

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN
MARTÍN COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA
ATÓMICA INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“PROF. JORGE A. SABATO”

ESTUDIO DE FORMACIÓN Y TRANSPORTE DE CARGA DEL
 Li_2O_2 EN RELACIÓN A LA BATERÍA DE Li-O_2

POR

LIC. HENRY ANDRÉS CORTES PÁEZ

DIRECTORES

DR. HORACIO R. CORTI

DRA. VERÓNICA L. VILDOSOLA

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA CON MENCIÓN EN FÍSICA

REPÚBLICA ARGENTINA

2020

*Dedico esta tesis a mi persona favorita y
compañera inseparable
Juliana.*

Resumen

Las baterías de Li-O₂ son un prometedor sistema de almacenamiento de energía que ha generado mucho interés en la comunidad científica debido a su alta densidad de energía teórica dado que sería ideal para usar en automóviles eléctricos. Sin embargo, en la práctica, esta batería ha mostrado un bajo desempeño en cuanto a la capacidad, eficiencia energética y ciclabilidad. El origen de este mal desempeño está ligado a la naturaleza aislante del principal producto de la descarga, el peróxido de litio (Li₂O₂), el cual pasiva el cátodo en la descarga limitando la capacidad. Por otro lado, demanda altos potenciales de carga que reducen la eficiencia energética. El Li₂O₂ y sus intermediarios electroquímicos también causan descomposiciones del electrolito y el cátodo, que forman productos secundarios sólidos, insolubles e irreversibles que se almacenan en la superficie del cátodo causando así, la “muerte” de la batería luego de un reducido número de ciclos de descarga y carga. Es por esto que entender el comportamiento electrónico del Li₂O₂ y su proceso de formación es de vital importancia para proponer estrategias que permitan mejorar el transporte de carga y la estabilidad de los componentes de la batería de Li-O₂. En tal sentido, en esta tesis intentamos, a través de cálculos de primeros principios y experimentos, contribuir en el entendimiento y búsqueda de mecanismos que mejoren el desempeño de estas baterías, específicamente aquellos relacionados a la capacidad y la disminución del sobrepotencial.

Desde el punto de vista teórico, realizamos cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estudiar el efecto de los halógenos como dopantes en el transporte de carga del Li₂O₂ *bulk*. También evaluamos la posible existencia de estados metálicos en

las superficies más estables del Li_2O_2 . Respecto a la formación del Li_2O_2 , estudiamos el proceso inicial de formación sobre las superficies más estables del óxido de cerio (CeO_2) y evaluamos su uso como catalizador en la batería de Li-O_2 .

Experimentalmente, implementamos un sistema que combina las medidas electroquímicas con la microscopía de fuerza atómica, que brinda la posibilidad de estudiar de forma *in situ* los cambios en la morfología de los depósitos de Li_2O_2 , durante los procesos de descarga y carga de una celda modelo de la batería de Li-O_2 .

Abstract

The Li-O₂ batteries are a promising energy storage system that has generated much interest in the scientific community owing its high theoretical energy density, since it would be ideal for use in electric cars. However, up to now, this battery has shown poor performance in terms of capacity, energy efficiency and cyclability. The origin of this poor performance is linked to the insulating nature of the main discharge product, lithium peroxide (Li₂O₂), which passivates the cathode in the discharge limiting the capacity. On the other hand, it demands a high charging potential that reduce its energy efficiency. The Li₂O₂ and its electrochemical intermediaries also induce the electrolyte and cathode decomposition, which form undesirable solid, insoluble and irreversible products that are stored on the cathode surface causing the “death” of the battery after a small number of discharge and charge cycles. Therefore, it is crucial to understand the electronic behavior of Li₂O₂ and its formation process to propose strategies that allow to improve the charge transport and stability of the Li-O₂ battery components. In this thesis we try through first principles calculations and experiments to contribute to the understanding and search for mechanisms that improve the performance of these batteries, specifically those related to the capacity and the reduction of the overpotential.

From the theoretical point of view, we performed calculations based in the density functional theory (DFT) to study the effect of halogens as dopants in the charge transport of Li₂O₂ bulk. We also evaluated the possible existence of metallic states on the most stable surfaces of Li₂O₂. Regarding the formation of Li₂O₂, we studied the initial formation process on the most stable cerium oxide (CeO₂) surfaces and evaluated its use as a catalyst

in the Li-O₂ battery.

Experimentally, we implemented a system that combines electrochemical measurements with atomic force microscopy (AFM), which allow the possibility to study *in situ* the changes in the morphology of the deposits of Li₂O₂, during the discharge and charging processes in a model cell of the Li-O₂ battery.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mis directores de tesis Horacio Corti y Verónica Vildosola por aceptarme en sus grupos de trabajo, supervisar mi trabajo y por todo el conocimiento y experiencia que compartieron conmigo.

Quiero hacer una especial mención a Andrea Barral por su disposición, consejos y participación en todas las discusiones realizadas sobre las simulaciones.

A Nicola Seriani por su apoyo, paciencia y grandes aportes durante mi estancia en Trieste, por su motivación para continuar colaborando conmigo en nuevos proyectos.

Al FONCyT y el CONICET por otorgarme las becas iniciación y finalización del doctoral para realiza este trabajo Tesis.

Agradezco a la Universidad Nacional de San Martín y al Instituto Sabato por la formación de calidad y gratuita brindada a lo largo del doctorado.

A todos los investigadores y compañeros del grupo de sistemas electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía: Federico Viva, Ezequiel, Eduardo, Gonzalo, Lucas, Victoria , Katherine, Gabriela y Federico Cabello, por el compañerismo y las buenas discusiones científicas, políticas e irrelevantes que tuvimos durante los almuerzos.

A los compañeros de la oficina A101: Analía, Martha, Nadia, Aneely, Pedro y Cecilia, por hacer más ameno y divertido mi paso por el doctorado.

Agradezco a los jurados, por la paciencia de leer con dedicación este trabajo.

Por otro lado, quiero decirle muchas gracias a mi familia por estar siempre presente y apoyándome en este gran camino que emprendí hace 5 años: a mis padres Consuelo y Henry, a mis hermanos Victor, Juliana y Nikolas, y amigos Julietica y Truji.

A mis amigos Faber, Edgar e Ingrith por ser mi familia sustituta en Argentina.

“Until we solve the problem of helping modern society reduce its dependence on fossil fuels, there’s work to be done”
- John B. Goodenough.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. La batería de Li-O ₂	3
1.2.1. Funcionamiento	3
1.2.2. Mecanismos de formación del Li ₂ O ₂	6
1.2.3. Desafíos de la batería Li-O ₂	7
1.2.4. Estructura cristalina y electrónica del Li ₂ O ₂	9
1.2.5. Estrategias para mejorar la batería de Li-O ₂	11
1.3. Objetivos del trabajo	12
1.4. Esquema de la tesis	12
2. Métodos y técnicas	15
2.1. Teoría del funcional de la densidad	15
2.1.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn	16

2.1.2.	Las ecuaciones de Kohn-Sham	17
2.1.3.	Funcional Híbrido	20
2.1.4.	La corrección de Hubbard-U	21
2.1.5.	Ondas planas DFT	22
2.2.	Microscopía de Fuerza Atómica	23
2.2.1.	Modos de escaneo	24
2.3.	Microscopía de Fuerza Atómica Electroquímica EC-AFM	25
2.4.	Técnicas electroquímicas	27
2.4.1.	Voltametría cíclica	27
2.4.2.	Cronoamperometría	28
3.	La conductividad del Li_2O_2 y el efecto de los halógenos como dopantes	31
3.1.	Conductividad del <i>bulk</i> de Li_2O_2	31
3.2.	El efecto de los halógenos como dopantes	34
3.2.1.	Detalles del cálculo	35
3.2.2.	Resultados y discusión	38
3.2.2.1.	Formación de defectos con Cl	38
3.2.2.2.	Formación de defectos con F, Br y I	42
3.2.3.	Efecto del dopaje con Cl en la conductividad del Li_2O_2	44

3.2.4.	Termodinámica de la descomposición del Li_2O_2	47
3.3.	Estructura electrónica de las superficies del Li_2O_2	48
3.3.1.	Detalles del cálculo	50
3.3.2.	Resultados y discusión	51
3.4.	Conclusiones	55
4.	Efecto catalítico del CeO_2 sobre la formación de Li_2O_2	59
4.1.	Detalles del cálculo	62
4.2.	Resultados y discusión	64
4.2.1.	Adsorción de O_2 y LiO_2 en las superficies estequiométricas del CeO_2	64
4.2.2.	Adsorción de O_2 y LiO_2 en las superficies reducidas del CeO_2	66
4.2.3.	Adsorción de Li_2O_2 en la superficie SOV (110) del CeO_2	71
4.3.	Conclusiones	73
5.	Caracterización <i>in situ</i> del productos de descarga de la batería de Li-O_2 con AFM	75
5.1.	Estudios previos	75
5.2.	Desarrollo experimental de la celda de EC-AFM	78
5.3.	Resultados y discusión	80
5.4.	Conclusiones	87

6. Conclusiones y perspectivas	89
A. Potenciales químicos y cargas de Bader	97
B. Estructura electrónica del Li_2O_2 con la corrección de Hubbard	103
C. Superficies estequiométricas y reducidas del CeO_2	111

Abreviaturas

BLO	Batería de litio oxígeno.
RRO	Reacción de reducción de oxígeno.
REO	Reacción de evolución de oxígeno.
ND	Número donador.
DFT	Teoría del funcional de la densidad.
LDA	Aproximación local de la densidad.
GGA	Aproximación local de gradiente generalizado.
PBE	GGA en el formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof.
HSE	Funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof.
DFT+U	Corrección de Hubbard.
DFT+D2	El término semi-empírico C_6/R^6 parametrizado por Grimme.
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package.
DOS	Densidad de estados.
MBD	Máximo de la banda de valencia.
AFM	Microscopía de fuerza atómica.
EC-AFM	Microscopía de fuerza atómica electroquímica.
ET	Electrodo de trabajo.
ER	Electrodo de referencia.
CE	Contraelectrodo.
VC	Voltametría cíclica.
CA	Cronoamperometría.
OCP	Potencial de circuito abierto.
NPs	Nanopartículas.
ST	Superficie estequiométrica.
SOV	Vacancia de oxígeno en superficie.
SSOV	Vacancia de oxígeno en sub-superficie.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Actualmente nos enfrentamos a un desafío causado por el consumo de combustibles fósiles y sus efectos sobre el cambio climático. La demanda mundial de energía y las emisiones de carbono siguen en aumento a un ritmo acelerado. Para cumplir con las proyecciones del acuerdo climático de París (Naciones Unidas, 2015), dentro de las cuales está el conseguir un equilibrio entre la emisión y absorción de carbono de la atmósfera producto del sector energético y fijar el aumento de la temperatura media mundial en 1,5 °C para el año 2100, serán requeridas acciones políticas sin precedentes en el desarrollo de recursos energéticos óptimos que permitan minimizar el consumo de combustible fósiles y, en consecuencia, las emisiones de gases que causan el efecto invernadero [1].

Para garantizar un suministro de energía seguro y sostenible que reduzca el impacto nocivo en el medio ambiente, se han desarrollado energías renovables como la solar y la eólica. Sin embargo, estas energías son geográficamente limitadas e intermitentes, por lo que requieren un sistema eficiente de almacenamiento de energía. Simultáneamente, es sabido que la electrificación del transporte contribuiría notablemente en la reducción del consumo de combustibles fósiles y, por lo tanto, de las emisiones de CO₂. Aunque las ba-

terías de ion-litio (BIL) han desempeñado un papel importante en nuestra sociedad en las últimas dos décadas, como bien lo demuestra el reciente premio Nobel de química 2019 otorgado a los descubridores de este tipo de baterías, los altos costos y las densidades de energía gravimétrica/volumétrica han resultado ser insuficientes para su aplicación en vehículos eléctricos, estimulando así la búsqueda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía.

Durante la última década las baterías recargables de Metal-O₂ han atraído el interés de la comunidad científica debido a su alta densidad de energía teórica (energía por unidad de masa) [2, 3].

Las baterías M-O₂ (a veces denominadas “M-aire ”) son una familia de celdas electroquímicas en las cuales el O₂ es el reactivo catódico. El O₂ entra a la celda a través del cátodo poroso y se disuelve en el electrolito. Durante la descarga de la batería, el metal del ánodo se oxida liberando cationes al electrolito, mientras que en el cátodo el oxígeno disuelto en el electrolito se reduce y combina con los cationes metálicos para formar un producto de descarga que suele ser un óxido o hidróxido metálico. En algunos casos, el producto de descarga permanece disuelto en el electrolito y en otros precipita o se separa de la solución, formando una fase sólida que crece en tamaño a medida que avanza la descarga. Este proceso es reversible, de manera que en la carga de la batería, ocurre la oxidación del producto de descarga liberando O₂ y cationes metálicos. A lo largo de los años, muchas cuplas de metal-oxígeno han sido consideradas. La Tabla 1.1, resume algunas de las baterías M-O₂ con su voltaje y energía específica teórica (incluyendo el O₂) comparadas con la BIL [4, 5].

Como puede observarse, la batería de Li-O₂ (BLO) es la más promisoría, con una energía específica teórica un orden de magnitud mayor a la de la BIL, lo cual implicaría un cambio sustancial en la autonomía de los autos eléctricos o en la capacidad de almacenamiento de energía en aplicaciones estacionarias. Sin embargo, en la actualidad la batería de Li-O₂ tiene una variedad de inconvenientes que han impedido hasta el momento su desarrollo comercial [3].

Tabla 1.1: Voltaje y energía específica teórica de varias baterías de M-O₂ y la BIL con cátodo de C/LiCoO₂ [4, 5].

Metal-O ₂	Voltaje [V]	Energía específica teórica [Wh/kg]
Ion-Li (BIL)	3,8	387
Li-O ₂	2,96	3463
Al-O ₂	2,71	2791
Na-O ₂	2,33	1600
Mg-O ₂	3,09	2843
Zn-O ₂	1,65	1085
K-O ₂	2,48	935

En esta tesis se abordarán algunos de los aspectos fundamentales que han limitado hasta el momento el desarrollo de las baterías de Li-O₂ no acuosa, con especial énfasis en los procesos que ocurren en cátodo y las propiedades del principal producto de descarga de la misma.

En la siguiente sección se discutirán brevemente el funcionamiento y principales desafíos que deben ser superados para desarrollar una batería de Li-O₂ que pueda ser operada en la práctica en forma eficiente y duradera.

1.2. La batería de Li-O₂

1.2.1. Funcionamiento

Originalmente propuesta por Abraham y Jiang en 1996 [6] y luego de las mejoras realizadas principalmente por Bruce *et al.* y McCloskey *et al.* [3, 7–9], la concepción actual de la batería de Li-O₂ no acuosa se representa en la Figura 1.1. Esta batería consta de un ánodo de Li metálico, un electrolito (sales de Li disueltas en solventes orgánicos, líquidos iónicos o electrolitos poliméricos en estado sólido) y un cátodo (que suele ser carbón poroso embebido en electrolito), que funciona mediante la formación y descomposición electroquímica de peróxido de litio (Li₂O₂). La descarga de la batería da como resultado la oxidación de litio en el ánodo, como indica la reacción 1.1, junto con la reducción de

oxígeno (RRO) en el cátodo para formar Li_2O_2 (reacción 1.2). Este producto insoluble y de conductividad muy limitada, como se vera más adelante, se acumula en los poros del cátodo durante la descarga hasta que la batería se agota por pasivación total del electrodo, un proceso también conocido como “muerte súbita”. Para llevar a cabo la reacción de evolución oxígeno (REO) en la carga, se aplica un potencial que descompone el Li_2O_2 en O_2 y Li^+ . Simultáneamente, los iones Li^+ se reducen nuevamente a Li metálico en el ánodo.

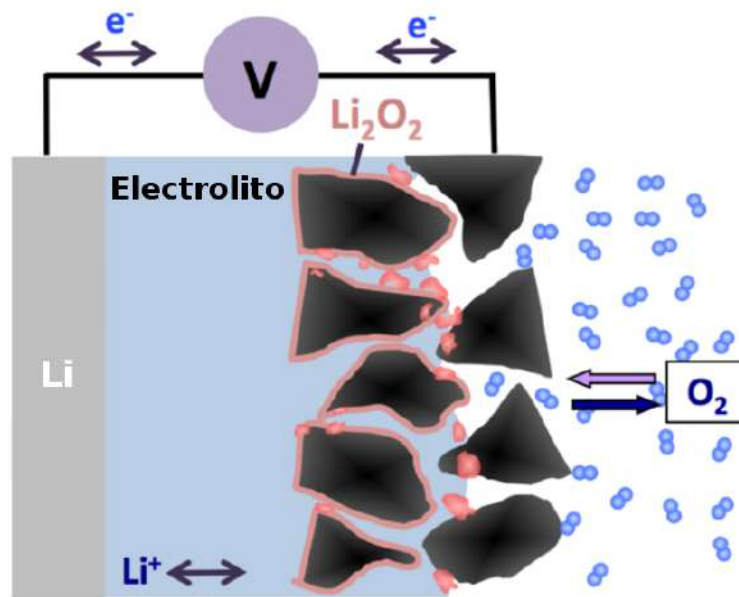
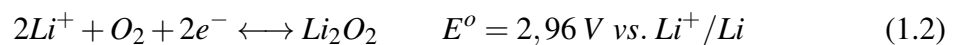
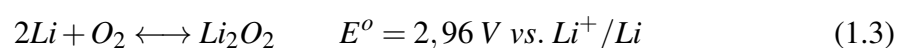


Figura 1.1: Esquema convencional de la batería de Li-O_2 . El sentido de las flechas hacia la derecha (izquierda) indica el proceso de descarga (carga) de la batería. Figura adaptada de la Ref. 3.



La reacción total de la batería es por lo tanto:



La Figura 1.2 muestra un gráfico típico de voltaje en función de la capacidad, definida convencionalmente como la carga eléctrica, en unidades de Ah, que se puede extraer de una celda. También se señalan los sobrepotenciales de descarga $\eta_{descarga} = E^o - V_{descarga}$ y carga $\eta_{carga} = V_{descarga} - E^o$, los cuales representan la diferencia entre el voltaje real en condiciones de funcionamiento y el voltaje de equilibrio, E^o , cuando no circula corriente por la celda. Por otro lado, la eficiencia energética de carga/descarga (o round-trip efficiency) de la batería esta definida como la $\text{Energía}_{descarga}/\text{Energía}_{carga}$ ($\sim V_{descarga}/V_{carga}$), establece la capacidad de la batería de recuperar la energía almacenada. Notar que el voltaje de descarga es inferior al de equilibrio. Esto esta relacionado con la caída óhmica causada por la resistencia inherente en celda (por ejemplo la del electrolito) y la dificultad de los procesos de transferencia de carga en los electrodos [10].

Durante la descarga la capacidad esta limitada por lo que se conoce como “muerte súbita”, que se caracteriza por una caída abrupta del potencial de descarga. La eficiencia energética esta limitada por los altos V_{carga} .

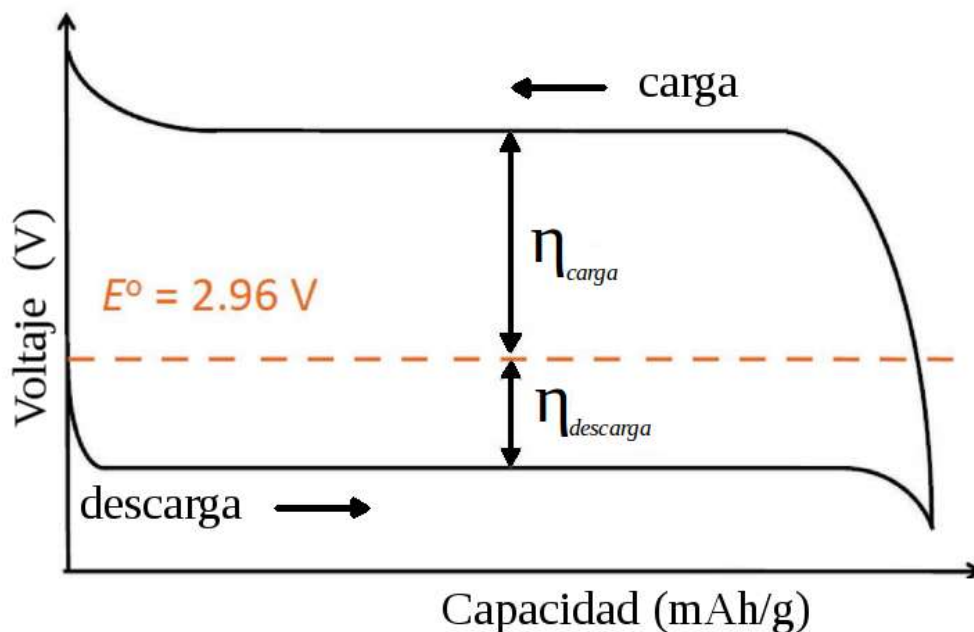


Figura 1.2: Esquema de un perfil típico de un ciclo de descarga/carga galvanostático de una batería de Li-O₂. Figura adaptada de la Ref. [11].

1.2.2. Mecanismos de formación del Li_2O_2

La reacción (1.2) es un proceso complejo que ocurre en varias etapas que involucran la reducción de O_2 a ión superóxido (O_2^-) y la formación de superóxido de litio (LiO_2). En la actualidad, existe consenso en la comunidad científica sobre la existencia de dos tipos de mecanismos de formación del Li_2O_2 , estos son el mecanismo en superficie y el de solución [12, 13]. La Figura 1.3 muestra un esquema de ambos mecanismos y cómo estos dependen del sobrepotencial de la RRO, la densidad de corriente en la descarga y la capacidad del solvente de estabilizar las especies O_2^- y LiO_2 en la solución. Esta última propiedad se relaciona directamente con el número donador (ND) del solvente, una cantidad que mide la capacidad de un solvente para solvatar cationes y ácidos de Lewis, de modo que un solvente con alto ND estabiliza fuertemente las especies O_2^- y LiO_2 en solución.

En el mecanismo en superficie, luego de la RRO los O_2^- se combinan con los iones Li^+ para formar LiO_2 , que permanece en la superficie del cátodo, donde es nuevamente reducido dando lugar a la formación de Li_2O_2 ($\text{LiO}_2^* + \text{e}^- + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2^*$, donde el * indica que la especie está adsorbida) con forma de película delgada (espesor < 10 nm) que cubre la superficie del cátodo pasivándolo rápidamente [13, 14]. Este mecanismo puede ser activado por un alto sobrepotencial de la RRO (o alta corriente de descarga), en donde el LiO_2 no tiene tiempo suficiente para difundir a la solución y la segunda reducción es promovida. Otra manera de favorecer el mecanismo en superficie es el uso de solventes con bajo ND en donde la solubilidad del LiO_2 es limitada, lo que hace que la formación del Li_2O_2 ocurra en la superficie del cátodo.

Por otro lado, si el sobrepotencial de la RRO (o la densidad de corriente en la descarga) son bajos y el solvente tiene un alto ND, se activará el mecanismo en solución, en donde luego de la RRO el ion O_2^- pasa a la solución y se combina con un ion Li^+ para formar $\text{LiO}_{2(sol)}$ (*sol* indica que la especie está en solución). El $\text{LiO}_{2(sol)}$ mediante una dismutación química produce la formación Li_2O_2 en solución ($2\text{LiO}_{2(sol)} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_{2(sol)} + \text{O}_2$) que por ser insoluble precipita hacia el cátodo formando partículas con forma de toroides que

suelen adquirir gran tamaño (entre 100 nm y 1 μm) [15]. El cátodo se va cubriendo hasta que la superficie se pasiva o los poros son obstruidos, impidiendo que continúe la RRO.

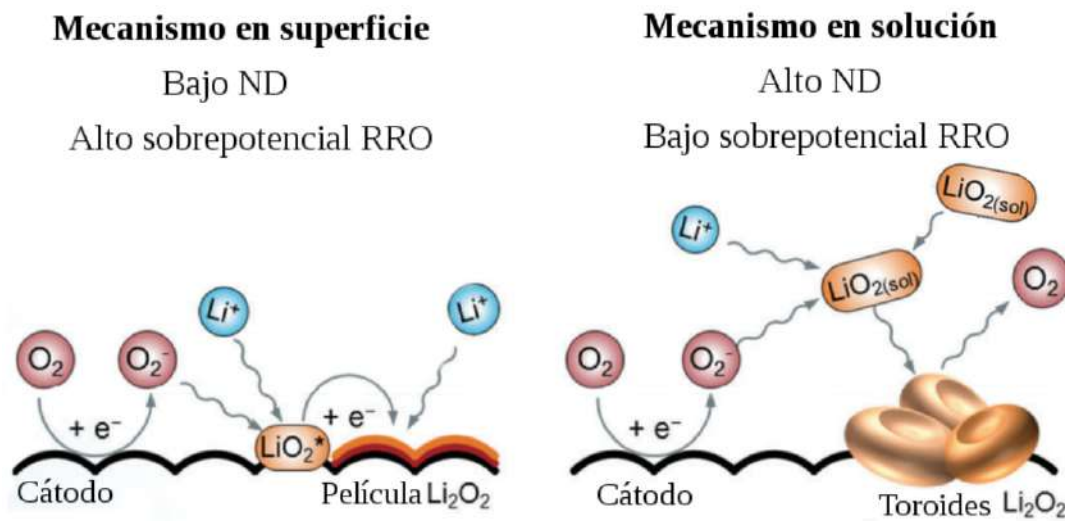


Figura 1.3: Esquema de los mecanismos de formación del Li_2O_2 . Ilustración del efecto del número donador (ND) y el sobrepotencial de la RRO en el mecanismo predominante. Figura adaptada de Ref. [16]

1.2.3. Desafíos de la batería Li-O₂

Si bien se han encontrado varios solventes orgánicos y materiales catódicos que dan lugar a la formación y descomposición electroquímica de Li_2O_2 como proceso principal, tanto en la descarga como en la carga [8, 9, 17, 18], incluso la más estable de estas combinaciones de solvente-cátodo no ha mostrado un adecuado desempeño en la batería en cuanto a la capacidad, eficiencia energética y ciclabilidad. La Figura 1.4 esquematiza los principales desafíos que enfrenta la batería de Li-O₂, entre los que se encuentran la estabilidad del electrolito, del cátodo, así como la pasivación del cátodo por la formación del Li_2O_2 .

Ningún electrolito a base de solventes orgánicos estudiado hasta la fecha para la batería de Li-O₂ ha mostrado suficiente estabilidad para que sea comercialmente viable. Se sabe que los electrolitos a base de carbonato, como los empleados en las baterías de iones de litio, promueven la formación irreversible de alquilcarbonato de litio (LiRCO_3 , con R $-\text{CH}_3$ o $-\text{C}_2\text{H}_5$) [9]. Incluso los solventes más estables, los éteres [8] y las amidas[20],

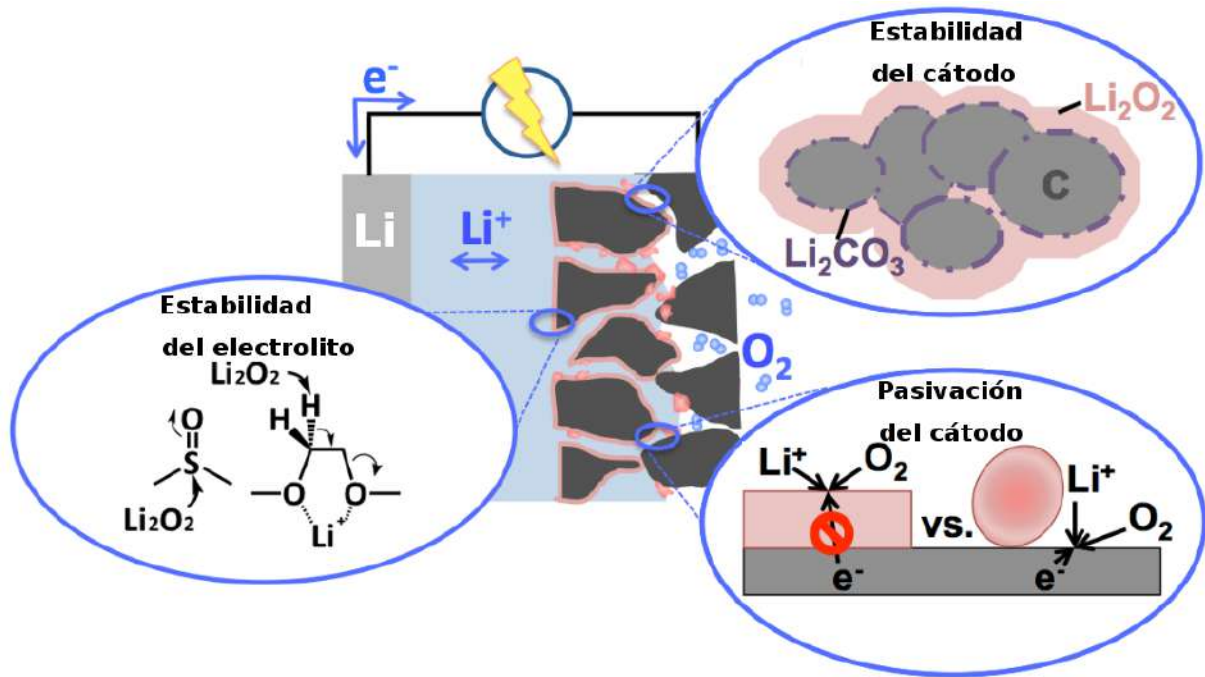


Figura 1.4: Tres desafíos críticos en el electrodo positivo de la batería de Li-O₂. Figura adaptada de Ref. [19]

participan en reacciones secundarias irreversibles en presencia del Li₂O₂ y/o sus intermedios electroquímicos (O₂ singlete, O₂⁻ y LiO₂) [19, 21, 22]. Se ha demostrado que en el cátodo esta descomposición forma productos secundarios sólidos, insolubles, fuertemente oxidantes y aislantes, como el Li₂CO₃, lo que lleva a un aumento de los potenciales de carga y a la posterior descomposición exacerbada del electrolito que limita la ciclabilidad [23, 24].

Al igual que los electrolitos, todos los carbones porosos estudiados hasta la fecha, pese a ser económicos y tener una alta superficie, han mostrado descomponerse en presencia de Li₂O₂ durante el funcionamiento de la celda. McCloskey y colaboradores, mostraron que las reacciones inducidas por Li₂O₂ con un cátodo de ¹³C conducen a la formación de Li₂CO₃ durante la carga [23]. Si bien los metales nobles y los catalizadores de la RRO y REO típicos son más inertes al Li₂O₂, se ha mostrado que también pueden llegar a catalizar reacciones secundarias [25, 26], por lo que la búsqueda de buenos catalizadores sigue siendo un tema de investigación abierto.

El Li₂O₂ es un aislante cuyo rango de energías electrónicas prohibidas (*band-gap*) es muy

amplio. La bajísima conductividad electrónica es la principal limitante de la capacidad y eficiencia energética de la batería de Li-O₂. En los solventes más estables, como los éteres que tienen un alto ND [27], el Li₂O₂ se forma de acuerdo al mecanismo en solución, el cual promueve la formación de partículas toroidales de Li₂O₂. Estas partículas grandes tienen la ventaja de que aumentan la capacidad de la batería pero son más difíciles de descomponer durante la carga, justamente por la dificultad del transporte de carga, provocando baja eficiencia energética. En solventes con bajo ND, como las glicinas, el Li₂O₂ se forma conforme al mecanismo de superficie que promueve la formación de películas o partículas de bajo espesor [13, 14]. La ventaja de este mecanismo es que el menor tamaño del producto de descarga permite un transporte de carga por efecto túnel lo cual facilita la descomposición y hace que no se requieran altos sobrepotenciales de carga, es decir, la batería presenta una alta eficiencia energética. La desventaja es que suele brindar una baja capacidad.

1.2.4. Estructura cristalina y electrónica del Li₂O₂

Para comprender en profundidad el mecanismo de la batería de Li-O₂ y encontrar maneras de solucionar los desafíos planteados es necesario conocer el detalle la estructura cristalina y electrónica del Li₂O₂.

La estructura cristalina del Li₂O₂ fue descrita por Cota *et al.* [28, 29] y pertenece al grupo espacial hexagonal *P63/mmc*. La Figura 1.5 a), muestra la correspondiente celda unidad, la cual posee 4 litios y 4 oxígenos. El litio se ubica en dos tipos de sitios cristalinos, el octaédrico (Li-Oct) y el trigonal (Li-Tri), mientras que los oxígenos están distribuidos en dos moléculas O₂, formando un arreglo de dímeros O₂⁻² insertados en una matriz de iones Li⁺. En esta estructura se pueden distinguir dos tipos de capas dispuestas de forma alterna a lo largo de la dirección *c*, una constituida por los dímeros O₂ coordinados por Li-Tri y la otra formada solamente por Li-Oct. La estructura electrónica del Li₂O₂ está dominada por los estados *p* de los dímeros O₂, que forman orbitales tipo moleculares cuyos niveles

electrónicos tienen energías que siguen la secuencia: σ_{pz} , π_{pxy} , π_{pxy}^* y σ_{pz}^* , como puede observarse en la densidad de estados (DOS) de la Figura 1.5 b). El cero de la DOS corresponde al nivel de Fermi del material. En el cristal de Li_2O_2 , los orbitales σ_{pz} , π_{pxy} y π_{pxy}^* , completamente ocupados forman las bandas de valencia, mientras que los estados vacíos de los orbitales antienlazantes, σ_{pz}^* , así como los estados s del Li, conforman las bandas de conducción. Como se mencionó antes, el Li_2O_2 es un aislante con un amplio *band-gap* electrónico. En la actualidad se desconoce el valor experimental del *band-gap* debido a la alta sensibilidad del Li_2O_2 a la humedad que hace que su manipulación sea compleja [30]. Cálculos de primeros principios como los que muestran la Figura 1.5 b) indican que el *band-gap* es del orden de ~ 6 eV. El detalle de estos cálculos será descrito en los capítulos siguientes.

Tal como se describió antes, este amplio valor de *band-gap* del Li_2O_2 es el causante de diferentes problemas, incluyendo la pasivación eléctrica del cátodo y la baja eficiencia energética. Esto sugiere que cualquier conductividad electrónica a través del Li_2O_2 en *bulk* (con *bulk* nos referimos al seno del material), debe ser por migración de defectos intrínsecos [31–36], o efecto túnel [14, 37]. También se ha discutido mucho en la literatura la posibilidad de que la conductividad ocurra por superficie o fronteras de grano [38–40]. Estos temas están ampliamente discutidos en el capítulo 3.

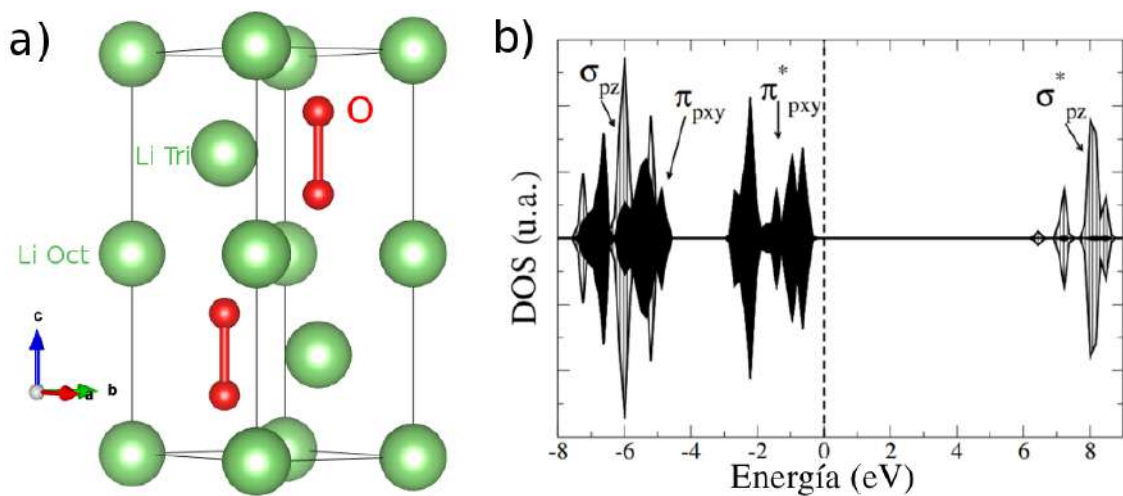


Figura 1.5: a) Celda unidad del cristal de Li_2O_2 y b) la DOS electrónica proyectada en los orbitales p del oxígeno. En negro liso (rayado) los estados p_{xy} (p_z) del O_2^{-2} .

1.2.5. Estrategias para mejorar la batería de Li-O₂

En la última década se han propuesto diversas estrategias con el objetivo de mejorar el desempeño de la batería de Li-O₂, entre las que se destacan el dopaje *in situ* y el uso de catalizadores y aditivos.

Respecto del dopaje *in situ*, este proceso ocurre gracias a la presencia de iones disueltos en el electrolito, que luego son incorporados al Li₂O₂ durante el proceso de formación [30, 41–44]. Esta metodología ha mostrado reducciones significativas en el sobrepotencial de carga [42–44], así como aumentos en la capacidad [41]. Estos resultados han sido principalmente atribuidos a mejoras en el transporte de carga del Li₂O₂ como consecuencia del dopaje pero todavía es un tema de discusión abierto [41, 43–45]. Una descripción más amplia de esta discusión se dará en el capítulo 3.

En cuanto al uso de catalizadores catódicos, estos han evidenciado tener un efecto en la vía de formación del Li₂O₂ [46–50], afectando la morfología de los depósitos [48]. Algunos resultados de pruebas en celda usando catalizadores han mostrado una reducción apreciable del potencial de carga [46, 48], al igual que aumentos en la ciclabilidad [47, 50]. Estas mejoras han sido principalmente atribuidas a la catálisis de la RRO y REO [47, 50]. Por otro lado, se ha reportado que los catalizadores pueden promover la formación Li₂O₂ amorfo [46, 49, 51, 52] o de fases secundarias como Li_{2-x}O₂ [49, 53]. En estas fases de baja cristalinidad, se ha estudiado que la concentración y movilidad de defectos intrínsecos es mayor [54–57], dando lugar a un aumento del transporte de carga en el Li₂O₂ defectuoso o amorfo [54–56, 58].

