

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES

VALPARAÍSO-CHILE



**PRODUCCIÓN DE LITIO METÁLICO MEDIANTE
ELECTRODIÁLISIS REACTIVA A BAJA TEMPERATURA
A PARTIR DE ELECTROLITOS DE LiCl**

Tesis presentada por
VICENTE IGNACIO VIDAL CALDERÓN

Como requisito parcial para optar al título de
INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Y al grado académico de
MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA METALÚRGICA

Profesor Patrocinante
Dr. JUAN PATRICIO IBÁÑEZ

Marzo, 2023



RESUMEN

La “nueva generación” de baterías de litio tales como Li-S y Li-aire, debido a la incorporación de litio metálico como ánodo, por su alta capacidad teórica, incrementarán el requerimiento litio en formato metálico. En la actualidad el litio metálico se obtiene desde la electrólisis a una mezcla de sales fundidas LiCl (99.5% pureza) – KCl, la que presenta como desventajas un alto consumo específico de energía y el requerimiento de LiCl de alta pureza, el que se obtiene desde un proceso altamente ineficiente desde el punto de vista hídrico.

Para ello se generó una vía alternativa para la producción de litio metálico haciendo uso de electrodiálisis reactiva (EDR) a partir de soluciones de LiCl con contenido en peso de litio de 1.0% acompañado de impurezas como sodio y calcio, operando a 25 – 35°C y densidad de corriente 75 – 125 A/m².

La caracterización electroquímica vía voltametría cíclica a las reacciones REDOX Cl⁻/Cl₂ y Li⁺/Li⁰ dan cuenta de reacciones paralelas a la oxidación de cloruro dando paso a formación de HClO y HClO₂ disminuyendo así el cloro gaseoso disponible como contaminante. A partir de la densidad de corriente límite obtenida y la densidad de corriente aplicada, se determina la descomposición del agua corresponde a la reacción anódica del sistema. Los estudios a la cupla Li⁺/Li⁰ permiten observar la presencia de la condición de *underpotential deposition* (UDP) durante la reducción de litio y la ausencia de exclusivo control cinético difusional en el rango estudiado. Respecto a la nucleación de litio sobre un electrodo de cobre, determinada vía cronoamperometría, esta es controlada por transferencia de carga e instantánea, seguido de un crecimiento tipo tridimensional.

La eficiencia farádica del proceso propuesto es 83.81% ± 15.32%, tensión de celda 5.35 ± 0.56 V y consumo específico de energía (CEE) entre 26.03 ± 8.18 kWh/kg_{Li}. Estos valores significan una disminución de 33.12% y 25.62% para la tensión de celda y CEE, respectivamente. El grado de pureza de los cátodos es de un 97.29 ± 1.29%.



ABSTRACT

The “new generation” of lithium batteries such as Li-S and Li-Air systems, due to their incorporation of metallic lithium as an anode because of their high theoretical capacity, will generate an increase in lithium requirements in metallic form. At present, metallic lithium is obtained from the electrolysis of a mixture of molten salts LiCl (99.5%wt. purity) – KCl, which has as disadvantages a high specific energy consumption and the requirement of high purity LiCl, which is obtained from a highly water inefficient process.

For this purpose, an alternative route to produce lithium metal was generated using reactive electrodialysis (RED) from LiCl solutions with a lithium content of 1.0%wt. with impurities such as sodium and calcium, operating at 25 – 35°C and current density of 75 – 125 A/m².

The electrochemical characterization via cyclic voltammetry of the REDOX reactions Cl⁻/Cl₂ and Li⁺/Li⁰ shows parallel reactions to the chloride oxidation leading to the formation of HClO and HClO₂, thus reducing the available chlorine gas as a pollutant. From the limiting current density obtained and the applied current density, the decomposition of the water corresponds to the anodic reaction of the system. The Li⁺/Li⁰ couple studies allow observing the presence of the underpotential deposition (UDP) condition during the lithium reduction and the absence of exclusive diffusional kinetic control in the studied range. Regarding the lithium nucleation on a copper electrode, determined by chronoamperometry, it is controlled by charge transfer and instantaneous, followed by a three-dimensional growth.

The faradic efficiency of the proposed process is 83.81% ± 15.32%, cell voltage 5.35 ± 0.56 V and specific energy consumption (SEC) between 26.03 ± 8.18 kWh/kgLi. These values mean a decrease of 33.12% and 25.62% for cell voltage and SEC, respectively. The purity grade of the cathodes is 97.29 ± 1.29%.



Producción de litio metálico mediante electrodiálisis reactiva a baja temperatura a partir de electrolitos de LiCl

AGRADECIMIENTOS



ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Antecedentes Generales.....	15
1.2 Descripción del problema	16
1.3 Hipótesis	18
1.4 Objetivo General	18
1.5 Objetivos Específicos	18
Capítulo 2. REVISIÓN DE LA LITERATURA	19
2.1 Procesamiento de Litio	19
2.1.1 Procesamiento de salmueras de litio	19
2.1.2 Producción de litio metálico.....	21
2.2 Electroquímica	29
2.2.1 Fisicoquímica Electroquímica.....	29
2.2.2 Cinética Electroquímica	30
2.3 Electrocrystalización.....	36
2.3.1 Nucleación	38
2.3.2 Crecimiento	40
2.3.4 Interfase sólido-electrolito (SEI) en la electrodeposición de litio.....	44
2.4 Electrodialisis Reactiva, EDR.....	46
2.4.1 Membranas de intercambio iónico	47
2.4.2 Consumo específico de energía.....	48



2.4.3 Transporte iónico en procesos electrodialíticos.....	49
Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
3.1 Electrolitos de trabajo	51
3.2 Celda de electrodiálisis reactiva.....	52
3.2.1 Compartimiento anódico.....	52
3.2.2 Compartimiento catódico	54
3.2.3 Membrana de intercambio iónico	55
3.3 Electrodo de trabajo	55
3.4 Metodología Experimental.....	56
3.4.1 Caracterización de electrolitos de trabajo	56
3.4.2 Evaluación de parámetros cinéticos electroquímicos.....	56
3.4.3 Evaluación de nucleación de litio sobre electrodo de cobre	57
3.4.4 Determinación de transporte iónico a través de membrana.....	58
3.4.5 Evaluación de variables operaciones sobre la electrodeposición de litio	59
3.4.6 Métodos Analíticos.....	59
Capítulo 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	60
4.1 Caracterización de electrolitos de trabajo	60
4.2 Caracterización electroquímica	61
4.2.1 Voltametría cíclica reacción Cl^-/Cl_2 para sistema $\text{LiCl-H}_2\text{O}$	61
4.2.2 Voltametría cíclica reacción Cl^-/Cl_2 para sistemas $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ y $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	64



4.2.3	Voltametría cíclica reacción Li^+/Li^0 para sistema $\text{LiPF}_6\text{-DMC:DEC:EC}$	69
4.2.4	Simulación de curvas potenciodinámicas para reacción anódica y catódica	72
4.2.5	Cronoamperometrías reacción Li^+/Li^0 sobre electrodo de cobre.....	75
4.3	Transporte iónico a través de membrana	81
4.3.1	Transporte iónico a través de membrana	81
4.4	Obtención de litio metálico mediante electrodiálisis reactiva.....	83
4.4.1	Análisis de variables sobre el proceso de electrodiálisis.....	83
4.4.2	Evolución del ion cloruro durante el proceso de EDR	91
4.4.3	Análisis de eficiencia del proceso propuesto	92
Capítulo 5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	96
Referencias		99
Anexos		113
Anexo N°1.	Piezas de celda de electrodiálisis reactiva (EDR).....	113
Anexo N°2.	Compartimiento membrana para celda de Hittorf.....	118
Anexo N°3.	Especiación de sistemas electrolíticos anódicos.....	119
Anexo N°3.1	Sistema $\text{LiCl-HCl-H}_2\text{O}$	119
Anexo N°3.2	Sistema $\text{LiCl-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$	120
Anexo N°3.3	Sistema $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$	121



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición en peso promedio (%wt.) de salmueras ubicadas en el triángulo del litio. [4].....	19
Tabla 2. Comparación de métodos alternativos para la obtención de litio metálico [14], [15], [17]–[19].....	23
Tabla 3. Composición química electrolitos anódicos (EA) utilizados en el trabajo experimental.	51
Tabla 4. Especificaciones membrana catiónica modelo CMI-7000S.	55
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de electrolitos “catódico” y “anódicos” a 25 y 40°C.	60
Tabla 6. Parámetros cinéticos electroquímicos para la reacción Cl^-/Cl_2 utilizando un electrodo de grafito a 25 y 40°C.....	68
Tabla 7. Parámetros cinéticos electroquímicos para la reacción Li^+/Li^0 utilizando un electrodo de cobre a 25 y 40°C.....	71
Tabla 8. Métricas de calidad de ajuste utilizadas para caracterizar el grado de ajuste de parámetros y modelos utilizados para la reacción anódica Cl^-/Cl_2	72
Tabla 9. Métricas de calidad de ajuste utilizadas para caracterizar el grado de ajuste de parámetros y modelos utilizados para la reacción catódica Li^+/Li^0	74
Tabla 10. Parámetros electroquímicos para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre a 25 y 40°C.....	78
Tabla 11. Tipo de nucleación y crecimiento de cristal para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre a 25 y 40°C.....	80



Tabla 12. Flujo de iones litio por migración a través de membrana en función de densidad de corriente aplicada (con respecto a área de membrana) y sistema electroquímico.	82
Tabla 13. Flujo de iones sodio por migración a través de membrana en función de densidad de corriente aplicada (con respecto a área de membrana) y sistema electroquímico.	83
Tabla 14. Variación en el potencial de celda de EDR en función de la temperatura y sistema electroquímico.....	91
Tabla 15. Comparación entre alternativas para la producción de litio metálico vía procesos electroquímicos.	95
Tabla 16. Especiación iónica del sistema LiCl-HCl-H ₂ O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.	119
Tabla 17. Especiación iónica del sistema LiCl-HCl-H ₂ O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.	119
Tabla 18. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-HCl-H ₂ O a 25°C, obtenida mediante OLI Systems.	120
Tabla 19. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-HCl-H ₂ O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.	120
Tabla 20. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-CaCl ₂ -HCl-H ₂ O a 25°C, obtenida mediante OLI Systems.	121
Tabla 21. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-CaCl ₂ -HCl-H ₂ O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.	121



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de proceso para obtención de Li_2CO_3 desde salmueras. Extraído de Wilkomirsky, 2019 [4]	21
Figura 2. Esquematización general etapas de proceso electroquímico. Adaptado de Bard, A. et al., 2001 [29].....	32
Figura 3. Determinación experimental de i_0 , αA y αC utilizando ecuaciones de Tafel, Ecuación (2.15) y Ecuación (2.16) para una reacción del tipo $\text{O} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{R}$. Adaptado de Pletcher, D. & Walsh, F., 1990 [23]	34
Figura 4. Curva $\ln i$ versus sobrepotencial (η) para reacción tipo $\text{O} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{R}$ y electrolito con composición $c_{\text{R}\infty} = 3c_{\text{O}\infty}$. Adaptado de Pletcher, D. & Walsh, F., 1990 [23]	36
Figura 5. Etapas de electrocristalización de un metal en sustrato de distinto material (foreign substrate). Adaptado de Rodríguez-Amaro, R. & Ruiz, J., 2001 [30]	37
Figura 6. Alternativas de pasos consecutivos para la formación de cristales (a) Transferencia directa de ion a la superficie, borde o sitio <i>kink</i> , además de la formación de un ad-átomo (b) Difusión superficial de ad-átomo hasta posición preferente (c) Incorporación simultánea en la red cristalina de ad-átomos mediante difusión superficial y migración. Adaptado de Bockris, J. & Razumney, G., 1967 [32]	38
Figura 7. Energía libre de formación de un cluster en función de N (cluster de N átomos); N_c tamaño crítico de cluster (núcleo). Extraído de Paunovic, M. & Schlesinger, M., 2006 [33]	39
Figura 8. Curvas adimensionales de (a) Nucleación Instantánea y (b) Nucleación Progresiva, determinadas a partir de las Ecuación (2.23) y Ecuación (2.24). Adaptado de Plieth, 2008 [35].....	40



- Figura 9.** Estructura de una cara cristalina y sitios de incorporación con su respectivo número de coordinación (NC) 1: Ad-átomo o superficie, 2: Escalón o borde, 3: Sitio *kink*, 4: Vacancia de borde, 5: Vacancia. Adaptado de Rodríguez-Amaro, R. & Ruiz, J., 2001 [30] 41
- Figura 10.** Transientes potencioestáticos de corriente para nucleación y crecimiento bajo (a) control cinético por transferencia de carga y (b) control difusional, utilizando distintos sobrepotenciales. Adaptado de Isaev, V., et al., 2018 [41] 42
- Figura 11.** Ilustración interfase sólido electrolito (SEI) al entrar en contacto litio metálico – electrolito y de SEI desarrollada sobre la superficie indicando distintas capas que describen morfología tipo “mosaico”. Extraído de Aurbach, D. & Cohen, Y. (2004) [53] 46
- Figura 12.** Descripción de la morfología de depósito durante la electrodeposición de litio a distinta densidad de corriente, en solución EC-DMC/LiPF₆. Adaptado de Aurbach et al., 2002 [54] 46
- Figura 13.** Membrana catiónica con grupo carboxilo (COO⁻) como carga fija, permeable a cationes (Na⁺) pero impermeable a aniones (Cl⁻). Extraído de Baker, 2004 [16] 48
- Figura 14.** Celda modular de acrílico para llevar a cabo pruebas de electrodiálisis reactiva EDR. (izq.) Vista desde compartimiento catódico. (der.) Vista desde compartimiento anódico. 52
- Figura 15.** (izq.) Barras de grafito con diámetro 6 mm y largo de mojado 6 cm utilizadas como ánodo, conectadas a pletinas de cobre mediante perforaciones para disminuir pérdidas de corriente. (der.) Electrodo insertados en pieza de acrílico la cual permite quedar fijos dentro de la celda de EDR 54



Figura 16. Electrodo de trabajo empleados para pruebas de caracterización electroquímica. (izq.) Electrodo de grafito diámetro 2 mm. (der.) Electrodo de cobre, diámetro 3 mm..... 57

Figura 17. Curvas de polarización utilizando un electrodo de grafito en un electrolito de LiCl-H₂O a pH = 4.0 ± 0.1 a temperaturas 25 y 40°C. (a) gráfica de $i - E$ (vs ENH), (b) gráfica de $\log(|i|) - E$ (vs ENH). Velocidad de barrido = 25 mV/s. 63

Figura 18. Curvas de polarización utilizando un electrodo de grafito en un electrolito de LiCl-NaCl-H₂O y LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O a pH = 4.0 ± 0.1 a temperaturas 25 y 40°C. (a) gráfica de $i - E$ (vs ENH), (b) gráfica de $\log(|i|) - E$ (vs ENH), (c) gráfica de $i - E$ (vs ENH), (d) gráfica de $\log(|i|) - E$ (vs ENH). Velocidad de barrido = 25 mV/s. ... 65

Figura 19. Ramas anódicas de Tafel para la reacción Cl⁻/Cl₂ al sistema LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O a 40°C. 66

Figura 20. Curvas de polarización utilizando un electrodo de cobre en un electrolito 1.0 M LiPF₆ en EC:DMC:DEC como solvente a temperaturas 25 y 40°C. (a) gráfica de $i - E$ (vs NHE), (b) gráfica de $\log|i| - E$ (vs NHE). Velocidad de barrido = 13.5 mV/s. 70

Figura 21. Curvas de polarización experimental y simuladas, $i - \eta$ (vs NHE) $\eta > 100$ mV, para reacción Cl⁻/Cl₂ a 25 y 40°C. **(a)** Ecuación de Tafel y **(b)** Ecuación de Butler-Volmer-Fick..... 73

Figura 22. Curvas de polarización experimental y simuladas, $i - \eta$ (vs NHE) $|\eta| > 100$ mV, para reacción Li⁺/Li⁰ a 25 y 40°C. **(a)** Ecuación de Tafel y **(b)** Ecuación de Butler-Volmer-Fick..... 75

Figura 23. Cronoamperometrías para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre aplicando potencial desde -2.86 a -3.46 V (vs ENH) y electrolito 1.0 M LiPF₆ en EC:DMC:DEC. **(a)** T = 25°C, t = 50 a 100 s, **(b)** T = 40°C, t = 50 a 100 s, **(c)** T = 25°C, t = 600 a 1550 s y **(d)** T = 40°C, t = 600 a 1550 s..... 76



Figura 24. Electrodo al finalizar cronoamperometrías a un potencial de -410 mV (vs Li^+/Li^0), en los que se observa la nodulación de litio en el borde del electrodo.	77
Figura 25. Cronoamperometrías experimentales y simuladas para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre y electrolito 1.0 M LiPF_6 en EC:DMC:DEC. (a) $T = 25^\circ\text{C}$ y (b) $T = 40^\circ\text{C}$.	80
Figura 26. Imágenes SEM a depósitos de litio, obtenidos utilizando electrolito anódico $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ y 25°C (sup.) $i = 75 \text{ A/m}^2$ (inf.) $i = 125 \text{ A/m}^2$.	85
Figura 27. Imágenes SEM a depósitos de litio, obtenidos utilizando electrolito anódico $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$, $i = 75 \text{ A/m}^2$ y 25°C .	86
Figura 28. Imágenes SEM a depósitos de litio, obtenidos utilizando electrolito anódico $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $i = 75 \text{ A/m}^2$ y 25°C .	88
Figura 29. Registros deterioro de unidades modulares de celda de EDR producto de la acción del solvente en compartimiento catódico y utilizar una temperatura de baño termorregulado superior a 50°C .	90
Figura 30. Variación en la concentración de iones cloruro en solución posterior a pruebas electroquímicas.	92
Figura 31. Eficiencia farádica determinada para cada prueba de EDR para la electrodeposición de litio.	94
Figura 32. Potencial de celda registrado durante cada prueba de EDR para la electrodeposición de litio.	94
Figura 33. Vistas isométricas pieza posterior compartimiento anódico, medidas en mm.	113



Figura 34. Vistas isométricas pieza modular compartimiento anódico, medidas en mm.	114
Figura 35. Vistas isométricas porta-membrana compartimiento anódico, medidas en mm.	114
Figura 36. Vistas isométricas porta-electrodos y boquilla para gases compartimiento anódico, medidas en mm.	115
Figura 37. Vistas isométricas pieza posterior compartimiento catódico, medidas en mm.	115
Figura 38. Vistas isométricas pieza modular compartimiento catódico, medidas en mm.	116
Figura 39. Vistas isométricas porta-electrodos compartimiento catódico, medidas en mm.	116
Figura 40. Vistas isométricas porta-membrana compartimiento catódico, medidas en mm.	117
Figura 41. Vistas isométricas porta-membrana compartimientos celda de Hittorf, medidas en mm.	118



Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

Una industria la cual concentra el interés tanto mundial como nacional, en respuesta al problema medioambiental y migración a tecnologías catalogadas como “verdes” o sustentables, corresponde a la electromovilidad [1]. Esta industria ha potenciado paralelamente el desarrollo e investigación de uno de los constituyentes de las fuentes de almacenamiento de energía: el Litio. [2], [3]

El litio es un metal alcalino de color blanco plateado el que cuenta con distintas atractivas propiedades entre las que destacan: una densidad en estado sólido a 20°C de 0.534 g/cm³, siendo así, el más liviano de los metales, un alto calor específico (3.58 J·g⁻¹C⁻¹), elevado potencial electroquímico (-3.05 V), temperatura de fusión y ebullición de 180.5°C y 1375.0°C, respectivamente [4], [5]. Debido a la alta reactividad, es que al contacto con la atmósfera a temperatura ambiente se produce instantáneamente la formación de compuestos tales como Li₃N, LiOH, Li₂O₂. [6]–[8]

En lo que respecta a las reservas de litio, la abundancia promedio mundial es de 17 ppm oscilando entre 7 y 60 ppm dependiendo del tipo de depósito rocoso, lo cual comparativamente se traduce en una mayor abundancia que el plomo (10 ppm), pero muy por debajo con relación al cobre (68 ppm). Mineralógicamente, el litio se encuentra generalmente asociado a silicatos (espomudeno (AlLi(SiO₃)₂) lepidolita (K(Li,Al)₃(Si,Al)₄O₁₀(F,OH)₂), fosfatos (ambligotina (LiAlPO₄F) y boratos (jaradita (LiNaSiB₃O₇(OH))) [5], [9]. Además, el litio puede encontrarse en salmueras cuyo contenido en litio varía desde 0.02 a 0.2% según ubicación geográfica [4], concentrando Argentina, Bolivia y Chile un 84.8% de este tipo de reservas y alrededor de un 66.3% de las reservas totales del metal a nivel mundial, lo que denomina a esta zona como el “triángulo del litio”. [10], [11]

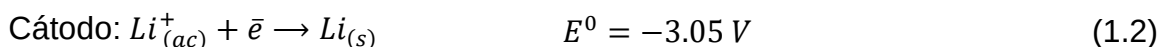
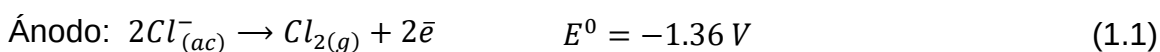


Como respuesta a las atractivas propiedades del litio y la amplia variedad de usos, entre los que se encuentran: farmacéuticos, tratamiento (purificadores) de aire, grasas lubricantes, baterías (recargables y no recargables), entre otros. Es que se producen a partir de minerales y/o salmueras principalmente cuatro productos: carbonato de litio (Li_2CO_3 , 18.79% Li), hidróxido de litio (LiOH , 28.98% Li), cloruro de litio (LiCl , 16.37% Li) y litio metálico (Li, ~100% Li) [4], [5], [9], centrándose en la forma de obtención de este último, la motivante del presente estudio.

El litio metálico como tal, es utilizado en: la fabricación de baterías “primarias” o no recargables, la producción de aleaciones de Al-Li (industria aeronáutica) y para el n-butil-litio, empleado en la síntesis de elastómeros [5]. Sin embargo, la “próxima generación” de baterías de litio, en la que se encuentran los sistemas Li-S y Li-aire, cuyas energías específicas son 2.6 y 3.8 veces mayor al sistema ion-Li, renuevan el interés sobre el litio metálico, ya que de este material se componen los respectivos ánodos. [12]

1.2 Descripción del problema

El proceso industrial para la obtención del litio metálico consiste en una electrólisis de sales fundidas mezcla de cloruro de potasio y cloruro de litio, LiCl (99.95% pureza) en torno al 40-60% en peso, llevándose a cabo las semi-reacciones anódica Ecuación (1.1) y catódica Ecuación (1.2) a temperatura entre 400 y 450°C. [4] Posteriormente, el litio debe laminarse, existiendo complicaciones para espesores bajo 100 μm asociados al control de microestructura y contaminación debido a la formación de compuestos, sin considerar la baja eficiencia energética del proceso cuyo valor es cercano al 50%. [13]–[15]



Pese a lo anterior, desde hace un par de años se ha propuesto emplear el uso de electrodiálisis reactiva (EDR, o RED por su sigla en inglés), técnica electroquímica



en la cual además de transportarse iones selectivamente a través de una membrana de intercambio iónico bajo el efecto de un campo eléctrico externo (proceso de Electrodiálisis, ED), se producen reacciones tipo REDOX con la participación de al menos uno los electrodos [16]. El uso de esta tecnología para el proceso de obtención de litio metálico ha permitido: trabajar con sales mixtas cuyo contenido de LiCl está en torno al 0.4% en peso (concentración 100 a 150 veces menor que proceso “convencional”), utilizar aditivos como cloruro de aluminio (AlCl_3) en el compartimiento anódico previniendo la generación de $\text{Cl}_{2(g)}$ y disminuir el punto de fusión a 240°C , lo que se traduce directamente en una reducción del requerimiento energético. No obstante, se han reportado complicaciones con relación a la cantidad de LiAlCl_4 como subproducto, además de aún requerir de a “altas temperaturas”. [17], [18]

Por otra parte, mediante el uso de electrodiálisis reactiva, operando a bajas temperaturas y empleando como materia prima electrolitos acuosos de Li_2CO_3 , se destacan como beneficios el utilizar bajas concentraciones de litio (2.53% de Li), permitir un mayor control sobre la morfología del depósito en función de la densidad de corriente aplicada y no requerir del uso de aditivos [14]. Ahora bien, con respecto al uso como materia prima de electrolitos de cloruro de litio, compuesto presente con anterioridad a la obtención de carbonato, la investigación con la que se cuenta es escasa, asociada principalmente a la precipitación de compuestos de litio como hidróxido de litio y en menor frecuencia a la obtención de litio metálico utilizando agua de mar como electrolito. [19], [20]

Así, como respuesta al no contar con información suficiente relacionada a la obtención de litio metálico empleando el uso de electrolitos de cloruro de litio cuyas concentraciones sean próximas a los valores presentes en las etapas previas a la carbonatación de litio para cristalizar Li_2CO_3 , en el contexto del procesamiento de salmueras de litio, lo que habría de presentar potenciales beneficios asociados al impacto ambiental que generan las operaciones de alta temperatura y paralelamente disminuyendo los costos asociados a la producción de LiCl de alta



pureza. Es que la presente investigación busca desarrollar una alternativa a través de electrodiálisis reactiva para la producción de litio metálico a bajas temperaturas, utilizando como electrolito una solución de cloruro de litio, teniendo en consideración el efecto de variables operacionales como: temperatura, densidad de corriente e impurezas sobre la calidad del producto electrodepositado y el comportamiento electroquímico del sistema.

1.3 Hipótesis

Debido a que las tecnologías electrodiálíticas basadas en el uso de membranas permeoselectivas pueden separar, concentrar y electro-reducir iones, es posible su utilización para producir litio metálico directamente desde una solución de cloruro de litio no concentrada y baja temperatura, reduciendo la emisión de contaminantes, así como el consumo energético del proceso.

1.4 Objetivo General

Desarrollar un proceso de electrodiálisis reactiva para la producción de litio metálico a baja temperatura utilizando electrolitos de cloruro de litio no concentrados.

