

ELECTRODOS DE SILICIO AMORFO PARA BATERÍAS DE ION-LITIO

Data de aceite: 02/10/2023

Barrio R.

División de Energías Renovables, Unidad de Energía Solar Fotovoltaica, CIEMAT. Avenida Complutense 40, CP-28040, Madrid (España).

González N.

División de Energías Renovables, Unidad de Energía Solar Fotovoltaica, CIEMAT. Avenida Complutense 40, CP-28040, Madrid (España).

Morant C.

Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Calle Francisco Tomás y Valiente 7, CP-28049, Madrid, (España).

RESUMEN: El grafito es el material más empleado como electrodo en baterías de ion-litio. Por contra, es un material con baja capacidad energética (372 mAh/g) y además es uno de los materiales considerados como críticos dado su gran volumen de uso y su posible riesgo de suministro. Por ello, es imperativo potenciar la búsqueda de materiales alternativos, que sean abundantes, sostenibles y con mejores prestaciones que el grafito.

En este trabajo proponemos el silicio, material ampliamente disponible y con una capacidad de almacenaje once veces superior al grafito. En cambio, debido a los grandes cambios de volumen durante la litación, tiende a romperse, disminuyendo así el tiempo de vida de las baterías. Para solventar este problema, hemos investigado el silicio amorfo en lámina delgada y en nanoestructuras ya que, debido a su estructura amorfa, porosidad y elevada superficie específica, absorbe mejor los cambios de volumen. Además, es más viable económicamente que el silicio cristalino. Con este tipo de electrodos, hemos logrado baterías con capacidades superiores a 2.500 mAh/g tras 50 ciclos de carga-descarga.

PALABRAS CLAVE: electrodos, ánodos, baterías de ion-litio, silicio amorfo, nanohilos

ABSTRACT: Graphite is the most widely used material as an electrode in lithium-ion batteries. However, it is a material with low energy capacity (372 mAh/g) and is also one of the materials considered *raw critical material* due to its high usage volume and potential supply risks. Therefore, it is imperative to enhance the search for alternative materials that are abundant,

sustainable, and offer better performance than graphite. In this study, we propose silicon, a widely available material with a storage capacity eleven times greater than that of graphite. However, due to significant volume changes during lithiation, silicon tends to fracture, thereby reducing the battery's lifespan. To address this issue, we have investigated amorphous silicon in thin film and nanostructures. Due to its amorphous structure, porosity, and high specific surface area, it better accommodates volume changes. Additionally, it is more economically viable than crystalline silicon. With these types of electrodes, we have achieved batteries with capacities exceeding 2.500 mAh/g after 50 charge-discharge cycles.

KEYWORDS: electrodes, anodes, lithium-ion batteries, amorphous silicon, nanowires.

1 | INTRODUCCIÓN

En el contexto actual de transición energética hacia un modelo más sostenible basado en la generación de energía de origen renovable, el almacenamiento de la energía jugará un papel fundamental dado el carácter intermitente de este tipo de fuentes de energía, así como la diferencia entre las horas de máxima generación y mayor demanda (Notton et al. 2018).

Entre los diferentes sistemas de almacenamiento, las baterías de ion-litio (LIBs) son consideradas como una de las tecnologías mejor posicionadas actualmente, en gran medida por su empleo masivo en dispositivos electrónicos móviles (ordenadores portátiles, teléfonos móviles, drones, etc.) y también como consecuencia del fuerte impulso del vehículo eléctrico. Además, este tipo de baterías presenta excelentes prestaciones desde el punto del almacenamiento energético, entre ellas: una alta densidad energética y de potencia, un alto voltaje y una elevada longevidad (Armand et al. 2001; Kim et al. 2015). Es tal su repercusión, que el desarrollo de esta tecnología se puede considerar como uno de los grandes retos logrados durante las últimas décadas en el ámbito científico y tecnológico, motivo por el cual en el año 2019, el Premio Nobel de Química se destinó a investigadores que contribuyeron al desarrollo de este tipo de baterías de ion-litio (Hu and Lu, 2019). Si bien, pese a ser una tecnología madura y ya comercial, todavía presenta grandes desafíos a superar, entre ellos: disminuir sus costes para incrementar su viabilidad (sobre todo en grandes instalaciones que requieren elevadas inversiones), el empleo de materiales y electrolitos que mejoren sus propiedades y que a su vez sean sostenibles y abundantes, así como investigar en la posibilidad de reciclaje o segunda vida. Entre estos grandes objetivos, en este trabajo nos hemos centrado en la investigación de nuevos materiales para su aplicación como ánodos (electrodo negativo).

Una batería de ion-litio está formada por dos electrodos sumergidos en un electrolito y separados por una membrana que actúa como aislante eléctrico. Durante los procesos de carga, los iones Li se difunden desde el electrolito al volumen del material anódico (electrodo negativo) donde se produce la reducción, y en el cátodo (electrodo positivo) sucede la oxidación (Asenbauer et al. 2020). En este proceso de carga, los electrones

fluyen a través de un circuito externo desde el cátodo al ánodo, y de forma inversa durante la descarga, tal y como se ilustra en la Fig. 1. La batería se haya totalmente cargada cuando no existe un flujo de iones a través del electrolito (Shin et al. 2015). Cuantos más iones litio pueda alojar un material que funciona como electrodo, mayor será la capacidad de la batería.