Otras estrategias ampliamente usadas han sido la de catalizadores solubles en el electrolito, a los cuales se les conoce como mediadores redox o la del uso de aditivos como el agua en pequeñas cantidades (unas cuantas ppms). Con ambas estrategias se ha logrado aumentar significativamente la capacidad de la BLO, incluso utilizando solventes de bajo ND, en los que predomina el mecanismo en superficie [15, 59, 60]. También se ha conseguido reducir el sobrepotencial de carga [61].

En esta tesis nos focalizaremos en el estudio las dos primeras estrategias, el dopaje *in situ* y el uso de catalizadores.

1.3. Objetivos del trabajo

En base a lo expuesto en las secciones anteriores, el objetivo general de esta tesis es contribuir al entendimiento y búsqueda de mecanismos que mejoren el desempeño de la batería de Li-O₂, específicamente aquellos relacionados a la capacidad y la disminución del sobrepotencial, los cuales están íntimamente relacionados con los procesos del formación y transporte de carga del Li₂O₂.

Los objetivos específicos

- Evaluar el efecto de los dopantes, en particular de los halógenos, en el transporte de carga del Li₂O₂ *bulk*.
- Estudiar la estructura electrónica de las superficies más estables del Li₂O₂ y evaluar su rol en el transporte de carga.
- Comprender el efecto del uso de óxido de cerio (CeO₂) como catalizador en el proceso de formación del Li₂O₂.
- Desarrollar una metodología experimental mediante AFM para caracterizar el proceso de formación y descomposición del Li₂O₂.

1.4. Esquema de la tesis

Esta tesis estudia a la batería Li-O₂, por un lado, desde el punto de vista teórico, realizando cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad y,

por otro, experimentalmente mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica electroquímica (EC-AFM).

En el **capítulo 3**, se describe el transporte de carga del Li_2O_2 *bulk* y el efecto de los halógenos como dopantes sustitucionales en la conductividad. De igual manera, se estudian la estructura electrónica de las superficies más estables del Li_2O_2 y cómo estas intervienen en el desempeño de la batería de Li-O_2 .

En el **capítulo 4**, se investiga el mecanismo de nucleación del Li_2O_2 en las superficies estequiométricas y reducidas más estables del CeO_2 .

Finalmente, en el **capítulo 5**, se describe la implementación de la técnica EC-AFM usada para estudiar experimentalmente la morfología del Li_2O_2 bajo diferentes condiciones de descarga y carga.

En el **capítulo 6**, se describen las conclusiones más relevantes que surgen de toda la investigación realizada, así como las perspectivas futuras.

Capítulo 2

Métodos y técnicas

En este capítulo se describirán la teoría de los métodos computacionales y las técnicas experimentales utilizadas a lo largo de la tesis.

2.1. Teoría del funcional de la densidad

Los electrones y los núcleos que constituyen la estructura de la materia conforman un sistema de muchos cuerpos fuertemente interactuantes y cuya ecuación de Schrödinger es imposible de resolver en forma exacta. El hamiltoniano no relativista que describe a un sólido tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

donde M es la masa de los núcleos, m_e la de los electrones, \vec{R} y \vec{r} las coordenadas de los núcleos y los electrones respectivamente y Z el número atómico. El primer término es el operador de energía cinética para los núcleos, el segundo para los electrones. Los últi-

mos tres términos describen la interacción de Coulomb entre electrones y núcleos, entre electrones, y entre núcleos, respectivamente. Teniendo en cuenta que los electrones son mucho más livianos que los núcleos y sus velocidades mucho mayores, es aceptable realizar la aproximación de Born-Oppenheimer, mediante la cual se asume que los electrones se ajustan instantáneamente a una dada posición de los núcleos. De esta forma, la energía cinética de los núcleos es cero, haciendo que el primer término en 2.1 desaparezca y el último término se reduce a una constante. El Hamiltoniano 2.1 resulta

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.2)$$

quedando de izquierda a derecha, la energía cinética de la nube de electrones, la energía potencial debido a las interacciones electrón-electrón y la energía potencial de los electrones en el ahora potencial externo de los núcleos. Es interesante notar que los términos cinético y electrón-electrón de la Ecuación 2.2 representa el sistema de muchos electrones interactuantes y no dependen del tipo de estructura que tengan las posiciones de los iones (una molécula, un átomo o un sólido), estos términos son universales. La información específica del sistema, es decir, qué tipo de núcleos iónicos hay y en qué posiciones están, está dada completamente por \hat{V}_{ext} .

2.1.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn [62] mostraron que la energía total del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo es un funcional de la densidad electrónica y puede escribirse como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.3)$$

con $F[\rho]$ un funcional universal, que depende sólo de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y no

del potencial $V_{ext}(\vec{r})$. Además probaron que el funcional de la energía total obedece un principio variacional, es decir que es minimizado por la densidad de carga del estado fundamental ρ_0 :

$$E[\rho] > E[\rho_0] = E_0 \quad . \implies \quad \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.4)$$

siendo E_0 la energía total del estado fundamental.

2.1.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham

Mientras que los trabajos de Hohenberg y Kohn no dan ninguna guía para construir el funcional de la energía, el formalismo desarrollado por Kohn y Sham [63] reemplaza el problema original de N electrones interactuantes por un problema auxiliar de partículas no interactuantes en un potencial efectivo que contiene información del potencial externo de los iones pero también de las propias interacciones cuánticas de los electrones. Esto permitió que la teoría del funcional densidad pudiera ser usada en la práctica. En particular, mostraron que la densidad queda determinada por la solución autoconsistente de un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger de una sola partícula, conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham y se escriben como:

$$[\hat{T}_0 + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.5)$$

en donde los orbitales de Kohn-Sham ϕ_i , son orbitales de un electrón y se relacionan con la densidad de carga del sistema, $\rho(\vec{r})$, mediante la suma sobre todos los orbitales ocupados i ,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (2.6)$$

donde el orbital ϕ_i es la función de onda de una partícula no interactuante con energía ε_i .

Por lo tanto, resolver en forma autoconsistente estas ecuaciones resulta también en un procedimiento para determinar la densidad de electrones que minimiza la energía, implicando un cálculo iterativo que puede describirse simplificadaamente con los siguientes pasos:

1. Definir una densidad electrónica de prueba como densidad inicial, $\rho(\vec{r})$.
2. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con la $\rho(\vec{r})$ de prueba, de ahí resulta un nuevo conjunto de funciones de onda, $\phi_i(\vec{r})$.
3. Volver a calcular $\rho(\vec{r})$ a partir de las nuevas $\phi_i(\vec{r})$ calculadas en el paso anterior.
4. Comparar la $\rho(\vec{r})$ nueva con la $\rho(\vec{r})$ de prueba. También se puede comparar la $E[\rho(\vec{r})]$ que tiene la forma

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_H[\rho]. \quad (2.7)$$

Si los valores de ρ y/o E son equivalentes a los de la iteración anterior con algún criterio de tolerancia a determinar, el sistema convergió. De lo contrario, se actualiza la $\rho(\vec{r})$ de prueba y se repite el procedimiento.

5. Finalmente, cuando el sistema convergió, la $\rho(\vec{r})$ y la $E[\rho(\vec{r})]$, son la densidad de carga y la energía del estado fundamental.

En DFT, la energía total es escrita según indica la ecuación 2.7. Los primeros dos términos describen la energía de partículas clásicas cargadas: $T_0[\rho]$ es la energía cinética del sistema no interactuante y $V_H[\rho]$ es la energía potencial debido a una interacción electrostática. La interacción de Coulomb entre partículas cuánticas va a afectar la energía cinética de los electrones interactuantes y además va a agregar términos de interacción de intercambio y correlación no contemplados por V_H . Toda esta información cuántica de

electrones interactuantes está contenida en el término V_{xc} . Dado que se desconoce la forma exacta del término de intercambio y correlación $V_{xc}[\rho]$, una variedad de funcionales de intercambio y correlación han sido desarrollados en la literatura. Una de ellas, es la aproximación local de la densidad LDA (por sus siglas en inglés). Esta establece que la energía de intercambio y correlación debida a una densidad de carga particular $\rho(\vec{r})$ se puede obtener dividiendo el material en volúmenes infinitamente pequeños, cada uno con densidad de carga constante. Cada uno de estos volúmenes contribuye a la energía de intercambio y correlación total en una cantidad igual a la energía de intercambio y correlación de un volumen idéntico lleno con un gas homogéneo de electrones, que tiene la misma densidad total que el material original en esa porción del espacio [64]. Por construcción, se espera que LDA funcione bien para sistemas con una densidad de carga que varía suavemente. Para los sistemas que se alejan de esta condición de “suavidad”, el funcional LDA tiende a sobreestimar la deslocalización de los electrones con la consecuente sobreestimación de las ligaduras en los enlaces químicos. El siguiente paso lógico para mejorar el LDA fue hacer que la contribución del intercambio y correlación de cada volumen infinitesimal incluyera además la variación de la densidad de carga de los volúmenes vecinos. Por lo que a esta aproximación se le conoce como la aproximación de gradiente generalizado GGA (por sus siglas en inglés).

En GGA, la presencia de un gradiente generalizado aumenta la energía de correlación y contrarresta, hasta cierto punto, la sobrestimación de la ligadura de los sistemas homogéneos en LDA [65]. GGA y extensiones adicionales que incluyen derivadas de orden superior de la densidad (meta-GGA), son denominadas colectivamente como funcionales semilocales porque la contribución a la energía de intercambio y correlación de cada punto en el espacio depende solo del valor y la derivada de la densidad en ese punto.

Aunque los funcionales locales y semilocales proveen adecuadas predicciones de muchas propiedades físicas y químicas, es sabido que tienen falencias importantes en determinadas situaciones. Algunos fenómenos particularmente problemáticos son: las interacciones de dispersión de Van der Waals [66], los materiales fuertemente correlacionados [67] y

los errores de deslocalización y auto-interacción [68, 69]. Todos estos problemas surgen de la dificultad de describir cabalmente las interacciones cuánticas entre los electrones.

Las interacciones de dispersión son, en principio, una forma de correlación electrónica, y se han desarrollado varias correcciones para tener en cuenta estos efectos [66]. En cuanto a los materiales fuertemente correlacionados, nos referimos típicamente a compuestos de metales de transición o tierras raras donde la energía asociada a las interacciones $e-e$ de los orbitales d y f resultan muy intensas y de valor comparable o superior a su energía cinética. El error de deslocalización como se mencionó antes se refiere a la tendencia de los funcionales semilocales a sobrestimar los enlaces en configuraciones de orbitales moleculares con ocupación fraccional [68, 69]. Los desafíos asociados con las correlaciones electrónicas fuertes y el error de deslocalización pueden ser mitigados mediante el uso de correcciones, como funcionales híbridos y DFT+U que describimos muy brevemente a continuación.

2.1.3. Funcional Híbrido

Algunos de los errores de LDA o GGA pueden ser mitigados incorporando intercambio exacto (es decir, energía de tipo Hartree-Fock). Por ejemplo, el funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) toma la forma [70, 71]

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{SR}(\mu) + (1 - \alpha) E_x^{GGA,SR} + E_x^{GGA,LR}(\mu) + E_c^{GGA} \quad (2.8)$$

donde E_x^{SR} es la energía de intercambio exacto de corto alcance, $E_x^{GGA,SR}$ y $E_x^{GGA,LR}$ son las contribuciones de corto y largo alcance a la energía de intercambio del funcional GGA [72], y E_c^{GGA} es la energía de correlación GGA. La familia de funcionales HSE tiene dos parámetros: un parámetro de apantallamiento μ que establece la escala de longitud para separar las interacciones entre corto y largo alcance, y el parámetro de mezcla α que determina la fracción de intercambio exacto incorporada para el corto alcance.

Este funcional al calcular la energía total con mayor precisión logra describir mejor propiedades que dependen de la energía del material, como el *band-gap*. No obstante, resolver este funcional tiene un mayor costo computacional (~ 10 veces) que los funcionales LDA y GGA.

2.1.4. La corrección de Hubbard-U

En el caso de materiales cuyos orbitales son muy localizados en el espacio, como los orbitales *d* de los metales de transición o los *f* de las Tierras Raras, la correlación electrónica que describen los funcionales locales o semilocales son insuficientes. Una consecuencia directa de este error es la subestimación del *band-gap* en los estados electrónicos de materiales conocidos como aislantes de Mott. La aproximación de Hubbard-U o DFT+U es una técnica para corregir parcialmente este problema. Esta aproximación consiste básicamente en describir la correlación electrónica del sistema agregando un término al hamiltoniano, proporcional al denominado parámetro de Hubbard $U_{ef} = U - J$, siendo U el término de repulsión coulombiana en el sitio y J representa la intensidad del término de intercambio. Diferentes implementaciones de esta corrección han sido propuestas, una de las más sencillas y más utilizadas, es la propuesta por Dudarev *et al.* [73] en la cual la energía total tiene la forma

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{\sigma} \frac{U_{ef}}{2} (Tr\rho^{\sigma} - Tr\rho^{\sigma}\rho^{\sigma}), \quad (2.9)$$

donde $Tr(\rho^{\sigma})$ es la traza de la matriz densidad de los electrones con una proyección dada de espín σ y lo mismo vale para la doble matriz $\rho^{\sigma}\rho^{\sigma}$. De esta forma, se puede demostrar que se penalizan los estados con ocupación fraccionaria promoviendo la apertura de un *band-gap* [73].

2.1.5. Ondas planas DFT

Todos los cálculos de DFT realizados en esta tesis, fueron llevados a cabo con el paquete de simulación Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [74–76], el cual utiliza condiciones periódicas de contorno para representar los sistemas. Esto lo hace especialmente útil para el estudio de materiales en estado sólido cristalino. Del teorema de Bloch en un sólido periódico, la función de onda para cada electrón puede escribirse en términos del producto de una onda plana y una función que tiene la misma periodicidad que la red [77]:

$$\phi_k(r) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

La precisión del cálculo DFT puede mejorarse sistemáticamente al incluir más ondas planas en el conjunto base. En la práctica, el número de ondas planas se determina especificando un corte de energía (*cutoff*) para el conjunto base de ondas planas.

En la Ecuación 2.10, con la onda plana se introduce el vector de onda, k , que está definido en el espacio recíproco. Como su nombre lo indica, los vectores k son los recíprocos de los vectores de posición en el espacio real, r . La descripción de los estados electrónicos en el espacio- k permite soluciones manejables para sistemas periódicos.

Uno de los factores que determina la precisión del cálculo DFT es el densado de la grilla de puntos k .

Si bien las ondas planas son un conjunto base conveniente para los sistemas periódicos, se requieren muchas ondas planas para tratar electrones fuertemente enlazados, como los electrones del *core*, los más cercanos al núcleo iónico. Por lo tanto, se emplea un pseudo-potencial que no trata explícitamente los electrones en la región del *core*. Dado que las propiedades físicas de los materiales y su reactividad dependen en gran medida de los electrones de valencia, esta aproximación ha mostrado ser muy eficiente. Los cálculos realizados en esta tesis usaron pseudo-potenciales con el método de proyector de onda

umentada (projector plane wave method PAW) [76, 78].

2.2. Microscopía de Fuerza Atómica

Una de las técnicas de caracterización experimental utilizada en esta tesis es la microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscope*), la cual forma parte de una familia de instrumentos denominados Microscopios de Barrido de Sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*), donde también se incluye el Microscopio de Efecto Túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*). El factor común en todas las técnicas de SPM es el uso de una sonda microscópica, la cual barre una superficie de interés, y las interacciones entre la sonda y la superficie se utilizan para producir una imagen de muy alta resolución de la superficie.

El AFM consta de una punta que actúa de sonda de barrido montada en el extremo de una micro-viga flexible conocida como *cantilever*. La fuerza de interacción entre la muestra y la punta luego de acercarse entre sí hace que el *cantilever* se desvíe hacia arriba o hacia abajo de acuerdo con la ley de Hooke. Estas deflexiones pueden detectarse con alta sensibilidad mediante un método óptico. Este consiste en hacer incidir un láser sobre la cabecera del *cantilever* y mediante un fotodetector dividido en cuatro cuadrantes, se colecta el haz reflejado (Figura 2.1 izquierda). De esta forma, se siguen las deformaciones del *cantilever* a su vez que se traducen a una señal digital. Mediante un arreglo de piezoeléctricos, el microscopio hace que la punta (o, alternativamente, la muestra) pueda ser desplazada en las tres dimensiones (Figura 2.1). Actualmente, se utilizan muchas variaciones diferentes de esta técnica. Estas incluyen modo “estático” o modo de contacto, donde la punta permanece en contacto constante con la muestra, y los modos “dinámicos” donde la punta tiene un contacto intermitente (*tapping*) o se mantiene a una distancia fija de la misma. En estos últimos dos casos, las fuerzas de interacción entre la sonda y la muestra pueden medirse en función de la distancia mediante el control de la desviación del *cantilever*, siempre que la constante del resorte del *cantilever* esté bien calibrada.

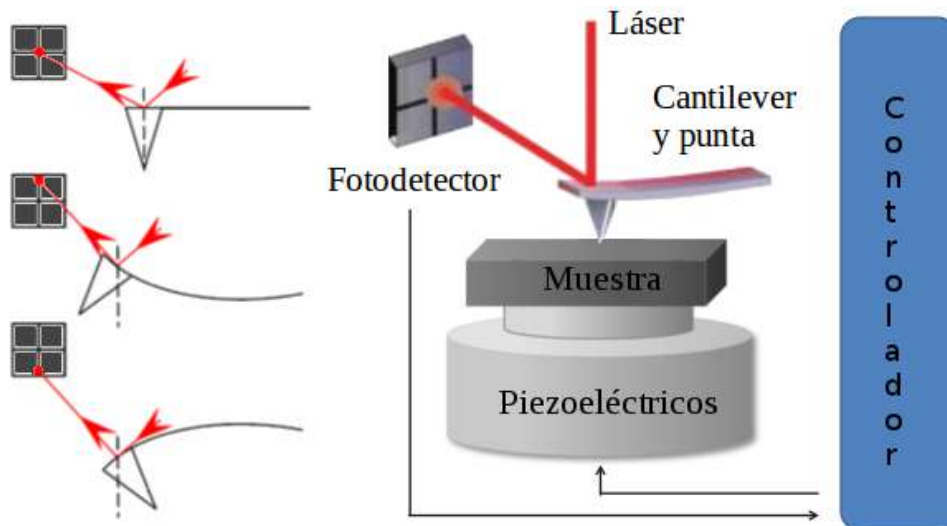


Figura 2.1: Esquema básico de cómo se procesan las desviaciones del *cantilever* (Izquierda) y las principales partes (Derecha) en un Microscopio de Fuerza Atómica.

2.2.1. Modos de escaneo

En la Figura 2.2, se ilustran esquemáticamente los regímenes de fuerza bajo los cuales se producen los principales modos de operación del AFM. Las fuerzas de interacción se bosquejan a medida que la punta se acerca y entra en contacto con la superficie, aumentando la distancia hacia la derecha. En esta Figura 2.2, las fuerzas repulsivas se muestran como positivas y las fuerzas atractivas como negativas. A grandes separaciones no hay fuerzas netas que actúen entre la punta y la superficie de la muestra. Cuando la punta y la superficie se acercan, las interacciones atractivas de Van der Waals comienzan a tirar de la sonda hacia la superficie. A medida que se hace contacto, la interacción neta se vuelve repulsiva.

El modo de operación más simple del AFM es el modo contacto, que se utilizó originalmente para escanear superficies en los primeros instrumentos. En este modo se utiliza un mecanismo de retroalimentación para mantener constante la desviación del *cantilever* y, por lo tanto, la fuerza entre la punta y la muestra. A medida que el *cantilever* se desvía, la altura z se altera para provocar un retorno a la desviación original o “setpoint”. Se supervisa el cambio en la posición z y esta información, en función de la posición x , y se utiliza para crear una imagen topográfica de la superficie de la muestra.

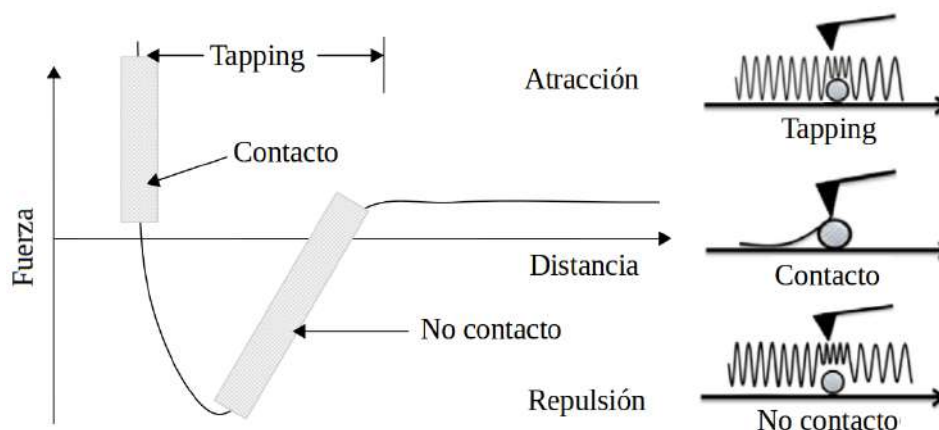


Figura 2.2: Diagrama ilustrativo de los regímenes de fuerza bajo los cuales opera cada uno de los tres modos de imagen AFM más comunes. La operación en modo de contacto está en el régimen de fuerza repulsiva, donde la sonda se presiona contra la superficie de la muestra, lo que provoca una desviación hacia arriba del *cantilever*. El modo sin contacto examina las fuerzas de largo alcance experimentadas antes del contacto real con la superficie. Con el contacto intermitente, la sonda oscila cerca de la superficie donde entra y sale repetidamente del contacto con la superficie.

En el modo *tapping*, el *cantilever* puede oscilar a un valor cercano a su frecuencia de resonancia. Cuando las oscilaciones ocurren cerca de la superficie de muestra, la amplitud de la oscilación cambiará a medida que se encuentre con una topografía diferente. Al igual que en el modo contacto, un mecanismo de retroalimentación altera la altura z para mantener la amplitud constante o “setpoint”, de este modo se minimizan daños que pueda causar la punta sobre la superficie, algo crucial en muestras blandas o débilmente adheridas al sustrato.

2.3. Microscopía de Fuerza Atómica Electroquímica EC-AFM

Los procesos más importantes en baterías son el resultado de reacciones de oxidación y reducción electroquímica que ocurren en interfaces sólido/líquido, es decir.



donde O es la especie oxidada y R es la especie reducida. Estos procesos pueden involucrar una secuencia de pasos incluyendo el transporte de iones hasta la superficie del electrodo, la adsorción de iones, la transferencia de electrones, la remoción del producto de la superficie del electrodo, las reacciones homogéneas acopladas en la solución, etc. Específicamente, las velocidades de las reacciones electroquímicas están fuertemente influenciadas por el potencial eléctrico, estructuras interfaciales e intermediarios o productos adsorbidos en la superficie del electrodo. Por lo tanto, una comprensión detallada de las complejas relaciones entre la adsorción, la reactividad superficial (catálisis, corrosión y pasivación) y las características estructurales interfaciales (morfología y cristalinidad) es esencial para establecer un control eficiente de los procesos electroquímicos.

La integración exitosa de una celda electroquímica en el EC-AFM requiere una comprensión de los elementos de control necesarios, incluidos los electrodos y la electrónica, así como también la presencia del electrolito, que puede afectar los materiales del *setup*.

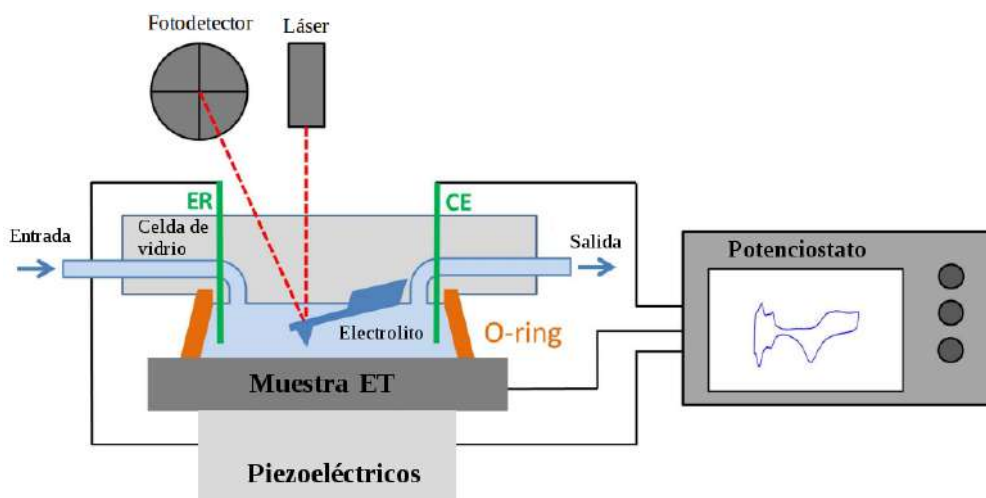


Figura 2.3: Esquema de la celda electroquímica utilizada en el EC-AFM.

Los electrodos usados en una celda electroquímica del EC-AFM (Figura 2.3) son denominados por su función en la celda. El electrodo de trabajo (ET), es el electrodo (sustrato) de estudio y normalmente está bajo un activo control de potencial o corriente. En él ocurre la transferencia de carga con las especies electroactivas a estudiar. El electrodo de referencia (ER) permite fijar el potencial aplicado/medido del electrodo de trabajo. El tercer electrodo, es el conocido contraelectrodo (CE) o electrodo auxiliar que cierra el circui-

to. La corriente circulará entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo mientras que no circulará corriente a través del electrodo de referencia. Los tres electrodos deben estar en contacto con una solución que contenga iones transportadores de carga, llamado electrolito soporte.

2.4. Técnicas electroquímicas

A continuación, se describirán las técnicas usadas en la caracterización realizada en el EC-AFM, que incluyen las técnicas de voltametría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA).

2.4.1. Voltametría cíclica

Normalmente, cuando el sistema está en equilibrio no circula corriente entre el ET y el CE; es la situación de circuito abierto. El potencial que mide el potenciostato cuando el sistema se encuentra en este estado se conoce como potencial de circuito abierto o OCP (por sus siglas en inglés). Si partiendo de este estado se varía el potencial a un valor mayor ($V > V_{OCP}$), circulará una corriente desde el ET hacia el CE, en otras palabras, los electrones circularán desde el CE hacia el ET. Este escenario se traduce (por convención) como una corriente positiva o anódica y el proceso que ocurre en el electrodo de trabajo es una oxidación. Si en cambio el salto de potencial se realiza a potenciales menores al potencial de OCP ($V < V_{OCP}$), se tendrá una corriente negativa, conocida como corriente catódica y el proceso será el de reducción sobre el ET. Estas corrientes generadas luego de la perturbación del sistema se dividen en dos componentes: la componente farádica y la no farádica, siendo el intercambio de electrones de una especie redox y el electrodo un proceso farádico y la redistribución de cargas eléctricas en la cercanía del electrodo, producidas por cambios en la distribución de las moléculas cargadas o en la orientación de los dipolos eléctricos, un proceso no farádico o capacitivo.

La voltimetría cíclica consiste en registrar la corriente cuando se aplica una rampa de potencial, a velocidad constante v desde un potencial inicial V_i hasta un potencial final V_f y luego nuevamente hacia el potencial inicial (Figura 2.4 a).

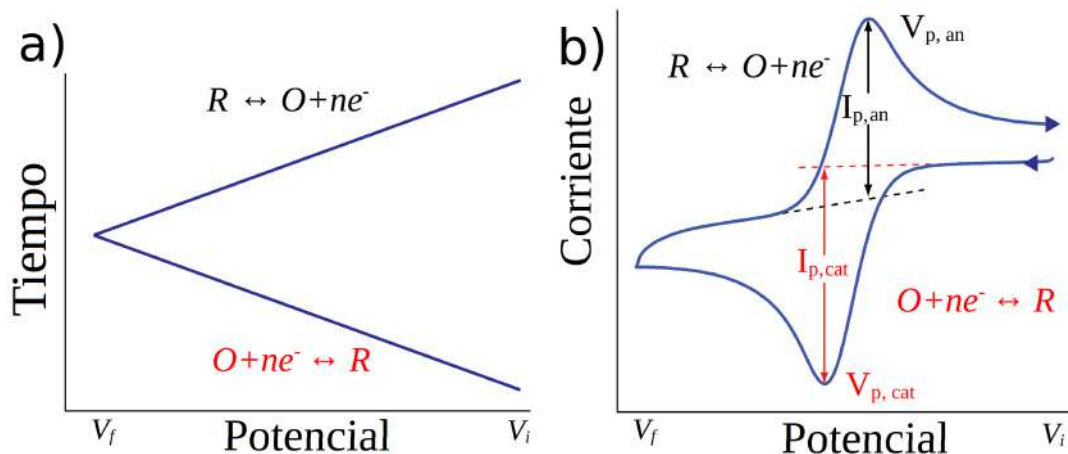


Figura 2.4: a) Un ciclo de la señal del potencial de excitación en función del tiempo, que muestra el potencial inicial V_i y el potencial final V_f . b) Voltagrama representativo para una reacción redox tipo $O + ne^- \leftrightarrow R$. En el gráfico se señala la posición de los picos anódico y catódico como $I_{p,an}/V_{p,an}$ y $I_{p,cat}/V_{p,cat}$.

La Figura 2.4 b, muestra la representación gráfica de la respuesta de corriente en función del potencial aplicado (denominada como voltamperograma o voltagrama). En ella se pueden observar como picos los procesos de oxidación $I_{p,an}/V_{p,an}$ y reducción $I_{p,cat}/V_{p,cat}$ de especies electroactivas presentes en el electrolito. La forma exacta de estas curvas depende del tipo de proceso que tiene lugar en el ET. Los límites de potencial definen las reacciones que pueden ocurrir en el ET, y la velocidad de barrido del potencial define la escala de tiempo en la que se examina el proceso electroquímico.

2.4.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica en la cual el potencial del ET es polarizado a un potencial fijo durante un cierto tiempo, durante el cual se registra la evolución en corriente que fluye por el mismo. La polarización genera un salto de potencial que apartan al ET del equilibrio. El experimento se diseña de modo tal que la corriente censada tenga origen en el proceso farádico de interés. En la Figura 2.5 a, se muestra esquemáticamente la señal

del potencial aplicado en función del tiempo en un experimento de cronoamperometría con dos saltos de potencial. La Figura 2.5 b, muestra la correspondiente respuesta en corriente como función del tiempo.

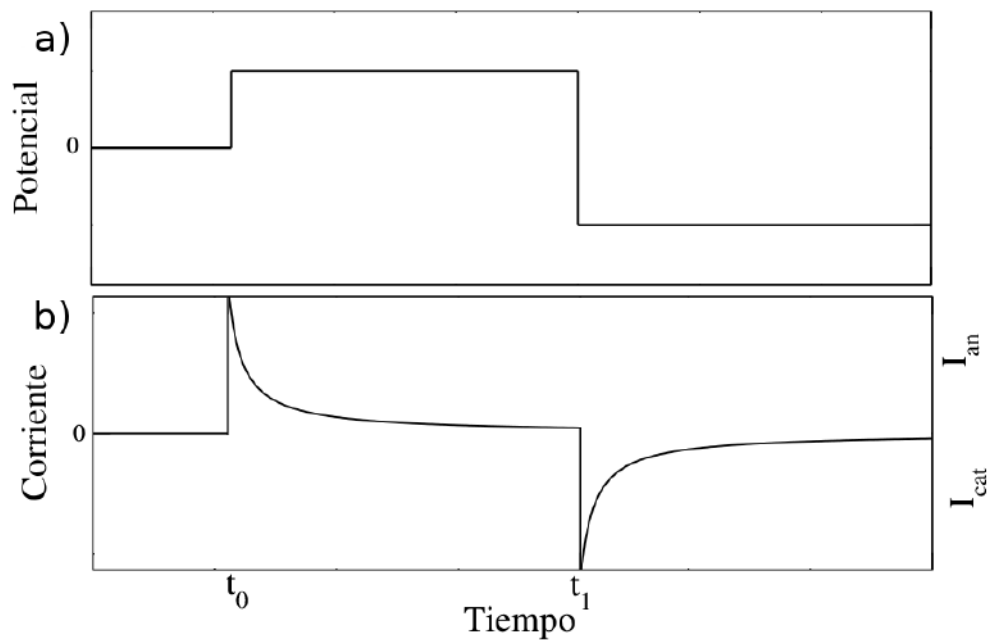


Figura 2.5: a) Potencial en función del tiempo para un experimento de cronoamperometría con dos saltos de potencia. b) Respuesta en corriente para cada salto potencial, I_{an} e I_{cat} .

De forma similar, en la cronopotenciometría se aplica un salto de corriente, y se registra el cambio de potencial generado.

Capítulo 3

La conductividad del Li_2O_2 y el efecto de los halógenos como dopantes

3.1. Conductividad del *bulk* de Li_2O_2

Existen principalmente dos mecanismos propuestos para explicar el transporte de carga a través del *bulk* de Li_2O_2 . Estos son la conducción mediada por la migración de defectos intrínsecos (polarones y vacancias de Li) y por efecto túnel.

Desde el punto de vista experimental, la conducción mediada por defectos intrínsecos fue estudiada por Gerbig *et al.* [34] quienes midieron la conductividad DC y AC del Li_2O_2 microcristalino. Los resultados demostraron que las vacancias de litio son los portadores mayoritarios de la conductividad iónica (σ_{ion}) $\sim 10^{-10}$ - 10^{-9} S.cm⁻¹ a 100 °C, mientras que la conductividad electrónica es alrededor de dos órdenes de magnitud menor a la misma temperatura y aumenta con la presión de oxígeno, lo que indica que la conductividad electrónica es por huecos (los electrones se consumen tras la incorporación de oxígeno). Estos resultados fueron confirmados más tarde por Dunst *et al.* [35], quienes también mostraron que la conductividad total de muestras microcristalinas utilizadas como refe-

rencia era muy baja ($3,4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$), pero utilizando un molino de bolas para reducir el tamaño de grano lograron un aumento de la conductividad hasta $1,1 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$, siendo la contribución electrónica menos del 10% de la total.

Los polarones son cuasipartículas compuestas de cargas (electrones o huecos) localizadas que están acopladas a distorsiones locales de la estructura cristalina.

Para el cristal de Li_2O_2 , la existencia de un polarón está asociada con la presencia de electrones o huecos extra que se localizan en los iones peróxido (O_2^{-2}). En particular, Radin y Siegel encontraron que el polaron de hueco, p^+ , es energéticamente más favorable que el p^- por 560 meV [33]. Este polarón es formado al remover un electrón de orbital $\pi_{p_{xy}}^*$, lo cual conduce a la formación de un ion superóxido O_2^- con una distancia entre oxígenos d_{O-O} reducida a 1,32 Å en comparación al 1,47 Å del O_2^{-2} , como se muestra en la Figura 3.1 a). La DOS de la Figura 3.1 b), muestra cómo los estados localizados del p^+ (rojo sólido) aparecen dentro del *band-gap* y se genera un incremento en la separación entre los estados enlazante-antienlazante debida a una mayor repulsión de Coulomb en la dirección c , consecuencia de la reducción de la d_{O-O} en p^+ .

El otro defecto intrínseco más abundante en el Li_2O_2 es la vacancia de Li^+ , que simplemente es la ausencia de un ion de litio. Este defecto no genera cambios sustanciales en la estructura electrónica del material. Utilizamos la notación V_{Li}^- para denominarlo. El signo “-” indica que al estar ausente el Li^+ , el sitio del defecto queda con carga negativa respecto de la situación sin defectos.

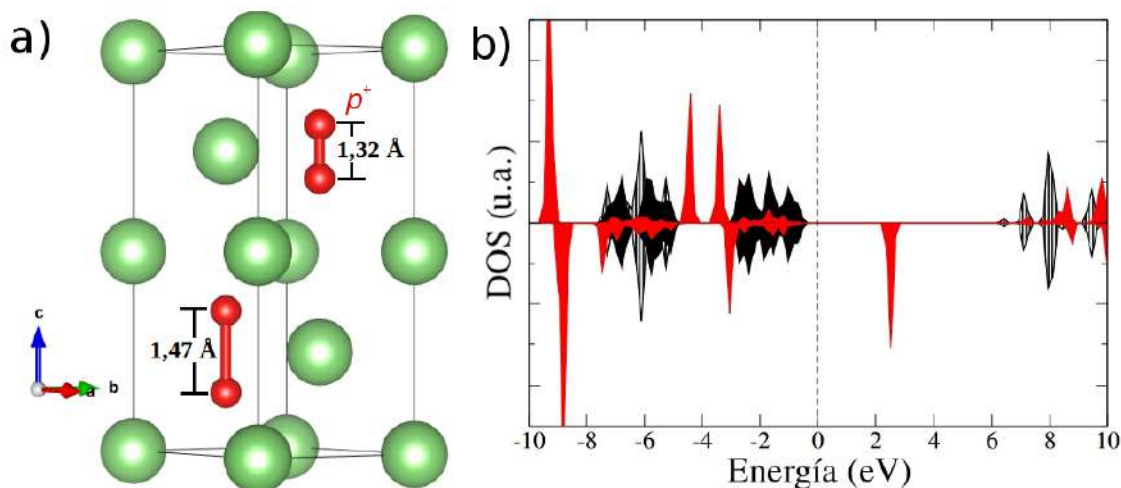


Figura 3.1: a) Celda unidad de la estructura cristalina del Li_2O_2 . Se indica al ion inferior peróxido O_2^{-2} y al ion superior superóxido O_2^- , este último equivalente al p^+ . b) DOS proyectada en los orbitales p . En negro solido (rayado) los estados $p_{xy}(p_z)$ del O_2^{-2} y en rojo solido del O_2^{-2} (p^+) obtenidas con DFT-HSE.

Por otro lado, la conducción por efecto túnel surge como consecuencia del solapamiento de la función de onda de los estados electrónicos del sistema conformado por el depósito y el cátodo. Para estudiar este tipo de mecanismo de conducción en la BLO, Luntz y colaboradores [14] recurrieron a experimentos electroquímicos utilizando un par redox reversible y un modelo de transporte de carga metal-aislante-metal MAM ($\text{Au}|\text{Li}_2\text{O}_2|\text{Au}$) basado en cálculos de primeros principios, a través de películas delgadas de Li_2O_2 producidas durante la descarga de la BLO. Ellos encontraron que la abrupta caída del potencial de la BLO, conocida como “*muerte súbita*”, consecuencia de la pasivación del cátodo, ocurre cuando el espesor de la película es superior a ~ 10 nm. El modelo teórico mostró que esto se debe a que la corriente túnel de huecos hacia la interfaz Li_2O_2 -electrolito no es suficiente para soportar la electroquímica de la BLO cuando el espesor del depósito supera el ancho crítico.

