

APLICACIONES DE LAS CORRELACIONES TERMODINAMICAS EN MATERIALES USADOS PARA LA PRODUCCION DE LOS CATODOS $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2$ EN BATERIAS DE ION LITIO

APPLICATIONS OF THERMODYNAMIC CORRELATIONS IN MATERIALS USED FOR THE PRODUCTION OF CATHODES $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2$ IN LITHIUM-ION BATTERIES

Ivan Machin-Morera^{1*}, Lorena Pérez-Orta¹, Susana Martínez¹

(1) Eon Minerals, Salta, Los Juncaros 195, Barrio Tres Cerritos, Salta Capital, Provincia de Salta - Argentina

(*e-mail: machin_ivan@outlook.com)

Recibido: 27/10/2022 - Evaluado: 05/12/2022 - Aceptado: 21/12/2022

RESUMEN

El objetivo de este artículo es contribuir al conocimiento técnico especializado (dar herramientas para la investigación y desarrollo) en la producción de baterías de litio mediante el uso de correlaciones termodinámicas para obtener los valores de las propiedades fisicoquímicas de los materiales (o propuestas de materiales) usados para la producción de electrodos en las baterías de litio. Específicamente, se propone una metodología sencilla para el cálculo de la energía libre de formación (ΔG_f^0) de los materiales usados como cátodos en las baterías ion litio. Esta metodología permite el cálculo del valor del parámetro ΔG_f^0 con una precisión del 1%. En este estudio se demostró que, si se tiene información de la reacción neta operativa de una batería de ion litio, y, los valores de las energías libres de formación de los materiales que constituyen los ánodos y cátodos de dichas baterías, entonces, es posible calcular el valor su voltaje nominal. También, en este artículo se ilustra con ejemplos, el cálculo de los potenciales nominales a partir de los valores de las energías libres de la reacción neta que opera en los distintos tipos de baterías ion litio.

ABSTRACT

The objective of this article is to contribute to specialized technical knowledge (provide tools for research and development) in the production of lithium batteries through the use of thermodynamic correlations to obtain the values of the physicochemical properties of the materials (or material proposals). used for the production of electrodes in lithium batteries. Specifically, a simple methodology is proposed for calculating the free energy of formation (ΔG_f^0) of the materials used as cathodes in lithium-ion batteries. This methodology allows the calculation of the value of the parameter ΔG_f^0 with a precision of 1%. In this study it was shown that, if there is information on the net operating reaction of a lithium-ion battery, and the values of the free energies of formation of the materials that constitute the anodes and cathodes of said batteries, then, it is possible calculate the value of its nominal voltage. Also, this article illustrates with examples the calculation of the nominal potentials from the values of the free energies of the net reaction that operates in the different types of lithium-ion batteries.

Palabras claves: correlaciones, propiedades termodinámicas, energía libre, baterías ion litio

Keywords: correlations, thermodynamic properties, free energy, lithium ion batteries

INTRODUCCIÓN

El litio es un elemento de la tabla periódica (Li) perteneciente al grupo de los elementos alcalinos. El litio es un elemento que ha permitido el desarrollo de una tecnología de las baterías de iones de litio (Li-Ion). Gracias a su flexibilidad y peso liviano, la batería de iones de litio permite cargar los dispositivos electrónicos más utilizados del planeta, como los teléfonos celulares y tabletas. La explotación del litio para fabricar baterías de iones de litio representa una revolución para la industria eléctrica y un enorme potencial para el desarrollo social en América Latina y el Caribe. Las baterías de ion-litio, no solo potencian los dispositivos electrónicos, sino que también permiten almacenar importantes cantidades de energía proveniente de fuentes renovables, como la solar y eólica. Asimismo, se utilizan para proveer de energía a hogares e instalaciones comerciales, industriales y educativas en todo el mundo; además de impulsar a autos eléctricos alrededor del mundo. Argentina, Bolivia y Chile comparten un espacio geográfico privilegiado que es más conocido como el "triángulo del litio". Estos tres países, junto con Perú, poseen un alto potencial para atraer inversiones y generar eslabonamientos productivos alrededor de la cadena de litio. La región posee salares con niveles de concentración que hacen que su explotación sea sumamente rentable en relación a otros depósitos (Hernández, 2023).

Estos países cuentan con alrededor del 67% de las reservas probadas de litio y con cerca de la mitad de la oferta global, según datos del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS). Las proyecciones para la demanda de litio indican un crecimiento hasta el 2030. Sin embargo, estos países enfrentan importantes desafíos para lograr que el uso del litio se traduzca en un instrumento efectivo para el desarrollo sostenible e inclusivo. Algunos, como Argentina, tienen el potencial para convertirse en el principal productor mundial de carbonato de litio, pero para ello se requiere generar mayor conocimiento técnico especializado e intercambio de mejores prácticas alrededor de la cadena de valor del litio, tanto de sus procesos como comercialización (Hernández, 2023).

Por lo tanto, los países latinoamericanos tendrían que invertir significativamente en I+D para acceder a partes más grandes de la cadena de valor en casa y poder obtener ganancias significativas. Una manera de acceder a partes mayores de la cadena de valor del Litio sería a través de la producción de los electrodos para las baterías de litio, tomando en cuenta que el 40% del costo, proviene de los insumos necesarios para fabricar el cátodo de la batería de Litio (López-Calvalitio, 2022).

El objetivo de este artículo es contribuir al conocimiento técnico especializado (dar herramientas para la investigación y desarrollo) en la producción de baterías de litio mediante el uso de correlaciones termodinámicas para obtener los valores de las propiedades fisicoquímicas de los materiales (o propuestas de materiales) usados para la producción de electrodos en las baterías de litio. Específicamente, se propone una metodología para el cálculo de la energía libre de formación (ΔG°) de los materiales usados como cátodos en las baterías ion litio. El parámetro ΔG° se usa para la estimación del voltaje nominal de las baterías de ion litio (ver sección 2.8) y para el desarrollo de diagramas de fases para establecer las diversas especies químicas que compiten con la fase de interés para la obtención de un dado tipo de componente químico a ser usado como electrodo en baterías de litio (Shurtz & Hewson, 2020; Wang & Navrotsky, 2004; He *et al.*, 2012).

FUNDAMENTOS: CORRELACIONES TERMODINÁMICAS

La Química descubrió que la distribución de los electrones en átomos, moléculas, fragmentos moleculares y agregados, permite entender todos los hechos experimentales, en otras palabras, la Química se fundamenta en la distribución de los electrones en el espacio entorno a los núcleos de los átomos y iones. Sin embargo, los electrones en una molécula tienden a estar ubicados en determinados sitios del espacio, formando estructuras (constituidas por grupos de electrones) bien separadas e identificables tales como grupos funcionales, grupos cromóforos, etc. Esto ha permitido que una gran cantidad de datos empíricos puedan ser clasificados y sistematizados. Al definir estas subestructuras de la molécula de manera conveniente, dictada por la experiencia, entonces, estas unidades pueden ser consideradas como "partículas" fundamentales de la molécula. Estas partículas al ser tipo macro respecto al tamaño de un electrón, tienden a comportarse como partículas clásicas en

el sentido de que es posible particionar la energía y las propiedades termodinámicas de las moléculas sin importar su tamaño. Por ejemplo, el etano se puede entender como dos unidades metílicas, y donde cada grupo metilo contribuye con una cantidad específica a la energía total y a las propiedades fisicoquímicas de la molécula de etano. Al definir estas unidades básicas, entonces es posible construir cualquier molécula. En otras palabras, las interacciones responsables de que los electrones generen estas unidades básicas o "partículas" con una densidad electrónica definida y estable, son mucho más fuertes que las interacciones entre unidades básicas. Esta es la idea fundamental en que se basan los métodos de adición de grupos (Cook, 1978).