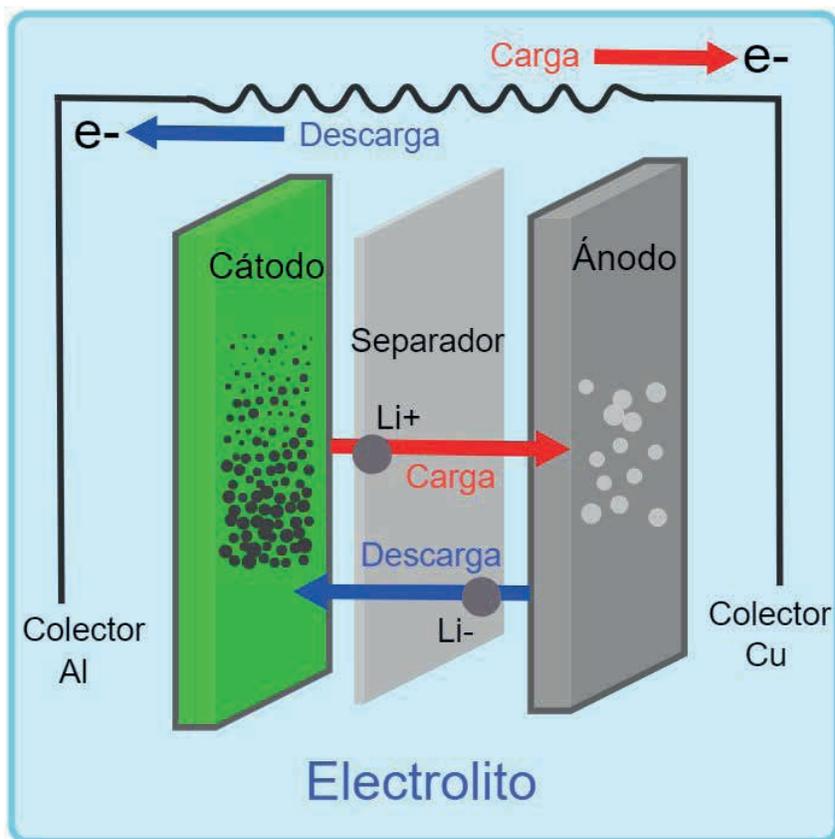


Fig. 1. Estructura y principio de operación de una batería de ion-Litio.

1.1 El silicio frente al grafito como electrodo

Hasta la fecha, el grafito es el material más utilizado como ánodo en las baterías comerciales de ion-litio (Asenbauer et al. 2020). Este electrodo basado en carbono, presenta grandes ventajas, entre ellas: un excelente rendimiento electroquímico, una elevada ciclabilidad, sus cambios de volumen son pequeños durante los procesos de carga-descarga (inferiores al 20%) y no presenta un elevado coste. Por contra, desde la Comisión Europea, el grafito es considerado como un material crítico debido a su gran dependencia para el desarrollo de esta tecnología, por lo que su gran volumen de uso puede llegar a provocar faltas de suministro. Además, presenta una baja capacidad de almacenamiento

teórica (372 mAh/g), lo cual puede ser una limitación para algunas aplicaciones. Por ello, es imperativo buscar materiales alternativos que sean abundantes, sostenibles y en la medida de lo posible con mejores prestaciones electroquímicas que el grafito. Dado que silicio es el segundo elemento con mayor presencia en la corteza terrestre y es el elemento con mayor capacidad de almacenamiento de litio (la capacidad teórica del Si es 4.200 mAh/g, es decir, unas 11 veces superior al grafito), es considerado un gran candidato como material alternativo al grafito para la próxima generación de baterías de ion-litio, sin olvidar que no es especialmente costoso (Mukanova et al. 2018; Salah et al. 2019). Como desventaja, el silicio cristalino como electrodo para LIBs, tiende a romperse dado los grandes cambios de volumen que sufre durante los procesos de introducción del litio (variaciones superiores al 300 %), provocando una importante degradación del electrodo, incluso pudiendo llegar a fracturarse y en consecuencia, a reducir el tiempo de vida de la batería. Otro inconveniente asociado con el silicio es su baja conductividad eléctrica frente a la del grafito (1 Scm^{-1}), lo cual impide una rápida litación (Cheng et al. 2011), si bien puede ser solventado dopándolo con boro (tipo p) o fósforo (tipo n) para incrementar la conductividad y las prestaciones de las baterías (Salah et al. 2021).

Dadas las buenas propiedades que ofrece el silicio como ánodo para LIBs, como estrategia para resolver los problemas de expansión de su volumen durante la litación y sus fatales consecuencias, desde la comunidad científica y en los departamentos de investigación de algunos fabricantes, se está trabajando en el crecimiento de materiales basados en silicio con diferentes tipo de nanoestructuras que sean capaces de acomodar eficientemente el litio, de modo que estos ánodos no sufran una pronta rotura (Sergio Pinilla et al. 2020; Salah et al. 2019, 2021; Szczech and Jin 2011; Yin et al. 2012)

En esta investigación (Barrio et al. 2022), se ha propuesto el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) depositado por la técnica de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) (Van Sark, 2002) en lámina delgada (inferior a una micra) como material alternativo a los electrodos basados en grafito. A diferencia del silicio cristalino, la estructura amorfa del a-Si:H y su elevada porosidad, permite soportar mejor los cambios de volumen, favoreciendo así la difusión de los iones litio dentro del material. Además, presenta la ventaja de poder ser depositado directamente sobre el cobre u otro colector de corriente. Para incrementar su conductividad, puede ser dopado muy fácilmente incorporando fósforo o boro en la mezcla de gases (Salah et al. 2021). A su vez, el silicio amorfo es más viable económicamente que el silicio cristalino.