1.5 Objetivos Específicos

1. Analizar aspectos electroquímicos como la cinética de las reacciones redox del sistema y electrodeposición de litio sobre un cátodo de cobre.
2. Construir una celda de electrodiálisis reactiva que permita evaluar distintos parámetros electroquímicos de interés para el proceso de obtención de litio metálico por reducción catódica.
3. Evaluar el efecto de variables operacionales (temperatura, concentración de impurezas y densidad de corriente) sobre el transporte de especies y del producto catódico obtenido, caracterizando calidad química y morfológica de este último.



4. Establecer parámetros metalúrgicos relevantes para la producción electrodiálítica de litio, contrastándolos con el proceso convencional de obtención de litio metálico.

Capítulo 2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1 Procesamiento de Litio

La ruta productiva de las distintas especies de litio es función del tipo de mineralogía, entre las que destacan: espomudenos, lepidolitas, petalitas, salmueras, entre otros. Ahora bien, situándose en el contexto nacional, el procesamiento de litio se basa en la obtención de carbonato de litio (Li_2CO_3), hidróxido de litio (LiOH) y cloruro de litio (LiCl) a partir de salmueras.

2.1.1 Procesamiento de salmueras de litio

La composición de las salmueras posee una concentración de litio variable en un rango entre 0.02 – 0.2%, en la Tabla 1 se adjunta el contenido de litio e impurezas (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-}) para distintos salares ubicados en el “triángulo del litio”.

Tabla 1. Composición en peso promedio (%wt.) de salmueras ubicadas en el *triángulo del litio*. [4]

Especie	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Mg^{2+}	SO_4^{2-}
Atacama, Chile	0.157	9.1	2.36	18.95	0.965	1.59
Hombre Muerto, Argentina	0.0945	10.1	0.61	16.3	0.094	0.84
Uyuni, Bolivia	0.0321	7.06	1.17	5.0	0.032	n.r.

n.r. = no reportado.

El procesamiento de salmueras inicia con la concentración de litio mediante el uso de pozas de evaporación solar en las cuales precipitan secuencialmente las sales NaCl , $\text{NaCl}\cdot\text{KCl}$, KCl , entre otras.



Como puede verificarse en la Tabla 1, las salmueras de litio en Chile poseen una alta concentración de iones cloruro y otros componentes como magnesio, lo que promueve la precipitación de sales como $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al alcanzar una concentración de litio cercano a 4.4% vía evaporación solar.

Luego de la evaporación solar, la salmuera alcanza una concentración entre 5.5 – 6.5% Li, posibilitando la precipitación de carnalita de litio ($\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) lo que se traduce en una reducción de la recuperación del proceso. Con respecto a contaminantes, la concentración de magnesio y boro en este punto está en torno a 1 – 4% y 0.5 – 1.0%, respectivamente. Para el caso del boro, componente perjudicial en la electrólisis de LiCl durante la producción de litio metálico, debido a que su presencia conlleva a incrementos en la resistividad de electrolito disminuyendo la eficiencia energética, además de promover cortocircuitos [21], su remoción se lleva a cabo a partir de un proceso de extracción por solventes hasta alcanzar una concentración de 5 ppm. Mientras que, el abatimiento de magnesio a la solución “libre” de boro, se realiza precipitando carbonato de magnesio con uso de Na_2CO_3 y posteriormente hidróxido de magnesio con uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

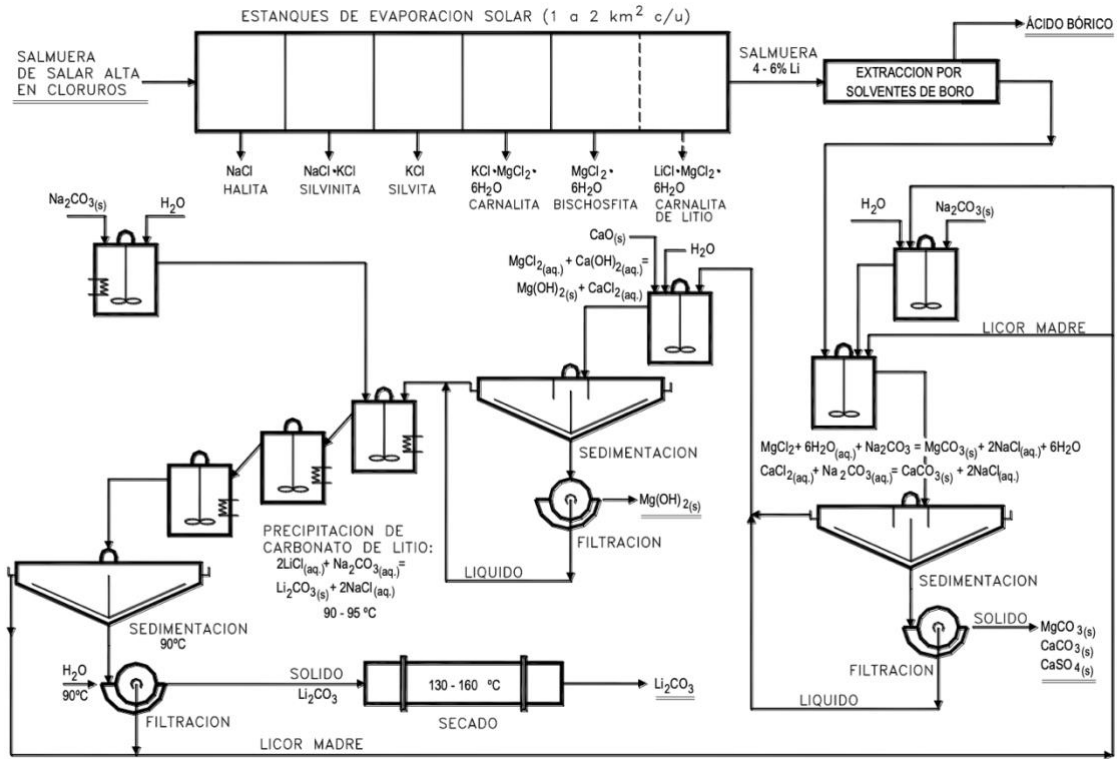


Figura 1. Diagrama de proceso para obtención de Li_2CO_3 desde salmueras. Extraído de Wilkomirsky, 2019 [4]

Una vez filtrada la salmuera posterior remoción de magnesio, la solución (15 – 30% LiCl) se pone en contacto con Na_2CO_3 entre 90 – 95°C para la precipitación de Li_2CO_3 grado técnico (99.5% Li) como producto comercializable o materia prima para la obtención de LiCl o Li_2CO_3 grado batería (99.9% Li). [4], [5], [19]

2.1.2 Producción de litio metálico

El proceso actualmente empleado para la obtención de litio metálico, el que data de 1923, consiste en una electrólisis de sales fundidas, a partir de una mezcla eutéctica de LiCl de alta pureza y KCl, en un rango de temperatura entre 450 – 500°C. Las reacciones electroquímicas que ocurren se detallan a continuación,





Producto de las reacciones que se generan en el compartimiento anódico, obteniéndose como subproducto cloro gaseoso, y de aspectos termodinámicos del litio, entre los que destaca la tendencia a la formación de óxidos y/o compuestos de nitrógeno perjudicando así la calidad del producto, es que se debe trabajar en un reactor cerrado y bajo una atmósfera inerte [4] complejizando el proceso de obtención de litio metálico.

Con respecto al consumo energético, el potencial aplicado a 427°C oscila entre 6.0 a 10 V, registrándose un consumo específico de energía (CEE) de 30 – 40 kWh/kg_{Li} y eficiencia energética en torno al 50%, lo que da cuenta de lo energéticamente ineficiente que es esta vía para la obtención de litio metálico. [13], [15] No obstante, con el avance de los años, se han desarrollado vías alternativas al proceso industrial mencionado, las que han sido recopiladas por Yang et al. dentro de las que se encuentran **1)** El uso de compuestos de litio en la alimentación como LiOH o Li₂CO₃, **2)** Uso de eutécticos no industriales como LiOH-LiCl, LiI-CsI, LiF-CaF₂, entre otros, **3)** Reducción termoquímica de compuestos de litio, **4)** Pirólisis a compuestos de litio y **5)** Electrólisis a baja temperatura utilizando salmueras de LiCl a lo que se suma la investigación de Mashtalir et al. utilizando electrolitos de Li₂CO₃. Estas vías de obtención se resumen en la Tabla 2. [14], [15], [18]

Cabe destacar, los procesos de producción de litio metálico a partir de electrolitos acuosos y mediante el uso de electrólisis, coinciden en no solo ser los más atractivos desde un punto de vista energético y medioambiental, sino también por ser descritos bajo los principios y fenomenologías a discutir.



Tabla 2. Comparación de métodos alternativos para la obtención de litio metálico [14], [15], [17]–[19]

Método	Aspectos teóricos	Aspectos técnicos
Modificación de electrolisis industrial	$2\text{LiOH}_{(l)} \rightarrow 2\text{Li}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $E^0 = 2.87 \text{ V y } T = 400 - 450^\circ\text{C}$ Reacción en <i>paralelo</i> $\text{Li} + \text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	(PRO) Disminución de voltaje de operación, uso de materias primas económicas. Eficiencia del proceso registrada de un 84%. (CON) Necesidad de incorporar una membrana de intercambio iónico para evitar la formación de compuestos como Li_2O en el cátodo y emisiones de CO_2.
	$\text{Li}_2\text{CO}_{3(l)} \rightarrow 2\text{Li}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$ $E^0 = 3.14 \text{ V, } T = 490 - 720^\circ\text{C}$ Reacción en <i>paralelo</i> $\text{CO}_3^{2-} + 6\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C} + 3\text{Li}_2\text{O}$	(PRO) Disminución de voltaje de operación, la materia prima corresponde al primer producto de litio de alta pureza en obtenerse (previo a LiCl o LiOH), no es un compuesto higroscópico, estable en el ambiente. (CON) Reacción de Li^+ con CO_3^{2-} para la formación de Li_2O en el cátodo, lo que requiere de diafragma poroso o membrana para evitar el transporte de CO_3^{2-} hacia el cátodo (eficiencia energética reportada sin el uso de diafragma en torno al 4.9 a 5.8%), o la adición de aditivos como LiF para el incremento de la eficiencia de corriente.

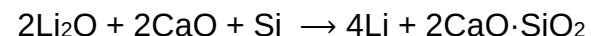
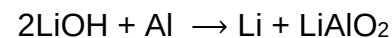
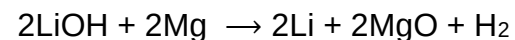
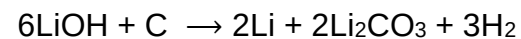


Eutéticos alternativos

LiOH – LiCl 0.7LiOH – 0.3LiCl, fracción molar $2\text{LiOH}_{(l)} \rightarrow 2\text{Li}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $E^0 = 2.87 \text{ V}$ y $T = 380^\circ\text{C}$ $i = 1.5 \text{ A/cm}^2$	(PRO) Temperatura de fusión de eutéctico a los 325°C, no se presenta la generación de Cl_2 durante el proceso. Disminución del voltaje de operación a $3.75 - 3.95 \text{ V}$ (aproximadamente 1.0 V superior al valor termodinámico). (CON) Densidad de corriente requerida elevada (15.000 A/m^2), la eficiencia de corriente es de tan solo un 37.9%
LiI – CsI 2LiI:1CsI, razón molar ($T_{\text{Eutc.}} = 216 \pm 50^\circ\text{C}$) 66LiI – 34 CsI, fracción molar ($T_{\text{Eutc.}} = 225^\circ\text{C}$) $\text{Li(Hg)}_x \rightarrow \text{Li} + x\text{Hg}$ $x = 98-99$, $E^0 = 1.2 \text{ V}$ y $T = 225^\circ\text{C}$ $i = 3 - 4 \text{ kA/m}^2$	(PRO) Disminución de la temperatura de operación, disminuyendo problemas asociados a la estabilidad de materiales e incrementando la eficiencia energética. No presenta generación de Cl_2, además, permite el uso de soluciones acuosas de litio en la alimentación. (CON) Densidad de corriente requerida elevada ($3.000 - 4.000 \text{ A/m}^2$), posible generación de mercurio gaseoso, el que se caracteriza por su alta toxicidad.
LiF – CaF_2, LiO_2 en alimentación 80LiF – 20CaF_2, fracción molar $T = 750 - 900^\circ\text{C}$	(PRO) Disminución del costo de materias primas utilizadas no higroscópicas, además de evitar la formación de Cl_2 en el ánodo. (CON) Potencial de descomposición de LiF significativamente alto 5.2 y 5.4 V comparado con los 2.7 V necesarios para la

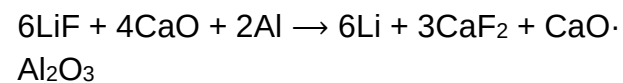
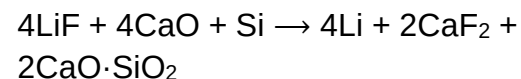
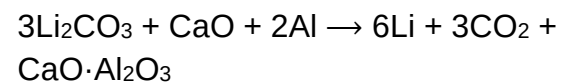


	26LiF – 74CaF₂, fracción molar T = 650 – 750°C Solubilidad Li₂O en LiF-CaF₂, 10%wt.	descomposición de Li₂O. Producto final corresponde a una aleación Li-Sn, siendo la eficiencia energética de tan solo 19.8%. Li₂O requiere de 1310°C para descomponerse a Li₂CO₃.
	LiCl-AlCl₃ y separador LLZTO 8LiCl:1AlCl₃, razón molar Separador Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO) Al + 5Cl⁻ → AlCl₄⁻ + 3e⁻, E⁰ = -1.67 V 4LiCl + Al → Li + LiAlCl₄ E⁰ = 1.75 – 2.0 V y T = 240°C i = 5 mA/cm²	(PRO) Disminución de temperatura de operación a 240°C, voltaje y densidad de corriente, selectividad de separación de 82%, permite el uso de salmueras cuyo contenido de litio es de 0.06%wt, no hay generación de Cl₂ en el compartimiento anódico. (CON) Alto valor asociado al uso de separador LLZTO, elevada producción de LiAlCl₄, disminuyendo así la recuperación máxima de Li del proceso.
Reducción termoquímica	Reducción carbotérmica Li₂O + xM → 2Li + M_xO (M = C, Mg, Al, Si, FeSi, H₂) 2Li₂O + MC₂ → Li + 2CO + M (M = Ca, Fe)	(PRO) Uso de materias primas de bajo costo económico. El rendimiento fluctúa entre 70-95%, dependiendo del proceso y temperatura de operación. (CON) Requerimiento de una elevada temperatura de trabajo (>900°C) y condición de presión de vacío. Debido a la formación



$$T = 900 - 1600^\circ\text{C}, P = <0.01 \text{ Torr}$$

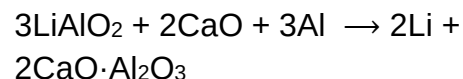
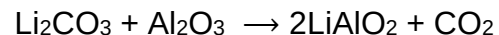
Kroll et al., 1947



$$T = 950 - 1300^\circ\text{C}, \text{ Presión de vacío}$$

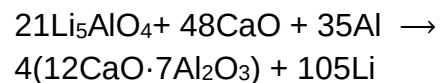
Di et al., 2012

de compuestos Li-Mg, Li-Si, Li-Al se dificulta la obtención de litio metálico de alta pureza.



T = 1150°C, Presión de vacío

Di et al., 2018



T = 900 – 1200°C

Pirólisis de plasma



T > 1000°C, P = 1.5 Torr ($1.97 \cdot 10^{-3}$ atm)

Uso de microondas entre 1 – 3 GHz

Pirólisis a alta temperatura

(PRO) No requiere del uso de aditivos y/o compuestos adicionales empleando así una única materia prima. A través del uso de gases inertes el Cl_2 puede “captarse”, mismo fenómeno que se presenta utilizando hidrógeno, el cual permite atrapar o absorber además de Cl_2 otros ácidos presentes.

(CON) Se requiere de elevadas temperaturas y condiciones de vacío, baja eficiencia energética, dificultades asociadas al escalamiento, generación de Cl_2 como subproducto.



Electrólisis a salmueras	Uso de agua de mar como alimentación Separador $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) $\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}_{(s)}$ $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\bar{e}$ $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 0.5\text{O}_2 + 2\bar{e}$ $\text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $E^0 = -3.04 \text{ V}$, $T = \text{Ambiente}$ $V = 4.5 - 5.3 \text{ V}$, $i = 80 - 320 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	(PRO) Materia prima no requiere de procesos de concentración de litio destacándose su abundancia en el mar, disminución del potencial de operación y densidad de corriente aplicada al sistema. Disminución de la temperatura de operación a temperatura ambiente. No reporta la liberación de Cl_2 sugiriendo su reacción hacia hipoclorito. (CON) Aplicación práctica o industrial trae consigo una serie de desafíos como: la baja concentración de iones Li^+ en el agua de mar ($0.1 - 0.2 \text{ ppm}$), competencia con otros iones presentes en electrolito ($\text{Na}^+/\text{Li}^+ > 10^4$) dificultándose su concentración mediante uso de membrana, posibles inconvenientes en la colección de producto.
	Salmueras de Li_2CO_3 con membrana LIC-GC Membrana $\text{Li}_{1+x+3z}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_{3z}\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ $\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}_{(s)}$ $E^0 = -3.04 \text{ V}$, $T = \text{Ambiente}$ $i = 1 - 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$	(PRO) Operación a temperatura ambiente, empleando el uso de electrolitos de carbonato de litio, obtención de láminas de litio sin la presencia de dendritas y de alta pureza. Disminución del potencial y densidad de corriente de operación. (CON) Uso de un electrolito “libre” de impurezas a partir de la disolución de Li_2CO_3 en una matriz de ácido sulfúrico, elevando la concentración de litio a un 18%wt.



2.2 Electroquímica

La electroquímica confiere al estudio fenomenológico de procesos en los que se relacionan la generación de reacciones químicas y el intercambio (o transferencia) de cargas entre los distintos componentes participantes del sistema. Los sistemas electroquímicos se componen de los siguientes elementos: un medio solvente en el que se encuentran cargas negativas y/o positivas el cual requiere de propiedades conductivas conocido como electrolito, un electrodo positivo (ánodo) y otro negativo (cátodo) los que corresponden al sitio donde se llevan a cabo las distintas reacciones de tipo REDOX (óxido y reducción), y una doble capa o interfase entre electrodo-electrolito, la cual se encuentra afectada a electroneutralidad como resultado de las cargas netas en ambas fases. [22], [23]

2.2.1 Fisicoquímica Electroquímica

Las semi-reacciones de sistemas electroquímicos se representan según la siguiente expresión,



Donde O corresponde a la especie en estado oxidado, n al número de electrones transferidos y R al estado reducido.

El potencial de celda (E_e , V) también llamado fuerza electromotriz (fem), en ausencia de un flujo de corriente externo, es decir, en estado de equilibrio se determina a partir de la Ecuación de Nernst, Ecuación (2.5) [23],

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2.5)$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta en (K), F es la constante de Faraday ($96485.3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), a_O es la actividad de la especie oxidada, a_R es la actividad de la especie reducida y E^0 es el potencial



estándar en V, considerando concentración de especies 1 M, presión de 1 atm y 298.15 K el cual está dado por,

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = RT \ln K_{eq} \quad (2.6)$$

Donde K_{eq} corresponde a la constante de equilibrio de la reacción y/o semi-reacción.

2.2.2 Cinética Electroquímica

A diferencia del punto 2.2.1, frente a un flujo externo de corriente, situación la cual se efectuará en el presente estudio, se presenta una desviación entre el potencial de electrodo (E) con respecto a su valor de equilibrio (E_e) denominado sobrepotencial (η) el cual se expresa según la Ecuación (2.7)

$$\eta = E - E_e \quad (2.7)$$

2.2.2.1 Ley de Faraday

Se entiende por proceso farádico a aquel que se rige por la ley de Faraday, es decir, uno en que la magnitud del cambio químico de un componente determinado es proporcional a la corriente eléctrica empleada y a sus pesos equivalentes. Así, los moles (n , mol) producidos a corriente constante (I , A), en un periodo de tiempo, (t , seg), se determina según, [22], [23]

$$n = \frac{It}{zF} \quad (2.8)$$

Donde z es la valencia del componente que se deposita o disuelve.

Mediante uso del peso atómico (M_i , g/mol), considerando el área superficial activa de electrodo (A , m²), la Ecuación (2.8) se redefine obteniendo,

$$m = \frac{iA \cdot tM_i}{zF} = \frac{iA \cdot tP_e}{F} \quad (2.9)$$



Donde i es la densidad de corriente (A/m^2) y P_e el peso equivalente (g/mol carga), es decir, el cociente entre peso atómico y valencia del componente.

Es desde la Ecuación (2.9) que, al multiplicar ambos lados de la expresión por $1/At$, se desprende una ecuación para la velocidad de reacción electroquímica (v), como el producto de una constante (K) y la densidad de corriente.

$$\frac{m}{At} = \frac{P_e}{F} i = v = Ki \quad (2.10)$$

Por su parte, la densidad de corriente (i) será definida para cualquier potencial (E) por la Ecuación (2.11) [23], [24]

$$i = nF \left[k_R c_R^\infty \exp\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} E\right) - k_O c_O^\infty \exp\left(-\frac{\alpha_C n F}{RT} E\right) \right] \quad (2.11)$$

Donde (k_R , k_O) es la constante de velocidad para la transferencia de electrones a $E = 0$ vs. electrodo de referencia, (c_R^∞ , c_O^∞) es la concentración de especie reducida y oxidada en el seno de la solución y (α_A , α_C) es el coeficiente de transferencia anódico y catódico.

La Ecuación (2.4) corresponde a una representación general de una serie de etapas las que conllevan a la conversión de una especie oxidada a un estado reducido, o viceversa. Estas etapas son: [25]

1. Transferencia de masa de especies desde seno de solución a la superficie de electrodo o de manera inversa.
2. Transferencia de carga en la superficie de electrodo.
3. Reacción química previo o posterior proceso de transferencia de carga, estas pueden ser homogéneas (ejemplo: protonación) o heterogéneas (ejemplo: descomposición catalítica) en la superficie de electrodo y/o interfase electrodo – electrolito.

4. Reacciones de superficie como adsorción, cristalización, electrodeposición, etc.

Un esquema general de estas etapas se presenta en la Figura 2 representándose una línea tanto para la oxidación como reducción de una especie. Ahora bien, comúnmente el control cinético de reacciones electroquímicas está definido por la etapa 1 y etapa 2, esto es, control por transferencia de masa (CTM), control por transferencia de carga (CTC) o una mezcla de ambas, control mixto (CMX). El control queda definido según la cinética de cada etapa, es decir, la etapa cuya cinética (i) sea menor, es quien gobierna el proceso determinándose la relación densidad de corriente y sobrepotencial, tema se analizará posteriormente.

- $i_{tm} \ll i_{tc}$ reacción controlada por transferencia de masa (CTM)
- $i_{tm} \gg i_{tc}$ reacción controlada por transferencia de carga (CTC)
- $i_{tc} \approx i_{tm}$ reacción controlada por control mixto (CMX)

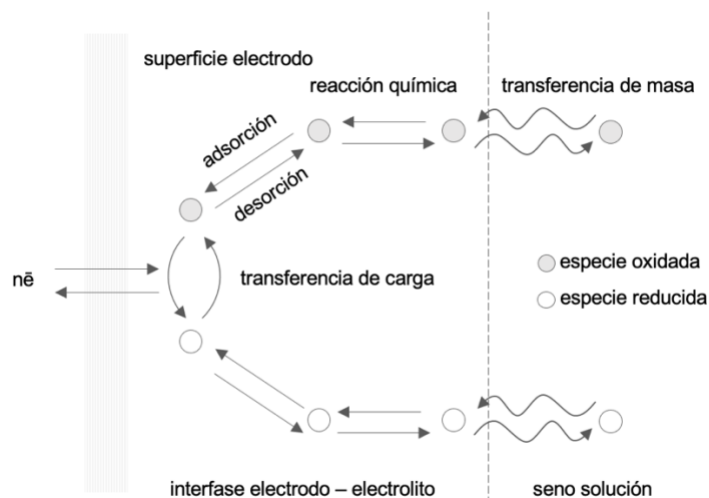


Figura 2. Esquemización general etapas de proceso electroquímico. Adaptado de Bard, A. et al., 2001 [29]

Basado en el proceso de electrodeposición de litio, el producto de la transferencia de carga (reducción de iones litio Li^+ a Li^0) no debe atravesar por los fenómenos posteriores de desorción y transferencia de masa desde interfase electrodo –



electrodo hacia seno de solución, puesto que ha de ser el resultado de la adhesión del depósito al electrodo, relacionado directamente con la calidad del depósito.

2.2.2.2 Control por transferencia de carga

El control por transferencia de carga (CTC) se produce cuando la concentración de especies en el seno de la solución es la misma que en la superficie del electrodo, esto es, una condición en la cual la difusión se ve favorecida hacia y desde el electrodo, por lo que se hace despreciable la transferencia de masa. [23], [26]

Bajo este control, la determinación de la densidad de corriente (i) como resultado del sobrepotencial (η), se lleva a cabo mediante el uso de la Ecuación de Butler – Volmer Ecuación (2.12), expresión la cual se obtiene del uso de la Ecuación (2.7) y la Ecuación (2.11). [24]

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_A F}{RT} \eta \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_C F}{RT} \eta \right) \right] \quad (2.12)$$

Así, la densidad de corriente se obtiene a partir del resultado de la diferencia entre la reacción catódica y reacción anódica las que, ocurren de manera independiente y la exponencial del sobrepotencial.

El desarrollo matemático de la Ecuación (2.12) se simplifica a partir de 3 situaciones en función del sobrepotencial, estas son:

- a. Aproximación de campo alto: Esta aproximación corresponde para un sobrepotencial superior a 100 mV, de esta forma, el término catódico o anódico de la Ecuación (2.11) se desprecia, simplificándose a, [23], [26]

Aproximación anódica $i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha_A F}{RT} \eta \right) \quad (2.13)$

Aproximación catódica $|i| = i_0 \exp \left(- \frac{\alpha_C F}{RT} \eta \right) \quad (2.14)$

Despejando el sobrepotencial (η), las ecuaciones anteriores pueden ser reescritas de la forma,

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha_A F} \log i - \frac{2.3RT}{\alpha_A F} \log i_0 \quad (2.15)$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha_C F} \log -i + \frac{2.3RT}{\alpha_C F} \log i_0 \quad (2.16)$$

Las Ecuación (2.15) y Ecuación (2.16) corresponden a la forma anódica y catódica de la Ecuación de Tafel, Ecuación (2.17), expresión que permite estimar parámetros cinéticos electroquímicos tales como i_0 , α_C y α_A a partir de las curvas $\log i$ en función de η como la presente en la Figura 3.