Un tercer mecanismo de transporte de carga que ha sido considerado en la literatura, es la existencia de canales de conducción en las superficies o bordes de grano del Li_2O_2 . Este mecanismo será discutido ampliamente al final de este capítulo.

3.2. El efecto de los halógenos como dopantes

Como mencionamos en el capítulo 1, una de las estrategias exploradas para mejorar la BLO es el dopaje del Li_2O_2 . Experimentalmente, hay pocos trabajos que estudien el papel de los dopantes en el transporte de carga de este material [34, 41–43]. En un intento por aumentar la conductividad iónica Gerbig *et al.* [34] doparon el Li_2O_2 con Cl. En este trabajo asumieron que el Cl^- se comporta como un dopante donador al reemplazar un dímero de oxígeno, que promueve el aumento de las concentraciones de V_{Li} que, a su vez, aumentarían la conductividad iónica. Los resultados reportados muestran que la σ_{ion} del Li_2O_2 dopado con Cl tiene el mismo orden de magnitud que en la muestra no dopada (aumentando solo un factor tres). Los autores señalan que el aumento observado en la σ_{ion} fue menor al esperado, ya que el análisis químico indica una composición de 4900-6000 ppm Cl frente a 15 ppm de impurezas donoras de otros cationes metálicos.

Recientemente, Nakanishi *et al.* [41] exploraron el efecto del dopaje con halógenos en las BLO, mostrando que al agregar LiCl al electrolito la capacidad de la BLO es notablemente mayor que cuando se agrega LiF, LiBr o LiI. Los autores encontraron que hasta el 7% en moles de Cl con respecto a los átomos de Li se incorporaron a los depósitos de Li_2O_2 y, realizando un análisis de CAFM (Conductive atomic force microscopy) concluyen que la gran capacidad obtenida en la BLO era debida a que los depósitos de Li_2O_2 dopados con Cl tenían una conductividad electrónica mayor que el Li_2O_2 prístino. Estos resultados son altamente cuestionables pues exponen la muestra al aire antes de la medida, con lo cual no están midiendo la conductividad del Li_2O_2 originalmente formado.

A pesar de los trabajos recién mencionados que estudiaron el dopaje del Li_2O_2 como una posible ruta para mejorar el rendimiento de las BLO, todavía quedan muchas preguntas abiertas importantes como: ¿pueden los dopantes mejorar efectivamente la conductividad del Li_2O_2 en *bulk*?; ¿Los dopantes afectan la morfología de los depósitos o el mecanismo de conducción?; ¿Es el proceso de incorporación del dopante reversible y/o afecta la ciclabilidad? En esta sección intentaremos abordar la cuestión del efecto de los dopan-

tes en la conductividad. En particular, realizamos cálculos desde primeros principios para estudiar las propiedades electrónicas del Li_2O_2 dopado con halógenos. Calculamos las energías de formación de F, Cl, Br y I como dopantes sustitucionales, defectos intrínsecos como p^+ , p^- y V_{Li} , así como también estudiamos la formación de defectos compuestos. Luego calculamos las barreras de migración de los defectos cargados más favorables y comparamos los casos dopados y sin dopar.

3.2.1. Detalles del cálculo

Todos los resultados reportados en la parte principal de este capítulo fueron obtenidos considerando el funcional híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE), usando como base el funcional GGA en el formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), realizando cálculos para el punto Γ como único punto k y tomando como parámetro de mezcla $\alpha = 0,48$. Debido a que no se conoce el valor experimental de *band-gap* del Li_2O_2 (lo cual resalta la importancia a realizar cálculos de primeros principios) informamos los resultados obtenidos para este valor particular de α porque es el que reproduce el promedio del *band-gap* calculado por los métodos autoconsistentes más precisos GGA+ G_0W_0 y GGA+scGW [33, 39]. Se utilizó un conjunto base de ondas planas con un límite de 400 eV y las estructuras fueron optimizadas hasta que las fuerzas que actúan sobre los átomos relajados estuvieran por debajo de $0,02 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$. Todos los cálculos fueron realizados con polarización de espín. Estos parámetros han sido previamente utilizados en la literatura para el Li_2O_2 [38, 40, 55].

Para calcular las energías de formación de los diferentes defectos, se utilizó una supercelda de $3 \times 3 \times 2$ celdas unidad de Li_2O_2 con un dopante por supercelda o defecto intrínseco por celda. También se calcularon las energías de formación de los defectos cargados más relevantes utilizando una supercelda $4 \times 4 \times 2$ y verificamos que tuviera una convergencia en tamaño razonable, en acuerdo con reportes previos [33]. Se calcularon los parámetros de red $a = b$ y c de la celda unidad, obteniendo $3,06 \text{ \AA}$ y $7,48 \text{ \AA}$, respectivamente, en

buen acuerdo con valores experimentales informados (3,14 Å y 7,64 Å) [79]. Para evitar tensiones espurias por cuestiones de tamaño, mantenemos los valores de a y c fijos para las superceldas que contienen los defectos, y se permitió que las posiciones internas se relajen. Curiosamente, los parámetros de red obtenidos con GGA en formalismos de PBE concuerdan mejor con los experimentos. Sin embargo, desafortunadamente el *band-gap* es subestimado y no es posible estabilizar los p^+ que, como ha sido mostrado en numerosas ocasiones, es el defecto positivo más favorable en el Li_2O_2 [31, 33]. Por lo tanto, es imperioso recurrir a funcionales más complejas y demandantes computacionalmente, como HSE.

Las energías de formación de los diferentes defectos intrínsecos y dopantes halógenos en el Li_2O_2 fueron calculadas y reportadas anteriormente por Radin *et al.* [33, 45] En este trabajo probaron diferentes tipos de defectos, tanto sustitucionales como intersticiales y con distintos estados de carga. En este capítulo, primero reproducimos las energías de formación informadas por Radin *et al.* [33, 45], luego calculamos las energías de formación de los otros tipos de defectos relacionados, y analizamos el efecto de los dopantes en las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte. Pusimos especial énfasis en evaluar el papel de los iones halógenos como dopantes donores en el Li_2O_2 .

Anteriormente se mostró que los sitios intersticiales son energéticamente desfavorables [45], por lo tanto nos concentramos en los defectos sustitucionales. Además, los espectros de difracción de rayos X (DRX) del producto de descarga de la BLO reportados por Matsuda *et al.* [41], revelan el mismo patrón que corresponde a Li_2O_2 tanto en presencia como en ausencia de LiCl en el electrolito. Igualmente, el análisis de DRX de las muestras de Li_2O_2 dopadas con Cl sintetizadas por Gerbig *et al.* [34] indican que no hay formación de LiCl. Estos resultados descartan la formación en cantidad significativa de fases secundarias segregadas. De este modo, simulamos el *bulk* $\text{Li}_2\text{X}_x\text{O}_{2-2x}$ ($\text{X}=\text{F},\text{Cl},\text{Br},\text{I}$) considerando que los dopantes son defectos sustitucionales distribuidos homogéneamente a lo largo del producto de descarga.

Los posibles sitios de sustitución de halógenos son: Li-Oct, Li-Tri, O atómico y el molécu-

la de O₂. Realizamos los cálculos para todos los halógenos en todos estos posibles sitios cristalinos y el que resultó más favorable energéticamente es el reemplazo de un dímero de O₂ por un halógeno. Además de los defectos intrínsecos más comunes del Li₂O₂ (el p⁺ y V_{Li}⁻), se consideran diferentes estados cargados del sistema dopado con el halógeno junto con varios tipos de complejos, halógeno-V_{Li} y halógeno-polarón, como se mostrará más adelante.

La energía de formación de un defecto X con carga q , $E_f(X^q)$, se calcula de acuerdo a:

$$E_f(X^q) = E_0(X^q) - E_0(bulk) - \sum_i n_i \mu_i + q \varepsilon_F + E_{MP1}, \quad (3.1)$$

donde $E_0(X^q)$ y $E_0(bulk)$ son las energías totales de la supercelda con y sin el defecto, respectivamente, n_i es el número de átomos de la especie i que han sido agregados ($n_i > 0$) o removidos ($n_i < 0$) de la supercelda sin defecto, μ_i es el potencial químico de esa especie, ε_F es el nivel de Fermi relativo al máximo de la banda de valencia (MBV) y $E_{MP1} = \frac{q^2 \alpha_M}{2 \varepsilon L}$, es la corrección monopolar de tamaño finito de Makov-Payne [80]. α_M es la constante de Madelung, estimada en este caso para una estructura cúbica simple de lado $L = 10,25 \text{ \AA}$, y $\varepsilon = 10$ es la permitividad promedio de Li₂O₂, calculada usando la teoría de perturbación del funcional de la densidad (con el funcional GGA). El nivel de Fermi se determina al elegir el punto a lo largo del *band-gap* del Li₂O₂ que satisface la condición de neutralidad de carga, $\sum_i q c^0(X^q) = 0$, donde $c^0(X^q)$ es la concentración de equilibrio correspondiente al defecto X^q . Esta concentración está relacionada con la energía de formación de la ecuación 3.1 por:

$$c^0(X^q) = D_X e^{-\frac{E_f(X^q)}{k_B T}}, \quad (3.2)$$

siendo D_X la densidad de sitios disponibles para el defectos. Según lo discutido por Radin *et al.* [45] y las referencias allí incluidas, la condición de neutralidad de carga es adecuada

para sistemas grandes en comparación con la longitud de apantallamiento del Li_2O_2 (~ 10 nm), como es el caso de los dos trabajos experimentales informados sobre Li_2O_2 dopado con Cl [34, 42]. En la Apéndice A se informan los detalles del cálculo del potencial químico de las diferentes especies involucradas.

3.2.2. Resultados y discusión

3.2.2.1. Formación de defectos con Cl

En la Figura 3.2 a)-d), se muestran las DOS correspondientes a algunos de los defectos energéticamente más favorables asociados con Cl. La notación utilizada para los defectos es la siguiente: el superíndice indica la carga efectiva q del defecto y el subíndice indica el sitio cristalino que se está reemplazando. Por ejemplo el defecto $\text{Cl}_{\text{O}_2}^+$ corresponde a un Cl que reemplaza un dímero de O_2 y se remueve un electrón del sistema. En la Figura 3.2 a), se observa que para el caso de $\text{Cl}_{\text{O}_2}^+$ la banda p del Cl (en azul) está llena y no hay polarones, todos los dímeros (en negro) dan como resultado un estado de valencia -2, cuya DOS es muy similar al caso estequiométrico (Figura 3.1 b). Es importante tener en cuenta que según los cálculos de carga de Bader, si bien el defecto tiene una carga efectiva +1 (respecto de la situación estequiométrica sin dopaje), el ión Cl tiene un estado de valencia -1 (esperable para un halógeno), lo mismo vale para el F, Br y Ir (Apéndice A Tabla A.2). En la Figura 3.2b, para el complejo $\text{Cl}_{\text{O}_2}^+ - \text{V}_{\text{Li}(\text{Tri})}^-$, que implica que se reemplaza un dímero O_2 por un Cl, se quita un electrón del sistema y además se remueve un ion de Li^+ , la DOS es similar al caso anterior (Figura 3.2a) porque ni el Cl ni la V_{Li} modifican la valencia -2 de los dímeros restantes. Esto ocurre porque no hay carga neta agregada o removida respecto del sistema neutro. A diferencia de estos dos últimos casos, el complejo $\text{Cl}_{\text{O}_2}^+ - \text{V}_{\text{Li}(\text{Tri})}^0$ y el defecto $\text{Cl}_{\text{O}_2}^0$ muestran formación de polarones (en rojo). En el primer caso, Figura 3.2 c), se muestra que se forma un p^+ (rojo sólido), mientras que en el caso de defecto de Cl neutro (Figura 3.2d) se forma un polarón de electrón, p^- , en el dímero vecino (rojo rayado).

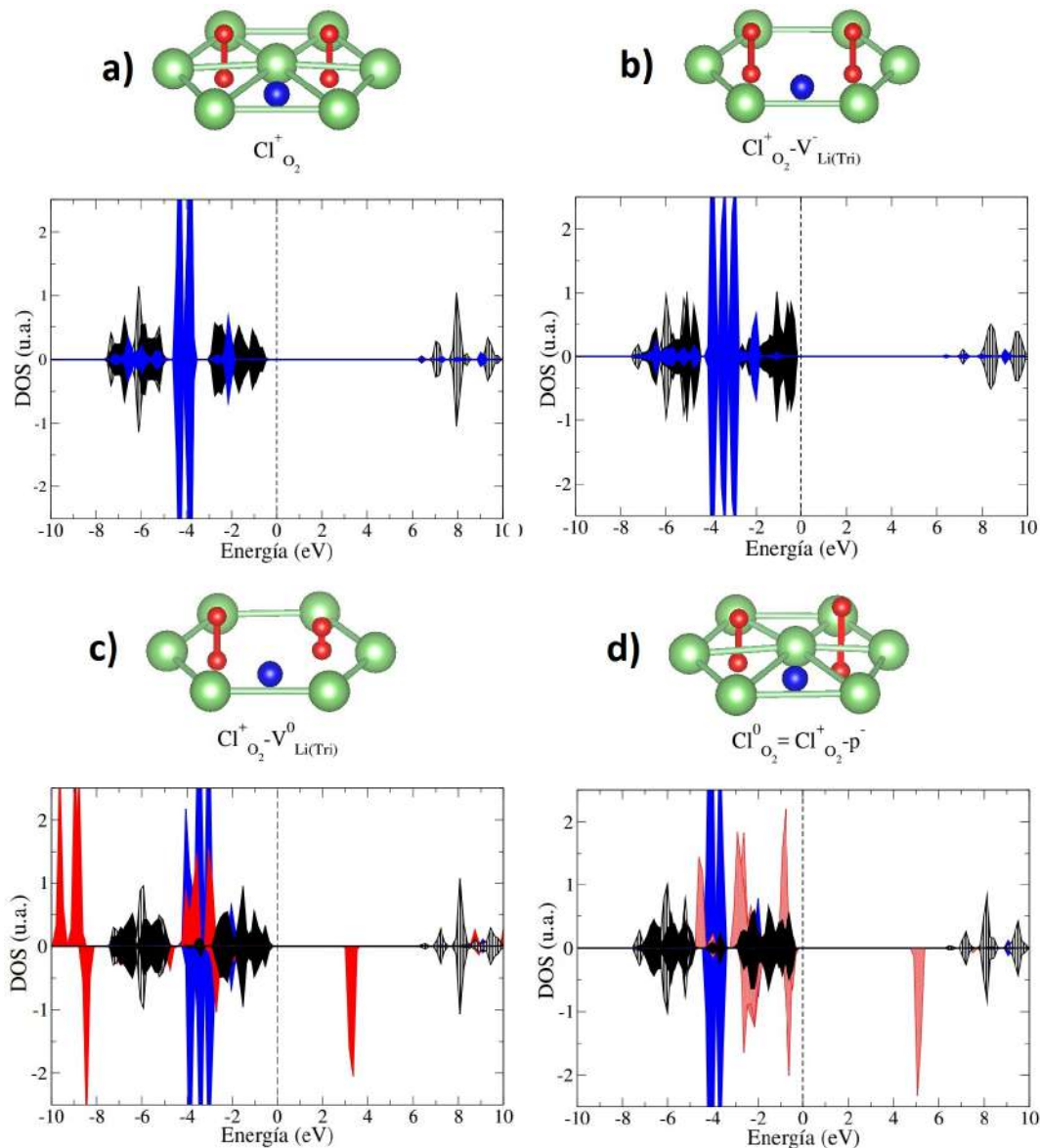


Figura 3.2: DOS proyectada en los orbitales- p del oxígeno en el Li_2O_2 dopado con Cl para los casos: a) $\text{Cl}^+_{\text{O}_2}$, b) $\text{Cl}^+_{\text{O}_2} - \text{V}^-_{\text{Li(Tri)}}$, c) $\text{Cl}^+_{\text{O}_2} - \text{V}^0_{\text{Li(Tri)}}$ y d) $\text{Cl}^0_{\text{O}_2}$. En negro sólido (rayado) los estados $p_{xy}(p_z)$ para los dímeros O_2^{-2} . En rojo los estados p de los p^+ y p^- en los dímeros O_2^- y O_2^{-3} , respectivamente, en azul los estados p del Cl. En la parte superior de cada gráfico, se presenta el entorno estructural correspondiente, donde las esferas verde, roja y azul representan Li, O y Cl, respectivamente.

Es interesante observar que en el Li_2O_2 sin dopar, la ganancia de energía por localizar un hueco (formar un p^+) frente a estar deslocalizado, es de alrededor de 906 meV. En presencia del dopante, la configuración deslocalizada no es ni siquiera estable. Esto se debe a que en el sistema dopado, los dímeros de oxígeno cercanos están más alejados entre sí (en promedio), por lo que no es posible formar bandas metálicas. Los dímeros de oxígeno siempre prefieren absorber o expeler la carga en forma de polarones, a pesar

de que se debe pagar un costo energético debido a la distorsión estructural. Teniendo en cuenta esto, junto con las diferentes DOS proyectadas (Figura 3.2) y el análisis de Bader (Tabla A.2), se puede deducir que las uniones iónicas en el Li_2O_2 no se modifican por la presencia del dopante.

En general, con respecto a las propiedades electrónicas del Li_2O_2 dopado con Cl, podemos concluir que los defectos de Cl promoverán al menos la formación de p^- o p^+ , pero los estados metálicos no se espera que sean estables. De hecho, también hemos comprobado que esta situación persiste en configuraciones con concentraciones más altas de Cl, cercanas a las estudiadas por Matsuda *et al.* [41], en las que ambos p^- y p^+ permanecen estables en sitios cercanos al dopante. Por lo tanto, si el dopaje con Cl puede mejorar la conductividad electrónica como lo sugiere Matsuda *et al.* [41], se tendrá que analizar en términos de la migración de los polarones descritos anteriormente. Antes de hacer eso, calculamos el costo energético para formar todos los defectos estudiados a través de la Ecuación 3.1.

La Figura 3.3 muestra las energías de formación calculadas en función del nivel de Fermi relativo al máximo de la banda de valencia (MBV) de los diferentes defectos con Cl, así como las energías de formación de los defectos intrínsecos más dominantes del Li_2O_2 , es decir, V_{Li}^- , p^+ y $V_{Li}^0 = V_{Li}^- - p^+$.

Las energías de formación calculadas y las correspondientes concentraciones de equilibrio obtenidas para el nivel de Fermi que satisfacen la condición de neutralidad se muestran en la Tabla 3.1.

Es de resaltar que ninguno de los defectos calculados asociados con Cl modifican el nivel de Fermi del Li_2O_2 prístino, si se impone la condición de neutralidad de carga. El efecto de considerar los defectos de Cl es insignificante, ya que la concentración depende exponencialmente de la energía de formación. Los defectos de Cl más estables son primero $\text{Cl}_{\text{O}_2}^+$, seguido del $\text{Cl}_{\text{O}_2}^+ - V_{Li(Tri)}^-$. Ninguno de ellos implica la formación de polarones, y todos los dímeros permanecen en el estado de valencia -2.

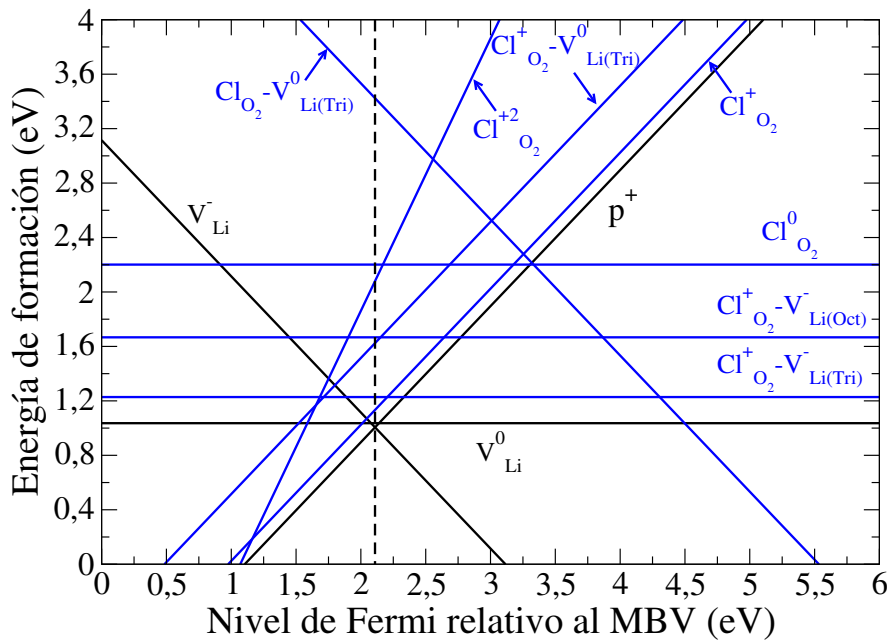


Figura 3.3: Energías de formación calculadas de todos los defectos con Cl (azul), junto con defectos intrínsecos del Li_2O_2 (negro) como V_{Li}^- , p^+ y V_{Li}^0 . La línea discontinua vertical muestra el nivel de Fermi que satisface la neutralidad de carga.

Tabla 3.1: Energías de formación y concentraciones de equilibrio calculadas para defectos intrínsecos y los defectos con Cl. Los valores se obtienen estableciendo E_F en la neutralidad del carga.

Defectos	$E_f(X^q)$ [eV]	$c^0(X^q)$ (cm^{-3})
p^+	0,99	$2,0 \times 10^5$
$\text{V}_{\text{Li}(\text{Tri})}^-$	0,99	$2,0 \times 10^5$
$\text{V}_{\text{Li}(\text{Tri})}^0$	1,03	$4,1 \times 10^4$
$\text{Cl}_{\text{O}_2}^+$	1,14	$5,0 \times 10^2$
$\text{Cl}_{\text{O}_2}^+ - \text{V}_{\text{Li}(\text{Tri})}^-$	1,22	$2,1 \times 10$
$\text{Cl}_{\text{O}_2}^+ - \text{V}_{\text{Li}(\text{Tri})}^0$	1,62	$1,2 \times 10^{-6}$
$\text{Cl}_{\text{O}_2}^+ - \text{V}_{\text{Li}(\text{Oct})}^-$	1,67	$3,1 \times 10^{-7}$
$\text{Cl}_{\text{O}_2}^{+2}$	2,09	$7,9 \times 10^{-15}$
$\text{Cl}_{\text{O}_2}^0$	2,20	$9,7 \times 10^{-17}$
$\text{Cl}_{\text{O}_2}^0 - \text{V}_{\text{Li}(\text{Oct})}^-$	3,40	$1,4 \times 10^{-37}$

El defecto de Cl neutro da como resultado Cl^- acoplado a un p^- formado en un dímero O_2^{-3} vecino. Se puede observar en la Tabla 3.1 que este defecto es más inestable que $\text{Cl}_{\text{O}_2}^{+2}$. Por lo tanto, se puede concluir que en presencia del dopante es más fácil crear un p^+ que un p^- , algo que también ocurre en el Li_2O_2 sin dopar [33]. La distorsión

estructural inducida por los polarones y el propio Cl hace que estos tipos de defectos sean desfavorables. Por otro lado, el complejo $\text{Cl}_{\text{O}_2}^+ - \text{V}_{\text{Li}(\text{Tri})}^-$ es de baja energía (al menos comparable a la de los defectos intrínsecos) ya que no implica formación de polarones.

Otra observación importante es que el costo energético de hacer una vacancia de Li en presencia de Cl^- no es inferior al del Li_2O_2 prístino. El Cl^- no promueve la formación de vacancias de Li, por lo que nuestros resultados indican que el Cl no se comporta como un dopante donador como lo sugieren Gerbig *et al.* [34]. La concentración de equilibrio esperada de Cl^- es dos órdenes de magnitud más pequeña que la de los defectos intrínsecos, por lo que no se puede anticipar ningún efecto dramático en el Li_2O_2 dopado con Cl en equilibrio, un resultado que está en línea con las mediciones de conductividad iónica de Gerbig *et al.* [34]. Si consideramos que el sistema está bajo el efecto de un potencial electrostático como es el caso en las mediciones de Matsuda *et al.* [41], las energías de formación de los defectos de Cl aumentan aún más, con la concomitante disminución en la concentración de equilibrio. Las concentraciones predichas de defectos de Cl son mucho más pequeñas que las reportadas por Matsuda *et al.* [41], donde la formación Li_2O_2 en las condiciones de operación de la batería podría estar fuera de equilibrio.

3.2.2.2. Formación de defectos con F, Br y I

La Figura 3.4 muestra las energías de formación calculadas del defecto más estable de cada halógeno, así como la de los defectos intrínsecos cargados dominantes, V_{Li}^- y p^+ . Los valores obtenidos en la energía de Fermi que satisface la neutralidad de carga en cada caso, se enumeran en la Tabla 3.2, junto con la energía de deformación estructural calculada como [45]:

$$E_s = E_{tot}[\text{dist}] - E_{tot}[\text{prist}], \quad (3.3)$$

donde $E_{tot}[\text{dist}]$ es la energía total de la supercelda Li_2O_2 sin dopante, pero forzando a

la estructura cristalina a la situación distorsionada del sistema dopado y $E_{tot}[prist]$ es la energía total del Li_2O_2 prístino.

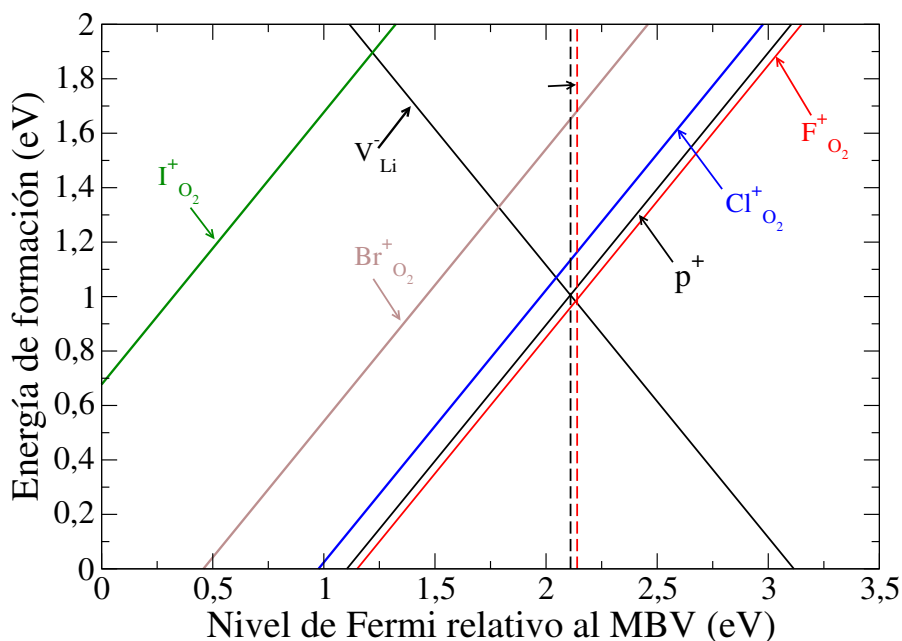


Figura 3.4: Energía de formación de todos los dopantes halógenos (F, Cl, Br, I) calculadas para el sitio correspondiente al defecto energéticamente más favorable, junto con defectos intrínsecos del Li_2O_2 (negros) V_{Li}^- y p^+ . La línea discontinua negra vertical muestra el E_F para todos los casos, excepto para el sistema dopado con F, para el cual se representa con una línea punteada (roja), ligeramente desplazada hacia energías más grandes.

Tabla 3.2: Energías de formación, concentraciones de equilibrio y energía de deformación estructural calculadas para defectos intrínsecos y con halógenos en el Li_2O_2 . Los valores se obtuvieron estableciendo E_F para cada caso. Entre paréntesis, se proporcionan los valores obtenidos para el nivel de Fermi del caso dopado con F.

Defectos	$E_f(X^q)$ [eV]	$c^0(X^q)$ (cm^{-3})	E_s [eV]
p^+	0,99 (1,03)	$2,0 \times 10^5$ ($4,1 \times 10^4$)	1,57
$V_{Li(Tri)}^-$	0,99 (0,95)	$2,0 \times 10^5$ ($1,0 \times 10^6$)	1,23
$F_{O_2}^+$	0,96	$6,7 \times 10^5$	0,86
$Cl_{O_2}^+$	1,14	$5,0 \times 10^2$	2,00
$Br_{O_2}^+$	1,66	$4,7 \times 10^{-7}$	2,56
$I_{O_2}^+$	2,80	$7,3 \times 10^{-27}$	3,57

La misma conclusión obtenida para el Cl con respecto al tipo de defecto energéticamente más favorable sigue siendo válida para el resto de los halógenos. Como se mencionó anteriormente, el cálculo de cargas de Bader establece que los halógenos tienen un estado de

valencia -1 (Tabla A.2). De la Figura 3.4 y la Tabla 3.2 se puede observar que la energía de formación de los dopantes halógenos aumenta con el tamaño de los iones. En ausencia de cualquier otra distorsión polarónica en este tipo de defectos, este comportamiento monótono puede explicarse por el aumento de la tensión estructural (E_s) causada por los dopantes más grandes. La principal conclusión que se puede extraer de estos resultados es que el Cl no muestra ningún comportamiento particular entre los halógenos. Se puede observar que, debido al pequeño tamaño del F, la energía de formación de este defecto es ligeramente inferior a la del p^+ intrínseco. Este efecto produjo un pequeño cambio en el nivel de Fermi, en consecuencia, un aumento de la concentración de equilibrio de V_{Li}^- .

Por lo tanto, podemos concluir que los dopantes F y Cl tienen energías de formación comparables a la de los defectos intrínsecos del Li_2O_2 , por lo que pueden esperarse concentraciones no despreciables de estos defectos. Sin embargo, a partir de las propiedades electrónicas estudiadas en el Li_2O_2 *bulk* no encontramos ninguna razón por la que el Cl deba comportarse de manera diferente a los otros halógenos, como lo sugiere Matsuda *et al.* [41].

3.2.3. Efecto del dopaje con Cl en la conductividad del Li_2O_2

En las secciones anteriores, hemos estudiado las propiedades electrónicas del Li_2O_2 dopado con Cl y llegamos a la conclusión de que estos defectos no inducen un cambio en el mecanismo de conducción electrónica con respecto al Li_2O_2 prístino, en consecuencia, cualquier cambio en la conductividad electrónica debe analizarse en términos de la migración de los p^+ y V_{Li}^- . Para ello, calcularemos las barreras de migración de estos defectos, en presencia y ausencia de los dopantes Cl y F, dado que también analizaremos, por comparación, el efecto del dopaje con F.

Bajo estas condiciones, se espera un mecanismo de difusión de p^+ y V_{Li}^- para la conductividad electrónica e iónica, respectivamente. El coeficiente de difusión se estima según [81].

$$D = Na^2 \nu e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (3.4)$$

donde N es el número de sitios de salto, a es la distancia entre sitios de salto, ν es la frecuencia de vibración atómica típica, y E_a es la barrera de activación. La barrera de migración se ha estimado de manera diferente, dependiendo si los defectos son vacancias de Li o polarones.

En el caso de las vacancias de Li se utilizó el método *climbed-image nudged-elastic-band* (CI-NEB) para construir las diferentes rutas de difusión evaluadas. Debido a la alta demanda computacional del método CI-NEB, la difusión de la V_{Li} ha sido calculada utilizando el funcional GGA. Sin embargo, considerando varios estados intermedios independientes, hemos verificado que ambos, GGA y HSE, dan resultados similares, lo que confirma que las barreras de activación de la V_{Li} no son sensibles al funcional utilizado [33].

En la Figura 3.5 mostramos las barreras de activación calculadas en las direcciones c y ab para V_{Li} . En negro, representamos los resultados del Li_2O_2 sin dopar, para evaluar el papel del dopaje de Cl y estudiamos cómo la E_a de la V_{Li} es afectada localmente al pasar cerca del Cl (en azul). También mostramos los valores de E_a para el caso de dopaje con F (en rojo). La Figura 3.5 a), muestra la barrera de activación E_a en la dirección c (interplanar), siendo 0 y 1 los sitios de Li trigonal y octaédrico, respectivamente. Este caso, el Li del sitio 0 difunde al sitio de la vacancia 1. En la difusión interplanar, $E_a \sim 0,45$ eV en el caso sin dopaje, pero este valor aumenta localmente hasta $\sim 0,57$ eV cuando la vacancia pasa cerca del Cl. Se obtiene un incremento similar de la E_a con dopaje de F.

En el caso de migraciones en el plano ab , las E_a calculadas se muestran en la Figura 3.5 b). La barrera de activación en el Li_2O_2 sin dopar es de 1,04 eV, sustancialmente mayor que en la dirección c y aumenta considerablemente (hasta $\sim 1,5$ eV) cuando la vacancia pasa cerca del Cl, mientras que disminuye a 0,82 eV cuando el dopante es F. La disminución

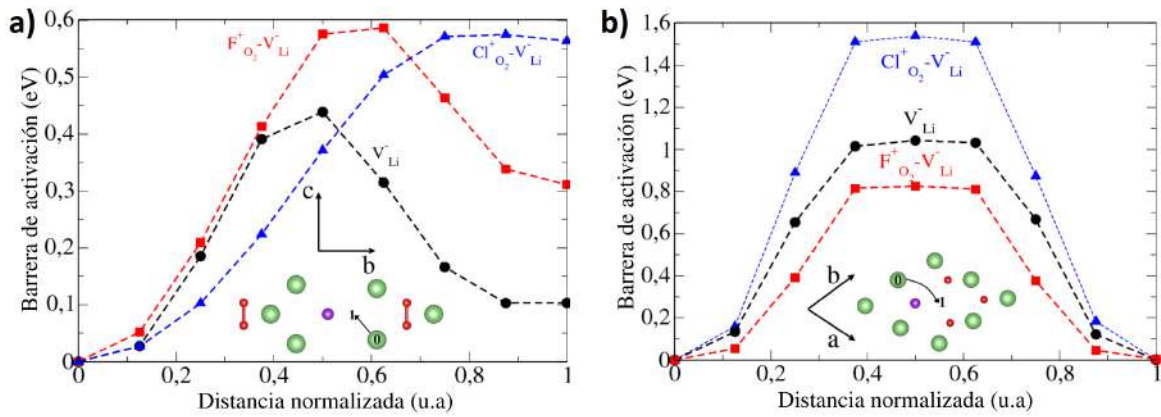


Figura 3.5: Barrera de activación calculada (E_a) para V_{Li} en presencia de dopante Cl (azul), F (rojo) y el Li_2O_2 prístino (negro). a) E_a en la dirección c . En la abscisa, 0 y 1 corresponden a un sitio trigonal y octaédral, respectivamente. b) E_a en el plano bc , en este caso, 0 y 1 representan dos sitios trigonales vecinos. Las rutas CI-NEB calculadas se esquematizan por medio de una flecha entre los puntos 0 y 1, en la parte inferior de cada gráfico. Los átomos rojos y verdes representan O y Li, respectivamente, mientras que el violeta representa el halógeno.

de E_a en el último caso se debe al menor tamaño del F.

En resumen, respecto a la conducción iónica obtuvimos valores muy diferentes para la difusión en la dirección c y ab en el Li_2O_2 sin dopar, en buena concordancia con cálculos previos [33]. Adicionalmente, podemos concluir que el dopaje con Cl no favorece la difusión de las V_{Li} .

El cálculo de las barreras de activación de los polarones no pueden ser realizados con GGA (como con las vacancias de litio). Por lo tanto, para estimar la barrera de activación del p^+ , no utilizamos el método CI-NEB sino que consideramos el paso intermedio de la trayectoria de difusión, esquematizada en la Figura 3.6, y todos los cálculos fueron realizados utilizando HSE con $\alpha=0,48$. Para el Li_2O_2 sin dopar obtuvimos $E_a=0,68$ eV y 0,44 eV para la difusión en la dirección interplanar y intraplanar, respectivamente, en acuerdo con los cálculos previos [33, 82]. A diferencia de la conducción iónica, en este caso se favorece la migración en la dirección ab . La barrera de activación en el plano ab aumenta a 0,57 eV cuando el p^+ pasa cerca del Cl, mientras que la migración en la dirección en c no se ve alterada por la presencia del dopante. Por otro lado, debido al tamaño más pequeño del F, la E_a en la dirección c y ab disminuyen a 0,41 eV y 0,64 eV,

respectivamente.

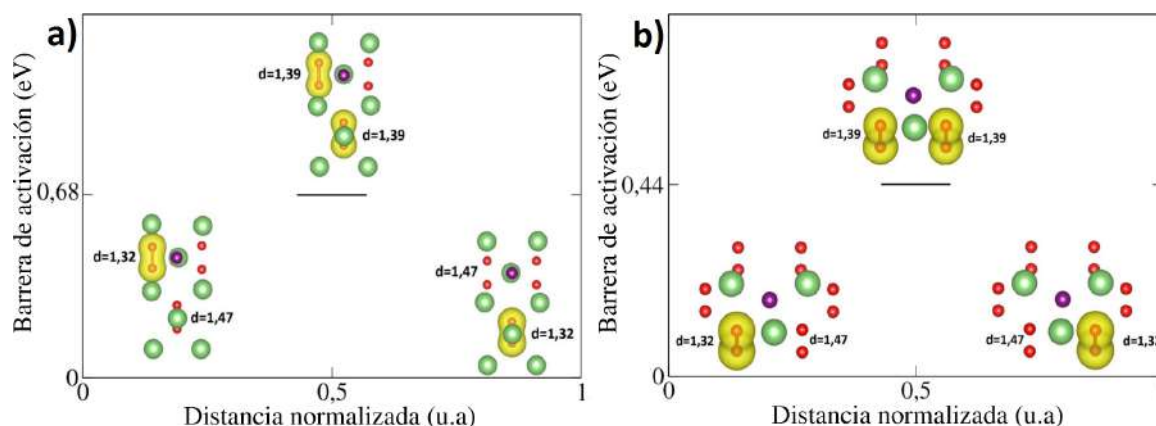


Figura 3.6: Esquema de la E_a estimada (en eV) para el paso intermedio, respecto de los casos extremos 0 y 1, de la migración del p^+ . a) en la dirección c y b) en el plano ab . En amarillo se esquematiza la densidad de carga de cada paso en los dímeros involucrados. En el paso intermedio, la carga se distribuye entre dos dímeros vecinos. Los átomos rojos y verdes representan O y Li, respectivamente, mientras que el violeta representa el halógeno.