Para las moléculas donde están envueltos enlaces covalentes, la partición de las propiedades entre las unidades que la constituyen no es perfecta, ya que existe intercambio (interacciones de tipo electrónico covalente) como consecuencia de que hay enlaces covalentes entre estas unidades básicas, y, por lo tanto, se deben hacer correcciones, y es la razón por la cual, que existen correcciones a nivel de los métodos de adición de grupos funcionales. Por lo tanto, las propiedades de cada grupo funcional, se pueden calcular por medio de una metodología conveniente que permite particionar dichas propiedades a cada grupo funcional, y, tomar en cuenta, las interacciones entre dichos grupos, o, al menos, crear unas reglas que permitan evaluar dichas interacciones y hacer las correcciones necesarias. Por ejemplo, en los hidrocarburos es necesario hacer correcciones asociadas a las interacciones de los grupos -CH₂ que son vecinos, y de -CH- con -CH₂ vecinos. Estas metodologías son de uso común en la química y la ingeniería química (Green & Perry, 1984; Benson, 1976).

Para el caso de los compuestos inorgánicos constituidos por iones, el concepto de grupo es perfecto, ya que los electrones están fuertemente comprometidos con sus respectivos iones, y la interacción covalente entre estos iones es baja. Esta es la razón por la cual, los métodos de adición de grupos funcionan muy bien para el cálculo de las propiedades termodinámicas de sólidos con carácter iónico.

Para sólidos inorgánicos hay una diversidad de metodologías para calcular sus propiedades termodinámicas (Lencka, 2022; Moiseev & Sestak, 1995; La Iglesia, 2009). En este artículo se utilizará la metodología propuesta por La Iglesia (2009) para obtener propiedades de termodinámicas de los sólidos inorgánicos.

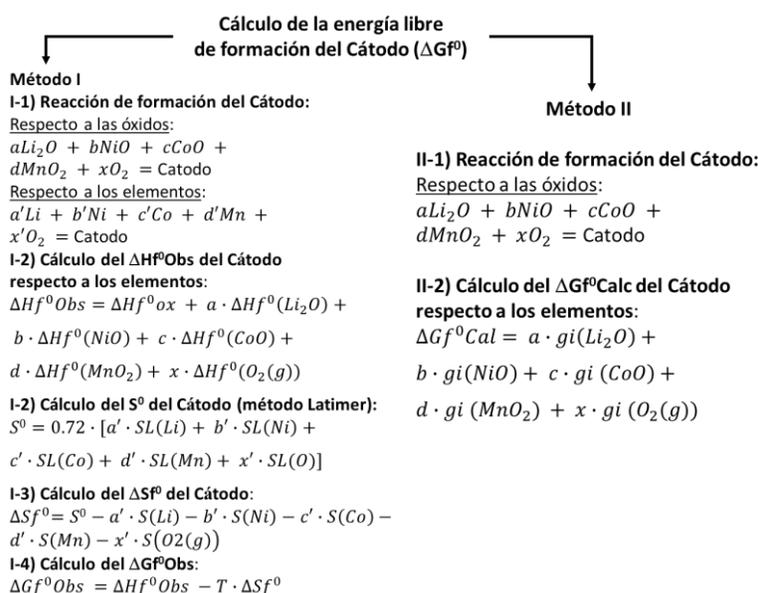


Fig. 1: Esquema metodológico seguido en este estudio para el cálculo de las energías libres de formación (ΔG_f^0) de componentes químicos usados como cátodos para bacterias lito. La metodología II es la propuesta de este estudio para el cálculo del parámetro ΔG_f^0 basado en adición de grupos (ΔG_f^0 Calc). La metodología I es el cálculo de la energía libre de formación observada ΔG_f^0 Obs que permite confrontar el método propuesto en este estudio: valores de ΔG_f^0 Obs versus ΔG_f^0 Calc derivados del método de adición de grupos.

En la Figura 1 está el diagrama metodológico que hemos seguido en este estudio. Se muestra la aplicación de dos metodologías para obtener el parámetro ΔG^0 de componentes químicos usados como cátodos. Es importante recalcar que hay poca información en la literatura abierta para los valores del parámetro ΔG^0 (valores observados ΔG^0_{Obs}). Estos valores observados son claves para poder confrontar los valores calculados del parámetro ΔG^0 (ΔG^0_{Calc}), los cuales son obtenidos por medio de nuestra propuesta de un método de adición de grupos (ver metodología II en la Figura 1). Para subsanar esta limitación, se planteó la metodología I de la Figura 1, la cual nos permite obtener los parámetros ΔG^0_{Obs} . Es conveniente mencionar que, durante el desarrollo de la metodología I, hubo que hacer mejoras en el método de Latimer (Johnson, 1982) para obtener el valor de las entropías absolutas de los cátodos, y, por lo tanto, es otra contribución que presentamos también en este artículo (ver sección 2.3). La metodología II de la Figura 1 es nuestra propuesta para evaluar de manera sencilla, el valor del parámetro ΔG^0 (ΔG^0_{Calc}) para los cátodos que hemos seleccionado en este estudio. El método propuesto en este estudio, está inspirado en el método de adición de grupos de La Iglesia (2009), el cual fue modificado para adaptarlo a los sistemas químicos usados para los cátodos de las baterías de litio (ver sección 2.1 y 2.2). En la sección 2.7 se confrontan los valores de los parámetros ΔG^0_{Calc} y ΔG^0_{Obs} .

Cálculo de las propiedades termodinámicas usando métodos de adición de grupos

El método de Iglesia se basa en adición de un conjunto de grupos, ver Tabla 1 (La Iglesia, 2009). Este método está especialmente diseñado para evaluar propiedades termodinámicas de fosfatos. Para evaluar las propiedades termodinámicas de un fosfato, hay que plantear la reacción de formación del fosfato a partir de los óxidos de la Tabla 1.

Tabla 1: Valores de g_i y h_i de los grupos considerados por La Iglesia (2009).

Grupo ⁽¹⁾	g_i ⁽²⁾	h_i
P2O5	-1636.94	-1726.84
Li2O	-	-817.3
Na2O	-665.22	-719.5
K2O	-751.28	-774.5
(NH4)2O	-359.62	-541.28
H2O(H)	-227.54	-308.2
MgO	-628.52	-692.92
CaO	-742.46	-792.81
FeO	-269.53	-319.16
CoO	-251.88	—
NiO	-233.41	—
ZnO	-338.13	-392.62
CuO	-135.98	-171.82
PbO	-242.41	-289.49
UO3	-1183.37	—
Al2O3	-1613.88	-1780.92

(1): Grupos definidos por La Iglesia (2009).

(2): Valores asociados con la energía libre de los grupos definidos por La Iglesia (2009) (g_i).