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (2.17)$$

Donde a , b se denominan constantes de Tafel, y dependen del sistema electroquímico.

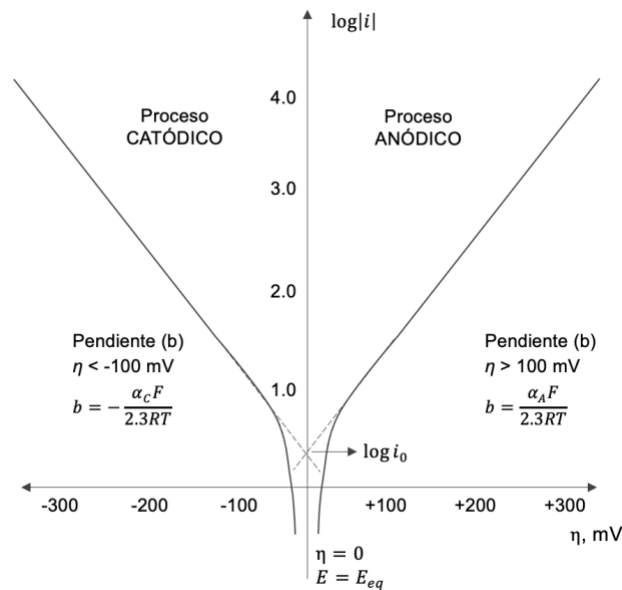


Figura 3. Determinación experimental de i_0 , α_A y α_C utilizando ecuaciones de Tafel, Ecuación (2.15) y Ecuación (2.16) para una reacción del tipo $O + e^- \rightleftharpoons R$. Adaptado de Pletcher, D. & Walsh, F., 1990 [23].



- b. Aproximación de campo bajo: Aproximación válida para un sobrepotencial (η) menor a un valor el cual se encuentra entre 10 – 50 mV, siendo estos valores reportados por distintos autores [23], [26], mediante expansión por series de Taylor – Maclaurin despreciando los términos de segundo orden y superior, la Ecuación (2.12) se reduce a,

$$i = (\alpha_A + \alpha_C) \frac{i_0 F}{RT} \eta \quad (2.18)$$

2.2.2.3 Control por transferencia de masa

El control por transferencia de masa (CTM) se da a sobrepotencial en los que se genera un aumento de la transferencia de carga tal, que la cinética de la reacción electroquímica es dependiente de la transferencia de masa entre el seno de solución (c_i^∞) y superficie de electrodo (c_i^0). Para determinar la variación cinética (i) en función de la concentración de especies, es necesario recurrir al uso de la ley de Fick igualándolo al flujo de transferencia de carga requerido, obteniéndose,

$$\frac{i}{nF} = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.19)$$

Ahora bien, evaluando el gradiente de concentración a $x = 0$ (superficie de electrodo), como la diferencia de concentración entre seno de la solución y superficie electrodo, sobre la capa difusiva de Nernst (δ), se determina la Ecuación (2.20) de la cual puede inferirse, además, una expresión para corriente límite (i_L) fijando así un máximo para la cinética de reacción electroquímica, basado en aspectos difusionales del sistema. [26], [27]

$$\frac{i}{nF} = -D_i \frac{c_i^\infty - c_i^0}{\delta}, c_i^0 \rightarrow i_L = -\frac{D_i n F c_i^\infty}{\delta} = -k_i n F c_i^\infty \quad (2.20)$$

Donde k_i corresponde al coeficiente de transferencia de masa de la especie i .

La representación de los fenómenos de transferencia de carga (CTC), masa (CTM) y mixto (CMX) sobre la relación sobrepotencial (η) – densidad de corriente, se visualizan en la Figura 4. Finalmente, se debe destacar la importancia de la determinación del tipo de control cinético radica en la manipulación de variables de operación sobre el transporte de masa o transferencia de carga, según sea el caso.

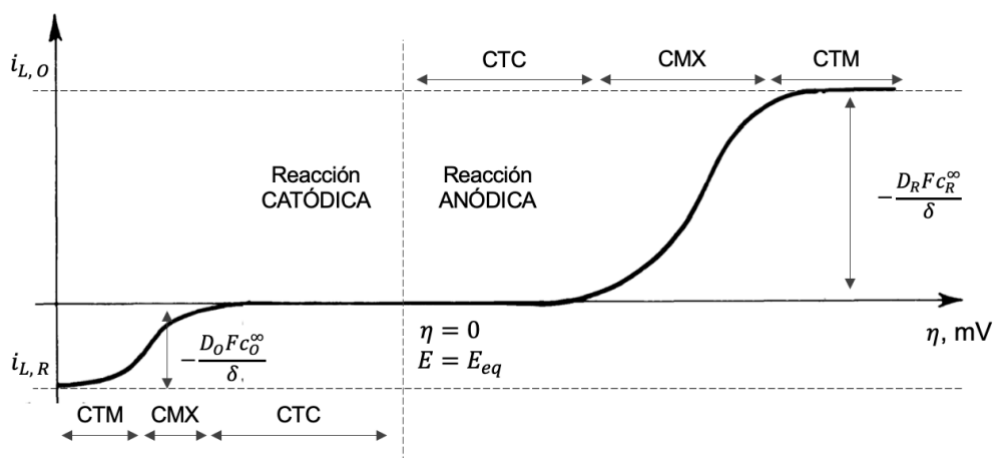


Figura 4. Curva $\ln i$ versus sobrepotencial (η) para reacción tipo $O + e^- \rightleftharpoons R$ y electrolito con composición $c_R^\infty = 3c_O^\infty$. Adaptado de Pletcher, D. & Walsh, F., 1990 [23]

2.3 Electrocrystalización

La electrocrystalización puede definirse de distintos modos, desde un caso particular de transición de primer orden, como un caso particular de cinética electroquímica o de manera más elaborada, como la técnica de obtención de un metal sobre un cátodo o sustrato en una celda electroquímica mediante un fenómeno de electrodeposición el que se genera en la interfase electrodo – electrolito, bajo la presencia de un campo eléctrico, componiéndose de dos etapas características: nucleación y crecimiento. [28], [29]

Referente a la electrocrystalización de un metal a partir de iones en solución, se ven involucrada una serie de etapas las que se esquematizan a modo general en la Figura 5. Estas son: [30]

1. Difusión de iones en solución a la superficie del electrodo.
2. Transferencia de carga y formación de ad-átomos mediante la dispersión completa o parcial de la capa de solvatación en la superficie del electrodo. Transferencia la cual basada en los estudios de Conway y Bockris [31] es preferente en superficies planas en comparación a escalones y un sitio *kink*.
3. Difusión superficial de ad-átomos.
4. Agrupación de ad-átomos (cluster) para la formación de núcleos críticos e incorporación a la red cristalina por medio de defectos cristalinos superficiales (escalón, sitio *kink*, vacancia, etc.)
5. Crecimiento de núcleos para la formación de un depósito.

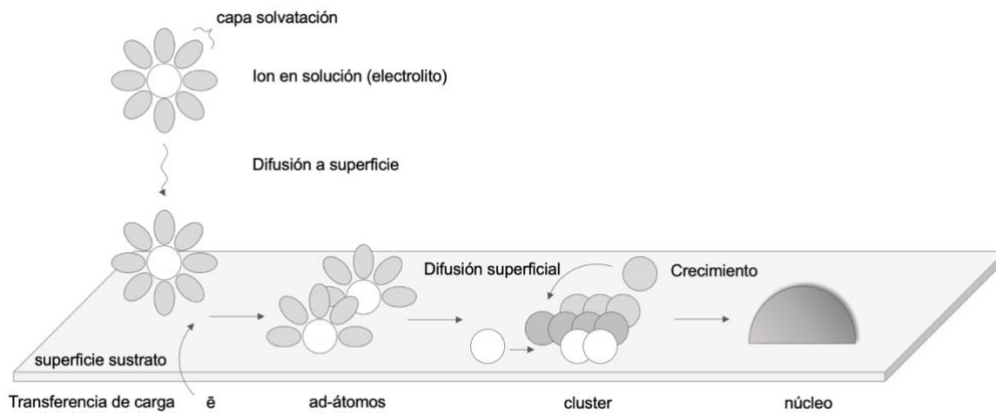


Figura 5. Etapas de electrocristalización de un metal en sustrato de distinto material (foreign substrate).

Adaptado de Rodríguez-Amaro, R. & Ruiz, J., 2001 [30]

Un aspecto que considerar tiene relación con los fenómenos de superficie (etapa 2 y etapa 3), pudiendo ocurrir una transferencia directa de un átomo a la red cristalina o bien mediante difusión de ad-átomos a través de la superficie hasta alcanzar una posición con un alto número de coordinación como un sitio *kink*, fenomenologías ilustradas en la Figura 6.

2.3.1 Nucleación

El proceso de nucleación corresponde a uno trascendental dentro de la deposición de metales, pues en sinergia con el fenómeno de crecimiento, se determina la granulometría del depósito, de modo que por ejemplo una alta tasa de nucleación en relación con el crecimiento se traduce en un tamaño de grano fino, incidiendo así en las propiedades mecánicas, eléctricas y conductivas del depósito generado.

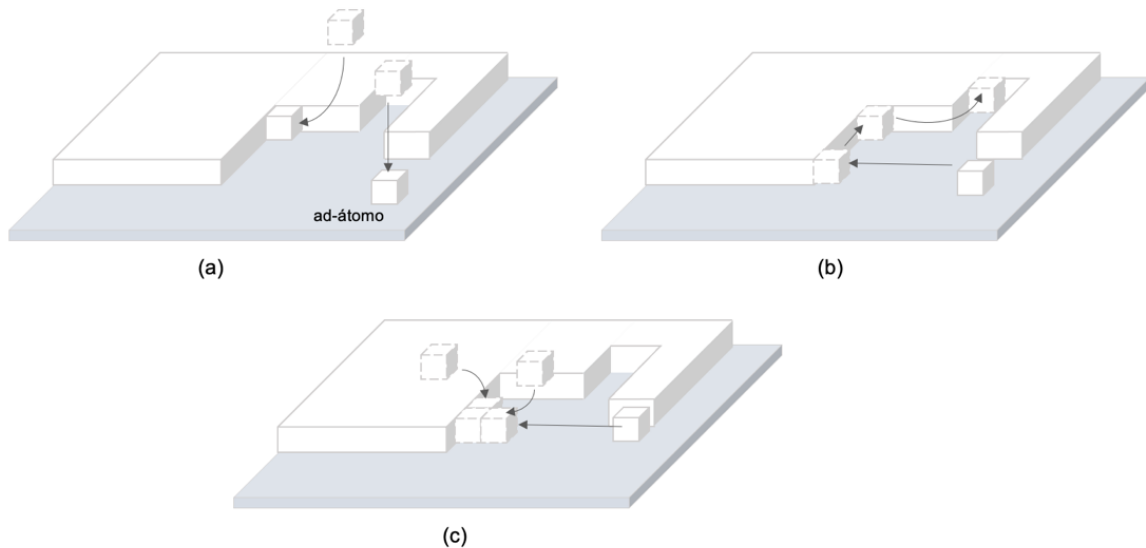


Figura 6. Alternativas de pasos consecutivos para la formación de cristales (a) Transferencia directa de ion a la superficie, borde o sitio *kink*, además de la formación de un ad-átomo (b) Difusión superficial de ad-átomo hasta posición preferente (c) Incorporación simultánea en la red cristalina de ad-átomos mediante difusión superficial y migración. Adaptado de Bockris, J. & Razumney, G., 1967 [32]

La estabilidad termodinámica sobre la formación de una nueva fase metálica en un sustrato de distinto material está definida por el cambio de energía libre de Gibbs obtenida a partir de la transferencia de N átomos para la formación de un clúster desde el electrolito a la superficie y el incremento de energía superficial producto de la formación de una nueva fase, $\Phi(N)$. [33]

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \Phi(N) \quad (2.21)$$

De esta forma, la energía libre de formación de un depósito bidimensional en función del número de átomos incrementa inicialmente hasta alcanzar un máximo, determinándose una barrera energética de la cual se deduce el concepto de un número crítico de átomos en el clúster, denominado N_c , a partir del cual hemos de llamar “núcleo” a este conglomerado de átomos, lo que se visualiza en la Figura 7.

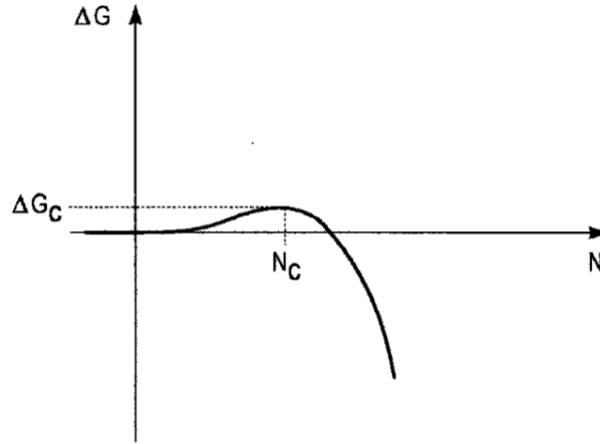


Figura 7. Energía libre de formación de un cluster en función de N (cluster de N átomos); N_c tamaño crítico de cluster (núcleo). Extraído de Paunovic, M. & Schlesinger, M., 2006 [33]

En cuanto al número de núcleos en función del tiempo de nucleación, la Ecuación (2.22) representa una expresión denominada como “ley de nucleación”.

$$N(t) = N_{\infty}(1 - \exp(-At)) \quad (2.22)$$

Donde N_{∞} es la densidad de núcleos de saturación (máximo de sitios activos), t es el tiempo de aplicación de potencial y A es la constante cinética de nucleación. Para la Ecuación (2.22), existen dos casos límites para las etapas iniciales de nucleación (bajo valor de t). En primer lugar, para un valor de A muy grande se dirá el proceso ocurre de forma instantánea, esto es, los núcleos se forman al aplicar un potencial, mientras que caso contrario, para un valor de A pequeño el proceso corresponde a uno de nucleación progresiva. De esta forma, la Ecuación (2.22) se reduce a,

Nucleación Instantánea $N(t) = N_{\infty}$ (2.23)

Nucleación Progresiva $N(t) = N_{\infty} At$ (2.24)

Experimentalmente es factible diferenciar cada uno de estos tipos de nucleación, a partir de experimentos de cronoamperometría, los cuales permiten analizar variaciones de respuesta de la corriente en el tiempo bajo control potencioestático constante [34], obteniéndose gráficos característicos como los presentes en la Figura 8.

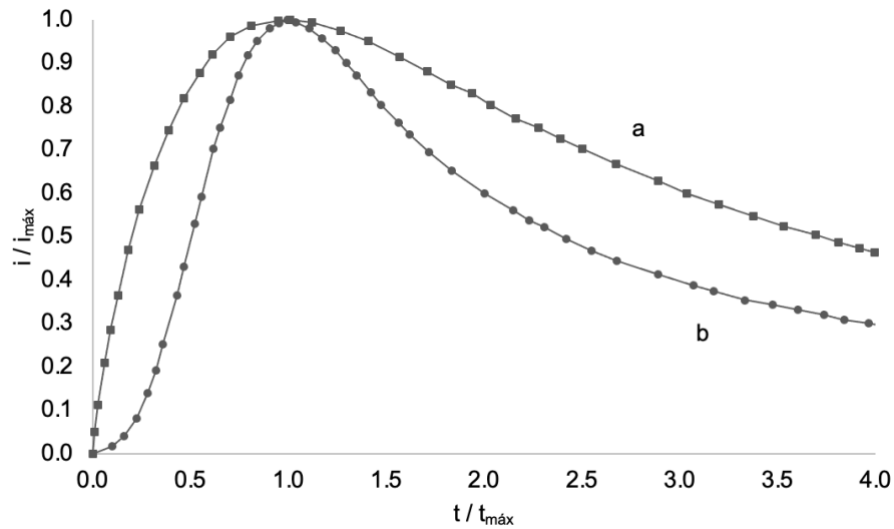


Figura 8. Curvas adimensionales de (a) Nucleación Instantánea y (b) Nucleación Progresiva, determinadas a partir de las Ecuación (2.23) y Ecuación (2.24). Adaptado de Plieth, 2008 [35]

2.3.2 Crecimiento

El crecimiento de fases sólidas suele estar relacionado con la presencia de defectos de red. Es a partir de la teoría de Kossel-Stranski, que se desarrollan una serie de ideas en torno al crecimiento cristalino, describiendo el proceso de crecimiento como el resultado de la deposición de una serie de capas monoatómicas luego de una nucleación bidimensional (2D) inicial, llevándose a cabo esta deposición consecutiva de átomos, preferencialmente en zonas con un número de coordinación elevado (NC), puesto que corresponden a sitios de mayor energía disponible, lo que se representa en la Figura 9. [28], [30] De este modo, el crecimiento tridimensional

(3D) será resultado de la “competencia” entre las velocidades de crecimiento vertical y horizontal, respectivamente.

Cabe destacar, los procesos de nucleación y crecimiento pueden clasificarse según dos tipos de control cinético, siendo: transferencia de carga y difusional, cuyos conceptos son en principio equivalentes a los mencionados en los puntos 2.2.2.2 y 2.2.2.3. Sin embargo, para esta fenomenología en particular, el primer caso de control se favorece por altas concentraciones y bajos potenciales de deposición, produciéndose una coalescencia física de los núcleos en crecimiento.

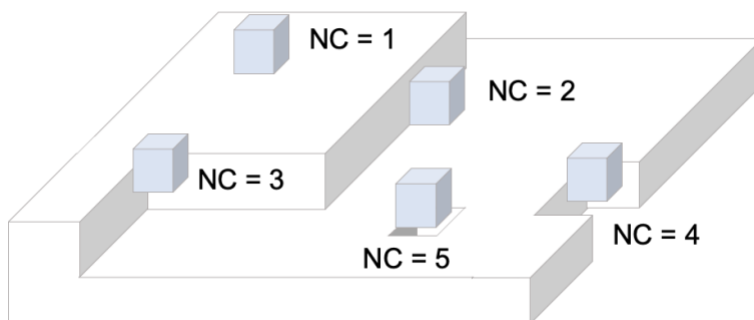


Figura 9. Estructura de una cara cristalina y sitios de incorporación con su respectivo número de coordinación (NC) 1: Ad-átomo o superficie, 2: Escalón o borde, 3: Sitio *kink*, 4: Vacancia de borde, 5: Vacancia. Adaptado de Rodríguez-Amaro, R. & Ruiz, J., 2001 [30]

A diferencia del segundo mecanismo de control, favorecido por bajas concentraciones y altos potenciales, superponiéndose los núcleos con el tiempo, debiendo considerarse estas zonas de interferencia de difusión. [36], [37] De tal modo que se presentan los transientes potenciostáticos de corriente característicos de cada tipo de control en la Figura 10.

A partir de las investigaciones de Rehn Lund et al., Tian y Aravena [38]–[40] se determina que la etapa controlante del proceso de nucleación y crecimiento para la electrodeposición de litio varía según las condiciones operacionales del sistema empleado, por lo que a continuación se detallarán algunos mecanismos para la

modelación del proceso de nucleación y crecimiento bajo control por transferencia de carga o por difusión.

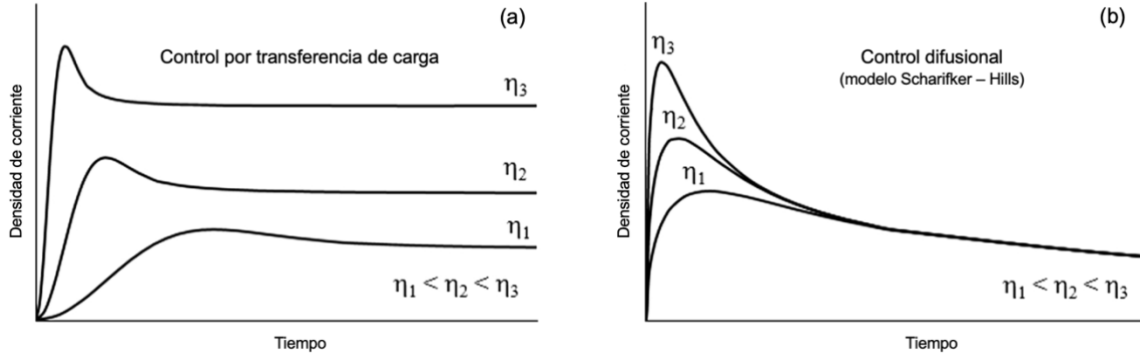


Figura 10. Transientes potencioestáticos de corriente para nucleación y crecimiento bajo (a) control cinético por transferencia de carga y (b) control difusional, utilizando distintos sobrepotenciales. Adaptado de Isaev, V., et al., 2018 [41]

a. Control difusional

Los aportes de Hill et al. [42] consisten en una primera aproximación bajo la propuesta de que cada núcleo se ve sometido a un proceso de difusión hemisférica y no a una de tipo plana, de esta forma se propone un modelo el que se ajusta de manera aceptable para núcleos individuales o aislados. Debido a lo anterior, se presenta un alto grado de desajuste producto de la superposición de zonas de difusión como respuesta de una nucleación colectiva [37], es por esto, que surge un modelo ampliamente utilizado como el de Scharifker y Hills [43], aplicable a transientes eléctricos en procesos de nucleación 3D haciendo uso de un sustrato de superficie plana, se distinguen dos escenarios límites: nucleación instantánea, Ecuación (2.25), y nucleación progresiva, Ecuación (2.26).

$$\text{Nucleación Instantánea} \quad \left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left(1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right)\right)^2 \quad (2.25)$$

$$\text{Nucleación Progresiva} \quad \left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left(1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right)\right)^2 \quad (2.26)$$



Donde i_m corresponde al *peak* de densidad de corriente y t_m al tiempo en el que se registra el *peak* i_m . Además, utilizando el modelo de Scharifker y Hills para el segmento posterior al transiente eléctrico máximo (ver Figura 10(b)) el cual se rige por la Ecuación de Cottrell, se obtiene la derivación de las siguientes expresiones las que permiten obtener evaluar distintos parámetros difusionales, [44]

$$\text{Nucleación Instantánea} \quad i_m^2 t_m = 0.1629(nFAC_i)^2 D_i \quad (2.27)$$

$$\text{Nucleación Progresiva} \quad i_m^2 t_m = 0.2598(nFAC_i)^2 D_i \quad (2.28)$$

Donde A es el área del electrodo de trabajo, C_i es la concentración de especies de interés y D_i es el coeficiente de difusión de las especies de interés.

Finalmente, mencionar existen otros modelos para electrodeposición bajo control difusional como el de Scharifker y Mostany [37], [45] o el de Heerman y Tarallo. [36]

b. Control por transferencia de carga

El comportamiento de los transientes potenciométricos eléctricos bajo control por transferencia de carga a diferencia del caso anterior (ver Figura 10(a)) alcanza un valor de densidad de corriente invariante luego del valor máximo de densidad de corriente. Las investigaciones de Zhou et al. y Aravena, para la deposición electroquímica de Ni-Co-Y₂O₃ y Li [40], [46], coinciden en que el control está dado por transferencia de carga, de modo que se recurren a otros modelos como el desarrollado por Palomar-Pardavé et al. [47] dado por la Ecuación (2.29)

$$i = \left(Z_{PR} F K_{PR} \left(\frac{2c_i^\infty M_i}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{2FD^{\frac{1}{2}} c_i^\infty}{\pi^{\frac{1}{2}}} \right) t^{-\frac{1}{2}} \right) \left(1 - \exp \left(-N_\infty \pi \left(\frac{8\pi c_i^\infty}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} D \left(t - \frac{1 - \exp -At}{A} \right) \right) \right) \quad (2.29)$$

Donde $Z_{PR}F$ es la carga molar de la reducción de protones, K_{PR} es la constante de velocidad para la reacción de protones. A modo de simplificar la expresión anterior y ajustar los distintos parámetros cinéticos mediante un ajuste no lineal utilizando



como variable dependiente (i) e independiente (t), utilizando la siguiente agrupación de términos: $P_1 = Z_{PR} K_{PR} (2 c_i^\infty M_i / \pi \rho)^{1/2}$, $P_2 = N_\infty \pi k D$, $k = (8 \pi c_i^\infty / \rho)^{1/2}$, $P_3 = A$ y $P_4 = 2 F D^{1/2} c_i^\infty / \pi^{1/2}$. Así la Ecuación (2.29) se traduce en,

$$i = \left(P_1 + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \left(1 - \exp \left(-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp -P_3 t}{P_3} \right) \right) \right) \quad (2.30)$$

Otro modelo de análisis utilizado consiste en el de Abyaneh y Fleischmann para núcleos cónicos [48], Ecuación (2.31), el cual del mismo modo que el explicado previamente no se deriva del suponer un tipo de nucleación instantánea o progresiva, y al mismo tiempo, considera la trasposición de zonas de difusión hemisféricas en torno a los núcleos. [40]

$$i = z F k' \left[1 - \exp \left(-P \left(t^2 - \frac{2t}{A'} + \frac{2}{A'^2} - \frac{2}{A'^2} \exp(-A't) \right) \right) \right] \quad (2.31)$$

Donde $P = \pi M_i^2 k^2 A / A' \rho^2$, A' es la velocidad de conversión de un sitio activo en un núcleo, k es a la constante cinética de crecimiento en dirección paralela al sustrato, k' es la constante cinética de crecimiento en dirección perpendicular al sustrato y ρ es la densidad del depósito.

