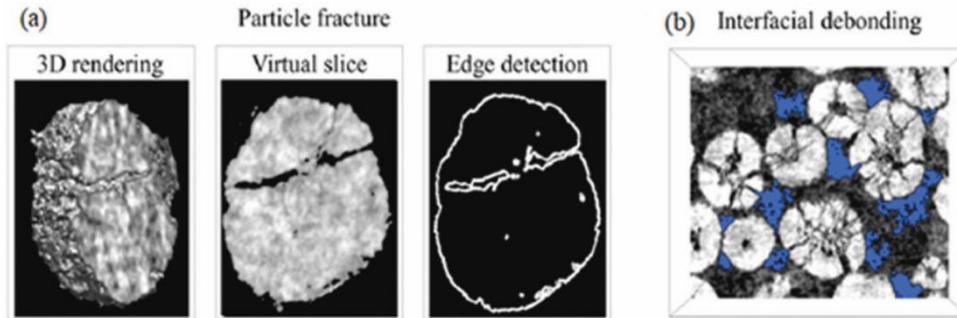


Ilustración 12. Imágenes de las partículas del cátodo NMC después del ciclo, con áreas azules que indican las regiones vacías [101].

- (ii) Las partículas más allá de un cierto tamaño crítico experimentan fracturas, rompiéndose en islas aisladas [114];
- (iii) Mayor tasa de formación de SEI y pSEI.

Las tres consecuencias hacen que la capacidad se desvanezca. El trabajo de modelado de Laresgoiti et al. [115] predijo una correlación directa entre el estrés de las partículas y la tasa de pérdida de capacidad, como se muestra en la Ilustración 13.

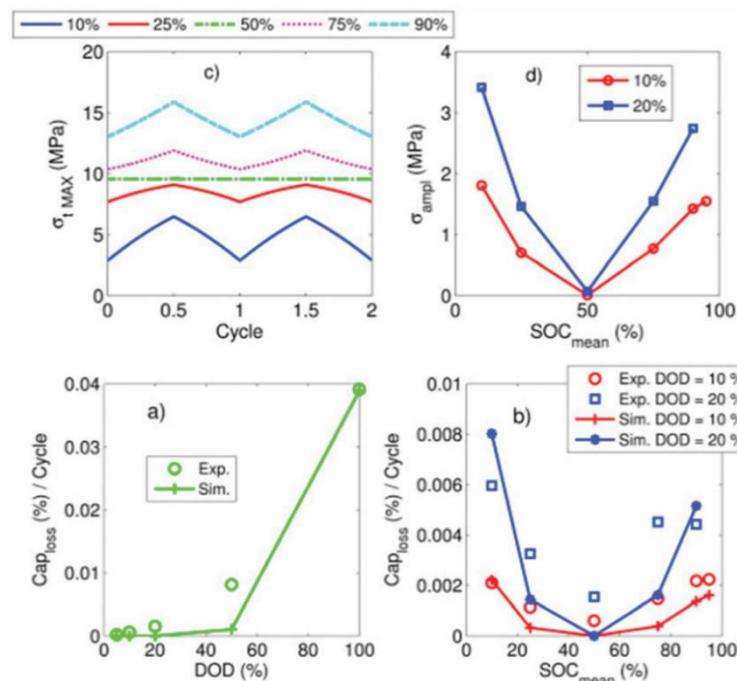


Ilustración 13. Correlación de la tensión de las partículas y la tasa de pérdida de capacidad [115].

- (iv) Pulverización del electrodo, que ocurre cuando se unen pequeñas grietas en el electrodo y parte del material activo se separa del resto de la partícula. Esto conduce a una pérdida de material activo y, por lo tanto, a un desvanecimiento de la capacidad.

Aditivos de silicio. (i) Los grandes cambios volumétricos durante el ciclo causados por los aditivos de silicio exacerbarán el efecto de fractura de partículas observado en el ánodo de grafito, hasta el punto de que puede conducir a una ruptura más severa en la integridad de la estructura de la celda, por ejemplo, la delaminación del electrodo del colector de corriente (lo que rara vez ocurre en los ánodos de grafito sin alear) [116].

(ii) Formación de películas de electrolito sólido: a diferencia de la formación de una película SEI estable en el grafito, la formación de SEI en los NE de aleación parece ser un proceso dinámico de ruptura y reformado, también causado por los grandes cambios de volumen de las partículas de aleación durante el ciclado [103]. Esto se muestra en la Ilustración 14 [117].

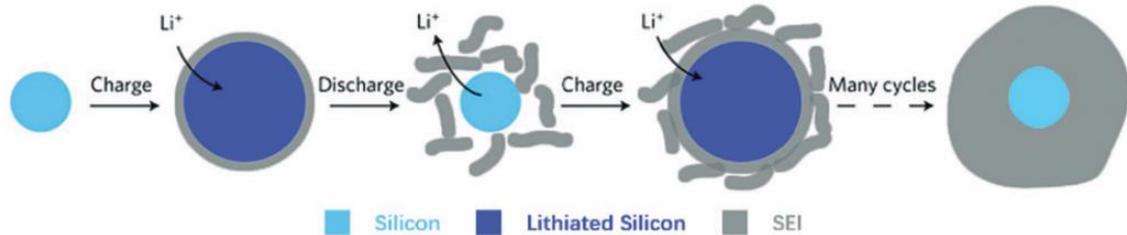


Ilustración 14. Esquema de la capa SEI constantemente acumulada en superficies de silicio. La delgada capa SEI inicial se agrieta durante la contracción de una partícula sólida de silicio y se forma una nueva SEI en las superficies expuestas, lo que da como resultado una capa SEI muy gruesa después de muchos ciclos [117].

Enlaces a otros mecanismos. Las grietas en las partículas del electrodo exponen nuevas superficies conductoras de electrones a electrolitos líquidos para reacciones secundarias y atrapan el Li ciclable [68] dentro de la capa SEI extendida, como se ilustra en la Ilustración 15 [40]. Las capas SEI, que tienen diferentes módulos de Young y resistencia a la fractura que los materiales del electrodo activo, es probable que sean más propensos al agrietamiento de las partículas y la capa SEI puede agrietarse por sí sola, sin el agrietamiento de las partículas [118]. Los NEs con alto contenido de Si están sometidos a cambios de volumen más extremos durante el ciclado y, por tanto, son más propensos al agrietamiento de partículas y al crecimiento prolongado de SEI asociado.

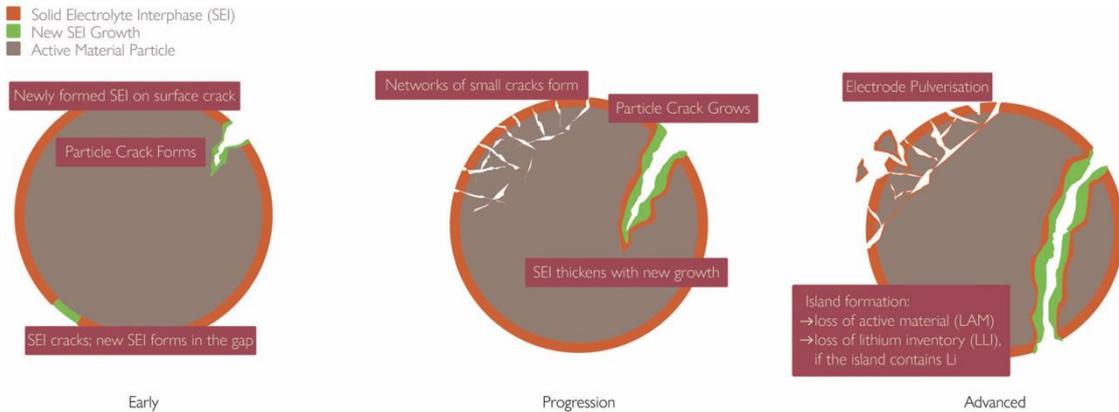


Ilustración 15. Esquema que muestra los vínculos entre la fractura de partículas y el crecimiento de SEI [40].

4.5 Acoplamiento entre mecanismos

Si bien se ha realizado un extenso trabajo, con muchos estudios que describen cada uno de estos mecanismos de degradación individualmente, a menudo se descuida el fuerte acoplamiento, promocional o supresor, entre ellos. Aquí se resumen algunos de los aspectos positivos y negativos del bucle de retroalimentación que se han identificado. Los mecanismos y su interacción se resumen en el diagrama de flujo de la Ilustración 16 [40].

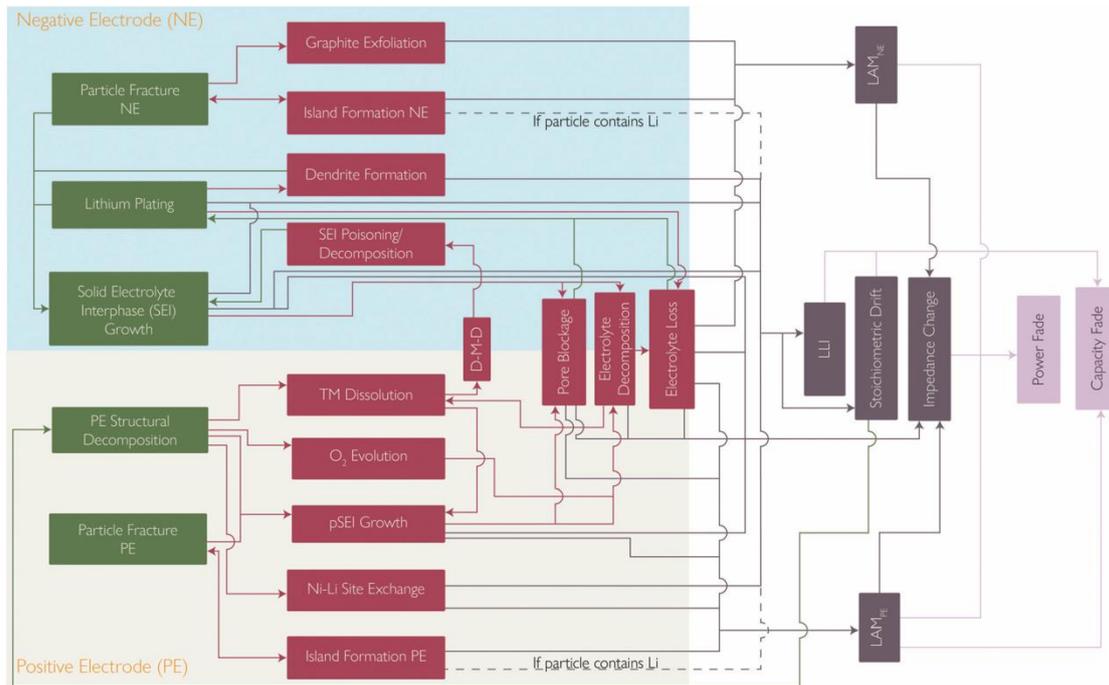


Ilustración 16. La compleja interacción entre los mecanismos primario y secundario explicada en esta revisión, que muestra cómo cada uno contribuye a un modo de degradación y cómo estos a su vez se manifiestan en efectos sobre el rendimiento de la celda [40].

Retroalimentación positiva. El crecimiento de la capa SEI a menudo se cita como uno de los principales modos de degradación. Se han formulado varios modelos desde los trabajos seminales de Peled [119] y el resumen más reciente del estado del arte de Peled y Menkin [120], sin embargo, muchos de estos modelos consideran el crecimiento de la capa SEI aislado de otros efectos que pueden acelerar su crecimiento. La fractura mecánica durante el ciclo puede liberar una nueva superficie para el crecimiento de la capa SEI, que a menudo se descuida, y se ha descubierto que la disolución del TM del cátodo acelera la tasa de crecimiento de la capa SEI [121].

Otros mecanismos de degradación también son vulnerables a la retroalimentación positiva. La disolución del TM y la migración del TM a las capas de litio del cátodo de óxido en capas puede conducir a una difusividad de litio reducida. Por lo tanto, esto puede conducir a gradientes de concentración más severos y más fracturas mecánicas.

La fractura mecánica también puede ser autorreforzante. La formación de islas hace que el área de la superficie interfacial de la isla se vuelva inactivo, aumentando la densidad de corriente interfacial a través del área interfacial activa restante. El aumento de la densidad de corriente da como resultado un aumento de los gradientes de concentración, lo que a su vez da como resultado un aumento de la tensión mecánica y una mayor fractura [51].

El *plating* de litio es muy sensible al potencial electroquímico local. Tanto el crecimiento de SEI como la deposición del TM provocan el bloqueo de los poros, lo que reduce la conductividad electrolítica efectiva y da como resultado potenciales electroquímicos altos cerca de la interfaz del separador y el NE, lo que conduce al recubrimiento de litio. El revestimiento de litio también contribuye al bloqueo de los poros, lo que hace que se autorrefuerce [82].

Más allá de las interacciones mecánicas puras, también es importante considerar la sensibilidad de estos mecanismos a la escala, con efectos como los gradientes térmicos que tienen impactos

perjudiciales en la vida útil. En este caso, la distribución desigual de la temperatura, que se encuentra comúnmente en las celdas comerciales, puede dar lugar a distribuciones de corriente heterogéneas que amplifican estos modos de degradación sensibles a la temperatura y la corriente [76]-[79].

Una reducción en el contenido de litio del NE hará que el SoC de ese electrodo disminuya mientras que el PE permanece igual. Esto se conoce como deriva estequiométrica y conduce a una reducción de la capacidad, pero también un aumento en el potencial del PE al final de la carga, acelerando los mecanismos de degradación del PE.

Retroalimentación negativa. Muchas de las conclusiones realizadas en la literatura son generalizaciones y, en casos específicos, también se pueden proponer tendencias opuestas. Por ejemplo, el crecimiento de la capa SEI provoca LLI, lo que aumenta el potencial NE con respecto al Li [51], lo que limita la posibilidad de recubrimiento de litio. El crecimiento de la capa SEI es evidentemente un mecanismo clave a considerar, con muchos modelos diferentes que describen la naturaleza de la degradación de la celda propuesta. Por ejemplo, los modelos dominados cinéticamente generalmente muestran una tendencia lineal en la disminución de la capacidad de la celda con el tiempo, sin embargo, muchos investigadores han demostrado que los modelos dominados por difusión son una mejor representación del comportamiento de las capas más gruesas de SEI, lo que indica que a medida que crece la SEI presenta una mayor resistencia a las moléculas de solvente que se difunden a la superficie del grafito, lo que limita su propia tasa de crecimiento. Sin embargo, esto ignora las superficies nuevas expuestas por las grietas durante el ciclo de la batería y es probable que la realidad sea una combinación de comportamiento dominado por la cinética y la difusión.

5. Identificación y caracterización de los mecanismos de degradación

En gran parte de la literatura, las mediciones electroquímicas constituyen la base de la caracterización, siendo los métodos galvanostáticos una herramienta clave para establecer mediciones de capacidad, resistencia y eficiencia coulombica. Si bien son relativamente simples, estas medidas pueden brindar una perspectiva significativa. Un ejemplo notable es el de Harlow et al. [122], quienes utilizaron ampliamente coulometría de alta precisión (HPC) y análisis de capacidad incremental (ICA) para probar las influencias de diferentes electrolitos de una celda de grafito NMC532 hacia un punto de referencia industrial.

Existen muchas variaciones de métodos galvanostáticos y potencioestáticos, cada uno de los cuales proporciona diferentes conocimientos clave. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), por ejemplo, es una técnica central para desacoplar las contribuciones de resistencia en los electrodos de la batería. Otras técnicas electroquímicas que involucran el OCV de la celda, como el análisis de la propia curva, el análisis de voltaje diferencial (DVA) [105] y el ICA [123], se han utilizado para predecir las capacidades de los electrodos y su compensación y, a partir de esto, los modos de degradación de la LAM y la LLI. El seguimiento de deslizamiento es el proceso de monitorear las posiciones cambiantes de los picos de IC o DV a medida que se cicla la batería; sin embargo, esto podría verse influenciado por una variedad de mecanismos de degradación.

Más allá de los estímulos eléctricos, se ha utilizado una variedad de técnicas de difracción, espectroscopía y microscopía para evaluar los cambios en los materiales de los electrodos. Por ejemplo, la obtención de imágenes de electrones *ex situ* o de rayos X es sencilla y, por lo tanto, se lleva a cabo con frecuencia, proporcionando parámetros importantes para los modelos [101]. La naturaleza altamente acoplada de muchos de estos efectos de degradación y sus interacciones multifísicas y de escala múltiple, requiere el uso de múltiples técnicas para obtener una visión completa de los procesos subyacentes. Además, existe la necesidad de separar las diferentes contribuciones y capturar sus interacciones. Esto es particularmente importante para considerar en experimentos de celdas tipo moneda *ex situ*, donde se usa un electrolito sustituto. Dado que el volumen de electrolitos y los aditivos pueden tener un impacto significativo en la vida útil, así como introducir interferencias entre los electrodos negativo y positivo, esto puede llevar a conclusiones falsas debido a artefactos experimentales. Las mediciones *in situ* se pueden utilizar para superar estos desafíos, sin embargo, a menudo requieren modificaciones en la celda, que a su vez provocan cambios en el comportamiento de la celda.

La validación de los modelos siempre debe incluir el uso de ciclos de manejo del mundo real, para garantizar que las interconexiones entre los modelos, así como la dependencia de la ruta, estén completamente representadas.

5.1 Crecimiento de la capa SEI

Desencadenantes experimentales. El SEI crece más rápidamente a altas temperaturas y altas corrientes, pero crece incluso cuando la celda está en reposo con un SoC alto, aunque a tasas más lentas (esto contribuye al envejecimiento de calendario). Dado que el agrietamiento de partículas también mejora el crecimiento de SEI, cualquier condición que provoque el agrietamiento de partículas también provoca un mayor crecimiento de SEI.

Caracterización. Experimentos *in situ*:

- (i) HPC para identificar la pérdida de capacidad irreversible (probablemente debido al crecimiento de SEI).
- (ii) EIS para monitorear los cambios de impedancia atribuibles al crecimiento de SEI.
- (iii) Pruebas de Caracterización de Potencia de Pulso Híbrido (HPPC), en lugar de EIS, también son posibles.

Liu et al. [61] utilizaron una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) para monitorear cómo aumentaba la masa de la SEI durante la formación. Confirmaron estos hallazgos utilizando espectroscopía de masas electroquímica diferencial *in situ* (DEMS) y microscopía de fuerza atómica *ex situ* (AFM). También encontraron que $(\text{LiOCO}_2\text{CH}_2)_2$ podría reoxidarse para formar Li_2O .

Las propiedades mecánicas (módulos de Young y tenacidad a la fractura) de la capa SEI serían propiedades útiles, sin embargo, es muy difícil medirlas y, hasta donde sabemos, no se ha informado de ningún estudio experimental que lo haya intentado.

5.2 Plating de litio

Desencadenantes experimentales. El principal disparador experimental para el *plating* de litio es la carga rápida a bajas temperaturas. Cuanto más baja es la temperatura, más Li se recubre [70]. Corrientes y voltajes de carga más altos también dan como resultado más recubrimiento de Li [124].

Caracterización. Tres métodos diferentes *in situ* para cuantificar el *plating* de litio usando desvanecimiento de capacidad cíclica [124]:

- (i) Gráfica de resistencia-capacidad: suponiendo que el recubrimiento de Li no aumenta la resistencia de la celda, la pérdida de capacidad debido al recubrimiento es igual a la diferencia de capacidad entre la celda con *plating* y la celda sin, para el mismo valor de resistencia.
- (ii) Gráficas de Arrhenius: el comportamiento que no es de Arrhenius resulta del recubrimiento de Li, mientras que el comportamiento de Arrhenius resulta del crecimiento de SEI. La pérdida de capacidad debida al revestimiento de Li se calcula extrapolando el comportamiento de Arrhenius a temperaturas más altas y restando las pérdidas de capacidad extrapoladas y medidas a las temperaturas más bajas.
- (iii) Las condiciones que activan el *plating* dan como resultado tasas de desvanecimiento de capacidad anómalamente altas por ciclo.

Un método *in situ* propuesto para cuantificar el recubrimiento resultante de una sola carga es detectar la reacción inversa de decaído a través de un mínimo revelador en gráficos de voltaje diferencial (dV/dQ) [75], pero la gran variedad de valores en la literatura llama a la confiabilidad de este método en cuestión [76], [125]. También se ha demostrado que ICA (dQ/dV) tiene un mínimo adicional a altos voltajes cuando se produce el *stripping* [126].

Cualquiera de estos métodos se puede utilizar para parametrizar un modelo de recubrimiento de Li, ajustando la constante de velocidad para la reacción secundaria, de modo que el modelo prediga la cantidad correcta de Li que se va a depositar.

5.3 Cambio estructural y descomposición del electrodo positivo

Desencadenantes experimentales. Los seis mecanismos de degradación cubiertos en la sección anterior sobre el cambio estructural y la descomposición del PE se exacerbarán a temperaturas elevadas [95], [127]. Con la excepción de la oxidación del oxígeno reticular, ninguno de los mecanismos enumerados (cambio de fase, intercambio de sitio catiónico, oxidación química del

electrolito, ataque ácido y formación de pSEI) son procesos electroquímicos directos y, por lo tanto, no se ven afectados directamente al variar el voltaje o la corriente de la celda. Sin embargo, están vinculados indirectamente a través del potencial del electrodo (grado de *litiación*) y la dinámica de la interfaz electrodo-electrolito, que son a su vez funciones del potencial y la corriente del electrodo [95].

Caracterización. Los efectos del desvanecimiento de la capacidad y el aumento de la impedancia deben ser visibles a través de tests de batería estándar. La LAM en el PE cambiará el perfil de OCV de la batería, con una depresión máxima, cambiando o ensanchando en ICA un signo obvio. Sin embargo, la medición directa *in situ* de los mecanismos detrás de esta caída del rendimiento es significativamente más difícil y, a menudo, requiere celdas especialmente instrumentadas [85].

Los efectos de estos mecanismos de degradación deben ser observables al desmontar la celda utilizando análisis estructurales y químicos de los electrodos y el electrolito [93]. La estructura del electrodo puede examinarse utilizando técnicas como la difracción de rayos X y espectroscopia (XRD y XAS), y microscopía electrónica y espectroscopía (TEM, SEM, EDX y EELS), brindando información sobre el cambio estructural del electrodo, cualquier defecto (por ejemplo, el intercambio de sitio $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$) y películas superficiales [90]. La composición química del electrodo también podría analizarse usando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía de emisión atómica (como ICP-OES) o cromatografía de gases (GC) [89], [128]. Esto también revelaría si los TMs se han depositado en el NE y la composición de las películas superficiales [129].

Los espesores tanto de la fase de espinela/sal de roca como del pSEI en diferentes condiciones operativas informados en varias publicaciones son los siguientes:

- (i) Se ha informado un espesor de capa de sal de roca/espinela de 15–100 nm para diferentes químicas de batería en diferentes ciclos, condiciones de operación y almacenamiento [90], [130], [131].
- (ii) Al comparar cromatografías de gases de electrodos frescos y envejecidos, almacenados durante un año en condiciones ambientales, se encontró una capa superficial (pSEI) de hasta ~ 10 nm de espesor en los electrodos positivos NMC811 [89].

Además, el electrolito se puede analizar para la presencia de iones de TM y cualquier producto de degradación de electrolitos utilizando NMR, ICP-OES, UV/vis-espectroscopia y voltamperometría cíclica [128].

5.4 Fractura de partículas

Desencadenantes experimentales. Operar a temperaturas extremas, tanto por encima de la temperatura ambiente como bajo cero, acelera la fractura de partículas del electrodo. La carga de alta corriente provoca un mayor gradiente de concentración, lo que resulta en una mayor tensión y una mayor probabilidad de fractura. El ciclo a través de ciertas ventanas de SoC, por ejemplo, durante la etapa de grafito [109], también puede acelerar la fractura. Desde la perspectiva del material, los electrodos con alto contenido de silicio y/o gran tamaño de partícula del electrodo presentan mayores grados de fractura.

Aditivos de silicio. En general, los diferentes grados de *litiación* del NE harán que se formen diferentes fases de los productos de Li-Si, con la fase *litiada* más alta que tiene un volumen del 400% de una red de silicio *delitiado* [106]. A partir de la literatura, no parece haber una ventana SoC "estándar" donde esto ocurra; esto dependerá de la proporción de silicio en el electrodo.

Yao et al. [132] llevaron a cabo un experimento en funcionamiento sobre el comportamiento del ciclado de electrodos combinados de silicio y grafito, y los resultados revelaron que la litiación del silicio ocurre en todo el rango de voltaje, mientras que la *litiación* del grafito comienza cuando el potencial cae por debajo de 0.2 V. La *litiación* se lleva a cabo secuencialmente: la extracción de Li ocurre primero a partir de partículas de grafito y luego a partir de partículas de silicio, cuando el voltaje supera los 0.22 V. Estos hechos experimentales indican que, en un ánodo de grafito compuesto con silicio, el gran cambio de volumen de silicio debería de ocurrir durante más de un rango de voltaje (SoC) [132].

Zhang [103] menciona brevemente los efectos de la temperatura en el ciclo de vida del silicio/matriz de electrodos negativos. Los descubrimientos son que las temperaturas más altas aumentaron la capacidad de las celdas por ciclo, pero fueron perjudiciales para el ciclo de vida de la celda. Esto podría atribuirse a la reducción del sobrepotencial para las celdas a una temperatura más alta, lo que permite que se elimine más litio del silicio en las ventanas de voltaje de funcionamiento normal, lo que provoca un tamaño de partícula más pequeño y, por lo tanto, mayores tensiones de tracción en el electrodo.

No parece haber evidencias concretas de los efectos de tasa C sobre el ciclo de vida en electrodos con aditivos de silicio.

Caracterización. Las mediciones *in situ* incluyen el uso de un sensor de emisiones acústicas [133], donde las fracturas devuelven una forma de onda característica y tomografía computarizada de rayos X (XCT) *in situ* en modo de instantánea, que se muestra en la Ilustración 17 [100]. Estas mediciones validan las condiciones operativas en las que se produce la fractura, predicho por simulaciones. Para determinar la extensión del agrietamiento de las partículas, los estudios utilizan XRD *in situ* y *ex situ* para obtener imágenes de los electrodos [101], [103], [106]. La información XCT proporciona parámetros importantes para los modelos, incluida la longitud del agrietamiento, el tamaño de las partículas de los fragmentos y los cambios en el volumen de las partículas. La Ilustración 18 [105] muestra un ejemplo de SEM *ex situ*, que muestra la fractura de un ánodo de grafito de silicio.

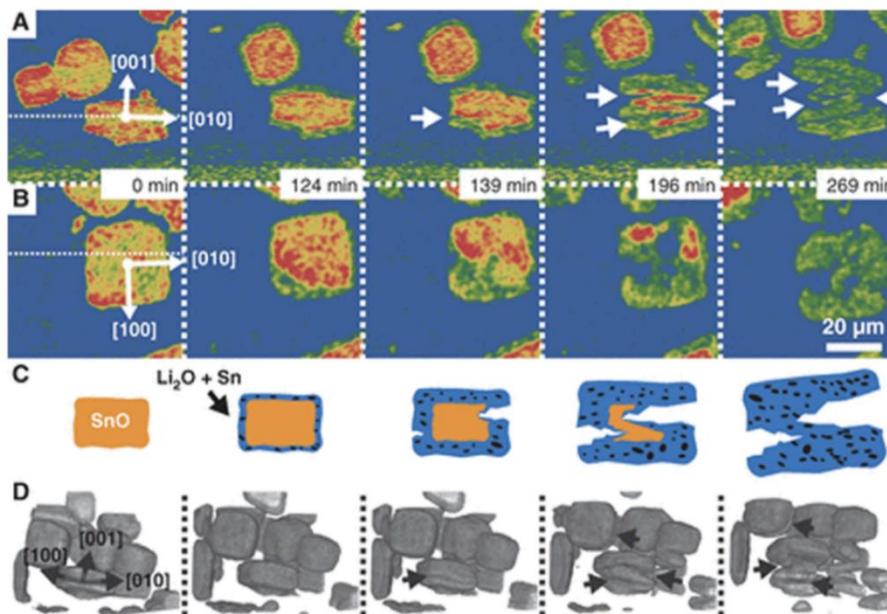


Ilustración 17. Fractura de partículas observada por rayos X de sincrotrón *in situ* en un sistema modelo SnO durante la litiación [100].

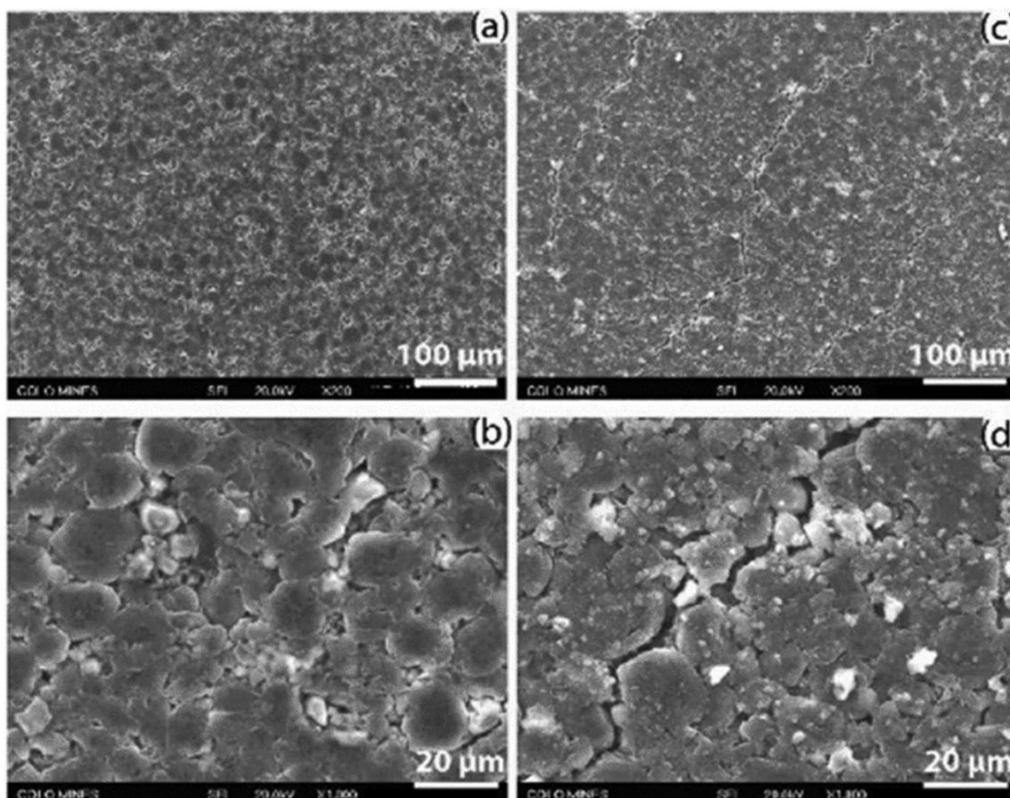


Ilustración 18. Fractura observada con SEM de los electrodos negativos de una celda LGMJ1 18650 después de la degradación, (a y b) nueva y (c y d) envejecida [105].

El DVA (dV/dQ) se utiliza para determinar la LAM en los electrodos, que puede ser un indicador de fractura de partículas. Sin embargo, otros mecanismos también pueden conducir a LAM y algunas fracturas pueden no ser lo suficientemente graves como para causar LAM.

Para la fractura de partículas, los parámetros importantes son (1) tensión/deformación y (2) propiedades mecánicas intrínsecas de los materiales. La medición de tensión/deformación *in situ* se puede realizar mediante correlaciones de imágenes digitales, métodos de medición de curvatura y sensor de fibra óptica [134]. Las propiedades del material, incluidos el módulo de Young, la dureza y la resistencia a la fractura, se pueden medir mediante pruebas de indentación [135]. Como guía para diseñar experimentos para investigar mecanismos de degradación de la batería de forma aislada, cuando sea posible, o en conjunto, cuando sea necesario, la Tabla 3 muestra las condiciones experimentales que se puede esperar que desencadenen los mecanismos de degradación primarios y secundarios cubiertos en esta perspectiva.

Tabla 3. Condiciones experimentales requeridas para desencadenar una variedad de mecanismos de degradación, como guía para los experimentos.

Mecanismos de degradación	Subconjunto	Dependencia de T	Dependencia de V o SoC	Dependencia de I
Plating de Litio	Reversible, irreversible, dendrítico	Baja T	Alta V	Alta I
Crecimiento de SEI	Cinética limitada, difusión limitada	Alta T	Alta V	-
Fractura de partícula	Grafito	Baja T	Más de una región de SoC	Alta I
	SiGr	Baja T	Más de una región de SoC	Alta I
	NMC	Baja T	Alta SoC	Alta I
Cambio estructural y descomposición del PE	Cambio de fase	Alta T	Alta V y SoC	Alta I
	Descomposición electroquímica	Alta T	Alta V	Alta I
	Intercambio de sitio de Ni-Li	Alta T	Alta V	-
	Ataque ácido	Alta T	-	-
	Reacción con el electrolito	Alta T	Alta V	-

6. Degradación de los electrodos en LIBs

6.1 Materiales de cátodos

Los cátodos son los puntos más críticos de las LIBs [38], [63]. Con una capacidad reversible de 372 mAh g^{-1} , el ánodo de grafito tiene una capacidad muy superior a la de los materiales del cátodo que suelen acompañarlo en las baterías comerciales. Dado que el grafito se utiliza como electrodo negativo en la mayoría de las LIBs comercializadas, las propiedades electroquímicas, como la densidad de energía y el voltaje de funcionamiento de las celdas, se definen mediante la elección de los materiales del cátodo. En pequeñas celdas de iones de litio, por ejemplo, los cátodos LiCoO_2 (LCO) con una capacidad utilizable de 160 mAh g^{-1} y la utilización de litio al $\sim 60\%$ son ampliamente utilizados [136]. Esta asimetría de capacidad es un factor que ha motivado la búsqueda de materiales de cátodo de mayor capacidad que generen y hundan iones metálicos de forma rápida y reversible en los potenciales positivos necesarios. Un segundo factor es el alto costo del cobalto y, por lo tanto, se han descrito muchas otras formulaciones de cátodos en excelentes revisiones [136]–[141].

Como en el caso de los ánodos, los materiales del cátodo se pueden clasificar como materiales de intercalación y materiales de conversión. A continuación, distinguimos entre estas clases de materiales de cátodo en términos de comprensión y control de la degradación y falla en los cátodos de LIBs y sus desafíos tecnológicos asociados.

6.1.1 Cátodos de intercalación

Los materiales de intercalación tienen estructuras de esqueleto que se perturban débilmente con la incorporación de iones metálicos. Los materiales de intercalación suelen sufrir pequeños cambios de volumen durante la incorporación de iones metálicos.

Para los materiales de intercalación, los cambios estructurales provocados por la incorporación de iones metálicos suelen ser reversibles, lo que conduce a altas eficiencias coulombicas y una buena estabilidad del ciclo de la capacidad específica normalizada por masa. Los óxidos de metales de transición (TMO) en capas que tienen la fórmula general LiMO_2 , donde $M = \text{Ni}, \text{Co}$ y Mn , han sido ampliamente estudiados. Las versiones no estequiométricas que contienen los tres metales, los llamados cátodos NMC, han recibido un interés particular.

Whittingham propuso una LIB que empleaba un cátodo del calcogenuro de metal en capas TiS_2 , en una patente belga en 1973 [142]. En electrolitos de dioxalano, el Li^+ podría intercalarse entre las capas de TiS_2 desolvatado, ya que el estado de oxidación del Ti se redujo de Ti(IV) a Ti(III). TiS_x era un material de cátodo atractivo debido a su baja masa, su alta conductividad eléctrica y su capacidad para formar una solución sólida monofásica con litio en todo su rango de composición desde $x = 0$ a $x = 1$, promoviendo la reversibilidad de las reacciones de inserción/desinserción de iones de litio [140]. Su potencial, en el rango de 2.4 a 1.6 vs Li^+/Li , sin embargo, fue más bajo que el óptimo, y el desarrollo posterior también se vio obstaculizado por la falta de un huésped de litio adecuado en el lado del ánodo, además del metal de litio en sí, que también resultó inadecuado [140].

Óxido de cobalto de litio (Li_xCoO_2 o LCO). Se han investigado los óxidos metálicos que tienen algunos de los atributos de TiS_2 , y en 1980, Goodenough y sus colaboradores describieron cátodos compuestos por el óxido en capas, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) que tenía un mayor potencial de 4.4 a 3.8 V vs Li^+/Li [143]. Este es el cátodo que se usó junto con el ánodo de grafito [144], para producir las primeras LIBs comerciales comercializados por Sony en 1991. Estudios de la degradación y falla de los cátodos de Li_xCoO_2 , principalmente *ex situ*, han producido cierta

comprensión de los procesos clave involucrados. El transporte reversible de iones de litio durante el ciclo electroquímico entre las capas de CoO_2 es la característica ventajosa de los cátodos de óxido en capas. Sin embargo, dado que hay varias fases viables en función de la relación Li/Co , la *delitiación* electroquímica superior a un cierto grado puede dar lugar a transiciones de fase irreversibles, que conducen a un rápido desvanecimiento de la capacidad de las baterías basadas en LiCoO_2 . Además, el alto grado de *delitiación* (carga de alto voltaje de corte) puede promover el deslizamiento de dislocaciones parciales y proporciona un camino para la migración del metal de transición a los sitios octaédricos de Li que conduce a la formación de la fase de espinela [145], [146]. El límite reversible típico de *delitiación* para Li_xCoO_2 es $x = 0.50$, lo que lleva a una capacidad reversible de solo 140 mAh g^{-1} [146]. La estabilidad del ciclo para las celdas Sony 18650S (sobre 2000) es ~ 800 ciclos (30% de desvanecimiento de la capacidad) [147]. El análisis de microscopía electrónica de transmisión *ex situ* (TEM) de cátodos desmontados después del ciclo reveló que las partículas de Li_xCoO_2 estaban "tensadas, fracturadas y contenían una alta densidad de defectos extendidos", características que no fueron reveladas por el análisis de difracción de rayos X (XRD) de estos cátodos [146]. Las mediciones eléctricas revelan que la resistencia de la celda, que aumenta monótonamente con el ciclo, está dominada por el Li_xCoO_2 y ese desvanecimiento de la capacidad en el cátodo también es mayor que el observado en el ánodo de grafito [147].