Por ejemplo, si estamos interesados en el fosfato de sodio (Na_3PO_4), se plantea la siguiente reacción de formación a partir de los óxidos de la Tabla 1:



Para evaluar las propiedades termodinámicas energía libre de formación (ΔG^0_f) y entalpía de formación (ΔH^0_f) estándar de algún fosfato, se usan las ecuaciones:

$$\Delta G^0_f = \sum_j (ce_j \cdot g_i(\text{Oxido}_j)) \quad (2)$$

$$\Delta H^0_f = \sum_j (ce_j \cdot h_i(\text{Oxido}_j)) \quad (3)$$

Donde ce_j son los coeficientes estequiométricos de la ecuación de formación a partir de los óxidos. Donde $g_i(\text{Oxido}_j)$ y $h_i(\text{Oxido}_j)$ son los valores de los grupos de Iglesia asociados con los óxidos de la Tabla 1 ($j=1, 2, 3, \dots$). Por ejemplo, vamos a evaluar la energía libre de formación del fosfato de sodio (Na_3PO_4):

$$\Delta G^0_f = \frac{3}{2} \times (-665.2) + \frac{1}{2} \times (-1636.94) = 1816 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad (4)$$

El valor calculado es próximo al valor reportado en la literatura -1788.25 (HSC Chemistry 10, <http://www.hsc-chemistry.net/index.html>), la desviación de ambos valores es 1.6%, esta desviación está dentro de los errores reportados por el método de La Iglesia (2009).

En este estudio se plantea la Tabla 2 para estimar las propiedades termodinámicas de los compuestos usados como cátodos para electrodos de baterías de ion-litio.

Tabla 2: Valores de g_i propuestos en este estudio (resaltados en color rojo).

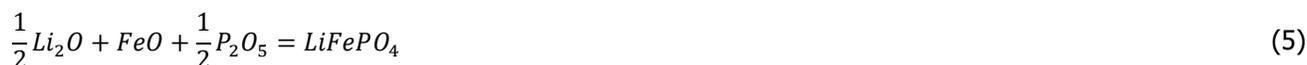
Item #	Grupo	KJ/mol g_i
1	P_2O_5	-1636.94
2	Li_2O (*)	-859.4
3	Na_2O	-665.22
4	K_2O	-751.28
5	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	-359.62
7	MgO	-628.52
8	CaO	-742.46
9	FeO	-269.53
10	CoO	-197.10
11	NiO	-103.90
12	ZnO	-338.13
13	CuO	-135.98
14	PbO	-242.41
15	UO_3	-1183.37
16	Al_2O_3	-1613.88
19	MnO_2	-427.3
20	O_2	0

La Tabla 2 es una modificación de la Tabla 1, en donde hemos resaltado en color rojo las modificaciones de los valores de los parámetros g_i respecto a la Tabla 1. En la Tabla 2 se realizaron las siguientes modificaciones (respecto a la Tabla 1):

- Se asignó un valor para el g_i del Li_2O . En la sección 2.2 se explica los detalles de cómo se obtuvo este valor.
- Los valores del g_i de los óxidos NiO y CoO se modificaron para adaptarlos a los sistemas químicos usados en la producción de electrodos. En la sección 2.7 se explica los detalles de cómo se obtuvieron esos valores.
- Se introdujeron nuevos compuestos como MnO_2 y $\text{O}_2(\text{g})$ con el objetivo de poder trabajar con los electrodos que contienen manganeso. El valor del g_i del MnO_2 se obtuvo de manera similar a los óxidos NiO y CoO . El valor del g_i del $\text{O}_2(\text{g})$ es cero por definición.

Cálculo de las propiedades termodinámicas del LiFePO_4

El compuesto LiFePO_4 tiene un carácter iónico, y desde el punto de vista de adición de grupos (aplicando el método de La Iglesia, 2009), el compuesto LiFePO_4 es el resultado de la unión de los grupos (ver Tabla 2):



Se denomina esta reacción como la reacción de formación del LiFePO_4 a partir de los óxidos de la Tabla 2. Es importante mencionar que La Iglesia (2009) no consideró el valor g_i del Li_2O dentro de su tabla de adición grupos, en este estudio se introdujo dicho valor por considerarlo clave para la generación de los cátodos, los cuales contienen litio dentro de su estructura molecular.

La ecuación (5) nos permite plantear la siguiente relación (aplicación del método de adición de grupos de la Tabla 2, ver sección 2.1):

$$\Delta G^0 f(\text{LiFePO}_4) = \frac{1}{2}g_{\text{Li}_2\text{O}} + g_{\text{FeO}} + \frac{1}{2}g_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (6)$$

El valor g_i del Li_2O se obtuvo por ajuste contra la data experimental del valor de la energía libre del LiFePO_4 (He *et al.*, 2012) cuyo valor es $\Delta G^0 f(\text{LiFePO}_4) = -1517.50$ KJ/mol, introduciendo valores en la ecuación (6), se obtiene:

$$-1517.50 = \frac{1}{2} \times g_i(\text{Li}_2\text{O}) - 269.53 - \frac{1}{2} \times 1636.94 \quad (7)$$

Esta ecuación permite obtener, por despeje, el parámetro g_i del Li_2O , cuyo valor es $g_i(\text{Li}_2\text{O}) = -859.4$ KJ/mol.

Tablas de las propiedades termodinámicas de los óxidos y los elementos químicos

En las tablas 3, 4 y 5 se tabulan las propiedades termodinámicas de los óxidos y elementos químicos, que sirven de apoyo para obtener los parámetros termodinámicos de los cátodos considerados en este estudio. Es importante mencionar, que en la Tabla 4, se tabulan los grupos de Latimer que permiten calcular la entropía absoluta de compuestos inorgánicos sólidos (Johnson, 1982), mediante la siguiente ecuación:

$$S^0 = 0.72 \cdot \sum_j (ie_j \cdot SL(\text{Elemento}_j)) \quad (8)$$

Donde ie_j es el índice estequiométrico del elemento químico dentro de la fórmula del compuesto. Donde $SL(\text{Elemento}_j)$ son los valores de los grupos de Latimer asociados con los elementos químicos ($j=1, 2, 3, \dots$) de la Tabla 4. Por ejemplo, vamos a evaluar la entropía absoluta del fosfato de sodio (Na_3PO_4):

$$S^0 = 0.72 \times (3 \times SL(Na) + SL(P) + 4 \times SL(O)) \quad (9)$$

$$S^0 = 0.72 \times (3 \times 31 + 35 + 4 \times 31) = 181 \text{ J/K mol} \quad (10)$$

El valor calculado es próximo al valor reportado en la literatura 173.8 J/K-mol (HSC Chemistry 10, <http://www.hsc-chemistry.net/index.html>), la desviación de ambos valores es 4%, esta desviación es un valor razonable.

Es importante mencionar que, en este estudio, hemos modificado el método de Latimer para adaptarlo a los compuestos usados en los cátodos de las baterías de ion litio. Se realizaron las siguientes modificaciones:

- Se introdujo el elemento oxígeno en la tabla original del método de Latimer (el cual no es considerado por el método de Latimer).
- Se introdujo el factor "0.72" en la fórmula original del método de Latimer (el factor en la fórmula del método de Latimer es igual a "1").