Con el objetivo de aumentar la superficie específica del electrodo frente a su volumen y así lograr una mayor capacidad, también se ha explorado como otra alternativa los nanohilos de silicio amorfo hidrogenado intrínseco (a-SiNWs) formados mediante un proceso químico denominado como MACE (Metal Assisted Chemical Etching) (Pinilla et al. 2016; 2017; 2018). Estos ataques químicos se realizaron directamente sobre las capas de silicio amorfo depositadas sobre el cobre.

Tras la optimización de los depósitos de aSi:H por PECVD, intrínseco y dopado, y la formación de los nanohilos a-SiNWs por MACE, estos electrodos se ensamblaron en baterías de tipo botón para analizar su viabilidad como ánodos alternativos al grafito. Los primeros resultados de estas baterías que hemos obtenido con los tres materiales basados ensayados, han resultado ser muy satisfactorios, con capacidades iniciales de descarga superiores a 3.800 mAh g⁻¹, y con una elevada capacidad de retención superior al 82% después de 50 ciclos de carga y descarga.

2 | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación y caracterización del silicio amorfo (a-Si:H)

Durante los años previos a comenzar esta investigación en electrodos para baterías, el CIEMAT ha trabajado intensamente en el crecimiento y caracterización de silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H, depositado por la técnica de PECVD (Plasma Enhanced Chemical vapour Deposition), de carácter intrínseco y dopado de tipo P y de tipo N (Torres et al. 2010), para su aplicación en células solares, tanto de tecnología de lámina delgada (células tipo PIN) (Santos et al. 2012), como en células de heterounión de silicio, también llamadas células HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) (Barrio et al. 2006; Torres et al. 2021). Esta experiencia previa resultó de gran utilidad en este trabajo para localizar las condiciones óptimas de un material basado en silicio, pero en este caso para su aplicación en baterías. Para alcanzar este objetivo, se estableció una colaboración científica con la Universidad Autónoma de Madrid (C. Morant, Departamento de Física Aplicada, UAM) con una dilatada experiencia en nanomateriales y en su aplicación para baterías de ion-Li. De este modo, se amplía la versatilidad tanto de los equipos de depósito de a-Si:H en lámina delgada como la multifuncionalidad del propio material en materia energética y de aplicación en dispositivos.

La técnica de crecimiento de materiales en lámina delgada por PECVD presenta importantes ventajas tales como: la utilización de temperaturas de depósito inferiores a 300 °C (lo cual supone un importante ahorro energético frente a otras tecnologías, mejorando así la sostenibilidad), su homogeneidad y que tanto el espesor como las propiedades del material pueden ser fácilmente controlables y manipulables con los parámetros de depósito. El PECVD empleado en esta investigación, es un equipo de la marca MVSsystem, con una frecuencia de excitación de 13.56 MHz (Fig. 2). Como gas precursor se introdujo silano puro (SiH₄, 99.999% Nippon) en la cámara de depósito. Con objeto de mejorar la conductividad de este material, se incorporó un flujo de fosfina diluida al 2% en hidrógeno a la mezcla de gases y se obtuvo silicio amorfo hidrogenado dopado de carácter n (a-Si:H(n)).

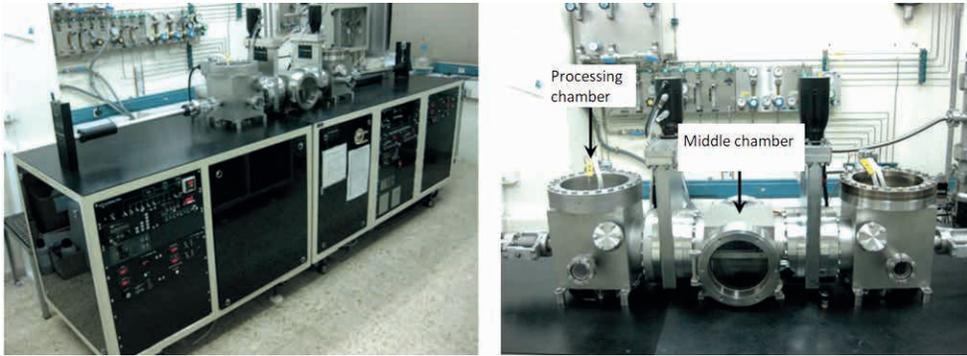


Fig. 2. Equipo de PECVD-MVS del CIEMAT empleado para el depósito de las capas de silicio amorfo.

Las láminas de a-Si:H y a-Si:H(n) preparadas, se caracterizaron tanto óptica como eléctricamente. Para la caracterización óptica se midieron los espectros de transmitancia y reflectancia de muestras depositadas sobre vidrio, mediante un espectrofotómetro UV/VIS/IR Lambda1050-Perkin Elmer, en el intervalo comprendido entre 300 nm y 2.500 nm. A partir de estos espectros, se evaluó el espesor (d), el ritmo de crecimiento (r) y el índice de refracción medio (n_{medio}) acorde al procedimiento descrito en trabajos previos por los propios autores (Barrio et al. 2010). Las energías del gap óptico de los semiconductores (E_g) se calcularon siguiendo el método de Tauc para transiciones indirectas de semiconductores (Tauc et al. 1966).

La conductividad (σ) de las muestras dopadas, se calculó a partir de las características corriente y voltaje (I-V) a temperatura ambiente, en una configuración coplanar de contactos metálicos de aluminio depositados por evaporación térmica sobre las láminas de a-Si:H. Para conocer su nivel de dopado, se midió la conductividad en función de la temperatura para estimar la energía de activación (E_a) del material.