Además, se muestra que al aumentar el área superficial se desestabiliza la estructura de Li_xCoO_2 y aumenta el grado de liberación de oxígeno (Ilustración 19) [148], [149]. Recientemente, utilizando TEM de calentamiento *in situ*, fue explicado el efecto de la fracción de superficie de partículas en la inestabilidad térmica de LiCoO_2 (Ilustración 19) [150]. Los resultados basados en microscopía electrónica de transmisión de barrido y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (STEM/EELS) junto con simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (AIMD) revelaron que la reacción de liberación de oxígeno es dominante en la superficie de partículas de Li_xCoO_2 , en terminaciones de facetas específicas. Además, se identificó una transición de fase de dos pasos que da como resultado la formación secuencial de fases de espinela y sal de roca en la superficie de partículas de Li_xCoO_2 .

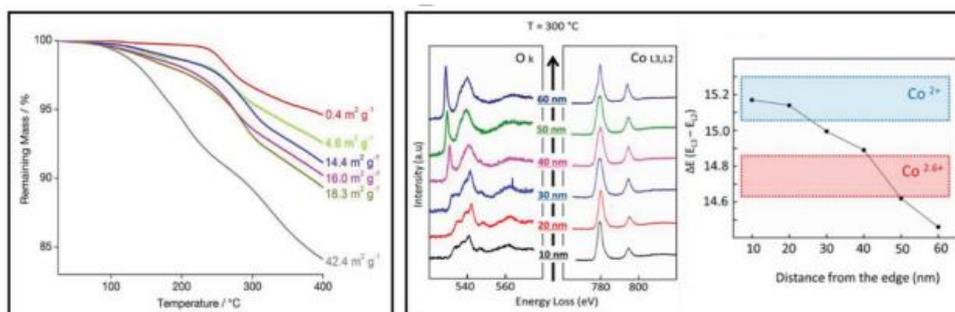


Ilustración 19. Resultados del análisis térmico que demuestran el efecto del área superficial del material activo en el grado de descomposición térmica del Li_xCoO_2 en el gráfico izquierdo [148] y los resultados EELS *in situ* que muestran el papel del área superficial en la inestabilidad térmica de Li_xCoO_2 en el derecho [150].

Las principales desventajas del LCO son su costo, baja capacidad reversible, inestabilidad cuando se carga a altos voltajes y baja capacidad de tasa. La alta conductividad del LCO es una de sus ventajas más significativas. Debido a la baja abundancia natural de cobalto, es poco probable que el problema de su costo se resuelva, con cátodos que incorporan estequiometrías reducidas de Co recientemente atrayendo más atención.

Fosfato de hierro y litio (Li_xFePO_4 o LFP). En 1997, Goodenough describió un cátodo compuesto por fosfato de hierro y litio de estructura olivina, que alcanza voltajes de celda elevados (3.5 V

vs Li) y buena estabilidad de ciclo [151]. El LiFePO_4 es conocido como un material de cátodo muy seguro y térmicamente estable [152] que se ha comercializado para aplicaciones en EVs debido a su alta capacidad ($\approx 170 \text{ mAh g}^{-1}$), perfil de potencial plano a través del proceso de descarga de carga (causado por una reacción de primer orden durante el proceso redox), muy alta estabilidad térmica ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) [153], componente abundante de la corteza terrestre y baja toxicidad de las materias primas. Sin embargo, tiene una lenta cinética de la transferencia de iones de litio, una mala conductividad eléctrica y un bajo voltaje de funcionamiento. Inicialmente, la capacidad se vio obstaculizada por el límite de intercalación reversible bajo observado para Li_xFePO_4 de $x = 0.6$ y pérdida de capacidad reversible cuando la densidad de corriente aumenta más allá de 0.05 mA g^{-1} . Esta pérdida de capacidad reversible se atribuyó a la cinética de difusión lenta de la inserción/extracción de litio, aunque se encontró que al regresar la densidad de corriente por debajo de 0.05 mA g^{-1} se recuperó la capacidad perdida. Defectos de antisitio en la estructura del olivino, en los que los iones de hierro ocupan los sitios de la red de litio, se ha demostrado que los sitios de red atrapan litio en la red y reducen significativamente la tasa de *delitiación* y, en consecuencia, la capacidad de la celda; recocer la muestra puede ayudar a eliminar estos defectos y restaurar la capacidad perdida [154].

La cinética de difusión de litio aparentemente lenta inicial del LFP y la incapacidad de lograr una *litiación* completa se abordaron mediante la síntesis de LFP nanoestructurada con longitudes de trayectoria de difusión más cortas y una cantidad menor de hierro antisitio [155]. La baja conductividad de LFP se ha abordado mediante la decoración de nanoestructuras de LFP con recubrimientos de polímero y carbono conductor. Mediante el uso de LFP nanoestructurado y recubrimientos conductores apropiados, es posible lograr densidades de energía cercanas al máximo teórico de 170 mAh g^{-1} a tasas rápidas y con estabilidad de ciclo largo [156].

El uso de recubrimientos delgados de carbón también tiene ventajas en la reducción de la disolución de hierro en presencia de especies ácidas (HF formado por la descomposición de PF_6^- de LiPF_6 en la presencia de trazas de agua) en el electrolito [157]. Esta disolución conduce al desvanecimiento de la capacidad en los cátodos LFP; sin embargo, este problema se puede evitar cambiando a un electrolito como LiClO_4 , que no se degrada para formar especies ácidas de la misma manera que LiPF_6 [158].

La degradación mecánica del LFP fue investigada por Demirocak [159], quien utilizó nanoindentación para encontrar que el deterioro más sustancial en el módulo de elasticidad y dureza en los cátodos compuestos de LFP se debe a la degradación del aglutinante PVDF utilizado en el cátodo, en lugar del material activo en sí. Las películas delgadas sin aglutinante mostraron cambios menores en los parámetros mecánicos después del ciclo, lo que destaca la importancia de optimizar la estabilidad del aglutinante utilizado en un cátodo compuesto [160].

Las mayores fortalezas de LFP como material de cátodo son su alta capacidad y seguridad. La capacidad teórica relativamente baja y el bajo voltaje vs litio son sus principales desventajas. Hay un esfuerzo continuo para producir cátodos de otros materiales de estructura de olivino, como LiMnPO_4 , que pueden cargarse a voltajes más altos, pero la inestabilidad de los electrolitos a voltajes altos y las bajas conductividades eléctricas e iónicas intrínsecas actualmente limitan el progreso de estos materiales.

Óxido de manganeso de litio (LiMn_2O_4 o LMO). El LiMn_2O_4 tiene una capacidad teórica de 148 mAh g^{-1} y es un material de cátodo más atractivo que LiCoO_2 debido a su menor costo y toxicidad.

Estos electrodos de LiMn_2O_4 sufren pérdida de capacidad en ~ 4 voltios (vs Li/Li^+), especialmente cuando se cicla a altas temperaturas [161]–[163]. Esta pérdida de capacidad se ha atribuido a las distorsiones de Jahn-Teller presentes en electrodos profundamente descargados de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Ilustración 20 [162]), a la disolución de iones de manganeso en ambientes ácidos y a la inestabilidad de electrolitos orgánicos a potenciales superiores a 4V [7], [164]. Para mejorar la estabilidad de los electrodos, se pensaba comúnmente que era necesario evitar las estructuras ordenadas de litio en una composición de $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [7].

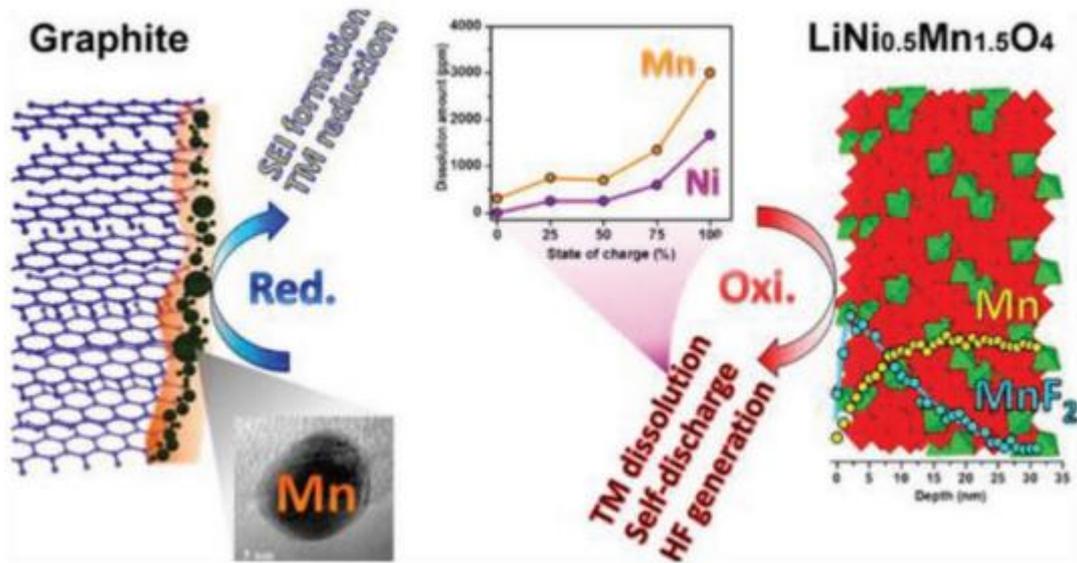


Ilustración 20. Demostración esquemática del mecanismo de disolución de Mn de cátodos de LMO [161].

La disolución de Mn también está asociada con la reacción parasitaria de liberación de oxígeno [165]. Tras la carga, la estructura del LMO se desestabiliza y la distorsión estructural conduce a la formación de fase de Mn_3O_4 . Esta transición de fase está asociada con la liberación de oxígeno y la formación de iones de Mn^{2+} solubles [165]. Un ligero aumento de la temperatura aumenta rápidamente la velocidad de disolución del Mn y la correspondiente liberación de oxígeno.

Para abordar el problema de la disolución de los iones de manganeso, se ha realizado un esfuerzo considerable para desarrollar materiales de recubrimiento que actúen como capas protectoras para evitar que el material del cátodo interactúe directamente con el electrolito. Algunos (pero no todos) de los materiales utilizados para recubrir la superficie incluyen LiCoO_2 [166], Al_2O_3 [167], [168], V_2O_5 [169], MgO [170] y CeO_2 [171]. Estos materiales de óxido pueden eliminar los subproductos ácidos de las reacciones secundarias con electrolitos como LiPF_6 en disolventes de carbonato y ralentizar la degradación y disolución de los iones de Mn en el cátodo. Se encontró que estas capas de recubrimiento tienen un área específica alta y se cree que son beneficiosas para secuestrar cualquiera de las especies ácidas producidas por reacciones secundarias durante el proceso de carga y descarga, lo que reduce la interacción entre el material activo y los subproductos no deseados.

Para estabilizar la estructura y evitar complicaciones por la distorsión de Jahn-Teller de los iones de manganeso, varios dopantes de metales de transición, incluido el hierro [172], el cobalto [173], [174], y más comúnmente, el níquel [175], [176], se han incorporado para estabilizar la estructura espinela.

La espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ es una alternativa atractiva al LiMn_2O_4 debido a su alto voltaje de operación (~ 4.7 V vs Li/Li^+) y ciclabilidad mejorada que ofrece la posibilidad de aumentar la densidad de energía de las LIBs convencionales [177]. Sin embargo, las mayores dificultades en el uso de un cátodo de alto voltaje son la inestabilidad de los electrolitos orgánicos (p.ej., LiPF_6 en electrolito de carbonato de etileno (EC)/carbonato de dietilo (DEC) 1:1) por encima de 4.2 V vs Li/Li^+ y la formación de una fase de impureza de $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ [177]. La prevención de la formación de la fase de impurezas se ha logrado mediante sustituciones catiónicas para reemplazar Ni (o ambos Ni y Mn) y mediante la modificación de la superficie con materiales como ZnO y Al_2O_3 para mejorar la estabilidad del ciclo y la capacidad de velocidad [178].

Óxidos mixtos de metales de transición (TMO) ricos en níquel. Aunque la estructura en capas LiNiO_2 (LNO) fue sintetizado por Dyer en 1954 [179], su potencial como cátodo de intercalación no se investigó hasta que Goodenough publicó su primer informe sobre LiCoO_2 . El LiNiO_2 tiene una gran capacidad teórica debido a la capacidad de las especies de níquel para sufrir dos cambios redox secuenciales (Ni^{2+} a Ni^{3+} y Ni^{3+} a Ni^{4+}) pero sufre una severa degradación estructural en la inserción y extracción de Li^+ . El LiNiO_2 es reactivo al electrolito cuando se carga a voltajes altos (> 4 V vs Li) debido al poder oxidante del Ni^{4+} en estado de *delitio*. Entonces el Ni^{4+} se reduce fácilmente a Ni^{2+} por el oxígeno reticular a temperaturas más altas, lo que lleva a una gran exotermia y al desprendimiento de oxígeno gaseoso que puede iniciar la combustión en el electrolito orgánico [180].

Ohzuku et al. demostraron que las grandes capacidades reversibles de hasta 200 mAh g^{-1} se puede lograr si se incorporan al material cantidades estequiométricas de Mn y Co [181], [182]. Los TMO de metales mixtos generalmente se nombran de acuerdo con la relación molar de cada componente de metal de transición en el óxido; por ejemplo, la estequiometría igual a $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ se denomina Ni, Mn, Co óxido (NMC)-111. Con este fin, se sintetizaron y comercializaron cátodos de $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (NMC) [183] y $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (NCA) con éxito [184]. Los cátodos NCA y NMC se consideran como soluciones sólidas de LiNiO_2 , LiCoO_2 y LiMnO_2 [138]. Estos materiales tienen propiedades superiores, como una mejor estequiometría de Li (disminución de la mezcla de cationes en la capa de Li), rendimiento electroquímico mejorado (Ilustración 21 [185]) [186], [187], y mayor estabilidad térmica en comparación con LiNiO_2 y LiCoO_2 ([188]–[190]). Por lo tanto, están dominando el mercado de las LIBs de alta capacidad y gran escala, como los vehículos eléctricos [138], [191], [192]. Los centros activos redox en los cátodos NMC y NCA son iones de Ni y Co y la oxidación de los metales de transición se produce por oxidación de Ni^{2+} (NMC) y Ni^{3+} (NCA) a Ni^{4+} , seguido de oxidación de Co^{3+} para Co^{4+} . El Mn y el Al no participan en la reacción redox y actúan como estabilizadores estructurales [193]. En comparación con los cátodos de LiMO_2 (M=Ni, Mn o Co), los cátodos basados en NMC también poseen las ventajas combinadas de tres metales de transición en los que el níquel puede ofrecer altas capacidades específicas, mientras que el Co y el Mn pueden proporcionar estructuras en capas y una integridad estructural mejorada.

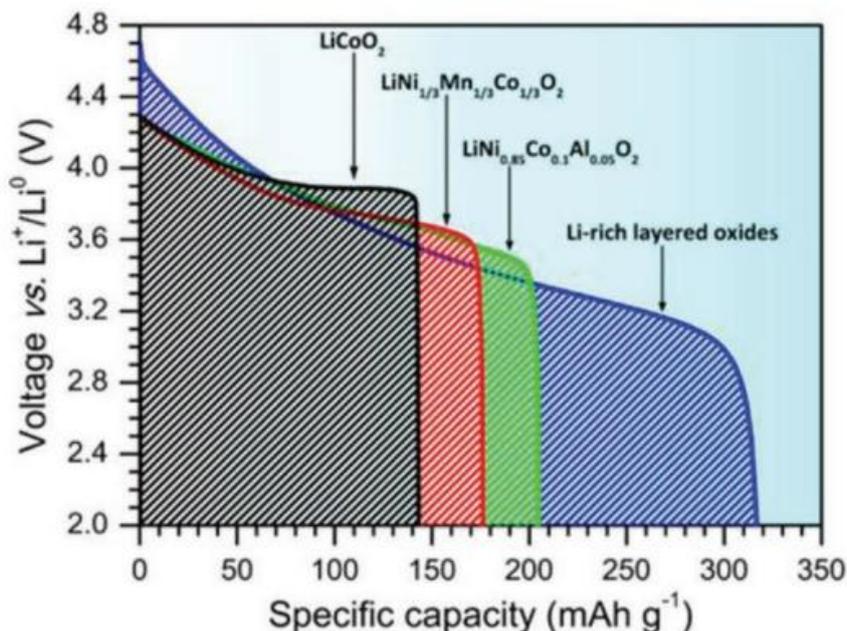


Ilustración 21. Comparación del perfil de voltaje y la capacidad electroquímica de los cátodos de óxido en capas [185].

Debido al costo y al agotamiento de las reservas de Co, las formulaciones con relaciones molares disminuidas o que omiten el Co por completo han sido un área de investigación extremadamente activa [25]. Destacan entre estos los cátodos NMC ricos en Ni. Los cátodos ricos en níquel a menudo se definen como TMO mixtos con la fórmula $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, donde $x \geq 0.6$ y $M = \text{Mn}, \text{Co}$ y Al . Los cátodos NMC-811 ricos en Ni han alcanzado capacidades reversibles de hasta $190\text{--}200 \text{ mAh g}^{-1}$, pero la estabilidad del ciclo es una debilidad debido a los muchos mecanismos de degradación disponibles, incluida la transformación estructural irreversible, la degradación térmica, la formación de una interfase electrolítica del cátodo (CEI) [194]–[197] y la formación de microfisuras en los granos del cátodo. Hay excelentes revisiones recientes que cubren los mecanismos de degradación en cátodos NMC ricos en Ni [25], [198], [199].

Aquí, clasificamos los mecanismos de degradación estructural identificados de los cátodos NMC/NCA en cuatro categorías de la siguiente manera:

- (i) Migración catiónica y transformación de fase [93], [200]–[202]
- (ii) Reacción de liberación de oxígeno [203]
- (iii) Redistribución y extracción de Li [204]
- (iv) Agrietamiento y fragmentación inter/intragranular [205]–[207]

Debe enfatizarse que, aunque estos fenómenos se clasifican en grupos distintos, su ocurrencia es altamente correlativa y, a menudo, ocurre como una cadena de eventos [208], [209].

La transformación estructural irreversible se produce debido a la mezcla de cationes durante el proceso de *delitaci3n*, el colapso estructural debido a los cambios en el estado de oxidaci3n del Ni reticular y la propagaci3n de la deformaci3n debido a la presencia de vacantes de ox3geno despu3s de la evoluci3n del ox3geno reticular como O_2 . La mezcla de cationes es la migraci3n de Ni^{2+} a sitios reticulares de Li^+ , debido a su tama1o similar. Esta migraci3n puede conducir a un cambio de fase local de una estructura en capas a una estructura similar al NiO de sal de roca en la superficie del material activo. La oxidaci3n de Ni^{2+} a Ni^{3+} puede resultar en un colapso de la estructura local, impidiendo la des/intercalaci3n reversible.

Se ha demostrado que los gradientes de concentración en los cátodos de NMC que producen núcleos ricos en Ni y superficies ricas en Mn y Co aumentan significativamente la estabilidad del cátodo, incluso en presencia de grandes proporciones molares de Ni ($x \geq 0.9$).

Además de la clasificación composicional como estrategia eficaz para mejorar la estabilidad de los cátodos NMC, se ha propuesto el uso de recubrimientos superficiales químicamente estables que permiten una cinética de inserción rápida de litio para mitigar la mezcla de cationes y los efectos dañinos del Ni en la superficie del cátodo.

La gran capacidad teórica de LiNiO_2 ofrece un objetivo atractivo y una buena justificación para maximizar la fracción de níquel en los TMO ricos en Ni. Las preocupaciones de seguridad requieren el desarrollo de cátodos NMC que sean menos propensos a la fuga térmica cuando se operan a altas temperaturas o se cargan con altos voltajes. La clasificación de la composición de los cátodos NMC, que poseen un núcleo rico en Ni y una cubierta rica en Mn, junto con un recubrimiento estabilizador de superficie, parece ser la solución tecnológica más prometedora para la implementación de cátodos NMC ricos en Ni. Con una mayor optimización de la química, las propiedades microestructurales y los recubrimientos superficiales, los materiales NMC ricos en Ni pueden tener éxito en una variedad de aplicaciones que dependen de la LIB.

Óxidos de metales de transición ricos en litio. Los TMO ricos en litio han despertado un gran interés debido a su extraordinaria capacidad teórica. Una característica clave de los TMO ricos en Li es la interacción entre las reacciones redox de cationes metálicos y las reacciones redox de aniones O de red para proporcionar grandes capacidades de descarga. Este proceso ocurre debido a la fuerte superposición entre las bandas d de metal desocupadas y la banda 2p del oxígeno.

Para acceder a la capacidad total de estos materiales, es necesario cargarlos a potenciales superiores a 4.5 V vs Li. También se ha encontrado que la profundidad del voltaje de descarga juega un papel importante en la estabilidad del ciclo del cátodo, con transformaciones estructurales irreversibles demostradas por Yang et al. cuando los electrodos se descargan por debajo de 2 V [210].

Las mediciones de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) indican la presencia de unas especies de Mn^{2+} reducidos en el CEI, lo que sugiere la disolución de Mn de la mayor parte del material. Se observó una degradación drástica de la superficie durante el primer ciclo; sin embargo, la capa de reconstrucción de la superficie no creció significativamente durante el ciclo posterior. Este resultado sugiere que la mayor parte del desvanecimiento de la capacidad no se debe a la formación de CEI y, en cambio, es una consecuencia de las transformaciones estructurales en la mayor parte del material.

La estructura superficial de los TMO ricos en Li es importante para su ciclabilidad. Por ejemplo, la evolución del oxígeno estructural conduce a transformaciones de fases en capas a sal de roca o espinela y los recubrimientos superficiales y los métodos sintéticos que minimizan la cantidad de sitios defectuosos y los límites de grano han mejorado la capacidad y la capacidad de velocidad de los TMO ricos en Li.

Los TMO ricos en litio ofrecen algunas de las oportunidades más emocionantes para los cátodos de tipo intercalado debido a su alta capacidad teórica, pero adolecen de una estabilidad de ciclo y una capacidad de velocidad deficientes. Se necesitan estrategias que prevengan la pérdida de litio durante el ciclo para lograr estabilidades de ciclo adecuadas. La capacidad de bajo régimen

de estos materiales es otro obstáculo que debe superarse si se pretende que se adopten ampliamente en las baterías comerciales.

Mecanismos de Degradación y Mitigación. Se sabe más sobre los TMO que sobre los materiales de conversión en términos de mecanismos de degradación y falla y el espectro de procesos que conducen a una pérdida de capacidad irreversible [211]. Estos problemas incluyen la degradación de las partículas aglutinantes, la pérdida de contacto conductor entre las partículas catódicas, la disolución de las partículas catódicas, la reprecipitación de fases indeseables, el desorden, el agrietamiento y la fractura, la formación de capas superficiales y la descomposición de electrolitos.

Las estrategias que mitigan la formación de especies ácidas han tenido éxito en aumentar la estabilidad del ciclo de los cátodos. Los recubrimientos que inhiben la disolución y las transformaciones estructurales del material activo han sido objeto de numerosos informes. Otras estrategias que ayudan a mitigar la degradación estructural son la selección juiciosa de protocolos sintéticos para lograr nanoestructuras que son inherentemente menos propensas a la degradación durante la *litiación/delitiación*. Este enfoque se centra en la síntesis de estructuras que pueden adaptarse mejor a la tensión de la red que resulta de la inserción/desinserción repetida de cationes de litio. El uso de nanopartículas con revestimientos conductores ha resultado eficaz para mejorar el rendimiento de los materiales de intercalación normalmente aislantes, pero se debe tener cuidado para asegurar que las cargas de masa factibles se puedan lograr con estos materiales si eventualmente se incluyen en dispositivos comerciales.

6.1.2 Cátodos de conversión

Debido a que solo se puede incorporar un Li por centro de metal en los materiales de cátodo de intercalación TMO, en promedio, las capacidades específicas de estos materiales de cátodo tienen un límite de 120-200 mAh g⁻¹ [212]. Para lograr mayores capacidades, se debe abandonar el entramado rígido común a la mayoría de los materiales de intercalación, y responsable de la excelente reversibilidad de las reacciones de metalización de estos materiales. Una clase de materiales conocidos como materiales de conversión experimentan una transición de fase tras la incorporación de iones metálicos o amorfización [212]. En cualquier caso, la estructura del cátodo metalizado es radicalmente diferente a la del cátodo no metalizado. Se han descrito dos tipos de reacciones de conversión. El tipo A implica la reducción de una sal de haluro de metal de transición, como FeF₃ [213], [214].

Las reacciones de conversión tipo B implican la reducción de un no metal que puede ser un calcógeno elemental (S [215]–[217], Se [218]–[220], o Te [221]–[224]) o yodo [225]. Para las reacciones de conversión de tipo A y B, los grandes cambios de volumen de hasta el 300 % están asociados con la metalización/desmetalización, y la estabilidad del ciclo es significativamente más desafiante que con los materiales de intercalación. Los materiales de conversión experimentan una reestructuración completa durante la reacción de metalización/desmetalización.

Azufre (S). El material del cátodo de conversión más intensamente estudiado es el azufre (ver una serie de revisiones recientes [226]–[230]). La aplicación de azufre como material de cátodo en baterías de iones metálicos se atribuye a Herbet y Ulan, quienes divulgaron la idea en una patente estadounidense otorgada en 1962 [231].

Se requiere una arquitectura de electrodo de azufre nanoestructurada porque el azufre elemental es un excelente aislante. En consecuencia, el azufre debe distribuirse en alta dispersión sobre un conductor eléctrico como los alótropos de carbono. Más allá de este requisito, los intermedios de "polisulfuro" de cadena larga (LCP) formados durante la *litiación* tienen una solubilidad significativa en los electrolitos típicos de las baterías, lo que da como resultado la lixiviación de estas moléculas del cátodo y de sus eventuales reducciones a polisulfuros de cadena corta (SCP) en el ánodo, que luego se pueden *reoxidar* a LCP en el cátodo, y así sucesivamente [232]–[234]. Este mecanismo de "lanzadera" de polisulfuro reduce la eficiencia coulombica neta del cátodo de azufre. Para evitar el efecto de lanzadera de polisulfuro, el azufre debe estar conectado físicamente a un colector de corriente o encapsulado en una capa conductora que permita la reducción de varias etapas de S_8 que ocurra mientras contiene los productos de esta reacción y proporciona simultáneamente un aumento de volumen del 80% (para S_8 conversión a Li_2S). También se requiere la entrada y salida de iones de compensación de carga. El diseño de un cátodo de azufre que cumpla las tres funciones (interconectividad eléctrica, contención de polisulfuros y expansión de volumen) es un desafío de ingeniería abrumador.

Una alternativa al confinamiento físico es el confinamiento químico de las especies de azufre, que se logra mediante unión covalente o fuerte fisisorción en soportes inertes y conductores. En esta categoría, varios soportes de nanocarbono "abiertos", incluido el óxido de grafeno [235], carbonos dopados con N [236], [237], y nitruro de carbono grafitico [217] se han empleado con éxito para estabilizar el azufre y sus intermedios. Como se requiere menos material de soporte, en relación con el confinamiento físico, en principio, se pueden lograr cargas de azufre más altas usando esta estrategia.

Los cátodos a base de azufre tienen un inmenso potencial para revolucionar el campo del almacenamiento de energía, debido a una orden de magnitud mayor de capacidad teórica y abundante disponibilidad, en comparación con la de los materiales catódicos comerciales. Los esfuerzos de investigación actuales para superar la barrera de la conductividad y la contención de los productos de polisulfuro *litiado* hacen que sea prácticamente posible mejorar la estabilidad del ciclo de los cátodos de azufre. Sin embargo, el aumento de la carga de masa de material activo no se ha enfatizado lo suficiente en la literatura. La resistividad extremadamente alta del azufre elemental hace que esta tarea sea especialmente desafiante. Las películas gruesas, que carecen de conductividad electrónica, harán que la mayoría de los centros de azufre no estén *litiados*, y una gran caída de potencial a través de la película impedirá la intercalación del litio. Métodos innovadores destinados a la construcción de plantillas conductoras para la contención de 10 a 100 $mg\ cm^{-2}$ de azufre son necesarios para su uso en cátodos de próxima generación.

Fluoruros de hierro (FeF_3 y FeF_2). Los fluoruros metálicos pueden tener capacidades específicas de 2 a 3 veces más altas que los materiales de intercalación TMO, o incluso más.

La histéresis grande en el voltaje entre carga y descarga es una deficiencia común a todos los compuestos de conversión, pero es más pronunciada para FeF_3 en relación con algunos otros compuestos de conversión como el azufre, que asciende a aproximadamente de 100 mV a 2V [212]. Esta histéresis reduce la eficiencia energética de la batería. El origen mecánico de esta histéresis ha sido investigado por Jin et al. [213], quienes concluyeron que las distribuciones espaciales de componentes discretos a nanoescala Fe, LiF y FeF_3 eran diferentes para las reacciones de carga y descarga, lo que generaba una gran disparidad de voltaje.

Sulfuro de hierro (FeS₂ o pirita). La formación de azufre elemental causa muchos de los mismos problemas que ocurren en los cátodos de las baterías de Li-S: la extracción de polisulfuros del cátodo hacia el electrolito y el comportamiento del transbordador redox que reduce la eficiencia coulombica del ciclo [238].

Las estrategias hacia la mitigación de la degradación en los cátodos de pirita son similares a las utilizadas para los cátodos de azufre debido a la formación de Li₂S y azufre elemental durante el ciclo. Estas estrategias incluyen confinar o inmovilizar FeS₂ en una matriz conductora, así como nanocristales de pirita en crecimiento en una matriz conductora. Aumentar la carga de masa sin disminuciones significativas en las métricas de almacenamiento de energía es un problema desafiante en FeS₂, que queda por resolver.

Yodo (I₂). El uso de yodo como cátodo ofrece una capacidad teórica de 211 mAh g⁻¹ a bajo costo y amigable con el medio ambiente, y un voltaje de funcionamiento teórico de 2.9 V.

Muchos de los problemas en las baterías de yodo son causados por la disolución de especies de yodo en electrolitos orgánicos, lo que permite el efecto de lanzadera de poliyoduro, un problema similar al efecto de lanzadera de polisulfuro en las baterías de litio-azufre [225], [239], [240]. El poliyoduro disuelto en el disolvente pasa espontáneamente al ánodo, reacciona con el metal y provoca la corrosión de la capa SEI [241]. Las consecuencias de este proceso son la autodescarga, la pérdida de material y la disminución de la eficiencia coulombica [225], [241], [242]. Los métodos para contrarrestar este problema incluyen el uso de electrolitos acuosos [240], [243], y un confinamiento físico [225], [239], o químico [241] de especies de yodo en el cátodo.

Otros problemas importantes para los cátodos de yodo incluyen la baja conductividad y la mala estabilidad térmica [225], [241]. La baja conductividad del yodo puro requiere el uso cuidadoso de colectores de corriente en cátodos de yodo. La estabilidad térmica deficiente debido a la alta presión de vapor del yodo conduce a la sublimación a medida que aumenta la temperatura [241]. Los intentos de abordar estos desafíos radican en las opciones de colector de corriente, electrolito y fuente de yodo [242].

La mayor parte de la investigación se ha centrado en baterías de Li-I₂, algunas de las cuales se utilizan actualmente comercialmente en marcapasos cardíacos.

Esfuerzos para mejorar estas baterías se han centrado en limitar el efecto del poliyoduro y la disolución de Li en el electrolito. Este problema puede solucionarse conteniendo físicamente poliyoduro en el cátodo para evitar la disolución en electrolito orgánico [225], [239], [240].

En general, los avances en las baterías de yodo han demostrado que pueden acercarse a la capacidad teórica y ser estables en el orden de cientos de ciclos. Muchas soluciones utilizan confinamiento con yodo, un cambio de electrolito o una combinación de ambos. Se ha favorecido el confinamiento físico en cátodos a base de carbono porque se mejora la pobre conductividad del yodo junto con la reducción del efecto de lanzadera del poliyoduro, pero el confinamiento químico es más capaz en este último. Los cátodos acuosos son atractivos para el uso práctico porque son más baratos y seguros, pero es más difícil alcanzar la capacidad teórica. Mientras tanto, los electrolitos a base de éter pueden mitigar bien el efecto de transporte de poliyoduro. Los avances más recientes han combinado el confinamiento de yodo con electrolitos acuosos o a base de éter.

Mecanismos de Degradación y Mitigación. Como se discutió anteriormente, la fuente de degradación en los materiales de conversión a menudo es específica del material. Sin embargo, hay algunos problemas comunes que afectan a los materiales de conversión en general. Los temas muy discutidos incluyen la falta de conductividad y la alta solubilidad de los intermedios. Los materiales de conversión no son tan conductores de la electricidad como muchos materiales de intercalación, por lo que se necesita ayuda para crear suficiente contacto eléctrico. Además, los productos intermedios como resultado de los cambios químicos en los materiales de conversión suelen ser muy solubles en electrolitos típicos, lo que conduce a la pérdida de material del electrodo. Ambos problemas dificultan la capacidad alcanzable de los cátodos de conversión y facilitan la degradación.

Los intentos de combatir la baja conductividad eléctrica incluyen recubrir, atrapar o dispersar materiales de conversión con un conductor eléctrico, comúnmente carbono. Sin embargo, esto debe diseñarse de manera creativa para minimizar la masa agregada para evitar reducir la energía específica. Algunos de estos métodos contienen físicamente los materiales para reducir la disolución de los intermedios, aunque el confinamiento químico de los materiales es más efectivo. Además, un cambio del electrolito puede ayudar a mediar la disolución de los intermedios. Mirando hacia el futuro, enfatizamos que aumentar la carga de masa de material activo mientras se mantiene la conductividad necesita más investigación.

6.1.3 Cátodos de Litio-aire

Las baterías de litio-aire utilizan la oxidación del metal de litio para almacenar energía. El oxígeno normalmente se suministra en un cátodo poroso por aire. En comparación con la densidad de energía de $\sim 400 \text{ Wh kg}^{-1}$ para la LIB [244], las baterías de litio-aire tienen capacidades teóricas de hasta 11680 Wh kg^{-1} en electrolitos no acuosos. Estas capacidades gravimétricas ultraaltas son posibles gracias a la explotación del aceptor de electrones O_2 procedente del aire a través de un cátodo que contiene una capa de difusión de gas porosa (GDL) junto con un ánodo de baja densidad (en el caso del litio) y un cátodo (en el caso de la GDL de carbono poroso) [245]. Otras ventajas de las baterías de litio-aire incluyen el bajo costo, la utilización de metales abundantes en la tierra y la compatibilidad ambiental. Tener en cuenta que se ha utilizado una diversidad de metales en las baterías de iones metálicos de electrolito acuoso que incluyen K, Na, Ca, Al, Fe, Cd y Zn [41], [246]–[248]. Las baterías de Zn-aire han llamado mucho la atención debido a la abundancia de zinc metálico, su bajo potencial de equilibrio, curvas de descarga planas y relativa estabilidad frente a la corrosión [246]. Aunque existen algunas diferencias para los ánodos individuales, el cátodo es fundamentalmente el mismo para todos estos ánodos metálicos, por lo que aquí se centra la atención en el rendimiento del cátodo para los cátodos de litio-aire, una versión muy estudiada y tecnológicamente prometedora de esta tecnología.

El mecanismo de descarga de las baterías de litio-aire se parece al de una celda de combustible de hidrógeno, excepto que se oxida un metal en la batería en lugar de la oxidación del hidrógeno gaseoso en la celda de combustible. En ambos dispositivos, el oxígeno se reduce en el cátodo durante la descarga (a través de la reacción de reducción de oxígeno u ORR). Recargar la batería de litio-aire implica volver a reducir el óxido de litio en el ánodo, y los electrones necesarios para este proceso son proporcionados por la oxidación del agua (la reacción de evolución de oxígeno, OER) en el cátodo. En los electrolitos orgánicos, como se requiere para las baterías de Li-aire, están involucradas otras reacciones específicas del solvente y la sal. Tanto el ORR como el OER son cinéticamente lentos, por lo que la operación de estas dos reacciones a velocidades apreciables impone un sobrepotencial tanto en la carga como en la descarga que introduce una histéresis de voltaje, durante la carga y la descarga, de 700 mV o más.

El diseño de cátodos de aire "bifuncionales" que minimicen ambos sobrepotenciales mientras retienen la actividad para ambas reacciones durante muchos ciclos de carga y descarga, y al mismo tiempo facilitan la permeación eficiente de oxígeno al catalizador es el principal desafío para la tecnología de baterías de litio-aire. A diferencia de las otras dos modalidades de cátodo consideradas en esta revisión, la degradación de un cátodo de aire implica la pérdida de actividad catalítica para una o ambas de estas reacciones, o la pérdida de permeabilidad al oxígeno en el GDL [246], [247]. La actividad destinada a mejorar aspectos de la batería de Li-aire se ha acelerado con un enfoque en el desarrollo de una comprensión detallada de los mecanismos de carga-descarga [249], [250], desarrollo de cátodos y catalizadores [217], [251], optimización de electrolitos y disolventes [252]–[254], y otros asuntos pertinentes [253], [255]. El sistema Li-air ofrece ventajas para el almacenamiento de energía de ultra alta densidad para aplicaciones como los vehículos eléctricos, pero los problemas aún sin resolver han impedido los esfuerzos para comercializar esta tecnología [244], [252], [256], [257].

Mecanismos de Degradación y Mitigación. Los cátodos de aire comparten varios modos de falla en común y otros que están asociados con sistemas metálicos específicos. Los desafíos para la estabilidad del ciclo son los siguientes:

- (i) Estabilidad mecánica del cátodo de aire poroso O_2 la evolución durante la recarga causa tensión mecánica dentro del ánodo poroso y la fractura de la estructura porosa, comprometiendo la integridad mecánica del GDL, lo que lleva a una pérdida de catalizador [246].
- (ii) Falla inducida por la corrosión de un colector/catalizador de corriente de cátodo de carbono: la aplicación de voltajes altos de hasta 2.0 V durante la recarga puede provocar la oxidación del catalizador, su disolución, así como la disolución anódica de un GDL de carbono poroso [246].
- (iii) Degradación de solvente y/o electrolito por O_2^- [258].
- (iv) Precipitación de Li_2O y Li_2O_2 para el cátodo de Li-aire, se ha demostrado que la pasivación del cátodo por cualquiera de estas especies o ambas reduce significativamente el rendimiento de la celda [259].
- (v) Desprendimiento del catalizador del cátodo, que se ha visto implicado en la erosión del rendimiento del cátodo [260], [261].

6.2 Materiales de ánodos

Las LIBs recargables de hoy en día se desarrollaron después de que las primeras baterías con ánodos de litio metálico se vieron afectadas por el crecimiento de dendritas de litio, lo que provocó una sobrepresión e incendios [262].