2.3.4 Interfase sólido-electrolito (SEI) en la electrodeposición de litio

El uso de ánodos de litio metálico supone un desafío producto de la alta reactividad de este elemento, formando compuestos como Li_2O , Li_3N y Li_2CO_3 instantáneamente al entrar en contacto con gases atmosféricos [6], [7]. Incluso en condiciones de vacío y empleando una atmósfera 99.99% Ar, utilizadas en los estudios de Fujieda et al., se reporta la presencia de una capa de Li_2CO_3 sobre un electrodo de litio. [49] Así, a partir del estudio a los fenómenos de electrodeposición en baterías de litio, se ha observado y caracterizado la generación de una capa pasivante entre electrodo – electrolito la cual ha sido denominada por Peled [50] como Interfase Sólido Electrolito (SEI, por sus siglas en inglés), cuya relevancia está



en ser determinante para los ciclos de vida, capacidad de carga, seguridad de la batería y por la generación de una resistencia interna adicional cuyo rango de valores se encuentra entre $10 - 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [51]

Los estudios de Peled et al. definen la composición de la SEI a partir de un modelo tipo “mosaico” debido a la heterogeneidad de los componentes del electrolito, coincidiendo estos constituyentes en su poca solubilidad. [12], [51]

Los experimentos realizados por Aurbach y Zaban [52], dan cuenta de que la superficie de litio depositado se encuentra cubierta por una película superficial de Li_2CO_3 , LiOH , Li_2O , LiOR , LiOCO_2R (R = hidrocarburo) y haluros de litio, como resultado de la reducción de especies orgánicas del electrolito y trazas de oxígeno y agua. [51] Compuestos estables como Li_2CO_3 , Li_2O y haluros de litio se encuentran en las capas internas de la SEI, y especies metaestables como LiOCO_2R en las capas externas, ver Figura 11. [12], [53]

Al fracturarse la SEI por modificaciones volumétricas durante la electrodeposición se producen zonas en las que aumenta la conductividad iónica por la exposición de litio metálico, de esta manera se promueve el crecimiento dendrítico como mecanismo de remediación [12], [53]. La fenomenología anteriormente descrita fue observada mediante microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) e ilustrada por Aurbach y Cohen [54] tal como se presenta en la Figura 12.

Si bien distintos investigadores sugieren el uso de aditivos para la modificación de morfología de la SEI, tales como: CO_2 , HF (ácido fluorhídrico), FEC (carbonato de fluoroetileno), LiNO_3 , entre otros [55]–[58]. En los experimentos realizados por Mashtalir et al. [14] se obtienen películas de litio metálico libre de dendritas sin el uso de aditivos, operando en un rango de densidad de corriente entre $1 - 10 \text{ mA/cm}^2$ utilizando como electrolito una solución LiPF_6 1.0 M en DMC como solvente.

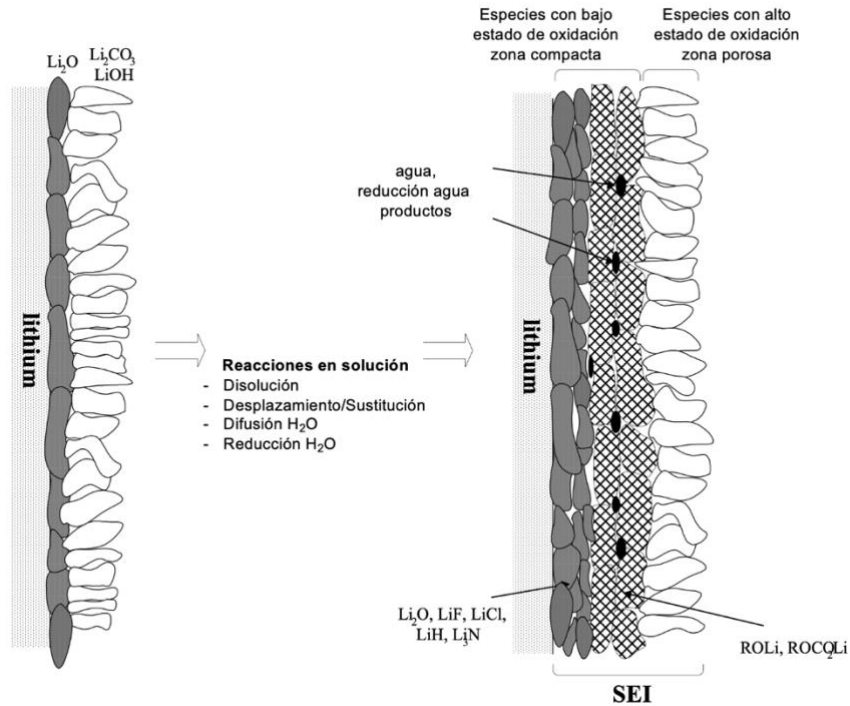


Figura 11. Ilustración interfase sólido electrolito (SEI) al entrar en contacto litio metálico – electrolito y de SEI desarrollada sobre la superficie indicando distintas capas que describen morfología tipo “mosaico”. Extraído de Aurbach, D. & Cohen, Y. (2004) [53]

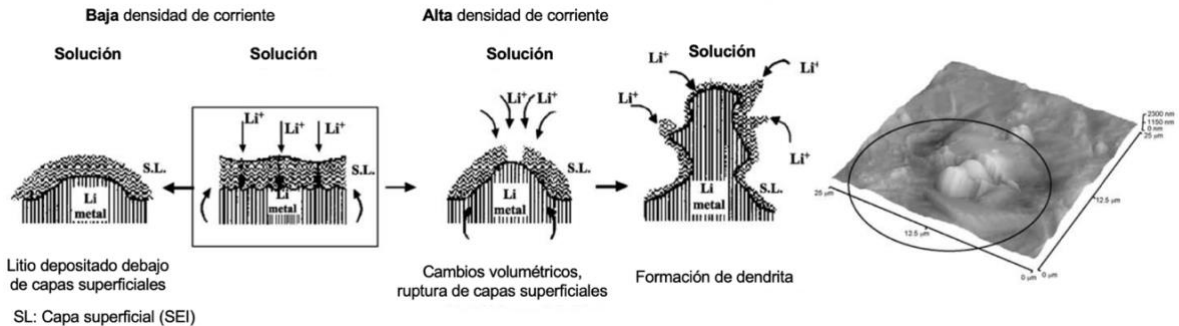


Figura 12. Descripción de la morfología de depósito durante la electrodeposición de litio a distinta densidad de corriente, en solución EC-DMC/LiPF₆. Adaptado de Aurbach et al., 2002 [54]

2.4 Electrodiálisis Reactiva, EDR

El proceso de electrodiálisis reactiva (EDR) se basa en una reformulación de la electrodiálisis (ED) convencional, es decir, además del uso de membranas de intercambio iónico y la aplicación de un campo eléctrico ortogonal con la finalidad



de transportar iones selectivamente a través de la membrana, se producen reacciones de tipo REDOX (óxido-reducción) con la participación de al menos uno de los electrodos. [16]

2.4.1 Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico (MIX) corresponden a una película delgada constituida de una matriz polimérica con un grupo fijo cargado eléctricamente, el que puede ser positivo (membrana aniónica) o negativo (membrana catiónica), la cual es ubicada entre dos fases. El carácter permeoselectivo de estas membranas le permiten ser una barrera selectiva al paso de un componente determinado. En relación con el transporte de iones o partículas, este se produce debido a gradientes de presión, concentración o potencial eléctrico, no obstante, se restringe según sea la carga, la cual debe compensar la carga fija, de tal manera que si corresponde a una carga opuesta (contra-ion) podrá atravesar o de lo contrario será repelida impidiendo su transporte, como se observa en la Figura 13. [16]

Algunos ejemplos de cargas fijas catódicas son: $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$ y $-SR_2^+$, mientras que dentro del tipo anódico se encuentran: $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3H^-$ y $-C_6H_4O^-$. [16], [59] Ahora bien, la presente investigación emplea una membrana catiónica cuya carga fija corresponde a ácido sulfónico.

Otro de los aspectos a considerar consta de las propiedades físicas, químicas y eléctricas de la membrana de intercambio, destacando lo siguiente: Deben ser delgadas con tal de reducir la caída de potencial (V, IR), efecto el que se acentúa al utilizar altas densidades de corriente, mecánicamente resistentes y presentar alta estabilidad en medios químicamente agresivos. [60]

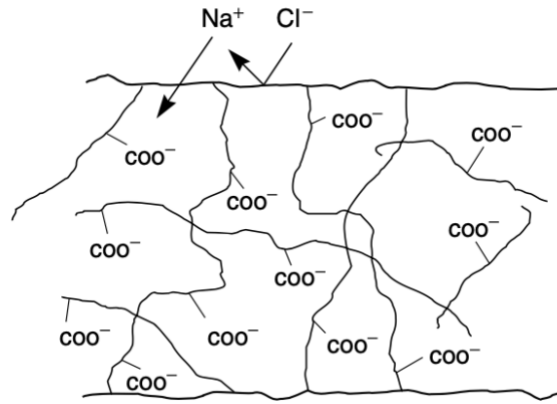


Figura 13. Membrana catiónica con grupo carboxilo (COO^-) como carga fija, permeable a cationes (Na^+) pero impermeable a aniones (Cl^-). Extraído de Baker, 2004 [16]

2.4.2 Consumo específico de energía

El consumo específico de energía (CEE) consiste en un parámetro el cual cuantifica la de energía requerida o empleada para la obtención de una determinada cantidad de producto y se determina a partir de la Ecuación (2.32).

$$CEE = \frac{VIt}{m} \quad (2.32)$$

Donde V es el voltaje de celda, I es la corriente aplicada, t tiempo de proceso y m la masa depositada en el tiempo. En relación con el voltaje de celda para el proceso de EDR, este es función de una serie de elementos descritos en la Ecuación (2.33) [61]

$$V = \Delta E_e + |\eta_a| + |\eta_c| + I(R_a + R_c + R_{MIX}) \quad (2.33)$$

Donde ΔE_e es la diferencia del potencial de equilibrio entre reacción anódica y catódica, (η_a, η_c) es el sobrepotencial anódico y catódico, (R_a, R_c, R_{MIX}) es la resistencia óhmica de electrolito en ánodo, cátodo y membrana de intercambio iónico.



Para el caso de la electrodeposición de litio a partir de sales fundidas LiCl – KCl bajo lo que se conoce como su forma de procesamiento convencional, el CEE se encuentra entre 30 – 40 kWh/kg Li. [15], [20]

2.4.3 Transporte iónico en procesos electrodiálíticos

En procesos de electrodiálisis sin agitación, el transporte iónico se ve gobernado por fenómenos de difusión y migración, definido el primero a partir de la diferencia de concentración entre la superficie de membrana y seno del electrolito, mientras que el segundo hace relación al desplazamiento de iones como respuesta a la acción de un campo eléctrico. De esta forma, el transporte unidireccional hacia la membrana de intercambio iónico se representa por la Ecuación de Nernst-Planck despreciando el término convectivo. [16]

$$J_i^{+/-} = \underbrace{-D^{+/-} \frac{dC_i}{dx}}_{\text{Difusión}} + \underbrace{t^{+/-} \frac{i}{F}}_{\text{Migración}} \quad (2.34)$$

Donde $J_i^{+/-}$ es flujo de iones, $D^{+/-}$ es el coeficiente de difusión catiónico o aniónico y $t^{+/-}$ es el número de transporte catiónico o aniónico.

Dado que el desplazamiento iónico ocurre por acción de un gradiente de potencial eléctrico, los procesos de electrodiálisis con uso de membranas de intercambio iónico son comúnmente tratados en términos de la cantidad de carga transportada más que por la cantidad de materia transportada. [16] De modo que la cuantificación de esta carga transportada, conocida como número de transporte $t_i^{+/-}$, permite determinar la fracción de corriente transportada por cada especie iónica en solución, según: [16], [22]

$$t_i^{+/-} = \frac{I_i}{I_T} = \frac{I_i}{\sum I_i}, \quad \sum \downarrow t_i^+ + \sum \downarrow t_i^- = 1 \quad (2.35)$$

$$t_i^+ = \frac{u_i}{u + v} \quad t_i^- = \frac{v_i}{u + v}$$



Donde (u, v) es la velocidad de migración de las especies catiónica y aniónica, respectivamente.

En consecuencia, durante este capítulo se desarrollaron los aspectos teóricos que en su conjunto definen el proceso de electrodiálisis reactiva a baja temperatura para la obtención de litio metálico, propuesto como una alternativa al proceso convencional; describiéndose distintos parámetros de interés asociados a los fenómenos de cinética electroquímica, electrocristalización y transporte de especies iónicas, los que deben evaluarse y determinar así su efecto sobre el producto del proceso. Finalmente, la alta reactividad del litio supone una limitante al sistema que se empleará, específicamente a las especies presentes como solvente donde se produzca la deposición electrolítica, “limitantes” las que han de considerarse en el siguiente capítulo.



Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Electrolitos de trabajo

Debido a la naturaleza del sistema electroquímico a evaluar, los electrolitos de trabajo se dividen en dos: electrolitos anódicos (EA) y catódico (EC). Los electrolitos anódicos corresponden a soluciones sintéticas las que consisten en sistemas de cloruro de litio simula la concentración de litio e impurezas presentes en la etapa previa a la cristalización de Li_2CO_3 en el proceso patentado por Boryta et al. [62], manteniéndose constante la concentración de LiCl en un 6.10% (1.0% Li), pH igual a 4.0 y variando las concentraciones de las impurezas NaCl y CaCl_2 . Para la realización de voltametrías cíclicas se utilizaron concentraciones equivalentes a la mitad de las reportada en la Tabla 3 producto de disponibilidad de reactivos al momento de realización de estos experimentos.

Tabla 3. Composición química electrolitos anódicos (EA) utilizados en el trabajo experimental.

Electrolito	pH	LiCl, %wt.	CaCl_2 , %wt.	NaCl, %wt.
EA ₁	4.0	6.10	0	0
EA ₂			0	17.54
EA ₃			0.007	17.54

El catolito por su parte consiste en una solución 1 M LiPF_6 en una mezcla solvente de carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC) en razón volumétrica 1:1:1 como solvente proveído por Xiamen Tmax Battery Equipments Limited. La selección de este solvente orgánico se basa en la alta reactividad del litio detallados en el capítulo anterior y los requerimientos que esto supone, por lo que la baja solubilidad de oxígeno ($1.28 \cdot 10^{-3}$ a $7.23 \cdot 10^{-5}$) de este tipo de solventes [63] y “alta” conductividad a baja temperatura [64] hacen de esta mezcla orgánica un buen candidato.

3.2 Celda de electrodiálisis reactiva

La celda de EDR fue diseñada considerando los distintos aspectos estudiados y analizados en la sección previa, generándose la siguiente configuración:

La celda consta de dos compartimientos separados por una membrana de intercambio iónico de tipo catiónica, ya que lo requiere es el transporte y concentración de iones Li^+ hacia el compartimiento catódico, para su posterior electrodeposición. Una referencia de la celda se encuentra en la Figura 14, donde se destaca esta es de tipo modular, es decir, se genera de la unión de distintas piezas de acrílico, material seleccionado por su respuesta a medios químicamente agresivos. Las especificaciones y dimensiones de todas las piezas de la celda se encuentran en el Anexo N°1.

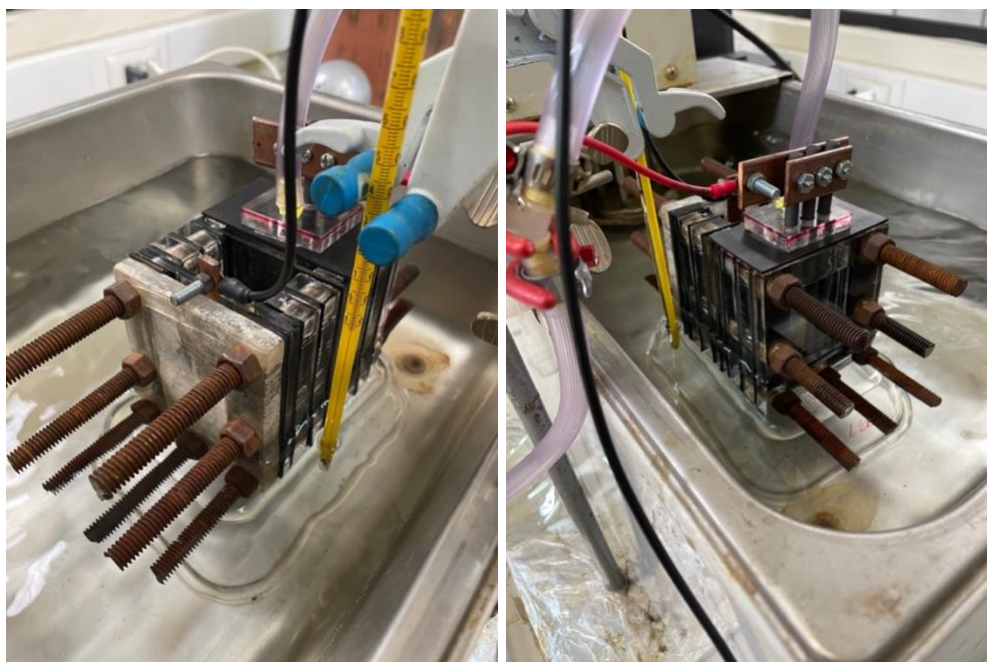


Figura 14. Celda modular de acrílico para llevar a cabo pruebas de electrodiálisis reactiva EDR. (izq.) Vista desde compartimiento catódico. (der.) Vista desde compartimiento anódico.

3.2.1 Compartimiento anódico

Cuenta con un volumen de 72 mL a partir del uso de piezas con dimensiones $10.0 \times 8.0 \times 1.0 \text{ cm}^3$ las que poseen un área libre $4.0 \times 8.0 \text{ cm}^2$ para llenado de solución.



Para la ubicación de la membrana de intercambio iónico, se utiliza una pieza con dimensiones 10.0x8.0x0.5 cm³, y un área libre de 3.0x3.0 cm² como área efectiva de membrana. Además, considerando en el compartimiento anódico podría llevarse a cabo la reacción anódica corresponde a la reducción de iones cloruro a cloro gaseoso como lo indica la Ecuación 3.1



Es que en la superficie superior del compartimiento se generó un porta-electrodos el cual cuenta con una boquilla para la conexión de una vía para la extracción de gases, para posteriormente obtener ácido clorhídrico (HCl) como subproducto previa reacción con hidrógeno gaseoso (H₂). [65], [66]



Para el posicionamiento de los electrodos la pieza posee 3 orificios de 6 mm de diámetro en los que se insertan barras de grafito (ánodos) obteniéndose un área de 5.08 cm², estos a su vez se perforan para generar contacto con dos pletinas de cobre las cuales se conectan a la fuente de poder, como se observa en la Figura 15.

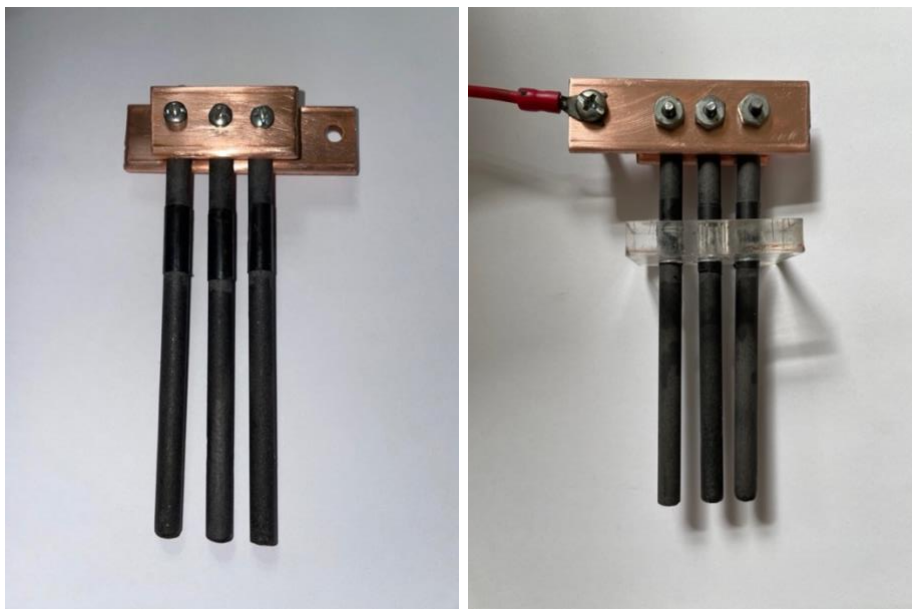


Figura 15. (izq.) Barras de grafito con diámetro 6 mm y largo de mojado 6 cm utilizadas como ánodo, conectadas a pletinas de cobre mediante perforaciones para disminuir pérdidas de corriente. (der.) Electrodo insertados en pieza de acrílico la cual permite quedar fijos dentro de la celda de EDR

3.2.2 Compartimiento catódico

Del mismo modo que el compartimiento anterior, cuenta con un volumen de 72 mL y cuyas piezas cuentan con las dimensiones anteriormente indicadas. Sin embargo, existen diferencias en torno a la morfología del porta-electrodos, para este caso, el electrodo se inserta a presión en una pieza la cual posee un sacado de $1.5 \times 1.0 \times 0.5$ cm³, el material del electrodo (cátodo) corresponde a cobre con un área activa de 2×0.8 cm² el cual es aislado utilizando resina de poliéster debido a su carácter de aislante eléctrico y presentar una mayor resistencia química a la mezcla de solventes orgánicos del compartimiento catódico.

El ensamble de membrana se realiza a través del uso de siete pernos tipo espárrago y ubicando entre cada pieza dos sellos de goma con tal de prevenir filtraciones de solución.



3.2.3 Membrana de intercambio iónico

La membrana utilizada corresponde a una de tipo catiónica modelo CMI-7000S de Membranes International Inc. (Estados Unidos), las principales características se resumen en la Tabla 4. [67]

Tabla 4. Especificaciones membrana catiónica modelo CMI-7000S.

Especificación Técnica	CMI-7000S
Estructura polimérica	Gel de poliestireno reticulado con divinilbenceno
Grupo funcional	Ácido sulfónico
Forma iónica	Sodio
Color	Beige/Café
Espesor, mm	0.45 ± 0.025
Resistencia eléctrica, $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$	< 30
Máxima densidad de corriente, A/m^2	< 500
Máxima capacidad de carga, m-eq/g	1.6 ± 0.1
Estabilidad térmica, °C	90.0

A modo de pre-acondicionamiento, el proveedor sugiere sumergir la membrana en la solución de aplicación o en una solución NaCl 5% durante 12 horas para la hidratación y expansión de la membrana. No obstante, la solución utilizada fue una de cloruro del litio (1% Li) en una matriz de agua desionizada a pH 4.0.

3.3 Electrodo de trabajo

Para llevar a cabo las cronoamperometrías y voltametrías cíclicas se realizaron electrodos los que constan en una barra de cobre con área de 0.0706 cm^2 para las pruebas catódicas y una barra de grafito con área de 0.0314 cm^2 para las pruebas anódicas, respectivamente. Las barras se insertan en capilares de ácido poliláctico realizados a través de impresión 3D, sellándose posteriormente para evitar ingreso de solución con uso de resina de poliéster. Previo a cada prueba experimental, los



capilares se pulen hasta alcanzar superficie espejo y son limpiados en un baño ultrasónico por 5 a 10 minutos a intensidad media para eliminar residuos del proceso de pulido.

3.4 Metodología Experimental

3.4.1 Caracterización de electrolitos de trabajo

La caracterización fisicoquímica de los electrolitos consta de la medición de densidad (Anton Paar DMA 1001), viscosidad dinámica (viscosímetro rotacional Fungilab alpha series L) y conductividad eléctrica (celda de conductividad TetraCon® 925) de cada uno de los electrolitos anódicos (3) y electrolito catódico (1) a 25 y 40°C, manteniendo el control de temperatura utilizando un baño termorregulado cuando fuese necesario.

3.4.2 Evaluación de parámetros cinéticos electroquímicos

La evaluación de los parámetros electroquímicos necesarios para caracterizar la cinética de las reacciones que se llevan a cabo en el compartimiento anódico y catódico de la celda de electrodiálisis se realiza a través del uso de voltametrías cíclicas, técnica electroquímica la que mediante la aplicación de una variación de potencial en el tiempo permite a partir de la densidad de corriente como variable de respuesta, identificar y caracterizar las distintas reacciones de tipo REDOX que se producen en el sistema a estudiar. Las voltametrías cíclicas se realizan en una celda de tres electrodos utilizando una varilla de platino (0.0298 cm^2) como contra-electrodo y un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (saturado en KCl) como electrodo de referencia. La velocidad de barrido es de 25 mV/s y el tiempo de estabilización de electrodo mediante medición de potencial de circuito abierto (OCP por su sigla en inglés) de 45 minutos.



Figura 16. Electrodo de trabajo empleados para pruebas de caracterización electroquímica. (izq.) Electrodo de grafito diámetro 2 mm. (der.) Electrodo de cobre, diámetro 3 mm.

Para las mediciones catódicas se utiliza como electrolito 1 M LiPF_6 en DMC:DEC:EC, ajustando los límites de potencial entre -1.5 a -3.6 V_{ENH} , mientras que para las mediciones anódicas se utilizan los electrolitos anódicos definidos anteriormente, ajustando los límites de potencial entre 0 y -2.16 V_{ENH} , a temperaturas 25 y 40°C.

3.4.3 Evaluación de nucleación de litio sobre electrodo de cobre

La caracterización del proceso de nucleación electroquímica de litio sobre un electrodo de cobre se efectúa mediante el uso de cronoamperometrías, medición electroquímica la que consiste en la aplicación de un pulso potencial por un periodo de tiempo determinado, registrando la densidad de corriente como respuesta. El electrodo de trabajo utilizado corresponde al mismo definido anteriormente para las pruebas catódicas. Los potenciales aplicados se encuentran en el rango 190 a -410 mV (vs Li^+/Li^0) por 20 minutos, luego de estabilizar el electrodo por 45 minutos y aplicar en primer lugar este potencial (OCP). Al finalizar cada prueba se realizó una



nueva medición de potencial de circuito abierto para caracterizar electroquímicamente el depósito generado.