En relación a la estructura del material, se determinó el contenido concentración de hidrógeno [H] y su distribución (Brodsky, 1977), a partir de los espectros de absorción del material en el infrarrojo obtenidos mediante un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 100FT-IR (Barrio et al. 2021). Para realizar estas medidas, las capas de a-Si:H fueron depositadas sobre obleas de silicio monocristalino de alta resistividad. Esta técnica nos proporciona información sobre la posible estequiometría del material acorde a las posiciones e intensidades relativas en las bandas en 630 cm^{-1} (bandas *rocking and wagging* que contienen información de todas los posibles enlaces de silicio con hidrógeno, Si-H), y en las bandas centradas en 2000 y 2100 cm^{-1} (bandas *stretching*) correspondientes a los enlaces de silicio con el hidrógeno de tipo monohidruros (Si-H) y polihidruros (Si-H_x) respectivamente (Langford et al.1989; Lucovsky et al. 1979). Se define el factor R como la relación de intensidades correspondientes a las bandas en 2.000 cm^{-1} y 2.100 cm^{-1} , es decir, $I_{2100}/(I_{2000}+I_{2100})$, que da cuenta de la proporción de hidrógeno incorporado en forma

de polihidruros con respecto al contenido total del material.

En investigaciones previas de los propios autores (Pinilla et al. 2018), se estudiaron exhaustivamente las condiciones de preparación del a-Si:H por PECVD para la formación de a-SiNWs por MACE, donde se observó que pequeñas variaciones en la composición y porcentaje de hidrógeno de las capas de a-Si:H, influía considerablemente en el crecimiento de los a-SiNWs. Por este motivo, en este trabajo se reajustaron los parámetros de depósito hasta lograr una incorporación de hidrógeno apropiada en la matriz del material, con una mínima incorporación en éste en forma de polihidruros. Bajo estas condiciones, los parámetros de depósito que fueron establecidos como óptimos son los mostrados en la Tabla 1.

Temperatura (°C)	Flujo Φ [SiH ₄] (sccm)	Densidad de potencia (W/cm ²)	Presión (Pa)
200	20	10	53

Tabla 1. Parámetros de depósito optimizados de las capas de a-Si:H depositadas por PECVD-MVSystem. Para el crecimiento de a-Si:H(n) se introdujo un flujo de PH₃/H₂ (2%) de 3.5 sccm en esta mezcla de gases.

2.2 Preparación y caracterización de los nanohilos de silicio amorfo (a-SiNWs)

La formación de los nanohilos de silicio amorfo se llevó a cabo en el Laboratorio de Recubrimientos y Nanoestructuras de la UAM mediante un ataque químico asistido por metales, MACE, de las láminas de a-Si:H depositadas directamente sobre el cobre (Cu) (véase Fig. 3). Estas hojas de Cu tienen un espesor de 9 micras y una pureza del 99.99 % (MTI corporation) y son el colector estándar para las LIBs.



Fig. 3. Lámina de silicio amorfo hidrogenado crecido por PECVD, en un área de 10cmx10 cm, sobre una lámina de cobre.

Previo al depósito de a-Si:H, las hojas de Cu se limpiaron con etanol para eliminar

posibles impurezas que pudieran afectar al crecimiento de a-Si:H. Se crecieron capas de a-Si:H de 1 micra aproximadamente, presentando una excelente adhesión sobre la cara rugosa de la hoja de Cu, tal y como se puede observar en la imagen de FESEM de la Fig. 4.

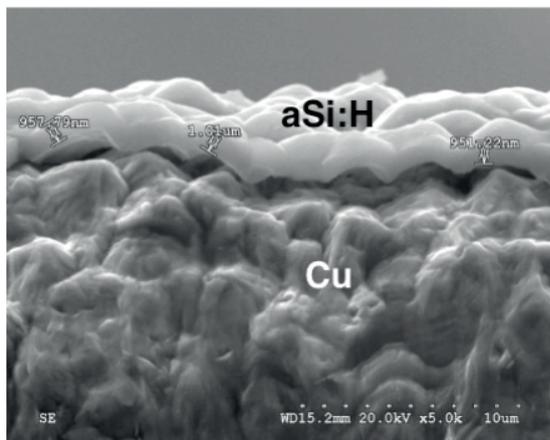


Fig. 4. Imagen de microscopía FESEM de una capa de silicio amorfo de espesor aproximado de 1 micra depositada sobre la cara rugosa del Cu.

El proceso MACE es un ataque químico en dos etapas, en el que se ha empleado Ag como catalizador. Tras aclarar con agua destilada el a-Si:H depositado en la superficie del Cu, se introduce en un primer baño que consiste en una disolución AgNO_3/HF . El tiempo de este ataque está estrechamente determinado por los siguientes parámetros: el espesor de las capas de a-Si:H, la longitud deseada para los nanohilos, la temperatura y humedad del ambiente y la concentración de hidrógeno de las capas de a-Si:H. Para este trabajo, tras diferentes ensayos bajo distintas condiciones, este primer ataque se optimizó en 60 segundos. El segundo baño consiste en una disolución de HF and H_2O_2 . El tiempo óptimo para la formación de los a-SiNWs se estableció entre 45 y 50 segundos, dependiendo de la temperatura y humedad de la sala, ya que son tratamientos químicos cuya velocidad de reacción es fuertemente dependiente de las condiciones ambientales. Después de completar el proceso MACE, las muestras fueron aclaradas con agua desionizada para eliminar totalmente los residuos ácidos y se secaron en una mufla a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Presentan un aspecto oscuro, prácticamente de color negro, que se debe al efecto antirreflectante del silicio nanoestructurado, motivo por el cual, este material puede ser también empleado para aplicaciones fotovoltaicas en células solares y reducir así las posibles pérdidas ópticas de los fotones incidentes procedentes del sol.