El grafito sigue siendo el material de ánodo más utilizado en las LIBs comerciales, con una capacidad específica teórica de 372 mAh g^{-1} . Aunque la capacidad del grafito no es el factor más limitante en los sistemas comerciales, se ha dedicado una importante investigación al desarrollo de materiales de ánodo nanoestructurados de alta capacidad para mejorar la capacidad y la seguridad de los ánodos de grafito [12]–[15]. Al igual que con los materiales del cátodo, los ánodos también se pueden dividir en electrodos de intercalación, conversión y tipo aleación. Aquí, se discuten los materiales más prometedores en cada categoría con un enfoque en los mecanismos de degradación y los desafíos que se avecinan para permitir el uso de materiales de ánodo de mayor capacidad en baterías recargables.

6.2.1 Ánodos de metal de litio

A pesar de los problemas de seguridad de las primeras baterías recargables de metal de litio, los importantes esfuerzos de investigación continúan apuntando a la revitalización de ánodos de metal alcalino (p.ej., Li, Na, K) para la próxima generación de baterías de alta densidad de energía [263]–[266].

La alta reactividad del Li metálico presenta importantes desafíos técnicos para su procesamiento y aplicación, ya que son extremadamente sensibles a la humedad y se deteriorarán lentamente incluso en aire seco (es decir, el entorno utilizado en el ensamblaje de las celdas de la batería) [263], [266]. Los metales alcalinos también reaccionan espontáneamente con solventes de electrolitos y aniones de sal formando una capa de pasivación conocida como SEI [119], [267]–[269]. La capa SEI es naturalmente heterogénea en composición, morfología y conductividad iónica (Ilustración 22a), lo que resulta en una deposición no homogénea y el crecimiento de las protuberancias dendríticas de la superficie del electrodo que fueron los culpables de los problemas de seguridad que plagaron las primeras baterías de metal de litio (Ilustración 22b) [266].

Las dendritas de área de superficie alta aumentan la descomposición de electrolitos debido a la formación de SEI adicional que da como resultado una baja eficiencia coulombica durante la extracción de Li (Ilustración 22c); estos problemas se exacerban con ciclos repetidos y causan un rápido desvanecimiento de la capacidad e inestabilidad de la celda (Ilustración 22d). Para que el ciclo sea estable, la capa SEI debe ser homogénea en composición, morfología y conductividad iónica, al mismo tiempo que debe ser flexible para adaptarse a los cambios de volumen y aislante eléctricamente para evitar la descomposición continua de electrolitos y un crecimiento de SEI más espeso [120], [265], [266]. Diseñar la capa SEI para que posea estas características simultáneamente sigue siendo un gran desafío técnico, y las estrategias creativas utilizadas por los investigadores han sido recientemente objeto de numerosas investigaciones [263]–[266], [270]–[272].

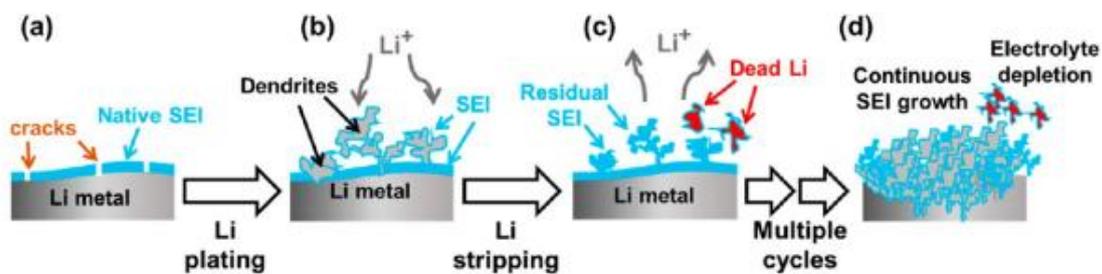


Ilustración 22. Diagrama esquemático que muestra (de izquierda a derecha) (a) metal Li prístino con una capa SEI nativa heterogénea; (b) crecimiento de dendritas de Li durante el revestimiento de Li; (c) pérdida de Li⁺ ("Li muerto") y crecimiento de SEI residual durante la eliminación de Li; y (d) crecimiento continuo de SEI y agotamiento de electrolitos después de múltiples ciclos de recubrimiento/desprendimiento [266].

Una estrategia común utilizada para controlar la dinámica de SEI implica la ingeniería interfacial del sustrato de deposición para restringir la propagación de las dendritas. La alta reactividad de los metales alcalinos permite aplicar una amplia gama de recubrimientos mediante la exposición directa de la superficie del metal a diferentes compuestos químicos. Este recubrimiento debe ser físicamente fuerte y denso para restringir la propagación de dendritas y evitar la corrosión de la superficie metálica por el electrolito, al tiempo que debe ser químicamente estable con una alta conductividad de iones de litio [265]. También se pueden usar materiales electroquímicamente estables y mecánicamente fuertes para reforzar la SEI durante el ciclo. La idea de este enfoque es formar la capa SEI encima de esta capa, mientras que el recubrimiento

metálico se produce debajo de la superficie metálica. Esta estrategia dicta que los materiales de baja conductividad eléctrica son deseables para evitar la deposición de metal en la parte superior.

Como ejemplo, se demostró que el nitruro de boro hexagonal 2D (h-BN) en un colector de corriente de Cu induce una deposición suave de Li, en lugar del crecimiento dendrítico de Li comúnmente observado en una lámina de Cu prístina (Ilustración 23a) [273]. También se ha propuesto el uso de una red de polímeros 3D sobre colectores de corriente para confinar los depósitos de metal Li y restringir el crecimiento de dendritas (Ilustración 23b) [274]. En un enfoque diferente, Meyerson et al. propusieron tratamientos mecánicos simples de láminas de Li prístinas cortando Li de un lingote y enrollando el Li usando una varilla de polietileno (Ilustración 23c) [275]. Se encontró que este tratamiento esparció las impurezas de la superficie nativa sobre el metal Li y homogeneizó la deposición de Li.

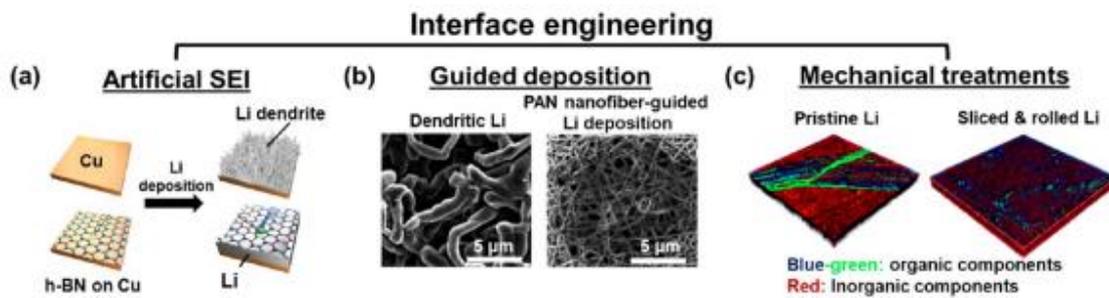


Ilustración 23. Estrategias de ingeniería interfacial para mejorar la deposición de Li: (a) diagrama esquemático que muestra el uso de una película de nitruro de boro hexagonal (h-BN) como una capa SEI artificial para restringir el crecimiento de dendritas [273]. (b) Imágenes SEM que muestran la diferencia en la deposición sobre Li prístino (imagen de la izquierda) y el uso de un revestimiento de nanofibras de poli(acrilonitrilo) (PAN) (imagen de la derecha) para guiar la deposición de Li [274]. (c) Comparación de la composición SEI utilizando la representación 3D de los perfiles de profundidad ToF-SIMS de metal Li prístino (izquierda) y metal Li (derecha) que se fundió, se formó en un lingote, se cortó y se laminó con una varilla de polietileno [275].

El desarrollo de electrolitos adecuados con composiciones optimizadas (es decir, solventes, sales y concentración de sal) también es crucial para estabilizar los ánodos de metales alcalinos [263]–[266], [270]–[272]. Una estrategia común es la adición de un componente al electrolito que se adsorberá, descompondrá o polimerizará en la superficie de un metal alcalino para homogeneizar la distribución de corriente y reducir la pérdida de iones metálicos del electrolito [276]–[279]. Por ejemplo, la adición de una baja concentración de CsPF₆ a un electrolito estándar LiPF₆/PC se propuso para formar un escudo electrostático alrededor de las protuberancias de la superficie metálica de Li que forzó la deposición de Li en regiones más planas y eliminó la propagación de dendritas (Ilustración 24d) [280]. Otros compuestos de flúor (es decir, FEC, LiF, HF) y LiNO₃ también se muestran prometedores para pasivar superficies metálicas de Li y Na con capas SEI densas y rico en inorgánicos [278], [279]. Los electrolitos a base de éter con sales de Li altamente concentradas promueven la formación de películas SEI más densas y de menor área superficial en comparación con los electrolitos tradicionales a base de carbonato y han demostrado ser beneficiosos para estabilizar el metal de Li (Ilustración 24e) [281]. Aun así, los persistentes problemas de seguridad de los electrolitos líquidos actuales han justificado el rápido crecimiento del desarrollo de polímeros (p.ej., poli(óxido de etileno)) y electrolitos cerámicos sólidos (sulfuros, óxidos). Aunque sus conductividades iónicas a baja temperatura ambiente y su pobre contacto interfacial solido-solido siguen siendo los desafíos tecnológicos, los avances en el diseño de materiales que combinan la conductividad del Li⁺ de electrolitos cerámicos con la flexibilidad y procesamiento de polímeros (Ilustración 24f [282]) se muestra

prometedor para habilitar baterías más seguras y de mayor densidad de energía con electrolitos sin líquido.

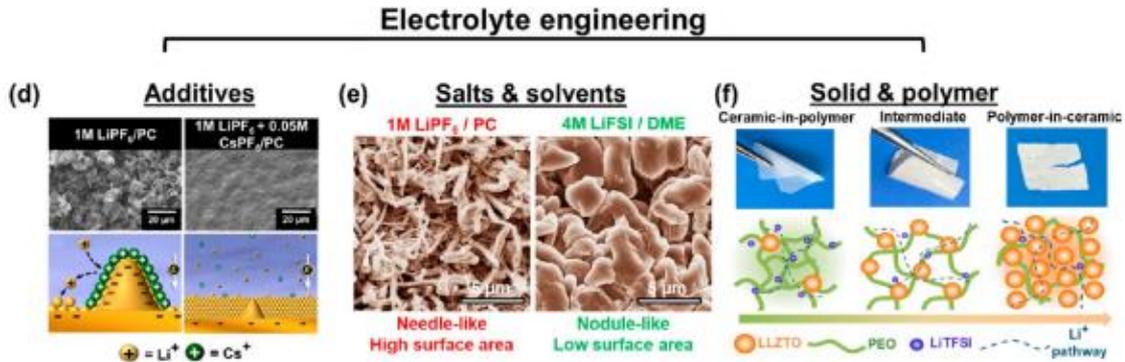


Ilustración 24. Estrategias de ingeniería de electrolitos para mejorar la deposición de Li y la estabilidad del ciclo: (d) SEM e imágenes digitales que muestran la utilidad de CsPF₆ como aditivo de electrolitos para homogeneizar la deposición de Li [280]. (e) Imágenes SEM que muestran la diferencia en la morfología de deposición de Li en (izquierda) 1 M LiPF₆ en PC y (derecha) 4 M LiFSI en DME [281]. (f) Imágenes digitales y diagrama esquemático para la construcción de compuestos sólidos de polímero cerámico como una alternativa más segura a los electrolitos líquidos [282].

Un enfoque emergente para estabilizar ánodos de metal alcalino implica el uso de arquitecturas 3D que son capaces de confinar la deposición de metal y acomodar el cambio de volumen durante el proceso de *stripping*. La utilidad del diseño arquitectónico se ha demostrado recientemente utilizando espumas 3D rGO como un anfitrión estable (Ilustración 25g) [283], membranas de nanocables de cobre (CuNW) para confinar el revestimiento de Li y suprimir el crecimiento de dendritas de Li (Ilustración 25h) [284], y fibras de polimida como matriz térmicamente estable y eléctricamente aislante para albergar Li (Ilustración 25i) [285]. Aunque todos los enfoques para estabilizar los metales alcalinos se han mostrado prometedores, el desarrollo de baterías de metal recargables comercialmente viables con alta densidad de energía, eficiencia de ciclo, seguridad y confiabilidad sigue siendo un gran desafío [286].

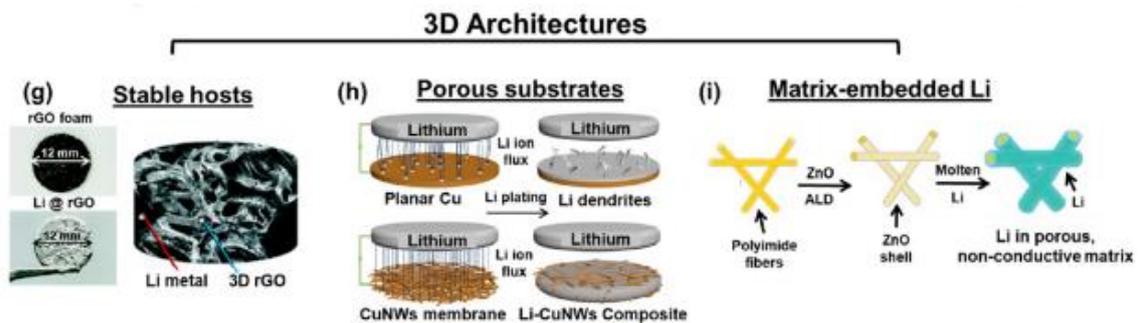


Ilustración 25. Ejemplos de arquitecturas 3D utilizadas para mejorar el pelado y el revestimiento. (g) Utilizando películas independientes de óxido de grafeno reducido (rGO) como anfitrión de Li [283]. (h) Utilizando membranas porosas de nanocables de cobre (CuNW) para contener el revestimiento de Li y suprimir el crecimiento de dendritas de Li [284]. (i) Incrustando el Li en fibras de poliimida no conductoras térmicamente estables [285].

6.2.2 Ánodos de intercalación

Grafito. El grafito es un material de ánodo de intercalación ampliamente aplicado en casi todas las LIBs comerciales durante las últimas dos décadas debido a su alta capacidad específica con un límite teórico de 372 mAh g⁻¹, bajos costos y bajo potencial de trabajo entre 50 y 250 mV vs Li⁺/Li [287]. La degradación de los ánodos de grafito se debe principalmente a tres causas principales:

- (i) Expansión de volumen irreversible y formación de grietas durante el ciclo. Los estudios muestran que las celdas basadas en grafito pueden expandirse entre un 2% y un 5% durante su vida útil [288].
- (ii) Formación de SEI inducida por descomposición de electrolitos y reducción de cationes de metales de transición disueltos del cátodo.
- (iii) *Plating* de Li y crecimiento de dendritas [289]–[291].

Aunque el grafito es actualmente el ánodo de elección para la mayoría de las aplicaciones, las LIBs que funcionan en electrolitos líquidos orgánicos/sal de Li sufren el consumo de Li^+ (p.ej., del cátodo y el electrolito) en la formación de la SEI similar a los de los ánodos de litio metálico, discutidos anteriormente. La mayor parte de la formación de SEI ocurre en el primer ciclo y generalmente resulta en una pérdida de capacidad irreversible (ICL) de aproximadamente 10% para ánodos de grafito. Con ciclos repetidos, el SEI crece en grosor a medida que más Li^+ se incorpora a las capas; esta película es aislante electrónicamente y dificulta cinética de intercalación del Li^+ , lo que limita la energía alcanzable y la densidad de potencia de las LIBs que emplean ánodos de grafito. Además, las capas SEI se vuelven inestables durante el ciclo debido a la expansión y contracción de la red de grafito durante la *litiación* y la *delitiación*. La pérdida de Li^+ del electrolito debido a la reorganización continua de la capa SEI y la reducción constante de electrolito en la superficie de grafito es uno de los principales mecanismos de degradación de la batería en las LIBs comerciales [62], [71], [292]. Aunque la composición de SEI es muy dinámica, el HF y el LiF prevalecen como productos de descomposición a partir de sales de Li fluoradas (p.ej., LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4) reaccionando con trazas de agua en el electrolito. La descomposición de los solventes de carbonato de alquilo también conduce a la incorporación de Li_2CO_3 , Li carbonatos de alquilo, Li_2O , y especies poliméricas derivadas de las reacciones de transesterificación [62], [71], [292]. La composición de SEI está directamente influenciada por la formulación de electrolitos y, por lo tanto, un gran conjunto de electrolitos que emplean varias sales de Li^+ y combinaciones de disolventes se han estudiado en las LIBs. Esta complejidad se ilustra en la Ilustración 26 [62] para electrolitos de carbonato de propileno (PC; Ilustración 26b) y carbonato de etileno (EC; Ilustración 26c) a diferentes V vs Li/Li⁺. La intercalación de carbonato de propileno conduce a la exfoliación y destrucción de la red de grafito y, por lo tanto, a pesar de su alta permitividad, no encuentra utilidad en la mayoría de las LIBs basadas en grafito.

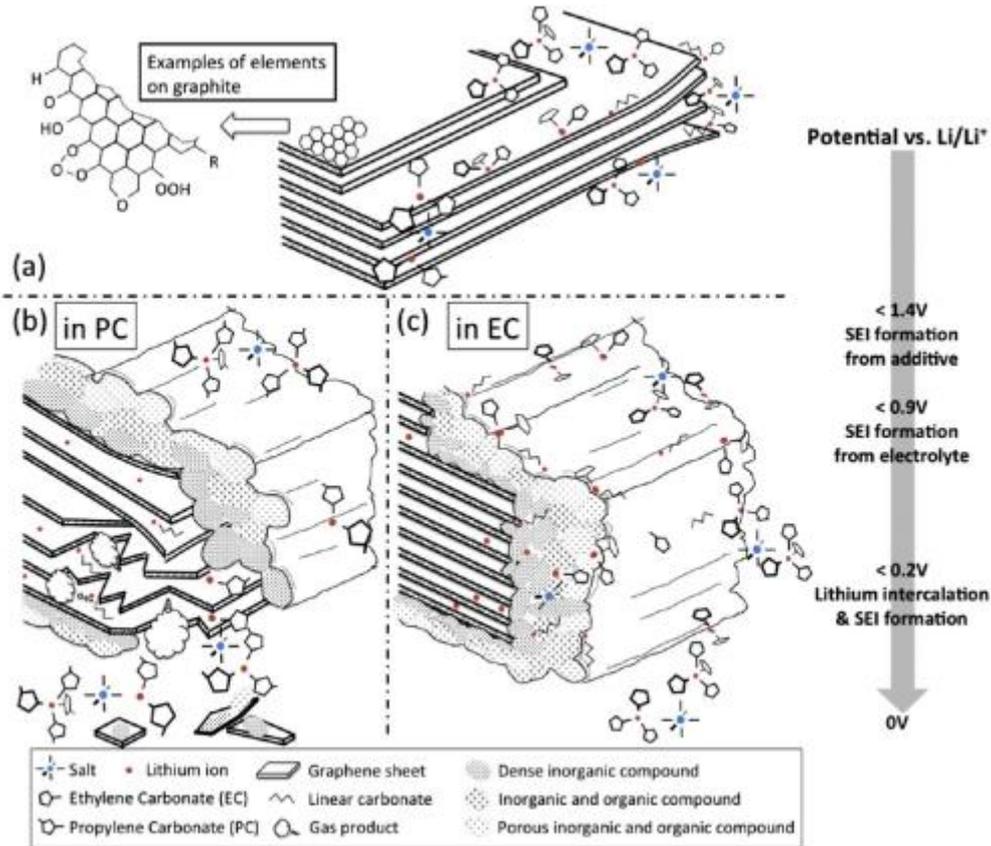


Ilustración 26. Esquema del proceso de formación de la interfase de electrolito sólido (SEI) del ánodo que muestra (a) capas de grafeno rodeadas de sales de electrolito y solventes por encima de 1.4 V vs Li/Li⁺, (b) la intercalación de carbonato de propileno (PC) con iones de litio en capas de grafeno resultando en exfoliaciones por debajo de 0.9 V vs Li/Li⁺, y (c) formación de SEI estable en electrolito basado en carbonato de etileno (EC) por debajo de 0.9 V vs Li/Li⁺; lado plano con SEI más delgado y lado del borde con SEI más grueso [62].

Una combinación de los disolventes de carbonato de alquilo (p.ej., EC, DEC, DMC, EMC, etc.) con una sal de LiPF₆ es actualmente el electrolito estándar en la industria, ya que ofrece una amplia estabilidad electroquímica entre ~ 1.5-4.5 V vs Li/Li⁺ y una alta conductividad iónica a temperatura ambiente (~ 10⁻² S/cm). Sin embargo, la inflamabilidad y la toxicidad inherentes a la producción de HF han despertado el interés por encontrar sales de Li⁺ con alta estabilidad y conductividad. Por ejemplo, litio bis (trifluorometanosulfonil)imida (LiTFSI) ha recibido interés debido a su estabilidad térmica extremadamente alta (sin degradación hasta ~360°C) y alta conductividad iónica a temperatura ambiente (9.0 mS cm⁻¹ en EC/DMC). Las soluciones concentradas de LiTFSI en 1,3-dioxolano (DOL) o 1,2-dimetoxietano (DME) mejoran la reversibilidad de la inserción/desinserción de Li en la red de grafito. Sin embargo, la utilidad de LiTFSI se ve obstaculizada por su reacción corrosiva con la lámina de aluminio, que normalmente se utiliza como colector de corriente catódica en las LIBs. Por lo tanto, ninguna sal de Li propuesta ha superado aún las métricas combinadas de LiPF₆ en cuanto a seguridad y compatibilidad, conductividad, estabilidad térmica y costos de materiales [62].

Para garantizar que la ICL debida a la formación de SEI en el ánodo de grafito se minimice en una LIB, las celdas ensambladas normalmente se ciclan a velocidades de C lentas (0.05C - 0.2C) durante numerosos ciclos, lo que agrega tiempo de procesamiento y costos a la fabricación de una LIB. Se puede lograr una homogeneidad mejorada de SEI mediante la adición de compuestos que promuevan una reducción más rápida de la mezcla de solventes antes de la intercalación de

Li^+ y por lo tanto reducir la cantidad de Li^+ consumido por la reacción de descomposición en la superficie del grafito; se ha estudiado una variedad de aditivos para proporcionar esta función, incluidos el carbonato de vinileno (VC), el carbonato de vinilileno, el carbonato de alilileno y el acetato de vinilo [293]. El aditivo de electrolitos más estudiado hasta la fecha es el VC y la adición de aproximadamente 2-3 % en peso a solventes mixtos de EC/PC promueve una reducción más rápida de la mezcla de solventes. La funcionalidad alqueno en estos aditivos sufre una polimerización aniónica radical que puede ser terminada por moléculas de solvente y forma una capa insoluble y estable en la superficie del grafito antes de la intercalación de Li. Estos aditivos de "tipo reductor" son más críticos durante los pasos iniciales de la formación de SEI y funcionan

- (i) para reducir la ICL de Li^+ en la formación de SEI;
- (ii) para reducir la cantidad de generación de gas durante la descomposición del electrolito en la superficie de grafito; y
- (iii) para mejorar la estabilidad del ciclo a largo plazo de los ánodos de grafito [294].

Al igual que los ánodos de metal de litio que estaban plagados de problemas de seguridad en las primeras baterías recargables, los ánodos de grafito también son susceptibles al recubrimiento de Li debido a la proximidad de su potencial reversible con el de Li^+/Li ($\sim 0.1 \text{ V vs Li/Li}^+$) [295], [296]. El recubrimiento de litio sobre grafito puede iniciarse por varios factores, incluidos

- (i) la composición y la concentración del electrolito (p.ej., electrolitos con alto contenido de EC muestran mayor probabilidad de recubrimiento de Li);
- (ii) la relación entre las capacidades del ánodo y el cátodo; y
- (iii) cuando la temperatura es baja y/o la tasa de carga/descarga es rápida.

Evitar el *plating* de Li y la formación de dendritas en los ánodos de grafito generalmente se logra controlando la relación de capacidad del ánodo/cátodo para que sea ~ 1.1 [71]. Este enfoque reduce la polarización del ánodo y mitiga la galvanoplastia de Li [296]. Sin embargo, el material de ánodo adicional también debe someterse a la pasivación SEI y, por lo tanto, aumenta el costo de la celda y reduce la densidad de energía alcanzable de la celda y, por lo tanto, es insuficiente para la estabilidad a largo plazo y las métricas de eficiencia coulombica, como el consumo de Li^+ aumenta con ciclos repetidos [71]. La extensión del *plating* de Li y el crecimiento de las dendritas también depende en gran medida del grado de desorden en la red de grafito. A medida que aumenta el desorden del grafito, la distribución de corriente a través del electrodo se vuelve heterogénea, lo que provoca un crecimiento dendrítico similar a un musgo durante la intercalación de Li. Además, si la distribución del tamaño de las partículas también es grande, la corriente se vuelve menos homogénea y se intensifica el crecimiento de las dendritas.

El grafito altamente ordenado sigue siendo la principal opción de ánodo en las LIBs comerciales actuales. Desafortunadamente, las LIBs que operan en electrolitos a base de carbonato de alquilo sufren de electrolito y descomposición de sal de Li^+ sobre la superficie del grafito, formando una capa SEI que pasiva el grafito. Esta capa SEI es intrínsecamente heterogénea, lo que lleva al agrietamiento y fragmentación de la capa, de modo que aún más Li^+ y electrolito se descompone repetidamente en la superficie de grafito recién expuesta; el consumo de Li^+ debido a la formación de SEI y el subsiguiente revestimiento de Li son las principales causas de la ICL y la disminución de la capacidad en las LIBs.

Titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o LTO). La búsqueda de materiales de intercalación de Li con métricas de seguridad mejoradas y estabilidad electroquímica está motivada por el SEI heterogéneo del grafito y el potencial de inserción de Li de $\sim 0.1 \text{ V}$, que está cerca del potencial de galvanoplastia

de litio. Como alternativa atractiva, el LTO opera a un potencial de inserción de Li más alto que el grafito (≥ 0.8 V), que está muy por encima del potencial de reducción de los electrolitos comunes y, por lo tanto, se cree que no requiere un SEI para un ciclo estable [297], [298]. Los principales inconvenientes de LTO son su baja conductividad eléctrica ($\sim 10^{-8} - 10^{-13}$ S cm^{-1}) y lenta difusión de iones de litio ($\sim 10^{-8} - 10^{-13}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), lo que ha motivado una investigación considerable para optimizar el rendimiento electroquímico de LTO mediante la adición de dopantes, el ajuste de la morfología y el tamaño de las partículas y/o la nanoestructuración [299], [300].

Una de las características más atractivas de LTO se conoce como la característica de "tensión cero": hay pocos cambios en las dimensiones de la red de LTO durante la inserción y extracción de Li [298].

La utilidad de LTO está limitada por su baja capacidad específica teórica (175 mAh g^{-1}) y alta tensión de funcionamiento de ~ 1.5 V (vs Li/ Li^+) que reducen la densidad de energía de las LIBs basadas en LTO en comparación con las que se pueden lograr con ánodos de grafito.

La principal preocupación de seguridad de LTO es la liberación de gases (p.ej., CO_2 , CO, H_2) durante la carga y descarga que provoca un hinchamiento significativo del electrodo [301], [302]. He et al. observaron que el CO_2 se produce simplemente sumergiendo LTO en solventes sin electrolitos, y H_2 y CO (con gases de hidrocarburos, p.ej., C_2H_4 , C_2H_6) se producen con cargas y descargas repetidas [301].

Para dilucidar el mecanismo de generación de gas en LTO y prevenirlo, se han desarrollado las siguientes dos estrategias:

- (i) Usar recubrimientos superficiales en el ánodo de LTO para evitar el contacto entre el electrolito y la superficie de LTO.
- (ii) Controlar cuidadosamente la cantidad de humedad en el laminado de electrolito y electrodo que puede estar sirviendo como fuente de generación de H_2 . He et al. descubrieron que un recubrimiento de carbono nanoestructurado en la superficie de LTO podría suprimir eficazmente la reacción de producción de gas interfacial.

La posibilidad de formación de SEI en LTO complica aún más la generación de gas durante la carga/descarga. Aunque generalmente se cree que una SEI no se formará en LTO a potenciales superiores a 1.0 V al evitar los potenciales en los que se produce la descomposición del electrolito [299].

Dióxido de titanio (TiO_2). Dentro de la familia de los óxidos, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido uno de los materiales más estudiados para aplicaciones de almacenamiento de energía [303]. Se han observado cambios estructurales significativos y un gran desvanecimiento de capacidad asociado cuando $x > 0.5$ en Li_xTiO_2 , y por lo tanto, solo se ha observado un ciclo electroquímico estable para ánodos de TiO_2 cuando el grado de *litiación* se mantiene bajo ($x < 0.5$).

Pentóxido de niobio (Nb_2O_5). El pentóxido de niobio se ha convertido en un prometedor material de ánodo de alta potencia, debido a su rápida cinética de intercalación de litio [304]. Estudios posteriores sobre el mecanismo de *litiación* revelaron que la mayor parte de la capacidad observada puede atribuirse a un proceso de intercalación, pero la rápida cinética de intercalación era característica de la pseudocapacitancia. En general, la rápida cinética de almacenamiento del Li^+ y la estabilidad del ciclo de Nb_2O_5 lo convierten en un candidato atractivo para futuras aplicaciones que deseen velocidades de carga/descarga rápidas.

6.2.3 Ánodos de aleación

Los electrodos de tipo aleación compuestos por metales y semimetales pertenecientes a los grupos III, IV y V de la tabla periódica que forman fases intermetálicas al reaccionar con iones metálicos son materiales de ánodo prometedores para las LIBs debido a sus mayores estequiometrías del huésped de M^+ (> 1) y su potencial de funcionamiento moderado que evita el revestimiento de litio metálico como en los ánodos de grafito [103], [305], [306]. La principal limitación de los electrodos de aleación es el gran cambio de volumen durante la *litiación/delitiación* y la degradación mecánica resultante (grietas, fracturas, pérdida de contacto eléctrico y pulverización de electrodos) que normalmente da como resultado un rápido desvanecimiento de la capacidad [307]. En algunos casos, la reacción de aleación provoca una reorganización completa de todos los átomos en el material original, lo que genera problemas de formación inestable y no homogénea de la capa SEI, que consume rápidamente Li^+ y conduce a una gran pérdida de capacidad irreversible y un ciclo de vida deficiente. Además, la agregación electroquímica de materiales activos, la captura irreversible de litio por parte de los materiales anfitriones y la descomposición del óxido superficial nativo pueden degradar la capacidad de las LIBs [306].

La mayor restricción de los ánodos de aleación de alta capacidad en las LIBs es el cambio de volumen significativo (p.ej., hasta un 310 % para Si) durante el ciclo de *litiación/delitiación* que conduce a la fractura mecánica, al aislamiento electrónico del material activo y a una reducción del ciclo de vida [306], [308]. Para acomodar el cambio de volumen y mitigar la fractura mecánica, se han informado varias formas de electrodos de aleación nanoestructurada que muestran una vida útil mejorada y capacidad de velocidad [308]. Además, muchas investigaciones han explorado los aspectos detallados de la degradación mecánica durante el ciclo en electrodos de aleación en términos de deformación estructural, expansión de volumen, evolución del estrés y fractura mecánica, lo que puede ayudar a desarrollar estrategias para mitigar el colosal cambio de volumen y la consiguiente degradación mecánica durante el ciclo. El proceso de *litiación/delitiación* electroquímica de los electrodos de aleación puede ser diferente entre los materiales y, por lo tanto, es necesario dilucidar los orígenes y las formas de degradación mecánica de cada material. Aquí, se discutirán los aspectos fundamentales de la *litiación-delitiación* y la degradación mecánica de tres electrodos de aleación representativos, es decir, Si, Sn y Ge.

Silicio (Si). El Si es, con mucho, el ánodo de aleación más investigado debido a su alta capacidad de 3600 mAh g^{-1} . El mecanismo de *litiación/delitiación* y el cambio de volumen asociado de los electrodos de Si cristalino ha sido bien estudiado, y generalmente se acepta que Si reacciona con Li a través de un mecanismo de dos fases (es decir, Li_xSi amorfo *litiado* y Si cristalino sin litio), donde los gradientes de tensión evolucionan en el límite de fase del frente de reacción. En estos límites, el electrodo de Si sufre una expansión de volumen anisótropo que provoca una tensión de tracción en la superficie y una eventual fractura, lo que da como resultado un desvanecimiento sustancial de la capacidad y una reducción de la estabilidad estructural y del ciclo a largo plazo.

Estaño (Sn) y Óxido de Estaño (SnO_2). Hasta ahora, los informes inconsistentes sobre los cambios estructurales y la formación de grietas y fracturas durante la *litiación/delitiación* han complicado la maduración de los electrodos basados en Sn en las LIBs.

Entre los óxidos de metal MO_2 , SnO_2 ha recibido la mayor atención debido a su alta capacidad teórica alta y un voltaje de funcionamiento comparativamente bajo. El Sn metálico sufre

mecanismos de desvanecimiento y degradación de capacidad similares a los de los ánodos de aleación de Sn metálico discutidos anteriormente.

Germanio (Ge). Aunque el alto costo de los electrodos basados en Ge ha impedido su uso en la mayoría de las aplicaciones, no obstante, el Ge ha sido explorado para la LIB debido a sus propiedades de transporte mejoradas en comparación con el Si. A diferencia de la importante expansión de volumen anisotrópica de los electrodos de Si, los electrodos de Ge cristalino experimentan una expansión de volumen isotrópica. En consecuencia, los electrodos de Ge pueden evitar la tensión de tracción inducida por la expansión del volumen anisotrópico y la fractura durante la *litiación*, lo que genera un tamaño crítico más grande para la fractura de las nanopartículas de Ge. En general, varios estudios sugieren una mayor robustez mecánica de los electrodos de Ge cristalino en comparación con sus homólogos de Si cristalino.

Capa de interfase de electrolito sólido en ánodos de aleación. La pérdida de capacidad irreversible y el ciclo de vida del electrodo de aleación dependen no solo de la degradación mecánica sino también de las propiedades de la capa SEI [53], [309]–[311]. La descomposición de electrolitos y la formación de SEI en la superficie de los ánodos de aleación ocurren por debajo de 1.0 V vs Li/Li⁺; la formación de la película pasivante SEI en las superficies de los electrodos de aleación fue confirmada por TEM, XPS y espectroscopía infrarroja transformada de Fourier y estaban compuestas principalmente de carbonato de litio (Li₂CO₃), carbonatos de alquilo de litio (ROCO₂Li), fluoruro de litio (LiF), óxido de litio (Li₂O) y polímeros no conductores [310], [311]. Se sabe que los mecanismos de descomposición de electrolitos y formación de SEI en los electrodos de aleación son diferentes de los de los electrodos de grafito debido a los grandes cambios de volumen de los electrodos de aleación [53]. El agrietamiento de los electrodos de aleación puede romper la película SEI durante el ciclo. Las superficies de los electrodos frescos se exponen luego al electrolito donde se forman capas SEI adicionales por descomposición del electrolito. En consecuencia, la formación de SEI es continua durante muchos ciclos, lo que lleva a un proceso dinámico de formación, desintegración y reformación repetidas de SEI durante el ciclo (Ilustración 27 [53]).

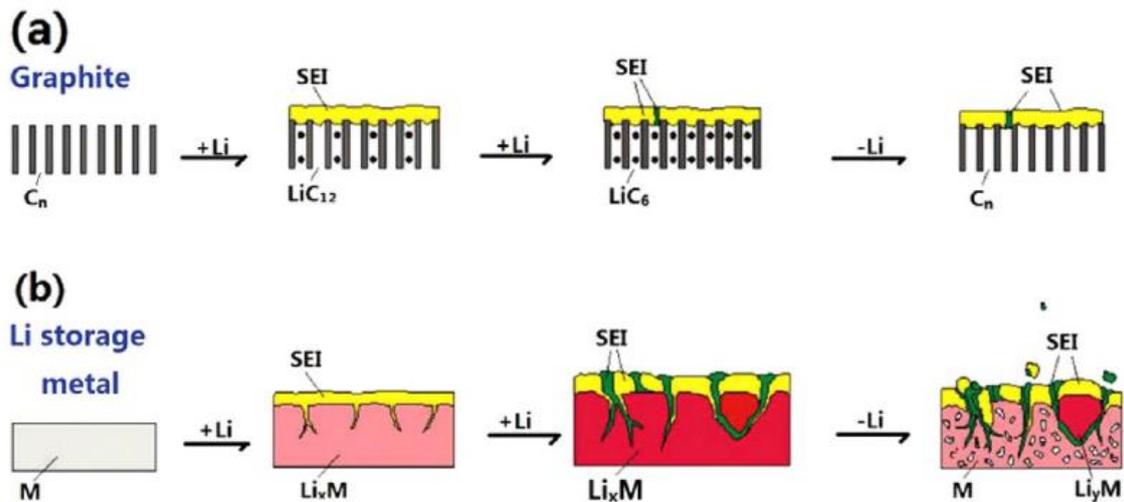


Ilustración 27. Mecanismos de falla de la interfaz de electrolito sólido (SEI) para diferentes materiales de ánodo. (a) El SEI es relativamente estable en el electrodo de grafito, pero aún puede agrietarse debido a la expansión y contracción del volumen durante el ciclo. (b) Se esperan más fallas mecánicas SEI en metales de almacenamiento de Li, como Si o Sn, debido a cambios de volumen más grandes [53].

La capa de SEI en los electrodos *delitiados* disminuyó casi al mismo espesor que antes de la *litiación*, lo que refleja el comportamiento dinámico de la formación de SEI. En particular, la presencia de carbonatos de alquilo de litio es altamente dinámica, aumentando en concentración durante la *litiación* y disminuyendo durante la *delitiación*, mientras que los productos de degradación de la sal de Li se vuelven cada vez más espesos.

Además de la degradación del electrodo debido a la tensión mecánica y la formación de SEI, se han propuesto como factores que contribuyen a la pérdida irreversible de la capacidad inicial y al desvanecimiento de la capacidad durante el ciclado el atrapamiento irreversible de los iones de litio insertados por los materiales del huésped, la agregación electroquímica de partículas activas y la reacción con las capas de óxido de la superficie.

Las capas superficiales de óxido generalmente se forman en las superficies de los electrodos de aleación porque los metales reaccionan con el oxígeno y/o el agua y contribuyen aún más a la pérdida de capacidad en las baterías recargables. Un óxido superficial puede reaccionar con Li para formar metales y Li_2O a potenciales de 0.8 a 1.6 V. Aunque estas reacciones se limitan principalmente al primer ciclo, pequeñas cantidades de óxido pueden provocar grandes pérdidas de capacidad irreversibles [312].