Por lo tanto, nuestras conclusiones para la conducción electrónica del Li_2O_2 en presencia de Cl es similar al caso de la iónica. El Cl como dopante no modifica el mecanismo de conducción electrónica o concentración de p^+ en el Li_2O_2 . Además, los resultados indican que el Cl no favorecerá la movilidad del polarón. De hecho, se muestra que el dopaje con F podría mejorar ligeramente la conductividad electrónica.

Por lo tanto, nuestros resultados no apoyan la conclusión de Matsuda *et al.* [41] que afirma que la mejora en la conductividad del Li_2O_2 dopado con Cl es responsable de la alta capacidad observada de la BLO.

3.2.4. Termodinámica de la descomposición del Li_2O_2

Con el objetivo de calcular la región de estabilidad del Li_2O_2 , calculamos la energía libre de Gibbs de la reacción de descomposición ($2\text{Li}_2\text{O}_2 (s) \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} (s) + \text{O}_2$), recurriendo a datos disponibles en la literatura, de acuerdo a

$$\Delta G^o = 2\Delta G_f^o(\text{Li}_2\text{O}) + \Delta G_f^o(\text{O}_2) - 2\Delta G_f^o(\text{Li}_2\text{O}_2). \quad (3.5)$$

El valor calculado es $\Delta G^o = 22,7 \text{ kJ/mol}(\text{O}_2)$. Por lo tanto, la presión parcial de oxígeno en la cual la reacción de descomposición se vuelve espontánea a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ es:

$$p_{\text{O}_2} = p^o \exp(\Delta G^o / RT) \sim 10^{-4} \text{ bar} \quad (3.6)$$

Por lo que la descomposición de Li_2O_2 para formar Li_2O es termodinámicamente espontánea a una moderada presión parcial de oxígeno. En cualquier caso, el aspecto cinético de este proceso debe ser considerado más a fondo. Así, Yao *et al.* [83] reportan que la muestra *bulk* de Li_2O_2 se descompone por debajo de $250\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ indicando que la cinética juega un rol importante.

Ya que el depósito de Li_2O_2 prístino preparado por Matsuda *et al.* [41] implica que la muestra fue secada en vacío, y su análisis de CAFM fue realizado en una caja de guantes con atmósfera de Ar, es probable (según nuestros cálculos termodinámicos) que el Li_2O_2 se descomponga parcialmente. Teniendo en cuenta que las muestras usadas durante sus experimentos de AFM son mucho más delgadas que en la BLO (menos de $20\text{-}30 \text{ nm}$ según ellos mismos reportan), y además, que para estas películas delgadas de Li_2O_2 el mecanismo de conducción es principalmente por efecto túnel y no por difusión, sugerimos que se realicen más estudios experimentales antes de aceptar que el dopaje con Cl afecta tan dramáticamente la conductividad electrónica del producto de la descarga de la BLO.

3.3. Estructura electrónica de las superficies del Li_2O_2

Las superficies del Li_2O_2 pueden jugar un rol importante en muchos procesos de la batería de Li-O₂, incluyendo la deposición y disolución del producto de descarga, la descompo-

sición del electrolito y el transporte de carga. Se han realizado algunos estudios computacionales para identificar las superficies de menor energía del Li_2O_2 [38, 39, 84, 85], y estudiar la cinética de la deposición y disolución de esas superficies [54, 58, 85]. Asimismo, se han realizado simulaciones para explorar la estructura electrónica de las superficies [38, 39]. Algunos estudios computacionales también han examinado las interacciones entre las superficies de Li_2O_2 y solventes comúnmente usados en la batería de Li-O_2 [86–88] y los materiales de soporte del cátodo [14, 37, 89, 90]. Un estudio también exploró las fronteras de grano del Li_2O_2 [40].

En particular, Radin *et al.* [38] utilizando cálculos DFT con el funcional GGA, caracterizaron sistemáticamente la estabilidad y la estructura electrónica de 23 superficies distintas del Li_2O_2 , encontrando que las orientaciones (0001) y (1 $\bar{1}$ 00) ricas en oxígeno son las más estables. Sorprendentemente, revelaron que estas superficies presentan estados metálicos. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se ha mostrado que para Li_2O_2 en *bulk* es necesario considerar correcciones, como HSE [31–33], a las funcionales de intercambio y correlación estándar (tipo GGA). Con estas correcciones no sólo se mejora el valor del *band-gap* en el espectro de energías electrónicas, también permiten la formación del polarón de hueco p^+ [31, 32, 82], sin las cuales este defecto no resulta estable. Posteriormente, el mismo Radin *et al.* [39] hace una revisión de la estructura electrónica de la superficie más estable del Li_2O_2 obtenida con el funcional GGA. Para ello recurre al uso de un funcional híbrido HSE y métodos de cuasi-partículas GW, encontrando que los ambos métodos concuerdan con el resultado obtenido con GGA, en el que la superficie más estable (0001) en la terminación rica en oxígeno, presenta estados conductores. No obstante, en la actualidad no existen evidencias experimentales que confirmen la presencia de posibles estados conductores en la superficie del Li_2O_2 .

Para comprender en profundidad el funcionamiento de la batería de Li-O_2 , es necesario entender cuáles son los mecanismos de transporte de carga a través de ella y, en particular, a través del Li_2O_2 . Por lo tanto, si la superficie del material o los bordes de grano son o no metálicos, no es un hecho menor y resulta crucial ahondar en este problema. Si

la superficie del depósito de Li_2O_2 fuera conductora, la conductividad no sería un factor limitante en el desempeño de la batería de Li-O_2 , ya que el cátodo no se pasivaría durante la descarga y la eficiencia de la BLO sería mayor. El hecho de que la funcional GGA tiende a deslocalizar la carga electrónica pone en duda el resultado antes mencionado de que la superficie más estable del Li_2O_2 es metálica. Por otro lado, energéticamente la superficie que predice GGA como más estable podría ser incorrecta. También resulta necesario revisar los resultados obtenidos posteriormente por Radin *et al.* [39] con funcionales HSE.

Basados en cálculos de la conductividad superficial y condiciones estándares de descarga de una batería de Li-O_2 (densidad de corriente $100 \text{ mA/g}_{\text{carbon}}$ y capacidad $3000 \text{ mAh/g}_{\text{carbon}}$) Radin *et al.* [38] estimaron un sobrepotencial de descarga del orden de 10^{-11} V , el cual es insignificante en comparación con los sobrepotenciales observados experimentalmente en las batería de Li-O_2 .

En esta sección, realizamos un análisis de la estabilidad y estructura electrónica de las superficies (0001) , $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$, previamente reportadas como más estables [38], considerando las superficies estequiométricas (Estq) y ricas en oxígeno (O-rica). Las superficies ricas en Li no fueron tenidas en cuenta, ya que estas mostraron tener mayores energías en todas las orientaciones [38]. En nuestro estudio utilizamos tanto funcionales GGA como HSE. Por otro lado, dado el altísimo costo computacional de HSE y la mayor demanda de las superceldas para simular las superficies, evaluamos el uso de la corrección de tipo Hubbard al orbital p del oxígeno, como una alternativa para corregir la subestimación de la correlación electrónica característica de la funcional GGA y que evita el alto costo computacional del funcional HSE. Los resultados obtenidos con DFT+U se presentan en el apéndice B.

3.3.1. Detalles del cálculo

Los cálculos DFT en esta sección fueron realizados utilizando el mismo funcional (HSE $\alpha = 0,48$) y criterios de convergencia en fuerza, descritos en la sección de dopantes.

Las superficies fueron simuladas utilizando una geometría de *slab* de Li_2O_2 con 10 Å de espacio vacío en las direcciones (0001), $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$. Para lograr las terminaciones O-rica y Estq, fue necesario duplicar la celda en algunos casos en una dirección del plano de la superficie. Esto último es crucial para entender los resultados de Radin *et al.* [39] antes mencionados.

Las energías de formación de las superficies (0001), $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$ con diferentes terminaciones, a $T=300$ K y $P=1$ atm, fueron calculadas de acuerdo con

$$\gamma(T,P) = \frac{1}{2A} [G^{slab}(T,P,N_{Li},N_O) - \frac{1}{2}N_{Li}g_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{bulk}(T,P) + (N_{Li} - N_O)\mu_O(T,P)], \quad (3.7)$$

donde G^{slab} es la energía libre de la supercelda tipo *slab*, A es el área, N_{Li} y N_O es el número de átomos de Li y de O presentes en la supercelda, $g_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{bulk}$ es la energía libre por fórmula unidad y μ_O es el potencial químico del oxígeno.

3.3.2. Resultados y discusión

La Figura 3.7 muestra un esquema de una supercelda $2 \times 2 \times 1$ de Li_2O_2 con los cortes de los planos cristalográficos (0001), $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$ estudiados.

Por otro lado, en las superficies O-ricas evaluamos duplicar la supercelda en una dirección del plano de la superficie para conseguir estabilizar el p^+ .

La Figura 3.8, muestra la estructura cristalina de las superficies (0001), $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$ en las formas estequiométricas y ricas en oxígeno.

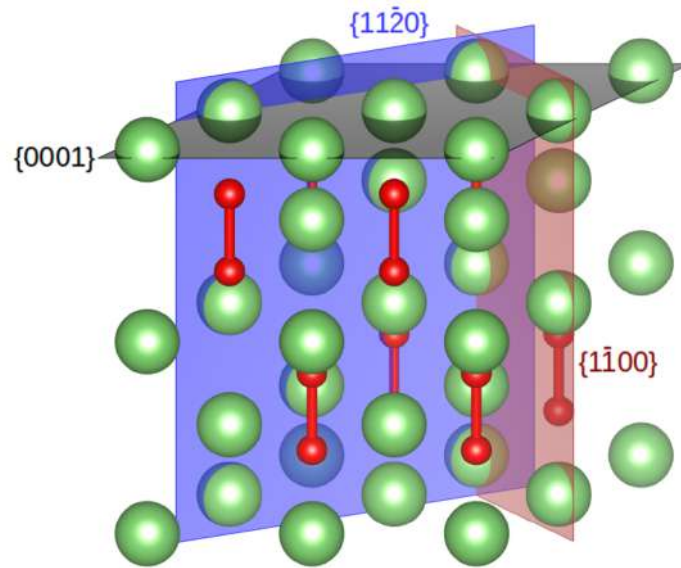


Figura 3.7: Estructura cristalina. Ilustración usando una expansión 2x2x1 de la celda unidad, que muestra los planos cristalinos (0001) negro, (1100) rojo y (1120) azul.

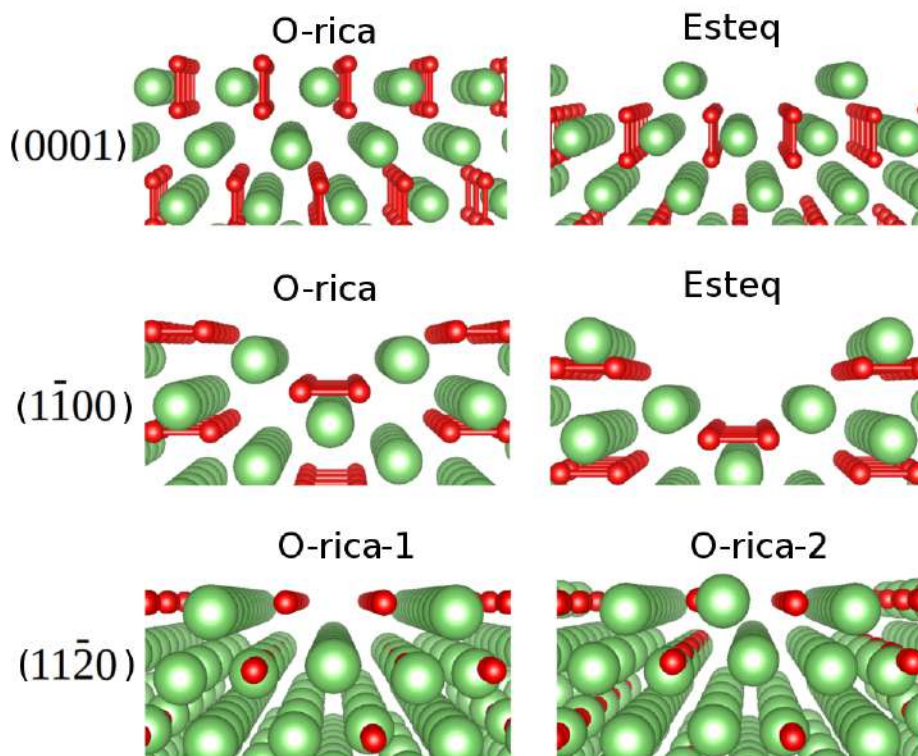


Figura 3.8: Estructura cristalina, de las superficies O-rica y Esteq (0001), (1100) y (1120) estudiadas.

La Tabla 3.3, presenta las energías de las superficies (0001), (1100) y (1120), con diferentes terminaciones, previamente reportadas por Radin *et al.* [38] calculadas con GGA y

HSE ($\alpha = 0,48$).

Tabla 3.3: Energía de las superficies del Li_2O_2 a $T=300$ K y $P= 1$ atm calculadas usando GGA y HSE ($\alpha = 0,48$).

Orientación	Terminación	γ^{GGA} (meV/Å ²)	$\gamma^{HSE} \alpha = 0,48$ (meV/Å ²)	Ref.[38] γ^{GGA} (meV/Å ²)
(0001)	O-rica	14,7	48,5	6
	Esteq	46,9	44,2	-
(1 $\bar{1}$ 00)	O-rica	30,1	43,7	25
	Esteq	32,8	37,5	34
(11 $\bar{2}$ 0)	O-rica-1	39,6	49,2	36
	O-rica-2	33,2	49,9	26

La Tabla 3.3, muestra que GGA y HSE dan descripciones termodinámicas cualitativamente diferentes de las superficies de menor energía del Li_2O_2 , resultando más estable la superficie (0001) O-rica con GGA y la (1 $\bar{1}$ 00) Esteq con HSE ($\alpha = 0,48$).

Estas diferencias pueden ser atribuidas al error de auto-interacción en GGA. Las funcionales GGA no logran describir correctamente la formación de polarones p^+ , dejando así estados metálicos en las superficies de Li_2O_2 O-ricas.

La Figura 3.9 muestra las DOS's calculadas con GGA (lado izquierda) y HSE $\alpha = 0,48$ (lado derecho) de los estados p totales de los oxígenos de toda la *slab* (negro) y de un oxígeno de la superficie (rojo), de las mismas superficies presentadas en la Figura 3.8 y Tabla 3.3.

Es importante resaltar que todas las superficies O-ricas calculadas con GGA presentaron estados metálicos con polarización de espín, correspondientes a los estados p de los oxígenos superficiales. Esto es consecuencia de la tendencia del funcional GGA a deslocalizar la carga, siendo en este caso huecos, dado que el número de O es mayor que el número de Li, en las *slabs* ricas en O. Por otro lado, las superficies Esteq son aislantes con un *band-gap* similar al obtenido en el *bulk*, debido a que no hay desbalance de carga disponible para ser deslocalizadas.

En las DOS calculadas con HSE ($\alpha = 0,48$), todas las superficies Esteq son aislantes, al igual que las calculadas con GGA. Lo interesante ocurre con las superficies O-ricas, que

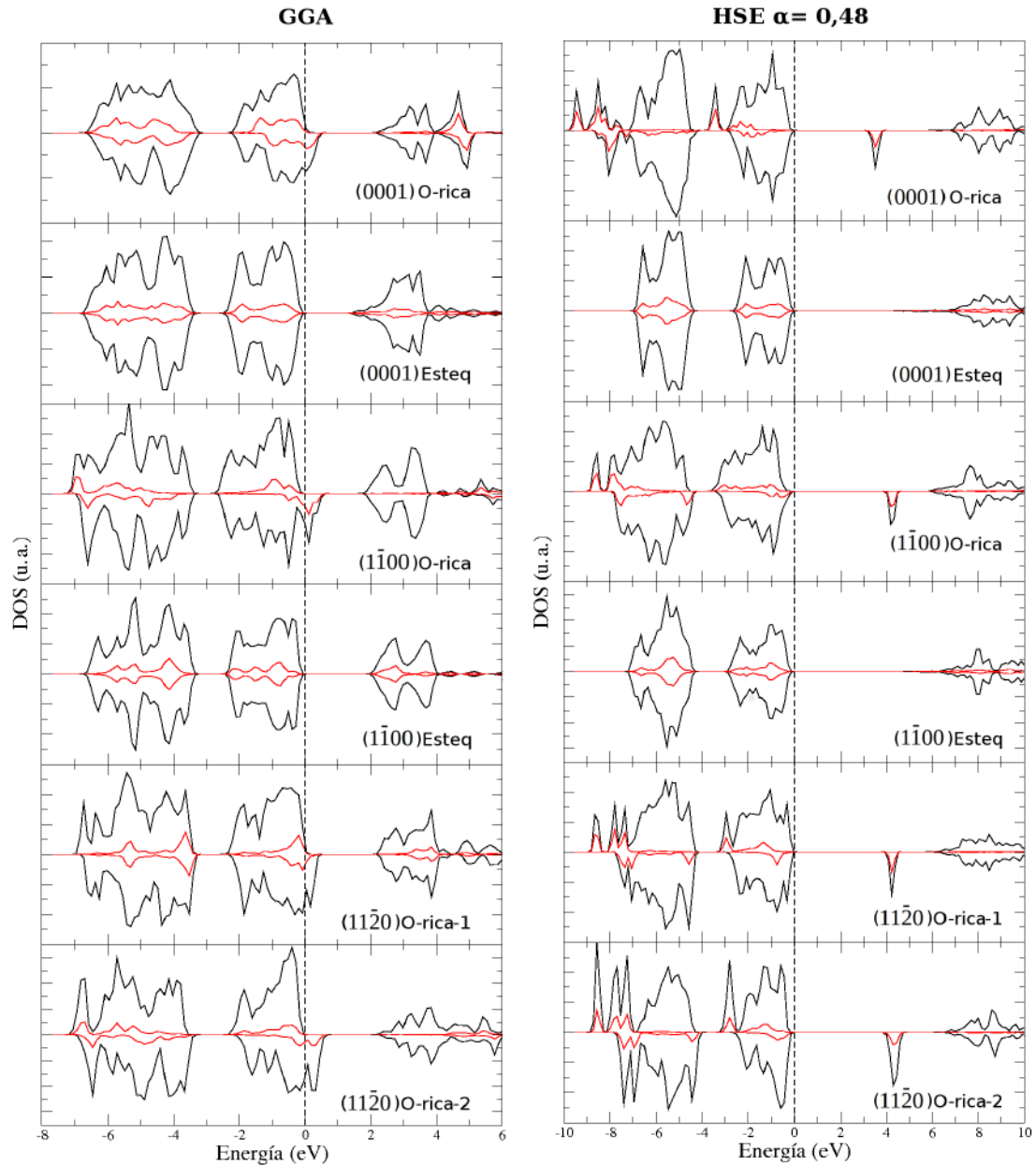


Figura 3.9: DOS proyectadas en los estados p totales de los oxígenos (negro) multiplicados por 0,5 y estados p totales de un oxígeno de la superficie (rojo), de las superficies (0001), $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$ O-ricas y Esteq.

también resultan aislantes debido a que en este caso los huecos prefieren ser localizados en forma de polarones, y se evidencian en los estados localizados en los oxígenos superficiales, que energéticamente aparecen en el *band-gap* de las DOS respectivas (superficies O-ricas, lado derecho 3.9). Estos resultados contradicen los resultados previos de Radin *et al.* [38, 39], en donde muestran que la superficie (0001) O-rica es metálica incluso con el funcional HSE. Nosotros observamos que este comportamiento es una consecuencia de

una reconstrucción superficial, que en el caso de Radin fue bloqueada por utilizar una *slab* con una celda unidad en el plano de 1x1. Al romper la simetría utilizando una *slab* 2x1 celdas unidad, la superficie tiene más espacio para generar la reconstrucción y estabilizar el p^+ superficial, que resulta ser una configuración 30,3 meV más estable que cuando esa carga está deslocalizada.

Por lo tanto, nuestros resultados indican que ninguna de las superficies del Li_2O_2 es metálica.

3.4. Conclusiones

Recurriendo a cálculos de primeros principios, estudiamos en detalle el efecto de varios dopantes halógenos en las propiedades electrónicas y de transporte del Li_2O_2 *bulk*.

Los defectos de F y Cl más favorables tienen energías de formación relativamente bajas, en comparación con los defectos intrínsecos, lo cual indica que pueden esperarse concentraciones no despreciables de estos dopantes, como fue informado experimentalmente en el caso del Li_2O_2 dopado con Cl [34, 41]. Por otro lado, los dopantes Br y I, inducen grandes distorsiones estructurales, lo que los hace muy desfavorables energéticamente. Además, nuestros resultados no indican ningún comportamiento especial del Cl entre los halógenos. Las energías de formación exhiben una dependencia razonable con el tamaño iónico del dopante.

El defecto más estable, asociado con Cl como dopante, es el Cl que reemplaza un dímero de oxígeno O_2^{-2} menos una carga negativa. La misma conclusión se mantiene para el resto de los halógenos estudiados F, Br y I. En general, para estos defectos no hay formación extra de polarones de electrón o hueco, es decir, todos los dímeros de oxígeno permanecen en un estado de carga -2.

Nuestros resultados para el Li_2O_2 dopado con Cl no son compatibles con ninguno de los

mecanismos para mejorar la conductividad. Es decir, no se promueven estados metálicos, no se modifica apreciablemente el nivel de Fermi y por lo tanto no hay cambios en el balance de carga del sistema y no se crean portadores de carga extra además de los intrínsecos del Li_2O_2 . En todos los casos (dopados y no dopados) donde hay una carga adicional, el sistema prefiere pagar el costo de la distorsión estructural en lugar de permitir que la carga adicional se deslocalice. Además, este efecto es más una propiedad característica del Li_2O_2 que de la naturaleza del dopante en particular, ya que la unión iónica del cristal y la capacidad del dímero O_2 de cambiar su valencia no se ven alteradas en presencia del dopante.

Encontramos que el dopaje con Cl no promueve la formación de vacancias de Li y polarones adicionales, y tampoco induce un cambio en el mecanismo de conducción, incluso en las altas concentraciones alcanzadas experimentalmente [41]. Las barreras de activación calculadas de p^+ y V_{Li} aumentan en el sistema dopado con Cl, lo que indica que no se puede esperar una mejora de la conductividad por difusión de defectos a través del Li_2O_2 *bulk*.

Se debe enfatizar que estas conclusiones no pueden ser consideradas directamente como válidas en el caso de películas delgadas o pequeñas nanopartículas, donde otros mecanismos como el efecto túnel podrían jugar un papel relevante. Se sugieren estudios adicionales sobre la relación entre la morfología y la conductividad del Li_2O_2 dopado, una pregunta aún abierta, incluso para el caso no dopado, que podría explicar el aumento de la capacidad de la BLO (reportado por Matsuda *et al.* [41]) cuando se agrega Cl como dopante.

Respecto a los resultados del estudio de la estructura electrónica de las superficies del Li_2O_2 , se ve que las funcionales GGA y HSE dan descripciones de estabilidad energética cualitativamente diferentes. Estas diferencias pueden ser atribuidas al error de auto-interacción en GGA. Como consecuencia, la funcional GGA no logra describir correctamente la formación de polarones p^+ , dejando así estados metálicos espúreos con GGA. Adicionalmente, según los cálculos con HSE, todas las superficies resultan aislantes con

un *band-gap* similar al obtenido en *bulk*.

Estos resultados, por un lado, confirman que el Li_2O_2 tanto en *bulk* como en superficie es altamente aislante y, por lo tanto, este hecho resulta uno de los principales desafíos y limitaciones de la batería de Li- O_2 . Por otro, se resalta la importancia de la elección del método de cálculo a la hora de describir la termodinámica de sistemas donde los problemas de auto-interacción son importantes. El esclarecimiento del mecanismo de transporte de carga en el Li_2O_2 durante el funcionamiento de la batería tiene directa implicancia en la naturaleza electroquímica de la reacción en la batería de Li- O_2 .

Capítulo 4

Efecto catalítico del CeO_2 sobre la formación de Li_2O_2

En el capítulo 1 se discutieron las diferentes morfologías que adoptan los depósitos de Li_2O_2 en la descarga de la BLO, las cuales dependen de aspectos como el ND del solvente, la corriente de descarga y el uso de catalizadores en el cátodo. En general, cuando el Li_2O_2 se forma mediante el mecanismo en solución, los depósitos adoptan una morfología de partículas con forma de toroide (con diámetros > 100 nm). Esta morfología hace que la batería exhiba una alta capacidad pero tenga baja eficiencia energética, mientras que si los depósitos se forman mediante el mecanismo en superficie en forma de película delgada (< 10 nm) la batería tiene una alta eficiencia energética pero con baja capacidad.

Como una manera de sortear esta dicotomía, recientemente se mostró experimentalmente que se pueden crecer películas más gruesas sobre un electrodo de nanotubos de carbono (NTC), evitando la formación de partículas grandes toroidales, cuando se le incorporan nanopartículas (NPs) de ceria (CeO_2) al cátodo y, a su vez, aumentando el ND del solvente mediante la adición de unas cuantas ppm de agua [91]. Se ha sugerido que el aumento en la nucleación del Li_2O_2 por efecto de las NPs de CeO_2 evita, en una primera etapa, el mecanismo de solución a pesar del aumento en el ND del solvente al incorporar agua, for-

mando de este modo, una película delgada de Li_2O_2 . En una segunda etapa, la producción de $\text{LiO}_2(\text{sol})$ a partir de áreas no pasivadas del NTC inducen el mecanismo en solución y el nuevo Li_2O_2 se deposita sobre las películas delgadas de Li_2O_2 ya formadas en la primera etapa, manteniendo la morfología original [91].

Varios trabajos experimentales han estudiado el beneficio de usar NPs de CeO_2 en el cátodo de la batería de Li-O_2 [92, 93]. Jiang *et al.* encontraron que una espuma de grafeno decorada con microesferas de CeO_2 utilizada como cátodo ha demostrado mejorar la eficiencia energética [92]. Ellos sugirieron que la fuerte adsorción de LiO_2 en la superficie de CeO_2 , en lugar de la disolución en el electrolito, conduciría a una deposición uniforme del Li_2O_2 . Como resultado de la combinación de la ceria como nucleador y el grafeno como soporte, el Li_2O_2 se puede oxidar más fácilmente durante la recarga, mejorando la eficiencia de la BLO. El crecimiento *in situ* de NPs de ceria para la formación de Li_2O_2 también fue estudiado por Jiang *et al.* [93], concluyendo que las NP de ceria distribuidas de manera homogénea evitan la formación de grandes toroides de Li_2O_2 , mejorando el desempeño de la batería de Li-O_2 .

Los beneficios del catalizadores con alto poder de nucleación en el contexto de esta batería han sido discutidos por Franco y colaboradores [94] por medio de un modelo multiescala, que muestra que el Li_2O_2 formado en la superficie del catalizador retarda la acumulación de LiO_2 en el electrolito y, de este modo, retrasa la pasivación de la superficie de carbono, lo que resulta en una mejora de la capacidad de descarga.

La conocida actividad catalítica del CeO_2 , debida a la formación de vacancias de oxígeno que resultan en la reducción parcial de los iones de cerio de Ce^{+4} a Ce^{+3} ($\text{Ce}^{+3} \leftrightarrow \text{Ce}^{+4}$) [95], junto con la reversibilidad de este proceso, facilita ambas, la RRO y REO durante el proceso de descarga y carga de la BLO. Otra ventaja de la ceria es que es más económica comparada con otros catalizadores, tales como los metales nobles.

Se ha mostrado que el desempeño catalítico de las NPs de ceria depende de su morfología, [96, 97] ya que la actividad redox no es la misma en las diferentes planos cristalográficos

expuestos [98, 99].

La influencia de la morfología de las NP de ceria depositados en el cátodo de la batería de Li-O_2 no ha sido estudiado en profundidad hasta el momento. Experimentalmente, se ha mostrado que NPs con forma de planos presentan una mayor capacidad que NPs octaédricas o esféricas [100]. Salvo por el caso de las NPs octaédricas, para las cuales se sabe que la superficie expuesta tiene preferentemente orientación (111) [101], en general, no se dan detalles sobre los diferentes planos cristalográficos que están expuestos en las NPs reportadas, y la alta capacidad es explicada en términos de la alta área superficial. Por lo tanto, para comprender en profundidad el fenómeno de la nucleación del Li_2O_2 se necesitan más estudios en esta dirección.

Hasta el momento, hay un solo artículo publicado que estudia, mediante cálculos DFT, la formación de Li_2O_2 sobre la ceria. En particular, analiza la RRO y formación Li_2O_2 en las superficies estequiométrica y reducidas del $\text{CeO}_2(111)$ [102], concluyendo que el camino de reacción más probable implica la adsorción de un átomo de Li como primer paso. Dado que este resultado no ha sido validado experimentalmente y, que además, la superficie (111) reducida fue simulada con una vacancia de oxígeno en la superficie, que no es su sitio más estable, proponemos revisar estas conclusiones. En esta orientación, la vacancia de oxígeno prefiere estar en la sub-superficie, configuración en la cual, el sistema no es reactivo a la molécula de oxígeno. De hecho, Sauer y colaboradores [98]. han demostrado, sobre la base de mediciones de espectroscopía de absorción y reflexión infrarroja dependiente de la polarización (IRRAS), que en la superficie monocristalina de $\text{CeO}_2(111)$, las vacancias de oxígeno se encuentran realmente dentro de la sub-superficie, un resultado que es compatible con sus cálculos de DFT [98].

En este trabajo de tesis, vamos a estudiar mediante cálculos DFT los pasos iniciales en la formación de Li_2O_2 sobre las tres superficies de bajo índice del CeO_2 , para evaluar la capacidad catalítica de cada faceta. Analizamos la adsorción de las especies intermediarias O_2 y LiO_2 y también la adsorción de una y dos moléculas de Li_2O_2 . En relación a la especie intermediaria LiO_2 , en un trabajo publicado previamente, se propuso a la adsorción de

esta especie como descriptor para probar diferentes catalizadores. Se encontró una correlación de tipo volcán entre el voltaje de carga/descarga de la BLO y la adsorción del LiO_2 en diferentes materiales [48], mostrando que los metales en los que la energías de adsorción del LiO_2 es cercana a $-2,6$ eV presenta un mejor rendimiento, más precisamente, un menor sobrepotencial de carga y descarga (Figura 4.1).

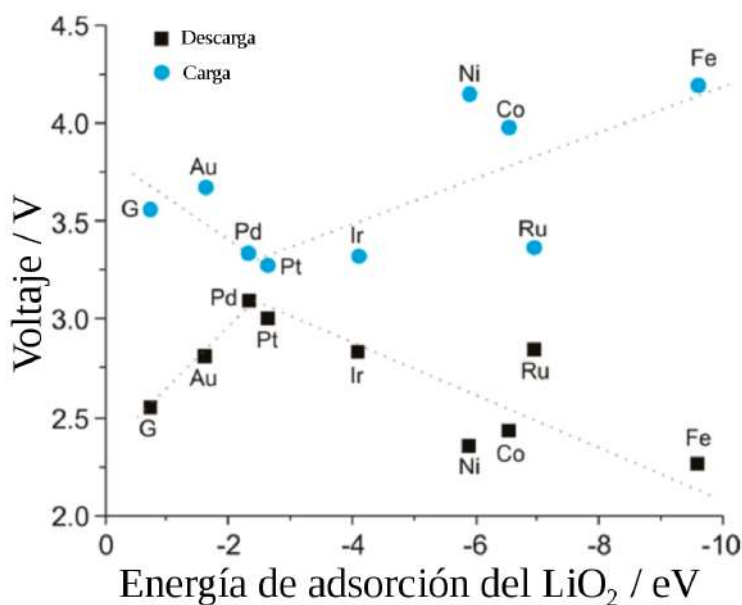


Figura 4.1: Relación de tipo volcán entre el voltaje de descarga/carga y la energía de adsorción del LiO_2 en diferentes materiales usados de los electrodos modelo. Tomado de Ref. [48].

4.1. Detalles del cálculo

En el caso de la ceria, la fuerte localización espacial de los electrones 4f del Ce conlleva una intensa correlación electrónica que es solo parcialmente descrita por las funcionales locales y semilocales como LDA o GGA. Se ha demostrado para la ceria que la técnica DFT+U [73] mencionada en el capítulo 2, es adecuada para describir su estructura electrónica [103]. Por lo tanto, en este capítulo, aplicamos la corrección DFT+U sobre la base de la funcional GGA en el formalismo PBE [72] solo para los estados 4f de los iones de Ce. Además, se ha mostrado en la literatura que un valor de 5 eV para el parámetro efectivo de Hubbard es apropiado para este caso [92, 104, 105]. Por otro lado, se utilizó

un conjunto base de ondas planas con un límite de 400 eV y las estructuras se optimizaron hasta que las fuerzas que actúan sobre los átomos relajados estaban por debajo de 0,02 eVÅ⁻¹. Las interacciones espurias inducidas por momentos dipolares perpendiculares a la superficie fueron tenidas en cuenta con la corrección dipolar.

Las celdas unidad $p(3 \times 3)$, $p(2 \times 3)$ y $c(2 \times 2)$ de las superficies estudiadas fueron generadas cortando el CeO₂ *bulk* en las orientaciones (111), (110) y (100), respectivamente. El parámetro de red utilizado en estas superceldas fue $a=5,435$ Å obtenido con DFT+U sin corrección de Van der Waals, lo cual esta en razonable acuerdo con el valor experimental de 5,411 Å [106]. Las *slabs* modeladas constan de 9, 7 y 11 capas atómicas separadas por 12 Å de espacio vacío [98, 99].

El término semi-empírico C_6/R^6 parametrizado por Grimme (DFT+D2) [107, 108] fue agregado a la energía total para corregir las interacciones de dispersión de largo alcance faltantes o mal contempladas en DFT, que podrían ser relevantes para algunas especies adsorbidas. Los parámetros Van der Waals para el Ce fueron sacados de trabajos previamente publicados en la literatura [109].

La energía de adsorción de una determinada especie X fue calculada como:

$$E^{ad} = E_{slab+X} - (E_{slab} + E_X), \quad (4.1)$$

donde E_{slab+X} es la energía total del sistema, E_{slab} y E_X son las energías del sustrato y de la especie sin adsorber, respectivamente. En nuestro caso, dichas especies son O₂, LiO₂ y Li₂O₂.

Para corregir el error de sobreestimación de la energía DFT para la molécula de oxígeno, se utilizó la metodología descrita en el Apéndice A, obteniendo una corrección de 14 meV usando DFT+D2.

Las energías superficiales para las distintas orientaciones estudiadas fueron calculadas

como:

$$E^{surf} = \frac{E_{slab} - (nE_{bulk})}{2A}, \quad (4.2)$$

donde E_{slab} es la energía total de la *slab* que contiene n fórmulas unidad, E_{bulk} es la energía total por fórmula unidad del *bulk* de CeO_2 y A es el área de la superficie en cuestión.

A lo largo del capítulo se usará la siguiente notación para nombrar a las distintas configuraciones superficiales a estudiar: estequiométrica (ST), vacancia de oxígeno en superficie (SOV) y vacancia de oxígeno en sub-superficie (SSOV).

Es importante aclarar que con el objetivo de comparar nuestras energías de adsorción calculadas del LiO_2 en las diferentes superficies de la ceria con las del gráfico de tipo volcán de la Ref. [48], mencionado en la introducción de este capítulo, reprodujimos los cálculos de energía de adsorción sobre grafeno y Pt (111), obteniendo -0,798 eV y -2,72 eV, respectivamente, en muy buen acuerdo con los valores reportados.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Adsorción de O_2 y LiO_2 en las superficies estequiométricas del CeO_2

En la Figura 4.2, se muestran las configuraciones energéticamente más estables de O_2 y LiO_2 en las superficies ST (111), (110) y (100). La Tabla 4.1 resume las energías de adsorción correspondientes (E_{ad}) y los parámetros geométricos relevantes para O_2 y LiO_2 . Los resultados para todo el resto de configuraciones estudiadas se muestran en el Apéndice C (Tablas y Figuras C.1-C.3).

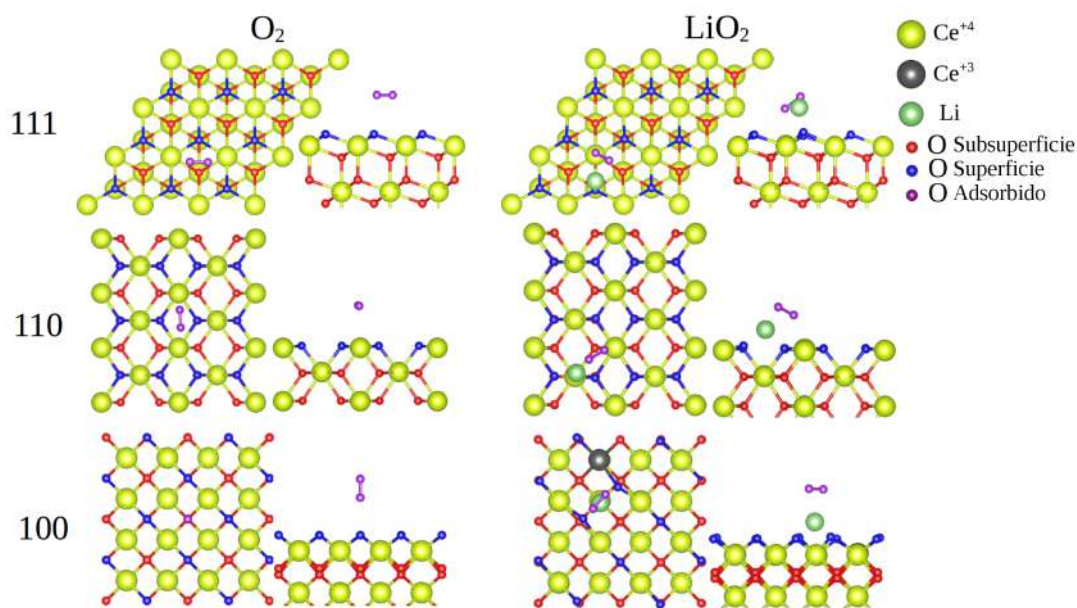


Figura 4.2: Las configuraciones más estables del O_2 y LiO_2 adsorbidos sobre las superficies ST (111), (110) y (100). En cada situación se muestra la vista superior (izq.) y lateral (der.).