Por último, los a-SiNWs se observaron por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) (véanse ilustrados en las imágenes de SEM de la Fig. 5 en un corte transversal y en una vista superior de los mismos). Antes de su empleo como electrodo en las baterías, su composición química también fue analizada por EDX (Energy-Dispersive

X-ray), donde no se detectaron impurezas ni residuos del proceso MACE presentes en el material. Tampoco se detectaron residuos mediante la técnica de XPS (X-Photoelectron Spectroscopy).

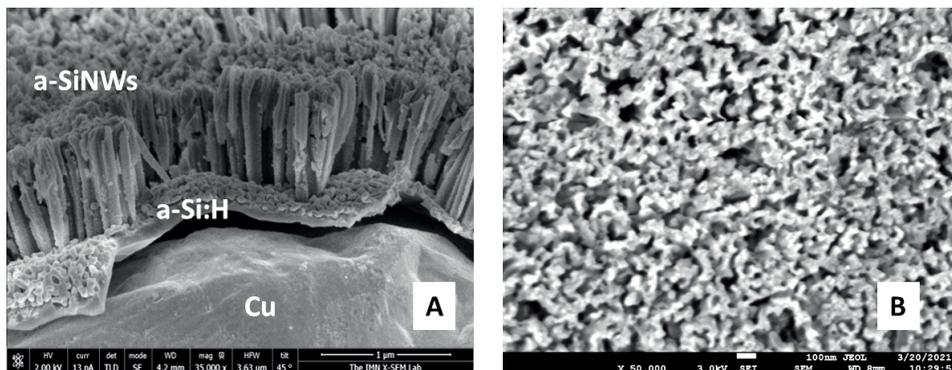


Fig. 5. Imágenes de FESEM de los nanohilos de silicio amorfo formados tras el ataque MACE, corte transversal (A) y vista superior de los mismos (B).

2.3 Ensamblaje y caracterización de las baterías de ion-Litio

El montaje de las baterías se realiza en un entorno de atmosfera controlada dentro de una cámara de guantes, modelo Jacomex Campus con $[H_2O] \leq 1.0$ ppm, dado que el litio es muy reactivo con el oxígeno. Se montaron baterías tipo botón, *CR2032-coin cell*, en configuración de media celda. Los electrodos de a-Si:H y de a-SiNWs fueron cortados en forma circular con un diámetro de 6 mm y antes del montaje se introdujeron en un horno en vacío 10^{-3} mbar, modelo Büchi B-585, a $90^\circ C$ durante una noche para eliminar la humedad antes de ser introducidos en la cámara de guantes.

La configuración en media celda consiste en un electrodo de a-Si:H o de a-SiNWs (electrodo de trabajo sobre el colector de cobre), que se enfrenta a un electrodo de litio metálico (sobre el colector de aluminio) que actúa como electrodo de referencia, con un separador entre de ambos electrodos. El electrolito empleado fue una solución 1.0M de $LiPF_6$ en carbonato de etileno.

Para la caracterización electroquímica se utilizó potenciostato de 12 canales, Arbin Instruments BR2143, a temperatura ambiente donde se realizaron ciclos galvanostáticos de carga/descarga de las baterías a una densidad de corriente de 1000 mA/g. Esta técnica se basa en la aplicación de una corriente constante entre los electrodos y mientras se mide el voltaje. La capacidad (mAh) se extrae multiplicando la corriente y el tiempo del ciclo. Esta capacidad se normalizó a la masa del material obteniéndose lo que se denomina capacidad específica (mAh/g). Para ello, fue necesario calcular la masa activa del material mediante una balanza de alta precisión a través de las diferencias de pesada antes y después de cada depósito. También, a partir de las imágenes de SEM, se obtuvo el espesor

de las capas y se evaluó la densidad del silicio amorfo en $2.2 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, en concordancia con el pesaje realizado. La capacidad específica puede cambiar entre los ciclos debido a la posible degradación del material empleado como electrodo. La capacidad específica obtenida en función del número de ciclos para los diferentes materiales ensayados como electrodos, fue comparada con la capacidad teórica del grafito (372 mAh/g) para analizar su viabilidad.

3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4 Propiedades del silicio amorfo

En la Tabla 2 se resumen las propiedades de las capas de a-Si:H y de a-Si:H(n), obtenidas con las condiciones optimizadas de depósito de la Tabla 1. Los contenidos de hidrógeno y las propiedades optoelectrónicas de estas capas se consideraron adecuados, acorde a nuestra experiencia previa, para poder ser empleadas directamente como electrodos, así como para la formación de los nanohilos (Pinilla et al. 2018).