Tabla 3: Valores de la entalpía (ΔH_f^0) y energía libre de formación (ΔG_f^0) estándar respecto a los elementos para varios óxidos (HSC Chemistry 10, <http://www.hsc-chemistry.net/index.html>)

Item #	Oxido	KJ/mol ΔH_f^0	KJ/mol ΔG_f^0
1	P ₂ O ₅	-1505.050	-1362.068
2	Li ₂ O	-597.880	-561.147
3	Na ₂ O	-415.100	-376.30
4	K ₂ O	-363.200	-322.11
5	(NH ₄) ₂ O	-430.701	-266.90
7	MgO	-601.600	-569.35
8	CaO	-634.920	-603.30
9	FeO	-267.27	-245.72
10	CoO	-237.944	-214.20
11	NiO	-239.700	-211.59
12	ZnO	-350.500	-320.37
13	CuO	-155.800	-128.08
14	PbO	-218.062	-188.64
15	UO ₃	-1223.800	-1145.74
16	Al ₂ O ₃	-1675.692	-1582.27
18	MnO	-385.221	-362.83
19	MnO ₂	-522.1	-467.145
20	O ₂ (g)	0	0

Es conveniente mencionar que en la Tabla 5 se tabulan los valores de la entropía absoluta de los elementos químicos reportados en las tablas termodinámicas (HSC Chemistry 10, <http://www.hsc-chemistry.net/index.html>), los cuales no deben ser confundidos con los valores de la contribución de los grupos de Latimer de la Tabla 4.

Tabla 4: Valores de la entropía de los grupos de Latimer SL (Johnson, 1982)

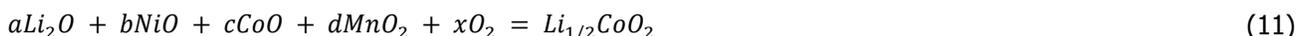
Item #	Grupo Latimer	KJ/mol SL
1	P	35
2	Li	15
3	Na	31
4	K	38
5	Mg	32
6	Ca	39
7	Fe	44
8	Co	44
9	Ni	44
10	Zn	46
11	Cu	39
12	Pb	65
13	U	67
14	Al	33
15	Mn	43
16	O	31

Tabla 5: Valores de la entropía absoluta S de los elementos químicos (HSC Chemistry 10, <http://www.hsc-chemistry.net/index.html>)

Item #	Grupo Latimer	KJ/mol S
1	P	41.056
2	Li	29.093
3	Na	51.251
4	K	64.619
5	Mg	32.504
6	Ca	41.549
7	Fe	27.254
8	Co	30.012
9	Ni	29.766
10	Zn	41.591
11	Cu	33.118
12	Pb	64.740
13	U	50.152
14	Al	28.248
15	Mn	32.190
16	O ₂ (g)	204.954

Cálculo de la entalpía de formación estándar a partir de la entalpía de formación respecto a los óxidos de una serie de materiales usados como cátodos

En la Tabla 6 está la conversión de los valores de la entalpía de formación estándar del cátodo respecto a los óxidos (ΔH_f^{0ox}) en calor de formación observado respecto a los elementos químicos en sus estados estándar (ΔH_f^{0Obs}). Por ejemplo, para el cátodo $Li_{1/2}CoO_2$ la ecuación de formación respecto a sus óxidos tiene la forma:



Donde $a=0.5$, $b=0$, $c=1$, $d=0$, $x=0.25$; por la tanto, la entalpía de esta reacción define al parámetro ΔH_f^{0ox} del Cátodo. La fórmula para el cálculo del ΔH_f^{0Obs} del Cátodo es:

$$\Delta H_f^{0Obs} = \Delta H_f^{0ox} + a \cdot \Delta H_f^0(Li_2O) + b \cdot \Delta H_f^0(NiO) + c \cdot \Delta H_f^0(CoO) + d \cdot \Delta H_f^0(MnO_2) + x \cdot \Delta H_f^0(O_2(g)) \quad (12)$$

Donde $\Delta H_f^0(Li_2O)$, $\Delta H_f^0(NiO)$, $\Delta H_f^0(CoO)$, $\Delta H_f^0(MnO_2)$, $\Delta H_f^0(O_2(g))$ son las entalpías de formación de los compuestos Li_2O , NiO , CoO , MnO_2 y $O_2(g)$ respecto a sus elementos (ver Tabla 3). Es conveniente mencionar que el parámetro ΔH_f^{0Obs} se le ha asociado el término "Observado" debido a que este parámetro, se calcula a partir del ΔH_f^{0ox} , el cual es un parámetro observado, o, experimental. Por ejemplo, se calculará el ΔH_f^{0Calc} para el Cátodo= $LiCoO_2$, cuyo valor del ΔH_f^{0ox} es -144.99 KJ/mol [Wang *et al.*, 2005: Tabla II]. La ecuación (11) es la reacción de formación a partir de sus óxidos para el $LiCoO_2$. Aplicando la ecuación (12), se obtiene:

$$\Delta H_f^{0Calc} = -143.99 - 0.5 \times 597.88 - 237.94 + 0.25 \times 0 = -680.87 \text{ KJ/mol} \quad (13)$$

Este valor está acorde con el valor reportado en la literatura (ΔH_f^{0Ref}) igual a -679.6 KJ/mol [Wang *et al.*, 2005: Tabla II].

Tabla 6: Conversión de los valores de la entalpía de formación del cátodo respecto a los óxidos (ΔH_f^{0ox}) en entalpía de formación del Cátodo respecto a los elementos (ΔH_f^{0}).

Item #	Cátodo	KJ/mol							KJ/mol	
		(¹) ΔH_f^{0ox}	(^{1a}) Referencias	(²) a	(²) b	(²) c	(²) d	(²) x	(³) ΔH_f^{0Obs}	(^{3a}) ΔH_f^{0Ref}
1	LiCoO2	-143.99	[15] Tabla II	0.5	0	1	0	0.25	-680.87	-679.6
2	Li _{1/2} CoO2	-98.6	[15] pag.J84	0.25	0	1	0	0.375	-486.01	-486.01
3	LiNi _{1/2} Co _{1/2} O2	-95.04	[17] Tabla 3	0.5	0.5	0.5	0	0.25	-632.80	-632.80
4	LiNi _{3/4} Co _{1/4} O2	-75.93	[17] Tabla 3	0.5	0.75	0.25	0	0.25	-614.13	-614.13
5	LiNi _{1/6} Mn _{1/6} Co _{2/3} O2	-117.30	[18] Tabla 6.4	0.5	0.167	0.667	0.167	0.167	-701.84	-702.41
6	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O2	-85.39	[18] Tabla 6.4	0.5	0.333	0.333	0.333	0.083	-717.58	-717.74
7	LiNi _{2/5} Mn _{2/5} Co _{1/5} O2	-75.35	[18] Tabla 6.4	0.5	0.4	0.2	0.4	0.05	-726.60	-726.59
8	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} O2	-60.07	[18] Tabla 6.4	0.5	0.5	0	0.5	0	-739.91	-739.66
9	LiNi _{4/5} Co _{1/5} O2	-70.80	[18] Tabla 6.7	0.5	0.8	0.2	0	0.25	-609.09	-609.34
10	LiNi _{7/10} Mn _{1/10} Co _{1/5} O2	-73.34	[18] Tabla 6.7	0.5	0.7	0.2	0.1	0.2	-639.87	-640.05
11	LiNi _{3/5} Mn _{1/5} Co _{1/5} O2	-73.19	[18] Tabla 6.7	0.5	0.6	0.2	0.2	0.15	-667.96	-668.08
12	LiNi _{1/2} Mn _{3/10} Co _{1/5} O2	-74.46	[18] Tabla 6.7	0.5	0.5	0.2	0.3	0.1	-697.47	-697.58
13	LiNi _{2/5} Mn _{2/5} Co _{1/5} O2	-56.09	[18] Tabla 6.7	0.5	0.4	0.2	0.4	0.05	-707.34	-725.70

(1): ΔH_f^{0ox} es la entalpía de formación estándar del Cátodo respecto a sus óxidos.

