



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMAS DE POSTGRADO  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



*“Estudio computacional a nivel DFT de la descomposición del cátodo de una batería aprótica de Li-O<sub>2</sub>”*

Tesis presentada a la

DIRECCIÓN DE POSTGRADO DE LA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

para optar al *Grado de Magíster en Cs. de la Ing. c/m en Ingeniería Química*

Dr. Romel Jiménez Concepción, Director del Programa de Graduados en Ciencias de la Ingeniería, con mención en Ingeniería Química, saluda atentamente y tiene el agrado de invitarle al Examen de Grado del Sr. **Adolfo José Aníbal Salgado Casanova**, que se efectuará en el Auditorio Prof. Hugo Segura Gómez, 2do piso, Edificio Gustavo Pizarro Castro, el día jueves 7 de diciembre de 2017 a las 11.00 hrs.

**Profesor Guía:**

Ljubisa Radovic, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

**Profesor Comisión Interna:**

Alejandro Karelavic B., Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

**Profesor Comisión Externa:**

Antonio Buljan H., Departamento de Físico-Química, Facultad de Cs. Químicas, Universidad de Concepción.

Concepción, 1 de Diciembre de 2017.

## RESUMEN

El carbono ha sido ampliamente utilizado como material base de los cátodos porosos de las baterías de Li-O<sub>2</sub>, que tienen, en teoría, entre todas las baterías recargables la más alta energía gravimétrica. Sin embargo, la estabilidad de la matriz carbonosa del cátodo y el efecto que tienen los compuestos litiados (productos de la descarga de la batería) sobre la descomposición de éste son un fenómeno complejo de estudiar. A nivel fundamental, poco se sabe de las reacciones y procesos que ocurren en el cátodo.

Para poder estudiar las reacciones intrínsecas que dominan los fenómenos observados, es posible utilizar una poderosa herramienta fundada en la química cuántica, la química computacional. Aquí, se resumen los resultados de los cálculos computacionales en relación a la estabilidad de especies oxigenadas comunes sobre la superficie de carbono (complejos C-O), en la presencia y ausencia de: Li, LiO<sup>-</sup> (fenolato), Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido) y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato) – compuestos Li<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub> –, esto como medio para dilucidar mecanismos de reacción alternativos que eviten la descomposición del cátodo de carbono (es decir, evolución de CO o CO<sub>2</sub>)

Los modelos moleculares utilizados para representar la superficie (re)activa del carbono corresponden a los bordes de modelos prototípicos de láminas de grafeno. Además, el modelo químico B3LYP/6-31G(d) incluido en el programa Gaussian 03, y basado en la teoría de los funcionales de densidad (DFT), fue utilizado como metodología debido a que este muestra un compromiso razonable entre precisión química y tiempo computacional.

El concepto de la estabilidad de los complejos C-O fue analizado de la siguiente forma: (i) Considerando el aumento de densidad electrónica en la superficie de carbono (cátodo) durante el proceso de descarga de la batería, se optimizó la geometría de los diferentes complejos C-O sometidos a un aumento de carga eléctrica. Se comparó energía relativa y se calculó el parámetro HOMA (Modelo de Oscilador Harmónico de la Aromaticidad) como referencia de la estabilidad de cada sistema molecular. (ii) Fue explorada la superficie de energía potencial (PES) buscando las barreras energéticas que permiten liberar CO o CO<sub>2</sub> mediante la fragmentación de los complejos C-O. Además se exploró la PES para poder determinar mecanismos de activación de los sitios saturados con hidrógeno (bordes saturados).

Del análisis se encontró que los complejos C-O son, en general, estables cuando son sometidos a cargas negativas, con la excepción de los grupos epóxido e hidróxido. Si el primero está en el plano basal, este tiende a “erguirse” sobre la superficie como una especie radical debido a la repulsión electrostática generada por la sobrecarga de la superficie de grafeno; esto previene el rompimiento de enlaces C-C del plano basal (por

parte del epóxido) y por lo tanto podría ser responsable de una reacción de reducción de oxígeno ( $O_2 \rightarrow O_2^-$ ) más eficiente. Por otro lado, el grupo hidroxilo (OH) se transforma en un grupo semiquinona (=O), debido al desplazamiento del  $H^+$  hacia el carbono saturado adyacente; este proceso de transferencia de hidrógeno es un aspecto esencial de la transición de hidroquinona a quinona y destaca la importancia que se debe dar a la redistribución de densidad electrónica de los carbonos saturados con hidrógeno de los alrededores o de los sitios activos tipo zigzag.

El rol de los grupos litiados también fue elucidado. Primero, se determinó que una posible forma de activación del grafeno ocurre durante la simultánea formación del grupo fenolato ( $Ph-O^- Li^+$ ), a través del ataque nucleofílico del hidróxido de litio ( $Li^+OH^-$ ) a un sitio saturado con hidrógeno que es adyacente a un grupo semiquinona. Segundo, a diferencia de un sitio activo tipo carbeno, la presencia de Li atómico del grupo fenolato ofrece mayor resistencia a la quimisorción de  $O_2$  debido a efectos electrónicos y estéricos. Por otro lado, el Li atómico cataliza la reconstrucción de la superficie de carbono mediante la inducción de oxígeno en esta, lo que incluye el proceso de rompimiento del enlace O-O del  $O_2$  adsorbido. Así para un sitio activo en la presencia del grupo fenolato, la selectividad de  $CO_2/CO$  es invertida y la evolución de  $CO_2$  ocurre a través del mecanismo de “espín-prohibido” en ausencia o presencia de litio metálico.

En general, los compuestos  $Li_xC_yO_z$  tienen un efecto catalítico en la descomposición del cátodo de carbono. Son capaces de activar la superficie de grafeno, lo que facilita la quimisorción de  $O_2$ , incrementando la cobertura de oxígeno, y finalmente resultando en la desorción de CO o  $CO_2$ .