En este trabajo, los ataques MACE se realizaron sobre los depósitos de silicio amorfo intrínseco, no sobre silicio dopado. Estas capas de a-Si:H fueron de 1 micra de espesor aproximadamente, y tras la formación de los a-SiNWs, la altura de los mismos se estimó en unos 850 nm, como puede apreciarse en la Fig. 5 (A). Los nanohilos obtenidos fueron uniformes y verticales en toda el área del electrodo. La formación de nanohilos a partir de silicio amorfo dopado se considerará para futuros trabajos, ya que requiere una nueva optimización del ataque MACE. Esto se debe porque la presencia de átomos de fósforo en la estructura del material, una mayor presencia de polihidruros y un factor R notablemente superior, implicaría una velocidad de reacción superior y en consecuencia, un ajuste de concentraciones en cada uno de los baños y tiempos en los ataques MACE diferentes a los utilizados para el silicio amorfo intrínseco.

	r (nm/ min)	n _{medio}	E _g (eV)	[H ₆₃₅] (%)	[H ₂₀₀₀] (%)	[H ₂₁₀₀] (%)	R	σ (S/cm)	E _a (eV)
a-Si:H(i)	7.8	3.53	1.72	11.3	12.1	2.4	0.0677	-	-
a-Si:H(n)	8.9	3.56	1.81	13.7	11.7	4.7	0.1334	1.5×10^{-2}	0.18

Tabla 2. Parámetros ópticos, estructurales y eléctricos (previamente definidos en el texto) de las capas de silicio amorfo intrínseco y dopado depositadas por PECVD.

3.5 Baterías de ion-litio con electrodos basados en a-Si:H y a-SiNWs

El comportamiento electroquímico de las baterías se ilustra en la Fig. 6, a través de un ciclado galvanostático a una densidad de corriente de 1 A/g. En esta figura se representa la capacidad específica de las LIBs más significativas obtenidas con los tres tipos de materiales optimizados para electrodos, es decir i) con silicio amorfo intrínseco,

ii) con nanohilos de silicio amorfo intrínseco y iii) con silicio amorfo dopado con fósforo. Las capacidades de las tres baterías se compararon con la capacidad específica teórica con grafito, es decir 372 mAh/g, suponiendo que es perfectamente estable con el número de ciclos. En esta gráfica (Fig. 6) se han indicado las principales características de cada electrodo basado en silicio amorfo hidrogenado probados en las diferentes baterías ensayadas.

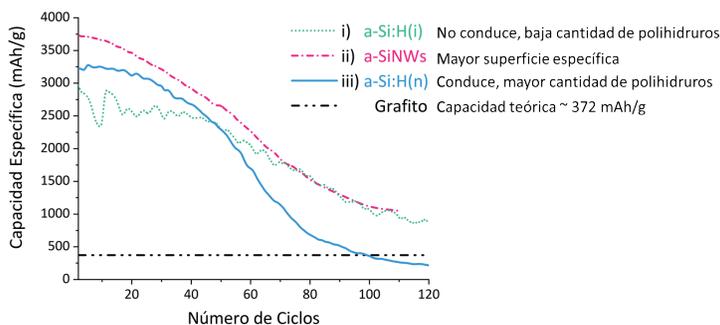


Fig. 6. Ciclado galvanostático a una densidad de corriente de 1 A/g. En esta gráfica se ilustra la capacidad específica de las LIBs con tres tipos de electrodos basados en Si: i) silicio amorfo hidrogenado intrínseco (a-Si:H(i)), ii) nanohilos de silicio amorfo (a-SiNWs) y iii) silicio amorfo dopado (a-Si:H(n)). Se incluye la capacidad teórica del grafito para el análisis comparativo. Esta gráfica de resultados es reproducida por las propias autoras de este documento en la referencia (Barrio et al. 2022). Copyright: © 2022.

En primer lugar, observamos que, para los tres electrodos ensayados basados en silicio amorfo, la capacidad específica resultó ser muy superior a la del grafito, siendo un resultado muy prometedor para fabricar LIBs como electrodos alternativos al mismo. Esto se debe fundamentalmente a la gran capacidad de almacenaje de litio en materiales basados en silicio.

Las baterías con los electrodos basados en a-Si:H(i), presentaron una capacidad inicial superior a 2.500 mAh/g, y se mantuvieron muy estables con el número de ciclos, con una elevada capacidad de retención superior al 82% después de 50 ciclos de carga y descarga. Esta capacidad se logró incrementar notablemente al utilizar los electrodos nanoestructurados, probablemente como consecuencia del aumento de la superficie específica de los a-SiNWs. Su capacidad inicial fue de 3.800 mAh/g, resultando ser 10 veces superior a la del grafito y muy próxima al máximo teórico del silicio, siendo éste el mejor resultado obtenido en este trabajo. Sin embargo, a partir de los 70 ciclos, su capacidad es muy similar a la del a-Si:H(i) sin estructurar, lo cual puede ser producido por el deterioro de las nanoestructuras debido a los cambios de volumen en los procesos de carga y descarga. Pese al descenso de su capacidad con los ciclos, la capacidad específica para ambos electrodos continúa siendo muy superior al grafito.

Por último, en el tercer tipo de LIBs ensayadas, se probaron electrodos dopados de a-Si:H(n) en lámina delgada y sin nanoestructurar. Se obtuvo una elevada capacidad