3.4.4 Determinación de transporte iónico a través de membrana

Para la cuantificación del transporte iónico a través de la membrana de intercambio iónico se utiliza el método de Hittorf, esto es, una metodología la cual permite cuantificar el número de transporte producto del gradiente de potencial eléctrico, y un gradiente de potencial químico nulo entre compartimientos. Para este fin se utiliza una celda de EDR modificada como la utilizada por Chapotot et al. [68], en esta el volumen del compartimiento anódico es de 216 mL y el compartimiento catódico consta de un volumen de 96 mL, el área activa de la membrana es de $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ (ver Anexo N°2), empleando agitación mecánica leve (50 – 60 RPM) en el compartimiento anódico y densidades de corriente 150, 200 y 250 A/m^2 . El tiempo de experimento es de 120 minutos, utilizando en el compartimiento anódico los tres electrolitos definidos previamente, mientras que en el catódico se utiliza una solución de H_2SO_4 180 g/L por su conductividad. A tiempos 15, 30, 60 y 120 minutos se retira solución del compartimiento catódico para registrar el aumento de iones litio y sodio producto del transporte a través de membrana. Posteriormente, el número de transporte se calcula a partir de,

$$t_i^{+/-} = \frac{z_i J_i F \cdot 10^3}{i} \quad (3.4)$$

$$J_i = \frac{V(C_i^t - C_i^0)}{At} \quad (3.5)$$

Donde C_i^t es la concentración de la especie i en el tiempo t , C_i^0 es la concentración inicial de la especie i y A es el área activa de la membrana de intercambio iónico.

Adicionalmente, se analiza la composición de cloruros en el compartimiento anódico al finalizar cada prueba con tal de cuantificar la variación de este ion de interés por la formación de cloro gaseoso, como contaminante.



3.4.5 Evaluación de variables operaciones sobre la electrodeposición de litio

Se llevan a cabo experimentos de EDR variando: densidad de corriente (75 y 125 A/m²) utilizando una fuente de poder GW Instek modelo GPE-3323, temperatura (25 y 35°C) y utilizando los electrolitos definidos previamente en el punto 3.1. De este modo, se generan 12 pruebas experimentales cuyo tiempo de experimento es el requerido para obtener un depósito de litio metálico de espesor 0.1 mm, el que se calcula mediante la ley de Faraday considerando eficiencia del 100%, los que van desde 1.65 a 2.75 horas. Durante el desarrollo de las pruebas se registra el potencial de celda con el avance del tiempo, y al finalizar, se toma muestra del compartimiento anódico para análisis de iones cloruro, además de disolver el cátodo obtenido para caracterizar químicamente el depósito obtenido, además desde el punto de vista de eficiencia farádica y energético. Adicionalmente se realizan pruebas para evaluar el efecto de densidad de corriente e impurezas sobre la morfología del depósito generado.

3.4.6 Métodos Analíticos

A continuación, se detallan las distintas técnicas analíticas para la determinación de los componentes de las soluciones y productos obtenidos en los puntos 3.4.4 y 3.4.5. Los análisis químicos por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) se llevan a cabo en el equipo de la marca Perkin Elmer modelo PINAACLE 900F cuya finalidad es la determinación de sodio y litio total en solución. Mientras que el método para la determinación de la concentración de cloruros en las soluciones anódicas al terminar el proceso de determinación de número de transporte y electrodiálisis reactiva se utiliza un sensor PASCO selectivo para ion cloruro modelo PS-3519.

El análisis morfológico del depósito obtenido a partir de las distintas configuraciones operacionales se realiza a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio de barrido Car Zeiss modelo EVO-MA 10.



Capítulo 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de electrolitos de trabajo

Como forma de caracterización de las soluciones electrolíticas a utilizar en las distintas pruebas electroquímicas se llevaron a cabo mediciones de densidad, viscosidad y conductividad tanto a 25 como 40°C, siendo estas las temperaturas definidas preliminarmente para los experimentos de este trabajo. En la Tabla 5 se reportan las mediciones para los electrolitos definidos como “anódicos” y “catódico”. Con respecto a los valores “anódicos”, la primera fila corresponde a la caracterización de electrolitos utilizados en las distintas voltametrías cíclicas realizadas, mientras que la segunda fila corresponde a los electrolitos utilizados para la determinación de transporte iónico como pruebas de electrodeposición de litio utilizando el proceso de EDR.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de electrolitos “catódico” y “anódicos” a 25 y 40°C.

Electrolito	Densidad, g/mL		Viscosidad, mPa·s		Conductividad Iónica, mS/cm	
	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C
LiPF ₆ en EC:DMC:DEC	1.2407	1.2070	4.3296	3.5821	10.52	13.19
LiCl-H ₂ O	1.0155	1.0102	0.9248	0.7112	57.85	76.96
	1.0317	1.0272	1.1114	0.8106	96.70	126.50
LiCl-NaCl-H ₂ O	1.0804	1.0736	1.0815	0.8101	162.97	210.50
	1.1636	1.1564	1.4823	0.9265	212.00	292.80
LiCl-NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O	1.0851	1.0778	1.1458	0.8668	164.22	214.00
	1.1648	1.1578	1.5837	1.1680	225.00	293.30

Las distintas mediciones dan cuenta del efecto de la temperatura disminuyendo tanto de la densidad como viscosidad dinámica de cada uno de los electrolitos estudiados lo que es consistente con los distintos modelos presentes en la literatura. [69], [70] La disminución en la viscosidad del electrolito resulta en una reducción de la resistencia a la movilidad iónica y aumento de la conductividad del sistema, cuya significancia para el proceso se tratará más adelante.



Si bien la conductividad iónica para el electrolito LiPF_6 en EC:DMC:DEC es significativamente menor en comparación con la de los electrolitos “anódicos”, esto es característico de solventes no-polares tales como el etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC), caracterizados también por su alta viscosidad. [71], [72] Ahora bien, con respecto a los valores obtenidos para el electrolito “catódico” estos son comparables con los reportados por otros autores utilizando solventes de tipo orgánicos y sales de litio. [73]

4.2 Caracterización electroquímica

4.2.1 Voltametría cíclica reacción Cl^-/Cl_2 para sistema $\text{LiCl-H}_2\text{O}$

En las curvas potenciodinámicas de la Figura 17(a) para un electrolito $1.887 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ ($I = 1.887 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), $\text{pH} = 4.0 \pm 0.1$ a temperaturas 25 y 40°C , se observa la densidad de corriente es cero hasta aproximadamente los -1.247 y $-1.171 \text{ V}_{\text{ENH}}$, respectivamente, lo que se traduce en que no hay ocurrencia de reacciones de óxido – reducción hasta los potenciales indicados. Durante el barrido catódico entre 0 a $-2.156 \text{ V}_{\text{ENH}}$ a 25°C se registran peaks -1.611 (peak C_1), -1.751 (peak C_2), -1.901 (peak C_3), -1.972 (peak C_4), -2.021 (peak C_5) y $-2.094 \text{ V}_{\text{ENH}}$ (peak C_6). Mientras que durante el barrido anódico estos se reportan a -2.044 (peak A_1), -2.021 (peak A_2), -1.958 (peak A_3), -1.882 (peak A_4), -1.776 (peak A_5) y $-1.686 \text{ V}_{\text{ENH}}$ (peak A_6). Debido a la composición del electrolito y los potenciales en los que se registró tanto los peaks anódicos como catódicos es factible indicar que durante el barrido catódico los peaks observados pueden asociarse con reacciones de descomposición del solvente (agua) y/o reacción de sus constituyentes, mientras que, durante el barrido anódico en paralelo a la oxidación del ion cloruro, Ecuación (2.1), otros investigadores han reportado la formación de ácido hipocloroso (HClO , Ecuación (4.1)), debido a la oxidación de cloro gaseoso en agua, [74] el que a su vez reacciona para formar cloroso o dioxoclorico (HClO_2 , Ecuación (4.2)) el cual puede asociarse con el peak A_6 .



La reacción en paralelo y formación de compuestos de cloro los que se mantienen en solución es interesante, ya que significaría una disminución en el cloro gaseoso total, siendo este compuesto un subproducto altamente contaminante señalado como un problema en distintos procesos de obtención de litio metálico. [15] Cabe destacar fenómenos similares han sido reportados por otros investigadores. [19]

Los barridos potenciodinámicos a 40°C presentan un comportamiento similar al descrito anteriormente, desplazándose las curvas, intensificando los peaks y densidades de corriente para un mismo sobrepotencial aplicado, lo que se debe al efecto de la temperatura sobre los procesos electroquímicos, siendo este efecto discutido más adelante. Los peaks catódicos se registran a -1.531 (peak C₁), -1.581 (peak C₂), -1.690 (peak C₃), -1.806 (peak C₄), -1.918 (peak C₅) y -1.988 V_{ENH} (peak C₆), y los anódicos se registran a -2.039 (peak A₁), -1.918 (peak A₂), -1.880 (peak A₃), -1.807 (peak A₄), -1.706 (peak A₅) y -1.534 V_{ENH} (peak A₆).

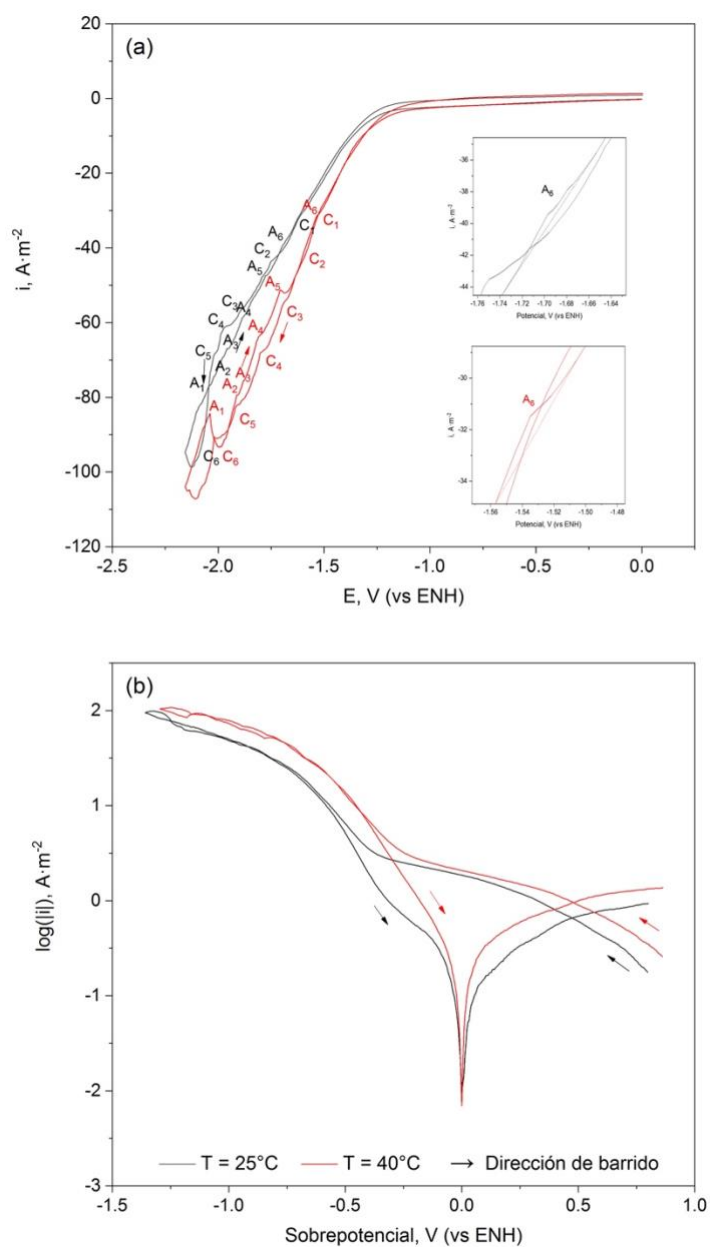


Figura 17. Curvas de polarización utilizando un electrodo de grafito en un electrolito de LiCl-H₂O a pH = 4.0 ± 0.1 a temperaturas 25 y 40°C. (a) gráfica de $i - E$ (vs ENH), (b) gráfica de $\log(|i|) - E$ (vs ENH). Velocidad de barrido = 25 mV/s.



4.2.2 Voltametría cíclica reacción Cl^-/Cl_2 para sistemas $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ y $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Durante los barridos catódicos para los sistemas electrolíticos en presencia de Na^+ y Ca^{2+} , Figuras 18(a) y 18(c), no se registran peaks los que puedan asociarse a la reducción de iones sodio o calcio tanto a 25 como 40°C, siendo los comportamientos y por lo tanto fenomenologías observadas preliminarmente comparables con las del sistema $\text{LiCl-H}_2\text{O}$.

En las Figuras 17(b), 18(b) y 18(d) se encuentran las curvas de polarización de Tafel para las reacciones REDOX de la cupla Cl^-/Cl_2 , Ecuación (2.1). En primer lugar, se evidencia la no-reversibilidad de la reacción, es decir, la nula posibilidad de que el ion cloruro una vez oxidado a cloro gaseoso pueda volver a reducirse, independiente de la temperatura y concentración del ion, lo que se explica en las reacciones descritas en el punto anterior, indicando que el cloro gaseoso reacciona formando otros compuestos como el HClO o HClO_2 .

Las ramas anódicas de las curvas de Tafel (sobrepotenciales positivos, $\eta > 0$) se aproximan a la condición de corriente límite a sobrepotenciales sobre 600 mV_{ENH} para los distintos electrolitos y temperaturas utilizadas, lo que significa el control cinético de la reacción de oxidación de ion cloruro está dado por fenómenos de transferencia de masa o difusionales. Bajo este control, si bien se esperase que a una mayor temperatura de operación la densidad de corriente límite aumentase por el incremento del coeficiente de difusión según la Ecuación de Stokes-Einstein, descrita en la Ecuación (4.3) [75]

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\mu r_i} \quad (4.3)$$

Donde (k , J/K) es la constante de Boltzmann, (μ , kg/m/s) es la viscosidad del medio y (r_i , m) es el radio del ion.

El fenómeno descrito no se distingue en el sistema $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, pues al operar a 40°C la curva anódica se encuentra por debajo de la realizada a 25°C .

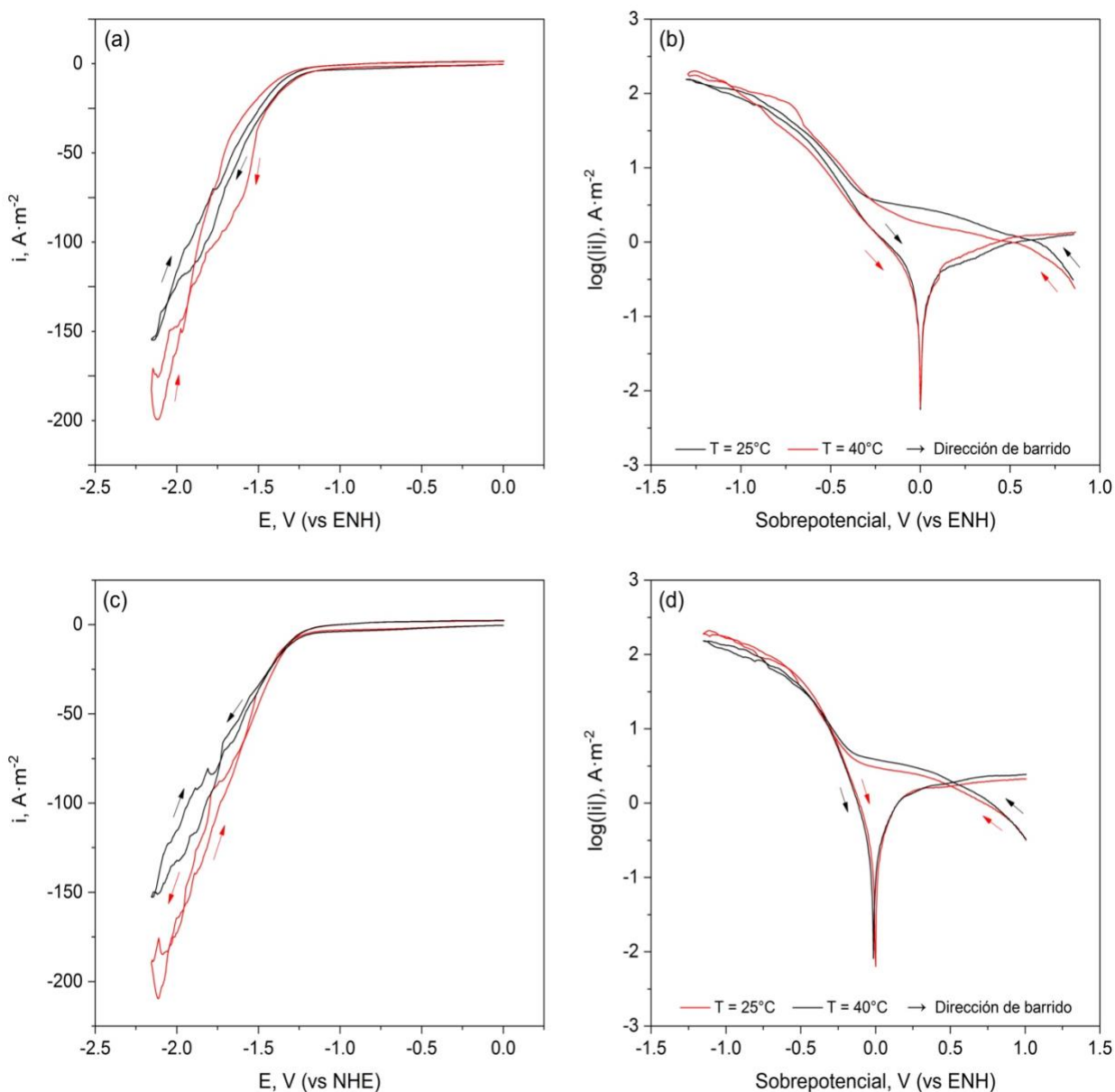


Figura 18. Curvas de polarización utilizando un electrodo de grafito en un electrolito de $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ y $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $\text{pH} = 4.0 \pm 0.1$ a temperaturas 25 y 40°C . (a) gráfica de $i - E$ (vs ENH), (b) gráfica de $\log(|i|) - E$ (vs ENH), (c) gráfica de $i - E$ (vs NHE), (d) gráfica de $\log(|i|) - E$ (vs ENH). Velocidad de barrido = 25 mV/s .

A modo de dar con una respuesta a lo observado, se graficaron las ramas anódicas de la curva de Tafel para cada uno los cuatro ciclos realizados a 40°C, ver Figura 19, distinguiéndose en cada uno de los ciclos dentro de la zona cinéticamente controlada por transferencia de masa, a un potencial aproximado de -700 mV_{ENH}, una caída en la densidad de corriente como respuesta al potencial aplicado. Teniendo en cuenta que los fenómenos electroquímicos estudiados ocurren a nivel de superficie del electrodo y la zona cinética en la que ocurre la caída en la densidad de corriente, la causa probable de esta particularidad esté en la difusividad de los iones Cl⁻ hacia el electrodo. Los estudios de Singh et al. [76] basados en la influencia que ejerce la concentración electrolítica sobre la difusividad iónica en sistemas LiCl-H₂O en un rango de concentración entre 0.11 – 19.28 M, indican que a una mayor concentración de LiCl incrementa gradualmente el número de coordinación de los iones Cl⁻ con Li⁺ reportándose la presencia de cloruros en las capas de solvatación de litio, disminuyendo la difusividad efectiva de especies en solución, dando así una justificación para el fenómeno observado en una zona de control cinético difusional dentro la región anódica.

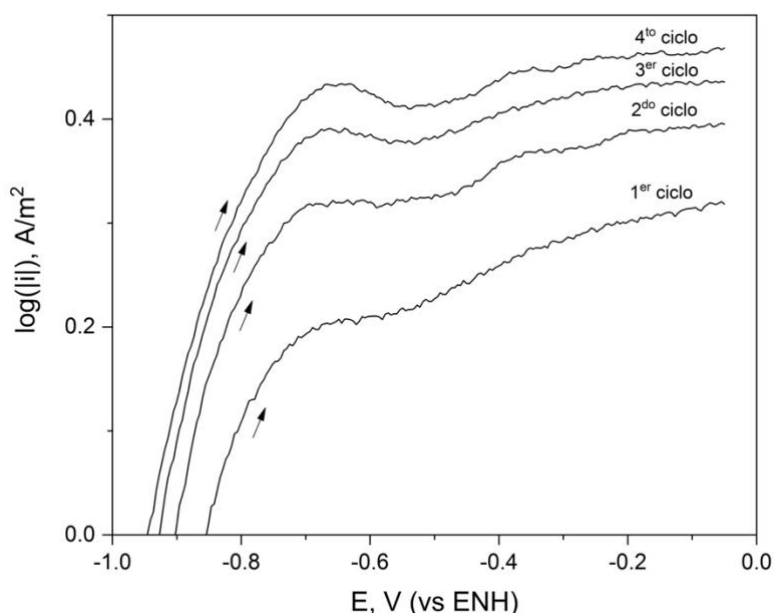


Figura 19. Ramas anódicas de Tafel para la reacción Cl⁻/Cl₂ al sistema LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O a 40°C.

Debido que el comportamiento de la densidad de corriente catódica y anódica en respuesta de un sobrepotencial aplicado se describe mediante la ecuación de Butler-Volmer, la cual se aproxima al operar en la región de alta polarización (o campo alto) a las Ecuaciones (2.13) y (2.14). No obstante, lo anterior solo considera transferencia de carga, así para reacciones bajo control cinético mixto, área de interés en procesos de electrodiálisis reactiva, la expresión matemática que se ajusta a esta fenomenología se deriva de la aproximación de campo alto (transferencia de carga) y la ley de Fick (transferencia de masa), descrita por las Ecuaciones (4.4) y (4.5) para reacciones anódicas y catódicas, respectivamente. [77]

$$i_a = \frac{i_{0a} i_{La}}{i_{0a} + i_{La} \exp\left(-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a\right)} \quad (4.4)$$

$$|i_c| = \frac{i_{0c} |i_{Lc}|}{i_{0c} + |i_{Lc}| \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c\right)} \quad (4.5)$$

Utilizando la data experimental de las Figuras 17(b), 18(b) y 18(d), Ecuaciones (2.13) y (4.4), y el método de ajuste de parámetros mediante optimización de mínimos cuadrados de SciPy [78] extrayendo aleatoriamente un 80% de la data experimental para entrenar el modelo, se determinaron los parámetros i_{0a} , i_{La} y α_a para la reacción Cl^-/Cl_2 a 25 y 40°C, los que son reportados en la Tabla 6. Vale destacar el proceso de extracción de data aleatoria y ajuste de parámetros se realizó en cuádruplicado para asegurarse los parámetros obtenidos no correspondiesen a mínimos locales.

Las densidades de corriente de intercambio obtenidas por ambas ecuaciones dan cuenta de una la relación de esta variable con la temperatura y la concentración de ion cloruro en el sistema. Cabe destacar que los valores de este parámetro obtenidos a partir de la Ecuación de Tafel y modelo de control mixto son comparables entre sí, a excepción del sistema $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ el cual al



utilizar la Ecuación de Butler-Volmer-Fick se desajusta de las relaciones inicialmente descritas, producto de los fenómenos de transporte difusional a la superficie del electrodo ya explicados.

Tabla 6. Parámetros cinéticos electroquímicos para la reacción Cl^-/Cl_2 utilizando un electrodo de grafito a 25 y 40°C.

Electrolito	i_{0a} , A/m ²		i_{La} , A/m ²		α_a	
	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C
LiCl-H₂O						
Ecuación Tafel	0.144 ± 0.001	0.317 ± 0.001	–	–	0.084 ± 5·10 ⁻⁴	0.063 ± 3·10 ⁻⁴
Ecuación BV – Fick	0.110 ± 2·10 ⁻⁴	0.299 ± 7·10 ⁻⁴	1.037 ± 0.002	1.501 ± 0.002	0.153 ± 0.001	0.124 ± 4·10 ⁻⁴
LiCl-NaCl-H₂O						
Ecuación Tafel	0.310 ± 5·10 ⁻⁴	0.384 ± 0.002	–	–	0.059 ± 1·10 ⁻⁴	0.060 ± 4·10 ⁻⁴
Ecuación BV – Fick	0.310 ± 0.002	0.335 ± 0.002	1.352 ± 0.003	1.367 ± 0.002	0.117 ± 6·10 ⁻⁴	0.154 ± 7·10 ⁻⁴
LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O						
Ecuación Tafel	0.779 ± 0.009	0.920 ± 0.006	–	–	0.051 ± 0.001	0.036 ± 4·10 ⁻⁴
Ecuación BV – Fick	0.739 ± 0.018	0.790 ± 0.010	2.370 ± 0.010	1.916 ± 0.016	0.135 ± 0.002	0.192 ± 0.002

El coeficiente de transferencia de carga anódico (α_a) no exhibe relación con la temperatura ni con la concentración de ion cloruro en solución, teniendo en cuenta que de acuerdo con lo reportado en la literatura no existe una interpretación fenomenológica consensuada para el coeficiente de transferencia de carga [79], la diferencia entre ajustes se explica únicamente en los modelos utilizados. De este modo, el coeficiente de transferencia de carga (α) consiste solo en un parámetro de experimental independiente del mecanismo de reacción, el cual es utilizado en modelos de reacción de multi-pasos, existiendo consenso en esto último. [80], [81]

Finalmente teniendo en consideración la corriente límite de la reacción Cl^-/Cl_2 tanto para 25 como 40°C, al operar sobre una densidad de corriente en el rango 1.037 ± 0.002 – 1.916 ± 0.016, se traducirá en que la reacción anódica del proceso será la de descomposición del agua, la cual comúnmente tiende a elevar la tensión de celda



frente a otras reacciones, en este caso el potencial es menor (H_2O sobre Cl^-/Cl_2) de modo que se provocaría una disminución en la tensión de celda.

