

## MATERIALES 2D PARA MEJORAR LA PERFORMANCE DE BATERÍAS DE LITIO - AZUFRE

Zoloff Michoff, Martin <sup>1</sup>; Villagrán López, Yésica Celeste <sup>2</sup>; López, María Beatriz <sup>2</sup>  
martin.zoloff@unc.edu.ar

<sup>1</sup> Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> CIFTA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, S. F. del Valle de Catamarca, Argentina

### MOTIVACIÓN

Las baterías secundarias de la próxima generación de Li-Azufre (Li-S) y Li-aire, son tecnologías prometedoras para el almacenamiento de energía<sup>1,2</sup>. Estas tienen como material anódico activo Li metálico, que presenta algunas problemáticas a resolver antes de ser comercializadas: Uno es el crecimiento desmedido de dendritas durante los ciclos de carga descarga y el otro es la baja eficiencia coulombica del proceso debido a que la interfase sólida del electrolito (SEI) no es estable<sup>3</sup>. Nuestro trabajo se centra en analizar, mediante un estudio sistemático usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el potencial uso de láminas 2D de nitruros de carbono gráfitico ( $g-C_3N_4$ ) con diferentes grados de dopaje con fósforo, con el objeto de ser utilizados como lámina protectora del litio metálico anódico.

### METODOLOGÍA

Se abordó un estudio sistemático usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) bajo el formalismo del programa Quantum ESPRESSO, utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional de correlación e intercambio PBE, y el método de ondas planas aumentadas (PAW). El material estudiado fue representado por una lámina de  $g-C_3N_4$  consistente en un slabs de  $2 \times 2$  con condiciones periódicas de contorno, en esta estructura se cambiaron las identidades de átomos C y N (figura 1) por átomos de P. En la dirección perpendicular a la superficie se introdujo una capa de vacío de 15 Å. Se utilizaron las cargas de Bader para discutir la transferencia de cargas, los mapas de potencial electrostático (MEP), para visualizar los posibles sitios de adsorción de  $Li^+$ , y las densidades de estados proyectadas (pDOS) para analizar el comportamiento electrónico cerca del nivel de Fermi y la difusión de Li, mediante método de banda elástica c-NEB.

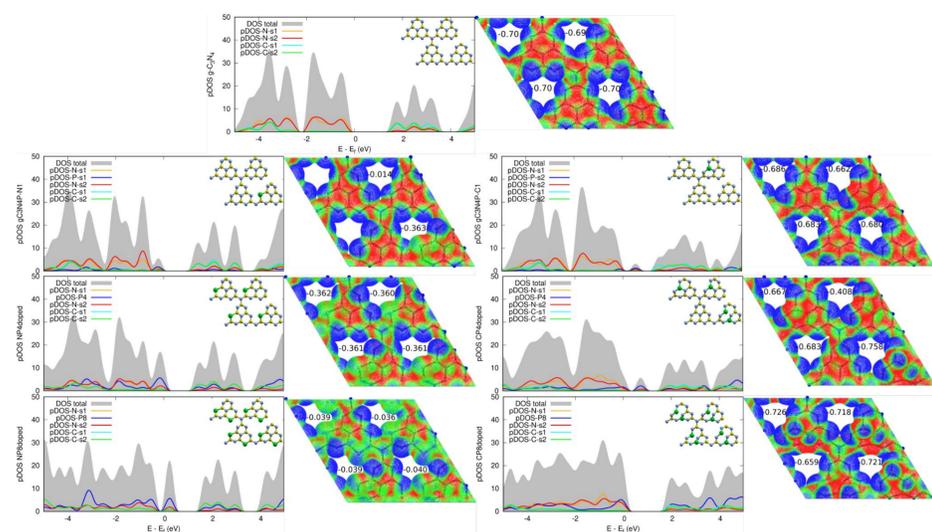
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Aumento en el grado de dopaje: Análisis energético y electrónico

Se calcularon las energías de dopaje en diferentes sitios de la lámina (Figura 1) previa optimización Tabla 1. Energías de adsorción para diferentes grados de dopaje en los distintos sitios de las posiciones atómicas y de los vectores de red.

$$E_{Dopaje} = E_{(g-C_3N_4P)} - E_{(g-C_3N_4)} + H_{f(X)} - H_{f(P)}$$

Se analizaron las pDOS y los MEPs de los diferentes sistemas dopados para determinar los probables sitios de adsorción de  $Li^+$  (Figura 1).