inicial, 3.250 mAh/g, muy probablemente debido a su mayor conductividad (1.5×10^{-2} S/cm) frente al silicio amorfo intrínseco. Aunque su conductividad es notablemente inferior a la del grafito (1 S/cm), ha demostrado ser suficiente para esta aplicación. Por contra, la capacidad específica con a-Si:H(n) disminuyó con mayor celeridad que con los otros electrodos, sobre todo a partir de los 50 ciclos, cayendo incluso por debajo del grafito al superar los 100 ciclos. Una explicación a este descenso puede ser una mayor presencia de polihidruros (SiH_x) en el material dopado (véase la $[\text{H}_{2100}]$ y el factor R en la Tabla 2), como consecuencia de introducir PH_3 diluida en H al 2% en la mezcla de gases (es decir junto al SiH_4) durante el crecimiento del material por PECVD. Esta existencia de SiH_x generalmente está asociada con la presencia de microporos y microestructuras que pueden ser anómalas en el material. Si inicialmente consideramos que una mayor cantidad de hidrógeno en estas capas conductoras podría ser favorable para soportar las tensiones derivadas de los cambios de volumen y también ayudar en la difusión del litio en el ánodo, lo observado experimentalmente resultó ser un deterioro más rápido con los ciclos de carga y descarga. Es probable que este material dopado se fracture más rápidamente por la mayor concentración de polihidruros, y por consiguiente, la vida útil de la batería sea inferior. Por lo tanto, es necesario llegar a un equilibrio entre el nivel de dopado (que incrementa la conductividad y mejora la capacidad inicial) y la presencia de polihidruros (que puede causar una pérdida de la longevidad). Ambas propiedades se pueden controlar y modificar actuando sobre los parámetros de depósito por PECVD, siendo ésta una enorme ventaja que presenta esta técnica de preparación. Un estudio más exhaustivo sobre a-Si:H(n) se está comenzando a llevar a cabo en nuestros laboratorios, lo que está permitiendo analizar el comportamiento de las LIBs en función de la concentración de hidrógeno y su distribución, y respecto a su nivel de dopado de un modo más exhaustivo. Tras su optimización, es probable que se puedan obtener baterías LIBs con electrodos silicio amorfo dopado en lámina delgada con capacidades muy próximas a las logradas con silicio nanoestructurado, y de un modo mucho más sencillo, dado que no sería necesario atacar químicamente con el método MACE, lo cual podría tener una enorme ventaja desde un punto de vista industrial y tecnológico.

4 | CONCLUSIONES

Se han optimizado electrodos basados en lámina delgada de silicio amorfo hidrogenado crecido por PECVD y en nanohilos de silicio amorfo obtenidos por ataque químico MACE, para su aplicación en baterías de ion-litio como ánodos alternativos a los electrodos de grafito convencionales. Los resultados han sido muy prometedores, con capacidades específicas muy superiores a la capacidad teórica del grafito, para los tres electrodos ensayados. El mejor resultado se ha obtenido con nanohilos de silicio amorfo, con una capacidad inicial de 3.800 mAh/g, probablemente debido a un incremento

en su superficie específica, lo cual permite un mayor almacenaje del litio. Con objeto de incrementar la conductividad del electrodo, dopamos con fósforo el silicio amorfo hidrogenado. Estos electrodos se ensamblaron en las LIBs, y obtuvimos también una capacidad inicial elevada, superior a 3.000 mAh/g, posiblemente como consecuencia del incremento de la conductividad del material. En cambio, fue menor la estabilidad y la longevidad de las LIBs. Este resultado nos ha conducido a sospechar si la mayor presencia de polihidruros en el material dopado puede provocar un deterioro acelerado en las baterías. Dado que el contenido de hidrógeno y el nivel de dopado en las capas de silicio amorfo son perfectamente controlables mediante la técnica de depósito por PECVD, es de enorme interés alcanzar un equilibrio entre ambos parámetros y comprobar la influencia de la presencia de polihidruros con los procesos de litación y estabilidad de las baterías, lo cual está siendo ya objeto de análisis por parte de los autores para un próximo trabajo que será publicado próximamente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado a través del Ministerio Español de Ciencia e Innovación a través de los proyectos SCALED (PID2019-109215RB-C42/ <https://scaled-project.com/>), NanoCat-Com (PDI2021-124667OB-I00) y el proyecto europeo STORIES (LC-GD-9-1-2020-European Research Infrastructures capacities and services to address European Green Deal challenges /<https://www.eera-energystorage.eu/stories.html>).

Las autoras también quieren agradecer al Centro Nacional de Microscopía Electrónica-CNME y al Instituto de Micro y Nanotecnología-CNM del CSIC por sus asistencias técnicas en las medidas FESEM y EDX. También a César Maffiotte, de la Unidad de Materiales del CIEMAT por sus medidas de XPS.

REFERENCIAS

Armand, M. 2001. "Nature Lithium Battery." *Nature* 414 (November): 359–67. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11713543>.

Asenbauer, J., Tobias Eisenmann, Matthias Kuenzel, Arefeh Kazzazi, Zhen Chen, and Dominic Bresser. 2020. "The Success Story of Graphite as a Lithium-Ion Anode Material-Fundamentals, Remaining Challenges, and Recent Developments Including Silicon (Oxide) Composites." *Sustainable Energy and Fuels* 4 (11): 5387–5416. <https://doi.org/10.1039/d0se00175a>.

Barrio; R. Gandía; and González; 2021. "SiN_x:H Films for Efficient Bulk Passivation of Nonconventional Wafers for Silicon Heterojunction Solar Cells" 15. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04761-4>.

Barrio, R., J.J. Gandía, J. Cárabe, N. González, I. Torres, D. Muñoz, and C. Voz. 2010. "Surface Recombination Analysis in Silicon-Heterojunction Solar Cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.09.017>.