4.2.3 Voltametría cíclica reacción Li^+/Li^0 para sistema $\text{LiPF}_6\text{-DMC:DEC:EC}$

En la Figura 20 se encuentran las voltametrías cíclicas realizadas utilizando de electrolito 1 M LiPF_6 en EC:DMC:DEC a 25 y 40°C. La densidad de corriente es nula hasta alcanzar un potencial cercano a 2.8 V_{ENH} a partir del cual inicia el proceso de reducción de litio metálico sobre el electrodo de cobre. En ambas voltametrías se registra que el potencial requerido para la reducción de litio es menor al potencial de equilibrio, conociéndose este fenómeno como *underpotential deposition* (UDP) el cual depende de las interacciones depósito-sustrato, así como de la presencia de otras especies iónicas. [29], [82], [83]

Los barridos catódicos en los voltamogramas a 25 y 40°C no dan cuenta de control cinético difusional sobre la deposición de litio dentro del rango de potencial estudiado. Durante el barrido anódico se indica con A_1 y A_2 a los peaks generados por la reacción en sentido opuesto de la indicada por la Ecuación (2.2), posterior los peaks señalados la densidad de corriente se vuelve nula producto de la oxidación completa del litio metálico en el electrodo depositado durante el barrido catódico.

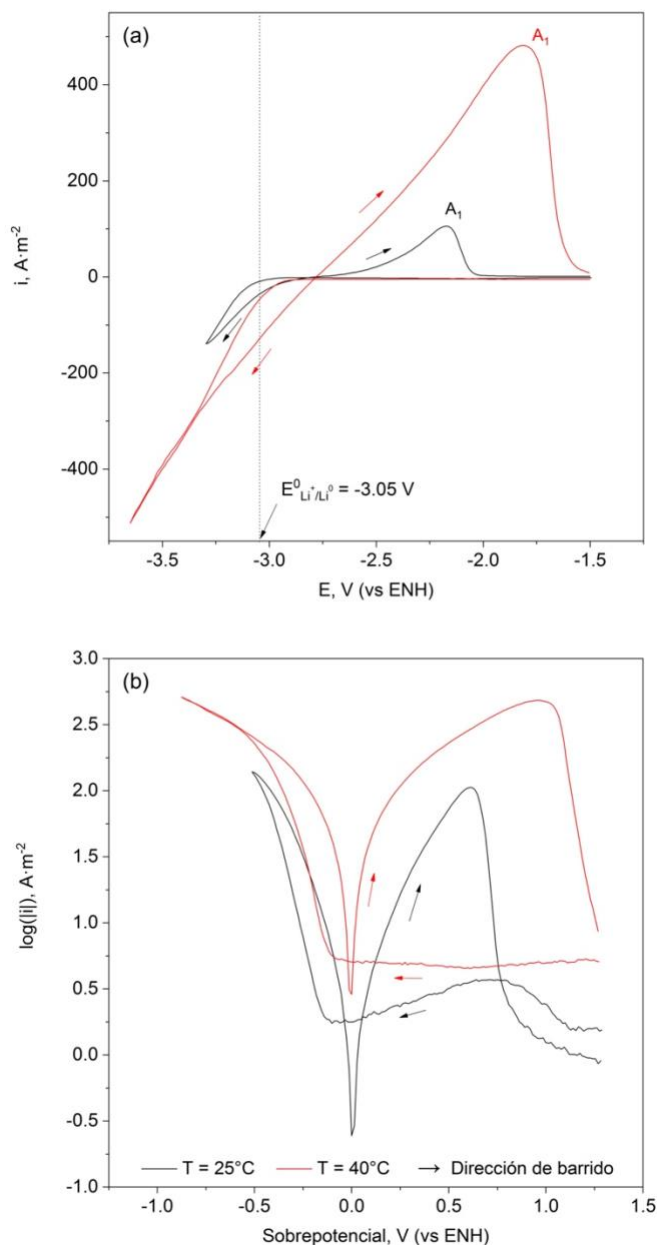


Figura 20. Curvas de polarización utilizando un electrodo de cobre en un electrolito $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ en EC:DMC:DEC como solvente a temperaturas 25 y 40°C. (a) gráfica de $i - E$ (vs NHE), (b) gráfica de $\log|i| - E$ (vs NHE). Velocidad de barrido = 13.5 mV/s.

Utilizando la misma metodología explicada anteriormente, pero modificando la aproximación de Butler-Volmer-Fick incorporando parámetros catódicos según se indica en la Ecuación (4.6) se determinaron i_{0c} , i_{Lc} y α_c , los que se reportan en la Tabla 7.



$$|i_c| = \frac{i_{0c}|i_{Lc}|}{i_{0c} + |i_{Lc}| \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c\right)} \quad (4.6)$$

Tabla 7. Parámetros cinéticos electroquímicos para la reacción Li^+/Li^0 utilizando un electrodo de cobre a 25 y 40°C

Electrolito	i_{0c} , A/m ²		i_{Lc} , A/m ²		α_c	
	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C
LiPF ₆ en EC:DMC:DEC						
Ecuación de Tafel	4.906 ± 0.128	37.489 ± 1.039	–	–	0.191 ± 0.002	0.116 ± 0.002
Ecuación BV – Fick	2.257 ± 0.016	23.357 ± 0.243	155.879 ± 3.474	261.042 ± 1.096	0.294 ± 9·10 ⁻⁴	0.236 ± 0.003

Tanto la densidad de corriente de intercambio como límite se comportan según lo esperado al modificar la temperatura del sistema, es decir, aumentan con la temperatura a la que se llevan a cabo las voltametrías cíclicas. Las densidades de corriente de intercambio reportada en la Tabla 7 son comparables con las reportada por otros investigadores utilizando LiPF₆ en distintos solventes de tipo orgánico. [83], [84] En relación con el coeficiente de transferencia de carga catódico, como la reacción de reducción de litio consiste en una reacción de un solo paso o de transferencia de un electrón, el coeficiente de transferencia de carga permite caracterizar la simetría de la reacción mediante el uso del factor de simetría (β) definido como $\alpha + \beta = 1$. [79], [80] Al comparar la magnitud del coeficiente con los reportados por otros autores, estos son comparables con los sistemas LiPF₆ en carbonato de propileno (PC) y en mezcla con poly(methylmethacrylate) (PMMA). [83] Debido a la alta reactividad del litio y la formación de compuestos con componentes de la solución electrolítica se forma la SEI mediante fenómenos observados por otros investigadores, [85]–[87] el litio metálico disponible para electrodisolución en el rango de potencial estudiado y la reversibilidad del sistema disminuye. Esto se determina a partir de las eficiencias coulombicas las que fueron de 71,2% y 76,4% para 25 y 40°C, respectivamente, y la desviación de β respecto a 0.5.



4.2.4 Simulación de curvas potenciodinámicas para reacción anódica y catódica

Utilizando los parámetros de la Tabla 6 y el 20% restante de la data experimental aleatoriamente seleccionada para validar el grado de ajuste de los parámetros calculados, se realizó la simulación de curvas potenciodinámicas para la reacción de oxidación del ion cloruro para los tres sistemas a 25 y 40°C. Debido que la bondad de ajuste reducida (χ_v^2) tanto para la Ecuación de Tafel como el modelo de control mixto apuntan a un sobreajuste del modelo, específicamente al utilizar el modelo de control cinético mixto, se evaluaron otras formas de calidad de ajuste como el coeficiente de determinación (R^2), error cuadrático medio (RMSE) y error absoluto medio (MAE), los que se reportan en la Tabla 8.

Tabla 8. Métricas de calidad de ajuste utilizadas para caracterizar el grado de ajuste de parámetros y modelos utilizados para la reacción anódica Cl^-/Cl_2 .

	χ_v^2	R^2	RMSE	MAE
LiCl-H₂O				
Ecuación de Tafel	0.0520	0.9527	0.2139	0.1148
Ecuación BV – Fick	0.0002	0.9992	0.0106	0.0088
LiCl-NaCl-H₂O				
Ecuación de Tafel	0.0443	0.9494	0.2236	0.1176
Ecuación BV – Fick	0.0006	0.9973	0.0193	0.0159
LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O				
Ecuación de Tafel	0.0463	0.9318	0.2950	0.2070
Ecuación BV – Fick	0.0033	0.9826	0.0685	0.0567

La Ecuación de Tafel es una buena primera aproximación, pues la Figura 21 da cuenta del desajuste que se genera en sobrepotenciales asociados a zonas de control cinético mixto y por transferencia de masa, lo que descarta el modelo en esta zona de control. Este análisis es complementado con el cálculo de las métricas de calidad de ajuste.

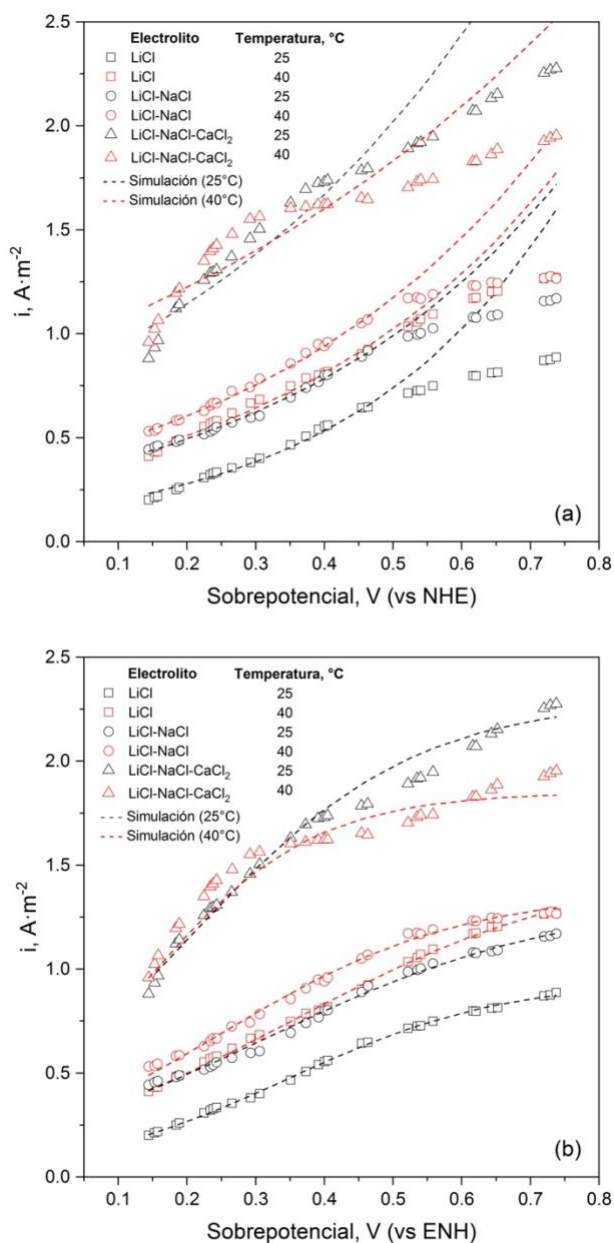


Figura 21. Curvas de polarización experimental y simuladas, $i - \eta$ (vs NHE) $\eta > 100$ mV, para reacción Cl^-/Cl_2 a 25 y 40°C. (a) Ecuación de Tafel y (b) Ecuación de Butler-Volmer-Fick.

Ahora bien, para la reacción de reducción de litio, utilizando los parámetros de la Tabla 7 y el 20% de la data experimental se determinaron las métricas de ajuste empleando los parámetros obtenidos, registrándose en la Tabla 9. A diferencia del análisis para la reacción anódica, en este caso no se presenta el desajuste gráfico al emplear la Ecuación de Tafel observado anteriormente, consistente con la



ausencia de control cinético por transferencia de masa al analizar la Figura 20 durante el barrido catódico.

Tabla 9. Métricas de calidad de ajuste utilizadas para caracterizar el grado de ajuste de parámetros y modelos utilizados para la reacción catódica Li^+/Li^0 .

	χ_v^2	R^2	RMSE	MAE
LiPF_6 en EC:DMC:DEC				
Ecuación de Tafel	0.5567	0.9929	5.7035	4.8212
Ecuación BV – Fick	0.0562	0.9995	1.4517	1.2270

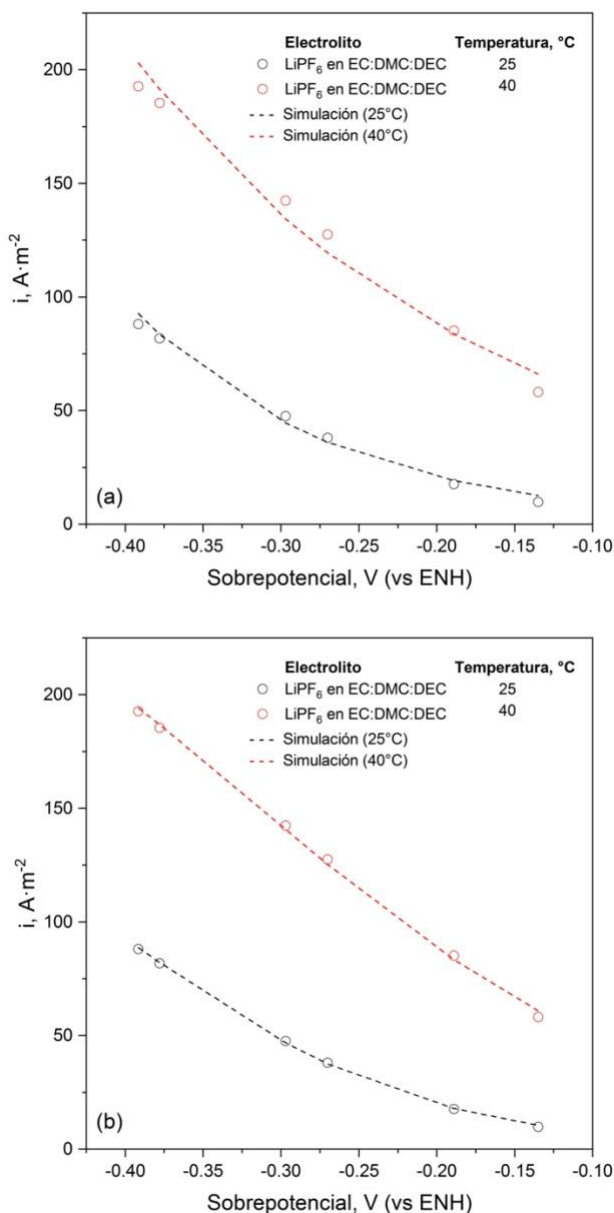


Figura 22. Curvas de polarización experimental y simuladas, $i - \eta$ (vs NHE) $|\eta| > 100$ mV, para reacción Li^+/Li^0 a 25 y 40°C. **(a)** Ecuación de Tafel y **(b)** Ecuación de Butler-Volmer-Fick.

4.2.5 Cronoamperometrías reacción Li^+/Li^0 sobre electrodo de cobre

La caracterización de los depósitos de litio metálico sobre un electrodo de cobre se realizó mediante cronoamperometrías aplicando potenciales entre 190 a -410 mV (vs Li^+/Li^0) desde el potencial de circuito abierto (OCP) a 25 y 40°C, basándose la selección de este rango de potencial en los resultados de las voltametrías cíclicas

realizadas. En la Figuras 23(a) y 23(b) se encuentran los transientes $i-t$ para la electrocristalización de litio desde un electrolito $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ en una solución EC:DMC:DEC, en ellos se observa que al aplicar un mayor potencial aumenta la tasa de nucleación de litio, disminuyendo el tiempo en el que se alcanza el máximo de densidad de corriente.

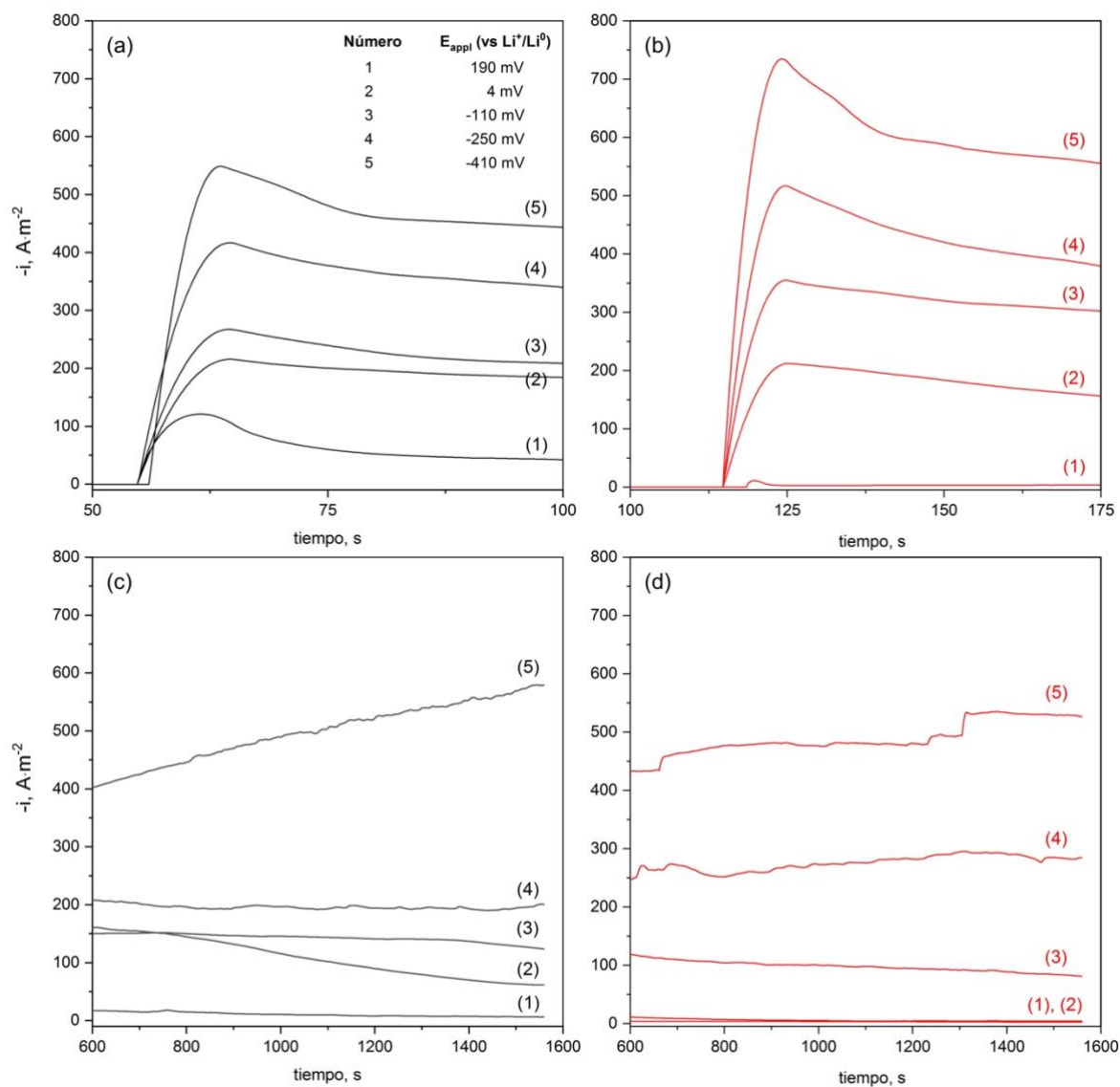


Figura 23. Cronoamperometrías para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre aplicando potencial desde -2.86 a -3.46 V (vs ENH) y electrolito $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ en EC:DMC:DEC. **(a)** $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 50$ a 100 s, **(b)** $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 50$ a 100 s, **(c)** $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 600$ a 1550 s y **(d)** $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 600$ a 1550 s.

Al aplicar $-2.86 V_{ENH}$ ($190 \text{ mV vs Li}^+/\text{Li}^0$) se observa a 25°C un peak el que indica la formación de núcleos de litio sobre el electrodo de cobre sustentando el fenómeno de UPD anteriormente registrado, no obstante, el que la densidad de corriente sea nula para un tiempo mayor a 800 segundos, Figura 23(c), indica los núcleos formados a esta condición son metaestables o inestables pudiendo reaccionar con el ácido fluorhídrico presente en el solvente a nivel de trazas [88] o con otro de los componentes y posteriormente solubilizándose. [89], [90] Esta misma fenomenología es percibida al aplicar potenciales 190 y 4 mV (vs Li^+/Li^0) a 40°C .

Al aplicar $-410 \text{ mV (vs Li}^+/\text{Li}^0)$ se observa que a tiempos prolongados la densidad de corriente vuelve a aumentar, esto es debido a la nodulación de litio en los bordes del electrodo aumentando así el área activa [91], lo que se verificó al finalizar las pruebas electroquímicas, tal como se observa en la Figura 24.

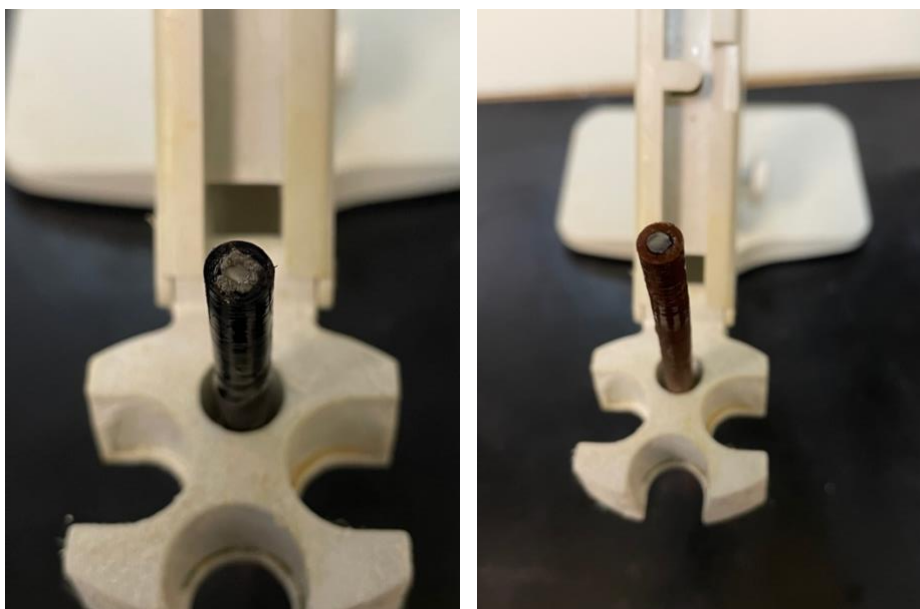


Figura 24. Electrodo al finalizar cronoamperometrías a un potencial de $-410 \text{ mV (vs Li}^+/\text{Li}^0)$, en los que se observa la nodulación de litio en el borde del electrodo.

La ecuación utilizada para caracterizar la cinética del proceso de nucleación y crecimiento de cristal corresponde tal como se explicó con anterioridad, al modelo de Abyaneh y Fleischmann el cual se ajusta a transientes de corriente bajo control



cinético, control el cual se ha definido a partir del análisis del comportamiento observado en los transientes $i-t$ de la Figura 23. [48] Una de las particularidades del modelo a utilizar es que no requiere de suponer una nucleación de tipo instantánea o progresiva como otros modelos que se utilizados para describir procesos de nucleación y crecimiento tridimensional. [83] Adicionalmente, se ha añadido un valor constante i_0 por el periodo previo a que iniciasen los fenómenos de nucleación de litio, siendo el modelo de ajuste,

$$i = i_0 + zFk' \left[1 - \exp \left(-P \left(t^2 - \frac{2t}{A'} + \frac{2}{A'^2} - \frac{2}{A'^2} \exp(-A't) \right) \right) \right] \quad (4.7)$$

Así, utilizando el algoritmo de ajuste de parámetros mediante least squares from SciPy, se ajustó el modelo de Abyaneh y Fleischmann a la data experimental obteniéndose un grado de precisión (R^2) entre valor experimental y calculado de 0.991 ± 0.003 .

Tabla 10. Parámetros electroquímicos para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre a 25 y 40°C.

Temperatura, °C	Potencial, V _{ENH}	k'_{3c} , mol·cm ⁻² ·s ⁻¹	$k_{3c}^2 A_3$, mol ² ·cm ⁻⁶ ·s ⁻³	A'_3 , s ⁻¹
25	-2.86	$9.23 \cdot 10^{-8}$	$9.74 \cdot 10^3$	$2.48 \cdot 10^7$
	-3.01	$1.75 \cdot 10^{-7}$	$4.75 \cdot 10^3$	$3.39 \cdot 10^7$
	-3.16	$2.19 \cdot 10^{-7}$	$9.42 \cdot 10^3$	$6.75 \cdot 10^7$
	-3.30	$3.43 \cdot 10^{-7}$	$2.08 \cdot 10^3$	$1.48 \cdot 10^7$
	-3.46	$4.56 \cdot 10^{-7}$	$5.14 \cdot 10^3$	$2.52 \cdot 10^7$
40	-	-	-	-
	-3.01	$1.75 \cdot 10^{-7}$	$3.93 \cdot 10^3$	$3.15 \cdot 10^7$
	-3.16	$2.88 \cdot 10^{-7}$	$4.92 \cdot 10^3$	$3.57 \cdot 10^7$
	-3.30	$4.24 \cdot 10^{-7}$	$2.02 \cdot 10^3$	$1.44 \cdot 10^7$
	-3.46	$5.84 \cdot 10^{-7}$	$5.08 \cdot 10^3$	$3.22 \cdot 10^7$

En la Figura 25 se grafican los transientes $i-t$ experimentales y calculados. Los parámetros que se encuentran en la Tabla 10 dan cuenta que el aumento del potencial aplicado y temperatura generan un incremento de la tasa de crecimiento perpendicular al sustrato.



A partir de los parámetros de ajuste y por medio de las relaciones planteadas en investigaciones anteriores, se puede determinar si la nucleación es de tipo instantánea o progresiva mediante las siguientes expresiones, [92]

$$\text{Instantánea} \quad \frac{A'}{k\sqrt{\frac{A}{A'}}} \geq \frac{60M}{\rho} \quad (4.8)$$

$$\text{Progresiva} \quad \frac{A'}{k\sqrt{\frac{A}{A'}}} \leq \frac{M}{20\rho} \quad (4.9)$$

Como la relación entre parámetros cinéticos está entre $4 \cdot 10^5 \pm 1 \cdot 10^5 \gg 10^3$, la nucleación de este sistema en el rango de potenciales estudiado es de tipo instantánea, resumiéndose estos resultados en la Tabla 11.