(1a): Referencias donde se reportan los valores del ΔH_f^{0ox} de los cátodos tabulados en la columna 3 de la Tabla. También contienen los valores de los parámetros ΔH_f^{0Ref} .

(2): Los parámetros a, b, c, d y x son los coeficientes estequiométricos de la reacción de formación del Cátodo a partir de sus óxidos.

(3): ΔH_f^{0Obs} es la entalpía de formación observada del Cátodo a partir de los elementos, la cual fue calculada en este estudio a partir de los valores del ΔH_f^{0ox} del Cátodo.

(3a): ΔH_f^{0Ref} es la entalpía de formación del Cátodo a partir de los elementos reportados en la literatura ver (1a). Los valores en color rojo son iguales a los ΔH_f^{0Obs} debido a que no están reportados en la literatura.

Cálculo de los valores de la entropía de formación del cátodo respecto a los elementos

En la Tabla 7 están los valores de los parámetros de la entropía absoluta (S^0) y del cambio de la entropía de formación del Cátodo respecto a los elementos (ΔSf^0) para una lista de varios tipos de Cátodos. El cálculo parámetro S^0 para un dado Cátodo se obtiene aplicando el método de Latimer que fue descrito en la sección 2.3. El cálculo del parámetro ΔSf^0 se hace a través de la fórmula siguiente:

$$\Delta Sf^0 = S^0 - \left(a' \cdot S(\text{Li}) + b' \cdot S(\text{Ni}) + c' \cdot S(\text{Co}) + d' \cdot S(\text{Mn}) + x' \cdot S(\text{O}_2(g)) \right) \quad (14)$$

Donde $S(\text{Li})$, $S(\text{Ni})$, $S(\text{Co})$, $S(\text{Mn})$, $S(\text{O})$ son las entropías absolutas estándar asociadas con los elementos Li, Ni, Co, Mn y O. En la Tabla 5 se listan los valores de la entropía absoluta para varios elementos químicos obtenidos de la referencia (HSC Chemistry 10, <http://www.hsc-chemistry.net/index.html>). Donde los parámetros a' , b' , c' , d' y x' son los coeficientes estequiométricos de la reacción de formación del Cátodo a partir de los elementos. Por ejemplo, para el Cátodo= $\text{Li}_{1/2}\text{CoO}_2$, la ecuación de formación a partir de sus elementos tiene la forma:



Donde $a'= 1/2$, $b'= 0$, $c'= 1$, $d'= 0$, $x'= 1$.

Tabla 7: Valores de la entropía absoluta (S^0) y del cambio de la entropía de formación respecto a los elementos (ΔSf^0) de una lista de cátodos.

Item #	Catodo	Li	Ni	Co	Mn	O2	J/K-mol	J/K-mol
		(¹) a'	(¹) b'	(¹) c'	(¹) d'	(¹) x'	(²) S ⁰	(³) ΔSf ⁰
1	LiCoO2	1	0	1	0	1	87.1	-176.9
2	Li1/2CoO2	0.5	0	1	0	1	81.7	-167.8
3	LiNi1/2Co1/2O2	1	0.5	0.5	0	1	87.1	-176.8
4	LiNi3/4Co1/4O2	1	0.75	0.25	0	1	87.1	-176.8
5	LiNi1/6Mn1/6Co2/3O2	1	0.167	0.667	0.167	1	87.0	-177.4
6	LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2	1	0.333	0.333	0.333	1	86.9	-177.8
7	LiNi2/5Mn2/5Co1/5O2	1	0.4	0.2	0.4	1	86.8	-178.0
8	LiNi1/2Mn1/2O2	1	0.5	0	0.5	1	86.8	-178.3
9	LiNi4/5Co1/5O2	1	0.8	0.2	0	1	87.1	-176.7
10	LiNi7/10Mn1/10Co1/5O2	1	0.70	0.20	0.10	1	87.0	-177.1
11	LiNi3/5Mn1/5Co1/5O2	1	0.60	0.20	0.20	1	87.0	-177.4
12	LiNi1/2Mn3/10Co1/5O2	1	0.50	0.20	0.30	1	86.9	-177.7
13	LiNi2/5Mn2/5Co1/5O2	1	0.40	0.40	0.20	1	87.0	-177.4

- (1): Los parámetros a' , b' , c' , d' y x' son los coeficientes estequiométricos de la reacción de formación del Cátodo a partir de los elementos.
 (2): Entropía absoluta del Cátodo, S^0 .
 (3): Cambio de la entropía estándar de formación del Cátodo, ΔSf^0 .

Cálculo de los valores de la energía libre de formación observada del Cátodo respecto a los elementos

En la Tabla 8 están los valores calculados de los parámetros de la energía libre de formación observada para una serie de cátodos respecto a los elementos ($\Delta Gf^0\text{Obs}$) partiendo de los valores de la entalpía de formación observada del cátodo respecto a los elementos ($\Delta Hf^0\text{Obs}$), y del cambio de la entropía de formación del cátodo (ΔSf^0). El cálculo parámetro ΔHf^0 para un dado Cátodo se obtiene aplicando el método descrito en la sección 2.4. El cálculo del parámetro ΔSf^0 para un dado Cátodo se obtiene aplicando el método descrito en la sección 2.5. El cálculo del parámetro $\Delta Gf^0\text{Obs}$ se hace a través de la fórmula siguiente:

$$\Delta Gf^0 Obs = \Delta Hf^0 Obs - T \cdot \Delta Sf^0 \quad (16)$$

Donde T es la temperatura absoluta, y, en este caso, T=298.15K. Nótese que por conveniencia hemos denominado este valor del $\Delta Gf^0 Obs$ como "observado" (ver Tabla 8), ya que es calculado a partir de los valores del $\Delta Hf^0 Obs$, los cuales, a su vez, son calculados a partir de los parámetros $\Delta Hf^0 ox$ reportados en la literatura y obtenidos experimentalmente (ver Tabla 6).

Tabla 8: Obtención de los valores de la energía libre de formación observada del cátodo respecto a los elementos ($\Delta Gf^0 Obs$) partiendo de los valores de la entalpía de formación observada del cátodo respecto a los elementos ($\Delta Hf^0 Obs$) y de los valores del cambio de la entropía de formación del cátodo.

Item #	Cátodo	KJ/mol	J/K-mol	KJ/K-mol
		(¹) $\Delta Hf^0 Obs$	(²) ΔSf^0	(³) $\Delta Gf^0 Obs$
1	LiCoO ₂	-679.60	-176.9	-626.9
2	Li _{1/2} CoO ₂	-486.01	-167.8	-436.0
3	LiNi _{1/2} Co _{1/2} O ₂	-632.80	-176.8	-580.1
4	LiNi _{3/4} Co _{1/4} O ₂	-614.13	-176.8	-561.5
5	LiNi _{1/6} Mn _{1/6} Co _{2/3} O ₂	-702.41	-177.4	-649.6
6	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	-717.74	-177.8	-664.7
7	LiNi _{2/5} Mn _{2/5} Co _{1/5} O ₂	-726.59	-178.0	-673.5
8	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	-739.66	-178.3	-686.5
9	LiNi _{4/5} Co _{1/5} O ₂	-609.34	-176.7	-556.7
10	LiNi _{7/10} Mn _{1/10} Co _{1/5} O ₂	-640.05	-177.1	-587.3
11	LiNi _{3/5} Mn _{1/5} Co _{1/5} O ₂	-668.08	-177.4	-615.2
12	LiNi _{1/2} Mn _{3/10} Co _{1/5} O ₂	-697.58	-177.7	-644.6
13	LiNi _{2/5} Mn _{2/5} Co _{1/5} O ₂	-725.70	-177.4	-672.8

(1): $\Delta Hf^0 Obs$ es la entalpía de formación observada del Cátodo, la cual fue tabulada en la Tabla 6.