Tabla 4.1: Energías de adsorción E^{ad} del O_2 y LiO_2 , altura de adsorción (h_{ad}) y distancia entre los oxígenos sobre las superficies ST (111), (110) y (100).

Orientación	O_2			LiO_2		
	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]
ST(111)	-0,10	2,69	1,23	-1,41	1,63	1,35
ST(110)	-0,16	2,80	1,24	-2,50	1,08	1,33
ST(100)	-0,08	2,49	1,23	-1,97	1,03	1,25

El estado de valencia de la molécula de oxígeno adsorbido se evalúa a través de la longitud de enlace O-O resultante, d_{O-O} , tras la reducción. Es decir, para el estado de valencia del peróxido O_2^{2-} , del superóxido O_2^- y de la molécula de oxígeno neutra, las d_{O-O} esperados son $\sim 1,5$ Å $\sim 1,3$ Å y $\sim 1,2$ Å respectivamente.

Como se sabe, la adsorción de la molécula de O_2 en las superficies ST es siempre una fisorción, con una energía de adsorción débil y una altura de adsorción entre 2,49 y 2,80 Å. La molécula de O_2 no se disocia en ninguna de las tres superficies ST y la longitud del enlace de oxígeno es cercana a la de la molécula neutra ($\sim 1,2$ Å). La orientación de adsorción es similar en las superficies ST (111) y ST (110), donde el O_2 permanece en posición acostada, mientras está perpendicular a la superficie ST (100). Estos resultados confirman estudios previos que muestran que las especies de O_2 superoxo y peroxo no se

forman en las superficies ST del CeO_2 [98].

En la Figura 4.2 y en la Tabla 4.1, se puede observar además que en la superficie ST (111) la energía de adsorción más estable de LiO_2 es $-1,41$ eV (Tabla y Figura C.3) con una altura de adsorción de $1,63$ Å, siendo esta la adsorción más débil entre las tres superficies. Por otro lado, los casos ST (110) y ST (100) tienen energías de adsorción de $-2,50$ eV y $-1,97$ eV, con alturas de adsorción similares. Recurriendo al gráfico tipo volcán [48], la superficie ST (110) presenta una energía de adsorción muy cercana a la de la parte superior del volcán ($-2,6$ eV), lo que podría ser indicio de un buen rendimiento en la formación y descomposición de Li_2O_2 .

Como se muestra en la Figura 4.2, cada superficie tiene una orientación de adsorción diferente de la molécula de LiO_2 . Para las superficies ST (111) y ST (110), el LiO_2 está ligeramente inclinado y la longitud del enlace del O_2 es $1,35$ Å, que corresponde a la especie superoxo. Por otro lado, en la superficie ST (100), el LiO_2 se disocia, dejando el Li adsorbido y la formación de un Ce^{+3} en superficie, mientras el O_2 se aleja con $d_{\text{O-O}} = 1,25$ Å, indicando un estado de valencia neutra.

Estos resultados muestran que la molécula de LiO_2 puede adsorberse en las superficies ST CeO_2 (111) y (110), esta última presenta una energía de adsorción que está muy cerca del valor óptimo de la gráfico tipo volcán mencionado [48]. Sin embargo, teniendo en cuenta que el O_2 no se reduce en las superficies estequiométricas del CeO_2 , éste debería encontrar lugares alternativos donde reducirse para dar lugar a la formación de LiO_2 , por ejemplo a través del mecanismo de solución en áreas no pasivadas del cátodo de carbono donde se deposita la ceria.

4.2.2. Adsorción de O_2 y LiO_2 en las superficies reducidas del CeO_2

En esta sección estudiamos la adsorción de estas especies intermedias (el O_2 y LiO_2) en las superficies reducidas del CeO_2 .

Recientemente, tuvo lugar una controversia sobre la estabilidad de la configuración SOV en la superficie (111). Por un lado, Sauer y colaboradores [98], proporcionaron evidencia de la formación de las especies superoxo y peroxo en sitios de las vacancias de O en las superficies (100) y (110) monocristalinas reducida de ceria, pero no en la superficie reducida con orientación (111), que es la más estable energéticamente. Dado que la energía de formación calculada de la vacancia de oxígeno para la subsuperficie SSOV (111) es 0,28 eV más baja que para la configuración superficial SOV (111), sugirieron que la ausencia de superoxo y peroxo en esta dirección en particular es debido a la ausencia de vacancias de O superficiales. Por otro lado, Hess y colaboradores [99], muestran a través de la espectroscopia Raman *in situ* que, a diferencia de las muestras monocristalinas de Sauer y colaboradores, las NPs truncadas que exponen la orientación (111) poseen vacancias de oxígeno tanto superficiales como subsuperficiales, y observan formación de especies de peróxidos a 35 °C. Por lo tanto, ambas configuraciones de vacancias deben considerarse en la orientación (111) (SOV y SSOV) si se pretende describir el efecto de las nanopartículas del CeO₂ en el contexto de la BLO.

Las energías de formación calculadas para las vacancias de oxígeno en cada superficie se presentan en el Apéndice C (ver Tabla C.4). Es importante señalar que, a pesar de que la orientación (111) es la más estable, la energía de formación de las vacancias de oxígeno es menor en la orientación (110), por lo que se espera una mayor concentración de Ce⁺³ en esta superficie.

En la Figura 4.3 mostramos las configuraciones de adsorción optimizadas de O₂ y LiO₂ para las situaciones más estables en las superficies SSOV (111), SOV (111), SOV (110) y SOV (100). La Tabla 4.2 resume las energías de adsorción y los parámetros geométricos correspondientes. Nuevamente, los resultados del resto de las configuraciones estudiadas se encuentran en el Apéndice C (Tablas y Figuras C.5-C.7).

En los casos de SOV (110) y SOV (100), el O₂ prefiere llenar el sitio de la vacancia de oxígeno y la longitud del enlace aumenta de 1,23 Å a 1,44 y 1,47 Å valores cercanos a la longitud de enlace característica del peroxo. La reducción de O₂ conduce a la oxidación

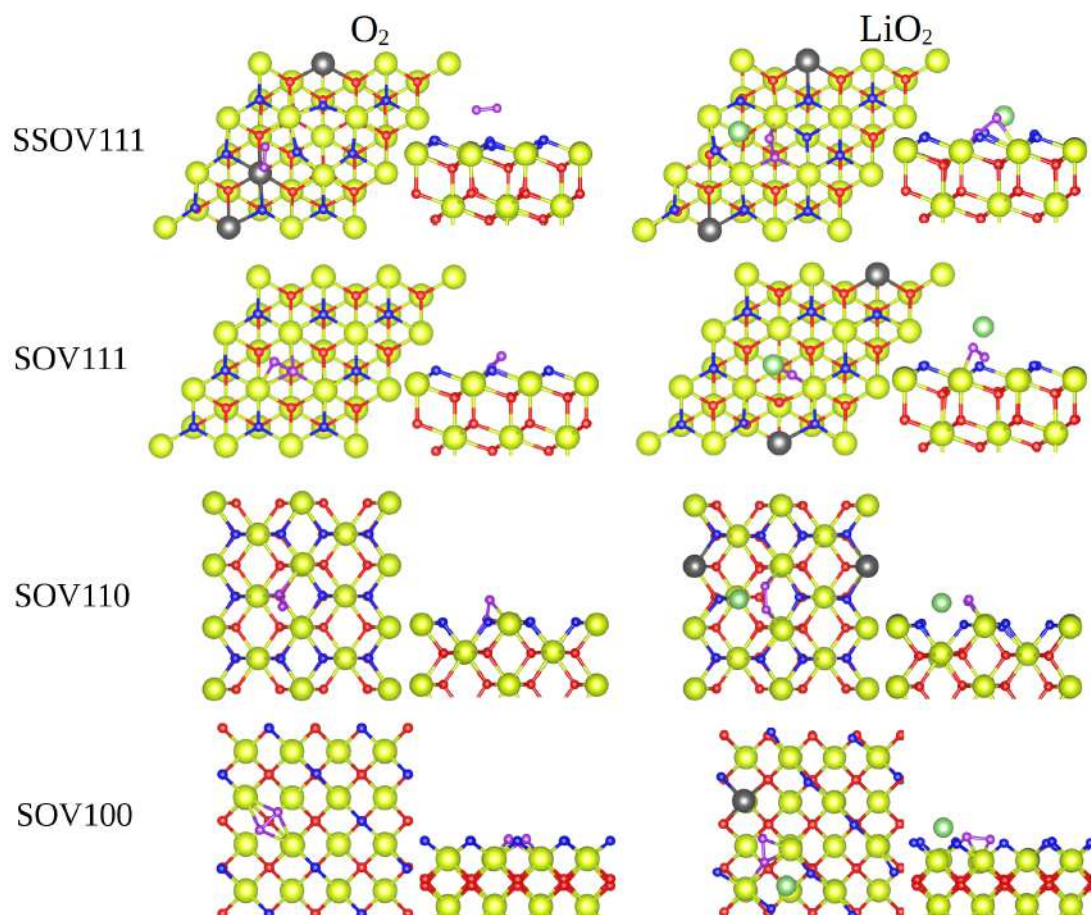


Figura 4.3: Las configuraciones más estables de la adsorción del O_2 y LiO_2 sobre las superficies SSOV (111), SOV (111), SOV (110) y SOV (100). Los colores de los átomos son los mismos que en la Figura 4.2.

Tabla 4.2: Energías de adsorción E^{ad} del O_2 y LiO_2 , altura de adsorción (h_{ad}) y distancia entre los oxígenos sobre las superficies SSOV (111), SOV (111), SOV (110) y SOV (100).

Orientación	O_2			LiO_2		
	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]
SSOV(111)	-0,25	1,83	1,26	-3,12	-	1,46
SOV(111)	-2,03	-	1,44	-2,77	0,47	1,47
SOV(110)	-1,30	-	1,44	-2,98	1,37	1,47
SOV(100)	-2,03	-	1,47	-4,02	0,12	1,46

de dos Ce^{+3} a Ce^{+4} (ver Figura 4.3), en acuerdo con los cálculos reportados previamente [99]. Las energías de adsorción de las situaciones más estables en las superficies (110) y (100) son -1,30 y -2,03 eV, respectivamente, en contraste con el SSOV (111) en el que el O_2 presenta una fisiorción con altura de adsorción de 1,83 Å y longitud de enlace de 1,26 Å cercana a la del O_2 neutro, 1,23 Å. Además, en este último caso, los dos Ce^{+3} permanecen en la superficie y el O_2 no se reduce, lo que confirma los resultados reportados

por Sauer y colaboradores [98].

Incluso cuando la configuración SOV (111) no es la situación más estable para la vacancia, también hemos estudiado la adsorción de O_2 y LiO_2 sobre dicha superficie porque, como se mencionó anteriormente, en NPs truncadas es plausible tener la presencia de vacancias en superficie en esta orientación [99]. Las estructuras de adsorción más estables de O_2 sobre la superficie SOV (111) se muestran en la Figura 4.3 y en la Tabla 4.2. En esta superficie, el O_2 también prefiere llenar el sitio SOV aumentando d_{O-O} hasta 1,44 Å (la longitud de enlace del peroxo), mientras que dos Ce^{+3} se oxidan a Ce^{+4} (ver Figura 4.3).

En todas las configuraciones estudiadas para las superficies reducidas, las longitudes finales de enlace d_{O-O} en la molécula de LiO_2 adsorbidas más estables son 1,46 y 1,47 Å, cercanas a la longitud de enlace correspondiente al peroxo. El LiO_2 se reduce dejando solo un Ce^{+3} en la superficie (ver Figura 4.3). La molécula adsorbida LiO_2 siempre termina en una situación de peroxo. Es importante aclarar que, electroquímicamente, se espera que los dos electrones transferidos al LiO_2 sean tomados de la superficie. Sin embargo, por cuestiones del método de cálculo, debemos considerar *slabs* neutras debido a la dificultad técnica de lidiar con defectos cargados en superficie¹. De modo que nos queda un Ce^{+3} en la superficie después que la molécula de LiO_2 se adsorbe. En este sentido, hemos comprobado que la energía de adsorción calculada no es significativamente sensible a la ubicación de este Ce^{+3} espurio.

En la superficie SSOV (111), el LiO_2 está ligeramente inclinado, y uno de los oxígenos de la superficie se mueve hacia el sitio de la vacancia en la sub-superficie, para llenarlo. En la superficie SOV (110), el LiO_2 está en una posición plana con una altura de adsorción de 1,37 Å al sitio SOV. Por otro lado, en el caso de SOV (100), el LiO_2 se disocia y el O_2^{-2} permanece cerca del sitio de la vacancia con una altura de adsorción de 0,12 Å y el Li se adsorbe lejos del O_2 .

¹Una *slab* cargada da como resultado un potencial electrostático que crece linealmente con la distancia desde la *slab* (correspondiente a un campo electrostático fijo). Por lo tanto, las energías totales de cálculos de *slabs* cargadas no se pueden usar para determinar las energías relativas.

Con respecto a la energía de adsorción de LiO_2 y recurriendo al gráfico de volcán [48], el valor obtenido más cercano a la parte superior del mismo es para la superficie SOV (110) con $E_{ad}(\text{LiO}_2) = -2,98$ eV, seguido por el SSOV (111) con $E_{ad}(\text{LiO}_2) = -3,12$ eV, y luego el caso SOV (100) con $E_{ad}(\text{LiO}_2) = -4,02$ eV. Nuevamente, como sucede con las superficies estequiométricas, debe observarse que el O_2 no se reduce en la configuración SSOV (111). Por lo tanto, para formar LiO_2 las moléculas de O_2 primero deben encontrar lugares alternativos para reducirse.

Para la configuración SOV (111), como en los casos anteriores, el LiO_2 se reduce a peroxo y prefiere llenar el sitio SOV mientras que el LiO_2 adsorbido permanece ligeramente inclinado sobre la superficie (ver Figura 4.3). A pesar de que la configuración final de adsorción de LiO_2 es similar para los defectos SSOV y SOV de la orientación (111), existe una diferencia de 0,35 eV en la energía de adsorción, siendo la adsorción de LiO_2 más fuerte en SSOV que en SOV. La adsorción de LiO_2 en la superficie SOV (111) es cercana del valor óptimo del gráfico de volcán [48]. Sin embargo, no hay que olvidar que la probabilidad de que se forme una vacancia en la superficie para la orientación (111) es menor.

Vale la pena mencionar que, ya sea en el CeO_2 estequiométrico o en el reducido, después de las adsorciones moleculares el enlace O-O de los intermediarios O_2 y LiO_2 nunca se rompe. La estabilidad de este enlace en las diferentes superficies es una condición necesaria para la formación de Li_2O_2 , y un indicativo de que las reacciones secundarias indeseadas son poco probables sobre la ceria.

Otra observación importante es que los sitios de adsorción calculados de la molécula de O_2 son los mismos que para el LiO_2 adsorbido. En todos los casos, el O_2 adsorbido llena una vacancia de oxígeno y se ancla allí. Este hecho indica que la reducción inicial de O_2 determinará los sitios de nucleación para la formación de Li_2O_2 dentro del mecanismo de superficie sobre la ceria. Esta conclusión está en desacuerdo con la reportada por Li *et al.* [102] que afirman que la adsorción de Li^+ es el primer paso de la ruta de reacción. En ese trabajo, comparan la energía de adsorción del Li neutro con la de la molécula de

oxígeno, siendo más fuerte la primera y por este motivo deducen que la adsorción del litio es el primer paso de la reacción. Sin embargo, creemos que la energía de adsorción del Li neutro no tiene en cuenta el proceso electroquímico en el que el Li^+ se adsorbe en la superficie.

En resumen, la energía de formación de la vacancia de oxígeno es más baja en la superficie (110), por lo que se espera que esta orientación se reduzca más fácilmente que las otras. Esto es importante porque, sin sitios de vacancias en la superficie, la molécula de O_2 no forma las especies superoxo y peroxo. Por otro lado, la energía de adsorción de LiO_2 en la orientación (110) está muy cerca del valor óptimo del gráfico volcán [48]. Entonces, aunque la energía de adsorción de O_2 es más fuerte en la superficie SOV (100), el LiO_2 se disocia allí, de modo que no se espera la nucleación de Li_2O_2 en esta orientación particular. Finalmente, la condición reducida más estable para la orientación (111) no es reactiva a la reducción de O_2 porque las vacancias están en la sub-superficie. Es por eso que concluimos que esta orientación no es la más reactiva. Sin embargo, según lo informado por Schilling *et al.* [99], pueden existir sitios de vacancia en superficie para nanopartículas truncadas, y considerando las energías de adsorción de LiO_2 calculadas, la nucleación de Li_2O_2 no puede ser completamente ignorada en este caso. En vista de todos los resultados anteriores, concluimos que la orientación (110) es la más óptima para la nucleación de Li_2O_2 .

4.2.3. Adsorción de Li_2O_2 en la superficie SOV (110) del CeO_2

Ahora, nos centraremos en la orientación (110) y estudiaremos en detalle la adsorción de la molécula de Li_2O_2 en la superficie SOV (110) en los sitios de nucleación más estables determinados antes para el O_2 y el LiO_2 . En la Figura 4.4, se muestra la configuración final de la molécula Li_2O_2 adsorbida, con una energía de adsorción calculada de -3,38 eV.

Para evaluar el poder de nucleación de la ceria, también calculamos la adsorción de la molécula Li_2O_2 sobre la superficie (1 $\bar{1}$ 00) del Li_2O_2 y sobre grafeno. Elegimos estos

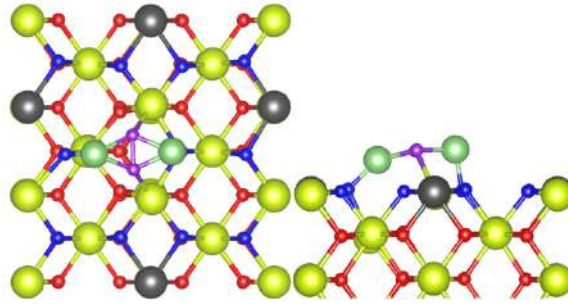


Figura 4.4: La configuración más estable de la adsorción del Li_2O_2 en la superficies SOV (110).

casos particulares en primer lugar porque la superficie $(1\bar{1}00)$ Li_2O_2 es la más estable, como mostramos en el capítulo 3, por lo que se espera que sea la orientación más expuesta del producto de la descarga ya formado. En segundo lugar, el grafeno es usualmente usado como cátodo de referencia en trabajos teóricos y experimentales [91, 93, 110].

Se obtuvieron $E_{ad} = -2.68$ y -1.00 eV, para cada caso, respectivamente. La adsorción es claramente más fuerte en la superficie SOV (110) del CeO_2 . Estos resultados sugieren, por un lado, que el Li_2O_2 prefiere ser adsorbido en la ceria que en regiones no pasivadas de grafeno, o sobre el Li_2O_2 ya existente. Por otro lado, de este último hecho se desprende que no se espera tener Li_2O_2 depositado en forma de grandes partículas si hay CeO_2 presente en el cátodo.

Hay otras evidencias que apoyan esta conjetura. Primero, hay varios sitios donde el Li_2O_2 puede ser adsorbido en SOV (110) con energías de adsorción similares, lo que aumentaría la probabilidad de la reacción (ver Tabla y Figura C.6). En segundo lugar, la energía de adsorción de una molécula de Li_2O_2 en la superficie de SOV (110) es mayor que la energía de cohesión del Li_2O_2 en *bulk* ($E_{coh} = -3.27$ eV)².

Finalmente, cuando adsorbemos una segunda molécula de Li_2O_2 , observamos que la configuración menos favorable es aquella en la que la segunda molécula está encima de la primera. En vista de todos estos hechos, llegamos a la conclusión de que Li_2O_2 podría ser propenso a cubrir homogéneamente la superficie de la ceria en lugar de formar grandes

²La energía cohesiva del Li_2O_2 fue calculada como $E_{coh} = \frac{E_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{crystal}}{2} - E_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{gas}$, donde $E_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{crystal}$ y $E_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{gas}$ son las energías de una celda unidad y una molécula de Li_2O_2 , respectivamente.

partículas sobre ella.

También calculamos el factor de desajuste cristalino entre las superficies (sustrato/depósito) $\eta = |1 - 2\Omega/(\Omega + A)| \times 100 \%$, según lo definido por Wang *et al.* [111] donde Ω es el área de superficie (110) del CeO_2 y A es el área de las superficies más estables ($1\bar{1}00$) y (0001) del Li_2O_2 . Encontramos un η relativamente grande, 7,55 y 9,41, respectivamente, en comparación con otros trabajos donde se ha estudiado el desajuste entre Li_2O_2 y TiC [111, 112]. Por lo tanto, debido a este desajuste cristalino no es esperable una alta cristalinidad del Li_2O_2 formado sobre el CeO_2 , un indicio importante ya que como lo afirman previos reportes [51, 55–57], la baja cristalinidad del Li_2O_2 podría promover una mayor conductividad.

4.3. Conclusiones

Hemos estudiado la adsorción de O_2 , LiO_2 y Li_2O_2 en las superficies más estables del CeO_2 , tanto en condiciones estequiométricas como reducidas, mediante cálculos DFT. De nuestro análisis concluimos primeramente que el proceso de adsorción de O_2 determinará los sitios de nucleación para la formación posterior de Li_2O_2 en las diferentes superficies del CeO_2 .

La adsorción de la molécula de LiO_2 es el paso intermedio clave en la formación de Li_2O_2 y es considerado como un descriptor para el rendimiento de la batería de Li- O_2 . La adsorción de LiO_2 y Li_2O_2 en las diferentes superficies del CeO_2 estudiadas es, en general, bastante fuerte en comparación con el grafeno. Este comportamiento está en línea con la observación experimental de un alto poder de nucleación de los depósitos de ceria en cátodos basados en grafeno [91–93, 113].

Nuestros resultados indican que la superficie SOV (100) exhibe una energía de adsorción más fuerte para O_2 pero, como el enlace Li- O_2 se rompe, no se espera que el Li_2O_2 se forme en esta cara de la ceria. Por otro lado, la configuración más estable de la superficie

reducida SSOV (111) no es reactiva al O_2 porque la vacancia de oxígeno se encuentra en la subsuperficie y, en consecuencia, el poder de nucleación de esta orientación sería prácticamente nulo. Este resultado teórico es aplicable en la práctica si las muestras son monocristalinas. Sin embargo, para nanopartículas truncadas existe cierta probabilidad de que se formen vacancias de oxígeno en superficie que den lugar a la formación de especies de O_2^- y O_2^{2-} [99], lo que implica que la reactividad de este plano en cuanto a la formación de Li_2O_2 no es nula.

Considerando la energía de adsorción óptima obtenida para la molécula de LiO_2 en la superficie SOV (110), junto con una buena reactividad al O_2 , concluimos que este plano expuesto presenta mejores condiciones como catalizador para la batería de $Li-O_2$.

Por lo tanto, para mejorar la eficiencia del catalizador, en el contexto de la BLO sugerimos sintetizar NP que maximicen la exposición de la superficie (110) y que se trate de evitar la exposición de la cara (100). Una posible ruta es el uso de NPs con forma de varillas (*nanorods*), las cuales han mostrado exponer preferentemente la cara (110) [96, 97]. Estos resultados son cruciales para enriquecer nuestra comprensión de la actividad catalítica de la ceria en el cátodo de la batería de $Li-O_2$ y, además, sugieren nuevas direcciones para futuras líneas de investigación destinadas a mejorar la eficiencia energética de la batería.

Capítulo 5

Caracterización *in situ* del productos de descarga de la batería de Li-O₂ con AFM

5.1. Estudios previos

Se han publicado hasta el momento una limitada cantidad de trabajos donde se analiza la morfología y conductividad del producto de descarga de una batería de Li-O₂ utilizando AFM. Algunos de estos estudios se han realizado *in situ* [114–119], mientras que otros son experiencias *ex situ* [41, 120, 121].

Byon y colaboradores [114] realizaron el primer estudio *in situ* de la formación de Li₂O₂ sobre HOPG (del inglés *highly oriented pyrolytic graphite*) utilizando EC-AFM dentro de una caja de guantes, utilizando LiTFSI 0,5 M en tetraglima (TEGDME) como electrolito y Li metálico como contra-electrodo.

La morfología del depósito de Li₂O₂ sobre HOPG tiene forma de nanoplacas de varios centenares de nm de diámetro, varios micrones de largo y una altura de 5 nm (Figura

5.1 a). Estas nanoplacas inician su formación sobre los bordes de las terrazas del HOPG (Figura 5.1 b).

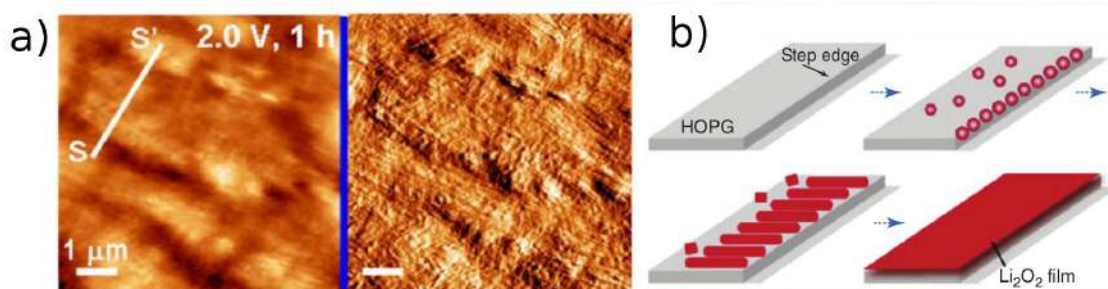


Figura 5.1: a) Imágenes AFM de altura (izquierda) y deflexión (derecha) de película de nanoplacas de Li_2O_2 adquiridas a 2,0 V durante 1 h utilizando el método potencioestático. b) Esquema que muestra el progreso de la formación de Li_2O_2 durante la RRO sobre HOPG usando como electrolito 0,5 M LiTFSI/TEGDME. Imagen tomada de Ref. [114].

El grupo de Byon [116] también analizó la REO por EC-AFM para determinar la forma en que se descompone el Li_2O_2 depositado sobre HOPG. Ellos observaron que las partes más delgadas de la película de Li_2O_2 se descomponen a menos de 3,7 V con la evolución de O_2 y la disolución de las especies de superóxido, lo que resulta en la aparición de pequeños huecos en la película, mientras que las partes más gruesas se descomponen a más de 4.0 V en dirección lateral (Figura 5.2).

Liu y Ye [117] emplearon EC-AFM *in situ* para determinar la morfología de los depósitos sobre oro cuando se utiliza LiClO_4 0,1 M en dimelsulfóxido (DMSO) como electrolito. Encuentran que la forma de las nanopartículas de Li_2O_2 depende del contenido de agua del electrolito y concluyen que los resultados no muestran evidencias de un mecanismo de desproporción de LiO_2 en solución para la formación de nanopartículas de Li_2O_2 sobre la superficie.

Es importante notar que el voltagrama muestra dos picos catódicos que atribuyen a la formación del ion superóxido primero y el peróxido después. Cuando el potencial catódico (RRO) se acerca al primer pico se comienzan a ver partículas muy pequeñas sobre la superficie, que crecen cuando se alcanza el potencial del segundo pico. En el barrido anódico (REO) en una solución conteniendo 1000 ppm de H_2O se observan tres picos de menor intensidad, que indica que las especies formadas en la RRO no se oxidan totalmen-

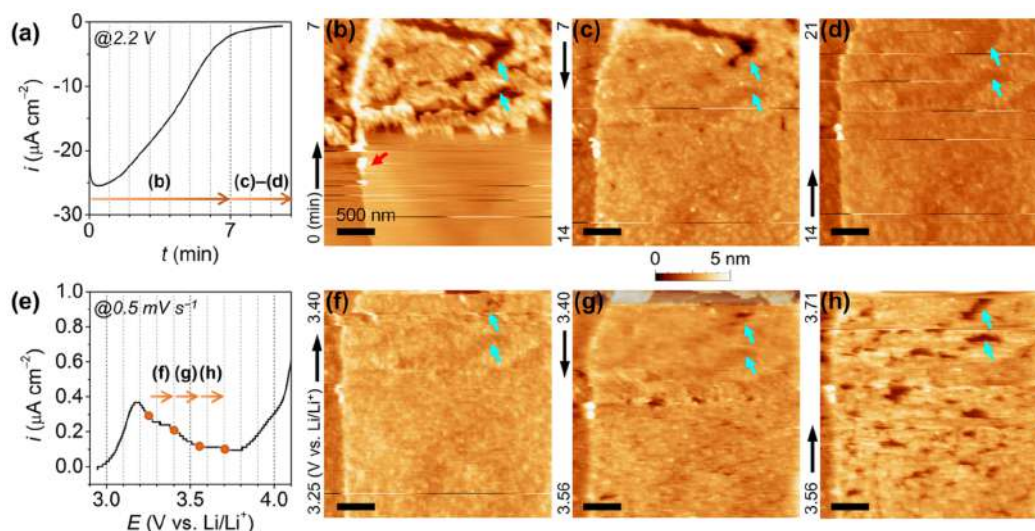


Figura 5.2: Proceso de deposición y descomposición de películas de Li_2O_2 en HOPG usando como electrolito 0,5 M LiTFSI/tetraglima. (a) Perfil catódico de la corriente a un potencial constante de 2,2 V; (b-d) las imágenes *in situ* correspondientes de la deposición de película; (e) Barrido potencial anódico posterior a 0,5 mV/s; (f-h) imágenes de descomposición correspondientes hasta $\sim 3,7$ V. Todas las barras de escala denotan 500 nm y la escala del código de color indica la altura. Las letras en (a) y (e) indican las imágenes AFM correspondientes. Las flechas negras en las imágenes AFM indican la dirección de escaneo. Imagen tomada de Ref. [116].

te durante la REO. Los dos primeros picos anódicos son atribuidos a la oxidación parcial del peróxido y del superóxido (disuelto) sobre la superficie, pero no explican el proceso que origina el tercer pico. Cuando la solución contiene solo 33 ppm de H_2O el voltagrama catódico solo presenta un único pico y las partículas de Li_2O_2 son más pequeñas cuando menor es el contenido de H_2O .

Shen *et al.* [118] estudiaron por EC-AFM los procesos RRO/REO sobre HOPG usando LiTFSI 0,5 M en DMSO con el agregado de DBBQ (2,5-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone) como catalizador soluble. Los voltagramas muestran dos picos catódicos, atribuidos a la formación de superóxido y peróxido, y tres picos anódicos (el primero lo atribuyen a la oxidación del superóxido y los dos restantes a la oxidación del peróxido).

Las imágenes AFM en ausencia de DBBQ muestran primero la formación de nanopartículas de Li_2O_2 de aproximadamente 5 nm cuando se llega al primer pico catódico y, cuando se alcanza el potencial del segundo pico se observa la formación de toroides de 300 a 400 nm de diámetro (ver Figura 5.3). En el proceso de descarga se evidencia un mecanismo

tipo *bottom-up* de descomposición de los toroides formados. En presencia de DBBQ, el depósito de Li_2O_2 toma una forma del tipo flor que durante la REO descompone desde afuera hacia adentro del mismo.

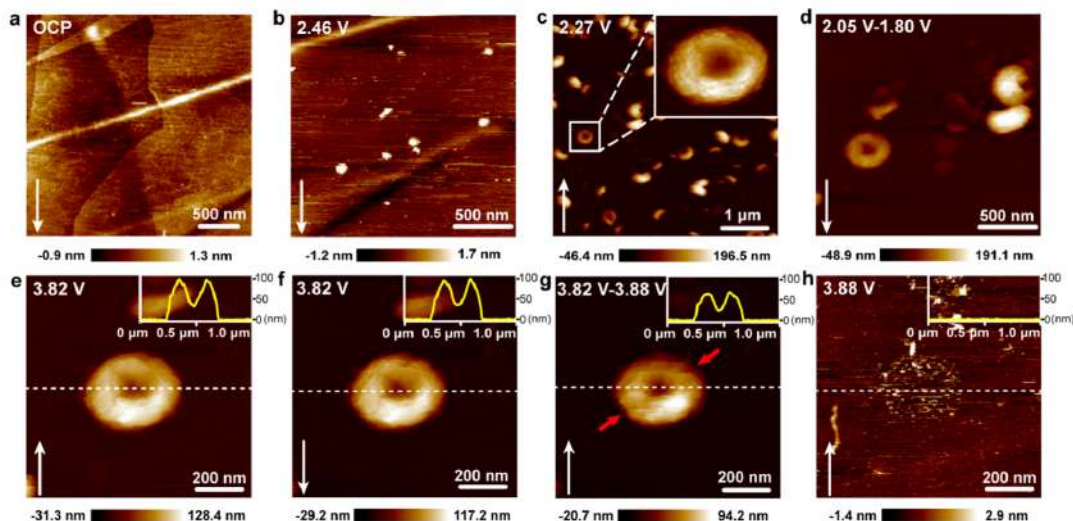


Figura 5.3: Imágenes AFM *in situ* que muestran la topografía del HOPG en el OCP (a), en la descarga (2,46 V (b), 2,27 V (c) y 2,05-1,80 V (d).), y en la carga (3,82 V (e), 3,82 V (f), 3,82-3,88 V (g) y 3,88 V (h)). La flecha blanca en la imagen representa la dirección de escaneo. El perfil de altura para la línea discontinua se muestra en la esquina superior derecha de la imagen. Imagen tomada de Ref. [118].

Calvo y colaboradores [120, 121] han realizado estudios de AFM *ex situ* sobre HOPG utilizando como electrolito LiPF_6 0,1 M en DMSO. En este caso el voltagrama catódico presenta un solo pico, mientras que los picos anódicos se asignan a la oxidación del superóxido, otros productos de reducción del O_2 y a la oxidación del solvente. El depósito fue observado con el AFM y se detectan partículas que nunca exceden los 12 nm y que se depositan sobre los bordes de los escalones del HOPG y las terrazas. Adjudican los pocos cristales que se depositan a baja polarización catódica a la desproporción del LiO_2 , mientras que el depósito masivo a mayores potenciales catódicos se debería a la reducción del superóxido sobre la superficie.

5.2. Desarrollo experimental de la celda de EC-AFM

Preparación del electrolito.

DMSO anhidro $\geq 99,9\%$ (Sigma-Aldrich) y litio bis(trifluorometano sulfonil)imida (LiTFSI, Sigma-Aldrich, 99,95%). El DMSO fue secado durante varios días sobre tamices moleculares de 3 Å (Sigma-Aldrich), resultando en un contenido de agua < 50 ppm, medido con un equipo Karl Fisher. La solución 0,5 M de LiTFSI en DMSO fue preparada en una caja de guantes MBRAUN (contenidos de H_2O < 3 ppm y de O_2 < 2 ppm). El electrolito fue envasado en frascos de 10 ml sellados con septums de goma y posteriormente, fuera de la caja de guantes se burbujeo O_2 seco ($> 99,5\%$) o Ar ($> 99,99\%$) en el electrolito durante 40 min. Para evitar al máximo la hidratación del electrolito, se utilizaron trampas de humedad a base de silica gel en la entrada y salida del recipiente que contenía el electrolito.

Celda EC-AFM

La caracterización electroquímica del sistema y las imágenes de los productos de descarga por AFM se realizaron en una celda de líquidos, utilizando un alambre de Pt como contraelectrodo (CE) (Figura 5.4 b) y c), un electrodo referencia (ER) de Ag/Ag⁺ (Figura 5.4 d)), compuesto de un alambre de Ag inmerso en una solución 0,1 M de AgNO₃ en DMSO en un tubo de vidrio sellado en uno de los extremos con un tapón de frita de vidrio, mientras que el otro extremo fue sellado con teflón. El potencial de este electrodo fue medido con respecto a un alambre de Li metálico en una solución 0,5 M de LiTFSI en DMSO dentro de la caja de guantes. El valor medido fue 3,87 V, conforme con datos previos de Baltruschat y colaboradores [122]. Como electrodo de trabajo (ET) se utilizó un HOPG previamente exfoliado con un área expuesta al electrolito de 0,5 cm² (Figura 5.4 e). El ET termina de encerrar el contenedor del electrolito como muestra en la Figura 2.3. El electrolito fue inyectado a la celda con una bomba de infusión a jeringa (APEMA, modelo PU11U) a través de (in) Figura 5.4 a. En la salida del electrolito a través de (out) Figura 5.4 a ubicamos un recipiente para el descarte del mismo, este recipiente a su vez esta conectado a una trampa de humedad para evitar al máximo la hidratación del electrolito. Finalmente, los tres electrodos fueron conectados a un bipotenciostato externo (Autolab, modelo PGSTAT302N), con el que se realizaron las voltametrías cíclicas (VC)

y cronoamperometrías (CA). Todos los potenciales fueron referidos a Li/Li^+ .

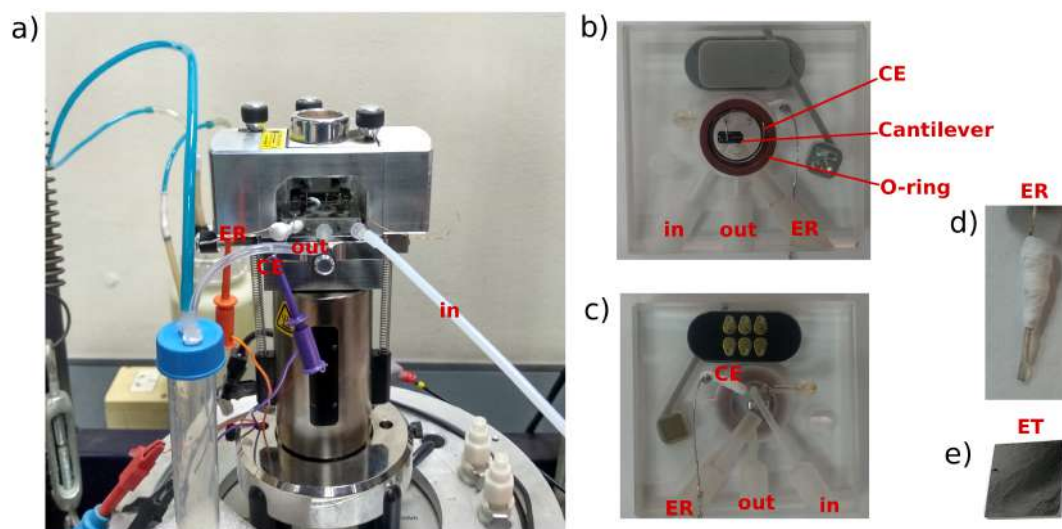


Figura 5.4: a) AFM con celda de líquidos montada y electrodos conectados a un potenciostato externo. b) y c) Celda de líquidos vista inferior y superior, respectivamente, configuración del CE, ER, O-ring, (in) entrada y (out) salida electrolito, d) y e) electrodos de referencia y trabajo.