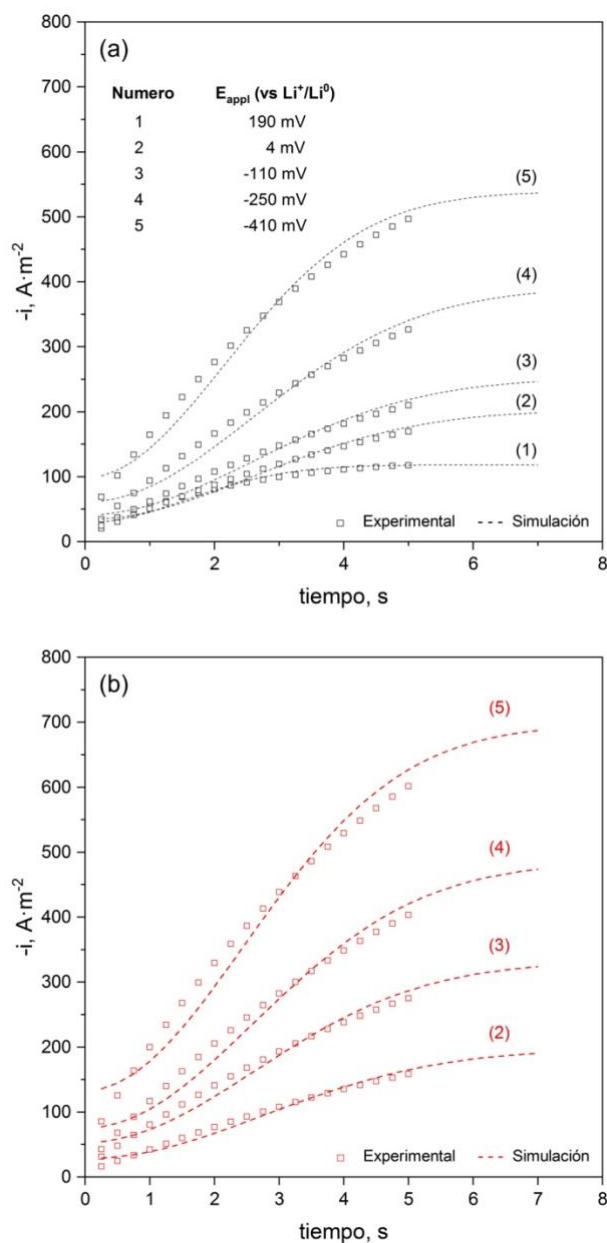


Figura 25. Cronoamperometrías experimentales y simuladas para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre y electrolito $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ en EC:DMC:DEC. **(a)** $T = 25^\circ\text{C}$ y **(b)** $T = 40^\circ\text{C}$.

Tabla 11. Tipo de nucleación y crecimiento de cristal para la electronucleación de litio sobre un electrodo de cobre a 25 y 40°C .

Solvente	Sal	Crecimiento de cristal	Nucleación	R^2
EC:DMC:DEC (1:1:1 en volumen)	LiPF_6 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Nucleación y crecimiento tridimensional desde los centros	Instantánea	0.991 ± 0.003



4.3 Transporte iónico a través de membrana

El transporte por migración de los iones litio y sodio desde el compartimiento anódico al catódico se determinó utilizando una celda tipo Hittorf modificada, densidades de corriente 150, 200 y 250 A/m², los electrolitos anódicos LiCl-H₂O, LiCl-NaCl-H₂O, LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O y 25°C por 120 minutos. El transporte difusional de litio a través de la membrana se cuantificó dejando la celda en reposo durante 12 horas, los análisis posteriores reportan un flujo de litio de $2.266 \cdot 10^{-6}$ mol/min/cm². Además, se determinó la distribución de especies iónicas de los sistemas LiCl-HCl-H₂O, LiCl-NaCl-HCl-H₂O y LiCl-NaCl-CaCl₂-HCl-H₂O a 25 y 40°C a través del software OLI Systems, con la finalidad de identificar especies iónicas y neutras ya que estas últimas no son afectas a la aplicación de un campo eléctrico externo, los resultados obtenidos se reportan en el Anexo 3.

4.3.1 Transporte iónico a través de membrana

En las Tabla 12 y 13 se reportan los flujos por migración de litio y sodio a través de membrana para cada sistema estudiado. Los resultados dan cuenta a simple vista de la relación existente entre la corriente aplicada al sistema y el flujo migratorio de iones a través de la membrana. Si bien el efecto de la corriente sobre el transporte de iones es claro, no lo es así la presencia de impurezas como Na⁺ y/o Ca²⁺ en el compartimiento anódico. Los resultados no concluyentes se deben a que tras la adición de NaCl se cuantifica una disminución en la cantidad transportada de litio hacia el compartimiento catódico en el sistema LiCl-NaCl-H₂O, sin embargo, esta disminución no se exhibe en el sistema LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O de modo que se analizará el comportamiento al contrastar los sistemas LiCl-H₂O y LiCl-NaCl-H₂O. Teniendo en cuenta los resultados del Anexo 3, las variaciones observadas en el sistema LiCl-NaCl-H₂O no tienen sustento en la especiación de los sistemas electrolíticos, pues no se identificó la presencia de complejos de litio los que dificulten el paso a través de membrana. Encontrándose por lo tanto el motivo de la variación registrada en la “competencia” que oponen iones monovalentes como el sodio al transporte de litio, es decir, como la membrana utilizada permite el paso de



sodio al compartimiento catódico, esto se traduce en que parte de la energía disponible (campo eléctrico externo, corriente aplicada) es utilizada por el sodio, lo que se cuantifica a través del número de transporte de litio, el cual se reduce de $6.203 \cdot 10^{-4}$ a $1.230 \cdot 10^{-4}$ y $2.685 \cdot 10^{-1}$ a $1.329 \cdot 10^{-1}$ al aplicar 150 y 250 A/m², respectivamente. Vale destacar estos fenómenos competitivos en el rango de concentraciones utilizados han sido estudiados previamente por Chen, et al. obteniendo resultados similares, al comparar los sistemas LiCl-H₂O y LiCl-NaCl-H₂O. [93]

Tabla 12. Flujo de iones litio por migración a través de membrana en función de densidad de corriente aplicada (con respecto a área de membrana) y sistema electroquímico.

Electrolito	i_m , A/m ²	J_{Li} , mol/min/cm ²
LiCl-H ₂ O	150	$5.786 \cdot 10^{-6}$
	200	$1.034 \cdot 10^{-5}$
	250	$4.175 \cdot 10^{-5}$
LiCl-NaCl-H ₂ O	150	$1.147 \cdot 10^{-6}$
	200	-
	250	$2.078 \cdot 10^{-5}$
LiCl-NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O	150	$8.321 \cdot 10^{-6}$
	200	$2.758 \cdot 10^{-5}$
	250	$4.433 \cdot 10^{-5}$

En relación con el transporte de sodio, en primer lugar, se debe mencionar la poca selectividad de la membrana utilizada para el paso de iones sodio al compartimiento catódico, luego al igual que para el caso del litio aumenta junto con la densidad de corriente aplicada, registrándose un aumento del flujo migratorio de este ion en el sistema LiCl-NaCl-CaCl₂-H₂O, sin embargo, con la data disponible no se puede concluir sobre esta fenomenología, lo cual es una motivante de estudios posteriores.



Tabla 13. Flujo de iones sodio por migración a través de membrana en función de densidad de corriente aplicada (con respecto a área de membrana) y sistema electroquímico.

Electrolito	$i_m, A/m^2$	$J_{Na}, mol/min/cm^2$
LiCl-NaCl	150	$4.270 \cdot 10^{-6}$
	200	$4.441 \cdot 10^{-6}$
	250	$6.240 \cdot 10^{-6}$
LiCl-NaCl-CaCl ₂	150	$2.021 \cdot 10^{-5}$
	200	$6.466 \cdot 10^{-5}$
	250	$9.826 \cdot 10^{-5}$

4.4 Obtención de litio metálico mediante electrodiálisis reactiva

4.4.1 Análisis de variables sobre el proceso de electrodiálisis

En esta sección se analizará el efecto que tienen las variables temperatura, densidad de corriente y presencia de impurezas sobre la morfología del depósito electro-obtenido, así como sobre el proceso de electrodiálisis reactiva propuesto cuantificando su efecto a través de los requerimientos energéticos y otros parámetros.

4.4.1.1 Efecto de variables de estudio sobre la morfología del depósito obtenido

La Figura 26 corresponde a los resultados SEM para los depósitos de litio utilizando el electrolito anódico LiCl, densidades de corriente 75 y 125 A/m² a 25°C. A primera vista se destaca que el electrodo se encuentra completamente cubierto por depósitos de litio en las zonas observadas, siendo además desde un punto de vista morfológico los depósitos comparativos entre sí, caracterizándose por ser inicialmente de tipo celular como los reportados por Xiao et al. [94], con crecimiento preferente o localizado en algunas zonas formando dendritas dando por resultado una superficie no homogénea. Esto último es consistente con los resultados de Ding et al., quienes dan cuenta del efecto sobre la morfología de los depósitos de litio el



uso distintos solventes de tipo orgánico (PC, EC, DMC, entre otros) y sales de litio (LiBOB, LiPF₆, LiAsF₆, entre otros), indicando que al utilizar la sal LiPF₆ en solvente PC se observan clústers dendríticos pese a la capacidad de formar una SEI estable sobre la superficie del litio depositado. [95]

La morfología observada puede atribuirse a una distribución no homogénea de la densidad de corriente en el electrodo, cuya área electroactiva se define inicialmente durante la etapa de nucleación. [96] Otra alternativa que explicaría este crecimiento preferencial en algunas zonas es la alta reactividad del litio, permitiendo su reacción con especies que se encuentran en la fase acuosa formando una SEI sobre la superficie del depósito, la cual, como se explicó anteriormente ante cambios morfológicos o modificaciones volumétricas se fractura, siendo un método de remediación del sistema la deposición de litio preferencial en estos puntos de mayor energía.

Al aplicar 125 A/m² se observa un aumento en el tamaño del crecimiento de dendritas, debido al efecto de esta variable sobre la etapa de crecimiento en procesos de electrocristalización, específicamente en lo que concierne al aumento sobre la tasa de crecimiento perpendicular al sustrato como se determinó en un punto anterior.

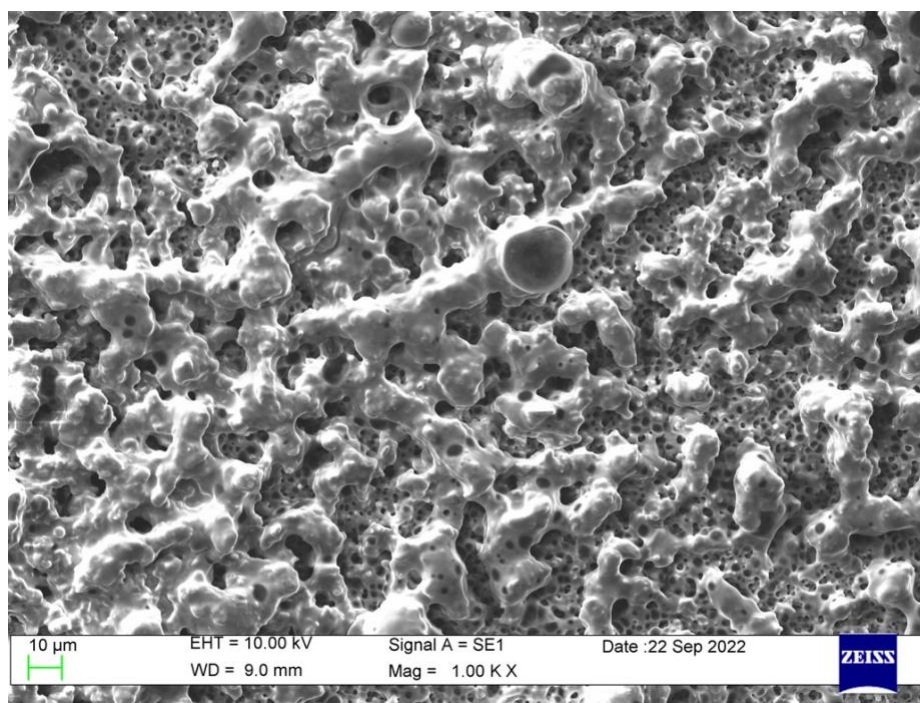
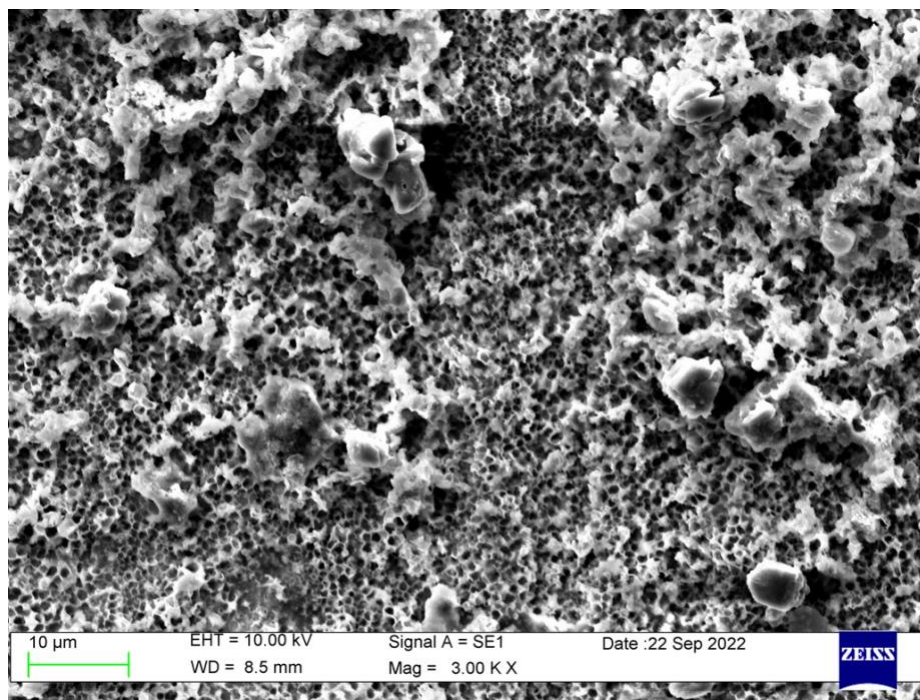


Figura 26. Imágenes SEM a depósitos de litio, obtenidos utilizando electrolito anódico LiCl-H₂O y 25°C (sup.) i = 75 A/m² (inf.) i = 125 A/m².

Al utilizar el sistema LiCl-NaCl-H₂O en el compartimiento anódico, y considerando que como ya se cuantificó anteriormente, los iones sodio se transportan hacia el

compartimiento catódico junto con los iones de litio, a partir del análisis SEM a los depósitos de este sistema aplicando 75 A/m^2 y 25°C (ver Figura 27), los depósitos mantienen la morfología celular observada anteriormente, pero diferenciándose en ser estos homogéneos, disminuyendo considerablemente el crecimiento preferencial dendrítico presente en las imágenes SEM de la Figura 26. Este cambio en la morfología según lo descrito por Stark et al. se debe por la presencia de sodio en el sistema, el cual se deposita paralelamente con el litio, sin formar aleación, bloqueando el crecimiento acelerado en áreas energéticamente preferentes suprimiendo así la formación de dendritas. [97]

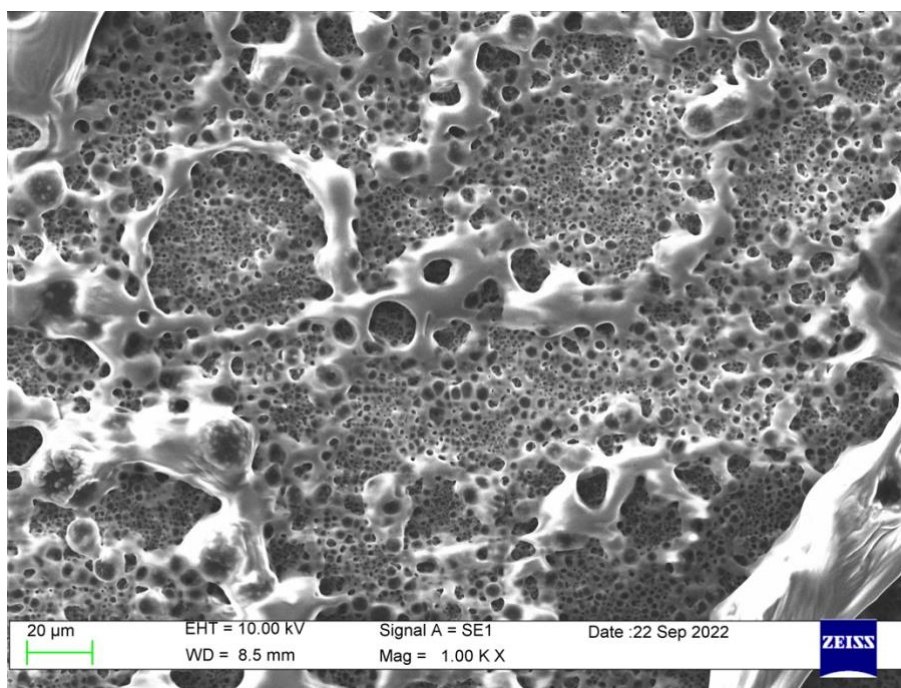
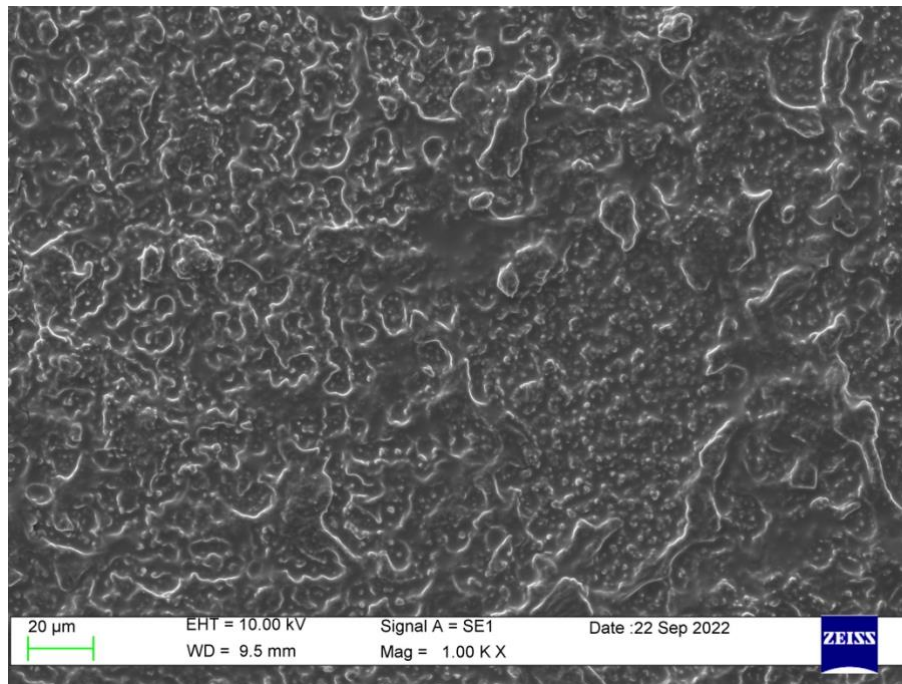


Figura 27. Imágenes SEM a depósitos de litio, obtenidos utilizando electrolito anódico $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$, $i = 75 \text{ A/m}^2$ y 25°C .

Con respecto al análisis de las morfologías obtenidas utilizando el electrolito anódico $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ las imágenes SEM no permiten concluir al respecto, puesto que al analizarlas en primer lugar comparativamente con el trabajo de otros autores, la morfología observada es la que se obtiene luego de llevar a cabo un alto número de ciclos de deposición – disolución de litio. [98] Este fenómeno es consecuencia de reacciones ocurridas no solo durante la electrodeposición de litio y por formación



de SEI como se dio cuenta anteriormente, sino que además de reacciones ocurridas previo al análisis SEM al exponer los depósitos de litio a la atmósfera o durante la preparación de la muestra para ingreso a microscopio ya que estas probetas presentaron problemas asociados con la degradación y desestabilización en exceso de la resina utilizada para aislar electrodos y delimitar área activa para llevar a cabo la electrodeposición de litio.



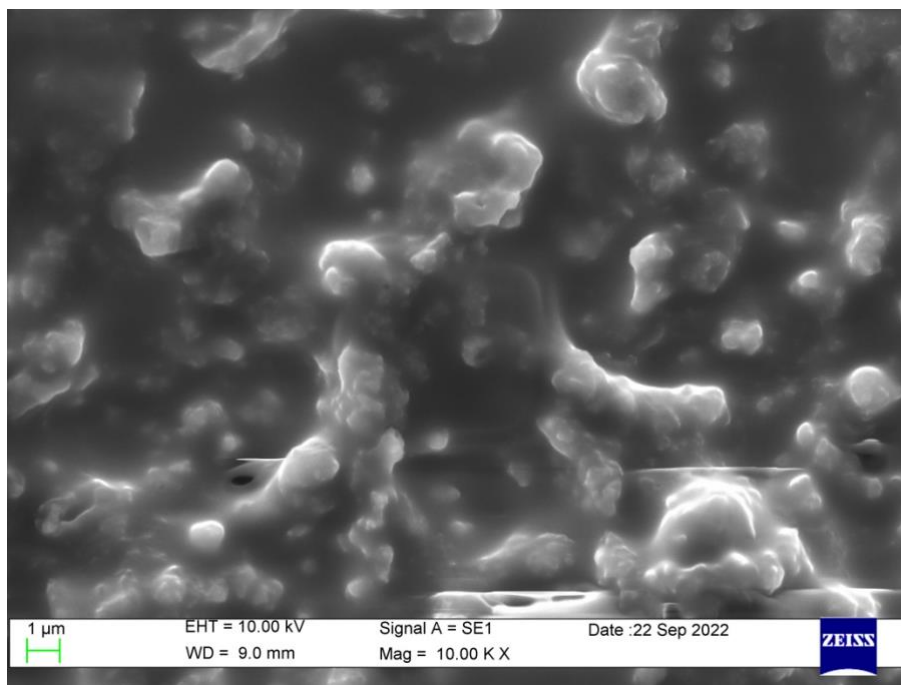


Figura 28. Imágenes SEM a depósitos de litio, obtenidos utilizando electrolito anódico $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $i = 75 \text{ A/m}^2$ y 25°C .

4.4.1.2 Efecto de variables de estudio sobre el proceso electrodiálítico

Las variables estudiadas en la presente investigación y su influencia sobre el proceso de EDR para la electrodeposición de litio metálico a discutir en este punto son: densidad de corriente, temperatura y presencia de impurezas (Na^+ , Ca^{2+}).

a) Densidad de corriente

Los resultados obtenidos dan cuenta que a una temperatura y composición de electrolito anódico fija, un aumento en la densidad de corriente de celda genera un incremento del potencial de celda observado. Este comportamiento esperado, se sustenta en la Ecuación de Butler-Volmer-Fick, para zonas de control cinético mixto. Por lo que un aumento en la corriente aplicada, tal como lo indica la Ecuación de Faraday, aumenta la tasa de deposición de litio metálico, genera un incremento a la vez del potencial de celda.



b) Temperatura

En la Tabla 14 se observa que el aumento en la temperatura produce una disminución de la viscosidad tanto de los electrolitos “catódico” como “anódicos”. Esta reducción a la resistencia de la movilidad iónica produce a su vez un aumento de la conductividad iónica (ρ , S/m) del sistema la cual también fue reportada. Vale mencionar que la conductividad tiene estrecha relación con la resistividad eléctrica y resistencia (R , Ω) del electrolito de la Ecuación (2.33), la que se explica matemáticamente a partir de las Ecuaciones (4.10) y (4.11).

$$K = \frac{1}{\rho} \quad (4.10)$$

$$R = K \frac{l}{A} \quad (4.11)$$

Donde (K , m/S) es la resistividad del electrolito, (l , m) es la distancia entre electrodos y (A , m²) es el área del electrodo. De este modo, como el área y distancia entre electrodos es fija, aumentar la temperatura se traduce en una disminución de la tensión de celda y requerimiento energético del proceso de EDR.

Adicionalmente, dado que el control cinético de las reacciones REDOX en estudio está dado por control mixto, existe una componente difusiva la cual también depende e incrementa con la temperatura de operación.

A pesar de que se demostró la temperatura es beneficiosa para el transporte iónico y disminución del potencial de celda, el uso de la mezcla de solventes orgánicos EC:DMC:DEC en el compartimiento catódico generó al operar a una temperatura de 50°C en el baño termorregulado, la degradación de las piezas acrílicas tal como se registra en la Figura 29, imponiendo así una limitante al proceso de EDR, debiendo reducir la temperatura para los experimentos posteriores de 40 a 35°C.



Figura 29. Registros deterioro de unidades modulares de celda de EDR producto de la acción del solvente en compartimiento catódico y utilizar una temperatura de baño termorregulado superior a 50°C.

c) Presencia de impurezas

Si bien podría considerarse la presencia de impurezas en el sistema a priori como algo negativo, la mayor concentración de iones en solución aumenta la conductividad del electrolito lo cual es favorable, tal como se ya se explicó con



anterioridad. En esta misma línea, en la Tabla 14 se encuentra el resumen de las mediciones de tensión de celda y variación con respecto al sistema de referencia (LiCl-H₂O a 25°C) en las que se observa la sinergia entre temperatura y presencia de impurezas sobre la disminución potencial, siendo esto beneficioso para el consumo energético del proceso.

Tabla 14. Variación en el potencial de celda de EDR en función de la temperatura y sistema electroquímico.

Electrolito	Temperatura, °C	Potencial, V	Variación, %
LiCl	25	5.521	-
	35	5.246	-4.99%
LiCl-NaCl	25	5.418	-1.86%
	35	5.221	-5.44%
LiCl-NaCl-CaCl ₂	25	5.357	-2.98%
	35	5.254	-4.83%

4.4.2 Evolución del ion cloruro durante el proceso de EDR

En la Figura 30 se resumen los resultados obtenidos del análisis a la concentración de ion cloruro en solución, luego de llevar a cabo los experimentos para la determinación de transporte iónico a través de membrana y pruebas de electrodiálisis reactiva, individualizando cada uno de los sistemas electrolíticos, respectivamente. A modo de facilitar la comparación entre la cantidad inicial y final de cloruro, en la gráfica se incluyen tres bandas las que representan el intervalo de confianza para la cantidad inicial de ion cloruro en cada sistema.