- Barrio, R., C. Maffiotte, J.J. Gandía, and J. Cárabe. 2006. "Surface Characterisation of Wafers for Silicon-Heterojunction Solar Cells." *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (9-20 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.035>.
- Barrio, R, González N., , Portugal A., Morant C., and Gandía J. 2022. "Hydrogenated Amorphous Silicon-Based Nanomaterials as Alternative Electrodes to Graphite for Lithium-Ion Batteries," 1–13.
- Cheng, Jing L., Zhanliang T., and Jun C. 2011. "Functional Materials for Rechargeable Batteries." *Advanced Materials* 23 (15): 1695–1715. <https://doi.org/10.1002/adma.201003587>.
- Hu, Yong Sheng, and Yaxiang Lu. 2019. "2019 Nobel Prize for the Li-Ion Batteries and New Opportunities and Challenges in Na-Ion Batteries." *ACS Energy Letters* 4 (11): 2689–90. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02190>.
- Tauc, J., R. Grigorovici, A. Vancun. 1966. "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium." *Physica Status Solidi (B)* 15: 627–37.
- Kim, Joo Gon, Byungrak Son, Santanu Mukherjee, Nicholas Schuppert, Alex Bates, Osung Kwon, Moon Jong Choi, Hyun Yeol Chung, and Sam Park. 2015. "A Review of Lithium and Non-Lithium Based Solid State Batteries." *Journal of Power Sources* 282: 299–322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.054>.
- Langford, A. A., M. L. Fleet, and A. H. Mahan. 1989. "Correction for Multiple Reflections in Infrared Spectra of Amorphous Silicon." *Solar Cells* 27 (1–4): 373–83. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(89\)90046-X](https://doi.org/10.1016/0379-6787(89)90046-X).
- Lucovsky, G., R. J. Nemanich, and J. C. Knights. 1979. "Structural Interpretation of the Vibrational Spectra of A-Si: H Alloys." *Physical Review B* 19 (4): 2064–73. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.2064>.
- Mukanova, Aliya, Albina Jetybayeva, Seung Taek Myung, Sung Soo Kim, and Zhumabay Bakenov. 2018. "A Mini-Review on the Development of Si-Based Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries." *Materials Today Energy* 9: 49–66. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.004>.
- Notton, Gilles, Marie Laure Nivet, Cyril Voyant, Christophe Paoli, Christophe Darras, Fabrice Motte, and Alexis Fouilloy. 2018. "Intermittent and Stochastic Character of Renewable Energy Sources: Consequences, Cost of Intermittence and Benefit of Forecasting." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 87 (December 2016): 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.007>.
- Pinilla, S. 2017. "Silicon Nanowires for Energy Generation and Storage." Universidad Autónoma de Madrid.
- Pinilla, S., Barrio R., González N., Pérez Casero R., Márquez F., Sanz J.M., and Morant C.. 2018. "Role of Hydrogen in the Preparation of Amorphous Silicon Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching." *Journal of Physical Chemistry C* 122 (39). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05332>.
- Pinilla, S., Mollá G., Pau J.L., and Morant C. 2016. "Impact of the Oxide Layer on the Electrical Properties of Silicon Nanowires Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching." *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 213 (11): 2884–89. <https://doi.org/10.1002/pssa.201600371>.

Pinilla, S., Park S.H., Fontanez K., Márquez F., Nicolosi V., and Morant C. 2020. "0D-1D Hybrid Silicon Nanocomposite as Lithium-Ion Batteries Anodes." *Nanomaterials* 10 (3):1–13. <https://doi.org/10.3390/nano10030515>.

Salah, Mohammed, Colin Hall, Peter Murphy, Candice Francis, Robert Kerr, Bastian Stoehr, Sam Rudd, and Manrico Fabretto. 2021. "Doped and Reactive Silicon Thin Film Anodes for Lithium Ion Batteries: A Review." *Journal of Power Sources* 506 (June): 230194. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230194>.

Salah, Mohammed, Peter Murphy, Colin Hall, Candice Francis, Robert Kerr, and Manrico Fabretto. 2019. "Pure Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries: A Review." *Journal of Power Sources* 414 (November 2018): 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>.

Santos, J D, S Fernández, A Casado, J L Baldonado, O De Abril, C Maffiotte, J Cárabe, and J J Gandía. 2012. "Influence of the CF₄ + O₂ Plasma Treatment of ZnO : Al on a-Si p-i-n Solar Cell Performance," no. September 2015: 1–6.

Sark, Wilfried G.J.H.M. van. 2002. "Methods of Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon for Device Applications." *Thin Films and Nanostructures* 30 (C): 1–215. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b05106>.

Shin, S. M., G. J. Jung, Woo Jin Lee, C. Y. Kang, and J. P. Wang. 2015. "Recovery of Electrode Powder from Spent Lithium Ion Batteries (LIBs)." *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (2): 1145–49. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0086>.

Szczech, Jeannine R., and Song Jin. 2011. "Nanostructured Silicon for High Capacity Lithium Battery Anodes." *Energy and Environmental Science* 4 (1): 56–72. <https://doi.org/10.1039/c0ee00281j>.

Torres, Ignacio., R. Barrio, J.D. Santos, N. González, and J.J. Gandía. 2010. "Effect of Radio Frequency Power and Total Mass-Flow Rate on the Properties of Microcrystalline Silicon Films Prepared by Helium-Diluted-Silane Glow Discharge." *Thin Solid Films* 518 (23). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.050>.

Torres, I., Fernández S., Fernández-Vallejo M., Arnedo I., and Gandía J.J. 2021. "Graphene-Based Electrodes for Silicon Heterojunction Solar Cell Technology." *Materials* 14 (17): 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma14174833>.

Yin, YaXia X., LiJun J. Wan, and YuGuo G. Guo. 2012. "Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries." *Chinese Science Bulletin* 57 (32): 4104–10. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5017-2>.