Toma de imágenes.

El monitoreo *in situ* de la interfaz electrolito/HOPG se realizó mediante escaneos AFM (AFM Veeco, con un controlador NanoScope IIIa (Figura 5.4 a)) en modo *tapping* con puntas de nitruro de silicio recubiertas con Pt (HQ:NCS18/Pt), constante de fuerza 5 N/m, frecuencia de resonancia 75 kHz). Se eligió una frecuencia de resonancia de 21 kHz cuando el *cantilever* estaba sumergido en el electrolito. La toma de cada imagen tardó alrededor de 260 segundos y el análisis de las imágenes se realizó con el software Gwyddion 2,4. Cada imagen fue tomada después de finalizada la VC o CA.

5.3. Resultados y discusión

La Figura 5.5, muestra la VC de la celda modelo de la batería de $\text{Li}-\text{O}_2$, con una solución 0,5 M de LiTFSI en DMSO saturado con O_2 y Ar. El potencial fue barrido a una velocidad de 50 mV/s desde el OCP (~ 3 V) hasta 2,0 V para la reducción y desde 2,0 hasta 4,8 V para la oxidación. La curva de reducción medida en O_2 muestra dos picos catódicos en

2,80 y 2,57 V, que son atribuidos a la reducción electroquímica de O_2 a LiO_2 y Li_2O_2 , respectivamente [12, 117, 118]. La curva de oxidación presenta tres picos anódicos a 3,64, 4,19 y 4,53 V de menor intensidad, que indican que las especies formadas en la RRO no se oxidan totalmente durante la REO. El primer pico es atribuido a la oxidación del LiO_2 y los dos restantes a la oxidación del Li_2O_2 [118]. Por otro lado, en la VC en Ar no se observaron picos redox.

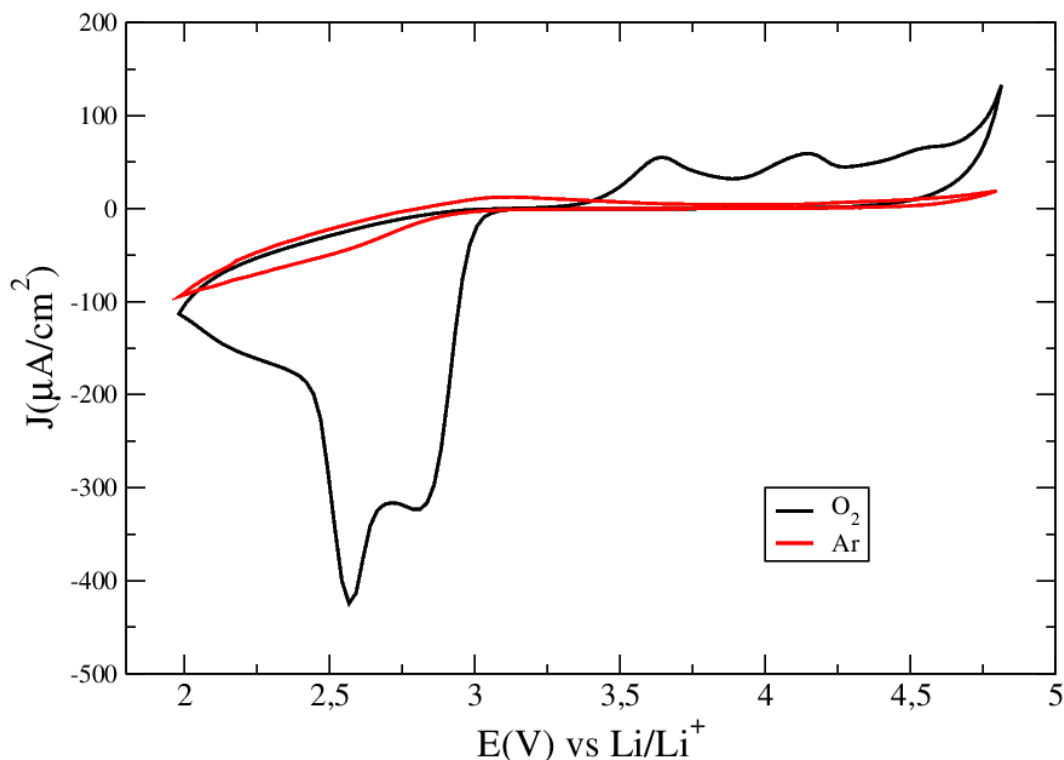


Figura 5.5: VC sobre HOPG de una solución 0,5 M de LiFSI en DMSO saturado en O_2 (negro) y Ar (rojo) a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

La Figura 5.6 a, b, c y d muestra las imágenes AFM y perfiles de topografía de la superficie del HOPG, tomadas durante la VC descrita en la Figura 5.5. En el potencial de circuito abierto OCP (Figura 5.6 a y d), se puede observar la estructura característica del HOPG con terrazas y escalones señalados con T y E, respectivamente (Figura 5.6 a). Después del barrido catódico, en 2 V, un depósito formado por NPs de Li_2O_2 de ~ 3 nm de alto (rugosidad de perfil en Figura 5.6 d) que cubren uniformemente la superficie del HOPG (Figura 5.6 b). Luego del barrido anódico, en 4,8 V, se observa la aparición de pequeños zonas descubiertas del HOPG (círculos blancos en Figura 5.6 c) que revelan la oxidación

del Li_2O_2 , mientras que el resto del depósito permanece estable (Figura 5.6 c). En cambio, los perfiles de topografía tomados en donde indica la línea blanca en cada imagen (Figura 5.6 d), no manifestaron cambios significativos en la rugosidad del depósito luego de la oxidación. Esto corrobora que el material formado en RRO no es totalmente oxidado en la REO.

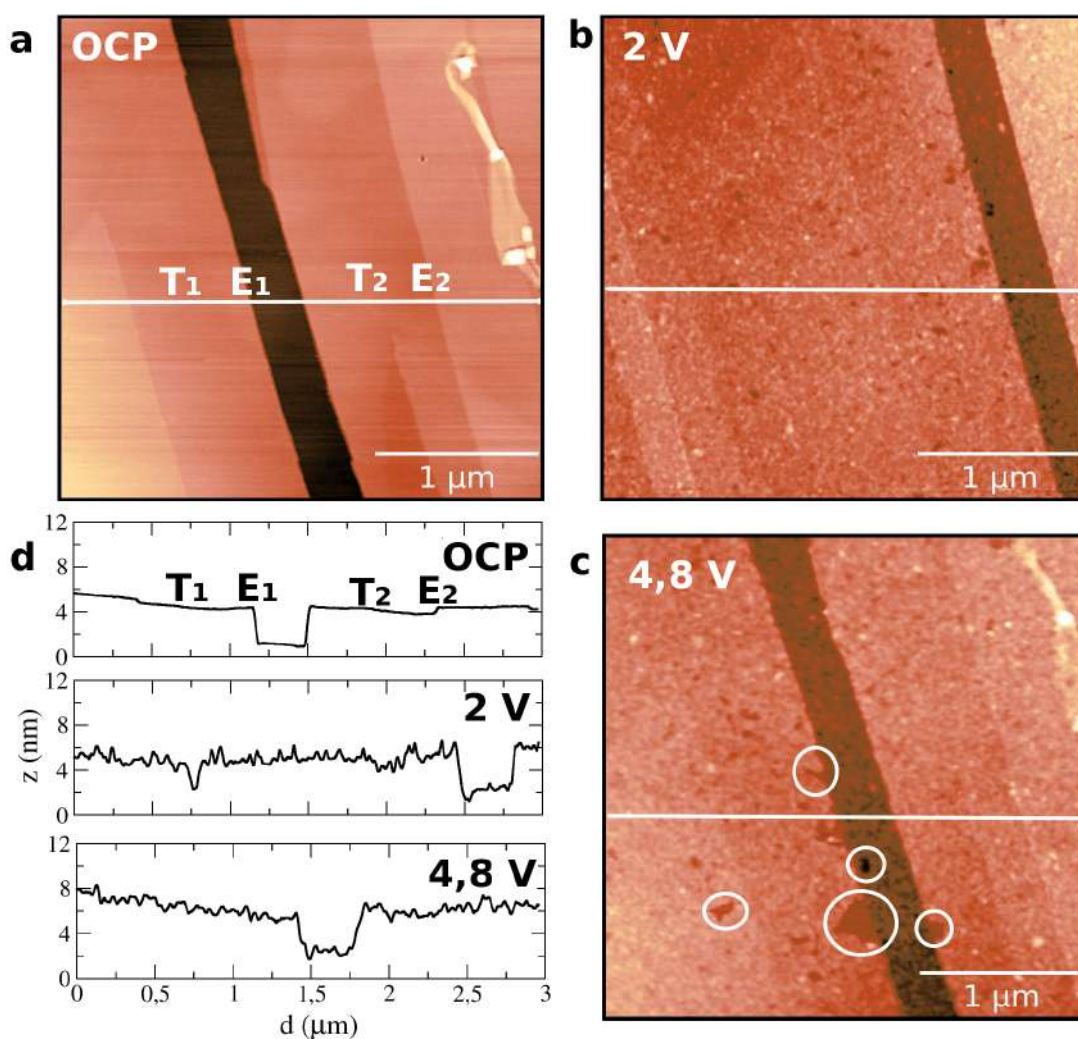


Figura 5.6: Imágenes AFM *in situ* de la superficie del HOPG en los potenciales a) OCP, b) 2 V y c) 4,8 V luego de realizar la voltametría de la Figura 5.5. d) Perfiles topográficos tomados en donde lo indica la línea blanca en a), b) y c).

La Figura 5.7 a muestra el gráfico de densidad de corriente en función del tiempo de una CA a un potencial de oxidación de 4,19 V durante 150 s, realizada luego de la VC (Figura 5.5). El hecho que la densidad de corriente no caiga a cero en este gráfico, indica la presencia de depósitos de Li_2O_2 remanente sobre la superficie del HOPG, lo que es luego confirmado por la imagen AFM (Figura 5.7 b), en donde se observa la presencia

de estos depósitos. Después del barrido anódico, se observó un aumento del tamaño de las zonas descubiertas del HOPG existentes y la aparición de otras nuevas, especialmente cerca de los bordes de las terrazas (círculos blancos Figura 5.7 b), debido a la oxidación del depósito de Li_2O_2 . La Figura 5.7 c muestra el perfil topográfico del depósito después de la cronoamperometría. Se puede observar una rugosidad ligeramente menor que sugiere una reducción de la altura de las partículas. Estos resultados concuerdan con el escenario propuesto por Byon y colaboradores [116] (Figura 5.2) donde se muestra que las partes más delgadas del depósito de Li_2O_2 se descomponen primero, lo que resulta en la aparición de pequeñas zonas descubiertas del HOPG, mientras que las partes más gruesas se descomponen en dirección lateral agrandando las zonas descubiertas del HOPG existentes.

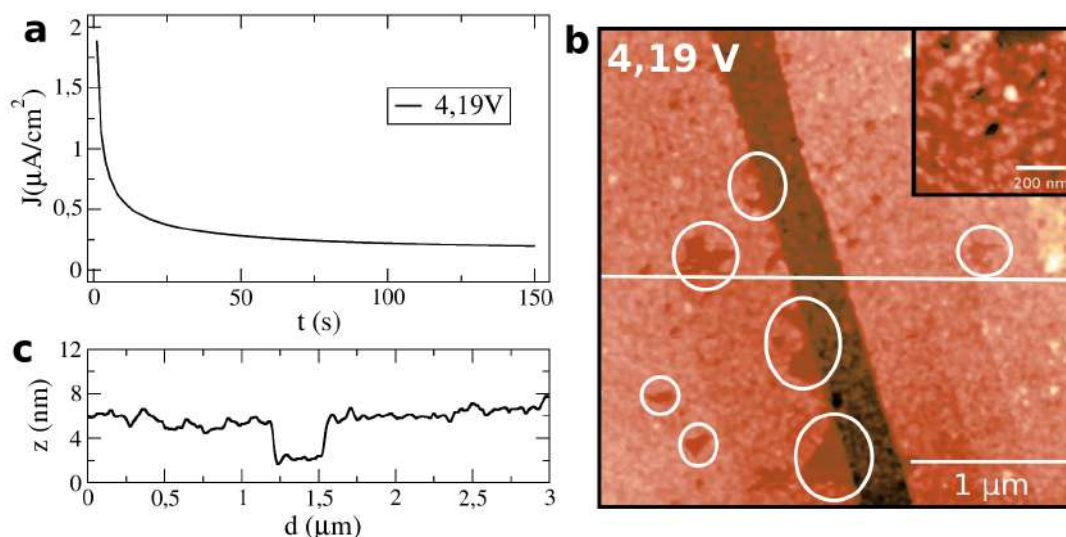


Figura 5.7: Oxidación de Li_2O_2 mediante CA a 4,19 V durante 150s en una solución 0,5 M de LiFSI en DMSO saturado en oxígeno. a) Gráfico de densidad de corriente en función del tiempo. b) Imagen AFM *in situ* de la superficie luego de la CA. c) Perfil topográfico tomado en donde indica la línea blanca en b).

La Figura 5.8 a muestra la prolongación de la anterior CA por 300 s. La densidad de corriente se acerca más a cero, indicando una oxidación total del depósito de Li_2O_2 . La Figura 5.8 b muestra la imagen AFM de la superficie del HOPG libre de depósitos de Li_2O_2 , hecho que se evidencia también en el perfil de topografía (Figura 5.8 c).

Partiendo de la superficie limpia de HOPG (Figura 5.8), se realizó una CA a un potencial reductor de 2,7 V durante 150 s (Figura 5.9 a). Este potencial corresponde a la reducción

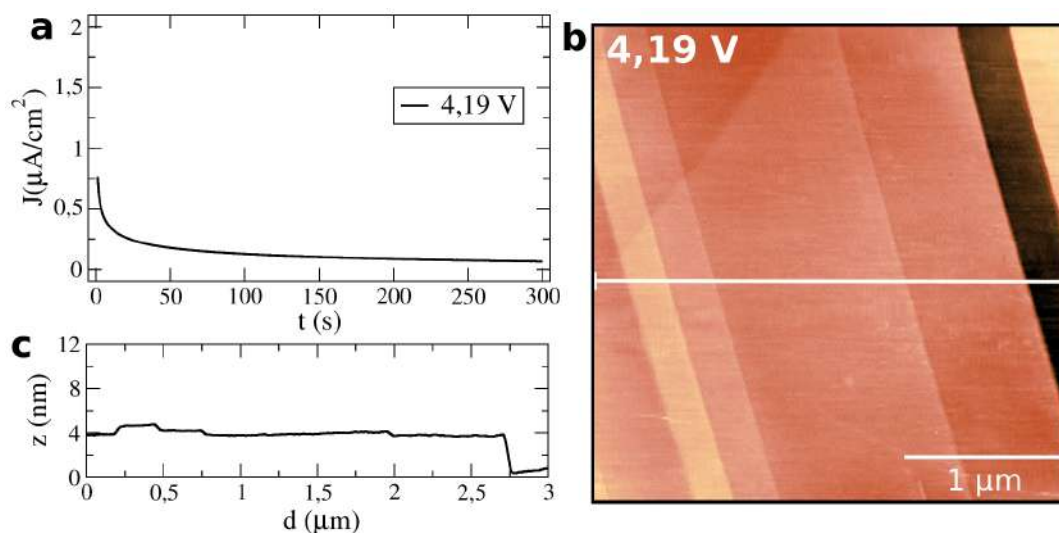


Figura 5.8: Oxidación de Li_2O_2 mediante CA a 4,19 V durante 300s en una solución 0,5 M de LiFSI en DMSO saturado en oxígeno. a) Gráfico de densidad de corriente en función del tiempo. b) Imagen AFM *in situ* de la superficie luego de la cronoamperometría. c) Perfil topográfico tomado en donde indica la línea blanca en b).

de O_2 a LiO_2 de acuerdo a la VC en Figura 5.5, de modo que con él se espera activar el mecanismo en solución que da lugar a partículas de mayor tamaño. Que la corriente no vaya a cero sugiere que aun existen zonas del HOPG descubiertas, donde el O_2 puede reducirse al ion O_2^- y así consumir carga. La imagen AFM en Figura 5.9 b muestra la superficie del HOPG cubierta por NPs de Li_2O_2 (~ 20 nm de alto) que dejan pequeños agujeros (círculos blancos) en los intersticios, que son evidencia de las posibles zonas donde puede seguir ocurriendo la RRO.

La magnificación de la Figura 5.9 b, permite ver con detalle la morfología de las NPs de Li_2O_2 (Figura 5.10). Se pueden ver NPs con forma globular alargada, que difieren significativamente de las nanoplacas en forma de varillas formadas sobre HOPG usando un electrolito basado en TEGDME, reportadas por Byon y colaboradores [114, 115] (Figuras 5.1 a). Esta diferencia en morfología puede ser evidencia de dos mecanismos de formación diferentes. Por un lado, el uso de un solvente con alto número donador como el DMSO (ND=30) promovería el mecanismo en solución, mientras que la TEGDME con un bajo número donador (ND=16) favorecería el mecanismo en superficie [12].

Nuevamente, partiendo de la superficie limpia de HOPG, se repitió la experiencia de la VC

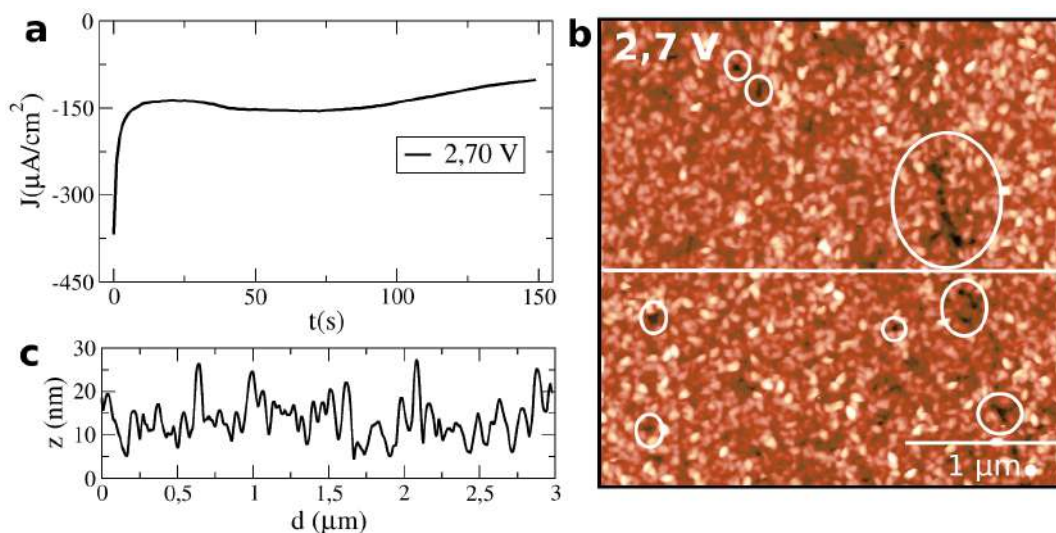


Figura 5.9: Generación de Li_2O_2 mediante CA a 2,7 V durante 150s en una solución 0,5 M de LiFSI en DMSO saturado en oxígeno. a) Gráfico de densidad de corriente en función del tiempo. b) Imagen AFM *in situ* de la superficie del HOPG luego de la RRO. c) Perfil topográfico tomado a lo largo de la línea blanca indicada en b).

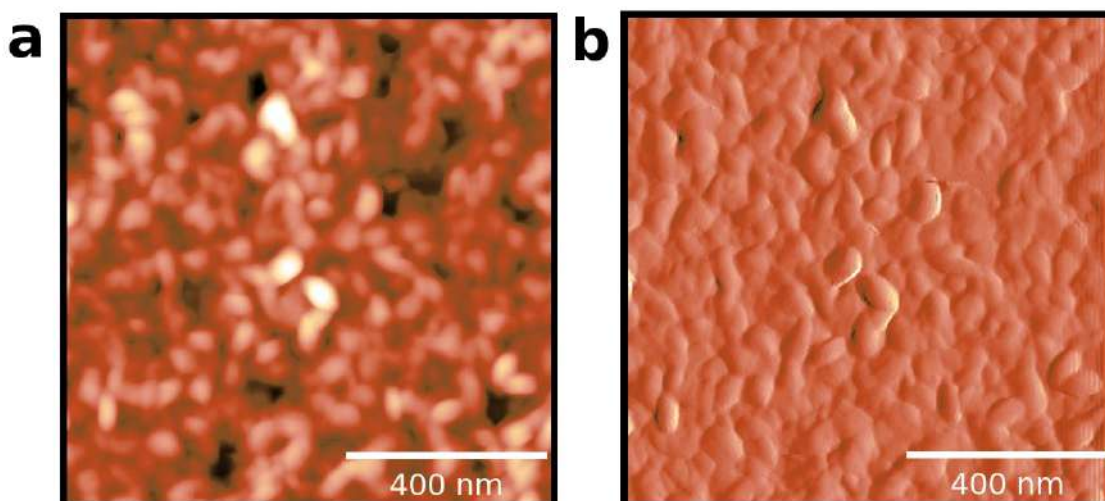


Figura 5.10: Amplificación de la imagen AFM *in situ* Figura 5.7 b. Imágenes de: a) topografía y b) deflexión.

descrita anteriormente (Figuras 5.5 y 5.6), pero esta vez el barrido de potencial se realizó a una velocidad de 5 mV/s. La Figura 5.11 a, muestra el voltograma correspondiente, en donde se pueden observar los dos picos catódicos en 2,57 y 2,43 V. Es importante mencionar que a una menor velocidad de barrido los picos de reducción tienden a solaparse, debido a que las moléculas de O_2 tienen más tiempo para difundir hacia el cátodo, permitiendo que continúe la RRO. Las moléculas de LiO_2 también tienen más tiempo para difundir al electrolito y no ser reducidas nuevamente a Li_2O_2 en la superficie del cátodo.

do, activando el mecanismo en solución. Por otro lado, la baja intensidad en los picos anódicos en 3,5, 4,0 y 4,3 V manifiesta una mayor asimetría entre las RRO y REO.

La Figura 5.11 b y c, muestra las imágenes AFM *in situ* tomadas durante la VC después del barrido catódico en 2 V y el anódico en 4,8 V. Con el barrido catódico numerosas NPs con diámetro ~ 100 nm y altura cercana a los 30 nm, cubren la superficie del HOPG (Figura 5.11 b). Luego del barrido anódico se observa como las partículas que aún recubren la superficie del HOPG, están más dispersas y se concentran sobre el borde de una terraza (Figura 5.11 c). Los perfiles de topografía en la Figura 5.11 d, permiten contrastar las dimensiones de las partículas antes y después de la oxidación realizada en la VC. Esta vez se observa una significativa reducción del diámetro y la altura de las partículas que concuerda con las observaciones de Shen *et al.* [118], quienes mostraron que la REO en partículas toroidales de Li_2O_2 sigue un mecanismo tipo *bottom-up* [118].

La magnificación de la Figura 5.11 b, permite ver con detalle la morfología de las NPs de Li_2O_2 (Figura 5.12). En este caso las NPs presentan una forma globular más esféricas con pequeños pliegues que difieren de las partículas globulares alargadas y lisas obtenidas con la CA de la Figura 5.10. Estas ligeras diferencias se pueden atribuir a los distintos métodos utilizadas para crecer el Li_2O_2 (CA y VC). Por una lado, en la CA el proceso es más uniforme ya que el potencial se mantiene fijo, mientras que en la VC el potencial varía, lo que puede promover rutas alternas en el crecimiento de las NPs. Otra observación importante, es que no se observan NPs con formas toroidales (Figura 5.3) como las reportadas por Shen *et al.*[118] pese a que las condiciones de crecimiento solo difieren en la velocidad de barrido, ya que ellos realizan la VC a 1 mV/s. Esto muestra la sensibilidad de la morfología del Li_2O_2 a pequeños cambios inducidos por el proceso electroquímico utilizado para su formación.

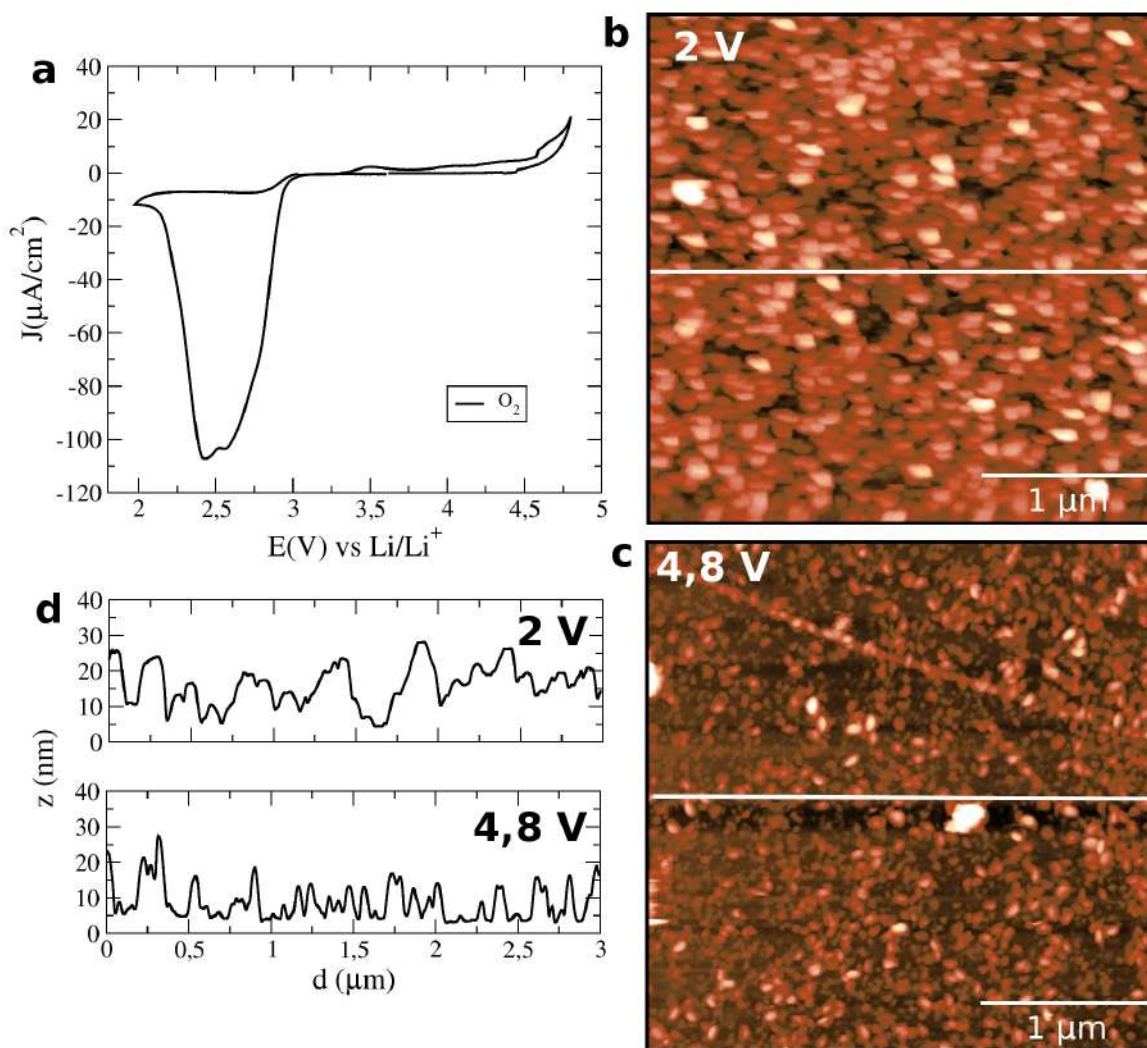


Figura 5.11: a) Voltametría cíclica de HOPG en una solución 0,1 M de LiFSI en DMSO saturado en O_2 a una velocidad de barrido de 5 mV/s. Imágenes AFM *in situ* de la superficie del HOPG en los potenciales b) 2 V y c) 4,8 V luego del barrido catódico y anódico, respectivamente. d) Perfiles topográficos.

5.4. Conclusiones

Desarrollamos un *setup* experimental de la técnica EC-AFM que permite caracterizar *in situ* la morfología del Li_2O_2 durante su formación y oxidación electroquímica, el cual no requiere colocar el AFM dentro de la caja de guantes. El sistema fue probado con una celda modelo de la batería de Li- O_2 en la que se utilizó como cátodo un HOPG y como electrolito una solución 0,5 M de LiTFSI en DMSO saturado con O_2 . Esta celda nos permitió visualizar el proceso de oxidación en depósitos delgados de Li_2O_2 , el cual se inicia en las zonas más delgadas del depósito y luego transcurre lateralmente en las zonas más

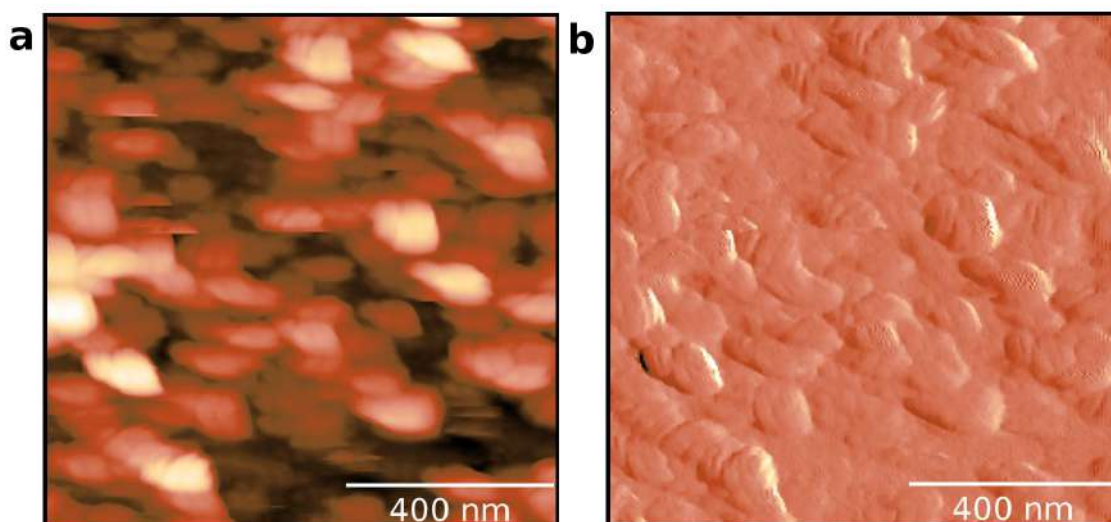


Figura 5.12: Amplificación de la imagen AFM *in situ* Figura 5.11 b. Imágenes de a) topografía y b) deflexión.

gruesas. La formación de NPs de mayor tamaño con forma globular alargada y esférica, atribuidas al mecanismo de formación del Li_2O_2 en solución también fue observada. La oxidación de dichas NPs, por otro lado, parece seguir un mecanismo de oxidación *bottom-up*, caracterizado por una significativa reducción en el altura de las partículas.

Es importante destacar que la implementación de la técnica EC-AFM supone un gran avance para el desarrollo de futuras investigaciones que busquen nuevos materiales que faciliten los procesos de formación y descomposición del Li_2O_2 . Dada la versatilidad del sistema, el cual cuenta con un módulo de conductividad, permitiría incluso estudiar la conductividad del Li_2O_2 crecido electroquímicamente.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de tesis se realizaron estudios mediante cálculos de primeros principios y experimentos que representan aportes significativos a la comprensión del proceso de formación y transporte de carga del Li_2O_2 en las baterías de Li-O_2 .

Varios trabajos previos han mostrado los beneficios del dopaje *in situ* del Li_2O_2 para el desempeño de la batería de Li-O_2 . Entre los que se destaca la reducción del sobrepotencial de carga [42, 43] y aumento de la capacidad [41]. En algunos de estos trabajos [34, 41–43, 45] se sugiere que los dopantes *in situ* promueven el aumento de la conductividad en el Li_2O_2 , siendo esta la causa de las mejoras observadas en la BLO. En esta tesis, estudiamos en profundidad la estructura electrónica del Li_2O_2 dopado con halógenos. Nuestros cálculos de primeros principios indican, sin embargo, que la conductividad a través del Li_2O_2 *bulk* no se ve afectada significativamente por estos dopantes. El mecanismo de transporte de carga no se ve alterado, sigue siendo el transporte difusivo de los principales defectos intrínsecos (los polarones de hueco y las vacancias de litio). Incluso, la presencia de los dopantes promueven un aumento local de las barreras de activación y no alteran el balance de carga existente, de tal forma que no aumentan las concentraciones de los portadores. En base a estos resultados, concluimos que es necesario estudiar otros efectos que puedan provocar los dopantes en la BLO, como por ejemplo su efecto en la

cristalinidad o morfología del Li_2O_2 .

Un tema ampliamente citado en la literatura ha sido la conductividad de la superficie del Li_2O_2 , predicha por cálculos previos de primeros principios. Un resultado al que se le han atribuido numerosas mejoras del desempeño de la batería de Li-O_2 ya que supone la existencia de canales de alta conductividad en superficies y fronteras de grano de las partículas de Li_2O_2 . Sin embargo, nuestros resultados muestran que la existencia de estos metálicos en las superficies más estables del Li_2O_2 son artificiales como consecuencia de utilizar celdas pequeñas en la simulación, lo cual impide la reconstrucción de la superficie que dan lugar a la formación de polarones. Por consiguiente, tanto el *bulk* como las superficies del Li_2O_2 resultan ser aislantes. A la luz de estos resultados, los cálculos previos de las superficies Li_2O_2 [38, 39] y las fronteras de grano[40], deben ser revisados.

Desde un punto de vista metodológico, este trabajo también demuestra que las propiedades electrónicas y termodinámicas de las superficies de Li_2O_2 pueden depender de la funcional de intercambio y correlación utilizada, particularmente en los casos en que los errores de auto-correlación son importantes.

Respecto al estudio del proceso de formación del Li_2O_2 en las tres superficies más estables del CeO_2 , nuestros resultados muestran que la reducción inicial del O_2 sobre el CeO_2 determina los sitios de nucleación del Li_2O_2 . Adicionalmente, que la adsorción del LiO_2 y Li_2O_2 sea más fuerte sobre las superficies del CeO_2 que en el grafeno confirmaría el poder de nucleación del CeO_2 . Por otra parte, encontramos que en la superficie (100) la adsorción del LiO_2 resulta ser disociativa, mientras que la superficie (110) presenta las mejores condiciones de adsorción para el O_2 y LiO_2 , promoviendo la posterior formación del Li_2O_2 . En consecuencia, concluimos que este plano (110) expuesto exhibe mejores condiciones como catalizador para la batería de Li-O_2 . Estos resultados sugieren estrategias para producir cátodos más eficientes en la BLO.

En cuanto a la parte experimental, el logro más importante fue el implementar de manera exitosa la técnica EC-AFM y el desarrollo de una celda modelo de la batería de Li-O_2 , que

nos permitió observar el proceso de formación y oxidación del Li_2O_2 sobre la superficie del HOPG. Corroborando previas observaciones en las que se muestra que la oxidación Li_2O_2 inicia en las zonas más delgadas del depósito y transcurre lateralmente hacia las partes más gruesas del depósito [46, 116]. Esta técnica nos permitirá realizar estudios *in situ* del efecto del dopaje y el uso de catalizadores en la morfología del Li_2O_2 durante la descarga y carga de la batería.

El desafío energético actual, en relación al desarrollo de las fuentes renovables de almacenamiento y conversión de energía, requiere del esfuerzo conjunto de análisis teóricos y experimentales que nos permitan reunir todas las piezas para cada problema. En vista de los resultados obtenidos y los conocimientos adquiridos a lo largo de esta tesis, para el caso particular de la batería de Li-O_2 , proponemos ahondar en los siguientes temas de estudio en el futuro:

En cuanto a los dopantes, desde el punto de vista teórico, es necesario estudiar los demás dopantes probados experimentalmente (Ba, Ca, Mg, Na y K), con el objetivo de esclarecer el efecto de los dopantes en el Li_2O_2 . Asimismo, es necesario el complemento de técnicas de caracterización, que permitan identificar el efecto de los dopantes en la morfología y cristalinidad del Li_2O_2 dopado.

Realizar un estudio *in situ* de la conductividad del Li_2O_2 con el sistema EC-AFM aquí implementado, el cual, junto a los resultados teóricos, podría brindar información que ayude a esclarecer el mecanismo de transporte de carga en el Li_2O_2 y su relación con los distintos tipos de morfología del producto de descarga.

A raíz de los resultados obtenidos, es esencial caracterizar el desempeño de la batería de Li-O_2 , estudiando el efecto de las NPs de CeO_2 donde se exponga preferencialmente una determinada orientación de la superficie del CeO_2 , con el fin de corroborar nuestras predicciones.

En cuanto a temas no abordados en esta tesis, pero que son de muchísima relevancia para

el funcionamiento de la BLO, están las reacciones secundarias indeseadas en el electrolito que afectan su estabilidad y la ciclabilidad.

En este sentido, un estudio teórico experimental que evalúe posibles reacciones secundarias del electrolito o el cátodo por efecto del CeO_2 sería una continuación natural de esta tesis.

En líneas generales, es imprescindible continuar la búsqueda de nuevos materiales que funcionen como catalizadores catódicos de la BLO sin que afecten la estabilidad de los demás componentes de la misma.

Finalmente, otra ruta de investigación que deberá ser explorada es la de los nuevos solventes llamados *water in salt* (WIS) que prometen presentar una alta estabilidad y fácil manipulación, dado que no requieren de un ambiente libre de humedad, en comparación con los solventes orgánicos.

Publicaciones, presentaciones a congresos y pasantías

Publicaciones

Corti, Horacio R., Cortes, Henry A., On the oxygen transport in cathodes of Li-air batteries Comment on “Out-of-cell oxygen diffusivity evaluation in lithium-air batteries”, ChemElectroChem 4, 450 (2017).

Cortes, Henry A., Vildosola, Verónica L., Barral, María Andrea and Corti, Horacio R., Effect of halogen dopants on the properties of Li_2O_2 : is chloride special?. Phys. Chem. Chem. Phys., 20(25), 16924 (2018).

Cortes, Henry A., Barral, María Andrea, Nicola Seriani, Corti, Horacio R. and Vildosola, Verónica L. Towards an understanding of Li_2O_2 formation on CeO_2 . Aceptado en ChemCatChem.