(2): ΔSf^0 es la entropía de formación del Cátodo, la cual fue calculada en la Tabla 7.

(3): $\Delta Gf^0 Obs$ es la energía libre de formación observada del Cátodo, el cual se calcula como:

$$\Delta Gf^0 Obs = \Delta Hf^0 Obs - T \cdot \Delta Sf^0$$

Cálculo de los valores de la energía libre de formación observada del Cátodo respecto a los elementos

En la Tabla 9 está la comparación del valor calculado usando métodos de adición de grupos propuesto en este estudio de la energía libre de formación $\Delta Gf^0 Calc$ (ver sección 2.1) versus el valor observado $\Delta Gf^0 Obs$ (ver sección 2.6) para una serie de cátodos usados en las baterías de ion-litio. El valor en color rojo en la columna del parámetro $g_i(Li_2O)$ fue obtenido usando como patrón el Cátodo=LiFePO₄ y aplicando el procedimiento descrito en la sección 2.1.

El valor en color rojo en la columna del parámetro $g_i(CoO)$ fue obtenido usando como patrón el Cátodo=Li_{1/2}CoO₂ y aplicando un método de ajuste hasta que el valor del $\Delta Gf^0 Calc$ coincidiera con el valor $\Delta Gf^0 Obs$. Este mismo procedimiento fue aplicado a los parámetros $g_i(NiO)$ y $g_i(MnO_2)$ usando como referencias, respectivamente, los cátodos LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ y LiNi_{1/6}Mn_{1/6}Co_{2/3}O₂.

Tabla 9. Valores de la energía libre de formación observado del Cátodo respecto a los elementos observados versus valores calculados aplicando un método de adición de grupos propuesto en este estudio.

Item #	Cátodo	Li ₂ O		NiO		CoO		MnO ₂		O ₂		KJ/mol		KJ/mol		KJ/mol		KJ/mol		
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s
1	LiCoO2	0.5	0	1	0	0.25	0	-859.4												
2	Li1/2CoO2	0.25	0	1	0	0.375	0	-859.4												
3	LiNi1/2Co1/2O2	0.5	1	1	0	0.25	0	-859.4	-103.9											
4	LiNi3/4Co1/4O2	0.5	1	0	0	0.25	0	-859.4	-103.9											
5	LiNi1/6Mn1/6Co2/3O2	0.5	0	0.667	0	0.167	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-649.6	-649.55	0.08				
6	LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2	0.5	0	0.333	0	0.083	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-672.5	-664.75	7.72				
7	LiNi2/5Mn2/5Co1/5O2	0.5	0	0.200	0	0.050	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-681.6	-673.55	8.05				
8	LiNi1/2Mn1/2O2	0.5	1	0.000	1	0.000	1	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-695.3	-686.54	8.76				
9	LiNi4/5Co1/5O2	0.5	1	0.200	0	0.250	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-552.2	-556.67	4.43				
10	LiNi7/10Mn1/10Co1/5O2	0.5	1	0.200	0	0.200	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-584.6	-587.29	2.71				
11	LiNi3/5Mn1/5Co1/5O2	0.5	1	0.200	0	0.150	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-616.9	-615.22	1.70				
12	LiNi1/2Mn3/10Co1/5O2	0.5	1	0.200	0	0.100	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-649.3	-644.63	4.63				
13	LiNi2/5Mn2/5Co1/5O2	0.5	0	0.200	0	0.050	0	-859.4	-103.9	-103.9	-197.1	-427.3	0	-681.6	-672.83	8.77				

(1): Los parámetros a, b, c, d y x son los coeficientes estequiométricos de la reacción de formación del Cátodo a partir de los óxidos: Li₂O, NiO, CoO, MnO₂, O₂

(2): Valores de la energía libre de formación estándar calculada (ΔG^oCalc.) aplicando método de adición de grupos propuesto en este estudio.

(2a): Valores de la energía libre de formación estándar observada (ΔG^oObs) calculada en la Tabla 8.

(2b): Diferencia ΔG^oObs-ΔG^oCalc

(*) : Grupos gi de Iglesia cuyos valores han sido adaptados en este estudio para los sistemas químicos usados como cátodos. Los valores de gi en color rojo son obtenidos por ajuste hasta que los valores del ΔG^oCalc coincidan con los valores del ΔG^oObs para el ítem del cátodo marcado en color rojo.

(**) : El valor en color rojo del gi del Li₂O, se obtuvo a partir del cátodo de LiFePO₄ ver sección 2.1.

Cálculo de los potenciales nominales a partir de los valores de las energías libres de la reacción neta que opera en los distintos tipos de baterías ion litio.

En esta sección se hace una revisión corta para ilustrar el uso del parámetro energía libre de formación para la obtención del voltaje nominal de las baterías litio. En la Tabla 10 se tabulan los valores de las energías libres de varios compuestos que son la base para la generación de los ánodos y cátodos de las baterías de ion litio. En la Tabla 11 se tabulan las reacciones en los electrodos, la reacción neta que opera en la batería de ion litio y los valores calculados y reportados del voltaje nominal típico en baterías de ion litio.

Tabla 10: Energías libres de materiales usados para generar baterías de ion litio.

Ítem #	Compuesto	KJ/mol ΔG_f^0	Referencias
1	LiC6	-29.01	Seccion 2.8
2	C	0	HSC
3	FePO4	-1182.225	HSC
4	LiFePO4	-1517.50	He, 2012
5	CoO2	-197.10	Seccion 2.8
6	LiCoO2	-626.8	Tabla 9
7	Mn2O4	-854.6	Seccion 2.8
8	LiMn2O4	-1284.3	Seccion 2.8
9	LiNiO2	-533.6	Seccion 2.8

Tabla 11: Rango de voltajes característicos del cátodo y ánodo para varios tipos de baterías ion litio.

ítem #	Cátodo	Ánodo	Reacción Polo Negativo	Reacción Polo Positivo	Reacción Neta	Voltaje (V) Vcalculado	Rango Voltaje (V)	Referencias
1	LFP	Grafito	$Li_xC_6 = 6C + Li^+ + e^-$	$FePO_4 + Li^+ + e^- = LiFePO_4$	$LiC_6 + FePO_4 = 6C + LiFePO_4$	3.2	2.0 - 3.7	Loscertales, 2021
2	LMO	Grafito	$Li_xC_6 = 6C + Li^+ + e^-$	$Mn_2O_4 + Li^+ + e^- = LiMn_2O_4$	$LiC_6 + Mn_2O_4 = 6C + LiMn_2O_4$	4.2	2.6 - 4.2	Loscertales, 2021
3	LCO	Grafito	$Li_xC_6 = 6C + Li^+ + e^-$	$CoO_2 + Li^+ + e^- = LiCoO_2$	$LiC_6 + Co_2 = 6C + LiCoO_2$	4.2	3.0 - 4.2	Types of Lithium-ion bateries. 28/8/23 (https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion)
4	LNO	Grafito	$Li_xC_6 = 6C + Li^+ + e^-$	$CoO_2 + Li^+ + e^- = LiCoO_2$	$LiC_6 + Co_2 = 6C + LiCoO_2$	4.2	3.0 - 4.2	Quisbert, 2023