6.2.4 Ánodos de conversión

Al igual que los electrodos de aleación monofásicos descritos anteriormente, los electrodos de aleación multifásicos, denominados "electrodos de conversión", son otra familia atractiva de materiales para superar las capacidades específicas más bajas de los electrodos de intercalación [212]. Durante la última década, ha habido un gran interés en un concepto de LIB basado en las reacciones electroquímicas reversibles del litio con compuestos de metales de transición [313]. Los calcogenuros de metales de transición ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) son hasta ahora los materiales de conversión más prometedores, y los óxidos metálicos y los sulfuros metálicos reciben la mayor atención. Los materiales de conversión exhiben capacidades teóricas que oscilan entre 650 y 1000 mAh g^{-1} , aproximadamente 2–3 veces mayor que la del grafito (372mAh g^{-1}). La clave para un ciclo estable se basa en gran medida en la formación de nanopartículas metálicas tras la

reducción que exhiben áreas de superficie interfacial altas y alta actividad hacia la descomposición del compuesto binario de litio (Li_nX) (Ilustración 28 [212]).

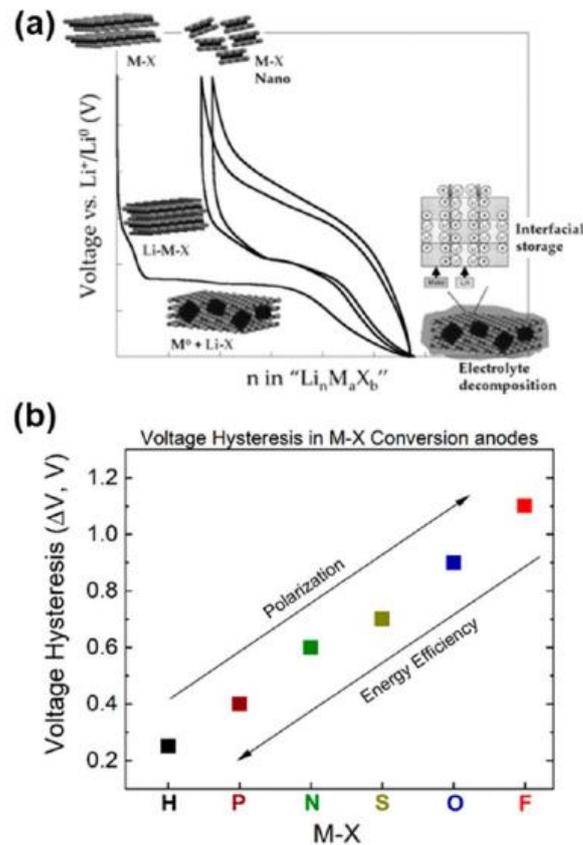


Ilustración 28. (a) Voltaje típico vs perfil de composición de los dos primeros ciclos y medio para un electrodo que contiene un material que reacciona mediante una reacción de conversión, medido frente a un contraelectrodo de Li. Los diferentes procesos que ocurren durante esta compleja reacción se indican en los voltajes apropiados. Las bolas de color gris claro, gris oscuro y negro representan X, Li y M, respectivamente. (b) Evolución de la polarización en voltios (Δ) para varias celdas de $\text{Li}/\text{M}_n\text{X}_2$ que tienen $\text{X} = \text{H}, \text{P}, \text{N}, \text{S}, \text{O}$ [212].

Al igual que el comportamiento de los electrodos de aleación de metal descrito anteriormente, los electrodos de conversión también sufren una gran reorganización estructural durante la *litiación/delitiación*. La expansión y la contracción conducen a fracturas mecánicas, grietas y aislamiento electrónico del material activo que provoca una mala estabilidad de ciclo de los electrodos. Como se muestra en la Ilustración 28a, una curva de carga/descarga típica de los electrodos de conversión muestra una gran histéresis de voltaje entre los pasos de *litiación* y *delitiación* que conduce a una pérdida de densidad de energía de ida y vuelta inaceptable ($< 80\%$ de eficiencia coulombica) [212].

Los orígenes de la histéresis de voltaje en los materiales de conversión se han atribuido a diferentes sobrepotenciales necesarios para nuclear y desarrollar nuevas fases, impulsar el transporte de masa y superar la penalización interfacial por hacer nanofases entre los pasos de *litiación* y *delitiación*. El grado de polarización depende de la naturaleza de los enlaces M-X ($\text{X} = \text{F}, \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{P}, \text{H}$) en los materiales de partida (es decir, grado de covalencia en los enlaces). Estas tendencias se estudiaron comparando un hidruro metálico con los de fluoruros, óxidos, sulfuros y fosfuros a base de Co en condiciones de prueba similares. La polarización carga/descarga (ΔV) del hidruro (~ 0.25 V) fue el más pequeño en comparación con los fluoruros (~ 1.1 V), óxidos (~ 0.9 V), sulfuros (~ 0.7 V), nitruros (~ 0.6 V) y fosfuros (~ 0.4 V) (Ilustración 28b). Se cree que la polarización surge de una mala cinética de transporte y una baja movilidad de las especies

iónicas en estado sólido, que se rige principalmente por la electronegatividad y la polarizabilidad de especies X^{m-} . Las especies H^- por lo tanto, se espera que se difundan más rápido que las especies O^{2-} o F^- , lo que permite un transporte más rápido y una menor polarización [314].

Otro inconveniente de los materiales de conversión es su voltaje de *delitiación* significativamente más alto (típicamente $\sim 1-2.2$ V vs Li/Li^+) en comparación con el grafito o la mayoría de los materiales de aleación. Este inconveniente reduce la ventana de voltaje de una LIB de celda completa cuando se combina un material de conversión con un cátodo común y, por lo tanto, restringe la densidad de energía alcanzable. La reacción entre los iones de litio y los compuestos de metales de transición en los electrodos de conversión tiene numerosos factores que complican las cosas, entre los que se incluyen

- (i) los grandes reordenamientos estructurales debido a la reacción entre el compuesto metálico y los iones de litio que induce grandes cambios de volumen, como los observado con materiales de aleación que conducen a la disgregación de partículas y un rendimiento de ciclo deficiente,
- (ii) grandes pérdidas de capacidad irreversibles y gran histéresis de voltaje entre los pasos de descarga y carga, y
- (iii) ineficiencias coulombicas extremadamente grandes en el primer ciclo.

Óxidos de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4). De los electrodos de conversión candidatos para la LIB, los óxidos de metales de transición son, con mucho, los más explorados. Desde la década de 1980, los óxidos de hierro se han estudiado como ánodos de LIBs debido a su bajo costo, alta abundancia natural y baja toxicidad. Las dos formas de óxido de hierro que han recibido más atención, la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) y magnetita (Fe_3O_4), sufren reacciones de conversión reversibles con litio. La hematita Fe_2O_3 proporciona una alta capacidad teórica de 1007 mAh g^{-1} ; la magnetita Fe_3O_4 es el más abundante, con una capacidad específica de 926 mAh g^{-1} [212]. La reacción de conversión de litio/óxido de hierro se estudió inicialmente en celdas de alta temperatura utilizando electrolitos de sales fundidas, y se encontró que el mecanismo de reacción procede por la descomposición del óxido de hierro para formar Fe y Li_2O [315].

Las limitaciones de los óxidos de hierro como materiales de ánodo se derivan de su conductividad eléctrica inherentemente pobre, difusión lenta de iones de litio, expansión/contracción de gran volumen ($\sim 100\%$ para Fe_3O_4), y agregación de hierro durante la carga y descarga [316].

Óxidos de cobalto. Los óxidos de cobalto (CoO y Co_3O_4) han despertado interés como ánodos de LIBs desde la demostración de la reversibilidad en la reacción de conversión. El mecanismo de reacción de conversión de los óxidos de cobalto procede de manera similar a la del óxido de hierro en la descomposición del óxido de cobalto en Co y Li_2O . El CoO recibió interés inicialmente debido a su alta capacidad teórica (715 mAh g^{-1}) y varios informes han demostrado que el CoO se puede volver a formar después de múltiples ciclos entre 0 y 3 V. Los rendimientos notables de los materiales del ánodo CoO informan capacidades específicas que se acercan a los 800 mAh g^{-1} más de 100 ciclos, y aún más notable, estabilidad de ciclo de hasta 250 ciclos a altas tasas con buena capacidad específica ($400-600$ mAh g^{-1}).

Más recientemente, el Co_3O_4 ha recibido más atención que el CoO ya que proporciona una capacidad específica teórica más alta que CoO (890 vs 715 mAh g^{-1}) [212]. Excelentes capacidades de más de 800 mAh g^{-1} se han logrado para materiales nanoestructurados de Co_3O_4 en varios ciclos. La retención de capacidad se puede mejorar aún más mediante el uso de Co_3O_4 /compuestos de carbono, aunque la mayoría de los informes proporcionan capacidades

específicas de alrededor de 800 mAh g^{-1} , como las conseguidas para los materiales de CoO . La razón principal por la que la mayor capacidad específica para Co_3O_4 no se puede realizar se deriva de su irreversibilidad en la reacción de conversión de litio que depende del tamaño del cristalito, el área superficial y la densidad de corriente aplicada. Cuando el tamaño del cristalito es grande y/o la densidad de corriente aplicada es alta, la reacción electroquímica procede a través de la conversión de Co_3O_4 a Li_2O y CoO , que tras una mayor reducción se descomponen en Co y Li_2O . Alternativamente, cuando el tamaño del cristalito es pequeño y/o la densidad de corriente aplicada es baja, la reacción electroquímica puede proceder a través de la inserción de los primeros 1 o 2 mol de Li^+ para formar $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$. Materiales nano- Co_3O_4 están así restringidos por la oxidación parcial del Co a CoO , que luego funciona como el material activo.

Óxidos de manganeso (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4). La reducción total de MnO al Mn metálico proporciona una alta capacidad teórica de 1233 mAh g^{-1} mientras exhibe una histéresis de bajo voltaje ($< 0.8 \text{ V}$) en comparación con otros óxidos de metales de transición [316]. Sin embargo, los óxidos de manganeso tienen baja conductividad eléctrica ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} Scm^{-1}) que ha dificultado su uso en baterías recargables de iones metálicos. Datos electroquímicos disponibles en γ - MnO_2 muestra capacidades muy por encima de 1000 mAh g^{-1} y en algunos casos cerca de 2000 mAh g^{-1} , con una gran meseta de voltaje alrededor de 0.4 V seguida de una región inclinada que se espera para la inserción de Li en MnO_2 . Para electrodos MnO_2 , un gran contribuyente al desvanecimiento de la capacidad es la disolución de MnO_2 debido a la desproporción Mn^{3+} .

Óxidos de cobre (CuO , Cu_2O). Los óxidos de cobre también han sido ampliamente estudiados como materiales de ánodo en baterías de iones de metal recargables [212]. Aunque las capacidades específicas de CuO (674 mAh g^{-1}) y Cu_2O (375 mAh g^{-1}) son menores que para otros materiales de óxido, su baja toxicidad, alta abundancia natural y métodos de procesamiento económicos aún han motivado una investigación considerable. Las bajas capacidades específicas de los óxidos de cobre se derivan de su alto número atómico y bajos estados de oxidación. El mecanismo de reacción tanto para CuO como para Cu_2O implica la reducción del óxido a nanopartículas de Cu de Li_2O , y Cu_2O es generalmente observado como un intermediario durante el ciclo con una batería que usa un ánodo de CuO . La creación de Cu_2O en las celdas de CuO se cree que es el origen de grandes ineficiencias en las celdas de CuO con ciclos repetidos, ya que los dos materiales exhiben capacidades muy diferentes [212].

Otros Óxidos Metálicos. Otros compuestos de metales de transición como MoO_3 (1117 mAh g^{-1}), RuO_2 (806 mAh g^{-1}), Cr_2O_3 (1058 mAh g^{-1}), NiO (716 mAh g^{-1}), ZnO (978 mAh g^{-1}) y WO_3 (693 mAh g^{-1}) también se han utilizado como materiales de ánodo en baterías recargables de iones metálicos. A pesar de las altas capacidades específicas teóricas, estos materiales suelen sufrir problemas graves con la integridad mecánica y un rendimiento de ciclo deficiente debido a los grandes cambios de volumen asociados con la reacción de conversión de litio (100-200%). Compuestos de óxidos de metales mixtos que contienen óxidos con estructura de espinela, incluida la ferrita (AFe_2O_4 , $\text{A} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg y Ca}$), Manganita (AMn_2O_4 , $\text{A} = \text{Co, Ni y Zn}$) y cobaltitas (ACo_2O_4 , $\text{A} = \text{Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, etc.}$) también han ganado interés como ánodos de batería [212].

Sulfuros de metales de transición. Los sulfuros de metales de transición son otra familia importante de compuestos que experimentan reacciones de conversión similares con el litio como se ve para los óxidos metálicos, y generalmente se acepta que los sulfuros de metales de transición se descomponen para formar dominios metálicos y Li_2S intercalado durante la *litiación*. Sin embargo, los cambios de volumen significativos de los sulfuros de metales de transición durante el ciclo de *litiación-delitiación* conducen al agrietamiento, la fractura y el

aislamiento electrónico del material activo, lo que provoca un rápido desvanecimiento de la capacidad en las LIBs. La producción de aniones de polisulfuro y su disolución en el electrolito también pueden comprometer el rendimiento cíclico de una batería al afectar el flujo iónico en el electrolito. Al igual que con otros electrodos de conversión, una gran histéresis de voltaje entre los pasos de carga y descarga, lo que implica una eficiencia energética deficiente de los electrodos (pérdida de densidad de energía de ida y vuelta), es un desafío tecnológico clave para realizar LIB comerciales con ánodos de sulfuro metálico.

Nitruros Metálicos. Se ha informado que los nitruros de metales de transición son activos en las reacciones de conversión de litio, ya que ambos cristalizan (p.ej., CoN, Fe₃N, Mn₄N, etc.) y amorfan (p.ej., Ni₃N) películas delgadas. La complejidad de la reacción en los electrodos de nitruro metálico ha presentado numerosos desafíos para su desarrollo como ánodos en baterías recargables. La mayoría de los estudios con ánodos de nitruro metálico proporcionan pocos datos de estabilidad del ciclo, lo que probablemente se deba a la alta irreversibilidad de la reacción de conversión junto con la posible formación de fases ternarias de Li-M-N durante el ciclado [212]. Con ciclos prolongados, se observaron características redox adicionales debido a la formación de óxidos de cobre inducida por la descomposición de electrolitos. Los informes electroquímicos limitados sobre electrodos de nitruro metálico con ciclabilidad a largo plazo son el resultado de la naturaleza compleja de las reacciones de conversión en estos sistemas.

Fosfuros Metálicos. Recientemente se ha descubierto que los fosfuros metálicos reaccionan con los iones de litio para producir nanopartículas metálicas y Li₃P [212]. La reactividad en estos sistemas se deslocaliza desde el centro metálico a través de los centros de fósforo, y se ha demostrado que algunos compuestos de fósforo metálico absorben grandes cantidades de litio (p.ej., 7 moles de Li⁺ por mol de MnP₄) antes de la precipitación de nanopartículas metálicas. Se han informado ánodos de fósforo de metal para un conjunto de metales de transición de primera fila, e incluyen Mn, Fe, Co, Ni y Cu. Las capacidades de los diversos fosfuros de metales de transición son altas (p.ej., 1400 mAh g⁻¹ para MnP₄; 1800 mAh g⁻¹ para la CoP₃; 1475 mAh g⁻¹ para NiP₃) y por lo tanto dilucidar su comportamiento electroquímico es un área interesante de investigación. Sin embargo, hay muchos menos informes sobre el rendimiento electroquímico de los fosfuros metálicos que de los óxidos o sulfuros, y los pocos informes solo han demostrado ciclos hasta ~10 –20 ciclos.

La Ilustración 29 resume las características generales de ánodos de intercalación (Ilustración 29a), aleación (Ilustración 29b) y conversión (Ilustración 29c) discutidos anteriormente. Los materiales de intercalación, restringidos por sus capacidades relativamente bajas, siguen siendo la química dominante utilizada en las baterías recargables debido a su adecuada estabilidad mecánica y electroquímica. Sin embargo, los exigentes requisitos para aplicaciones como los vehículos eléctricos (líneas azules en Ilustración 29d) dictan la necesidad de ánodos con capacidades más altas que las actualmente alcanzables para materiales de intercalación (Ilustración 29d) [16]. El éxito de los materiales compuestos de grafito de silicio, por ejemplo, que ya han encontrado una utilidad práctica para aumentar la capacidad de las LIBs convencionales y, más recientemente, los materiales de ánodo de silicio dominante están mostrando promesa para aplicaciones automotrices. Aunque persisten desafíos importantes para la comercialización generalizada de materiales de electrodos de alta capacidad, la reciente progresión del silicio es ciertamente alentadora para el futuro de los ánodos de las LIBs recargables.

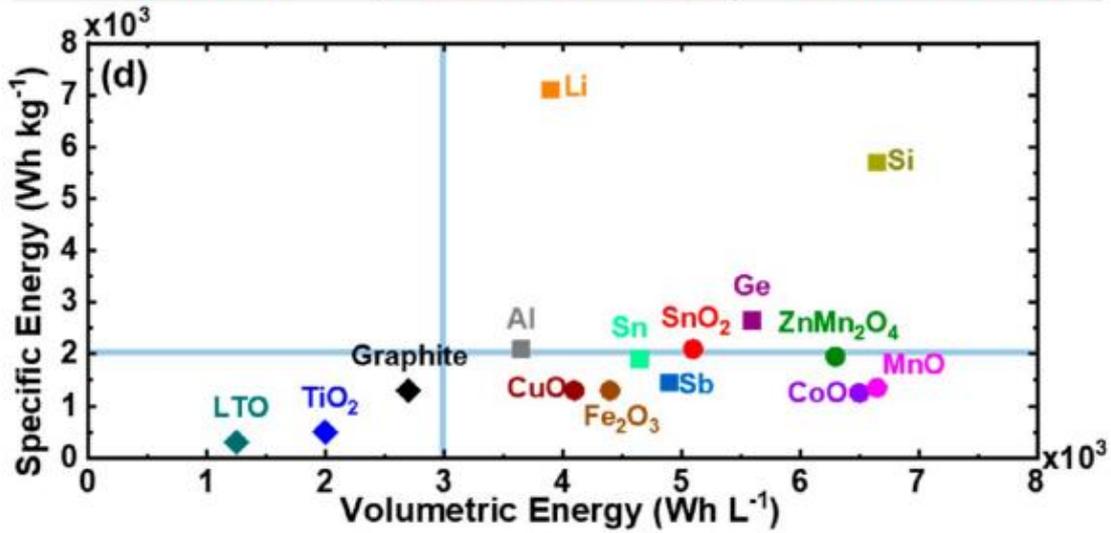


Ilustración 29. Resumen de las características de (a) ánodos de intercalación, (b) ánodos de aleación y (c) ánodos de conversión. (d) Gráfico que muestra la energía específica vs densidad de energía volumétrica (basada en el estado litiado) para una variedad de materiales de ánodo con objetivos de energía (líneas azules) para cumplir con los requisitos para vehículos eléctricos con un rango de manejo superior a 500 km y un costo razonable (< 37000€) [16].

7. Herramientas emergentes de evaluación de la degradación de las LIBs

Sin duda, los avances en los materiales y el diseño de los electrodos se han beneficiado del desarrollo de técnicas de caracterización que ahora permiten una comprensión integral de los materiales de los electrodos en la nanoescala y por debajo de su comportamiento en un dispositivo práctico. Aquí, se destacan las herramientas emergentes para estudiar la degradación de la batería y se brindan una descripción general de la información que se puede obtener a partir de una variedad de métodos fisicoquímicos. Se destacan especialmente técnicas *in-situ* y *operando* que proporcionan información mecanística valiosa sobre el sistema en condiciones reales.

7.1 Técnicas electroquímicas

A lo largo del desarrollo de la LIB, se han empleado una variedad de métodos electroquímicos para probar, analizar y diagnosticar la LIB. Para brindar una descripción completa, estos métodos se clasifican en tres grupos, que incluyen pruebas de carga/descarga, voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

7.1.1 Pruebas de carga/descarga

Las pruebas de carga/descarga incluyen caracterizaciones electroquímicas básicas que se pueden usar para determinar el voltaje al que se produce una determinada reacción (incluidas las reacciones de inserción/deserción de Li^+ que generan corriente en circuitos externos y reacciones secundarias que afectan negativamente el rendimiento de la celda) y que se pueden usar para evaluar la reversibilidad del rendimiento del ciclado. Los datos de estas pruebas de carga/descarga se pueden analizar utilizando muchos métodos y pueden proporcionar información útil sobre el rendimiento, la reacción y la reversibilidad de la celda, la degradación y los mecanismos asociados.

Voltaje vs capacidad. Las curvas de carga/descarga son gráficos comunes y útiles que se encuentran en casi todos los estudios publicados en el campo de las baterías. Estos gráficos generalmente se muestran en el formato de voltaje versus capacidad (normalizado por la masa del material activo) para una comprensión clara de la capacidad total dentro de un rango de voltaje y la pérdida de capacidad para ciertos ciclos, incluida la pérdida de capacidad inicial (ICL), pérdida repentina de capacidad (SCL), pérdida de capacidad gradual (GCL) y voltaje versus tiempo. Además, la reversibilidad del ciclado se puede interpretar a través de estas curvas en las que se puede predecir claramente la presencia de una reacción que puede reconstruir el cátodo a un cierto voltaje si la curva no se repite en el siguiente ciclo después de llegar a ese punto [89]. Finalmente, la polarización de las celdas de la batería se puede estimar comparando los niveles de voltaje de diferentes ciclos a capacidades fijas [317].

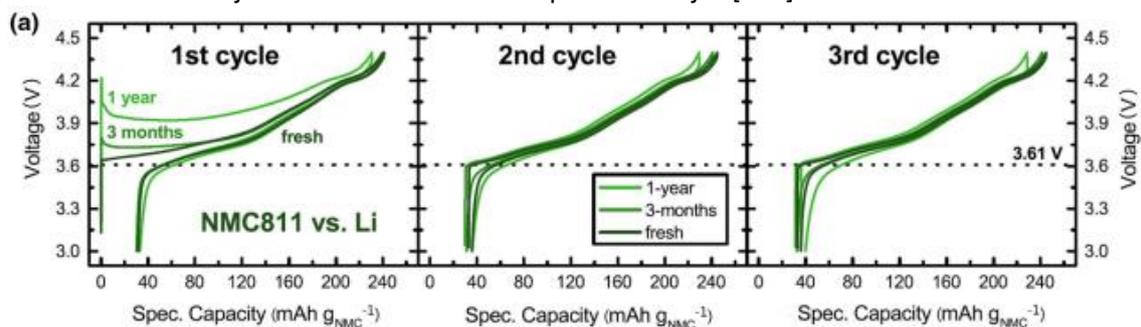


Ilustración 30. Curvas de carga/descarga de los ciclos 1, 2 y 3 de NMC811-Li [317].

Curva de capacidad diferencial. Las curvas de capacidad diferencial son otro tipo de gráficos derivados de las curvas de carga/descarga [317]–[319]. Estas curvas también se denominan como capacidad incremental y se pueden obtener graficando $\frac{dQ}{dV}$ vs voltaje. (Por razones similares a las mencionadas anteriormente, el eje vertical se convierte en $\frac{dx}{dV}$ en algunos casos, como se muestra en la Ilustración 35 [319]). El uso principal de estas curvas es cotejar las características que ya se muestran en las curvas de carga/descarga a ciertos voltajes, pero también pueden proporcionar otra información. Además, las curvas de capacidad diferencial se pueden trazar con resultados de difracción de rayos X *in situ* para correlacionar las fases con los parámetros de red correspondientes [320]. Además, la pérdida de Li disponible entre las capas de grafito o en las capas de cátodos ricas en Li puede revelarse a través del desvanecimiento de estos picos. Y mediante la integración de las áreas de los picos y el cálculo de la relación de estas áreas de los picos con las capacidades totales de carga/descarga de cada ciclo, se pueden inferir tendencias en las rutas/pasos de la transferencia de Li (p. ej., más dominante, permaneciendo igual o desvaneciéndose). Además, la posición del potencial máximo es indicativa de la impedancia de la celda en la que el cambio positivo durante el ciclo implica un aumento de la impedancia de la celda. De manera similar, se puede usar una gráfica de voltaje diferencial ($\frac{dV}{dQ}$ vs. Q) para mostrar la fluctuación del voltaje durante la carga/descarga y también está vinculada a las transiciones de fase [321].

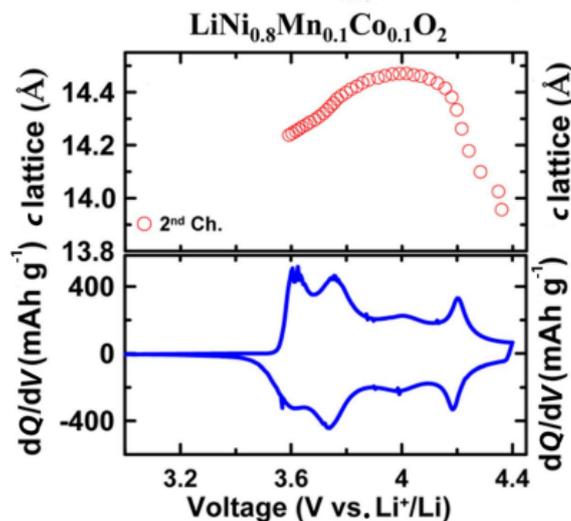


Ilustración 31. La constante de red c y la capacidad diferencial en función del voltaje de la celda para NMC811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) (3–4.4 V) [318].

Capacidad máxima. Para determinar la capacidad máxima y el desvanecimiento asociado, los datos de fuerza electromotriz (EMF) [322] se pueden derivar de la curva de descarga de la misma celda a diferentes tasas de C. Aquí, comparaciones de curvas EMF con curvas de carga/descarga pueden revelar el impacto de las tasas C en la degradación de la celda. Además, las capacidades de descarga en cada intervalo de tiempo durante la descarga se pueden trazar frente a las tasas C correspondientes y se puede trazar una línea de tendencia de todos los puntos de datos tomados con el mismo voltaje y extrapolar al eje Q, revelando así la relación entre la máxima capacidad Q_{max} y la tensión. Además, los gráficos de desvanecimiento de capacidad máxima basados en curvas EMF se pueden utilizar para determinar la pérdida de capacidad (pérdida de capacidad irreversible ΔQ_{ir}) a diferentes tasas de C. Las curvas de voltaje diferencial también se pueden aplicar a EMF, y $\frac{dV_{\text{EMF}}}{dQ}$ se puede considerar como un método no destructivo en el que

el cambio de pico es indicativo de la degradación de la celda y puede revelar el deterioro del material del ánodo y los efectos del deslizamiento de voltaje [86].

Desvanecimiento de capacidad. Las curvas de desvanecimiento de capacidad pueden proporcionar vistas más macroscópicas de la pérdida de capacidad durante ciclos a largo plazo y se pueden derivar de gráficos de desvanecimiento de capacidad en los que se muestra la capacidad de la celda en diferentes condiciones. Y debido a que los materiales de los electrodos y las condiciones de envejecimiento varían significativamente en los diferentes sistemas de baterías, la velocidad de desvanecimiento de la capacidad también puede variar significativamente. Por lo tanto, el grado de envejecimiento de la celda debe normalizarse en el que el eje vertical de las curvas de desvanecimiento de la capacidad a veces se convierte para representar la capacidad normalizada. También se ha presentado recientemente una versión modificada [323] para investigar los efectos de la cantidad de iones Li^+ que entran/salen de las capas de Li en los cátodos en lugar de centrarse en el número de alteraciones. Aquí, se puede dibujar un gráfico de desvanecimiento de la capacidad de descarga acumulativa y usarlo para comparar el desvanecimiento de la capacidad en diferentes corrientes, lo que puede proporcionar información sobre las posibles relaciones entre la cantidad de Li^+ transferido y las deformaciones de la estructura.

Según los diagramas de desvanecimiento de la capacidad, la cantidad de electrones consumidos por las reacciones secundarias (tanto en el cátodo como en el ánodo) se puede medir restando la capacidad de descarga por la capacidad de carga correspondiente. En este caso, se suele utilizar un gráfico de eficiencia de carga (CE) centrado en el grado de reacciones secundarias en el que la eficiencia de carga de un ánodo se puede calcular mediante $\frac{Q_{\text{discharge},n}}{Q_{\text{charge},n}}$, porque describe el porcentaje de electrones cargados en el ánodo que se pueden usar para liberar Li^+ (electrones restantes consumidos por reacciones secundarias durante la carga), mientras que el número de electrones que se pueden descargar del cátodo se puede calcular mediante $\frac{Q_{\text{charge},n+1}}{Q_{\text{discharge},n}}$. Y en general, los dos porcentajes de deben estar alrededor del 100% (la $\text{CE}_{\text{ánodo}}$ es un poco menos, pero la $\text{CE}_{\text{cátodo}}$ es un poco más); sin embargo, la existencia de barreras cinéticas puede causar diferencias ampliadas.

Para estudiar el crecimiento de la impedancia durante los ciclos, se pueden obtener gráficas de polarización promedio combinadas con gráficas de caída del voltaje de descarga y pueden revelar comportamientos de retención de capacidad midiendo los aumentos de ΔV_{ave} , que pueden indicar el crecimiento de la impedancia a través de la degradación de la celda, así como las posibles barreras cinéticas de inserción/deserción [324].

7.1.2 Voltametría cíclica

Como método complementario, se puede utilizar la voltamperometría cíclica (CV) para determinar la reversibilidad de la carga/descarga en los electrodos midiendo la diferencia en los potenciales máximos de carga/descarga, que está relacionada con los principales procesos de *delitiación/litiación* [325]. Como tal, la CV puede ayudar en la investigación de la oxidación y reducción de metales de transición en la que el gráfico de la CV inicial puede diferir de los ciclos posteriores debido a la formación de SEI durante la primera *delitiación*. Además, los voltajes de corte superiores también se pueden determinar utilizando CV [326].

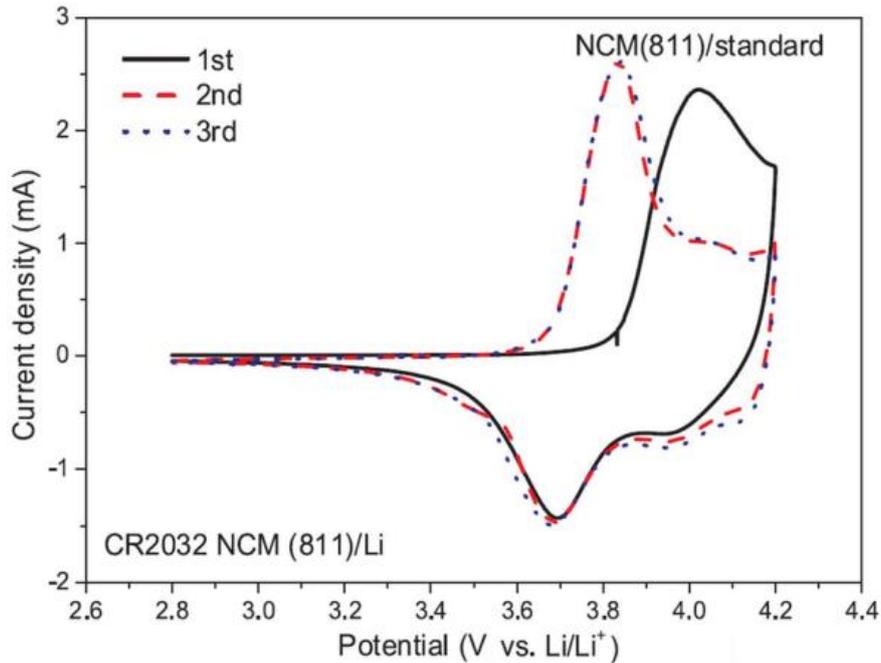


Ilustración 32. Voltametría cíclica de los tres primeros ciclos de una celda de moneda de NMC 811/Li [325].

7.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es otro método común para investigar la evolución de la impedancia de la celda y los mecanismos de degradación e implica la aplicación de ondas sinusoidales de AC (voltaje o corriente) a las celdas objetivo. Aquí, las ondas sinusoidales de AC se aplican a una amplitud con diferentes frecuencias porque los semicírculos en los diagramas de Nyquist resultantes pueden superponerse entre sí si los procesos representados ocurren en el mismo rango de frecuencia. Aquí, la cola corta suele aparecer en frecuencias extremadamente altas, lo que indica la inductancia de los cables, que rara vez se ve en los resultados de las pruebas. Las resistencias de la solución también se pueden medir en la intersección de la cola corta con el eje real (Z) y, por lo tanto, se pueden representar mediante un resistor. En cuanto al primer semicírculo a altas frecuencias (generalmente pequeñas), esto es indicativo de la resistencia del CEI, y como el CEI reacciona continuamente (engrosándose y descomponiéndose), la impedancia no puede tomarse como meramente resistiva. El segundo semicírculo se puede atribuir a la transferencia de carga en el cátodo. (La capacitancia de doble capa se genera debido a la caída del voltaje en la interfaz). En las curvas EIS típicas, estos semicírculos pueden aparecer deprimidos debido a la rugosidad de la superficie (irregularidad), lo que puede causar capacitancia variada de un punto a otro. Para abordar esto, se puede usar una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante (CPE) para modelar cada proceso. En cuanto a la cola larga unida a los dos semicírculos en la curva EIS, está relacionada con la resistencia a la transferencia de masa y, por lo tanto, se puede representar usando un elemento de Warburg. Durante el envejecimiento, ambos semicírculos comúnmente aumentan (Ilustración 33), lo que indica polarizaciones de celdas grandes y CEI engrosadas; sin embargo, con esfuerzos correctivos, el aumento en ambas resistencias (vinculadas a ambos semicírculos) generalmente se puede reducir. Por ejemplo, los investigadores informaron que el crecimiento de la impedancia de las películas superficiales y la transferencia de carga se pueden reducir significativamente mediante un recubrimiento de capa de SiO_2 de NMC811 (Ilustración 33) [327].

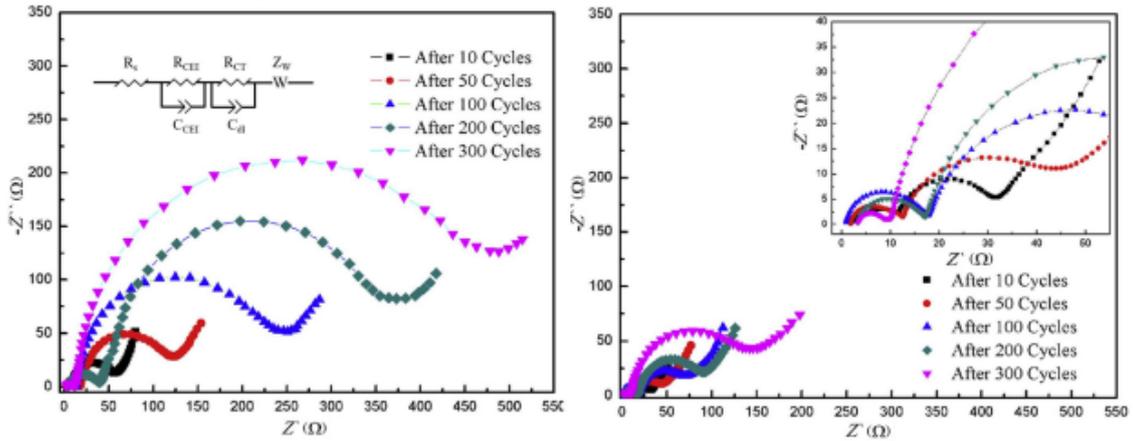


Ilustración 33. El diagrama de Nyquist de NMC 811 sin recubrir y recubierto con SiO_2 [327].

7.2 Técnicas físicas

7.2.1 Red cristalina y morfología de partículas

Difracción de rayos X. Los métodos XRD *in situ* y *ex situ* son los métodos de caracterización física utilizados con mayor frecuencia para determinar los parámetros de la red y las estructuras cristalinas [328].

La XRD *in situ* también se puede utilizar para probar la estabilidad térmica de los electrodos y mostrar resultados resueltos por temperatura (TR) [329] similares a los resultados resueltos por voltaje. En otro estudio, los gráficos XRD *in situ* se combinaron con cromatografía de gases y espectroscopia de masas (GC-MS) para revelar la relación entre el contenido de Li y el gas desprendido de los electrodos [330].

XRD *ex situ* con el refinamiento de Rietveld es más fácil de realizar que XRD *in situ*, pero transmite menos información porque solo puede ilustrar la estructura cristalina de los electrodos. Para datos XRD *ex situ*, se pueden ver más picos si se forma una fase masiva de impurezas o materiales de recubrimiento en la superficie de los materiales del electrodo. La XRD *ex situ* también se puede usar para cotejar la existencia de impurezas.

La difracción de rayos X se está aplicando a problemas de almacenamiento de energía con gran eficacia porque los datos de XRD *operando* se pueden adquirir en baterías enteras. Un problema específico de interés implica la determinación de los productos de reacción formados dentro de las baterías de Li-aire, incluida la comprensión del grado de reversibilidad con el que los Li deficientes intermediarios ($\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$) se forman transitoriamente tras la *delitaci3n*, así como los intermediarios de vida más larga, como el LiOH [331], [332]. Los rayos X de sincrotr3n altamente enfocados, la llamada difracci3n de nanohaz, han permitido obtener datos XRD en nanopartículas de Li_2O_2 dentro de una batería en funcionamiento para ser medidas durante la carga. La evoluci3n de la forma y composici3n de las nanopartículas de Li_2O_2 , así como la cinética de su descomposici3n durante la carga, se derivaron de estos experimentos [331].

El *operando* XRD también se ha aplicado para estudiar las transiciones de fase de una variedad de materiales de cátodo (p.ej., LiFePO_4 , Li_2MoO_3 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, etc.). Por ejemplo, Liu et al. estudiaron el comportamiento de fase de nanopartículas de LiFePO_4 vía *operando* XRD y descubrió la formaci3n de una fase de soluci3n s3lida no equilibrada durante el ciclado a alta velocidad que abarcaba toda la composici3n (Li_xFePO_4 , $0 < x < 1$) entre las dos fases termodinámicas, LiFePO_4 y FePO_4 [333].

Difracción de rayos X acoplada con tomografía (XRD-CT). Jenson et al. combinaron la difracción de rayos X con tomografía para sondear la estructura y composición de celdas de hidruro metálico de níquel AAA comerciales [334]. En estas celdas cilíndricas, un cátodo $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y un cátodo de aleación separados por un electrolito de gel y capas separadoras se envuelven a lo largo del eje longitudinal de la celda para formar un "jelly roll". Los diversos componentes de esta celda, el cátodo, el ánodo de metal y la caja de metal, se resuelven en el espacio real usando q^{-1} para delinear estos diversos materiales (Ilustración 34) [334].