Presentaciones en congresos

Study of the effect of halogens on the properties of Li_2O_2 . H. A. Cortes, V. Vildosola, M. A. Barral y H. Corti. International Workshop on Lithium, Industrial Minerals and Energy. Noviembre 2016, Jujuy.

Prediction of oxygen diffusivity in organic solvents of interest for lithium-air batteries. H. A. Cortes, H. Corti. International Workshop on Lithium, Industrial Minerals and Energy.

Noviembre 2016, Jujuy.

An ab-initio calculation of the effect of halogens dopants on the Li_2O_2 properties. H. A. Cortes, V. Vildosola, M. A. Barral y H. Corti. 20th Topical ISE Meeting. Marzo 2017, Buenos Aires.

Transport of Li^+ ions and oxygen in bulk and confined ether-based solvents in relation to lithium-air batteries. H. R. Corti, G. Horwitz, M. Factorovich, H. A. Cortés Páez, M.P. Longinotti. 6th Symposium on hydrogen, fuel cell and advanced batteries. Junio 2017, Porto, Portugal.

Effect of halogen dopants on Li_2O_2 properties: Why would chloride be special? H. A. Cortes, V. Vildosola, M. A. Barral y H. Corti. XVI Brazil MRS meeting. Septiembre 2017, Gramado, Brasil.

Efecto de los halógenos como dopantes en las propiedades del Li_2O_2 : ¿Por qué el Cloruro sería especial?. H. A. Cortes, V. Vildosola, M. A. Barral y H. Corti. 102 Reunión de la Asociación Física Argentina. Septiembre 2017, La Plata.

Estudio de las propiedades electrónicas de las superficies de Li_2O_2 . H. A. Cortes, V. Vildosola, M. A. Barral y H. Corti. Nano Y-TEC. Mayo 2018, La Plata.

Estudio de las propiedades electrónicas de las superficies de Li_2O_2 . H. A. Cortes, V. Vildosola, M. A. Barral y H. Corti. 103 Reunión de la Asociación Física Argentina. Septiembre 2018, La Plata.

Towards an understanding of Li_2O_2 formation on CeO_2 catalysts in lithium-oxygen batteries. H. A. Cortes, M. A. Barral, N. Seriani, H. Corti y V. Vildosola. ICTP Caribbean School on Materials for Clean Energy. Junio 2019, Cartagena Colombia.

Towards an understanding of Li_2O_2 formation on CeO_2 catalysts in lithium-oxygen batteries. H. A. Cortes, M. A. Barral, N. Seriani, H. Corti y V. Vildosola. XIX Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Mayo 2019, Buenos Aires.

Pasantía

Short visit programm, International Center for Theoretical Physics (ICTP), Trieste Italia,
Septiembre-October 2018.

Apéndice A

Potenciales químicos y cargas de Bader

Potencial químico del litio.

El potencial químico del Li queda determinado por el intercambio iónico con el ánodo como:

$$\mu_{Li} = \mu_{Li}^{BCC} - e\phi, \quad (\text{A.1})$$

siendo μ_{Li}^{BCC} el potencial químico del litio en su fase cristalina de más baja energía, la BCC, y ϕ es el potencial de la BLO. El potencial químico a presión y temperatura constantes es igual a la energía libre de Gibbs por mol o partícula. Para los cristales despreciamos la contribución de los términos entrópicos a la energía libre, de tal forma que, por ejemplo, $\mu_{Li}^{BCC} = E_T(Li^{BCC})$, siendo $E_T(Li^{BCC})$ la energía total por Li calculada por DFT para la estructura cristalina BCC.

A temperatura y presión constantes, la energía libre del Li_2O_2 se puede escribir como $G(\text{Li}_2\text{O}_2) = 2\mu_{Li} + 2\mu_{O}$, por lo cual, el potencial químico del litio satisface también la relación

$$\mu_{Li} = \frac{G(\text{Li}_2\text{O}_2)}{2} - \mu_O, \quad (\text{A.2})$$

donde la energía libre del Li_2O_2 es calculada como $G(\text{Li}_2\text{O}_2) = E_T(\text{Li}_2\text{O}_2)$, siendo $E_T(\text{Li}_2\text{O}_2)$ la energía total del Li_2O_2 obtenida con DFT por fórmula unidad. Ambas formas de calcular μ_{Li} (ecuaciones A.1 y A.2) son equivalentes cuando ϕ es igual al potencial de equilibrio de la BLO (o lo que se llama a circuito abierto).

Potencial químico del oxígeno.

El potencial químico del μ_O esta fijado por el equilibrio con el O_2 gaseoso de la atmósfera, de modo que el $\mu_O = \mu_{\text{O}_2}/2$.

Dado que DFT falla al calcular la energía exacta de la unión entre oxígenos en la molécula de O_2 , conocida como el “*oxygen overbinding error*”, decidimos utilizar la metodología descrita por Radin *et al.* [33], en la cual la corrección a este error del DFT se obtiene de comparar la entalpía de formación del Li_2O_2 calculada con la experimental a 300K, como muestra el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$0 = \Delta H_f^{cal}(\text{Li}_2\text{O}_2) - \Delta H_f^{exp}(\text{Li}_2\text{O}_2), \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta H_f^{cal}(\text{Li}_2\text{O}_2) = E_T(\text{Li}_2\text{O}_2) - 2E_T(\text{Li}^{BCC}) - E^{corr}(\text{O}_2), \quad (\text{A.4})$$

$$E^{corr}(\text{O}_2) = E_T(\text{Li}_2\text{O}_2) - 2E_T(\text{Li}^{BCC}) - \Delta H_f^{exp}(\text{Li}_2\text{O}_2), \quad (\text{A.5})$$

$$\mu(\text{O}_2) = E^{corr}(\text{O}_2) + k_b T - T S_{exp}, \quad (\text{A.6})$$

$\Delta H_f^{exp}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ y S_{exp} son la entalpía de formación del Li_2O_2 y la entropía del oxígeno experimentales respectivamente, tomadas de la tabla NIST-JANAF[123]).

Por lo tanto, el potencial químico del oxígeno es calculado de la ecuación A.6, donde se contempla la temperatura y la entropía por ser una fase gaseosa. La $E^{corr}(\text{O}_2)$ resulta ser

la energía total obtenida por DFT para la molécula de oxígeno, corregida para que cumpla con la ecuación A.3.

Resulta interesante comentar que un valor similar de $\mu(O)$ puede ser obtenido utilizando la entalpía de formación del agua [124] en lugar de la del Li_2O_2 .

Es importante notar que el potencial químico de la ecuación A.6, usado en la expresión 3.1 para obtener la energía de formación de los defectos, es un valor teórico que debe ser consistente con la energía total calculada para el sistema bajo estudio. Naturalmente, estos valores de energía dependen fuertemente del funcional usado. Por ejemplo, la energía total del Li_2O_2 es -38,91 eV, -53,51 eV y -67,02 eV para los funcionales GGA, HSE($\alpha = 0,25$) y HSE($\alpha = 0,48$), respectivamente. Por lo que, de acuerdo a las ecuaciones A.5 y A.6, el potencial químico $\mu(O)$ obtenido resulta, -4,8 eV, -8,5 eV y -11,9 eV (en 300K y 1 atm). Por lo tanto, la corrección realizada a la energía total de DFT, de acuerdo a cada funcional, fue $\Delta[E^{corr}(O_2) - E_T(O_2)] = 0,74$ eV, 0,65 eV y 0,63 eV, respectivamente.

Potencial químico de los halógenos

El potencial químico de los diferentes dopantes halógenos fueron calculados considerando tres fases en equilibrio: $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{s})$, O_2 y el reservorio del dopante, que en este caso son las sales LiF, LiCl, BrLi y LiI, en su estado sólido, respectivamente. Esto nos da tres ecuaciones para cada caso. A continuación ejemplificamos con el Cl:

$$G(\text{Li}_2\text{O}_2) = 2\mu_{\text{Li}} + 2\mu_{\text{O}} \quad (\text{A.7})$$

$$G(\text{O}_2) = 2\mu_{\text{O}} \quad (\text{A.8})$$

$$G(\text{LiCl}) = \mu_{\text{Li}} + \mu_{\text{Cl}} \quad (\text{A.9})$$

de donde se llega a:

$$\mu_{Cl} = G(LiCl) - \frac{G(Li_2O_2)}{2} - \frac{G(O_2)}{2} \quad (A.10)$$

Para el cálculo de las energías internas de las diferentes sales utilizamos HSE con $\alpha = 0,48$, dado que el *band-gap* obtenido es cercano al experimental, como se puede observar en la Tabla A.1

Tabla A.1: *band-gap* de las sales LiF, LiCl y LiBr experimentales y calculados usando PBE y HSE con $\alpha = 0,25$ y $\alpha = 0,48$.

<i>band-gap</i>	PBE	$\alpha = 0,25$ [eV]	$\alpha = 0,48$ [eV]	Exp. [eV] [125]
LiF	9,1	11,4	13,7	13,6
LiCl	5,7	7,0	8,5	9,4
LiBr	4,5	5,5	6,9	7,6

Cálculo de cargas de Bader.

Dada la dificultad para establecer en forma teórica la carga de un ión o átomo individual perteneciente a un material, es necesario recurrir a estrategias que permitan dividir el espacio apropiadamente para distribuir la densidad electrónica total de acuerdo a cada sistema. Una estrategia conocida es la del análisis de Bader [126]. En la Tabla A.2, se presentan las cargas asignadas para cada tipo de átomo en el Li_2O_2 dopado, es decir, la del Li, el O y los halógenos obtenidas para el defecto más favorecido energéticamente en cada caso. Aunque existe una ligera diferencia en la carga calculada para cada halógeno, se puede concluir que todos ellos están aproximadamente en un estado de valencia -1, como es de esperar. En la misma línea, en todos los casos, el ion oxígeno está aproximadamente en un estado de valencia -1 (el dímero O_2 en ~ -2 como debe ser para un cristal de peróxido). El litio resulta cerca de un estado de valencia +1.

Tabla A.2: Cargas de Bader calculadas de los átomos de Li, O y halógenos para el defecto más favorecido energéticamente para cada dopante.

Defecto/Átomo	$F_{O_2}^+$	$Cl_{O_2}^+$	$Br_{O_2}^+$	$I_{O_2}^+$
Li	0,13	0,13	0,13	0,13
O	~ 6,85	~ 6,85	~ 6,85	~ 6,85
Halógeno	7,88	7,85	7,82	7,76

Apéndice B

Estructura electrónica del Li_2O_2 con la corrección de Hubbard

Se realizaron cálculos DFT utilizando el funcional GGA en el formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [72] incluyendo la corrección de Hubbard DFT+U [73], tal cual está implementada en el VASP, para los electrones de los orbitales p del oxígeno, ya que estos orbitales son los que forman las bandas que dominan la química del Li_2O_2 . Se llevó a cabo un barrido del parámetro U entre 0 y 16 eV para observar el efecto del parámetro Hubbard en la estructura cristalina y electrónica del *bulk* y las superficies más estables del Li_2O_2 . En el caso de las energías de las superficies con DFT+U, se calcularon con $U = 8$ eV, ya que como se mostrará a continuación en los resultados del Li_2O_2 *bulk*, este es el valor mínimo de U con el cual se logra estabilizar el p^+ . Las energías de formación de los polarones en *bulk* y las energías de las superficies fueron calculadas usando los mismos criterios de convergencia y tamaños de supercelda (en *bulk* y *slab*) descritos en el capítulo 3 secciones 3.2.1 y 3.3.1, respectivamente.

Para evaluar el efecto del método DFT+U en la estructura electrónica de las superficies del Li_2O_2 , primero fue necesario estudiarlo en *bulk* y así compararlo con los resultados obtenidos con GGA y HSE, descritos en el capítulo 3.

La Figura B.1, muestra la evolución del *band-gap* (eje izquierdo) y la distancia entre oxígenos, d_{O-O} (eje derecho), en función del parámetro U. Además, están señalados con flechas los valores obtenidos con HSE para $\alpha = 0,25$ y $0,48$, así como el *band-gap* obtenido como un promedio de los resultados de GGA+ G_0W_0 y GGA+scGW [33], y el valor experimental de d_{O-O} [28].

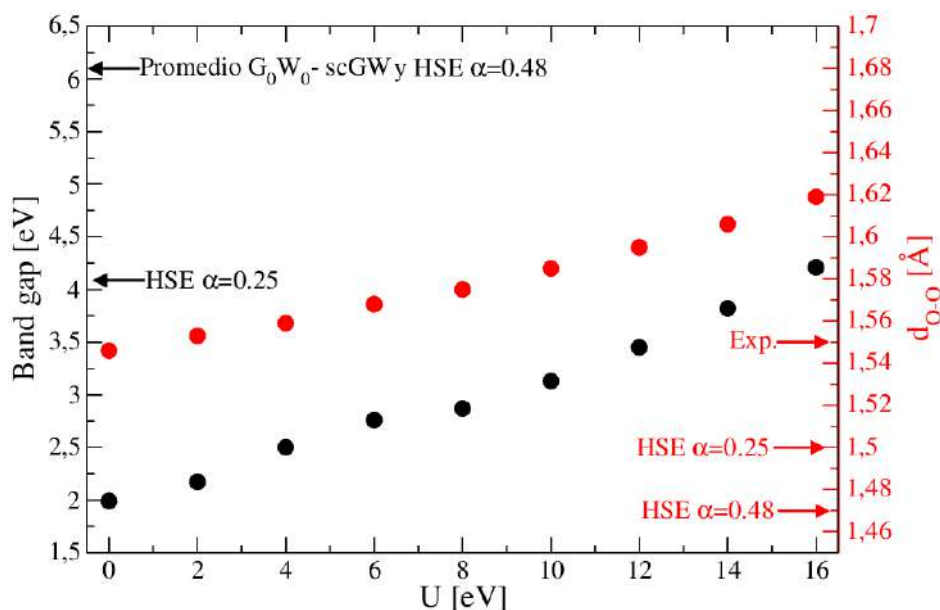


Figura B.1: Dependencia del *band-gap* (eje izquierdo) y la d_{O-O} (eje derecho) con el valor de U (variando de 0 a 16 eV). El valor del *band-gap* y la d_{O-O} para $\alpha = 0,25$ y $0,48$ están señalados con flechas en ambos ejes, así como la d_{O-O} experimental.

Curiosamente, la d_{O-O} obtenida con GGA concuerda mejor con el valor experimental, pero por otro lado, como es de esperar, el *band-gap* obtenido con este funcional está subestimado respecto del obtenido con cálculos más precisos. En la Figura B.1 se puede observar el efecto lineal que tiene el parámetro U en el *band-gap* y en la d_{O-O} . Además, el efecto de aumentar el parámetro α en el funcional HSE es aumentar el *band-gap* y disminuir la d_{O-O} . A pesar del uso de valores muy altos y poco realistas de U, no se logra reproducir el *band-gap* obtenido con HSE $\alpha = 0,48$.

Para entender por qué la funcional DFT+U no logra corregir el valor *band-gap* al nivel de las otras técnicas más precisas como HSE o GW, estudiamos la evolución de las densidades de estado. En la Figura B.2, están graficadas las DOS proyectadas en los estados p_{xy} (rojo) y p_z del oxígeno, calculadas con los valores de U= 0, 4, 8, 12 eV y en la parte

superior, por comparación tenemos la misma DOS calculada con HSE con $\alpha = 0,48$.

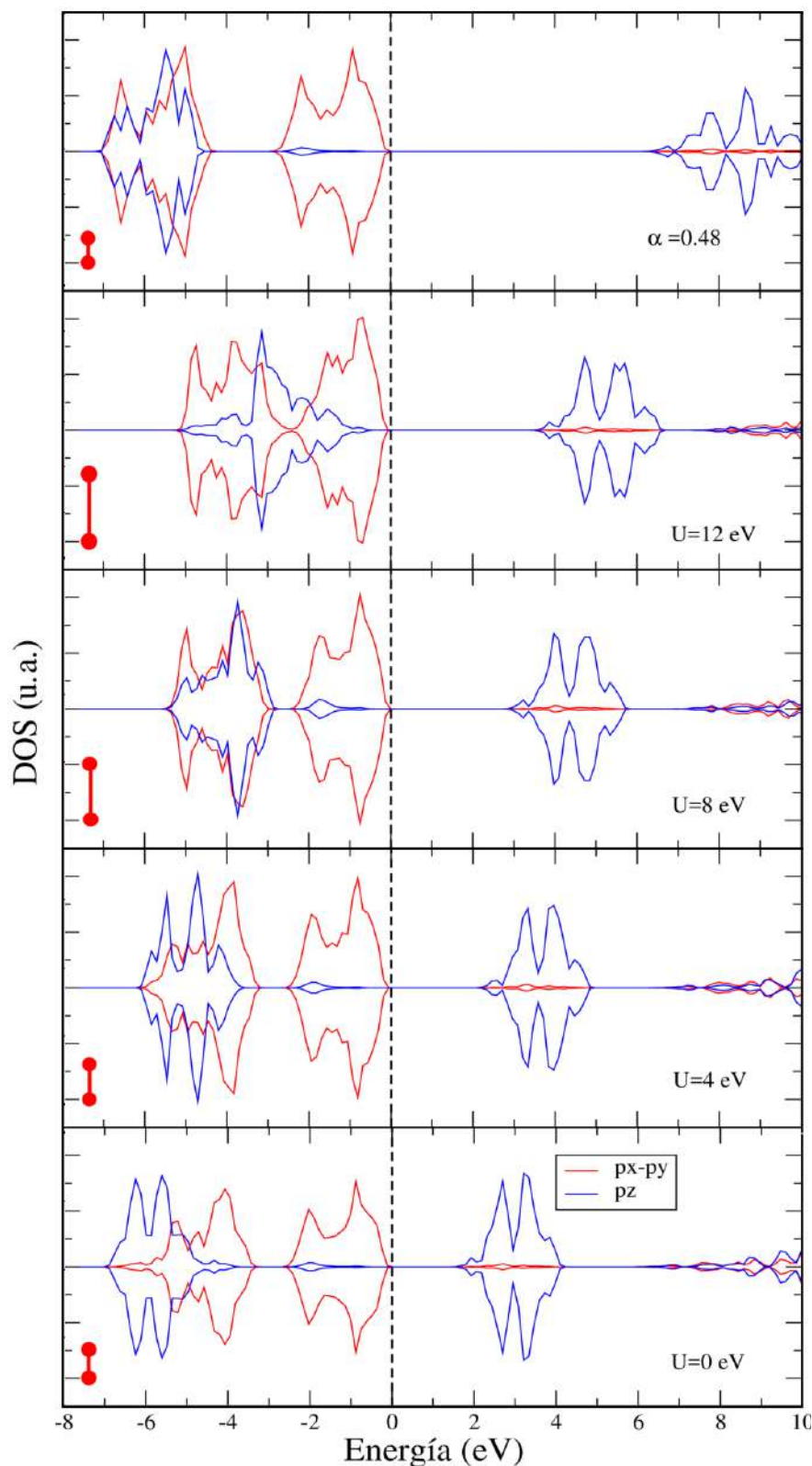


Figura B.2: DOS proyectada en los estados p_x , p_x (rojo) y p_z (azul) de un oxígeno. El valor de U aumenta de abajo hacia arriba de 0 a 12 eV, La DOS superior corresponde a la misma DOS calculada con HSE $\alpha = 0,48$. En la parte izquierda de cada DOS se esquematiza la d_{O-O} de la molécula de oxígeno, para cada caso.

A medida que aumenta el valor de U , vemos que el *band-gap* también aumenta al igual que la distancia entre oxígenos esquematizada en cada DOS pero lo hace muy lentamente y no llega a los valores del HSE ($\alpha = 0.48$), aun para los U 's más grandes. Esto es consecuencia de la competencia entre dos efectos que se contrarrestan. Por un lado, esta el efecto intrínseco de la corrección de DFT+ U que tiende a aumentar el valor del *band-gap*, porque penaliza la doble ocupación del orbital p . Por el otro lado, a medida que aumenta U se localizan más los electrones alrededor de cada oxígeno, disminuyendo la cantidad de carga en el intersticio de los dos oxígenos, y consecuentemente provocando el aumento de la d_{O-O} . Esto hace que la repulsión entre estados p_z sea cada vez menor, disminuyendo así el desdoblamiento entre los estados p_z enlazantes y anti-enlazantes ($\sigma - \sigma^*$), que cada vez están más cerca en energía (estados azules Figura B.2) lo cual, a su vez, compite con el primer efecto. De modo que con la funcional DFT+ U no se corrige adecuadamente el error de auto interacción de GGA en el Li_2O_2 y tampoco es eficiente la corrección de la correlación electrónica mediante el parámetro U . Esto último es probablemente consecuencia de que la corrección DFT+ U es implementada para estados p que están en el interior de un cierto radio alrededor de cada oxígeno y, no es efectiva para los estados del intersticio por afuera de ese radio, que en el caso de la ligadura de la molécula O_2 son una parte importante de la carga p .

La Figura B.3 presenta la DOS de la supercelda con un electrón menos, los estados graficados corresponden a las proyecciones p_x , p_y y p_z de un oxígeno para los casos $U = 0$ y 4 eV en donde no se logra estabilizar el p^+ y para $U = 8$ y 12 eV donde el p^+ es estabilizado. La DOS superior corresponde a la misma DOS calculada con HSE $\alpha = 0,48$.

En la Figura B.3 se puede apreciar que la corrección de DFT+ U requiere un valor mínimo de $U = 8$ eV para estabilizar el polarón de hueco.

En la Figura B.4, mostramos las energías de formación calculadas para los defectos intrínsecos en *bulk* más favorables obtenidas con DFT+ U en comparación con HSE. Los valores obtenidos en la energía de Fermi que satisfacen la neutralidad de carga en cada caso son $0,62$ y $0,99$ eV con $U = 8$ eV y HSE $\alpha = 0,48$, respectivamente. De igual mane-

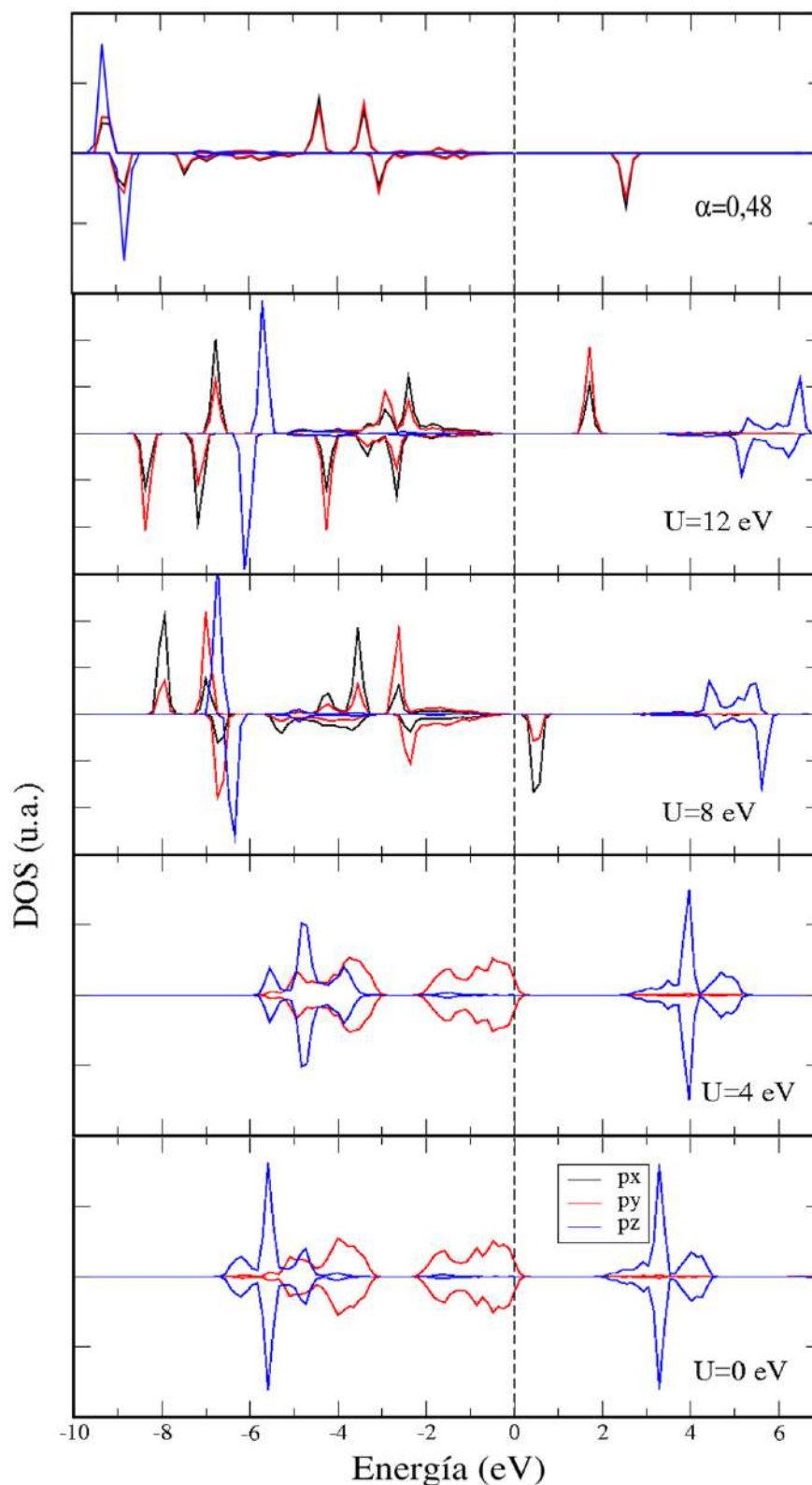


Figura B.3: DOS proyectada en los estados p_x (negro), p_y (rojo) y p_z (azul) de un oxígeno en la supercelda con un electrón menos, para los casos $U=0, 4, 8$ y 12 eV, para los casos $U=0$ y 4 eV la línea roja se sobrepone a la negra. La DOS superior corresponde a la misma DOS calculada con HSE $\alpha = 0,48$.

ra, las barreras de migración del p^+ en la dirección ab y c presentan una variación entre los dos métodos de cálculo utilizados, para DFT+U E_a es 0,14/0,19 eV y para HSE ($\alpha = 0,48$) es 0,44/0,68 eV, en las direcciones ab y c , respectivamente.

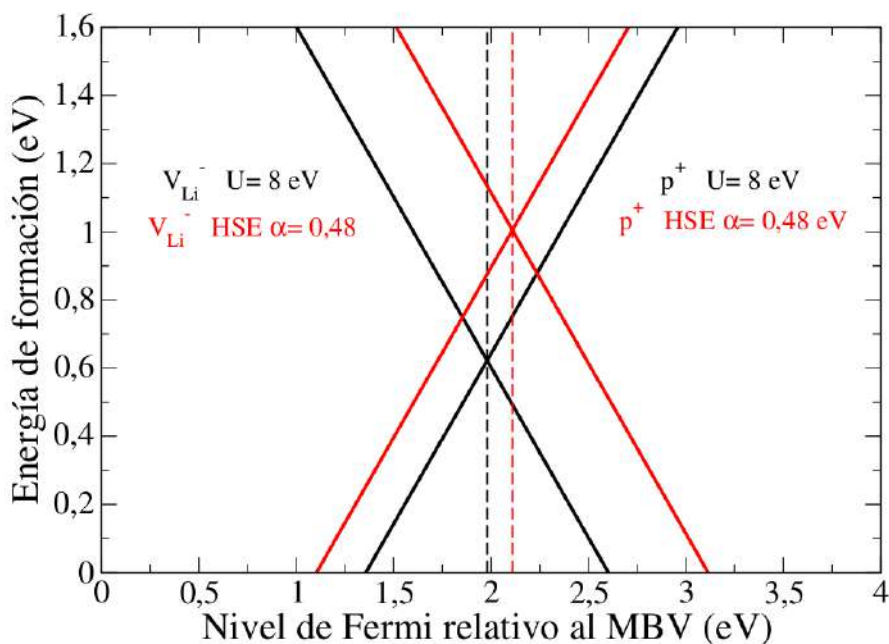


Figura B.4: Energías de formación calculadas con DFT+U y $\alpha = 0,48$ de los defectos intrínsecos V_{Li}^- , p^+ . La línea discontinua vertical muestra el nivel de Fermi que satisface la neutralidad de carga para cada caso.

Estas variaciones en las energías de formación y barreras de migración, pueden afectar drásticamente el cálculo de la concentración y movilidad de defectos, ya que como se mostró en el capítulo 3, estas cantidades dependen exponencialmente de E_f y E_a (Ecuación. 3.2 y 3.4). Por lo tanto, en base a estas conclusiones no resulta conveniente utilizar el método DFT+U para estudiar el Li_2O_2 en *bulk*.

Respecto a las superficies más estables del Li_2O_2 , la Tabla B.1 muestra las energías de las superficies (0001), $(1\bar{1}00)$ y $(11\bar{2}0)$, presentadas previamente en el capítulo 3 (Tabla 3.3). En este caso sumamos las energías calculadas con DFT+U ($U = 8$ eV) para contrastar.

La Tabla B.1, muestra que DFT+U brinda descripciones termodinámicas cualitativamente diferentes a GGA y HSE en las energías de las superficies del Li_2O_2 , resultando más

Tabla B.1: Energía de las superficies del Li_2O_2 a $T=300$ K y $P=1$ atm calculadas usando GGA, DFT+U ($U=8$ eV) y HSE ($\alpha=0,48$).

Orientación	Terminación	γ^{GGA} (meV/Å ²)	γ^{DFT+U} U=8 eV (meV/Å ²)	γ^{HSE} $\alpha=0,48$ (meV/Å ²)	Ref. [38] γ^{GGA} (meV/Å ²)
(0001)	O-rica	14,7	42,8	48,5	6
	Esteq	46,9	54,7	44,2	-
(1 $\bar{1}$ 00)	O-rica	30,1	33,5	43,7	25
	Esteq	32,8	42,8	37,5	34
(11 $\bar{2}$ 0)	O-rica-1	39,6	41,6	49,2	36
	O-rica-2	33,2	30,9	49,9	26

estable la superficie 11 $\bar{2}$ 0 O-rica.

Estas diferencias pueden ser atribuidas al estiramiento artificial de la molécula de O_2 con DFT+U para valores de $U=8$ eV en adelante. Como consecuencia la corrección DFT+U no logra describir correctamente la formación de polarones p^+ , dejando así reconstrucciones sin sentido para las superficies de Li_2O_2 .

Desde el punto de vista técnico, nuestros cálculos indican que la corrección DFT+U no resulta apropiada para corregir las falencias de GGA en el Li_2O_2 .

Apéndice C

Superficies estequiométricas y reducidas del CeO₂

Superficies estequiométricas (111), (110) y (100) del CeO₂

Las energías de superficie calculadas para las diferentes caras obtenidas con DFT (GGA-PBE) y la corrección DFT+D2 se muestran en la Tabla C.1 Los valores DFT están en acuerdo con reportes previos [127, 128].

Orientation	E_{DFT}^f [J/m ²]	E_{DFT+D2}^f [J/m ²]
ST(111)	0.61 [127]	0.84
ST(110)	0.99 [127, 128]	1.24
ST(100)	1.41 [127, 128]	1.67

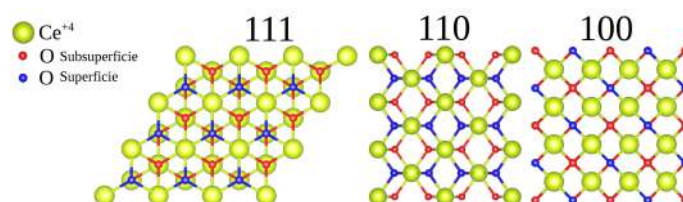


Figura C.1: Estructuras optimizadas de las superficies ST (111), (110) y (100) del CeO₂.

Tabla C.1: Energías superficiales de las superficies ST (111), (110) y (100) del CeO₂ calculadas con DFT (GGA-PBE) y con la corrección DFT+D2.

Adsorción de O_2 y LiO_2 en las superficies estequiométricas (111), (110) y (100) del CeO_2

Todas las configuraciones estudiadas del O_2 y LiO_2 en las superficies ST (111), (110) y (100) se muestran en las Figuras C.2 y C.3. Las Tablas C.2 y C.3 resumen las energías de adsorción correspondientes (E^{ad}) y los parámetros geométricos.

Orientación	X_{ad}	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]
ST(111)	a	-0.09	2.41	1.23
	b	-0.09	2.64	1.24
	c	-0.09	2.52	1.23
	d	-0.10	2.69	1.23
ST(110)	a	-0.13	2.78	1.24
	b	-0.14	2.86	1.25
	c	-0.11	2.68	1.24
	d	-0.16	2.80	1.24
ST(100)	a	-0.06	2.42	1.23
	b	-0.08	2.53	1.23
	c	-0.08	2.49	1.23
	d	-0.07	2.11	1.24

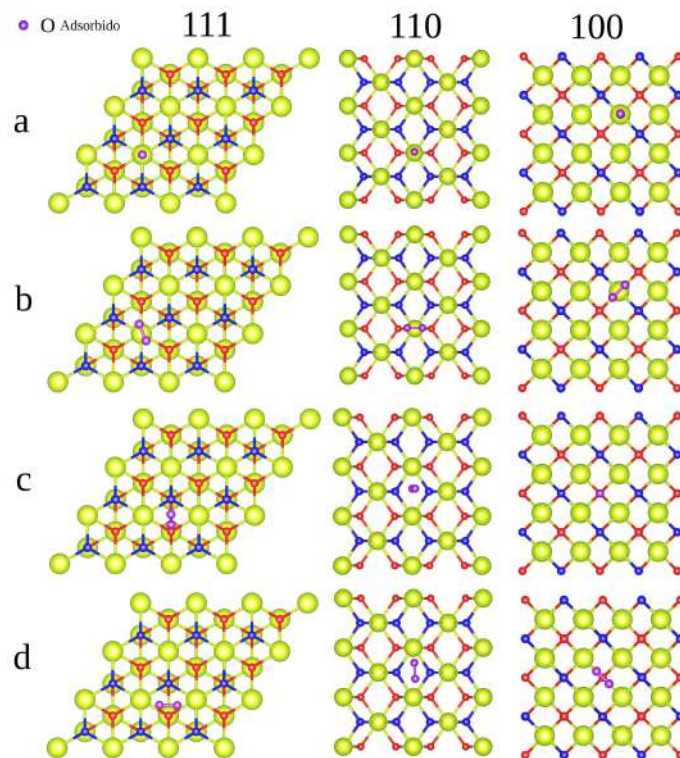


Figura C.2: Estructura de la configuración final de la molécula O_2 adsorbida en las superficies ST (111), (110) y (100).

Tabla C.2: E^{ad} del O_2 , configuración final de la molécula adsorbida en X_{ad} , altura de adsorción h_{ad} y la distancia d_{O-O} entre los oxígenos en la molécula adsorbida en las superficies ST (111), (110) y (100).

Orientación	X_{ad}	E^{ad}	h_{ad}	d_{O-O}
		[eV]	[Å]	[Å]
ST(100)	a	-1.02	0.87	1.27
	b	-1.08	1.78	1.31
	c	-1.18	1.70	1.36
	d	-1.41	1.63	1.35
	e	-1.08	1.80	1.30
	f	-1.18	1.75	1.35
ST(110)	a	-0.39	2.36	1.33
	b	-2.50	1.08	1.33
	c	-1.28	1.58	1.36
	d	-0.52	2.42	1.38
	e	-0.93	1.64	1.34
	f	-1.28	1.58	1.36
ST(100)	a	-0.69	1.56	1.36
	b	-1.23	1.37	1.26
	c	-1.70	1.32	1.35
	d	0.05	3.59	1.36
	e	-1.97	1.03	1.25
	f	-1.92	0.98	1.26

Tabla C.3: E^{ad} del LiO_2 , configuración final de la molécula adsorbida en X_{ad} , altura de adsorción h_{ad} y la distancia d_{O-O} entre los oxígenos en la molécula adsorbida en las superficies ST (111), (110) y (100) del CeO_2 .

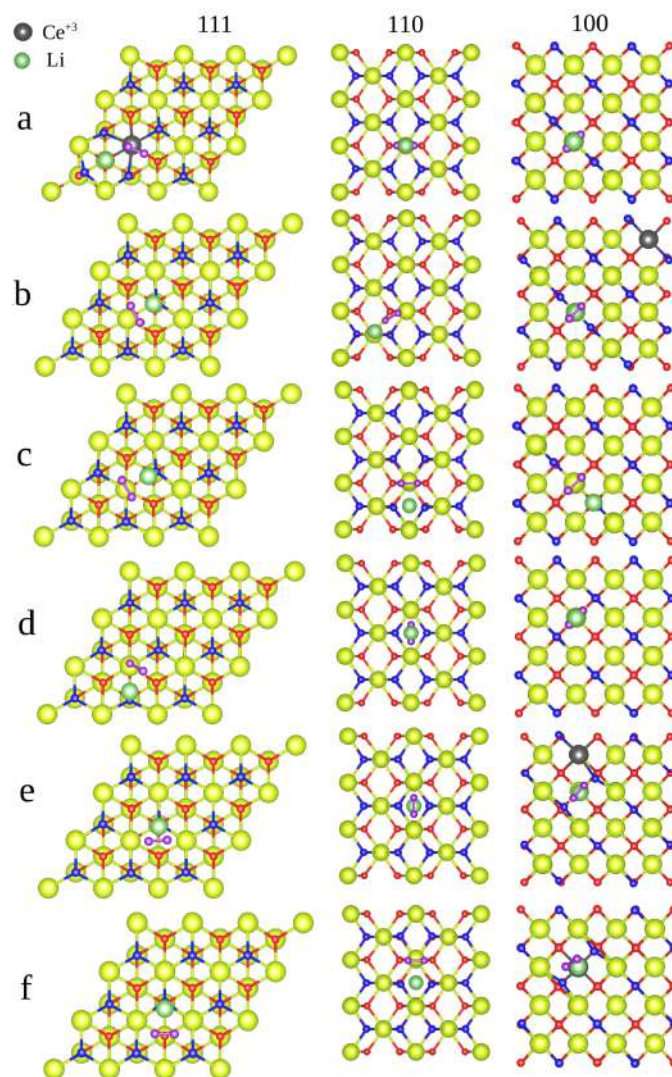


Figura C.3: Estructura de la configuración final de la molécula LiO_2 adsorbida en las superficies ST (111), (110) y (100) del CeO_2 .