El ítem 1 de la Tabla 10 contiene el valor de ΔG_f^0 del LiC6, que es la fase activa del electrodo negativo de las baterías de ion litio. En la referencia (Wang *et al.*, 2014) se reporta el valor del ΔH_f^0 del LiC6, igual a -16.4 KJ/mol. En este estudio se calculó el S^0 para el LiC6 aplicando el método de Latimer (ver Tabla 4 y sección 2.3):

$$S^0(LiC6) = 0.72 \cdot [SL(Li) + 6 \cdot SL(C)] \quad (17)$$

$$S^0(LiC6) = 0.72 \times [15 + 6 \times 22] = 105.88 J/K mol \quad (18)$$

La reacción de formación del LiC6 a partir de sus elementos es:



El cambio de entropía de formación respecto a los elementos del LiC6 es (ver Tabla 5):

$$\Delta S_f^0(LiC6) = S^0(LiC6) - S^0(Li) - 6 \cdot S^0(C) \quad (20)$$

$$\Delta S_f^0(LiC6) = 105.84 - 29.09 - 6 \cdot 5.74 = 42.31 J/K mol \quad (21)$$

Con los valores del ΔS_f^0 y ΔH_f^0 , se calcula el ΔG_f^0 del LiC6:

$$\Delta G_f^0(LiC6) = \Delta H_f^0(LiC6) - [T \cdot \Delta S_f^0(LiC6)]/1000 \quad (22)$$

$$\Delta G_f^0(LiC6) = -16.4 - \frac{[298.15 \times 42.31]}{1000} = -29.01 KJ/mol \quad (23)$$

El ítem 5 de la Tabla 10 contiene el valor de ΔG_f^0 del CoO_2 , que es una las fases activas del electrodo positivo de una batería de ion litio tipo LCO. En este estudio se calculó el ΔG_f^0 para el CoO_2 aplicando el método de adición de grupos propuesto en este estudio (ver Tabla 2 y sección 2.1). La reacción de formación del CoO_2 a partir de los óxidos de la Tabla 2 es:



La energía libre de formación respecto a los elementos es (ver Tabla 2):

$$\Delta G_f^0(\text{CoO}_2) = g_i(\text{CoO}) + \left(\frac{1}{2}\right) \cdot g_i(\text{O}_2) \quad (25)$$

$$\Delta G_f^0(\text{CoO}_2) = -197.10 + \left(\frac{1}{2}\right) \times 0 = -197.10 \text{ KJ/mol} \quad (26)$$

El ítem 7 de la Tabla 10 contiene el valor de ΔG_f^0 del Mn_2O_4 , que es una las fases activas del electrodo positivo de una batería de ion litio tipo LMO. En este estudio se calculó el ΔG_f^0 para el Mn_2O_4 aplicando el método de adición de grupos propuesto en este estudio (ver Tabla 2 y sección 2.1). La reacción de formación del Mn_2O_4 a partir de los óxidos de la Tabla 2 es:



La energía libre de formación respecto a los elementos es (ver Tabla 2):

$$\Delta G_f^0(\text{Mn}_2\text{O}_4) = 2 \cdot g_i(\text{MnO}_2) + (0) \cdot g_i(\text{O}_2) \quad (28)$$

$$\Delta G_f^0(\text{Mn}_2\text{O}_4) = 2 \times -427.3 + (0) \times 0 = -854.6 \text{ KJ/mol} \quad (29)$$

El Ítem 8 de la Tabla 10 contiene el valor de ΔG_f^0 del LiMn_2O_4 , que es una las fases activas del electrodo positivo de una batería de ion litio tipo LMO. En este estudio se calculó el ΔG_f^0 para el LiMn_2O_4 aplicando el método de adición de grupos propuesto en este estudio (ver Tabla 2 y sección 2.1). La reacción de formación del LiMn_2O_4 a partir de los óxidos de la Tabla 2 es:



Nótese que con el cátodo de LiMn_2O_4 , se presenta el problema del balance del oxígeno, que obliga a colocar el O_2 del lado derecho de la ecuación química. Pero, como el $g_i(\text{O}_2)$ es cero, entonces, se puede plantear de manera formalmente correcta, la ecuación (30). La energía libre de formación respecto a los elementos es (ver Tabla 2):

$$\Delta G_f^0(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} \cdot g_i(\text{Li}_2\text{O}) + 2 \cdot g_i(\text{MnO}_2) \quad (31)$$

$$\Delta G_f^0(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} \times -859.4 + 2 \times -427.3 = -1284.3 \text{ KJ/mol} \quad (32)$$

El Ítem 9 de la Tabla 10 contiene el valor de ΔG_f^0 del LiNiO_2 , que es una las fases activas del electrodo positivo de una batería de ion litio tipo LNO. En este estudio se calculó el ΔG_f^0 para el LiNiO_2 aplicando el método de adición de grupos propuesto en este estudio (ver Tabla 2 y sección 2.1). La reacción de formación del LiNiO_2 a partir de los óxidos de la Tabla 2 es:

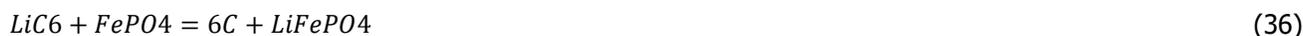


La energía libre de formación respecto a los elementos es (ver Tabla 2):

$$\Delta Gf^0(\text{LiNiO}_2) = \frac{1}{2} \cdot gi(\text{Li}_2\text{O}) + gi(\text{NiO}) \quad (34)$$

$$\Delta Gf^0(\text{LiNiO}_2) = \frac{1}{2} \times -859.4 - 103.90 = -533.6 \text{ KJ/mol} \quad (35)$$

Se ilustrará con un ejemplo, cómo calcular el voltaje nominal esperado para una batería LFP, cuya reacción neta responsable de la operación de esta batería es (ver Tabla 11):



Se procede a calcular la energía libre de esta reacción química:

$$\Delta GR = 6 \cdot \Delta Gf^0(\text{C}) + \Delta Gf^0(\text{LiFePO}_4) - \Delta Gf^0(\text{LiC}_6) - \Delta Gf^0(\text{FePO}_4) \quad (37)$$

Sustituyendo los valores de los parámetros de la Tabla 10 en esta ecuación se obtiene:

$$\Delta GR = 6 \times 0 + (-1517.50) - (-29.01) - (-1182.225) = -306.265 \text{ KJ/mol} \quad (38)$$

Se procede a calcular el potencial en voltios de la reacción (36), se aplica la ecuación:

$$E_0(\text{LFP}) = -\frac{\Delta GR(\text{Joules})}{ne \cdot F} \quad (39)$$

Donde ne es el número de electrones transferido durante la reacción (36), en este caso, $ne=1$ (ver Tabla 11), donde F es la constante de Faraday, $F=96485.332$ Culombios/mol. Por otro lado, el voltio se define como:

$$1 \text{ Voltio} = \frac{\text{Joule}}{\text{Culombio}} \quad (40)$$

Sustituyendo valores adecuados en la ecuación (39), se obtiene:

$$E_0(\text{LFP}) = -\frac{\Delta GR(\text{Joules})}{ne \cdot F} = -\frac{-306.265 \times 10^3}{1 \times 96485.332} = 3.2 \text{ Voltios} \quad (41)$$