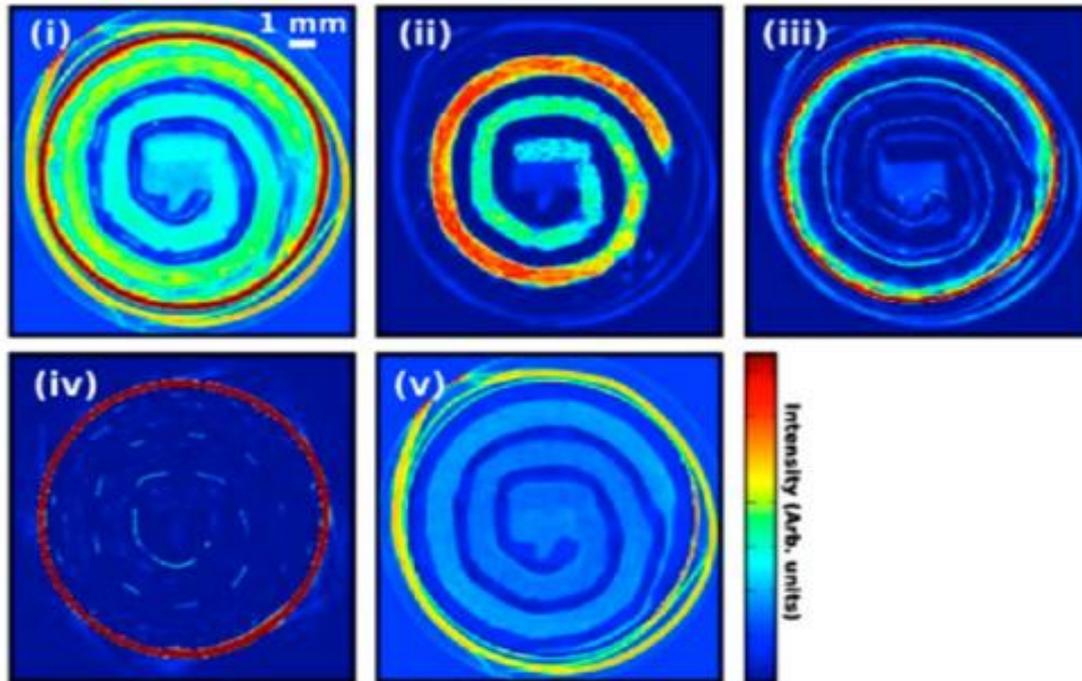


Ilustración 34. Datos XRD-CT recolectados para una celda Ni-MH ciclada: (i) intensidad sumada en el rango q de 20 a 23 \AA^{-1} , (ii) intensidad en $q = 1,26 \text{ \AA}^{-1}$, que representa la fase del cátodo; (iii) intensidad en $q = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$, que representa la fase del ánodo, (iv) intensidad en $q = 3.09 \text{ \AA}^{-1}$ que representa el acero, y (v) la intensidad en $q = 1.40 \text{ \AA}^{-1}$ representando componentes amorfos [334].

Difracción de Neutrones en Polvo (NPD). La difracción de neutrones tiene una mayor sensibilidad a los parámetros atómicos del litio y ofrece un mayor contraste con los elementos vecinos, incluidos el Mn y Fe. Como sondas de la estructura y dinámica de las LIBs, los neutrones tienen varias ventajas sobre los rayos X. En el caso del litio, el enriquecimiento isotópico con ^7Li proporciona una estrategia para resaltar el naturalmente abundante ^6Li , que tiene una sección transversal de absorción mucho mayor ($60 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ a 1.54 \AA , en relación con ^7Li con $0.039 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$). Los neutrones también poseen una tremenda profundidad de penetración que es suficiente para obtener imágenes de baterías enteras [335], [336]. En una elegante demostración del poder de la técnica, Sharma et al. realizó investigaciones de NPD *in operando* de una batería prismática comercial con un cátodo de LiFePO_4 . LiFePO_4 es un candidato interesante para tales investigaciones porque experimenta una transición de fase de LiFePO_4 en el estado cargado a FePO_4 después de la descarga (Ilustración 35) [337], [338]. Las cantidades relativas de estos dos compuestos se pueden rastrear en función de la temperatura y el tiempo, proporcionando datos cinéticos detallados que serían difíciles de obtener con otros métodos.

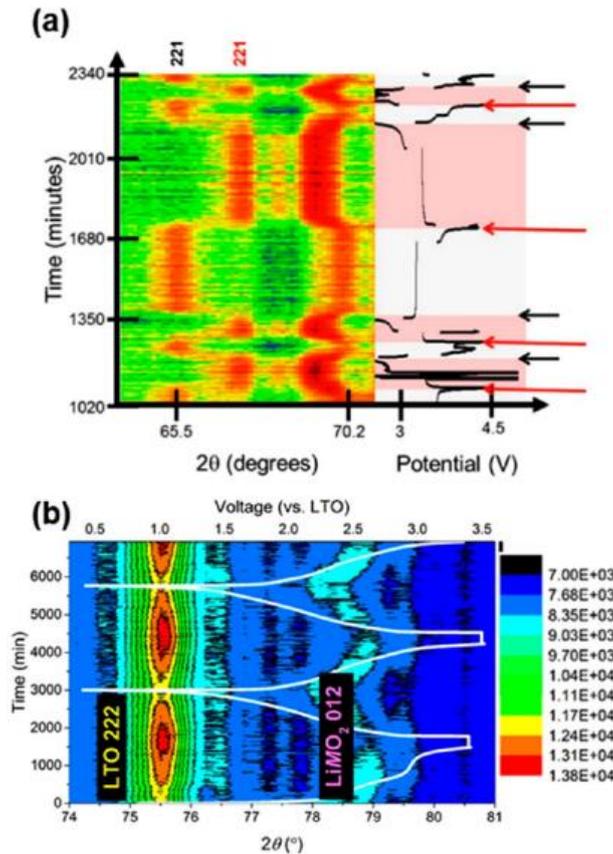


Ilustración 35. (a) Región de datos de difracción de polvo de neutrones in operando (NPD) que muestran los reflejos de LiFePO_4 (negro) y FePO_4 (rojo) y el perfil potencial. Las flechas rojas indican el final de la carga y las flechas negras indican el final de la descarga. El sombreado gris del perfil potencial indica el dominio de LiFePO_4 del electrodo positivo y el sombreado rojo indican el dominio de FePO_4 . (b) Gráfica de contorno de datos de difracción de polvo de neutrones operando NPD para el $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ /Batería LTO con intensidad mostrada en color con la escala a la derecha. El voltaje se muestra en blanco [337].

Microscopía y difracción de electrones. La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se pueden utilizar para revelar estructuras microscópicas y evaluar el daño estructural [339]. Además, los diámetros de las partículas primarias y secundarias se pueden medir a partir de las imágenes obtenidas junto con el grosor de las capas de recubrimiento de la superficie [340]. Aquí, los agregados de partículas primarias, es decir, partículas secundarias, generalmente se observan en imágenes de microscopía electrónica que poseen formas alargadas o incluso similares a agujas antes de la degradación, mientras que las microgrietas en partículas secundarias generalmente se pueden ver después de ciclos repetidos, lo que puede causar la rotura de partículas. Como resultado, la forma esférica de las partículas secundarias generalmente se distorsiona y las subfiguras de las imágenes SEM obtenidas de muestras envejecidas en diferentes condiciones generalmente se muestran juntas para compararlas.

El vigoroso desarrollo de TEM ha abierto nuevas capacidades desde el trabajo pionero que involucra el ensamblaje de baterías operativas [341]–[345]. En estos experimentos, los procesos asociados con la carga y descarga de electrodos se pudieron observar en muchas escalas de longitud, hasta dimensiones atómicas, en tiempo real. Estos trabajos pusieron en marcha la TEM *operando* e *in-situ* como una nueva y potente herramienta para la investigación de electrodos de baterías y condensadores. Se han empleado dos estrategias experimentales para realizar estos experimentos. El primero utiliza una celda "abierta" que consta de un electrodo a escala

nanométrica sumergido en un extremo con un electrolito compatible con vacío que contiene un material de electrodo de referencia (p.ej., Li^0). La segunda estrategia es contener ambos electrodos dentro de una celda electroquímica que incorpora una capa de electrolito ultradelgada y (opcionalmente) un tercer electrodo de referencia que permite el control de potencial.

Aunque el enfoque en esta área ha estado en la degradación de ánodos y cátodos nanoscópicos, la degradación de electrolitos también se ha investigado en algunos estudios recientes en experimentos TEM *in-situ* [346].

Las sondas basadas en rayos X hacen posible el análisis no destructivo de electrodos de baterías y capacitores en celdas operativas. La microscopía de rayos X, revisada recientemente, proporciona un conjunto emergente de herramientas para resolver la composición elemental de los materiales en el espacio real. Se pueden distinguir dos modos de funcionamiento. La microscopía de rayos X de campo completo consiste en iluminar un punto a escala de micras en una muestra y obtener imágenes de los fotones transmitidos en un detector sensible a la posición, de manera análoga a la TEM convencional. El segundo enfoque, denominado modo de sonda de barrido, funciona mediante barrido de trama de un haz de rayos X preenfocado a través de una muestra y analizando la transmisión de este haz, de forma análoga a la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). En ambos modos, el control de la energía de los fotones de rayos X proporciona un contraste elemental en las imágenes resultantes. Se han utilizado imágenes de difracción de rayos X coherentes (CXDI) para mapear la falta de homogeneidad de la tensión tridimensional local de nanopartículas de cátodo individuales. Ulvestad et al. [346] aplicaron CXDI al análisis de deformación en partículas de cátodo de LMNO individuales, tanto *ex situ* como *operando* en celdas de moneda en funcionamiento (Ilustración 36).

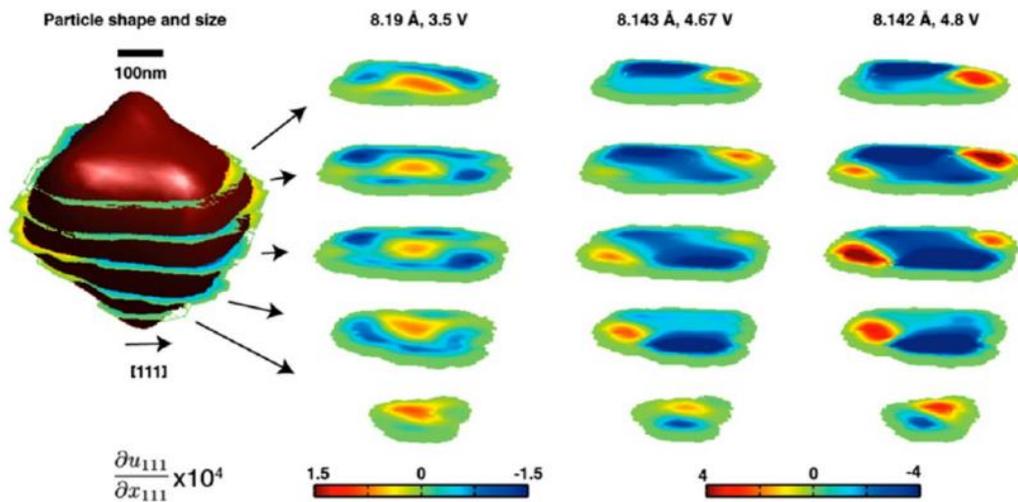


Ilustración 36. Nanomecánica de partículas individuales en baterías *in operando* a través de mapeo de tensión sin lentes. Distribución de deformación interior en secciones transversales seleccionadas en las posiciones que se muestran en la figura más a la izquierda. Las secciones transversales de tensión de una sola partícula muestran el inicio de la tensión de coherencia y los patrones de rayas resultantes a 8.143 y 8.142 Å. Tener en cuenta que el primer corte tiene una escala diferente a los otros dos. El azul y el rojo representan las fases α y β , respectivamente, para las secciones transversales de 8.143 y 8.142 Å [346].

Otro método microscópico indispensable es la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), que puede revelar microrregiones y estructuras de espinela y permitir marcar claramente la distancia entre las capas atómicas [90], [347]. Sin embargo, un

inconveniente de HRTEM es que no puede distinguir entre fases con estructuras y parámetros de red similares [348].

La difracción de electrones es una herramienta útil para caracterizar fases y microrregiones en cristales de red e incluye difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y difracción de electrones de nanohaz (NBED, en la que se utilizan una lente condensadora y una lente de objetivo superior para lograr nanohaces de electrones). Además, la difracción de electrones generalmente se realiza por separado en diferentes regiones de partículas, como regiones de superficie, regiones de transición y regiones de volumen.

Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM) pueden proporcionar imágenes de matriz de átomos de metales de transición ubicados desde la mayor parte hasta la superficie de las partículas y espectros de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS). Aquí, el grado de reconstrucción de la superficie se puede determinar en función de los cambios en los patrones atómicos y se puede rastrear un límite claro entre las fases reconstruidas y no reconstruidas. Además, los grosores de las regiones también se pueden medir en función de las imágenes HAADF-STEM.

7.2.2 Análisis químico

Análisis elemental. El análisis elemental es necesario para la caracterización física de las LIBs, así como para la investigación de impurezas y recubrimientos/dopantes correctores. Además, las propiedades semicuantitativas de varios análisis elementales son útiles en la cuantificación de aumentos/disminuciones relativas de ciertos elementos durante la operación o el almacenamiento. Aquí, el análisis de mapeo de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) puede ilustrar distribuciones elementales (Li, metales de transición, C, etc.) semicuantitativamente en superficies.

Alternativamente, el microanálisis de rayos X con sonda electrónica (EPMA) acompañado de SEM puede permitir el examen de las concentraciones de elementos de metales de transición dentro de diferentes regiones de las partículas.

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es otro método de análisis elemental que puede detectar los estados químicos y electrónicos de los metales de transición, así como el carbono elemental de los colectores y aglutinantes actuales [349]. Además, el cambio en los estados de oxidación se puede mostrar claramente mediante cambios en las posiciones de los picos. Además, el uso de XPS dependiente del ciclo puede permitir atribuir el cambio de estados de valencia a un cierto rango de ciclos, mientras que una disminución en los picos de XPS puede indicar la pérdida de elementos o la cobertura de elementos con impurezas superficiales. Además, el XPS puede permitir la identificación de nuevas sustancias en las superficies del cátodo que evolucionan durante el almacenamiento o la operación [89]. En cuanto a los elementos orgánicos, incluidos C (1s), O (1s), F (1s), N (1s) y S (2p) que están contenidos en los componentes de las capas SEI, XPS también se puede utilizar para rastrear la existencia de estos elementos en diferentes moléculas versus voltaje [293].

Para validar los datos XPS, la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) se puede utilizar como técnica complementaria para controlar los cambios de valencia de los metales de transición durante la carga/ descarga e incluir la estructura fina de absorción extendida de rayos X (EXAFS) y la estructura de absorción de rayos X cerca del borde (XANES) [350]. Y debido a la viabilidad de la XAS en el examen de concentraciones de metales de transición y estados de

oxidación, la XAS también se ha utilizado ampliamente para el análisis elemental anódico (p. ej., metales de transición depositados en ánodos de grafito) en diversas condiciones de ciclo [351].

La microscopía de rayos X de transmisión (TXM) puede abordar el problema de la degradación y falla con NPD *in-operando* e investigar el desvanecimiento de la capacidad en Li_2MnO_3 . Juntas, estas dos técnicas brindan imágenes detalladas en el espacio real de los cambios de composición que ocurren durante la carga de este cátodo, lo que implica la contracción de su volumen y la formación de grietas a escala micrométrica, seguido de la descarga y la curación de algunas grietas durante la descarga y la inserción de Li. Estos resultados revelan que el desvanecimiento de la capacidad en este sistema complejo se produce como consecuencia del cambio de red de fase junto con la separación de fase (Ilustración 37) [336].

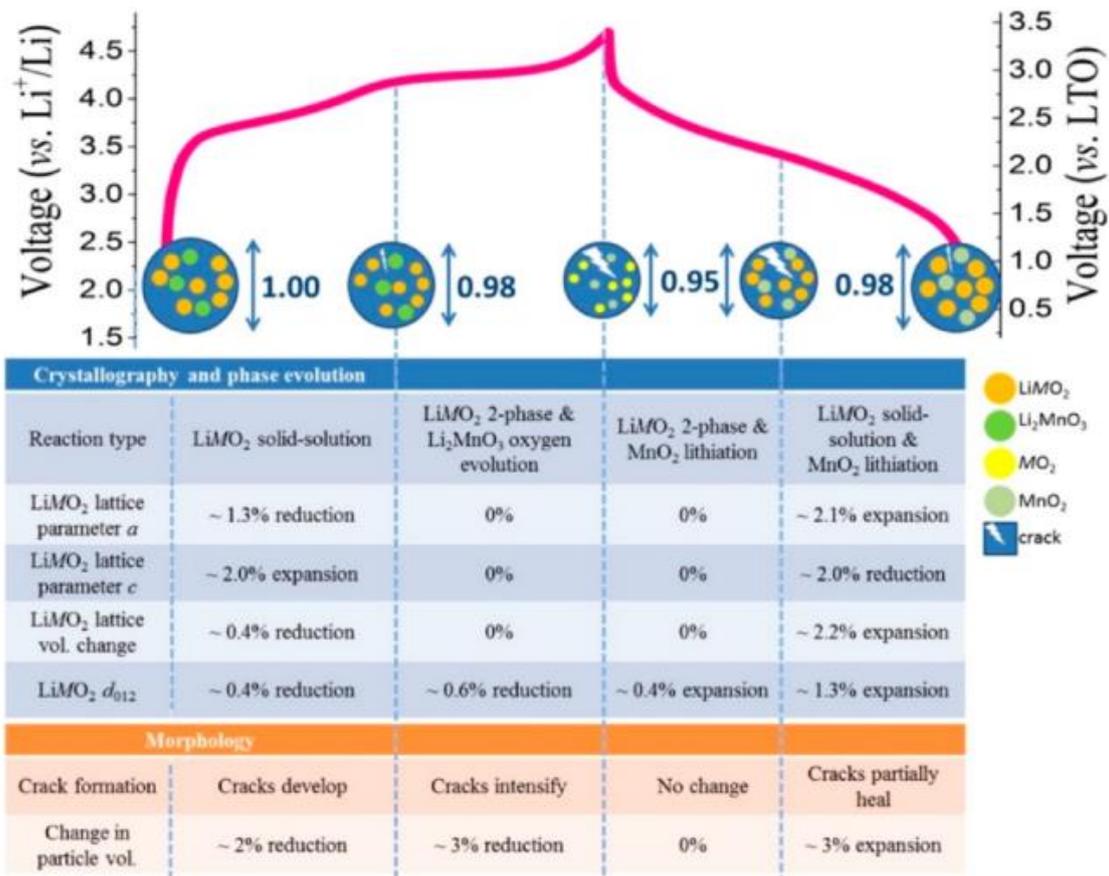


Ilustración 37. Resumen de cambios electroquímicos, cristalográficos y morfológicos del Li_2MnO_3 . Electrodo LiMO_2 durante la carga y descarga [336].

La microscopía de tensión electroquímica (ESM) es una forma de microscopía de sonda de barrido para investigar el transporte de iones en la superficie de los materiales. Se ha utilizado para probar el transporte de Li^+ en superficies de LiMn_2O_4 donde se descubrió que el coeficiente de difusión de Li^+ se redujo en aproximadamente un orden de magnitud en muestras de LiMn_2O_4 que fueron "envejecidas" ciclando 106 veces a una tasa de 16C en relación con partículas frescas del mismo material. La reducción en D_{Li^+} se atribuyó tanto al mayor desorden estructural causado por la acumulación de defectos puntuales como a la inducción de una transición de fase cúbica a tetragonal en el material [352].

La espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) es otro método de análisis elemental que puede investigar la pérdida de energía elemental y posee tres modos, incluido el rendimiento de electrones de barrena (AEY), el rendimiento de electrones total (TEY) y el

rendimiento de fluorescencia total (TFY), cada uno de los cuales proporciona información a diferentes profundidades (1–2 nm, 2–5 nm y 50 nm, respectivamente). Debido a las profundidades de sondeo más pequeñas, las señales EELS reflejan la información en la capa superior de los cátodos [93], y el cambio en los picos de pérdida de energía de vez en cuando o desde la masa a la superficie puede indicar cambios en los estados de oxidación de los elementos, en los que los valores más bajos las pérdidas de energía se traducen en estados de oxidación más bajos de los metales de transición [324].

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) también se puede aplicar a los materiales de electrodos para investigar los efectos del dopaje con Al y Fe en la mezcla de cationes en los que el cambio de la línea Ni^{2+} indica la redistribución de Ni dentro de la estructura. El grupo de Hubert Gasteiger también ha demostrado cuantitativamente y en tiempo real que el recubrimiento de litio en ánodos de grafito cuantifica la cantidad de iones de litio que no están disponibles para futuros ciclos utilizando el *operando* EPR [353]. A pesar de estos usos, EPR no puede proporcionar información estructural más detallada, lo que requiere otros métodos de caracterización física [354].

La espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES o ICP) es una técnica de vanguardia que puede proporcionar información relativamente precisa sobre las cantidades de Li, metales de transición e impurezas en las muestras examinadas en las que las concentraciones pueden indicarse por la intensidad de las ondas características emitidas por los átomos o iones excitados. Además, los cambios en la composición elemental de los electrodos o las muestras de polvo debido a la operación o modificación pueden reflejarse en los datos de ICP-AES y los resultados (en ppm) a menudo se comparan con valores teóricos o resultados obtenidos mediante el uso de otras herramientas de análisis elemental para observar las diferencias. Los investigadores también han combinado ICP con espectroscopia de masas en estudios.

Medición de gas. Muchos investigadores han adoptado mediciones de gas *ex situ* en el estudio de la LIB en las que se mide el volumen de gas evolucionado a medida que la celda se carga a ciertos niveles de voltaje [324], [355]. También se puede medir la evolución del gas en otras condiciones, incluida la adición de aditivos electrolíticos. Y si se combina con la espectroscopia de masas, se puede identificar el contenido de gas emitido y permite graficar volumen o moles versus voltaje con varias curvas relacionadas con diferentes gases. Además, la espectroscopía de masas electroquímica en línea (OEMS) es una herramienta que puede facilitar la detección de gas en tiempo real y puede cuantificar la cantidad de H_2 , CO_2 y O_2 a partir de diferentes relaciones masa/carga [en las que la evolución del gas (p. ej., O_2) está relacionado con la reconstrucción de la superficie del cátodo (si está dirigido a procesos catódicos) a través de comparaciones de perfiles de voltaje (o SoC) (Ilustración 38) [330]. De manera similar, los procesos anódicos con evolución de gas también se pueden rastrear utilizando OEMS.

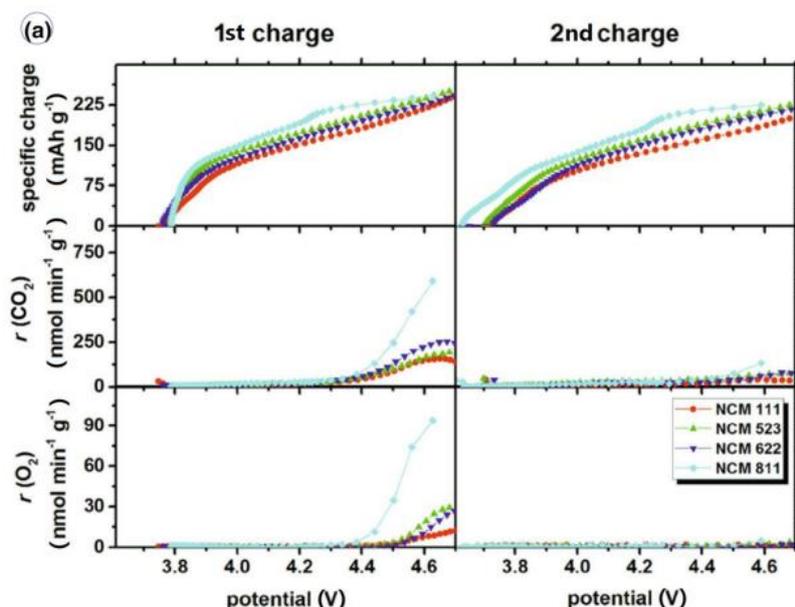


Ilustración 38. Perfiles de tasa de evolución de carga específica y CO₂ y O₂ versus potencial de cátodo durante la primera y la segunda carga de cuatro cátodos basados en NMC [330].

Impurezas y materiales orgánicos. La espectroscopia Raman se puede utilizar para determinar la existencia de impurezas en la superficie que pueden causar desvanecimiento de la capacidad. Debido a esto, la espectroscopia Raman es una herramienta útil en la identificación de impurezas producidas durante el almacenamiento a largo plazo (Ilustración 39). De manera similar, la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FT-IR) se puede utilizar para identificar impurezas en las superficies del cátodo o recubrimientos orgánicos. Además, la espectroscopia FT-IR y Raman se usan ampliamente en la caracterización de grafito anódico y SEI porque pueden identificar sustancias que forman capas SEI, como los carbonatos de alquilo de litio y, por lo tanto, pueden revelar los mecanismos de reacción involucrados en el proceso de formación de SEI y presentar diferencias en los mecanismos si se utilizan múltiples aditivos de electrolitos [356].

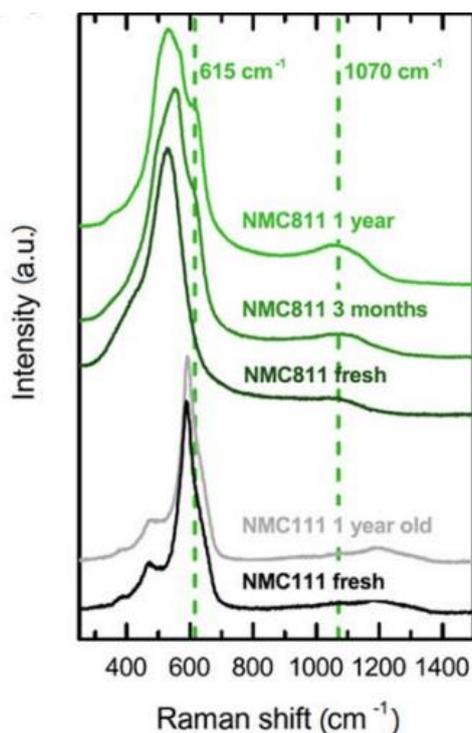


Ilustración 39. Espectros Raman de electrodos NMC111 y NMC811 frescos y almacenados antes del ciclo, medidos en el aire dentro de ~ 1 h con las muestras no tratadas antes de las mediciones [356].

7.2.3 Estabilidad térmica

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método que utiliza microcalorímetros para medir el flujo de calor de las celdas (W g^{-1}), en el que se registra la estabilidad térmica de los electrodos con/sin contacto electrolítico para revelar el flujo de calor a medida que se calienta a una cierta temperatura. Por ejemplo, en dos cátodos basados en NMC y $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ con una capa de gradiente de concentración, se puede encontrar un pico principal para cada curva DSC centrada en una temperatura determinada en la que una temperatura de inicio más alta del pico DSC indica una mejor estabilidad térmica (Ilustración 40b) [357]. Además, los picos exotérmicos pueden integrarse para calcular la cantidad de calor liberado, lo que puede traducirse en el grado en que ocurren las reacciones correspondientes. En este caso, la aplicación de métodos comunes de mitigación generalmente da como resultado áreas pico exotérmicas más pequeñas y temperaturas de inicio más altas. Sin embargo, también se pueden ver pequeños picos de micrófono endotérmicos en algunos casos, lo que indica la descomposición de la sal de Li en el electrolito. Además, la TG termogravimetría a menudo se combina con DSC para registrar la pérdida de masa durante el calentamiento de cátodos basados en NMC (Ilustración 40c), incluidos procesos como la adición de matrices de carbono para remediar la degradación del cátodo o la liberación de oxígeno debido a reconstrucción de la superficie, o a través de la pérdida de impurezas superficiales y especies adsorbidas.

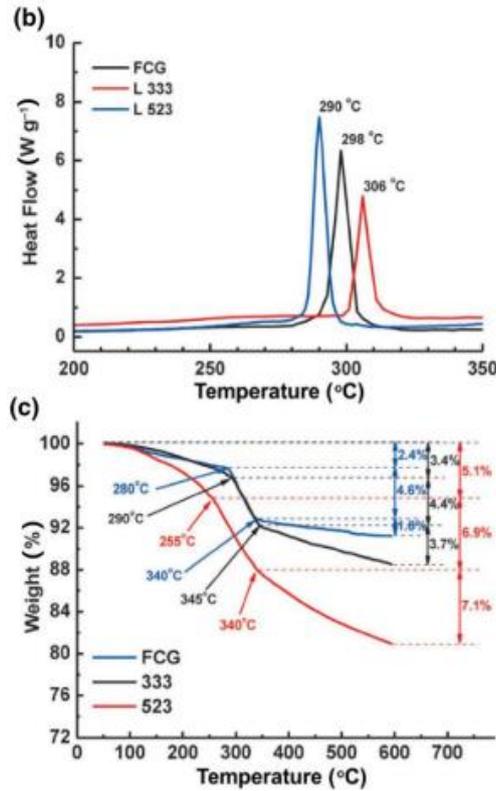


Ilustración 40. b. Trazas DSC y c. Curvas TGA de FCG $\text{Li}_{0.25}(\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.30})\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.25}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ y $\text{Li}_{0.27}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ electroquímicamente delitiados cargados a 4.3 V [357].

La calorimetría de tasa de aceleración (ARC) es otro método adoptado por los investigadores para medir las tasas de autocalentamiento (SHR) frente a la temperatura [358]. Por ejemplo, en la comparación de la SHR de 4 tipos de cátodos basados en NMC ricos en Ni (Ilustración 41d), la temperatura de inicio de una SHR que aumenta rápidamente marca el límite superior del rango de temperatura para la operación segura de una celda [7] en el que los cátodos con temperaturas de inicio de SHR más altas se consideran mejores cátodos de LIBs para aplicaciones industriales. También se ha utilizado microcalorimetría isotérmica (IMC) para examinar el flujo de calor inducido por polarización, entropía y reacciones parásitas frente al estado de carga del electrodo y ha revelado que el flujo de calor que se origina en reacciones parásitas puede aumentar considerablemente si el SoC relativo aumenta de 0 a 1 a ciertos voltajes (Ilustración 41e) [317].

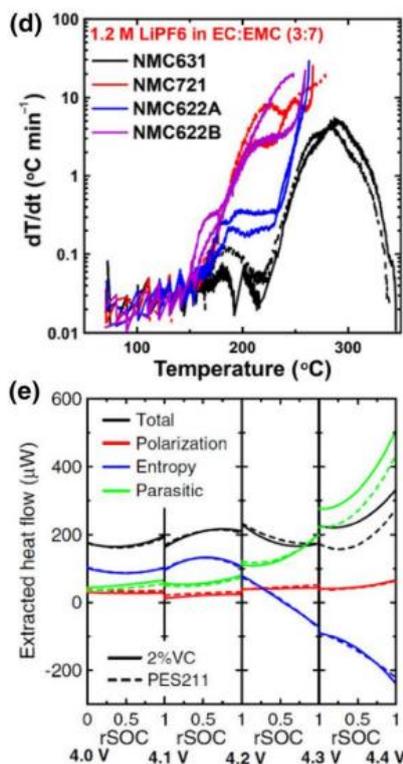


Ilustración 41. d) Tasa de autocalentamiento en función de la temperatura para muestras de electrodos NMC delitiados que reaccionan con electrolitos en experimentos con calorímetros de velocidad acelerada e) Mediciones de calorimetría isotérmica del flujo de calor de polarización extraída, entropía y reacciones parasitarias [317].

7.2.4 Caracterización física avanzada

Los investigadores también han utilizado muchos métodos avanzados de caracterización física para estudiar las LIBs. Por ejemplo, el mapeo de tomografía de rayos X de transmisión 3D [359] se puede utilizar para determinar la distribución de metales de transición en partículas NMC en las que los mapeos 3D pueden permitir el análisis elemental dentro de las secciones transversales a diferentes profundidades. Los mapeos de potencial de la superficie del electrodo también se pueden realizar mediante el uso de microscopía de fuerza atómica (AFM) con sonda de Kelvin en la que los potenciales de superficie más pequeños pueden permitir una distribución de electrones más fácil y por lo tanto polarizaciones más pequeñas. El uso de análisis de espectrometría de masas de iones nanosecundarios (nano-SIMS) puede proporcionar una buena resolución espacial (menos de 50 nm) para el mapeo elemental. La difracción de polvo de neutrones *in situ* (NPD) también se puede utilizar para obtener resultados más precisos de los parámetros de la red en comparación con XRD *in situ*, en el que, aunque la energía de los neutrones es menor que la de los rayos X, la profundidad de penetración es mayor. En cuanto al análisis de activación gamma inmediata (PGAA), este método se puede utilizar para cuantificar la cantidad de metales de transición depositados en los ánodos de grafito colocando la muestra en un haz de neutrones y recolectando señales [26], [360]. El uso de PGAA permitió a los investigadores descubrir que los ciclos y los altos voltajes de corte pueden promover la deposición de metales de transición en los ánodos de grafito.

Para terminar este apartado, la Ilustración 43 proporciona una descripción general de las técnicas comunes utilizadas para caracterizar los electrodos de la batería. El rápido desarrollo de técnicas avanzadas de caracterización ha sido de gran valor para la investigación actual de baterías, permitiendo el estudio de materiales desde la escala atómica (Ilustración 42a) [361] a sus propiedades a granel (Ilustración 42b) [362] y el comportamiento a escala del dispositivo (Ilustración 42c) [363]. Los nuevos conocimientos obtenidos del conjunto de técnicas enumeradas en la Ilustración 42 han contribuido a la comprensión mecanicista de la degradación de la batería que ha guiado, y continuará guiando, la innovación futura en el diseño de celdas y la optimización de materiales [28].

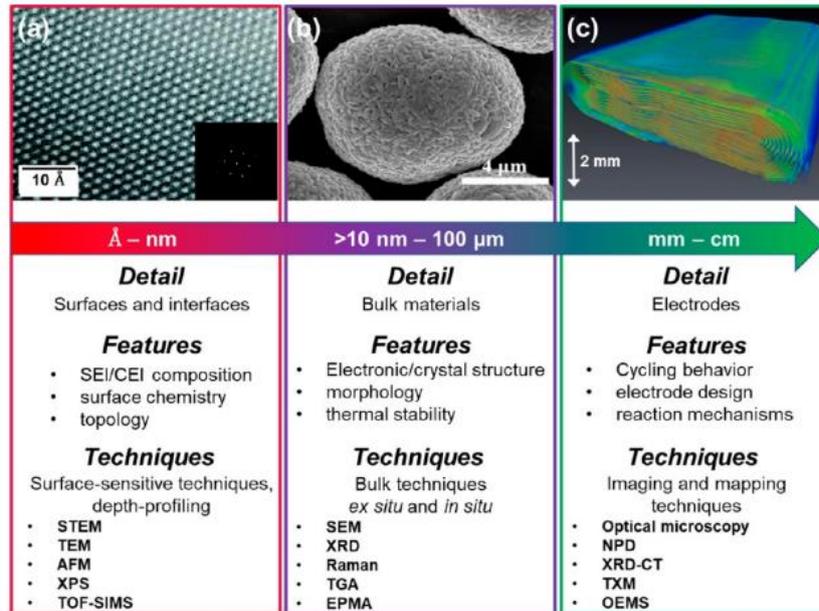


Ilustración 42. Descripción general y ejemplos representativos de las técnicas utilizadas que caracterizan los electrodos de batería que van desde la escala de angstrom hasta la escala de centímetros y más allá. (a) Imagen de microscopía electrónica de efecto túnel (STEM) de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) de un óxido de metal de transición rico en litio y manganeso (LMR) [361]. (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del gradiente de nanovarillas de partículas catódicas de $\text{Li}[\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}]\text{O}_2$ [362]. (c) Representación 3D del ensamblaje del "jelly roll" dentro de una celda pouch de LIB utilizando tomografía computarizada (TC) de rayos X sincrotrón. La estera térmica indica el valor de adsorción de rayos X del material [363].

8. Modelos de degradación de la batería

El rendimiento y comportamiento de una batería depende de la integridad de su compleja estructura interna. En la actualidad, es difícil medir directamente el estado de salud (SoH) de una batería, ya que los sensores colocados dentro de la estructura son costosos y podrían interrumpir la función. En cambio, los modelos de batería que predicen con precisión su comportamiento a largo plazo pueden actuar como un "gemelo digital" de la batería, funcionando junto con ella mientras funciona y envejece y ocasionalmente resincronizando, utilizando la información de las pocas mediciones que se pueden obtener, como voltaje, temperatura y corriente de la celda. El SoC de una batería, información esencial para la carga inteligente, también es difícil de medir y debe ser estimado por el gemelo digital. Tanto para el monitoreo de SoC como de SoH, las simulaciones deben ser precisas y muy rápidas, proporcionando resultados en tiempo real.

Al predecir los parámetros clave de rendimiento de una batería, como la capacidad y la vida útil, los modelos también pueden ser herramientas útiles para diseñar electrodos, celdas y paquetes, lo que permite explorar el vasto espacio de diseño de las baterías, donde los materiales constituyentes, la estructura de los electrodos, la gestión térmica y muchos más aspectos se pueden variar y combinar, sin necesidad de crear prototipos costosos y potencialmente peligrosos para construir.

8.1 Tipos de modelos

En general, existen esencialmente dos enfoques para el modelado: empírico y basado en la física. El primero involucra un proceso incremental de aplicación de ecuaciones y parámetros para lograr el mejor ajuste a los datos experimentales, mientras que el segundo deriva el comportamiento simulado de ecuaciones conocidas para representar el comportamiento físico real involucrado. En los modelos empíricos, las ecuaciones subyacentes pueden no tener ningún significado real, sino que intentan emular el comportamiento de la batería, que se trata como una caja negra. También hay modelos híbridos que emplean técnicas de simplificación para lograr la velocidad de los modelos empíricos mientras aprovechan la precisión de un enfoque basado en la física. Los ejemplos incluyen el modelo de partícula única [364] y los modelos mecánicos [52], que utilizan un enfoque inverso para estimar el voltaje y la capacidad de la celda para un mecanismo de degradación determinado y se utilizan cada vez más para el aprendizaje automático (ML) y BMS [74]. La Ilustración 43 [365] muestra las diversas escalas involucradas en modelos físicos y empíricos.