Superficies reducidas de (111), (110) y (100) del CeO_2

Las energías de formación de la vacancia de oxígeno de las diferentes superficies obtenidas con DFT (GGA-PBE) y la corrección DFT+D2 se muestran en la Tabla C.4.

Orientación	E_{DFT}^f [eV]	E_{DFT+D2}^f [eV]
SSOV(111)	1.92	2.09
SOV(111)	2.19	2.33
SOV(110)	1.65	1.42
SOV(100)	1.79	1.57

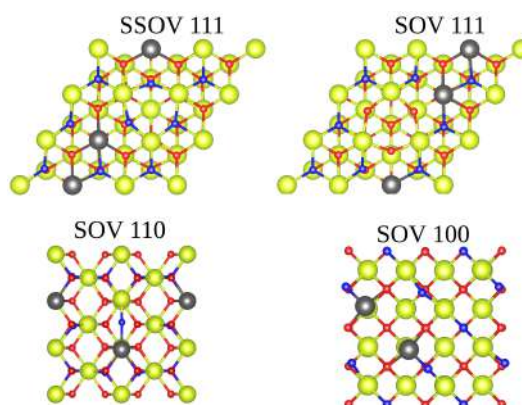


Tabla C.4: Energías de formación de vacancia de oxígeno calculadas con DFT y DFT+D2 en las superficies (111), (110) y (100).

Figura C.4: Estructuras optimizadas de las superficies SSOV (111), SOV (111), SOV (110) y SOV (100) del CeO_2 .

De acuerdo con los cálculos informados anteriormente, en la faceta (111), los defectos de SSOV y SOV conducen a la formación de dos Ce^{+3} en los siguientes sitios de superficie vecinos más cercanos (2NN) [92, 98, 99], mientras que la faceta SOV (110) conduce a un Ce^{+3} en el sitio vecino más cercano (1NN) y el otro Ce^{+3} en el 2NN [98, 99]. Finalmente, la faceta SOV (100) conduce a dos Ce^{+3} en el sitio 1NN [98, 99, 127].

Adsorción de O_2 y LiO_2 en las superficies SSOV (111), SOV (110) y SOV (100) del CeO_2

En esta sección, mostramos todas las configuraciones estudiadas del O_2 y LiO_2 sobre las superficies SSOV (111), SOV (110) y SOV (100) (ver Figuras C.5 y C.6). Las Tablas C.5 y C.6 resumen las energías de adsorción correspondientes (E^{ad}) y los parámetros geométricos.

Orientación	X_{ad}	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]
SSOV(111)	a	-0.10	2.02	1.24
	b	-0.25	1.83	1.26
	c	-0.08	2.25	1.23
	d	-0.10	2.48	1.23
SOV(110)	a	-0.34	2.01	1.27
	b	-0.81	2.06	1.33
	c	-0.32	1.69	1.27
	d	-0.74	1.62	1.33
	e	0.12	1.87	1.25
	f	-1.30	-	1.44
SOV(100)	a	-2.02	-	1.47
	b	-2.02	-	1.47
	c	-0.91	0.21	1.34
	d	-2.03	-	1.47

Tabla C.5: E^{ad} del O_2 , configuración final de la molécula adsorbida en X_{ad} , altura de adsorción h_{ad} y la distancia d_{O-O} entre los oxígenos en la molécula adsorbida en las superficies SSOV (111), SOV (110) y SOV (100) del CeO_2 .

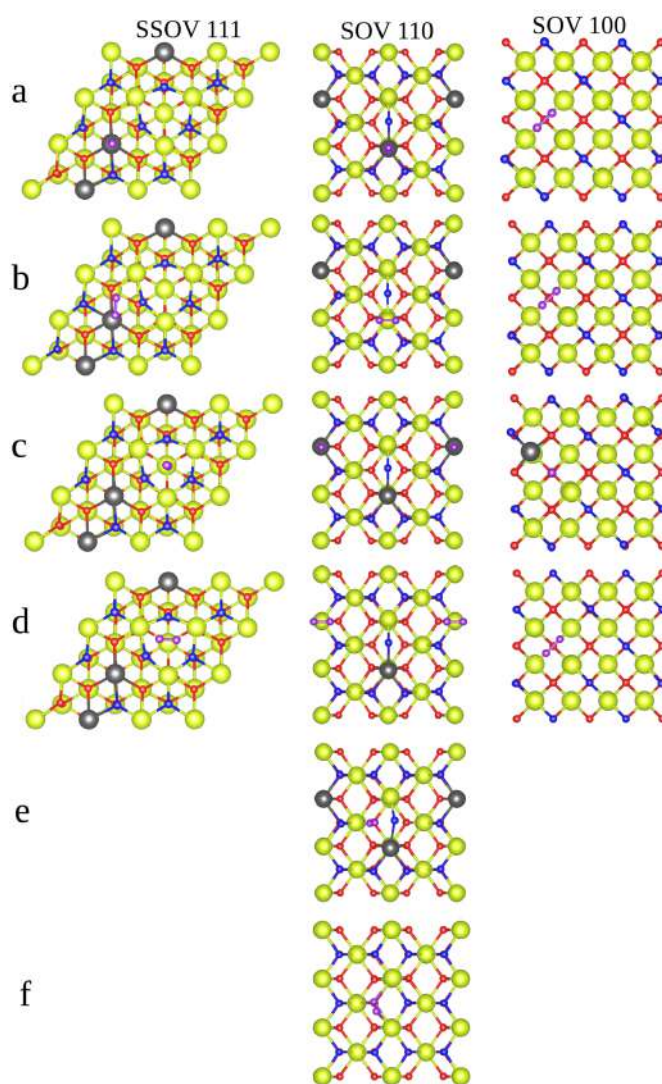


Figura C.5: Estructura de la configuración final de la molécula O_2 adsorbida en las superficies SSOV (111), SOV (110) y SOV (100) del CeO_2 .

Orientación	X_{ad}	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]
SSOV(111)	a	-3.12	-	1.46
	b	-1.50	1.55	1.35
	c	-1.26	1.66	1.36
	d	-1.70	0.95	1.31
	e	-1.50	0.93	1.28
	f	-1.71	0.94	1.31
SOV(110)	a	-2.09	1.57	1.48
	b	-2.09	1.61	1.48
	c	-2.09	1.62	1.48
	d	-2.53	0.63	1.46
	e	2.33	0.65	1.35
	f	-1.39	1.26	1.48
	g	-2.98	1.37	1.47
	h	-1.19	0.95	1.35
	i	-2.61	1.41	1.47
SOV(100)	a	-3.22	0.41	1.50
	b	-4.02	0.12	1.46
	c	-3.09	0.20	1.52
	d	-3.11	0.18	1.53
	e	-3.12	0.13	1.53
	f	-3.22	0.28	1.50

Tabla C.6: E^{ad} del LiO_2 , configuración final de la molécula adsorbida en X_{ad} , altura de adsorción h_{ad} y la distancia d_{O-O} entre los oxígenos en la molécula adsorbida en las superficies SSOV (111), SOV (110) y SOV (100) del CeO_2 .

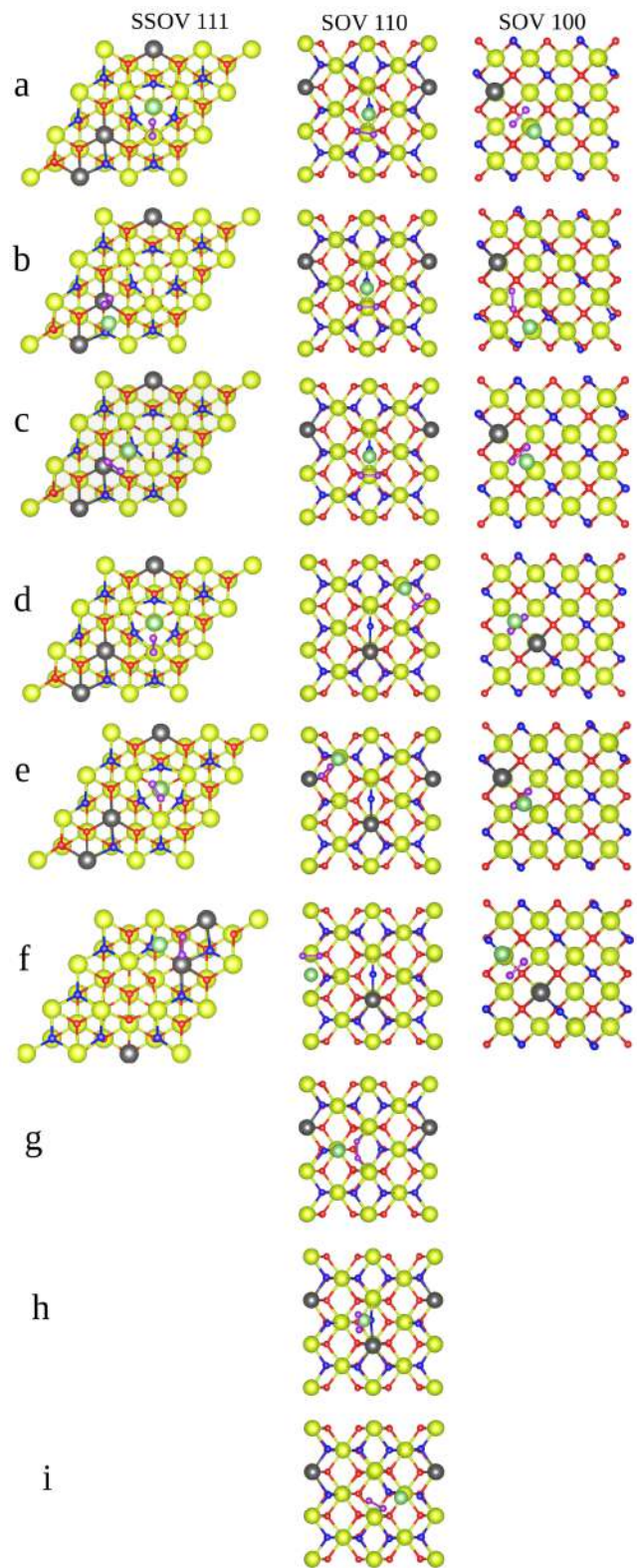


Figura C.6: Estructura de la configuración final de la molécula LiO_2 adsorbida en las superficies SSOV (111), SOV (110) y SOV (100) del CeO_2 .

Adsorción de O_2 y LiO_2 en las superficies SOV (111) del CeO_2

Se presentan todas las configuraciones estudiadas de O_2 y LiO_2 sobre la superficie SOV (111) en la Figura C.7. La Tabla C.7 resume las energías de adsorción correspondientes (E^{ad}) y los parámetros geométricos.

Orientación	X_{ad}	E^{ad} [eV]	h_{ad} [Å]	d_{O-O} [Å]
O_2				
SOV(111)	a	-0.10	1.93	1.26
	b	-0.27	2.49	1.25
	c	-2.03	-	1.44
	d	-2.01	-	1.44
LiO_2				
SOV(111)	a	-1.46	1.70	1.36
	b	-1.45	1.70	1.35
	c	-1.45	1.40	1.38
	d	-2.77	0.47	1.51
	d	-2.77	0.49	1.51
	d	-2.77	0.49	1.51

Tabla C.7: E^{ad} del O_2 y LiO_2 , configuración final de las moléculas adsorbidas en X_{ad} , altura de adsorción h_{ad} y la distancia d_{O-O} entre los oxígenos en la molécula adsorbida en la superficie SOV (111) del CeO_2 .

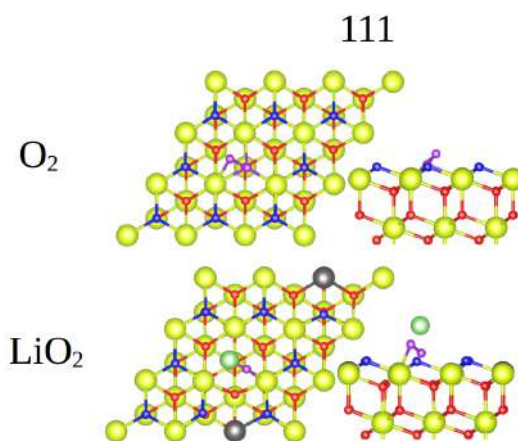


Figura C.7: Estructura de la configuración final de las moléculas O_2 y LiO_2 adsorbidas en la superficie SOV (111) del CeO_2 .

Bibliografía

- [1] T. W. Cai, S. Wang, L. Cozzi, B. Motherway, and D. Turk, *Towards a zero-emission, efficient and resilient buildings and construction sector*. United Nations Environment Programme, 2018.
- [2] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J.-M. Tarascon, “Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage,” *Nat. Mater.*, vol. 11, pp. 19–29, 2012.
- [3] A. C. Luntz and B. D. McCloskey, “Nonaqueous Li-Air Batteries: A Status Report,” *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 11721–11750, 2014.
- [4] X. Zhang, X.-G. Wang, Z. Xie, and Z. Zhou, “Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries,” *Green Energy & Environment*, vol. 1, pp. 4–17, 2016.
- [5] N. Imanishi, A. C. Luntz, and P. Bruce, *The Lithium Air Battery: Fundamentals*. Springer, 2014.
- [6] K. M. Abraham and Z. M. Jiang, “A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen battery,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, p. 1, 1996.
- [7] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzzapfel, P. Novák, and P. G. Bruce, “Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 1390–1393, 2006.
- [8] S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Bardé, and P. G. Bruce, “The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, pp. 8609–8613, 2011.

- [9] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar, and A. C. Luntz, "Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium-Oxygen Battery Electrochemistry," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, pp. 1161–1166, 2011.
- [10] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, "Lithium-Air Battery: Promise and Challenges," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, pp. 2193–2203, 2010.
- [11] F. Li and J. Chen, "Mechanistic Evolution of Aprotic Lithium-Oxygen Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, p. 1602934, 2017.
- [12] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S. A. Freunberger, P. C. Ashok, B. B. Praveen, K. Dholakia, J.-M. Tarascon, and P. G. Bruce, "The role of LiO_2 solubility in O_2 reduction in aprotic solvents and its consequences for Li- O_2 batteries," *Nat. Chem.*, vol. 6, pp. 1091–1099, 2014.
- [13] B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghbi, and L. F. Nazar, "Current density dependence of peroxide formation in the Li- O_2 battery and its effect on charge," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 1772–1778, 2013.
- [14] V. Viswanathan, K. S. Thygesen, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov, G. Girishkumar, B. D. McCloskey, and A. C. Luntz, "Electrical conductivity in Li_2O_2 and its role in determining capacity limitations in non-aqueous Li- O_2 batteries," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 214704, 2011.
- [15] N. B. Aetukuri, B. D. McCloskey, J. M. García, L. E. Krupp, V. Viswanathan, and A. C. Luntz, "Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous Li- O_2 batteries," *Nat. Chem.*, vol. 7, pp. 50–56, 2015.
- [16] H.-D. Lim, B. Lee, Y. Bae, H. Park, Y. Ko, H. Kim, J. Kim, and K. Kang, "Reaction chemistry in rechargeable Li- O_2 batteries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, pp. 2873–2888, 2017.

- [17] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, T. Mori, R. Scheffler, A. Speidel, M. Sherwood, and A. C. Luntz, "Limitations in Rechargeability of Li-O₂ Batteries and Possible Origins," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 3043–3047, 2012.
- [18] B. D. McCloskey, A. Valery, A. C. Luntz, S. R. Gowda, G. M. Wallraff, J. M. Garcia, T. Mori, and L. E. Krupp, "Combining Accurate O₂ and Li₂O₂ Assays to Separate Discharge and Charge Stability Limitations in Nonaqueous Li-O₂ Batteries," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 2989–2993, 2013.
- [19] B. D. McCloskey, C. M. Burke, J. E. Nichols, and S. E. Renfrew, "Mechanistic insights for the development of Li-O₂ battery materials: addressing Li₂O₂ conductivity limitations and electrolyte and cathode instabilities," *Chem. Commun.*, vol. 51, pp. 12701–12715, 2015.
- [20] Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, F. Bardé, and P. G. Bruce, "Li-O₂ Battery with a Dimethylformamide Electrolyte," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 7952–7957, 2012.
- [21] A. C. Luntz and B. D. McCloskey, "Li-air batteries: Importance of singlet oxygen," *Nat. Energy*, vol. 2, p. 17056, 2017.
- [22] N. Mahne, B. Schafzahl, C. Leypold, M. Leypold, S. Grumm, A. Leitgeb, G. A. Strohmeier, M. Wilkening, O. Fontaine, D. Kramer, C. Slugovc, S. M. Borisov, and S. A. Freunberger, "Singlet oxygen generation as a major cause for parasitic reactions during cycling of aprotic lithium-oxygen batteries," *Nat. Energy*, vol. 2, p. 17036, 2017.
- [23] B. D. McCloskey, A. Speidel, R. Scheffler, D. C. Miller, V. Viswanathan, J. S. elshøj, J. K. Nørskov, and A. C. Luntz, "Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li-O₂ Batteries," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 997–1001, 2012.
- [24] N. Mahne, S. E. Renfrew, B. D. McCloskey, and S. A. Freunberger, "Electroche-

- mical Oxidation of Lithium Carbonate Generates Singlet Oxygen,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, pp. 5529–5533, 2018.
- [25] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, D. S. Bethune, R. M. Shelby, and A. C. Luntz, “On the Efficacy of Electrocatalysis in Nonaqueous Li-O₂ Batteries,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 18038–18041, 2011.
- [26] R. A. Wong, C. Yang, A. Dutta, M. O, M. Hong, M. L. Thomas, K. Yamanaka, T. Ohta, K. Waki, and H. R. Byon, “Critically Examining the Role of Nanocatalysts in Li-O₂ Batteries: Viability toward Suppression of Recharge Overpotential, Rechargeability, and Cyclability,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, pp. 592–597, 2018.
- [27] P. Albertus, G. Girishkumar, B. McCloskey, R. S. Sanchez-Carrera, B. Kozinsky, J. Christensen, and A. C. Luntz, “Identifying Capacity Limitations in the Li-Oxygen Battery Using Experiments and Modeling,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, p. A343, 2011.
- [28] L. G. Cota and P. de la Mora, “On the structure of lithium peroxide, Li₂O₂,” *Acta Cryst. B*, vol. 61, pp. 133–136, 2005.
- [29] M. K. Y. Chan, E. L. Shirley, N. K. Karan, M. Balasubramanian, Y. Ren, J. P. Greeley, and T. T. Fister, “Structure of Lithium Peroxide,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 2, pp. 2483–2486, 2011.
- [30] W. Dai, X. Cui, Y. Zhou, Y. Zhao, L. Wang, L. Peng, and W. Chen, “Defect Chemistry in Discharge Products of Li-O₂ Batteries,” *Small Methods*, vol. 3, p. 1800358, 2019.
- [31] S. P. Ong, Y. Mo, and G. Ceder, “Low hole polaron migration barrier in lithium peroxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 081105, 2012.
- [32] J. Kang, Y. S. Jung, S.-H. Wei, and A. C. Dillon, “Implications of the formation of small polarons in Li₂O₂ for Li-air batteries,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 035210, 2012.

- [33] M. D. Radin and D. J. Siegel, "Charge transport in lithium peroxide: relevance for rechargeable metal-air batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 2370–2379, 2013.
- [34] O. Gerbig, R. Merkle, and J. Maier, "Electron and Ion Transport in Li_2O_2 ," *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 3129–3133, 2013.
- [35] A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. A. Freunberger, and M. Wilkening, "Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li_2O_2 -the discharge product in lithium-air batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 2739–2752, 2014.
- [36] J. Wang, Y. Zhang, L. Guo, E. Wang, and Z. Peng, "Identifying Reactive Sites and Transport Limitations of Oxygen Reactions in Aprotic Lithium- O_2 Batteries at the Stage of Sudden Death," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, pp. 5201–5205, 2016.
- [37] J. B. Varley, V. Viswanathan, J. K. Nørskov, and A. C. Luntz, "Lithium and oxygen vacancies and their role in Li_2O_2 charge transport in Li- O_2 batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 720–727, 2014.
- [38] M. D. Radin, J. F. Rodriguez, F. Tian, and D. J. Siegel, "Lithium Peroxide Surfaces Are Metallic, While Lithium Oxide Surfaces Are Not," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 1093–1103, 2012.
- [39] M. D. Radin, F. Tian, and D. J. Siegel, "Electronic structure of Li_2O_2 {0001} surfaces," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 7564–7570, 2012.
- [40] W. T. Geng, B. L. He, and T. Ohno, "Grain boundary induced conductivity in Li_2O_2 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 25222–25228, 2013.
- [41] S. Matsuda, Y. Kubo, K. Uosaki, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, "Improved Energy Capacity of Aprotic Li- O_2 Batteries by Forming Cl-Incorporated Li_2O_2 as the Discharge Product," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 13360–13365, 2016.

- [42] S. Matsuda, K. Uosaki, and S. Nakanishi, "Improved charging performance of Li-O₂ batteries by forming Ba-Incorporated Li₂O₂ as the Discharge Product," *J. Power Sources*, vol. 353, pp. 138–143, 2017.
- [43] Z. Lyu, T. Wang, R. Guo, Y. Zhou, J. Chen, X. Wang, M. Lin, X. Tian, M. Lai, L. Peng, L. Wang, Z. Peng, and W. Chen, "Promoting defective-Li₂O₂ formation Na doping for Li-O₂ batteries with low charge overpotentials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, pp. 10389–10396, 2019.
- [44] W. Dai, X. Cui, X. Chi, Y. Zhou, J. Yang, X. Lian, Q. Zhang, W. Dong, and W. Chen, "Potassium Doping Facilitated Formation of Tunable Superoxides in Li₂O₂ for Improved Electrochemical Kinetics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, pp. 4558–4564, 2020.
- [45] M. D. Radin, C. W. Monroe, and D. J. Siegel, "How Dopants Can Enhance Charge Transport in Li₂O₂," *Chem. Mater.*, vol. 27, pp. 839–847, 2015.
- [46] E. Yilmaz, C. Yogi, K. Yamanaka, T. Ohta, and H. R. Byon, "Promoting Formation of Noncrystalline Li₂O₂ in the Li-O₂ Battery with RuO₂ Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 4679–4684, 2013.
- [47] J.-J. Xu, D. Xu, Z.-L. Wang, H.-G. Wang, L.-L. Zhang, and X.-B. Zhang, "Synthesis of Perovskite-Based Porous La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ Nanotubes as a Highly Efficient Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp. 3887–3890, 2013.
- [48] Y. Yang, W. Liu, N. Wu, X. Wang, T. Zhang, L. Chen, R. Zeng, Y. Wang, J. Lu, L. Fu, L. Xiao, and L. Zhuang, "Tuning the Morphology of Li₂O₂ by Noble and 3d metals: A Planar Model Electrode Study for Li-O₂ Battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 19800–19806, 2017.
- [49] R. Gao, X. Liang, P. Yin, J. Wang, Y. L. Lee, Z. Hu, and X. Liu, "An amorphous LiO₂-based Li-O₂ battery with low overpotential and high rate capability," *Nano Energy*, vol. 41, pp. 535–542, 2017.

- [50] Z. Chang, J. Xu, and X. Zhang, "Recent Progress in Electrocatalyst for Li-O₂ Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, p. 1700875, 2017.
- [51] A. Dutta, R. A. Wong, W. Park, K. Yamanaka, T. Ohta, Y. Jung, and H. R. Byon, "Nanostructuring one-dimensional and amorphous lithium peroxide for high round-trip efficiency in lithium-oxygen batteries," *Nat. Commun.*, vol. 9, p. 680, 2018.
- [52] Z. Sun, J. He, M. Yuan, L. Lin, Z. Zhang, Z. Kang, Q. Liao, H. Li, G. Sun, X. Yang, R. Long, and Y. Zhang, "Li⁺-clipping for edge S-vacancy MoS₂ quantum dots as an efficient bifunctional electrocatalyst enabling discharge growth of amorphous Li₂O₂ film," *Nano Energy*, vol. 65, p. 103996, 2019.
- [53] J. Lu, Y. J. Lee, X. Luo, K. C. Lau, M. Asadi, H.-H. Wang, S. Brombosz, J. Wen, D. Zhai, Z. Chen, D. J. Miller, Y. S. Jeong, J.-B. Park, Z. Z. Fang, B. Kumar, A. Salehi-Khojin, Y.-K. Sun, L. A. Curtiss, and K. Amine, "A lithium-oxygen battery based on lithium superoxide," *Nat.*, vol. 529, pp. 377–382, 2016.
- [54] J. S. Hummelshoj, J. Blomqvist, S. Datta, T. Vegge, J. Rossmeisl, K. S. Thygesen, A. C. Luntz, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Communications: Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 071101, 2010.
- [55] F. Tian, M. D. Radin, and D. J. Siegel, "Enhanced Charge Transport in Amorphous Li₂O₂," *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 2952–2959, 2014.
- [56] Y. Zhang, Q. Cui, X. Zhang, W. C. McKee, Y. Xu, S. Ling, H. Li, G. Zhong, Y. Yang, and Z. Peng, "Amorphous Li₂O₂: Chemical Synthesis and Electrochemical Properties," *Angew. Chem.*, vol. 128, pp. 10875–10879, 2016.
- [57] B. M. Gallant, D. G. Kwabi, R. R. Mitchell, J. Zhou, C. V. Thompson, and Y. Shao-Horn, "Influence of Li₂O₂ morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li-O₂ batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, p. 2518, 2013.

- [58] B. Lee, J. Kim, G. Yoon, H.-D. Lim, I.-S. Choi, and K. Kang, “Theoretical Evidence for Low Charging Overpotentials of Superoxide Discharge Products in Metal–Oxygen Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 27, pp. 8406–8413, 2015.
- [59] D. G. Kwabi, T. P. Batcho, S. Feng, L. Giordano, C. V. Thompson, and Y. Shao-Horn, “The effect of water on discharge product growth and chemistry in Li-O₂ batteries,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 24944–24953, 2016.
- [60] X. Gao, Y. Chen, L. Johnson, and P. G. Bruce, “Promoting solution phase discharge in Li-O₂ batteries containing weakly solvating electrolyte solutions,” *Nat. Mater.*, vol. 15, pp. 882–888, 2016.
- [61] Y. Chen, S. A. berger, Z. Peng, O. Fontaine, and P. G. Bruce, “Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator,” *Nat. Chem.*, vol. 5, pp. 489–494, 2013.
- [62] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [63] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. 1133–1138, 1965.
- [64] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [65] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [66] J. Klimes and A. Michaelides, “Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, p. 120901, 2012.
- [67] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004.

- [68] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, “Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 146401, 2008.
- [69] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, “Insights into Current Limitations of Density Functional Theory,” *Science*, vol. 321, pp. 792–794, 2008.
- [70] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, pp. 8207–8215, 2003.
- [71] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 224106, 2006.
- [72] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [73] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, “[electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,”
- [74] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 15–50, 1996.
- [75] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [76] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [77] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley and Sons, Inc., 2009.

- [78] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [79] S. Ganapathy, B. D. Adams, G. Stenou, M. S. Anastasaki, K. Goubitz, X.-F. Miao, L. F. Nazar, and M. Wagemaker, “Nature of Li_2O_2 Oxidation in a Li- O_2 Battery Revealed by Operando X-ray Diffraction,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 16335–16344, 2014.
- [80] G. Makov and M. C. Payne, “Periodic boundary conditions in ab initio calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 4014–4022, 1995.
- [81] R. J. D. Tilley, *Defects in solids*. John Wiley and Sons, Inc., 2008.
- [82] J. M. Garcia-Lastra, J. S. G. Myrdal, R. Christensen, K. S. Thygesen, and T. Vegge, “DFT+U Study of Polaronic Conduction in Li_2O_2 and Li_2CO_3 : Implications for Li-Air Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 11, pp. 5568–5577, 2013.
- [83] K. P. C. Yao, D. G. Kwabi, R. A. Quinlan, A. N. Mansour, A. Grimaud, Y.-L. Lee, Y.-C. Lu, and Y. Shao-Horn, “Thermal Stability of Li_2O_2 and Li_2O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, pp. A824–A831, 2013.
- [84] N. Seriani, “Ab initio thermodynamics of lithium oxides: from bulk phases to nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 20, p. 445703, 2009.
- [85] Y. Mo, S. P. Ong, and G. Ceder, “First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 205446, 2011.
- [86] T. Laino and A. Curioni, “A New Piece in the Puzzle of Lithium/Air Batteries: Computational Study on the Chemical Stability of Propylene Carbonate in the Presence of Lithium Peroxide,” *Chem. Eur. J.*, vol. 18, pp. 3510–3520, 2012.

- [87] T. Laino and A. Curioni, "Chemical reactivity of aprotic electrolytes on a solid Li_2O_2 surface: screening solvents for Li-air batteries," *New J. Phys.*, vol. 15, p. 095009, 2013.
- [88] N. Kumar, M. D. Radin, B. C. Wood, T. Ogitsu, and D. J. Siegel, "Surface-Mediated Solvent Decomposition in Li-Air Batteries: Impact of Peroxide and Superoxide Surface Terminations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 9050–9060, 2015.
- [89] Y. Zhao, C. Ban, J. Kang, S. Santhanagopalan, G.-H. Kim, S.-H. Wei, and A. C. Dillon, "P-type doping of lithium peroxide with carbon sheets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 023903, 2012.
- [90] J. Chen, J. S. Hummelshøj, K. S. Thygesen, J. S. Myrdal, J. K. Nørskov, and T. Vegge, "The role of transition metal interfaces on the electronic transport in lithium-air batteries", journal = *Catalysis Today*," vol. 165, pp. 2–9, 2011.
- [91] C. Yang, R. A. Wong, M. Hong, K. Yamanaka, T. Ohta, and H. R. Byon, "Unexpected Li_2O_2 Film Growth on Carbon Nanotube Electrodes with CeO_2 Nanoparticles in Li- O_2 Batteries," *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 2969–2974, 2016.
- [92] Y. Jiang, J. Cheng, L. Zou, X. Li, Y. Huang, L. Jia, B. Chi, J. Pu, and J. Li, "Graphene Foam Decorated with Ceria Microspheres as a Flexible Cathode for Foldable Lithium-Air Batteries," *ChemCatChem*, vol. 9, pp. 4231–4237, 2017.
- [93] Y. Jiang, J. Cheng, L. Zou, X. Li, Y. Gong, B. Chi, J. Pu, and J. Li, "In-Situ Growth of CeO_2 Nanoparticles on N-doped Reduced Graphene Oxide for Anchoring Li_2O_2 Formation in Lithium-Oxygen Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 210, pp. 712–719, 2016.
- [94] Y. Yin, A. Torayev, C. Gaya, Y. Mammeri, and A. A. Franco, "Linking the Performances of Li- O_2 Batteries to Discharge Rate and Electrode and Electrolyte Properties through the Nucleation Mechanism of Li_2O_2 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 19577–19585, 2017.

- [95] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, “Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 116, pp. 5987–6041, 2016.
- [96] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, and W. Shen, “Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles,” *Catalysis Today*, vol. 148, pp. 179–183, 2009.
- [97] L. Lin, S. Yao, Z. Liu, F. Zhang, N. Li, D. Vovchok, A. Martínez-Arias, R. Castañeda, J. Lin, S. D. Senanayake, D. Su, D. Ma, and J. A. Rodriguez, “In Situ Characterization of Cu/CeO₂ Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation: Morphological Effects of Nanostructured Ceria on the Catalytic Activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, pp. 12934–12943, 2018.
- [98] C. Yang, X. Yu, S. Heißler, P. G. Weidler, A. Nefedov, Y. Wang, C. Wöll, T. Kropp, J. Paier, and J. Sauer, “O₂ Activation on Ceria Catalysts-The Importance of Substrate Crystallographic Orientation,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, pp. 16399–16404, 2017.
- [99] C. Schilling, M. V. Ganduglia-Pirovano, and C. Hess, “Experimental and Theoretical Study on the Nature of Adsorbed Oxygen Species on Shaped Ceria Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, pp. 6593–6598, 2018.
- [100] X. Lin, L. Zhou, T. Huang, and A. Yu, “Cerium oxides as oxygen reduction catalysts for lithium-air batteries,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 9550–9559, 2012.
- [101] A. K. P. Mann, Z. Wu, F. C. Calaza, and S. H. Overbury, “Adsorption and Reaction of Acetaldehyde on Shape-Controlled CeO₂ Nanocrystals: Elucidation of Structure-Function Relationships,” *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 2437–2448, 2014.
- [102] X. Li, Z. Li, X. Yang, L. Jia, Y. Q. Fu, B. Chi, J. Pu, and J. Li, “First-principles study of the initial oxygen reduction reaction on stoichiometric and reduced ceo₂

- (111) surfaces as a cathode catalyst for lithium-oxygen batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 3320–3329, 2017.
- [103] J. Paier, C. Penschke, and J. Sauer, “Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment,” *Chem. Rev.*, vol. 113, pp. 3949–3985, 2012.
- [104] B. Wang, X. Xi, and A. N. Cormack, “Chemical Strain and Point Defect Configurations in Reduced Ceria,” *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 3687–3692, 2014.
- [105] Y. Choi, M. Scott, T. Söhnle, and H. Idriss, “A DFT + U computational study on stoichiometric and oxygen deficient M–CeO₂ systems (M = Pd₁, Rh₁, Rh₁₀, Pd₁₀ and Rh₄Pd₆),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 22588–22599, 2014.
- [106] A. Filtschew, K. Hofmann, and C. Hess, “Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 6694–6703, 2016.
- [107] S. Grimme, “Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections,” *J. Comput. Chem.*, vol. 25, pp. 1463–1473, 2004.
- [108] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *J. Comput. Chem.*, vol. 27, pp. 1787–1799, 2006.
- [109] C. Penschke, J. Paier, and J. Sauer, “Oligomeric vanadium oxide species supported on the ceo₂ (111) surface: Structure and reactivity studied by density functional theory,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 5274–5285, 2013.
- [110] Y. Yang, T. Zhang, X. Wang, L. Chen, N. Wu, W. Liu, H. Lu, L. Xiao, L. Fu, and L. Zhuang, “Tuning the Morphology and Crystal Structure of Li₂O₂: A Graphene Model Electrode Study for Li-O₂ Battery,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 21350–21357, 2016.

- [111] Z. Wang, X. Chen, Y. Cheng, and C. Niu, "Adsorption and Deposition of Li_2O_2 on the Pristine and Oxidized TiC Surface by First-principles Calculation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 25684–25695, 2015.
- [112] K. Raz, P. Tereshchuk, D. Golodnitsky, and A. Natan, "Adsorption of Li_2O_2 , Na_2O_2 , and NaO_2 on $\text{TiC}(111)$ surface for metal–air rechargeable batteries: A theoretical study," *J. Phys. Chem. C*, pp. 16473–16480, 2018.
- [113] Y. Hou, J. Wang, C. Hou, Y. Fan, Y. Zhai, H. Li, F. Dang, and S. Chou, "Oxygen vacancies promoting the electrocatalytic performance of CeO_2 nanorods as cathode materials for Li- O_2 batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, pp. 6552–6561, 2019.
- [114] R. Wen, M. Hong, and H. R. Byon, "In Situ AFM Imaging of Li- O_2 Electrochemical Reaction on Highly Oriented Pyrolytic Graphite with Ether-Based Electrolyte," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 10870–10876, 2013.
- [115] R. Wen and H. R. Byon, "In situ monitoring of the Li- O_2 electrochemical reaction on nanoporous gold using electrochemical AFM," *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 2628–2631, 2014.
- [116] M. Hong, C. Yang, R. A. Wong, A. Nakao, H. C. Choi, and H. R. Byon, "Determining the Facile Routes for Oxygen Evolution Reaction by Probing of Li- O_2 Cells with Conformal Li_2O_2 Films," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, pp. 6190–6193, 2018.
- [117] C. Liu and S. Ye, "In Situ Atomic Force Microscopy (AFM) Study of Oxygen Reduction Reaction on a Gold Electrode Surface in a Dimethyl Sulfoxide (DMSO)-Based Electrolyte Solution," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 25246–25255, 2016.
- [118] Z.-Z. Shen, S.-Y. Lang, Y. Shi, J.-M. Ma, R. Wen, and L.-J. Wan, "Revealing the Surface Effect of the Soluble Catalyst on Oxygen Reduction/Evolution in Li- O_2 Batteries," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, pp. 6900–6905, 2019.
- [119] K. Virwani, Y. Ansari, K. Nguyen, F. J. A. Moreno-Ortiz, J. Kim, M. J. Giammona, H.-C. Kim, and Y.-H. La, "In situ AFM visualization of Li- O_2 battery discharge

- products during redox cycling in an atmospherically controlled sample cell,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 930–940, 2019.
- [120] S. E. Herrera, A. Y. Tesio, R. Clarenc, and E. J. Calvo, “AFM study of oxygen reduction products on HOPG in the LiPF_6 -DMSO electrolyte,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 9925, 2014.
- [121] F. Marchini, S. E. Herrera, E. J. Calvo, and F. J. Williams, “Surface studies of lithium-oxygen redox reactions over HOPG,” *Surf. Sci.*, vol. 646, pp. 154–159, 2016.
- [122] C. J. Bondue, A. A. Abd-El-Latif, P. Hegemann, and H. Baltruschat, “Quantitative Study for Oxygen Reduction and Evolution in Aprotic Organic Electrolytes at Gas Diffusion Electrodes by DEMS,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, pp. A479–A487, 2014.
- [123] M. W. Jr., ed., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. Washington, D.C.: The American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 4 ed., 1998.
- [124] F. Calle-Vallejo, J. I. Martínez, J. M. García-Lastra, M. Mogensen, and J. Rossmeisl, “Trends in Stability of Perovskite Oxides,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 7699–7701, 2010.
- [125] R. T. Poole, J. G. Jenkin, J. Liesegang, and R. C. G. Leckey, “Electronic band structure of the alkali halides. I. Experimental parameters,” *Phys. Rev. B*, vol. 11, pp. 5179–5189, 1975.
- [126] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, “A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias,” *J. Phys. Condensed Matter*, vol. 21, p. 084204, 2009.
- [127] W. Q. Li, S. Goverapet Srinivasan, D. R. Salahub, and T. Heine, “Ni on the CeO_2 (110) and (100) surfaces: adsorption vs. substitution effects on the electronic and geometric structures and oxygen vacancies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 11139–11149, 2016.

- [128] M. Molinari, S. C. Parker, D. C. Sayle, and M. S. Islam, "Water Adsorption and Its Effect on the Stability of Low Index Stoichiometric and Reduced Surfaces of Ceria," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 7073–7082, 2012.