#### Adsorción y difusión de $Li^+$

En los sistemas termodinámicamente más favorables se realizó la adsorción de Li en diferentes sitios de la lámina (Tabla 1), la energía de adsorción se calculó de la siguiente manera:

$$E_{ads} = E_{(g-C_3N_4-X_1/Li)} - E_{(g-C_3N_4-X_1)} - E_{(Li)}$$

Tabla 1. Energías de adsorción para diferentes grados de dopaje en los distintos sitios

Sistema	$E_{ads}/eV$	Sistema	$E_{ads}/eV$
C3N4-Li1	-4.385	C3N4-Li1	-4.385
C3N4-Li2	-4.383	C3N4-Li2	-4.383
NP4doped-Li1	-2.463	CP4doped-Li1	-3.163
NP4doped-Li2	-2.556	CP4doped-Li2	-3.531
NP8doped-Li1	-2.110	CP8doped-Li1	-2.481
NP8doped-Li2	-2.106	CP8doped-Li	-2.466

Las barreras cinéticas para la difusión de Li en los diferentes sistemas, se obtuvieron por el método de banda elástica (c-NEB), en la figura 2 se comparan las barreras energéticas para la estructura pristina y una estructura dopada con 8 átomos de fósforo.

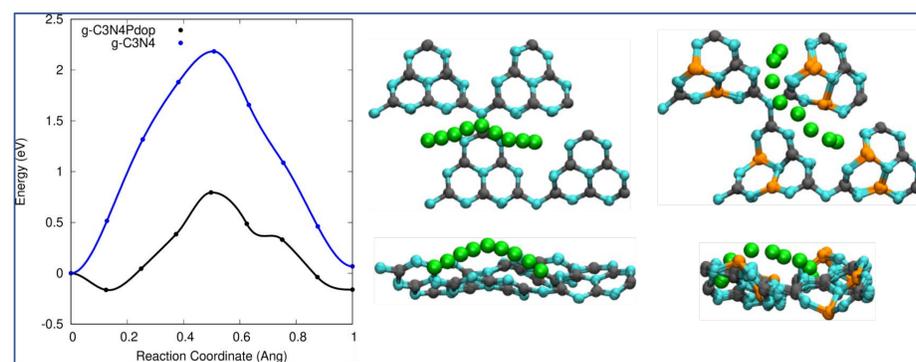


Figura 2. De izquierda a derecha: comparación de las barreras difusionales para, estructura pristina y estructura dopada.

### CONCLUSIONES

Nuestros resultados concuerdan con estudios previos que dan cuenta de que el P sustituye preferentemente C en el  $g-C_3N_4$ <sup>4</sup>, además en estas estructuras se ve favorecida también la adsorción de  $Li^+$ , según indican los MEPs y las cargas de Bader, en comparación con aquellos sistemas en los que se ha cambiado la identidad de átomos de N por P. Las barreras difusionales van disminuyendo en los sistemas dopados a medida que el grado de dopaje aumenta y en los sistemas CP dopados, la reducción en la barrera difusional es más marcada que en el caso de los NP dopados. En la figura 2 se puede apreciar esto último, comparando en este caso la estructura pristina con el sistema CP dopado con mayor porcentaje de P, observándose una diferencia energética de aproximadamente 1.39 eV

### REFERENCIAS

- [1] X. Han, Y. Gong, K.K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearce, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, L. Hu, Nat. Mater. 16 (2017) 572–579.
- [2] C. Chen, Y. Zhang, Y. Li, Y. Kuang, J. Song, W. Luo, Y. Wang, Y. Yao, G. Pastel, J. Xie, L. Hu, Adv. Energy Mater. 7 (2017), 1700595.
- [3] Zhang S. S. ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1 (3), 910–920. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00055>.
- [4] Škuta, R., Matějka, V., Foniok, K., Smýkalová, A., Cvejn, D., Gabor, R., ... Praus, P. (2021). On P-doping of graphitic carbon nitride with hexachlorotriphosphazene as a source of phosphorus. Applied Surface Science, 552, 149490. doi:10.1016/j.apsusc.2021.149490

### AGRADECIMIENTOS