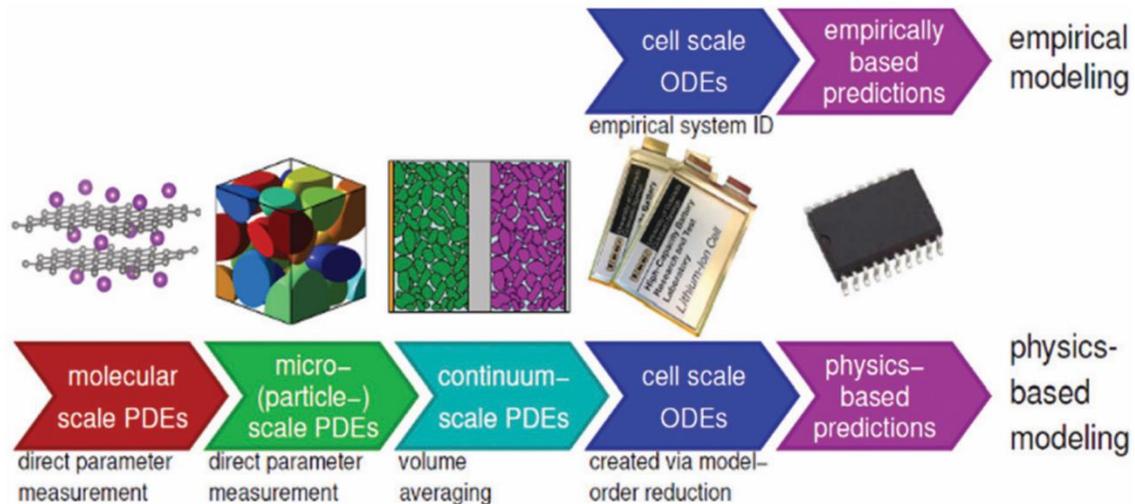


Ilustración 43. Ilustración de modelado de baterías multiescala, representado por modelos empíricos y basados en la física [365].

8.1.1 Empírico

Una familia de modelos empíricos son los modelos de circuito equivalente (ECM), que describen el comportamiento eléctrico de una batería utilizando un conjunto de elementos de circuito, como resistencias y condensadores. Los elementos del modelo pueden no tener necesariamente una relevancia directa para el dispositivo real, pero simulan su comportamiento general. Debido a su eficiencia computacional en términos de velocidad, memoria y convergencia numérica, los ECM se usan ampliamente en BMS para predecir el SoC y SoH de las baterías para el control de administración de potencia del vehículo. En principio, esta técnica predice los voltajes de la batería basándose en entradas de corriente, en las que se utilizan diferentes combinaciones de resistor-condensador para representar diferentes constantes de tiempo inherentes a una batería [366]. Los modelos de circuito equivalente comúnmente estudiados incluyen el modelo de Thevenin, el modelo de Randles y ECMs basados en redes de resistencia-capacitancia (RC), como RC de primer orden, RC de segundo orden y RC de tercer orden [367], [368]. Debido a que el ECM es un modelo empírico, a menudo está limitado por los datos experimentales subyacentes y no puede proporcionar información profunda sobre las interacciones electroquímicas dentro de la batería. Por lo tanto, un modelo desarrollado para un escenario particular puede no ser aplicable a otro. Por ejemplo, los modelos empíricos de degradación de la batería para vehículos eléctricos a menudo asumen un patrón de carga diario regular. Por lo tanto, obtener un modelo empírico preciso de la degradación de la batería requiere que se realicen experimentos de envejecimiento de la batería específicos de la operación para cada nueva aplicación. Tales pruebas toman meses o incluso años y tendrían que realizarse por adelantado, utilizando costosas instalaciones de prueba. Además, ajustar un ECM a conjuntos de datos experimentales puede ser ambiguo, ya que se pueden ajustar diferentes disposiciones de los elementos del circuito para obtener una curva de impedancia similar [369]. Por lo tanto, la asignación correcta de los elementos del circuito sólo puede lograrse cuando se dispone de información adecuada sobre los fenómenos electroquímicos subyacentes.

8.1.2 Físico

A diferencia de los modelos empíricos, los modelos basados en la física utilizan un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales acopladas (PDE), basadas en el cálculo vectorial y la química física, para modelar las interacciones electroquímicas y químicas dentro de una batería. La física se puede describir en una variedad de escalas, que se muestran en la Ilustración 43, desde la

escala atómica/molecular de los materiales hasta la estructura a microescala de los electrodos y los modelos a escala continua que representan celdas enteras. Los valores derivados en cada escala pueden proporcionar parámetros de entrada para los modelos en escalas más altas. Por lo general, estos modelos describen las conservaciones de carga y masa en el sólido homogéneo y el electrolito, así como el flujo de litio entre las fases sólida y electrolítica. La simulación digital de los modelos basados en la física requiere una discretización en el espacio y el tiempo. Tres métodos de discretización usados frecuentemente incluyen (1) diferencias finitas, donde el espacio y el tiempo se dividen en pequeños segmentos, y las derivadas se discretizan usando la regla de Euler; (2) volumen finito, en el que el tiempo se divide en pequeños segmentos y el espacio en volúmenes; y (3) elemento finito, donde el tiempo está dividido en pequeños segmentos, pero el espacio se formula como una suma sobre una función de base cuadrática o lineal [365].

A escala atomística, no existe un marco universal para simular los mecanismos de degradación, pero se han utilizado la dinámica molecular clásica (MD), el modelado mesoscópico y la teoría funcional de la densidad *ab initio* (DFT) para investigar el origen y los efectos del agrietamiento y las tensiones en los ánodos de Si durante la carga [370] y las técnicas para comprender la degradación del cátodo han sido recientemente revisados [371].

Doyle, Fuller y Newman han desarrollado el modelo electroquímico ampliamente utilizado que incluye conservación de masa, conservación de carga y cinética de reacción [372], [373]. Como el modelo consiste de una variación espacial a lo largo del grosor del electrodo y una dimensión pseudo radial a lo largo de las partículas del electrodo de fase sólida, estos modelos se conocen comúnmente como modelos pseudo bidimensionales (P2D). Si bien este modelo puede proporcionar un análisis completo de la dinámica interna de una batería, [372], [373], discretizar y resolver un modelo basado en la física en ambas dimensiones a menudo da como resultado cientos o incluso miles de ecuaciones. Por lo tanto, implementar un modelo basado en la física para el monitoreo de BMS en tiempo real es computacionalmente costoso.

8.1.3 Modelos de partícula única (SPM)

Para cerrar la brecha entre los modelos empíricos y los basados en la física, se desarrolló el SPM, en el que cada dominio de electrodo se simplifica en una sola partícula esférica [374]–[376]. A diferencia de un modelo electroquímico, se supone que la difusión radial de iones de litio en la partícula del electrodo es el proceso más lento y, por lo tanto, los gradientes de concentración de litio en la partícula ocurren solo en la dirección radial [374]. A pesar de la demanda computacional reducida en comparación con un modelo electroquímico basado en la física, un inconveniente importante del SPM es que el modelo no considere la distribución de iones de litio en la fase de electrolito. Como regla general, los SPM suelen estar limitados a aplicaciones de baja corriente, lo que restringe el uso de dichos modelos para carga rápida en un vehículo eléctrico [377], [378]. Kemper y Kum demostraron que esta limitación se puede mitigar extendiendo el SPM para incluir la dinámica de electrolitos, lo que podría mejorar la precisión de la predicción en un 14%, en comparación con el SPM estándar [378]. Recientemente, Li et al. [379] también ampliaron un SPM con dinámica de electrolitos para incluir la formación de la capa SEI, en la que la propagación de grietas debido a la tensión generada por la expansión del volumen de las partículas se acoplan para predecir los efectos de la degradación química y mecánica. Demostraron que el efecto de la propagación de grietas depende en gran medida de la temperatura, las densidades de corriente y el tamaño de las partículas. Al incluir la formación de la capa SEI y la propagación de grietas, pudieron predecir con precisión el desvanecimiento de la capacidad de la batería y el perfil de voltaje en función del número de ciclos en un amplio

rango de temperatura con un error de 10.3×10^{-3} error cuadrático medio (RMSE), en comparación a los resultados experimentales.

8.2 Crecimiento de la capa SEI

Existen muchos modelos P2D de crecimiento SEI, todos los cuales se basan predominantemente en el trabajo pionero de Safari et al. [64], modelo de difusión de solventes a través de la capa SEI, seguido de reacciones electroquímicas gobernadas por la ecuación de Tafel, que incluyen limitaciones cinéticas y de difusión. Aunque la degradación del mecanismo de SEI está bien capturado por estos modelos basados en la física, su alto costo de cálculo es prohibitivo para simular la degradación durante cientos o miles de ciclos. Para esto, se prefieren los modelos empíricos y semiempíricos, donde las leyes de envejecimiento ajustadas capturan el aumento de la resistencia y la pérdida de capacidad causada por la degradación del SEI. Estas leyes de envejecimiento se pueden implementar tanto en basados en física como en ECM.

En un modelo de degradación semiempírico de Zhang et al. [380], se espera que el crecimiento de la capa SEI sea la causa principal de la degradación de la batería a temperaturas entre 25°C y 30°C. Los parámetros clave, como el OCV, la resistencia, el coeficiente de difusión y las velocidades de reacción electroquímica, se extrajeron de las pruebas de degradación cíclica. Con estos parámetros fundamentales expresados como una función del número de ciclos, el modelo P2D podría simular el envejecimiento cíclico, mientras que la simulación del envejecimiento basada en el modelo original de degradación basado en la física de Safari et al. [64] es irreal.

El modelo empírico se combina con frecuencia con los ECM, debido a su simplicidad y capacidad para agrupar toda la física de degradación en variables limitadas. En un estudio realizado por Liaw et al. [381], sobre ECM concentrado, se describen las leyes empíricas de envejecimiento de la resistencia y la pérdida de capacidad, como resultado de la degradación de SEI. Cordoba-Arenas et al. [44] tienen en cuenta factores de oscilación, corriente y temperatura del SoC. La simplicidad y la precisión comprobada de estos modelos los hace adecuados para la estimación del SoH de la batería. Además, debido al hecho de que el algoritmo de filtro de SoH Kalman se basa principalmente en circuitos equivalentes, la predicción de SoH se puede combinar fácilmente con el modelo de degradación de tipo empírico [382]. El trabajo de Fleckenstein et al. [383] introducen un modelo distribuido de degradación SEI mediante la implementación de leyes empíricas de envejecimiento en un modelo electrotérmico de una celda de gran formato. La falta de homogeneidad de la degradación SEI está representada por la distribución de la impedancia y la pérdida de capacidad.

Sobre todo, el modelo basado en la física del crecimiento de la capa SEI puede capturar los comportamientos de degradación con significados físicos claros. Basado en el marco del modelo P2D, el modo de degradación SEI se puede vincular con otros mecanismos de degradación y ha habido intentos de modelar el comportamiento de tensión y fatiga con los materiales SEI y de electrodo combinados, donde se asumieron las propiedades de SEI [115].

8.3 *Plating* de litio

El *plating* de Li y el proceso inverso, el *stripping* de Li, se pueden incorporar en modelos P2D agregando una ecuación adicional de Butler-Volmer para la reacción lateral, como lo propusieron por primera vez Arora, Doyle y White en 1999 [384].

El modelo matemáticamente más riguroso en la literatura es el de Yang et al., ilustrado en la Ilustración 44 [75], ya que consideran explícitamente la dependencia de las concentraciones de electrolitos y el *plating* de Li.

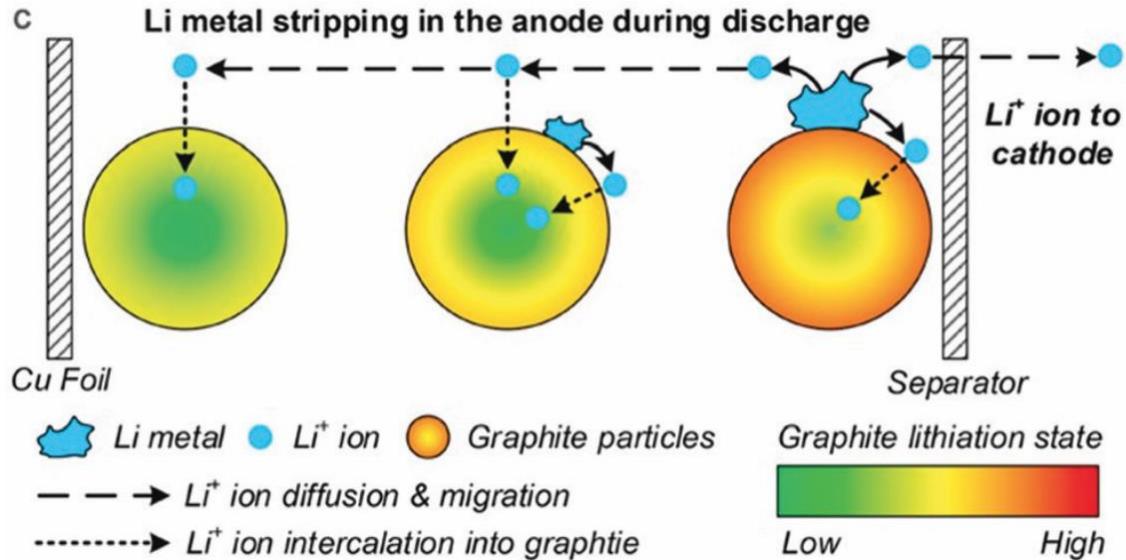


Ilustración 44. Durante la extracción, el metal Li se disuelve nuevamente en el electrolito y luego se intercala en electrodos positivos y negativos [75].

8.4 Cambio estructural y descomposición del electrodo positivo

La degradación del PE es un área de investigación en curso, con varias publicaciones disponibles sobre los diferentes mecanismos de los electrodos positivos. Sin embargo, muy pocos estudios tratan los mecanismos individualmente.

- (i) Cambio de fase y evolución del oxígeno: la evolución del oxígeno del PE se ha modelado convencionalmente como la oxidación del electrolito en el lado del PE usando una ecuación simple cinéticamente limitada de Tafel [51], [121], [385]. Sin embargo, este enfoque no incluye ninguna física para describir la fuente de la evolución del oxígeno. Ghosh et al. [386] han propuesto recientemente el primer modelo que incluye esto, describiendo la evolución del oxígeno desde la masa y la difusión a través de la capa de sal de roca usando un modelo de núcleo que se encoge. Este modelo puede reproducir los modos LLI y LAM, y los efectos de desvanecimiento de capacidad y de potencia causados por este mecanismo.
- (ii) Disolución del TM y formación de pSEI: la disolución del TM en el PE se modela utilizando una reacción química de primer orden, limitada por la concentración de iones de H^+ en el electrolito [387]. Los iones H^+ se generan a partir de la disociación de la sal $LiPF_6$ en el electrolito y la oxidación del disolvente en el PE [387]. Mientras que la disociación de $LiPF_6$ en presencia de H_2O se modela usando una velocidad de reacción química, la oxidación del solvente se modela usando la cinética irreversible de Butler-Volmer [387]. Lin et al. [121] proporcionaron ecuaciones detalladas del modelo P2D para la disolución de Mn en el PE junto con la capa de SEI formado en el NE. La deposición de Mn en el NE también se incluye en el modelo. El crecimiento del pSEI se puede modelar de manera similar a cualquiera de los modelos de crecimiento de la capa SEI.

8.5 Fractura de partículas

El modelo de tensión en las partículas de los electrodos se ha desarrollado en función de la corriente, el tamaño de las partículas y el volumen molar parcial [111]. El modelo de grietas por fatiga (ley de París) se ha incorporado a un modelo de partículas individuales para predecir la pérdida de capacidad de la batería [379]. La propagación de las grietas es conjunta con la formación y el crecimiento de SEI (difusión dominante), para dar cuenta de la pérdida del

inventario de litio. Los efectos morfológicos de las microestructuras de electrodos han sido estudiados por Xu et al. [101], usando el método de elementos finitos en 3D. Las grietas se manejaron rompiendo la conexión entre dos elementos usando un modelo cohesivo.

8.6 Modelos combinados

La Ilustración 45 [121] muestra las tres etapas principales de degradación de la batería. Se cree que la etapa de aceleración inicial es causada por la formación inicial de SEI, [51], [121] que reduce rápidamente la capacidad, pero también dificulta un mayor crecimiento de SEI. Las causas de las etapas de estabilización (envejecimiento lineal) y saturación (envejecimiento no lineal) son más discutibles. Se han publicado varios modelos de dos o más mecanismos de degradación, cada uno de los cuales propone una explicación diferente de qué causa el cambio de etapas de estabilización a saturación.

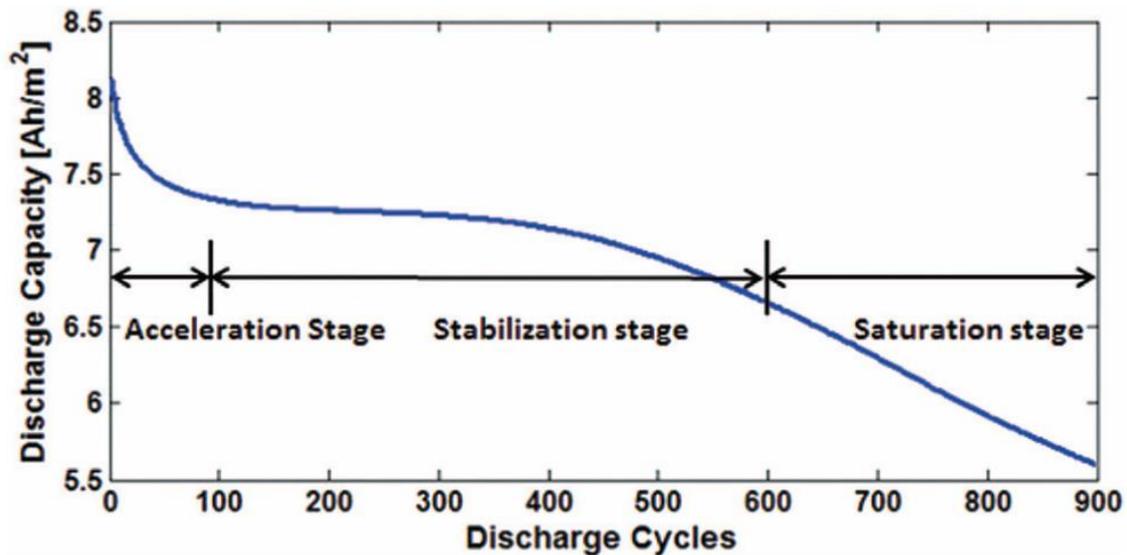


Ilustración 45. La degradación se divide en tres etapas: aceleración, estabilización y saturación [121].

Los modelos de Arora, Doyle y White [384], Yang et al. [82] y Zhao et al. [70] se destacan por considerar el acoplamiento entre el *plating* de Li y el crecimiento de SEI, de diferentes maneras. Arora, Doyle y White [384] asumen que una fracción del *plating* de Li reacciona inmediatamente para formar SEI en lugar de formar Li metal, pero la simplicidad de su modelo significa que este SEI se puede decapar, como si fuera *plating* de Li. Yang et al. [82] usan dos ecuaciones de Tafel separadas para las dos reacciones, con el fin de modelar un escenario en el que la obstrucción de poros inducida por SEI provoca un recubrimiento rápido de Li incluso a temperatura ambiente, provocando la transición entre las etapas de degradación de estabilización y la saturación. Zhao et al. [70] presentan una versión actualizada del modelo de Arora, Doyle y White que les permite modelar placas reversibles e irreversibles al mismo tiempo.

Se han realizado pocos intentos para modelar más de dos mecanismos de degradación a la vez. Lin et al. [121] presentaron un modelo combinado de disolución de Mn, formación de SEI y deposición de Mn en el NE y analizaron el efecto combinado de estos mecanismos de degradación. El modelo pudo reproducir cualitativamente las tres etapas de degradación, pero no se incluyeron comparaciones cuantitativas con el experimento ni variación de temperatura. Un artículo de seguimiento reciente de Li, Landers y Park [388] agregaron un modelo semiempírico de formación de SEI en grietas en partículas y descubrieron que la mayoría de SEI se formó en grietas, en lugar de crecer sobre el SEI existente.

Jin et al. [389] combinaron el modelo de crecimiento SEI de Safari et al. [64] en el NE, el mismo modelo aplicado al crecimiento pSEI en el PE y un modelo empírico de pérdida de contacto eléctrico por fisuración de partículas en ambos electrodos. Los experimentos no duraron lo suficiente como para incluir la etapa de saturación, pero se descubrió que el modelo de degradación basado en la física era muy superior tanto al circuito equivalente como a los modelos puramente empíricos en la predicción de la pérdida de capacidad durante un ciclo de conducción de un EV.

Reniers, Mulder y Howey [51] diseñaron un SPM que incorpora un modelo del SEI del NE válido tanto en los extremos limitados por reacción como limitados por difusión, una ecuación de Tafel para el recubrimiento de litio irreversible en el NE, una expresión empírica para la pérdida de contacto eléctrico en el NE y una ecuación de Tafel para la disolución ácida del PE. Su modelo da como resultado un buen ajuste cualitativo a los datos experimentales a 25°C y 45°C, pero no a 5°C, lo que implica que su modelo de recubrimiento de litio podría mejorarse.

Keil y Jossen [390] presentaron un modelo P2D que combina el crecimiento de SEI, la formación de SEI en grietas y el recubrimiento de Li parcialmente reversible. Como Yan et al. [82], encontraron que el *plating* de Li podría explicar la transición de envejecimiento lineal a no lineal, incluso a temperatura ambiente.

A partir de estos modelos combinados, surgen tres posibles explicaciones diferentes para la transición entre las etapas de estabilización y saturación. El modelo de Lin et al. [121] predice que la etapa de estabilización está dominada por el crecimiento de SEI en el NE, mientras que la etapa de saturación está dominada por la disolución ácida del PE. Yang et al. [82] proponen que la transición es causada por la obstrucción de poros inducida por SEI, que a su vez causa el recubrimiento de Li, descuidando completamente el papel del PE. Keil y Jossen [390] también encontraron que el recubrimiento de Li parcialmente reversible podría explicar la transición. Reniers, Mulder y Howey [51] argumentan que su modelo empírico de pérdida de contacto eléctrico también reproduce la etapa de saturación.

9. Conclusiones y perspectivas

La creciente escalada de producción de vehículos eléctricos durante los últimos años ha dependido en gran medida de la continua mejora de las LIBs. Se prevé que la demanda de las LIBs para uso en dispositivos electrónicos portátiles, dispositivos médicos, equipos industriales y automóviles continúe creciendo durante los próximos años. Con la creciente demanda viene la expectativa de mejoras en el rendimiento y la seguridad de la batería. Estas mejoras esperadas incluyen una mayor potencia de salida, pérdida de capacidad mínima y mayor duración de la batería en condiciones extremas de temperatura, carga y almacenamiento.

Una de las mejoras más significativas en el rendimiento de las LIBs, la capa SEI, es también una de sus principales debilidades. La capa SEI está compuesta de electrolitos: productos de reducción de carbonato que sirven como conductor iónico y aislante electrónico entre el electrolito y el electrodo, pero como muestran los resultados, es propenso a la degradación térmica. La formación de la capa delgada en el ánodo y el cátodo ha sido objeto de gran interés ya que determina muchos parámetros de rendimiento de la batería. Pero como la capa se forma después de ensamblar la batería, dificulta el análisis *in situ*, haciendo el análisis *ex situ* la única alternativa práctica. Como resultado, todavía hay muchas preguntas sin respuesta con respecto a la formación, composición y descomposición de SEI.

Se requerirán avances en la tecnología de baterías para cumplir la creciente demanda de las LIBs. Para construir baterías de mayor rendimiento, se necesitará una variedad de instrumentos y tecnologías para comprender de manera efectiva los procesos de degradación de la batería para cada componente de la batería individualmente y cómo interactúan juntos como un sistema.

Al supervisar el progreso reciente en la LIB, se prevén las siguientes direcciones de investigación para el futuro cercano:

- (i) Las investigaciones en profundidad sobre los mecanismos de degradación de los nuevos materiales propuestos son de suma importancia ya que las diversas modificaciones implementadas pueden alterar la estructura reticular o el entorno de la superficie de los materiales del cátodo, lo que lleva a diferentes procesos de deterioro.
- (ii) Los desajustes atómicos y la distorsión de la estructura electrónica podrían disminuir significativamente la estabilidad del electrodo. Las técnicas de caracterización avanzadas, como XANES, HRPD, HR-STEM, HAADF-STEM, etc., se consideran esenciales para ayudar a los científicos a comprender fundamentalmente el mecanismo de degradación de los materiales de las baterías, especialmente cuando estas técnicas se combinan con métodos operativos y cálculos teóricos.
- (iii) El progreso adicional de las LIBs sin ánodo conducirá a nuevos métodos para la modificación de la deposición uniforme de Li, lo que promete una excelente posibilidad de adaptación en las LIBs comerciales en un futuro próximo.
- (iv) Potenciar los electrolitos multifunción con capacidad no inflamable o de eliminación de oxígeno tranquilizaría aún más las preocupaciones de seguridad. Además, la sustitución de electrolitos líquidos por electrolitos de estado sólido ha sido, sin duda, una hoja de ruta clara en la ciencia de las baterías.

Los últimos seis años han visto avances significativos tanto en el ánodo como en el cátodo de los sistemas de baterías secundarias de iones metálicos. Han surgido tecnologías verdaderamente transformadoras con el potencial de aumentar la capacidad de las baterías por factores de dos o más. Se han destacado algunas de las tendencias más impactantes en este estudio.

La aplicación de técnicas de caracterización avanzadas que abarcan órdenes de magnitud en resolución dimensional (de subnanómetro a centímetro) ha beneficiado enormemente el desarrollo de la ciencia de las baterías. En particular, el floreciente desarrollo de técnicas *in situ* y *operando* ha permitido una comprensión más profunda de los mecanismos de degradación que afectan a los materiales de electrodos prometedores y ha inspirado una plétora de estrategias para mitigar la degradación de los electrodos, mejorar el ciclo de vida y/o mejorar la seguridad de las baterías recargables de iones metálicos (Ilustración 46). Algunos enfoques, como la adición de aditivos electrolíticos estratégicos (Ilustración 46a) y el uso de recubrimientos protectores en la superficie del material del electrodo (Ilustración 46b), ya se han implementado en celdas comerciales de iones de litio, mientras que la optimización sintética para producir (Ilustración 46c) o materiales de forma controlada para exponer facetas reactivas favorables (Ilustración 46d) están surgiendo como estrategias prometedoras para impulsar la densidad de energía y aumentar la capacidad de tasa de las futuras baterías recargables.

Yendo más allá de los materiales de intercalación, los cambios de volumen significativos, la disolución de materiales y las eficiencias energéticas inadecuadas asociadas con el desarrollo de químicas de baterías de alta capacidad (p.ej., Li-S, Li-O₂, conversión y ánodos de aleación) han motivado esfuerzos hacia el desarrollo de compuestos conductores (Ilustración 46e) y/o arquitecturas 3D (Ilustración 46f) para combatir estas limitaciones. Aunque las demostraciones a pequeña escala son muy prometedoras para desbloquear baterías de mayor densidad de energía, la transición de los avances fundamentales al uso comercial sigue siendo un gran desafío tecnológico, ya que los exigentes requisitos para futuras aplicaciones (p.ej., vehículos eléctricos) dictan que las cargas de masa de materiales activos deben aumentarse tanto en el ánodo como en el cátodo, junto con una mayor utilización de estos materiales activos dentro de la celda. Estos requisitos a menudo se ignoran en demostraciones a pequeña escala que emplean nanomateriales de baja densidad de derivación con baja carga de masa durante las pruebas.

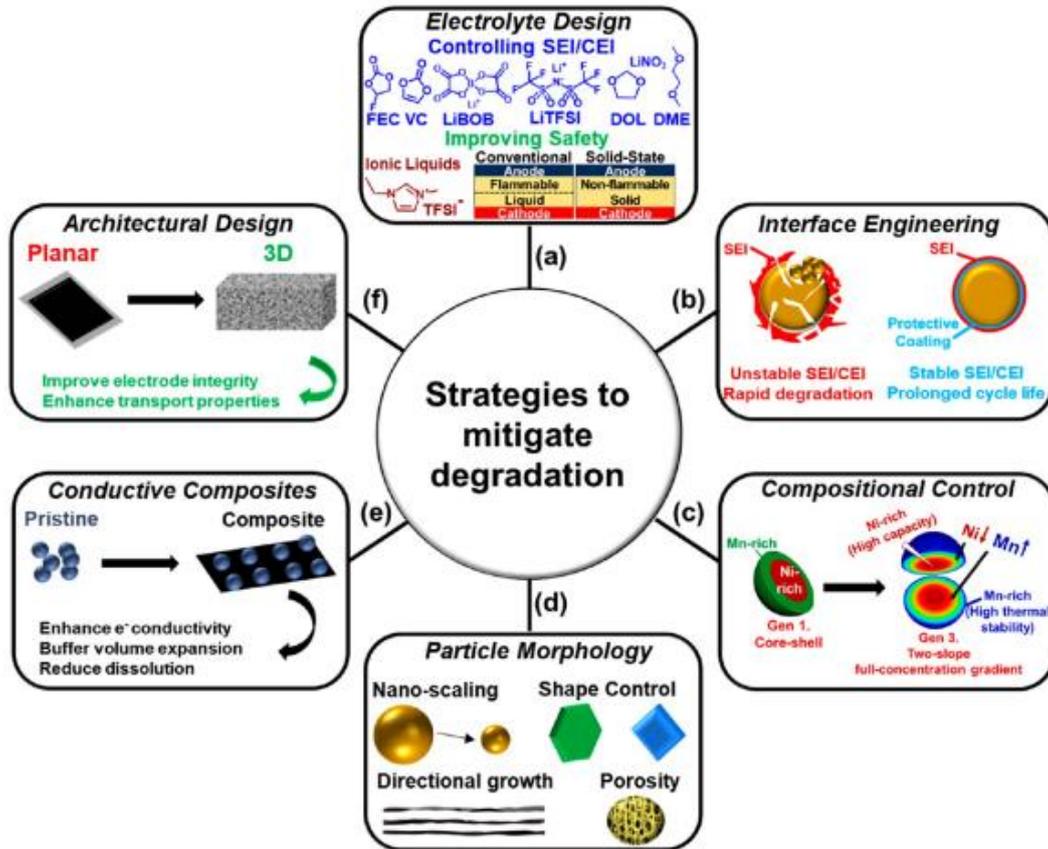


Ilustración 46. Resumen de las estrategias más destacadas utilizadas para mitigar la degradación de los electrodos de las baterías de iones metálicos, entre las que se incluyen (a) el diseño de electrolitos para mejorar la formación de SEI/CEI y la estabilidad del ciclo, (b) la ingeniería de la interfaz con revestimientos protectores para evitar la descomposición de las partículas de material activo durante el ciclo, (c) el control de la composición de las partículas del electrodo, (d) la optimización sintética para controlar la morfología de las partículas, (e) el uso de compuestos hechos de andamios conductores y materiales activos. (f) diseño de nuevas arquitecturas de electrodos para superar los cambios de volumen y mejorar las propiedades de transporte [16].

Es seguro que aumentará la presión por nuevas mejoras en el diseño de materiales, técnicas de caracterización y diseño de celdas, impulsada por la expansión significativa en el número de fabricantes que comercializan vehículos eléctricos que exigirá una mejor tecnología de batería a corto plazo. La innovación continua y la interacción entre la ciencia de los materiales y las técnicas de caracterización avanzadas son necesarias para hacer la transición de los avances fundamentales al uso comercial. A medida que aumenta inevitablemente la demanda de las LIBs, el mayor costo asociado del litio y el cobalto continuará aumentando el interés en Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , y otros iones que se pueden obtener a menor costo. Las arquitecturas de las celdas deberán evolucionar más allá del "jelly roll" para optimizar la eficiencia de los materiales emergentes como el azufre y el silicio. Seguramente, nunca ha habido un momento más emocionante para dedicarse a la investigación del almacenamiento de energía eléctrica.

10. Bibliografía

- [1] Samar Basu, «Ambient Temperature Rechargeable Battery», US 4423125, 1983.
- [2] Samar Basu, «Rechargeable battery», US 4304825, 1981.
- [3] J. Betz, G. Bieker, P. Meister, T. Placke, M. Winter, y R. Schmuch, «Theoretical versus Practical Energy: A Plea for More Transparency in the Energy Calculation of Different Rechargeable Battery Systems», *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n.º 6, p. 1803170, 2019, doi: 10.1002/aenm.201803170.
- [4] M. Winter, B. Barnett, y K. Xu, «Before Li Ion Batteries», *Chemical Reviews*, vol. 118, n.º 23, pp. 11433-11456, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00422.
- [5] P. Meister, H. Jia, J. Li, R. Kloepsch, M. Winter, y T. Placke, «Best Practice: Performance and Cost Evaluation of Lithium Ion Battery Active Materials with Special Emphasis on Energy Efficiency», *Chemistry of Materials*, vol. 28, n.º 20, pp. 7203-7217, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02895.
- [6] M. A. Hannan, M. S. H. Lipu, A. Hussain, y A. Mohamed, «A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, pp. 834-854, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.001.
- [7] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Moller, «Ageing mechanisms in lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 147, n.º 1-2, pp. 269-281, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [8] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, y M. Ouyang, «A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles», *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 272-288, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.060.
- [9] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, y G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and future», *Materials Today*, vol. 18, n.º 5, pp. 252-264, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [10] J.-M. Tarascon y M. Armand, «Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries», *Nature*, vol. 414, n.º 6861, pp. 359-367, 2001, doi: 10.1038/35104644.
- [11] K. M. Abraham, «Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, n.º 5, pp. 830-844, 2015, doi: 10.1021/jz5026273.
- [12] J. B. Goodenough y K.-S. Park, «The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n.º 4, pp. 1167-1176, 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [13] N. Nitta y G. Yushin, «High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles», *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 31, n.º 3, pp. 317-336, 2014, doi: 10.1002/ppsc.201300231.
- [14] M. Armand y J.-M. Tarascon, «Building better batteries», *Nature*, vol. 451, n.º 7179, pp. 652-657, 2008, doi: 10.1038/451652a.
- [15] D. L. Wood, J. Li, y C. Daniel, «Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 234-242, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.019.
- [16] D. Andre, H. Hain, P. Lamp, F. Maglia, y B. Stiaszny, «Future high-energy density anode materials from an automotive application perspective», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n.º 33, pp. 17174-17198, 2017, doi: 10.1039/C7TA03108D.
- [17] D. Tong, «Committed emissions from existing energy infrastructure jeopardize 1.5 °C climate target», *Nature*, vol. 572, n.º 7769, pp. 373-377, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1364-3.
- [18] A. Méjean, C. Guivarch, J. Lefèvre, y M. Hamdi-Cherif, «The transition in energy demand sectors to limit global warming to 1.5 °C», *Energy Efficiency*, vol. 12, n.º 2, pp. 441-462, 2019, doi: 10.1007/s12053-018-9682-0.

- [19] S. Singh, «Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, pp. 623-633, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.040.
- [20] *European Commission, Regulation (EU) 2019/631 - CO2 Emission Performance Standards*. 2019.
- [21] D. European Commission, *2008/50/EC of on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe*. 2008.
- [22] S. Sharma y S. K. Ghoshal, «Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 1151-1158, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.11.093.
- [23] A. Moro y L. Lonza, «Electricity carbon intensity in European Member States: Impacts on GHG emissions of electric vehicles», *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, vol. 64, pp. 5-14, 2018, doi: 10.1016/j.trd.2017.07.012.
- [24] H. C. Kim, T. J. Wallington, R. Arsenault, C. Bae, S. Ahn, y J. Lee, «Cradle-to-Gate Emissions from a Commercial Electric Vehicle Li-Ion Battery: A Comparative Analysis», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, n.º 14, pp. 7715-7722, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b00830.
- [25] S.-T. Myung, «Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives», *American Chemical Society Energy Letters*, vol. 2, n.º 1, pp. 196-223, 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00594.
- [26] R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, y M. Winter, «Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries», *Nature Energy*, vol. 3, n.º 4, pp. 267-278, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0107-2.
- [27] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, y M. Winter, «Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density», *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, n.º 7, pp. 1939-1964, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3610-7.
- [28] D. Andre, «Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n.º 13, pp. 6709-6732, 2015, doi: 10.1039/C5TA00361J.
- [29] A. W. Golubkov, «Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes», *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 4, n.º 7, pp. 3633-3642, 2014, doi: 10.1039/C3RA45748F.
- [30] J. H. Lee, «High-energy-density lithium-ion battery using a carbon-nanotube-Si composite anode and a compositionally graded Li[Ni_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.10}]O₂ cathode», *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n.º 6, pp. 2152-2158, 2016, doi: 10.1039/C6EE01134A.
- [31] G. E. Blomgren, «The Development and Future of Lithium Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 1, pp. A5019-A5025, 2017, doi: 10.1149/2.0251701jes.
- [32] International Energy Agency, *Global EV Outlook 2019: Scaling-up the transition to electric mobility*. en Global EV Outlook. OECD, 2019. doi: 10.1787/35fb60bd-en.
- [33] J. C. Burns, «Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n.º 9, pp. A1451-A1456, 2013, doi: 10.1149/2.060309jes.
- [34] J. F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, y M. Weil, «The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 491-506, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.039.
- [35] C. P. Grey y J. M. Tarascon, «Sustainability and in situ monitoring in battery development», *Nature Materials*, vol. 16, n.º 1, pp. 45-56, 2017, doi: 10.1038/nmat4777.