Por lo tanto, el voltaje nominal (voltaje máximo obtenido a carga completa) de la batería LFP es de 3.2 Voltios. Siguiendo este procedimiento para las baterías LMO y LCO (usando los datos de la Tabla 10), y asumiendo el conocimiento de la reacción química que opera en estas baterías, se pueden calcular sus voltajes nominales, los cuales se han tabulado en la Tabla 11.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 9 está la comparación del valor calculado usando métodos de adición de grupos propuesto en este estudio de la energía libre de formación $\Delta Gf^0\text{Calc}$ versus el valor observado $\Delta Gf^0\text{Obs}$ para una serie de cátodos usados en las baterías de ion-litio. En la última columna de la Tabla 9 está la desviación de los valores observado menos calculados. La mayor desviación corresponde al Cátodo= $\text{Li}_{1/2}\text{CoO}_2$, el cual no se dispone del valor reportado de su ΔHf^0 para poder verificar apropiadamente el valor del $\Delta Hf^0\text{ox}$. La desviación promedio de los valores de la última columna de la Tabla 9 da un valor de 5.82 KJ/mol, que representa aproximadamente un 1% de error porcentual, y, por lo tanto, permite establecer que el método propuesto en este estudio, basado en adición de grupos es suficientemente preciso como para poder hacer investigación y desarrollo en la búsqueda de nuevos

componentes químicos para hacer cátodos para baterías de ion litio, hacer predicciones del voltaje nominal y la construcción de diagramas de fase.

Es conveniente mencionar que se dispone de valores experimentales del ΔG^0 de los cátodos LiCoO_2 y LiNiO_2 , cuyos valores son respectivamente -619.65 y -514.96 KJ/mol [Wang & Navrotsky, 2004: Tabla 4], los cuales coinciden muy bien dentro de la desviación promedio de ± 5.82 KJ/mol con los valores calculados y observados (ver Ítem 1 Tabla 9 para el LiCoO_2 ; y ver Ítem 9 Tabla 10 para el LiNiO_2).

La comparación de los valores de los voltajes calculados versus reportados en la literatura para las baterías de ion litio tipo LFP, LMO, LCO y LNO, se pueden apreciar en la Tabla 11. La columna 8 (Tabla 11) contiene el rango de voltaje operativo de la batería. El tope superior de estos rangos corresponde al voltaje de la batería a carga completa (voltaje nominal). Por otro lado, la columna 7 es el voltaje nominal, o, a carga completa de la batería, la cual se calcula usando la ecuación (39) de la sección 2.8. La comparación entre las columnas 7 (voltaje calculado) y 8 (rango de voltaje), permite establecer que, existe una excelente concordancia entre lo calculado y lo observado para el conjunto de baterías consideradas en este estudio, y, también, permite establecer la consistencia de las metodologías planteadas en la sección 2.8, para el cálculo teórico del voltaje nominal de una batería, asumiendo, que se conozca la reacción operativa de la batería y su respectivo valor del parámetro ΔGR (energía libre de formación de la reacción neta operativa de la batería).

CONCLUSIONES

El objetivo de este estudio fue el plantear una metodología sencilla basada en adición de grupos para la evaluación de las energías libres de formación de materiales con aplicación en el área de las baterías de ion litio. Este objetivo fue cumplido generando un método que puede dar valor del parámetro ΔG^0 con una precisión del 1%.

En este estudio se demostró que, si se tiene información de la reacción neta operativa de una batería de ion litio, y, los valores de las energías libres de formación de los materiales que constituyen los ánodos y cátodos de dichas baterías, entonces, es posible calcular el valor del cambio de la energía libre de dicha reacción neta (ΔGR), y, posteriormente, a través de la ecuación (39) de la sección 2.8 es posible calcular el voltaje nominal de la batería.

Este estudio tuvo como resultado adicional la mejora del método de Latimer para la obtención de valores de las entropías absolutas de una diversidad de materiales (no solamente los sistemas químicos usados como electrodos de la forma $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2$).

AGRADECIMIENTOS

A la empresa Eon Minerals por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

Benson, S.W. (1976). *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. 2da Edición: John Wiley & Sons.

Cook, D.B. (1978). *Structures and Approximations for Electrons in Molecules* (pp.12-13), 1ª Edición: Ellis Horwood Publisher.

Green, D.W. & Perry, R.H. (1984). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Sección 3, pp.275-278), 6ª Edición: McGraw-Hill.

He L-h., Zhao Z-w., Liu X-h., Chen Ai-l. & Si X-f. (2012). Thermodynamics analysis of LiFePO_4 precipitation from $\text{Li-Fe(II)-P-H}_2\text{O}$ system at 298 K. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, 1766–1770.

Hernández, O. (26/2/23). "Las baterías de litio ganaron el Nobel. ¿Cómo puede ser una oportunidad para la región? Banco Interamericano de Desarrollo". <https://www.iadb.org/es/mejorandovidas/litio-una-oportunidad-para-el-desarrollo-de-la-region#:~:text=La>

Johnson, D. (1982). "Some Thermodynamic aspects of Inorganic Chemistry" (pp. 10-11), 1^{ra} Edición: Cambridge university, Press.

La Iglesia, A. (2009). Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units. *Estudios Geológicos*, 65 (2), 109-119. ISSN: 0367-0449 doi:10.3989/egeol.39849.060

Lencka, M. (Agosto 10, 2022). "How to estimate thermochemical properties of inorganic solid compounds if we don't know them?". OLI Systems, Inc. <https://www.olisystems.com/resources/blog/how-to-estimate-thermochemical-properties-of-inorganic-solid-compounds-if-we-dont-know-them/>

López-Calvalitio, L.F. (26 DE MAYO DE 2022). "En américa latina: ¿una nueva búsqueda de "El Dorado?". PNUD para América Latina y el Caribe. <https://www.undp.org/es/latin-america/blog/graph-for-thought/lithium-latin-america-new-quest-el-dorado>

Loscertales, P. (2021). Tesis de Maestría: *Modelización de la difusión del litio en una batería de ion litio*. Universidad Politécnica de Madrid. <https://oa.upm.es/67896/>

Moiseev, G.K. & Sestak, J. (1995). Some calculations methods for estimation of thermodynamical and thermochemical properties of inorganic compounds. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 30 (1), 23-81.

Quisbert, E.B., Fauth, F., Abakumov, A.M., Blangero, M., Guignard, M. & Delmas, C. (2023). Understanding the high voltage behavior of LiNiO₂ through the electrochemical properties of the surface layer. *Small*, 19 (30), pp.2300616. 10.1002/smll.202300616. hal-04098551. <https://hal.science/hal-04098551>

Shurtz, R.C. & Hewson J.C. (2020). Review. Materials Science Predictions of Thermal Runaway in Layered Metal-Oxide Cathodes: A Review of Thermodynamics. *Journal of The Electrochemical Society*, 167, 090543. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab8fd9>

Wang, M. & Navrotsky, A. (2004). Enthalpy of formation of LiNiO₂, LiCoO₂ and their solid LiNi_{1-x}CoxO₂. *Solid State Ionics*, 166, 167–173.

Wang, M., Navrotsky, A., Venkatraman, S. & Manthiram, A. (2005). Enthalpy of Formation of Li_xCoO₂ (0.5 ≤ x ≤ 1.0). *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (7), J82-J84.

Wang, Z., Selbach, S.M. & Grande, T. (2014). Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite. *RSC Adv.*, 4, 4069. <https://doi.org/10.1039/C3RA47187J>