- [36] C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, y M. Pecht, «A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 297, pp. 113-120, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.100.
- [37] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, y D. A. Howey, «Degradation diagnostics for lithium ion cells», *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 373-386, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [38] X. Han, «A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle», *eTransportation*, vol. 1, p. 100005, 2019, doi: 10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [39] A. Tomaszewska, «Lithium-ion battery fast charging: A review», *eTransportation*, vol. 1, p. 100011, 2019, doi: 10.1016/j.etrans.2019.100011.
- [40] J. S. Edge, «Lithium ion battery degradation: what you need to know», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, n.º 14, pp. 8200-8221, 2021, doi: 10.1039/D1CP00359C.
- [41] P. Arora y Z. (John) Zhang, «Battery Separators», *Chemical Reviews*, vol. 104, n.º 10, pp. 4419-4462, 2004, doi: 10.1021/cr020738u.
- [42] R. J. Brodd y K. Tagawa, «Lithium-Ion Cell Production Processes», en *Advances in Lithium-Ion Batteries*, W. A. Van Schalkwijk y B. Scrosati, Eds., Boston, MA: Springer US, 2002, pp. 267-288. doi: 10.1007/0-306-47508-1_10.
- [43] M. Yoshio, R. J. Brodd, y A. Kozawa, Eds., *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. New York, NY: Springer New York, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-34445-4.
- [44] A. Cordoba-Arenas, S. Onori, Y. Guezennec, y G. Rizzoni, «Capacity and power fade cycle-life model for plug-in hybrid electric vehicle lithium-ion battery cells containing blended spinel and layered-oxide positive electrodes», *Journal of Power Sources*, vol. 278, pp. 473-483, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.047.
- [45] J. Zhang y J. Lee, «A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 15, pp. 6007-6014, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.101.
- [46] Chao Hu, G. Jain, P. Tamirisa, y T. Gorka, «Method for estimating capacity and predicting remaining useful life of lithium-ion battery», en *2014 International Conference on Prognostics and Health Management*, Cheney, WA, USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2014, pp. 1-8. doi: 10.1109/ICPHM.2014.7036362.
- [47] T. Horiba, «Lithium-Ion Battery Systems», *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers*, vol. 102, n.º 6, pp. 939-950, 2014, doi: 10.1109/JPROC.2014.2319832.
- [48] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, N. P. Brandon, R. F. Martinez-Botas, y G. J. Offer, «Novel application of differential thermal voltammetry as an in-depth state-of-health diagnosis method for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 307, pp. 308-319, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.122.
- [49] R. Spotnitz, «Scale-Up of Lithium-Ion Cells and Batteries», en *Advances in Lithium-Ion Batteries*, W. A. Van Schalkwijk y B. Scrosati, Eds., Boston, MA: Springer US, 2002, pp. 433-457. doi: 10.1007/0-306-47508-1_15.
- [50] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang, y C. Wang, «Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles», *Journal of Chemistry*, vol. 2015, pp. 1-11, 2015, doi: 10.1155/2015/104673.
- [51] J. M. Reniers, G. Mulder, y D. A. Howey, «Review and Performance Comparison of Mechanical-Chemical Degradation Models for Lithium-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n.º 14, pp. A3189-A3200, 2019, doi: 10.1149/2.0281914jes.

- [52] M. Dubarry, C. Truchot, y B. Y. Liaw, «Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model», *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 204-216, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [53] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, y Y. Qi, «Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries», *nature partner journals Computational Materials*, vol. 4, n.º 1, p. 15, 2018, doi: 10.1038/s41524-018-0064-0.
- [54] D. S. Hall, M. Nie, L. D. Ellis, S. Glazier, S. Hyatt, A. Xiao, «Surface-Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Cells Containing Pyridine Adduct Additives», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n.º 5, pp. A773-A780, 2016, doi: 10.1149/2.1091605jes.
- [55] L. D. Ellis, J. P. Allen, I. G. Hill, y J. R. Dahn, «High-Precision Coulometry Studies of the Impact of Temperature and Time on SEI Formation in Li-Ion Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n.º 7, pp. A1529-A1536, 2018, doi: 10.1149/2.1091807jes.
- [56] S. Solchenbach, G. Hong, A. T. S. Freiberg, R. Jung, y H. A. Gasteiger, «Electrolyte and SEI Decomposition Reactions of Transition Metal Ions Investigated by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n.º 14, pp. A3304-A3312, 2018, doi: 10.1149/2.0511814jes.
- [57] E. W. C. Spotte-Smith, «Toward a Mechanistic Model of Solid–Electrolyte Interphase Formation and Evolution in Lithium-Ion Batteries», *American Chemical Society Energy Letters*, vol. 7, n.º 4, pp. 1446-1453, 2022, doi: 10.1021/acseenergylett.2c00517.
- [58] R. G. Fedorov, S. Maletti, C. Heubner, A. Michaelis, y Y. Ein-Eli, «Molecular Engineering Approaches to Fabricate Artificial Solid-Electrolyte Interphases on Anodes for Li-Ion Batteries: A Critical Review», *Advanced Energy Materials*, vol. 11, n.º 26, p. 2101173, 2021, doi: 10.1002/aenm.202101173.
- [59] P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, y M. Z. Bazant, «Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes», *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n.º 10, pp. 3221-3229, 2016, doi: 10.1039/C6EE01674J.
- [60] G. Liu y W. Lu, «A Model of Concurrent Lithium Dendrite Growth, SEI Growth, SEI Penetration and Regrowth», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 9, pp. A1826-A1833, 2017, doi: 10.1149/2.0381709jes.
- [61] T. Liu, L. Lin, X. Bi, «In situ quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery», *Nature Nanotechnology*, vol. 14, n.º 1, pp. 50-56, 2019, doi: 10.1038/s41565-018-0284-y.
- [62] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, y D. L. Wood, «The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling», *Carbon*, vol. 105, pp. 52-76, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [63] M. Woody, M. Arbabzadeh, G. M. Lewis, G. A. Keoleian, y A. Stefanopoulou, «Strategies to limit degradation and maximize Li-ion battery service lifetime - Critical review and guidance for stakeholders», *Journal of Energy Storage*, vol. 28, p. 101231, 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101231.
- [64] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, y C. Delacourt, «Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, n.º 3, p. A145, 2009, doi: 10.1149/1.3043429.
- [65] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez, y I. Villarreal, «Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions», *Journal of Power Sources*, vol. 272, pp. 45-57, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.051.
- [66] P. M. Attia, S. Das, S. J. Harris, M. Z. Bazant, y W. C. Chueh, «Electrochemical Kinetics of SEI Growth on Carbon Black: Part I. Experiments», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n.º 4, pp. E97-E106, 2019, doi: 10.1149/2.0231904jes.

- [67] S. Wang, K. Yang, F. Gao, D. Wang, y C. Shen, «Direct visualization of solid electrolyte interphase on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by in situ AFM», *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 6, n.º 81, pp. 77105-77110, 2016, doi: 10.1039/C6RA16208H.
- [68] S. Zhang, K. Zhao, T. Zhu, y J. Li, «Electrochemomechanical degradation of high-capacity battery electrode materials», *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 479-521, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.014.
- [69] C. Zhan, T. Wu, J. Lu, y K. Amine, «Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes – a critical review», *Energy & Environmental Science*, vol. 11, n.º 2, pp. 243-257, 2018, doi: 10.1039/C7EE03122J.
- [70] X. Zhao, Y. Yin, Y. Hu, y S.-Y. Choe, «Electrochemical-thermal modeling of lithium plating/stripping of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2/\text{Carbon}$ lithium-ion batteries at subzero ambient temperatures», *Journal of Power Sources*, vol. 418, pp. 61-73, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.001.
- [71] V. Agubra y J. Fergus, «Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms», *Materials*, vol. 6, n.º 4, pp. 1310-1325, 2013, doi: 10.3390/ma6041310.
- [72] K. Persson, «Lithium Diffusion in Graphitic Carbon», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, n.º 8, pp. 1176-1180, 2010, doi: 10.1021/jz100188d.
- [73] Y. Zhang, W. Luo, C. Wang, Y. Li y C. Chen, «High-capacity, low-tortuosity, and channel-guided lithium metal anode», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, n.º 14, pp. 3584-3589, 2017, doi: 10.1073/pnas.1618871114.
- [74] M. Dubarry y D. Beck, «Big data training data for artificial intelligence-based Li-ion diagnosis and prognosis», *Journal of Power Sources*, vol. 479, p. 228806, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228806.
- [75] X.G. Yang, S. Ge, T. Liu, y Yongjun, «A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells», *Journal of Power Sources*, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.073.
- [76] I. D. Campbell, M. Marzook, M. Marinescu, y G. J. Offer, «How Observable Is Lithium Plating? Differential Voltage Analysis to Identify and Quantify Lithium Plating Following Fast Charging of Cold Lithium-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n.º 4, pp. A725-A739, 2019, doi: 10.1149/2.0821904jes.
- [77] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo y X. Cheng, «Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries», *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 6, n.º 91, pp. 88683-88700, 2016, doi: 10.1039/C6RA19482F.
- [78] X. M. Liu y C. B. Arnold, «Effects of Current Density on Defect-Induced Capacity Fade through Localized Plating in Lithium-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, n.º 13, p. 130519, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abb838.
- [79] T. C. Bach, S. F. Schuster, E. Fleder, J. Muller y M. J. Brand, «Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression», *Journal of Energy Storage*, vol. 5, pp. 212-223, 2016, doi: 10.1016/j.est.2016.01.003.
- [80] M. Dubarry, N. Qin, y P. Brooker, «Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries – A review», *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 9, pp. 106-113, 2018, doi: 10.1016/j.coelec.2018.05.023.
- [81] J. Keil, N. Paul, V. Baran, P. Keil, R. Gilles, y A. Jossen, «Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells Investigated by Electrochemical Analysis and In-Situ Neutron Diffraction», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n.º 16, pp. A3908-A3917, 2019, doi: 10.1149/2.1271915jes.
- [82] X.-G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge, y C.-Y. Wang, «Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging», *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 28-40, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- [83] Y. Leng, S. Ge, D. Marple, X. Yang, C. Bauer, P. Lamp, C. Wang, «Electrochemical Cycle-Life Characterization of High Energy Lithium-Ion Cells with Thick $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}$

- ₂ and Graphite Electrodes», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 6, pp. A1037-A1049, 2017, doi: 10.1149/2.0451706jes.
- [84] A. Manthiram, «A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry», *Nature Communications*, vol. 11, n.º 1, p. 1550, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15355-0.
- [85] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, y H. A. Gasteiger, «Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 7, pp. A1361-A1377, 2017, doi: 10.1149/2.0021707jes.
- [86] D. Li, H. Li, D. Danilov, L. Gao y J. Zhou, «Temperature-dependent cycling performance and ageing mechanisms of $\text{C}_6/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 396, pp. 444-452, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.035.
- [87] E. Zhao, L. Fang, M. Chen, D. Chen y Z. Hu, «New insight into Li/Ni disorder in layered cathode materials for lithium ion batteries: a joint study of neutron diffraction, electrochemical kinetic analysis and first-principles calculations», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n.º 4, pp. 1679-1686, 2017, doi: 10.1039/C6TA08448F.
- [88] E. M. Erickson, F. Schipper, T. R. Penki, J. Shin y C. Erk, «Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes: II. Lithium-Rich, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 1, pp. A6341-A6348, 2017, doi: 10.1149/2.0461701jes.
- [89] R. Jung, R. Morasch y P. Karayaylali, «Effect of Ambient Storage on the Degradation of Ni-Rich Positive Electrode Materials (NMC811) for Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n.º 2, pp. A132-A141, 2018, doi: 10.1149/2.0401802jes.
- [90] S.-K. Jung, «Understanding the Degradation Mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material in Lithium Ion Batteries», *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n.º 1, p. 1300787, 2014, doi: 10.1002/aenm.201300787.
- [91] C. Li, «Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 51, n.º 19, pp. 3872-3883, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.11.015.
- [92] N. Alias y A. A. Mohamad, «Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review», *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 237-251, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.009.
- [93] F. Lin, «Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries», *Nature Communications*, vol. 5, n.º 1, p. 3529, 2014, doi: 10.1038/ncomms4529.
- [94] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, y H. A. Gasteiger, «Chemical versus Electrochemical Electrolyte Oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and Conductive Carbon», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, n.º 19, pp. 4820-4825, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b01927.
- [95] R. Jung, P. Strobl, F. Maglia, C. Stinner, y H. A. Gasteiger, «Temperature Dependence of Oxygen Release from $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) Cathode Materials for Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n.º 11, pp. A2869-A2879, 2018, doi: 10.1149/2.1261811jes.
- [96] J. A. Gilbert, I. A. Shkrob, y D. P. Abraham, «Transition Metal Dissolution, Ion Migration, Electrocatalytic Reduction and Capacity Loss in Lithium-Ion Full Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 2, pp. A389-A399, 2017, doi: 10.1149/2.1111702jes.
- [97] S. Komaba, B. Kaplan, T. Ohtsuka, Y. Kataoka, N. Kumagai, y H. Groult, «Inorganic electrolyte additives to suppress the degradation of graphite anodes by dissolved Mn(II) for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 378-382, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00224-6.

- [98] J. Choa y M. M. Thackeray, «Structural Changes of LiMn_2O_4 Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, n.º 10, pp. 3577-3581, 1999, doi: 10.1149/1.1392517.
- [99] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, y M. Wohlfahrt-Mehrens, «Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study», *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 129-135, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [100] M. Ebner, F. Marone, M. Stampanoni, y V. Wood, «Visualization and Quantification of Electrochemical and Mechanical Degradation in Li Ion Batteries», *Science*, vol. 342, n.º 6159, pp. 716-720, 2013, doi: 10.1126/science.1241882.
- [101] R. Xu, «Heterogeneous damage in Li-ion batteries: Experimental analysis and theoretical modeling», *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 129, pp. 160-183, 2019, doi: 10.1016/j.jmps.2019.05.003.
- [102] W. Ai, L. Kraft, J. Sturm, A. Jossen, y B. Wu, «Electrochemical Thermal-Mechanical Modelling of Stress Inhomogeneity in Lithium-Ion Pouch Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, n.º 1, p. 013512, 2020, doi: 10.1149/2.0122001JES.
- [103] W.-J. Zhang, «A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 1, pp. 13-24, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [104] M. Denby, N. E. Hehner, y E. J. Ritchie, «All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix», vol. 128, n.º 4, 1981, doi: 10.1149/1.2127495.
- [105] X. Li, «Degradation mechanisms of high capacity 18650 cells containing Si-graphite anode and nickel-rich NMC cathode», *Electrochimica Acta*, vol. 297, pp. 1109-1120, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.194.
- [106] U. Kasavajjula, C. Wang, y A. J. Appleby, «Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells», *Journal of Power Sources*, vol. 163, n.º 2, pp. 1003-1039, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.
- [107] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, y S. M. Oh, «Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries», *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n.º 10, p. A306, 2004, doi: 10.1149/1.1792242.
- [108] S. Mohan, Y. Kim, J. B. Siegel, N. A. Samad, y A. G. Stefanopoulou, «A Phenomenological Model of Bulk Force in a Li-Ion Battery Pack and Its Application to State of Charge Estimation», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, n.º 14, pp. A2222-A2231, 2014, doi: 10.1149/2.0841414jes.
- [109] T. Rauhala, K. Jalkanen, T. Romann, E. Lust, N. Omar, y T. Kallio, «Low-temperature aging mechanisms of commercial graphite/LiFePO₄ cells cycled with a simulated electric vehicle load profile—A post-mortem study», *Journal of Energy Storage*, vol. 20, pp. 344-356, 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.10.007.
- [110] F. P. McGrogan, S. N. Raja, Y.-M. Chiang, y K. J. Van Vliet, «Electrochemomechanical Fatigue: Decoupling Mechanisms of Fracture-Induced Performance Degradation in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n.º 11, pp. A2458-A2466, 2018, doi: 10.1149/2.0191811jes.
- [111] J. Christensen y J. Newman, «A Mathematical Model of Stress Generation and Fracture in Lithium Manganese Oxide», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n.º 6, p. A1019, 2006, doi: 10.1149/1.2185287.
- [112] T. Günther, D. Schreiner, A. Metkar, C. Meyer, A. Kwade, y G. Reinhart, «Classification of Calendaring-Induced Electrode Defects and Their Influence on Subsequent Processes of Lithium-Ion Battery Production», *Energy Technology*, vol. 8, n.º 2, p. 1900026, 2020, doi: 10.1002/ente.201900026.
- [113] O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, y A. Arshak, «State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China», *Sensors*, vol. 7, n.º 12, pp. 3027-3042, 2007, doi: 10.3390/s7123027.

- [114] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, y J. Y. Huang, «Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation», *American Chemical Society Nano*, vol. 6, n.º 2, pp. 1522-1531, 2012, doi: 10.1021/nn204476h.
- [115] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker, y D. U. Sauer, «Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture», *Journal of Power Sources*, vol. 300, pp. 112-122, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.033.
- [116] J. P. Maranchi, A. F. Hepp, A. G. Evans, N. T. Nuhfer, y P. N. Kumta, «Interfacial Properties of the a-Si/Cu:Active–Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n.º 6, p. A1246, 2006, doi: 10.1149/1.2184753.
- [117] H. Wu, «Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control», *Nature Nanotech*, vol. 7, n.º 5, pp. 310-315, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.35.
- [118] R. D. Deshpande y D. M. Bernardi, «Modeling Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Fracture: Coupled Mechanical/Chemical Degradation of the Lithium Ion Battery», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 2, pp. A461-A474, 2017, doi: 10.1149/2.0841702jes.
- [119] E. Peled, «The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, n.º 12, pp. 2047-2051, 1979, doi: 10.1149/1.2128859.
- [120] E. Peled y S. Menkin, «Review—SEI: Past, Present and Future», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 7, pp. A1703-A1719, 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.
- [121] X. Lin, J. Park, L. Liu, Y. Lee, A. M. Sastry, y W. Lu, «A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n.º 10, pp. A1701-A1710, 2013, doi: 10.1149/2.040310jes.
- [122] J. E. Harlow, «A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n.º 13, pp. A3031-A3044, 2019, doi: 10.1149/2.0981913jes.
- [123] M. Dubarry, N. Vuillaume, y B. Y. Liaw, «From single cell model to battery pack simulation for Li-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 186, n.º 2, pp. 500-507, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.051.
- [124] X. Lin, K. Khosravinia, X. Hu, J. Li, y W. Lu, «Lithium *Plating* Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 87, p. 100953, 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2021.100953.
- [125] S. E. J. O’Kane, I. D. Campbell, M. W. J. Marzook, G. J. Offer, y M. Marinescu, «Physical Origin of the Differential Voltage Minimum Associated with Lithium *Plating* in Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, n.º 9, p. 090540, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab90ac.
- [126] D. Anseán, «Operando lithium *plating* quantification and early detection of a commercial LiFePO₄ cell cycled under dynamic driving schedule», *Journal of Power Sources*, vol. 356, pp. 36-46, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.072.
- [127] H. Konishi, T. Yuasa, y M. Yoshikawa, «Thermal stability of Li_{1-y}NixMn(1-x)/2Co(1-x)/2O₂ layer-structured cathode materials used in Li-Ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 16, pp. 6884-6888, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.016.
- [128] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, y V. S. Battaglia, «Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells», *Journal of Power Sources*, vol. 207, pp. 134-140, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.122.

- [129] A. Banerjee, «On the Oxidation State of Manganese Ions in Li-Ion Battery Electrolyte Solutions», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, n.º 5, pp. 1738-1741, 2017, doi: 10.1021/jacs.6b10781.
- [130] S. Muto, «Capacity-Fading Mechanisms of LiNiO₂-Based Lithium-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, doi: 10.1149/1.3076137.
- [131] D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, y K. Amine, «Surface changes on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ particles during testing of high-power lithium-ion cells», *Electrochemistry Communications*, vol. 4, n.º 8, pp. 620-625, 2002, doi: 10.1016/S1388-2481(02)00388-0.
- [132] K. P. C. Yao, J. S. Okasinski, K. Kalaga, J. D. Almer, y D. P. Abraham, «Operando Quantification of (De)Lithiation Behavior of Silicon–Graphite Blended Electrodes for Lithium-Ion Batteries», *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n.º 8, p. 1803380, 2019, doi: 10.1002/aenm.201803380.
- [133] S. Kalnaus, K. Rhodes, y C. Daniel, «A study of lithium ion intercalation induced fracture of silicon particles used as anode material in Li-ion battery», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 19, pp. 8116-8124, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.049.
- [134] X. Cheng y M. Pecht, «In Situ Stress Measurement Techniques on Li-ion Battery Electrodes: A Review», *Energies*, vol. 10, n.º 5, p. 591, 2017, doi: 10.3390/en10050591.
- [135] L. S. De Vasconcelos, N. Sharma, R. Xu, y K. Zhao, «In-Situ Nanoindentation Measurement of Local Mechanical Behavior of a Li-Ion Battery Cathode in Liquid Electrolyte», *Experimental Mechanics*, vol. 59, n.º 3, pp. 337-347, 2019, doi: 10.1007/s11340-018-00451-6.
- [136] W. Liu, «Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, n.º 15, pp. 4440-4457, 2015, doi: 10.1002/anie.201409262.
- [137] B. L. Ellis, K. T. Lee, y L. F. Nazar, «Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries», *Chemistry of Materials*, vol. 22, n.º 3, pp. 691-714, 2010, doi: 10.1021/cm902696j.
- [138] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, y Y. S. Meng, «Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries», *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 73, n.º 5-6, pp. 51-65, 2012, doi: 10.1016/j.mser.2012.05.003.
- [139] J. Yan, X. Liu, y B. Li, «Recent progress in Li-rich layered oxides as cathode materials for Li-ion batteries», *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 4, n.º 108, pp. 63268-63284, 2014, doi: 10.1039/C4RA12454E.
- [140] M. S. Whittingham, «Lithium Batteries and Cathode Materials», *Chemical Reviews*, vol. 104, n.º 10, pp. 4271-4302, 2004, doi: 10.1021/cr020731c.
- [141] J. W. Fergus, «Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 195, n.º 4, pp. 939-954, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.089.
- [142] M. S. Whittingham, «Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry», *Science*, vol. 192, n.º 4244, pp. 1126-1127, 1976, doi: 10.1126/science.192.4244.1126.
- [143] K. Mizushima, «A NEW CATHODE MATERIAL FOR BATTERIES OF HIGH ENERGY DENSITY», *Materials*, 1980, doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [144] R. Yazami y Ph. Touzain, «A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators», *Journal of Power Sources*, vol. 9, n.º 3, pp. 365-371, 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [145] H. Gabrisch, R. Yazami, y B. Fultz, «Hexagonal to Cubic Spinel Transformation in Lithiated Cobalt Oxide», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n.º 6, p. A891, 2004, doi: 10.1149/1.1738677.
- [146] H. Wang, Y. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, y Y. Chiang, «TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, n.º 2, pp. 473-480, 1999, doi: 10.1149/1.1391631.

- [147] D. Zhang, B. S. Haran, A. Durairajan, R. E. White, Y. Podrazhansky, y B. N. Popov, «Studies on capacity fade of lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 91, n.º 2, pp. 122-129, 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00469-9.
- [148] J. Geder, H. E. Hoster, A. Jossen, J. Garche, y D. Y. W. Yu, «Impact of active material surface area on thermal stability of LiCoO₂ cathode», *Journal of Power Sources*, vol. 257, pp. 286-292, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.116.
- [149] W. Li, J. C. Currie, y J. Wolstenholme, «Influence of morphology on the stability of LiNiO₂», *Journal of Power Sources*, vol. 68, n.º 2, pp. 565-569, 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02566-9.
- [150] S. Sharifi-Asl, «Facet-Dependent Thermal Instability in LiCoO₂», *Nano Letters*, vol. 17, n.º 4, pp. 2165-2171, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04502.
- [151] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, y J. B. Goodenough, «Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n.º 4, pp. 1188-1194, 1997, doi: 10.1149/1.1837571.
- [152] A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska, y L. Häggström, «Thermal Stability of LiFePO₄ -Based Cathodes», 2000, doi: 10.1149/1.1390960.
- [153] G. Chen y T. J. Richardson, «Thermal instability of Olivine-type LiMnPO₄ cathodes», *Journal of Power Sources*, vol. 195, n.º 4, pp. 1221-1224, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.046.
- [154] J. Chen y J. Graetz, «Study of Antisite Defects in Hydrothermally Prepared LiFePO₄ by in Situ X-ray Diffraction», *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, n.º 5, pp. 1380-1384, 2011, doi: 10.1021/am200141a.
- [155] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, y G. Ceder, «Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity», *Nano Letters*, vol. 10, n.º 10, pp. 4123-4127, 2010, doi: 10.1021/nl1023595.
- [156] K. Zaghib, «Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 8, pp. 3949-3954, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.
- [157] J. Wang, «Surface aging at olivine LiFePO₄ : a direct visual observation of iron dissolution and the protection role of nano-carbon coating», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n.º 5, pp. 1579-1586, 2013, doi: 10.1039/C2TA00521B.
- [158] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, y B. Ellis, «On the Stability of LiFePO₄ Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures)», *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, n.º 2, p. A40, 2007, doi: 10.1149/1.2403974.
- [159] D. E. Demirocak y B. Bhushan, «Probing the aging effects on nanomechanical properties of a LiFePO₄ cathode in a large format prismatic cell», *Journal of Power Sources*, vol. 280, pp. 256-262, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.114.
- [160] D. E. Demirocak y B. Bhushan, «Probing the Aging Effects on Nanomechanical Properties of a Thin Film LiFePO₄ Cathode», *The Electrochemical Society Transactions*, vol. 73, n.º 1, pp. 57-66, 2016, doi: 10.1149/07301.0057ecst.
- [161] Y. Talyosef, B. Markovsky, G. Salitra, D. Aurbach, H.-J. Kim, y S. Choi, «The study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 5-V cathodes for Li-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 146, n.º 1-2, pp. 664-669, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.064.
- [162] N. P. W. Pieczonka, «Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n.º 31, pp. 15947-15957, 2013, doi: 10.1021/jp405158m.
- [163] D. Aurbach, B. Markovsky, Y. Talyossef, G. Salitra, H.-J. Kim, y S. Choi, «Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and carbon electrodes for lithium-ion 5-V cells», *Journal of Power Sources*, vol. 162, n.º 2, pp. 780-789, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.009.

- [164] R. J. Gummow, A. De Kock, y M. M. Thackeray, «Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells», *Solid State Ionics*, vol. 69, n.º 1, pp. 59-67, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90450-2.
- [165] D. Tang, Y. Sun, Z. Yang, L. Ben, L. Gu, y X. Huang, «Surface Structure Evolution of LiMn_2O_4 Cathode Material upon Charge/Discharge», *Chemistry of Materials*, vol. 26, n.º 11, pp. 3535-3543, 2014, doi: 10.1021/cm501125e.
- [166] J. Cho, «Improvement of Structural Stability of LiCoO_2 Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO_2 », *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 3, n.º 8, p. 362, 1999, doi: 10.1149/1.1391149.
- [167] D. Guan, J. A. Jeevarajan, y Y. Wang, «Enhanced cycleability of LiMn_2O_4 cathodes by atomic layer deposition of nanosized-thin Al_2O_3 coatings», *Nanoscale*, vol. 3, n.º 4, p. 1465, 2011, doi: 10.1039/c0nr00939c.
- [168] F. Lai, «Three-Dimension Hierarchical Al_2O_3 Nanosheets Wrapped LiMn_2O_4 with Enhanced Cycling Stability as Cathode Material for Lithium Ion Batteries», *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, n.º 33, pp. 21656-21665, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b05640.
- [169] H. Ming, «Gradient V_2O_5 surface-coated LiMn_2O_4 cathode towards enhanced performance in Li-ion battery applications», *Electrochimica Acta*, vol. 120, pp. 390-397, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.096.
- [170] J. S. Gnanaraj, V. G. Pol, A. Gedanken, y D. Aurbach, «Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method», *Electrochemistry Communications*, vol. 5, n.º 11, pp. 940-945, 2003, doi: 10.1016/j.elecom.2003.08.012.
- [171] H.-W. Ha, N. J. Yun, y K. Kim, «Improvement of electrochemical stability of LiMn_2O_4 by CeO_2 coating for lithium-ion batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 52, n.º 9, pp. 3236-3241, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.066.
- [172] H. Shigemura, «Structure and Electrochemical Properties of $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Spinel as 5 V Electrode Material for Lithium Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, n.º 7, p. A730, 2001, doi: 10.1149/1.1377593.
- [173] P. Lavela, J. L. Tirado, y C. Vidal-Abarca, «Sol-gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells», *Electrochimica Acta*, vol. 52, n.º 28, pp. 7986-7995, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.06.066.
- [174] D. Luo, «Novel synthesis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ with an excellent electrochemical performance from -10.4 to 45.4 °C», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n.º 4, pp. 1220-1227, 2013, doi: 10.1039/C2TA00205A.
- [175] T. Ohzuku, S. Takeda, y M. Iwanaga, «Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 90-94, 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00246-3.
- [176] S. Park, S. Kang, C. Johnson, K. Amine, y M. Thackeray, «Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries», *Electrochemistry Communications*, vol. 9, n.º 2, pp. 262-268, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2006.09.014.
- [177] A. Manthiram, «Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, n.º 3, pp. 176-184, 2011, doi: 10.1021/jz1015422.
- [178] J. Liu y A. Manthiram, «Understanding the Improvement in the Electrochemical Properties of Surface Modified 5 V $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ Spinel Cathodes in Lithium-ion Cells», *Chemistry of Materials*, vol. 21, n.º 8, pp. 1695-1707, 2009, doi: 10.1021/cm9000043.

- [179] L. D. Dyer, B. S. Borie, y G. P. Smith, «Alkali Metal-Nickel Oxides of the Type $MNiO_2$ », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, n.º 6, pp. 1499-1503, 1954, doi: 10.1021/ja01635a012.
- [180] H. Arai, M. Tsuda, K. Saito, M. Hayashi, y Y. Sakurai, «Thermal Reactions Between Delithiated Lithium Nickelate and Electrolyte Solutions», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, n.º 4, p. A401, 2002, doi: 10.1149/1.1452114.
- [181] N. Yabuuchi y T. Ohzuku, «Novel lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 171-174, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00173-3.
- [182] A. Iturrondobeitia, «Post-Mortem Analysis of Calendar-Aged 16 Ah NMC/Graphite Pouch Cells for EV Application», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n.º 40, pp. 21865-21876, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b05416.
- [183] Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, y J. R. Dahn, «Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of $Li^+Ni_xLi_{1-2x}Mn_2O_3$ », *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, doi: 10.1149/1.1471541.
- [184] T. Ohzuku y Y. Makimura, «Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries», *Chemistry Letters*, vol. 30, n.º 7, pp. 642-643, 2001, doi: 10.1246/cl.2001.642.
- [185] B. Qiu, M. Zhang, Y. Xia, Z. Liu, y Y. S. Meng, «Understanding and Controlling Anionic Electrochemical Activity in High-Capacity Oxides for Next Generation Li-Ion Batteries», *Chemistry of Materials*, vol. 29, n.º 3, pp. 908-915, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04815.
- [186] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. LiCurrent Address: eVionyx Inc., Ha, y S. A. Hackney, «Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, n.º 23, p. 2257, 2005, doi: 10.1039/b417616m.
- [187] J. Zheng, «Li- and Mn-Rich Cathode Materials: Challenges to Commercialization», *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n.º 6, p. 1601284, 2017, doi: 10.1002/aenm.201601284.
- [188] Y. Wang, J. Jiang, y J. R. Dahn, «The reactivity of delithiated $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$, $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ or $LiCoO_2$ with non-aqueous electrolyte», *Electrochemistry Communications*, vol. 9, n.º 10, pp. 2534-2540, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2007.07.033.
- [189] I. Belharouak, W. Lu, J. Liu, D. Vissers, y K. Amine, «Thermal behavior of delithiated $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ and $Li_{1.1}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.9}O_2$ powders», *Journal of Power Sources*, vol. 174, n.º 2, pp. 905-909, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.092.
- [190] I. Belharouak, W. Lu, D. Vissers, y K. Amine, «Safety characteristics of $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ and $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ », *Electrochemistry Communications*, vol. 8, n.º 2, pp. 329-335, 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2005.12.007.
- [191] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, y D. Aurbach, «Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review», *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n.º 9, p. 3243, 2011, doi: 10.1039/c1ee01598b.
- [192] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, y L. Liu, «A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 248, pp. 91-100, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.
- [193] W. Li, «Mn versus Al in Layered Oxide Cathodes in Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Evaluation on Long-Term Cyclability», *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n.º 15, p. 1703154, 2018, doi: 10.1002/aenm.201703154.
- [194] Y. Qian, «Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ in half cells with Li metal counter electrode», *Journal of Power Sources*, vol. 329, pp. 31-40, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.023.

- [195] Q. Li, «Investigations on the Fundamental Process of Cathode Electrolyte Interphase Formation and Evolution of High-Voltage Cathodes», *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, n.º 2, pp. 2319-2326, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b16727.
- [196] Y. Wu, «Development of cathode-electrolyte-interphase for safer lithium batteries», *Energy Storage Materials*, vol. 37, pp. 77-86, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.001.
- [197] M. Jiang, X. Wu, Q. Zhang, D. L. Danilov, R.-A. Eichel, y P. H. L. Notten, «Fabrication and interfacial characterization of Ni-rich thin-film cathodes for stable Li-ion batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 398, p. 139316, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139316.
- [198] J. Xu, F. Lin, M. M. Doeff, y W. Tong, «A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n.º 3, pp. 874-901, 2017, doi: 10.1039/C6TA07991A.
- [199] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau, y D. Aurbach, «Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes: I. Nickel-Rich, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 1, pp. A6220-A6228, 2017, doi: 10.1149/2.0351701jes.
- [200] P. Reale, D. Privitera, S. Panero, y B. Scrosati, «An investigation on the effect of Li⁺/Ni²⁺ cation mixing on electrochemical performances and analysis of the electron conductivity properties of $\text{LiCo}_0.33\text{Mn}_0.33\text{Ni}_0.33\text{O}_2$ », *Solid State Ionics*, vol. 178, n.º 23-24, pp. 1390-1397, 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2007.07.016.
- [201] P. Yan, J. Zheng, J.-G. Zhang, y C. Wang, «Atomic Resolution Structural and Chemical Imaging Revealing the Sequential Migration of Ni, Co, and Mn upon the Battery Cycling of Layered Cathode», *Nano Letters*, vol. 17, n.º 6, pp. 3946-3951, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01546.
- [202] J. Zhao, «In Situ Probing and Synthetic Control of Cationic Ordering in Ni-Rich Layered Oxide Cathodes», *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n.º 3, p. 1601266, 2017, doi: 10.1002/aenm.201601266.
- [203] J. Wandt, A. T. S. Freiberg, A. Ogradnik, y H. A. Gasteiger, «Singlet oxygen evolution from layered transition metal oxide cathode materials and its implications for lithium-ion batteries», *Materials Today*, vol. 21, n.º 8, pp. 825-833, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2018.03.037.
- [204] C. Wei, «Thermally driven mesoscale chemomechanical interplay in $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, n.º 45, pp. 23055-23061, 2018, doi: 10.1039/C8TA08973F.
- [205] P. Yan, «Coupling of electrochemically triggered thermal and mechanical effects to aggravate failure in a layered cathode», *Nature Communications*, vol. 9, n.º 1, p. 2437, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04862-w.
- [206] P. Yan, J. Zheng, M. Gu, J. Xiao, J.-G. Zhang, y C.-M. Wang, «Intragranular cracking as a critical barrier for high-voltage usage of layer-structured cathode for lithium-ion batteries», *Nature Communications*, vol. 8, n.º 1, p. 14101, 2017, doi: 10.1038/ncomms14101.
- [207] J.-M. Lim, T. Hwang, D. Kim, M.-S. Park, K. Cho, y M. Cho, «Intrinsic Origins of Crack Generation in Ni-rich $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$ Layered Oxide Cathode Material», *Scientific Reports*, vol. 7, n.º 1, p. 39669, 2017, doi: 10.1038/srep39669.
- [208] J. Zheng, M. Gu, J. Xiao, P. Zuo, C. Wang, y J.-G. Zhang, «Corrosion/Fragmentation of Layered Composite Cathode and Related Capacity/Voltage Fading during Cycling Process», *Nano Letters*, vol. 13, n.º 8, pp. 3824-3830, 2013, doi: 10.1021/nl401849t.
- [209] P. Yan, «Ni and Co Segregations on Selective Surface Facets and Rational Design of Layered Lithium Transition-Metal Oxide Cathodes», *Advanced Energy Materials*, vol. 6, n.º 9, p. 1502455, may 2016, doi: 10.1002/aenm.201502455.

- [210] E. Hu, «Explore the Effects of Microstructural Defects on Voltage Fade of Li- and Mn-Rich Cathodes», *Nano Letters*, vol. 16, n.º 10, pp. 5999-6007, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01609.
- [211] M. Bianchini, «Multiple phases in the ϵ -VPO₄O–LiVPO₄O–Li₂VPO₄O system: a combined solid state electrochemistry and diffraction structural study», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, n.º 26, pp. 10182-10192, 2014, doi: 10.1039/C4TA01518E.
- [212] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, y M. R. Palacín, «Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions (Advanced Materials 35/2010)», *Advanced Materials*, vol. 22, n.º 35, p. n/a-n/a, 2010, doi: 10.1002/adma.201090116.
- [213] L. Li, «Origins of Large Voltage Hysteresis in High-Energy-Density Metal Fluoride Lithium-Ion Battery Conversion Electrodes», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, n.º 8, pp. 2838-2848, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b00061.
- [214] X. Fan, «In situ lithiated FeF₃/C nanocomposite as high energy conversion-reaction cathode for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 307, pp. 435-442, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.004.
- [215] G. Li, J. Sun, W. Hou, S. Jiang, Y. Huang, y J. Geng, «Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium-sulfur batteries», *Nature Communications*, vol. 7, n.º 1, p. 10601, 2016, doi: 10.1038/ncomms10601.
- [216] J. Zhang, Y. Shi, Y. Ding, W. Zhang, y G. Yu, «In Situ Reactive Synthesis of Polypyrrole-MnO₂ Coaxial Nanotubes as Sulfur Hosts for High-Performance Lithium-Sulfur Battery», *Nano Letters*, vol. 16, n.º 11, pp. 7276-7281, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03849.
- [217] Q. Pang y L. F. Nazar, «Long-Life and High-Areal-Capacity Li-S Batteries Enabled by a Light-Weight Polar Host with Intrinsic Polysulfide Adsorption», *American Chemical Society Nano*, vol. 10, n.º 4, pp. 4111-4118, 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b07347.
- [218] J. He, «Three-Dimensional Hierarchical Graphene-CNT@Se: A Highly Efficient Freestanding Cathode for Li-Se Batteries», *American Chemical Society Energy Letters*, vol. 1, n.º 1, pp. 16-20, 2016, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00015.
- [219] K. Han, Z. Liu, J. Shen, Y. Lin, F. Dai, y H. Ye, «A Free-Standing and Ultralong-Life Lithium-Selenium Battery Cathode Enabled by 3D Mesoporous Carbon/Graphene Hierarchical Architecture», *Advanced Functional Materials*, vol. 25, n.º 3, pp. 455-463, 2015, doi: 10.1002/adfm.201402815.
- [220] J. Zhang, Z. Li, y X. W. D. Lou, «A Freestanding Selenium Disulfide Cathode Based on Cobalt Disulfide-Decorated Multichannel Carbon Fibers with Enhanced Lithium Storage Performance», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, n.º 45, pp. 14107-14112, 2017, doi: 10.1002/anie.201708105.
- [221] N. Ding, «Tellurium@Ordered Macroporous Carbon Composite and Free-Standing Tellurium Nanowire Mat as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Tellurium Batteries», *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n.º 8, p. 1401999, 2015, doi: 10.1002/aenm.201401999.
- [222] J. Xu, S. Xin, J.-W. Liu, J.-L. Wang, Y. Lei, y S.-H. Yu, «Elastic Carbon Nanotube Aerogel Meets Tellurium Nanowires: A Binder- and Collector-Free Electrode for Li-Te Batteries», *Advanced Functional Materials*, vol. 26, n.º 21, pp. 3580-3588, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600640.
- [223] J. He, «Three-Dimensional Hierarchical Reduced Graphene Oxide/Tellurium Nanowires: A High-Performance Freestanding Cathode for Li-Te Batteries», *American Chemical Society Nano*, vol. 10, n.º 9, pp. 8837-8842, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b04622.
- [224] J. He, «Tellurium-Impregnated Porous Cobalt-Doped Carbon Polyhedra as Superior Cathodes for Lithium-Tellurium Batteries», *American Chemical Society Nano*, vol. 11, n.º 8, pp. 8144-8152, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b03057.

- [225] Q. Zhao, Y. Lu, Z. Zhu, Z. Tao, y J. Chen, «Rechargeable Lithium-Iodine Batteries with Iodine/Nanoporous Carbon Cathode», *Nano Letters*, vol. 15, n.º 9, pp. 5982-5987, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02116.
- [226] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, y Y.-S. Su, «Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries», *Chemical Reviews*, vol. 114, n.º 23, pp. 11751-11787, 2014, doi: 10.1021/cr500062v.
- [227] Y. Yang, G. Zheng, y Y. Cui, «Nanostructured sulfur cathodes», *Chemical Society Reviews*, vol. 42, n.º 7, p. 3018, 2013, doi: 10.1039/c2cs35256g.
- [228] M. Wild, «Lithium sulfur batteries, a mechanistic review», *Energy & Environmental Science*, vol. 8, n.º 12, pp. 3477-3494, 2015, doi: 10.1039/C5EE01388G.
- [229] L. Chen y L. L. Shaw, «Recent advances in lithium–sulfur batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 267, pp. 770-783, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.111.
- [230] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, y J.-M. Tarascon, «Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage», *Nature Materials*, vol. 11, n.º 1, pp. 19-29, 2012, doi: 10.1038/nmat3191.
- [231] Danuta Herbert y Juliusz Ulam, «Electric Dry Cells and Storage Batteries.», U.S. Patent Appl. 3043896
- [232] M. Walter, K. V. Kravchyk, M. Ibáñez, y M. V. Kovalenko, «Efficient and Inexpensive Sodium–Magnesium Hybrid Battery», *Chemistry of Materials*, vol. 27, n.º 21, pp. 7452-7458, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03531.
- [233] X. Ji y L. F. Nazar, «Advances in Li–S batteries», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n.º 44, p. 9821, 2010, doi: 10.1039/b925751a.
- [234] A. Douglas, R. Carter, L. Oakes, K. Share, A. P. Cohn, y C. L. Pint, «Ultrafine Iron Pyrite (FeS₂) Nanocrystals Improve Sodium–Sulfur and Lithium–Sulfur Conversion Reactions for Efficient Batteries», *American Chemical Society Nano*, vol. 9, n.º 11, pp. 11156-11165, 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b04700.
- [235] L. Ji, «Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n.º 46, pp. 18522-18525, 2011, doi: 10.1021/ja206955k.
- [236] Y. Qiu, «High-Rate, Ultralong Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-Doped Graphene», *Nano Letters*, vol. 14, n.º 8, pp. 4821-4827, 2014, doi: 10.1021/nl5020475.
- [237] J. Song, «Strong Lithium Polysulfide Chemisorption on Electroactive Sites of Nitrogen-Doped Carbon Composites For High-Performance Lithium-Sulfur Battery Cathodes», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, n.º 14, pp. 4325-4329, 2015, doi: 10.1002/anie.201411109.
- [238] S.-B. Son, «A Stabilized PAN-FeS₂ Cathode with an EC/DEC Liquid Electrolyte», *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n.º 3, p. 1300961, 2014, doi: 10.1002/aenm.201300961.
- [239] Y. L. Wang, Q. L. Sun, Q. Q. Zhao, J. S. Cao, y S. H. Ye, «Rechargeable lithium/iodine battery with superior high-rate capability by using iodine–carbon composite as cathode», *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n.º 10, p. 3947, 2011, doi: 10.1039/c1ee01875b.
- [240] Y. Zhao, M. Hong, N. Bonnet Mercier, G. Yu, H. C. Choi, y H. R. Byon, «A 3.5 V Lithium–Iodine Hybrid Redox Battery with Vertically Aligned Carbon Nanotube Current Collector», *Nano Letters*, vol. 14, n.º 2, pp. 1085-1092, 2014, doi: 10.1021/nl404784d.
- [241] Z. Meng, «Polyiodide-Shuttle Restricting Polymer Cathode for Rechargeable Lithium/Iodine Battery with Ultralong Cycle Life», *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, n.º 21, pp. 17933-17941, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03212.
- [242] F. Wu y G. Yushin, «Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries», *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n.º 2, pp. 435-459, 2017, doi: 10.1039/C6EE02326F.

- [243] Y. Zhao, L. Wang, y H. R. Byon, «High-performance rechargeable lithium-iodine batteries using triiodide/iodide redox couples in an aqueous cathode», *Nature Communications*, vol. 4, n.º 1, p. 1896, 2013, doi: 10.1038/ncomms2907.
- [244] B. Scrosati y J. Garche, «Lithium batteries: Status, prospects and future», *Journal of Power Sources*, vol. 195, n.º 9, pp. 2419-2430, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [245] F. Cheng y J. Chen, «Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts», *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n.º 6, p. 2172, 2012, doi: 10.1039/c1cs15228a.
- [246] G. Toussaint, P. Stevens, L. Akrou, R. Rouget, y F. Fourgeot, «Development of a Rechargeable Zinc-Air Battery», *The Electrochemical Society Transactions*, vol. 28, n.º 32, pp. 25-34, 2010, doi: 10.1149/1.3507924.
- [247] Md. A. Rahman, X. Wang, y C. Wen, «High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n.º 10, pp. A1759-A1771, 2013, doi: 10.1149/2.062310jes.
- [248] J.-S. Lee, «Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air», *Advanced Energy Materials*, vol. 1, n.º 1, pp. 34-50, 2011, doi: 10.1002/aenm.201000010.
- [249] S.-W. Kim, «Structure Stabilization by Mixed Anions in Oxyfluoride Cathodes for High-Energy Lithium Batteries», *American Chemical Society Nano*, vol. 9, n.º 10, pp. 10076-10084, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b03643.
- [250] K.-N. Jung, J. Kim, Y. Yamauchi, M.-S. Park, J.-W. Lee, y J. H. Kim, «Rechargeable lithium–air batteries: a perspective on the development of oxygen electrodes», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, n.º 37, pp. 14050-14068, 2016, doi: 10.1039/C6TA04510C.
- [251] Z. Ma, «A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium–air batteries», *Energy & Environmental Science*, vol. 8, n.º 8, pp. 2144-2198, 2015, doi: 10.1039/C5EE00838G.
- [252] M. Balaish, A. Kraytsberg, y Y. Ein-Eli, «A critical review on lithium–air battery electrolytes», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, n.º 7, p. 2801, 2014, doi: 10.1039/c3cp54165g.
- [253] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, y W. Wilcke, «Lithium–Air Battery: Promise and Challenges», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, n.º 14, pp. 2193-2203, 2010, doi: 10.1021/jz1005384.
- [254] J. Yi, S. Guo, P. He, y H. Zhou, «Status and prospects of polymer electrolytes for solid-state Li–O₂ (air) batteries», *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n.º 4, pp. 860-884, 2017, doi: 10.1039/C6EE03499C.
- [255] F. Li, H. Kitaura, y H. Zhou, «The pursuit of rechargeable solid-state Li–air batteries», *Energy & Environmental Science*, vol. 6, n.º 8, p. 2302, 2013, doi: 10.1039/c3ee40702k.
- [256] L. Grande, «The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality?», *Advanced Materials*, vol. 27, n.º 5, pp. 784-800, 2015, doi: 10.1002/adma.201403064.
- [257] A. C. Luntz y B. D. McCloskey, «Nonaqueous Li–Air Batteries: A Status Report», *Chemical Reviews*, vol. 114, n.º 23, pp. 11721-11750, 2014, doi: 10.1021/cr500054y.
- [258] L. Johnson, «The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li–O₂ batteries», *Nature Chemistry*, vol. 6, n.º 12, pp. 1091-1099, 2014, doi: 10.1038/nchem.2101.
- [259] D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, y P. G. Bruce, «Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries», *Nature Energy*, vol. 1, n.º 9, p. 16128, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.128.
- [260] Y. Li, «Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts», *Nature Communications*, vol. 4, n.º 1, p. 1805, 2013, doi: 10.1038/ncomms2812.
- [261] Y. Li y J. Lu, «Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice?», *American Chemical Society Energy Letters*, vol. 2, n.º 6, pp. 1370-1377, 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00119.

- [262] K. Brandt, «Historical development of secondary lithium batteries», *Solid State Ionics*, vol. 69, n.º 3-4, pp. 173-183, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90408-1.
- [263] A. C. Cozen, «Next-Generation Lithium Metal Anode Engineering via Atomic Layer Deposition», *American Chemical Society Nano*, vol. 9, n.º 6, pp. 5884-5892, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b02166.
- [264] H. Wang, «Alkali Metal Anodes for Rechargeable Batteries», *Chemistry*, vol. 5, n.º 2, pp. 313-338, 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2018.11.005.
- [265] S. S. Zhang, «Problem, Status, and Possible Solutions for Lithium Metal Anode of Rechargeable Batteries», *American Chemical Society Applied Energy Materials*, vol. 1, n.º 3, pp. 910-920, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00055.
- [266] D. Lin, Y. Liu, y Y. Cui, «Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries», *Nature Nanotechnology*, vol. 12, n.º 3, pp. 194-206, 2017, doi: 10.1038/nnano.2017.16.
- [267] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, y E. Yeager, «Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 134, n.º 7, pp. 1611-1620, 1987, doi: 10.1149/1.2100722.
- [268] E. Peled, D. Golodnitsky, y G. Ardel, «Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n.º 8, pp. L208-L210, 1997, doi: 10.1149/1.1837858.
- [269] D. Aurbach, Y. Ein-Ely, y A. Zaban, «The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, n.º 1, pp. L1-L3, 1994, doi: 10.1149/1.2054718.
- [270] W. Zhang, Y. Liu, y Z. Guo, «Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering», *Science Advances*, vol. 5, n.º 5, p. eaav7412, 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav7412.
- [271] Z. A. Ghazi, «Key Aspects of Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries», *Small*, vol. 15, n.º 32, p. 1900687, 2019, doi: 10.1002/smll.201900687.
- [272] Y. Zhao, K. R. Adair, y X. Sun, «Recent developments and insights into the understanding of Na metal anodes for Na-metal batteries», *Energy & Environmental Science*, vol. 11, n.º 10, pp. 2673-2695, 2018, doi: 10.1039/C8EE01373J.
- [273] K. Yan, «Ultrathin Two-Dimensional Atomic Crystals as Stable Interfacial Layer for Improvement of Lithium Metal Anode», *Nano Letters*, vol. 14, n.º 10, pp. 6016-6022, 2014, doi: 10.1021/nl503125u.
- [274] Z. Liang, «Polymer Nanofiber-Guided Uniform Lithium Deposition for Battery Electrodes», *Nano Letters*, vol. 15, n.º 5, pp. 2910-2916, 2015, doi: 10.1021/nl5046318.
- [275] M. L. Meyerson, «The effect of local lithium surface chemistry and topography on solid electrolyte interphase composition and dendrite nucleation», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, n.º 24, pp. 14882-14894, 2019, doi: 10.1039/C9TA03371H.
- [276] R. Rodriguez, «In Situ Optical Imaging of Sodium Electrodeposition: Effects of Fluoroethylene Carbonate», *American Chemical Society Energy Letters*, vol. 2, n.º 9, pp. 2051-2057, 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00500.
- [277] H.-H. Sun, A. Dolocan, J. A. Weeks, R. Rodriguez, A. Heller, y C. B. Mullins, «In situ formation of a multicomponent inorganic-rich SEI layer provides a fast charging and high specific energy Li-metal battery», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, n.º 30, pp. 17782-17789, 2019, doi: 10.1039/C9TA05063A.
- [278] R. Rodriguez, «Effect of the Electrolyte on the Cycling Efficiency of Lithium-Limited Cells and their Morphology Studied Through in Situ Optical Imaging», *American Chemical Society Applied Energy Materials*, vol. 1, n.º 11, pp. 5830-5835, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01194.
- [279] S. M. Wood, «K⁺ Reduces Lithium Dendrite Growth by Forming a Thin, Less-Resistive Solid Electrolyte Interphase», *American Chemical Society Energy Letters*, vol. 1, n.º 2, pp. 414-419, 2016, doi: 10.1021/acsenerylett.6b00259.

- [280] F. Ding, «Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n.º 11, pp. 4450-4456, 2013, doi: 10.1021/ja312241y.
- [281] J. Qian, «High rate and stable cycling of lithium metal anode», *Nature Communications*, vol. 6, n.º 1, p. 6362, 2015, doi: 10.1038/ncomms7362.
- [282] L. Chen, Y. Li, S.-P. Li, L.-Z. Fan, C.-W. Nan, y J. B. Goodenough, «PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”», *Nano Energy*, vol. 46, pp. 176-184, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.037.
- [283] P. Yao, «3D hollow reduced graphene oxide foam as a stable host for high-capacity lithium metal anodes», *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 3, n.º 2, pp. 339-343, 2019, doi: 10.1039/C8QM00499D.
- [284] L.-L. Lu, «Free-Standing Copper Nanowire Network Current Collector for Improving Lithium Anode Performance», *Nano Letters*, vol. 16, n.º 7, pp. 4431-4437, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01581.
- [285] Y. Liu, D. Lin, Z. Liang, J. Zhao, K. Yan, y Y. Cui, «Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode», *Nature Communications*, vol. 7, n.º 1, p. 10992, 2016, doi: 10.1038/ncomms10992.
- [286] J. Liu, «Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries», *Nature Energy*, vol. 4, n.º 3, pp. 180-186, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0338-x.
- [287] V. Gopalakrishnan, A. Sundararajan, P. Omprakash, y D. Bhat Panemangalore, «Review—Energy Storage through Graphite Intercalation Compounds», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, n.º 4, p. 040541, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abf973.
- [288] J. Duan, «Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review», *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 3, n.º 1, pp. 1-42, 2020, doi: 10.1007/s41918-019-00060-4.
- [289] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, y R. Kostecki, «Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation», *Journal of Power Sources*, vol. 195, n.º 11, pp. 3655-3660, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.034.
- [290] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, y D. Bresser, «The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites», *Sustainable Energy Fuels*, vol. 4, n.º 11, pp. 5387-5416, 2020, doi: 10.1039/D0SE00175A.
- [291] S. Komaba, N. Kumagai, y Y. Kataoka, «Influence of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 47, n.º 8, pp. 1229-1239, 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00847-7.
- [292] Q. Shi, «Robust solid/electrolyte interphase on graphite anode to suppress lithium inventory loss in lithium-ion batteries», *Carbon*, vol. 111, pp. 291-298, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2016.10.008.
- [293] J. E. Morales-Ugarte, E. Bolimowska, H. Rouault, J. Santos-Peña, C. C. Santini, y A. Benayad, «EIS and XPS Investigation on SEI Layer Formation during First Discharge on Graphite Electrode with a Vinylene Carbonate Doped Imidazolium Based Ionic Liquid Electrolyte», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n.º 32, pp. 18223-18230, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03636.
- [294] S. S. Zhang, «A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 162, n.º 2, pp. 1379-1394, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [295] R. V. Bugga y M. C. Smart, «Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells», *The Electrochemical Society Transactions*, vol. 25, n.º 36, pp. 241-252, 2010, doi: 10.1149/1.3393860.

- [296] M. C. Smart y B. V. Ratnakumar, «Effects of Electrolyte Composition on Lithium *Plating* in Lithium-Ion Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, n.º 4, pp. A379-A389, 2011, doi: 10.1149/1.3544439.
- [297] B. Zhao, R. Ran, M. Liu, y Z. Shao, «A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives», *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 98, pp. 1-71, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2015.10.001.
- [298] T. Ohzuku, A. Ueda, y N. Yamamoto, «Zero-Strain Insertion Material of Li [Li₁ / 3Ti₅ / 3] O₄ for Rechargeable Lithium Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, n.º 5, pp. 1431-1435, 1995, doi: 10.1149/1.2048592.
- [299] C. H. Chen, «Studies of Mg-Substituted Li_[sub 4-x]Mg_[sub x]Ti_[sub 5]O_[sub 12] Spinel Electrodes (0≤x≤1) for Lithium Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, n.º 1, p. A102, 2001, doi: 10.1149/1.1344523.
- [300] T. Yuan, X. Yu, R. Cai, Y. Zhou, y Z. Shao, «Synthesis of pristine and carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ and their low-temperature electrochemical performance», *Journal of Power Sources*, vol. 195, n.º 15, pp. 4997-5004, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.020.
- [301] Y.-B. He, «Gassing in Li₄Ti₅O₁₂-based batteries and its remedy», *Scientific Reports*, vol. 2, n.º 1, p. 913, 2012, doi: 10.1038/srep00913.
- [302] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, y K. Amine, «Performance Degradation and Gassing of Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ Lithium-Ion Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, n.º 8, pp. A1165-A1170, 2012, doi: 10.1149/2.013208jes.
- [303] A. Van Der Ven, «Phase transformations and volume changes in spinel Li_xMn₂O₄», *Solid State Ionics*, vol. 135, n.º 1-4, pp. 21-32, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00326-X.
- [304] L. Yan, X. Rui, G. Chen, W. Xu, G. Zou, y H. Luo, «Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage», *Nanoscale*, vol. 8, n.º 16, pp. 8443-8465, 2016, doi: 10.1039/C6NR01340F.
- [305] W.-J. Zhang, «Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 3, pp. 877-885, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.114.
- [306] K. Xu, «Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond», *Chemical Reviews*, vol. 114, n.º 23, pp. 11503-11618, 2014, doi: 10.1021/cr500003w.
- [307] P. Verma, P. Maire, y P. Novák, «A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 55, n.º 22, pp. 6332-6341, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [308] X. Su, «Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review», *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n.º 1, p. 1300882, 2014, doi: 10.1002/aenm.201300882.
- [309] S. P. V. Nadimpalli, «Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer formation on silicon negative electrodes in lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 215, pp. 145-151, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.004.
- [310] Y. M. Lee, J. Y. Lee, H.-T. Shim, J. K. Lee, y J.-K. Park, «SEI Layer Formation on Amorphous Si Thin Electrode during Precycling», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n.º 6, p. A515, 2007, doi: 10.1149/1.2719644.
- [311] Y.-C. Yen, S.-C. Chao, H.-C. Wu, y N.-L. Wu, «Study on Solid-Electrolyte-Interphase of Si and C-Coated Si Electrodes in Lithium Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, n.º 2, p. A95, 2009, doi: 10.1149/1.3032230.
- [312] M. Wachtler, J. O. Besenhard, y M. Winter, «Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells», *Journal of Power Sources*, vol. 94, n.º 2, pp. 189-193, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00585-1.
- [313] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, y J.-M. Tarascon, «Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries», *Nature*, vol. 407, n.º 6803, pp. 496-499, 2000, doi: 10.1038/35035045.

- [314] Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J.-M. Tarascon, y L. Aymard, «Metal hydrides for lithium-ion batteries», *Nature Materials*, vol. 7, n.º 11, pp. 916-921, 2008, doi: 10.1038/nmat2288.
- [315] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, y R. A. Huggins, «Thermodynamic investigations of ternary lithium-transition metal-oxygen cathode materials», *Materials Research Bulletin*, vol. 15, n.º 5, pp. 561-570, 1980, doi: 10.1016/0025-5408(80)90135-X.
- [316] S.-H. Yu, S. H. Lee, D. J. Lee, Y.-E. Sung, y T. Hyeon, «Conversion Reaction-Based Oxide Nanomaterials for Lithium Ion Battery Anodes», *Small*, vol. 12, n.º 16, pp. 2146-2172, 2016, doi: 10.1002/smll.201502299.
- [317] J. Li, L. E. Downie, L. Ma, W. Qiu, y J. R. Dahn, «Study of the Failure Mechanisms of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n.º 7, pp. A1401-A1408, 2015, doi: 10.1149/2.1011507jes.
- [318] S. Wu y P.-H. Lee, «Storage fading of a commercial 18650 cell comprised with NMC/LMO cathode and graphite anode», *Journal of Power Sources*, vol. 349, pp. 27-36, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.002.
- [319] J. Li, R. Shunmugasundaram, R. Doig, y J. R. Dahn, «In Situ X-ray Diffraction Study of Layered Li-Ni-Mn-Co Oxides: Effect of Particle Size and Structural Stability of Core-Shell Materials», *Chemistry of Materials*, vol. 28, n.º 1, pp. 162-171, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03500.
- [320] H. Kato, Y. Kobayashi, y H. Miyashiro, «Differential voltage curve analysis of a lithium-ion battery during discharge», *Journal of Power Sources*, vol. 398, pp. 49-54, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.043.
- [321] H. M. Dahn, A. J. Smith, J. C. Burns, D. A. Stevens, y J. R. Dahn, «User-Friendly Differential Voltage Analysis Freeware for the Analysis of Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, n.º 9, pp. A1405-A1409, 2012, doi: 10.1149/2.013209jes.
- [322] V. Pop, H. J. Bergveld, J. H. G. Op Het Veld, P. P. L. Regtien, D. Danilov, y P. H. L. Notten, «Modeling Battery Behavior for Accurate State-of-Charge Indication», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n.º 11, p. A2013, 2006, doi: 10.1149/1.2335951.
- [323] J. Xia, M. Nie, L. Ma, y J. R. Dahn, «Variation of coulombic efficiency versus upper cutoff potential of Li-ion cells tested with aggressive protocols», *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 233-240, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.013.
- [324] J. Li, «The Impact of Electrolyte Additives and Upper Cut-off Voltage on the Formation of a Rocksalt Surface Layer in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ Electrodes», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 4, pp. A655-A665, 2017, doi: 10.1149/2.0651704jes.
- [325] L. Jiang, Q. Wang, y J. Sun, «Electrochemical performance and thermal stability analysis of LiNiCoMnO_2 cathode based on a composite safety electrolyte», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 351, pp. 260-269, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.015.
- [326] S. Aryal, E. V. Timofeeva, y C. U. Segre, «Structural Studies of Capacity Activation and Reduced Voltage Fading in Li-Rich, Mn-Ni-Fe Composite Oxide Cathode», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n.º 2, pp. A71-A78, 2018, doi: 10.1149/2.0031802jes.
- [327] L. Liang, G. Hu, F. Jiang, y Y. Cao, «Electrochemical behaviours of SiO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by a novel modification method», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 657, pp. 570-581, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.177.
- [328] C. Ghanty, «Inside Cover: Li^+ -Ion Extraction/Insertion of Ni-Rich $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_z)_w\text{O}_2$ ($0.005 < x < 0.03$; $y : z = 8 : 1$, $w \approx 1$) Electrodes: In Situ XRD and Raman Spectroscopy Study (ChemElectroChem 10/2015)», *ChemElectroChem*, vol. 2, n.º 10, pp. 1406-1406, 2015, doi: 10.1002/celec.201500398.
- [329] S.-M. Bak, «Structural Changes and Thermal Stability of Charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ Cathode Materials Studied by Combined *In Situ* Time-Resolved XRD and Mass

- Spectroscopy», *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, n.º 24, pp. 22594-22601, 2014, doi: 10.1021/am506712c.
- [330] D. Streich, C. Erk, A. Guéguen, P. Müller, F.-F. Chesneau, y E. J. Berg, «Operando Monitoring of Early Ni-mediated Surface Reconstruction in Layered Lithiated Ni–Co–Mn Oxides», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n.º 25, pp. 13481-13486, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02303.
- [331] S. Ganapathy, «Operando Nanobeam Diffraction to Follow the Decomposition of Individual Li_2O_2 Grains in a Nonaqueous $\text{Li}-\text{O}_2$ Battery», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, n.º 17, pp. 3388-3394, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01368.
- [332] S. Ganapathy, «Nature of Li_2O_2 Oxidation in a $\text{Li}-\text{O}_2$ Battery Revealed by Operando X-ray Diffraction», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, n.º 46, pp. 16335-16344, 2014, doi: 10.1021/ja508794r.
- [333] H. Liu, «Capturing metastable structures during high-rate cycling of LiFePO_4 nanoparticle electrodes», *Science*, vol. 344, n.º 6191, p. 1252817, 2014, doi: 10.1126/science.1252817.
- [334] K. M. Ø. Jensen, «X-Ray Diffraction Computed Tomography for Structural Analysis of Electrode Materials in Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n.º 7, pp. A1310-A1314, 2015, doi: 10.1149/2.0771507jes.
- [335] N. Sharma y V. K. Peterson, «In situ neutron powder diffraction studies of lithium-ion batteries», *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, n.º 5, pp. 1849-1856, 2012, doi: 10.1007/s10008-011-1567-5.
- [336] C.-J. Chen, «The Origin of Capacity Fade in the $\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) Microsphere Positive Electrode: An Operando Neutron Diffraction and Transmission X-ray Microscopy Study», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, n.º 28, pp. 8824-8833, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b03932.
- [337] N. Sharma, D. H. Yu, Y. Zhu, Y. Wu, y V. K. Peterson, «In operando neutron diffraction study of the temperature and current rate-dependent phase evolution of LiFePO_4 in a commercial battery», *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 562-569, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.048.
- [338] H. Kim, J. T. Lee, A. Magasinski, K. Zhao, Y. Liu, y G. Yushin, «In Situ TEM Observation of Electrochemical Lithiation of Sulfur Confined within Inner Cylindrical Pores of Carbon Nanotubes», *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n.º 24, p. 1501306, 2015, doi: 10.1002/aenm.201501306.
- [339] B. Song, W. Li, P. Yan, S.-M. Oh, C.-M. Wang, y A. Manthiram, «A facile cathode design combining Ni-rich layered oxides with Li-rich layered oxides for lithium-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 620-629, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.056.
- [340] W. Cho, «Improved electrochemical and thermal properties of nickel rich $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$ cathode materials by SiO_2 coating», *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 45-50, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.128.
- [341] P. Abellan, «Probing the Degradation Mechanisms in Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries by in Situ Transmission Electron Microscopy», *Nano Letters*, vol. 14, n.º 3, pp. 1293-1299, 2014, doi: 10.1021/nl404271k.
- [342] X. H. Liu, S. Huang, S. T. Picraux, J. Li, T. Zhu, y J. Y. Huang, «Reversible Nanopore Formation in Ge Nanowires during Lithiation–Delithiation Cycling: An In Situ Transmission Electron Microscopy Study», *Nano Letters*, vol. 11, n.º 9, pp. 3991-3997, 2011, doi: 10.1021/nl2024118.
- [343] J. Y. Huang, «In Situ Observation of the Electrochemical Lithiation of a Single SnO_2 Nanowire Electrode», *Science*, vol. 330, n.º 6010, pp. 1515-1520, 2010, doi: 10.1126/science.1195628.
- [344] M. Gu, «Demonstration of an Electrochemical Liquid Cell for Operando Transmission Electron Microscopy Observation of the Lithiation/Delithiation Behavior of Si Nanowire

- Battery Anodes», *Nano Letters*, vol. 13, n.º 12, pp. 6106-6112, 2013, doi: 10.1021/nl403402q.
- [345] C.-M. Wang, «In Situ TEM Investigation of Congruent Phase Transition and Structural Evolution of Nanostructured Silicon/Carbon Anode for Lithium Ion Batteries», *Nano Letters*, vol. 12, n.º 3, pp. 1624-1632, 2012, doi: 10.1021/nl204559u.
- [346] M. Wolfman, B. M. May, y J. Cabana, «Visualization of Electrochemical Reactions in Battery Materials with X-ray Microscopy and Mapping», *Chemistry of Materials*, vol. 29, n.º 8, pp. 3347-3362, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b05114.
- [347] C. Fu, G. Li, D. Luo, Q. Li, J. Fan, y L. Li, «Nickel-Rich Layered Microspheres Cathodes: Lithium/Nickel Disordering and Electrochemical Performance», *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, n.º 18, pp. 15822-15831, 2014, doi: 10.1021/am5030726.
- [348] J. Yang, M. Hou, S. Haller, Y. Wang, C. Wang, y Y. Xia, «Improving the Cycling Performance of the Layered Ni-Rich Oxide Cathode by Introducing Low-Content Li₂MnO₃», *Electrochimica Acta*, vol. 189, pp. 101-110, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.080.
- [349] I. A. Shkrob, «Chemical Weathering of Layered Ni-Rich Oxide Electrode Materials: Evidence for Cation Exchange», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 7, pp. A1489-A1498, 2017, doi: 10.1149/2.0861707jes.
- [350] H. Kim, M. G. Kim, H. Y. Jeong, H. Nam, y J. Cho, «A New Coating Method for Alleviating Surface Degradation of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode Material: Nanoscale Surface Treatment of Primary Particles», *Nano Letters*, vol. 15, n.º 3, pp. 2111-2119, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00045.
- [351] J. Kim, «Thermal Degradation of Solid Electrolyte Interphase (SEI) Layers by Phosphorus Pentafluoride (PF₅) Attack», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 12, pp. A2418-A2425, 2017, doi: 10.1149/2.0761712jes.
- [352] S. Yu. Luchkin, K. Romanyuk, M. Ivanov, y A. L. Kholkin, «Li transport in fresh and aged LiMn₂O₄ cathodes via electrochemical strain microscopy», *Journal of Applied Physics*, vol. 118, n.º 7, p. 072016, 2015, doi: 10.1063/1.4927816.
- [353] J. Wandt, P. Jakes, J. Granwehr, R.-A. Eichel, y H. A. Gasteiger, «Quantitative and time-resolved detection of lithium *plating* on graphite anodes in lithium ion batteries», *Materials Today*, vol. 21, n.º 3, pp. 231-240, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.11.001.
- [354] W. El Mofid, S. Ivanov, A. Konkin, y A. Bund, «A high performance layered transition metal oxide cathode material obtained by simultaneous aluminum and iron cationic substitution», *Journal of Power Sources*, vol. 268, pp. 414-422, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.048.
- [355] D. J. Xiong, «Measuring Oxygen Release from Delithiated LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂ and Its Effects on the Performance of High Voltage Li-Ion Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 13, pp. A3025-A3037, 2017, doi: 10.1149/2.0291713jes.
- [356] M. Nie, «Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n.º 13, pp. A7008-A7014, 2015, doi: 10.1149/2.0021513jes.
- [357] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, y K. Amine, «High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries», *Nature Materials*, vol. 8, n.º 4, pp. 320-324, 2009, doi: 10.1038/nmat2418.
- [358] N. Zhang, «Structural, Electrochemical, and Thermal Properties of Nickel-Rich LiNi_xMn_yCo_zO₂ Materials», *Chemistry of Materials*, vol. 30, n.º 24, pp. 8852-8860, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03827.
- [359] F. Lin, «Metal segregation in hierarchically structured cathode materials for high-energy lithium batteries», *Nature Energy*, vol. 1, n.º 1, p. 15004, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2015.4.

- [360] I. Buchberger, «Aging Analysis of Graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n.º 14, pp. A2737-A2746, 2015, doi: 10.1149/2.0721514jes.
- [361] A. K. Shukla, «Effect of composition on the structure of lithium- and manganese-rich transition metal oxides», *Energy & Environmental Science*, vol. 11, n.º 4, pp. 830-840, 2018, doi: 10.1039/C7EE02443F.
- [362] H.-H. Sun, J. A. Weeks, A. Heller, y C. B. Mullins, «Nanorod Gradient Cathode: Preventing Electrolyte Penetration into Cathode Particles», *American Chemical Society Applied Energy Materials*, vol. 2, n.º 8, pp. 6002-6011, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01116.
- [363] T. Bond, J. Zhou, y J. Cutler, «Electrode Stack Geometry Changes during Gas Evolution in Pouch-Cell-Type Lithium Ion Batteries», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n.º 1, pp. A6158-A6162, 2017, doi: 10.1149/2.0241701jes.
- [364] S. Atlung, K. West, y T. Jacobsen, «Dynamic Aspects of Solid Solution Cathodes for Electrochemical Power Sources», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, n.º 8, pp. 1311-1321, 1979, doi: 10.1149/1.2129269.
- [365] G. J. Plett, «Modeling, Simulation, and Identification of Battery Dynamics». Colorado Springs, 2019.
- [366] W. He, M. Pecht, D. Flynn, y F. Dinmohammadi, «A Physics-Based Electrochemical Model for Lithium-Ion Battery State-of-Charge Estimation Solved by an Optimised Projection-Based Method and Moving-Window Filtering», *Energies*, vol. 11, n.º 8, p. 2120, 2018, doi: 10.3390/en11082120.
- [367] X. Hu, S. Li, y H. Peng, «A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 198, pp. 359-367, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.013.
- [368] D. D. Macdonald, «Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy», *Electrochimica Acta*, vol. 51, n.º 8-9, pp. 1376-1388, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.107.
- [369] D. Klotz, D. S. Ellis, H. Dotan, y A. Rothschild, «Empirical in operando analysis of the charge carrier dynamics in hematite photoanodes by PEIS, IMPS and IMVS», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n.º 34, pp. 23438-23457, 2016, doi: 10.1039/C6CP04683E.
- [370] D. E. Galvez-Aranda, A. Verma, K. Hankins, J. M. Seminario, P. P. Mukherjee, y P. B. Balbuena, «Chemical and mechanical degradation and mitigation strategies for Si anodes», *Journal of Power Sources*, vol. 419, pp. 208-218, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.054.
- [371] R. Hausbrand, «Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches», *Materials Science and Engineering: B*, vol. 192, pp. 3-25, 2015, doi: 10.1016/j.mseb.2014.11.014.
- [372] M. Doyle, T. F. Fuller, y J. Newman, «Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, n.º 6, pp. 1526-1533, 1993, doi: 10.1149/1.2221597.
- [373] T. F. Fuller, M. Doyle, y J. Newman, «Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, n.º 1, pp. 1-10, 1994, doi: 10.1149/1.2054684.
- [374] D. Zhang, B. N. Popov, y R. E. White, «Modeling Lithium Intercalation of a Single Spinel Particle under Potentiodynamic Control», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, n.º 3, p. 831, 2000, doi: 10.1149/1.1393279.
- [375] S. G. Marquis, V. Sulzer, R. Timms, C. P. Please, y S. J. Chapman, «An asymptotic derivation of a single particle model with electrolyte». arXiv, 6 de noviembre de 2019. Accedido: 11 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://arxiv.org/abs/1905.12553>

- [376] G. Richardson, I. Korotkin, R. Ranom, M. Castle, y J. M. Foster, «Generalised single particle models for high-rate operation of graded lithium-ion electrodes: Systematic derivation and validation», *Electrochimica Acta*, vol. 339, p. 135862, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135862.
- [377] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, y F. Huet, «Simplified Electrochemical and Thermal Model of LiFePO₄-Graphite Li-Ion Batteries for Fast Charge Applications», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, n.º 9, pp. A1508-A1519, 2012, doi: 10.1149/2.064209jes.
- [378] P. Kemper y D. Kum, «Extended Single Particle Model of Li-Ion Batteries Towards High Current Applications», en *2013 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Beijing, China: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2013, pp. 1-6. doi: 10.1109/VPPC.2013.6671682.
- [379] J. Li, K. Adewuyi, N. Lotfi, R. G. Landers, y J. Park, «A single particle model with chemical/mechanical degradation physics for lithium ion battery State of Health (SOH) estimation», *Applied Energy*, vol. 212, pp. 1178-1190, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.01.011.
- [380] L. Zhang, L. Wang, C. Lyu, J. Li, y J. Zheng, «Non-Destructive Analysis of Degradation Mechanisms in Cycle-Aged Graphite/LiCoO₂ Batteries», *Energies*, vol. 7, n.º 10, pp. 6282-6305, 2014, doi: 10.3390/en7106282.
- [381] B. Y. Liaw, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, y D. H. Doughty, «Modeling capacity fade in lithium-ion cells», *Journal of Power Sources*, vol. 140, n.º 1, pp. 157-161, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.017.
- [382] J. Kim y B. H. Cho, «State-of-Charge Estimation and State-of-Health Prediction of a Li-Ion Degraded Battery Based on an EKF Combined With a Per-Unit System», *Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Vehicular Technology*, vol. 60, n.º 9, pp. 4249-4260, 2011, doi: 10.1109/TVT.2011.2168987.
- [383] M. Fleckenstein, O. Bohlen, y B. Bäker, «Aging Effect of Temperature Gradients in Li-ion Cells Experimental and Simulative Investigations and the Consequences on Thermal Battery Management», *World Electric Vehicle Journal*, vol. 5, n.º 2, pp. 322-333, 2012, doi: 10.3390/wevj5020322.
- [384] P. Arora, M. Doyle, y R. E. White, «Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, n.º 10, pp. 3543-3553, 1999, doi: 10.1149/1.1392512.
- [385] A. Jana, G. M. Shaver, y R. E. García, «Physical, on the fly, capacity degradation prediction of LiNiMnCoO₂-graphite cells», *Journal of Power Sources*, vol. 422, pp. 185-195, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.073.
- [386] A. Ghosh, J. M. Foster, G. Offer, y M. Marinescu, «A Shrinking-Core Model for the Degradation of High-Nickel Cathodes (NMC811) in Li-Ion Batteries: Passivation Layer Growth and Oxygen Evolution», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, n.º 2, p. 020509, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abdc71.
- [387] Y. Dai, L. Cai, y R. E. White, «Capacity Fade Model for Spinel LiMn₂O₄ Electrode», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n.º 1, pp. A182-A190, 2013, doi: 10.1149/2.026302jes.
- [388] J. Li, R. G. Landers, y J. Park, «A comprehensive single-particle-degradation model for battery state-of-health prediction», *Journal of Power Sources*, vol. 456, p. 227950, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227950.
- [389] X. Jin, «Applicability of available Li-ion battery degradation models for system and control algorithm design», *Control Engineering Practice*, vol. 71, pp. 1-9, 2018, doi: 10.1016/j.conengprac.2017.10.002.

- [390] J. Keil y A. Jossen, «Electrochemical Modeling of Linear and Nonlinear Aging of Lithium-Ion Cells», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, n.º 11, p. 110535, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/aba44f.