Esto fenomenológicamente se explica en las reacciones paralelas a la oxidación de Cl⁻ a Cl₂ formando compuestos como ácido cloroso (o dioxoclorico, HClO₂) o ácido hipocloroso (HClO), disminuyendo considerablemente el gas cloro disponible para ser liberado a la atmósfera. Finalmente, la variación de cloruros se cuantificó en $1.94 \pm 1.05\%$.

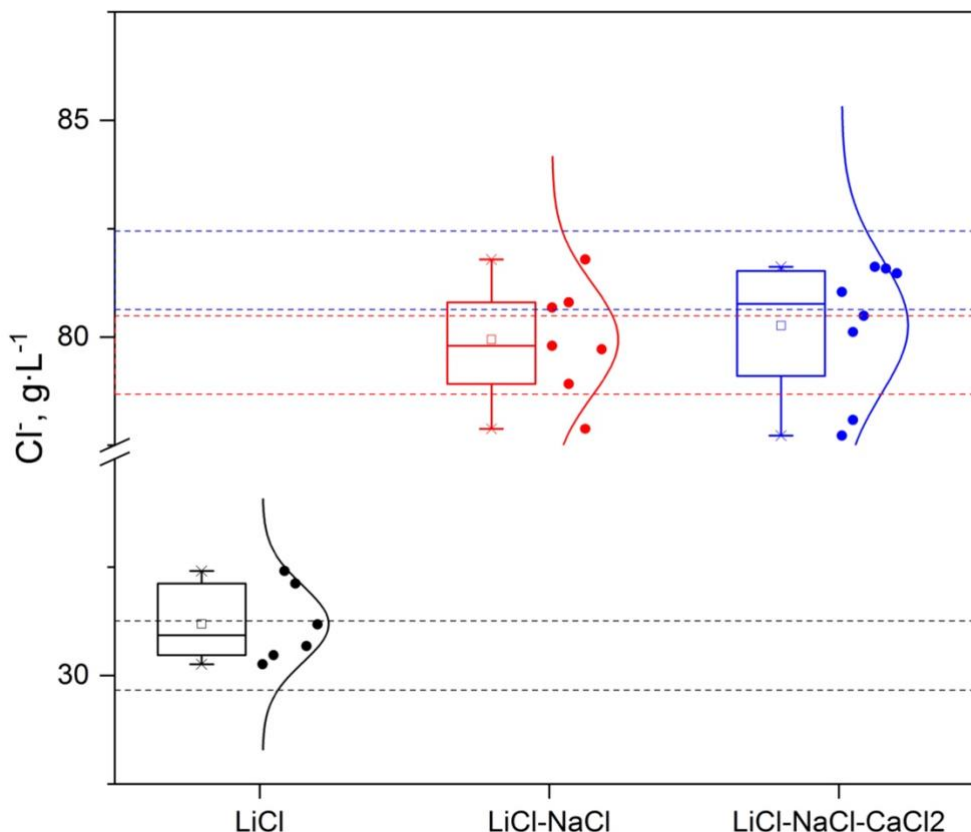


Figura 30. Variación en la concentración de iones cloruro en solución posterior a pruebas electroquímicas.

4.4.3 Análisis de eficiencia del proceso propuesto

La eficiencia del proceso se analizará desde tres aristas: Eficiencia farádica, potencial de celda requerido y composición del cátodo de litio electrodepositado. La eficiencia farádica determinada a partir de la razón entre la cantidad de litio depositada experimentalmente y la calculada de forma teórica a partir del uso de la Ecuación de Faraday.

En la Figura 31 se encuentran las eficiencias farádicas obtenidas en los experimentos de EDR obteniéndose un valor promedio de $83.81\% \pm 15.32\%$, cabe destacar este valor promedio se calculó considerando los casos en que la eficiencia haya sido menor a 100%. Las anomalías presentadas en cinco de los experimentos tienen justificación probable en la disolución del electrodo completo de cobre y cátodo de litio para la determinación de la composición del depósito por



espectrometría de absorción atómica, teniendo en consideración que la operación a 35°C, casi la totalidad de datos anómalos ocurre a esta condición, pudo haber desestabilizado la resina permitiendo el atrape de electrolito cuya composición es 1 M LiPF_6 , es decir, 6.941 mg de litio por mL de electrolito, lo cual es altamente significativo teniendo en cuenta las cantidades de litio depositadas.

Respecto al potencial de celda requerido, pese a que este aumenta a lo largo del tiempo de operación por ser un proceso batch y teniendo en cuenta lo discutido en la sección de transporte iónico, el potencial promedio registrado e ilustrado en la Figura 32 es de 5.35 ± 0.56 V, lo que se traduce en una reducción de 33.12% con respecto al valor reportado para el proceso convencional de obtención de litio metálico. En este mismo sentido, el cálculo del consumo específico de energía considerando solo los casos en que la eficiencia farádica es menor al 100% se cuantificó en 26.03 ± 8.18 kWh/kg_{Li}, es decir, una disminución de 25.62%.

La composición de los cátodos obtenidos da cuenta de un grado de pureza de $97.29 \pm 1.29\%$, la cual es menor a la reportada vía proceso convencional [15] y por Lang et al. [17], sin embargo, este valor es preliminarmente aceptable, teniendo en consideración que la membrana utilizada no es específica para los requerimientos del ion litio lo que permitió el transporte de sodio al compartimiento catódico y su posterior electrodeposición.

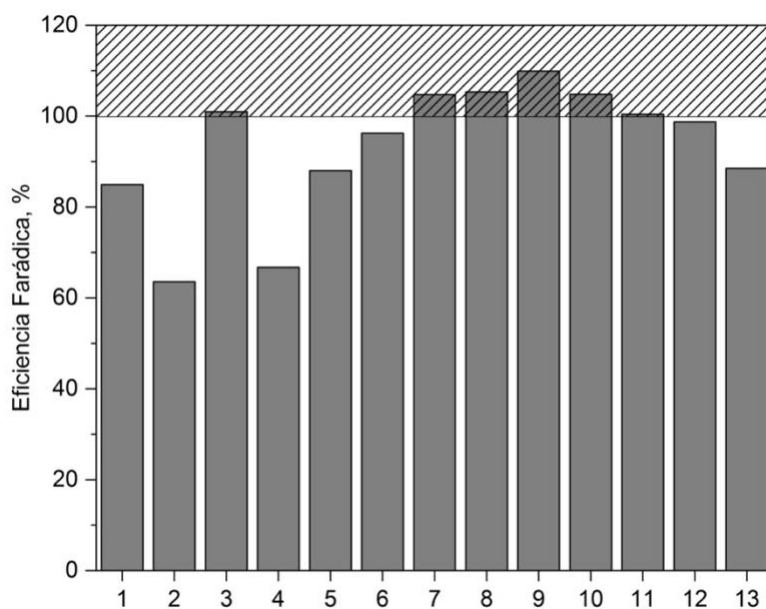


Figura 31. Eficiencia farádica determinada para cada prueba de EDR para la electrodeposición de litio.

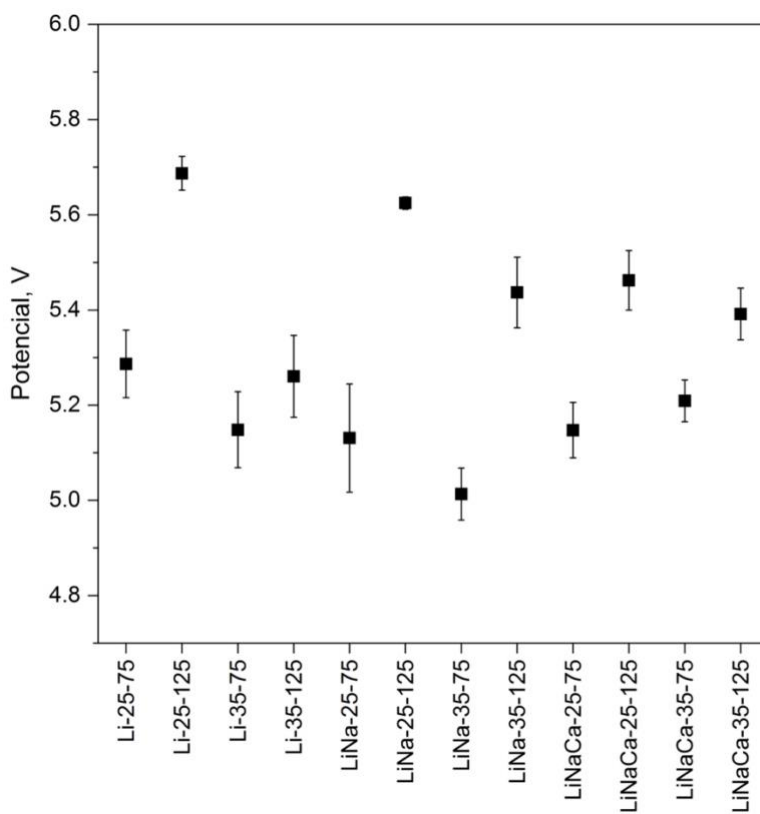


Figura 32. Potencial de celda registrado durante cada prueba de EDR para la electrodeposición de litio.



Finalmente, en la Tabla 15 se resumen las condiciones de operación (alimentación, temperatura, densidad de corriente, potencial aplicado) y la eficiencia registrada del proceso convencional para la obtención de litio metálica y distintas alternativas presentes en la literatura, además de lo obtenido en la presente investigación.

Tabla 15. Comparación entre alternativas para la producción de litio metálico vía procesos electroquímicos.

Proceso	Alimentación	Temperatura, °C	i, mA/cm ²	Potencial, V	Ref.
Industrial	LiCl – KCl	400 – 450	200	6.0 – 10.0	[15]
Eutéticos alternativos	LiCl – KCl – LiOH	400 – 500	300	n.r.	[99]
	LiCl – KCl – CsCl – LiOH				
	LiOH – LiCl	308	1500	3.8 – 4.0	[100]
	Li ₂ CO ₃ – K ₂ CO ₃	765 – 995	76.5 - 756	n.r.	[101]
	LiI – CsI	225	300 – 400	5.0	[102]
	LiF – CaF ₂	900	n.r.	n.r.	[103]
	LiCl – Al ₃	240	5	1.8 – 2.0	[17]
Salmueras	LiCl	Ambiente	0.08 – 0.32	4.5 – 5.3	[19]
	Li ₂ CO ₃	Ambiente	1 – 10	> 10	[14]
Este estudio	LiCl				
	LiCl – NaCl	25 – 35	7.5 – 12.5	4.8 – 5.9	
	LiCl – NaCl – CaCl ₂				

n.r. = no reportado



Capítulo 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio electroquímico de las reacciones REDOX del sistema en estudio dio cuenta de la ocurrencia en el compartimiento anódico de reacciones paralelas a la oxidación de ion cloruro a cloro gaseoso dando paso a la formación de compuestos como el ácido hipocloroso (HClO) y/o ácido cloroso (HClO_2) los que se mantienen en solución, esto último se cuantificó con la medición de la concentración de cloruros cuya variación promedio es de un $1.94 \pm 1.05\%$. Además, teniendo en consideración las corrientes límites obtenidas: $1.037 \pm 0.002 \text{ A/m}^2$ (25°C) y 1.916 ± 0.016 (40°C), la reacción anódica del sistema es la descomposición del agua. Con respecto a la reacción catódica, se observó que la reducción de litio se lleva a cabo a subpotenciales ($190 \text{ mV vs Li}^+/\text{Li}^0$), es decir, por debajo del potencial de equilibrio dado por la Ecuación de Nernst. No se registraron fenómenos de exclusivo control difusional en el rango de potencial estudiado y las eficiencias coulombicas de 71.2% y 76.4% para 25 y 40°C dan cuenta de un proceso no reversible por la reacción del litio metálico con componentes del sistema en el que se encuentra.

El uso de los parámetros cinéticos obtenidos desde las voltametrías cíclicas permite la simulación de las reacciones REDOX Cl^-/Cl_2 y Li^+/Li^0 al utilizar el modelo cinético para control mixto (Butler-Volmer-Fick) tanto a 25 como 40°C .

Las cronoamperometrías realizadas permitieron corroborar la reducción de litio bajo una condición de *underpotential deposition* (UDP), no obstante, a tiempos de experimento prolongados se registra una caída a densidad de corriente nula, lo que indica los núcleos formados bajo este potencial son inestables y se solubilizan, registrándose este mismo fenómeno al aplicar 190 y 4 mV (vs Li^+/Li^0) a 40°C . Así, y teniendo en consideración la formación de nódulos a -410 mV (vs Li^+/Li^0), se define una ventana de sobrepotencial entre -110 a $-250 \text{ mV vs Li}^+/\text{Li}^0$.

En relación con la caracterización cinética del proceso de nucleación y crecimiento, a través del uso del modelo de Abyaneh y Fleischmann se caracterizó esta se



encuentra controlada por transferencia de carga y es de tipo instantánea, seguido de un crecimiento tridimensional.

Mientras que la densidad de corriente aplicada tiene un claro efecto sobre el transporte de iones a través de membrana, el efecto de la presencia de impurezas como Na^+ y Ca^{2+} no fue concluyente, pues pese a que en la especiación de los sistemas estudiados tanto a 25 como 40°C mediante OLI Systems, no se identificaron complejos iónicos que alterasen el transporte de litio hacia el compartimiento catódico, se reportaron variaciones al comparar los distintos sistemas electrolíticos a una misma densidad de corriente aplicada, reduciéndose el número de transporte entre los sistemas $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ y $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ asociados a la competencia que ejerce el ion sodio sobre el transporte de litio, sin embargo, al comparar con el sistema $\text{LiCl-NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ las variaciones no permiten concluir al respecto. Ahora bien, la migración de iones sodio hacia el compartimiento catódico da cuenta de la baja selectividad de la membrana utilizada frente al paso de iones sodio en relación con iones litio transportados.

Con respecto a la morfología del depósito electro-obtenido, mediante análisis SEM se observaron depósitos con morfología inicialmente celular y con crecimiento localizado dando como resultado un crecimiento dendrítico y una superficie no homogénea. Este tipo de crecimiento se generan por la distribución de corriente sobre el electrodo o por la remediación ante fractura de capas SEI formadas sobre la superficie del electrodo. El aumento en la densidad de corriente genera una mayor tasa de crecimiento dendrítico, mientras que la presencia de impurezas como sodio disminuye considerablemente el crecimiento preferencial dendrítico, puesto que su deposición ocurre en zonas energéticamente preferentes bloqueando así este tipo de crecimiento, sin formar aleación con el litio.

El diseño de proceso y celda propuestos permiten la operación utilizando de alimentación un electrolito con 1.0% en peso de litio, obteniéndose una eficiencia farádica de $83.81\% \pm 15.32\%$, tensión de celda 5.35 ± 0.56 V y consumo específico de energía entre 26.03 ± 8.18 kWh/kg_{Li}. Estos valores significan una disminución de



33.12% y 25.62% para la tensión de celda y CEE, respectivamente. En lo que respecta a la composición de litio, los cátodos poseen un $97.29 \pm 1.29\%$ de litio, lo cual es preliminarmente aceptable, teniendo en consideración que la membrana utilizada no es específica para los requerimientos del transporte de ion litio.

Ahora bien, con respecto a las recomendaciones se propone,

- a) Evaluar la adición de iones al punto de simular un electrolito como las utilizados en procesos convencionales previo a la precipitación de Li_2CO_3 o emular las concentraciones del “licor madre”. Con tal de determinar su efecto sobre los fenómenos electroquímicos que se presenten dentro del compartimiento aniónico, permitiendo así complejizar el modelo cinético de control mixto añadiendo las variables temperatura y concentración a los parámetros de este.
- b) Modificar la membrana utilizada a una específica para litio, la cual permita incorporar más iones y mejorar la selectividad de separación.
- c) Modificar el material con el cual se elabore de el compartimiento catódico a uno que no se vea afectado por la acción del solvente orgánico, permitiendo esto aumentar la temperatura de operación a $40 - 50^\circ\text{C}$.
- d) Orientar el proceso hacia una operación en continuo con miras a llevar esta vía a escala industrial, teniendo en cuenta debe considerarse análisis respecto a vida útil de membrana y variación de requerimientos energéticos. Además de continuar el estudio relacionado a variación de cloruro en solución.



Referencias

- [1] World Bank, “International Association of Public Transport. 2018. Electric Mobility and Development. ESMAP Paper,” *ESMAP Paper*, 2018, Accessed: Dec. 09, 2022. [Online]. Available: <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30922>
- [2] B. Scrosati and J. Garche, “Lithium batteries: Status, prospects and future,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9. pp. 2419–2430, May 01, 2010. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [3] Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO), “Mercado internacional del Litio y su potencial en Chile,” Santiago, 2018. Accessed: Dec. 09, 2022. [Online]. Available: <https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Informe%20Litio%209%2001%202019.pdf>
- [4] I. Wilkomirsky, “Capítulo 3 - Metalurgia Extractiva del Litio,” in *Extracción y refinación de metales no ferrosos*, 1st ed., Concepción: Universidad de Concepción, 2019, pp. 126–165.
- [5] P. Christmann, E. Gloaguen, J.-F. Labbé, J. Melleton, and P. Piantone, “Chapter 1 - Global Lithium Resources and Sustainability Issues,” in *Lithium Process Chemistry*, A. Chagnes and J. Światowska, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2015, pp. 1–40. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00001-3>.
- [6] T. Furukawa, Y. Hirakawa, H. Kondo, T. Kanemura, and E. Wakai, “Chemical reaction of lithium with room temperature atmosphere of various humidities,” *Fusion Engineering and Design*, vol. 98–99, pp. 2138–2141, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.fusengdes.2014.11.019.



- [7] K. Chang and B. Hallstedt, "Thermodynamic assessment of the LiO system," *CALPHAD*, vol. 35, no. 2, pp. 160–164, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.calphad.2011.02.003.
- [8] N. Greenwood and A. Earnshaw, "4. Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Caesium and Francium," in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, N. N. GREENWOOD and A. EARNshaw, Eds. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 68–106. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50010-9>.
- [9] D. E. Garrett, "Part 1 - Lithium," in *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, D. E. Garrett, Ed. Oxford: Academic Press, 2004, pp. 1–235. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012276152-2/50037-2>.
- [10] L. Osses, "El litio en Chile y el mundo: Proyecciones hacia 2025," *Minería Chilena*, 2018. Accessed: Dec. 09, 2022. [Online]. Available: <https://www.mch.cl/reportajes/litio-chile-mundo-proyecciones-hacia-2025/#>
- [11] Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO), "Antecedentes para una Política Pública en Minerales Estratégicos: Litio," Santiago, Oct. 2009. Accessed: Dec. 09, 2022. [Online]. Available: https://ciperchile.cl/pdfs/litio/estudio_cochilco.PDF
- [12] D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, "Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries," *Nature Nanotechnology*, vol. 12, no. 3. Nature Publishing Group, pp. 194–206, Mar. 07, 2017. doi: 10.1038/nnano.2017.16.
- [13] W. A. Averill and D. L. Olson, "A review of extractive processes for lithium from ores and brines," *Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 305–313, 1978, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(78\)90027-0](https://doi.org/10.1016/0360-5442(78)90027-0).
- [14] O. Mashtalir, M. Nguyen, E. Bodoïn, L. Swonger, and S. P. O'Brien, "High-Purity Lithium Metal Films from Aqueous Mineral Solutions," *ACS Omega*, vol. 3, no. 1, pp. 181–187, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01501.



- [15] X. Zhang, A. Han, and Y. Yang, "Review on the production of high-purity lithium metal," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 43, pp. 22455–22466, 2020, doi: 10.1039/D0TA07611B.
- [16] R. Baker, "Ion Exchange Membrane Processes–Electrodialysis," in *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 393–423. doi: <https://doi.org/10.1002/0470020393.ch10>.
- [17] J. Lang *et al.*, "High-purity electrolytic lithium obtained from low-purity sources using solid electrolyte," *Nat Sustain*, vol. 3, no. 5, pp. 386–390, May 2020, doi: 10.1038/s41893-020-0485-x.
- [18] Y. Yang, "Production of lithium metal with ion-selective solid electrolytes," *Green Energy and Environment*, vol. 5, no. 4. KeAi Publishing Communications Ltd., pp. 382–384, Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.gee.2020.04.011.
- [19] S. Yang, F. Zhang, H. Ding, P. He, and H. Zhou, "Lithium Metal Extraction from Seawater," *Joule*, vol. 2, no. 9. Cell Press, pp. 1648–1651, Sep. 19, 2018. doi: 10.1016/j.joule.2018.07.006.
- [20] D. Buckey, J. D. Genders, and D. Atherton, "Method of making high purity lithium hydroxide and hydrochloric acid," 0044882 A1, Feb. 24, 2011
- [21] P. Brown and D. Boryta, "Production of low boron lithium carbonate from lithium-containing brine," 5219550, Jun. 15, 1993
- [22] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, "Ion Transport in Solutions," in *Modern Electrochemistry 1: Ionics*, Boston, MA: Springer US, 1998, pp. 361–599. doi: 10.1007/0-306-46909-X_4.



- [23] D. Pletcher and F. C. Walsh, "Fundamental concepts," in *Industrial Electrochemistry*, D. Pletcher and F. C. Walsh, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, pp. 1–59. doi: 10.1007/978-94-011-2154-5_1.
- [24] V. Bagotsky, "Polarization of Electrodes," in *Fundamentals of Electrochemistry*, 2005, pp. 79–98. doi: <https://doi.org/10.1002/047174199X.ch6>.
- [25] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Introduction and overview of electrode processes," in *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2001, pp. 19–24.
- [26] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, "The Electrified Interface," in *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodics*, J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, Eds. Boston, MA: Springer US, 2000, pp. 771–1033. doi: 10.1007/0-306-47605-3_1.
- [27] F. C. Walsh, "The Kinetics of Electrode Reactions: Part II—Mass Transfer and Mixed Control," *Transactions of the IMF*, vol. 70, no. 2, pp. 95–99, Jan. 1992, doi: 10.1080/00202967.1992.11870952.
- [28] R. Winand, "Electrocrystallization - theory and applications," *Hydrometallurgy*, vol. 29, no. 1, pp. 567–598, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90033-V](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90033-V).
- [29] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, "Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena," *Electrochim Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2559–2574, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00353-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00353-4).
- [30] R. Rodríguez-Amaro and J. J. Ruiz, "Chapter 12 - Study of two-dimensional phases on electrodes," in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, H. S. Nalwa, Ed. Burlington: Academic Press, 2001, pp. 649–684. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012513910-6/50019-0>.



- [31] B. E. Conway and J. O. Bockris, "On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition," *Electrochim Acta*, vol. 3, no. 4, pp. 340–366, 1961, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)85009-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)85009-3).
- [32] J. O. Bockris and G. A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization," 1967.
- [33] M. Paunovic and M. Schlesinger, "7. Nucleation and Growth Models," in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 113–135.
- [34] R. J. Mortimer, "Spectroelectrochemistry, Applications," in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. Koppenaal, Eds. Oxford: Academic Press, 2017, pp. 160–171. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00288-0>.
- [35] W. Plieth, "7. Nucleation and Growth of Metals," in *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, 2008, pp. 195–229. doi: [10.1016/B978-044452792-9.50009-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-44452792-9.50009-9).
- [36] L. Heerman and A. Tarallo, "Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 470, no. 1, pp. 70–76, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00221-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00221-1).
- [37] M. E. Hyde and R. G. Compton, "A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 549, pp. 1–12, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00250-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00250-X).
- [38] D. Rehnlund, C. Ihrfors, J. Maibach, and L. Nyholm, "Dendrite-free lithium electrode cycling via controlled nucleation in low LiPF₆ concentration



- electrolytes,” *Materials Today*, vol. 21, no. 10, pp. 1010–1018, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.08.003>.
- [39] Y. Tian, “Understanding and Controlling Lithium Microstructure during Electroplating for Energy Applications,” University of Arkansas, Fayetteville, 2019. Accessed: Dec. 10, 2022. [Online]. Available: <https://scholarworks.uark.edu/etd/3428>
- [40] C. Aravena, “Estudio y caracterización de ánodos de litio metálico,” Universidad de Chile, Santiago, 2015.
- [41] V. A. Isaev, O. v Grishenkova, and Y. P. Zaykov, “On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 818, pp. 265–269, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.051>.
- [42] G. J. Hills, D. J. Schiffrin, and J. Thompson, “Electrochemical nucleation from molten salts—I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates,” *Electrochim Acta*, vol. 19, no. 11, pp. 657–670, 1974, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(74\)80008-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)80008-3).
- [43] B. Scharifker and G. Hills, “Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,” *Electrochim Acta*, vol. 28, no. 7, pp. 879–889, 1983, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9).
- [44] M. M. Tylka, J. L. Willit, and M. A. Williamson, “Electrochemical Nucleation and Growth of Uranium and Plutonium from Molten Salts,” *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 8, pp. H5327–H5335, 2017, doi: 10.1149/2.0471708jes.
- [45] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, and B. R. Scharifker, “Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 345–351, 2013, doi: 10.1007/s10008-012-1881-6.



- [46] X. Zhou, Y. Wang, Z. Liang, and H. Jin, "Electrochemical deposition and nucleation/growth mechanism of Ni-Co-Y₂O₃ multiple coatings," *Materials*, vol. 11, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.3390/ma11071124.
- [47] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-Romo, "Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition," *Electrochim Acta*, vol. 50, no. 24, pp. 4736–4745, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>.
- [48] M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann, "The electrocrystallisation of nickel: Part I. Generalised models of electrocrystallisation," *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 119, no. 1, pp. 187–195, 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80133-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80133-7).
- [49] T. Fujieda *et al.*, "Surface of lithium electrodes prepared in Ar + CO₂ gas," *J Power Sources*, vol. 52, no. 2, pp. 197–200, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)01961-4](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01961-4).
- [50] E. Peled, "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model," *J Electrochem Soc*, vol. 126, no. 12, p. 2047, Dec. 1979, doi: 10.1149/1.2128859.
- [51] E. Peled and D. Golodnitsky, "SEI on lithium, graphite, disordered carbons and til-based alloys," in *Lithium-Ion Batteries*, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2004, pp. 1–69. doi: doi:10.1142/9781860946448_0001.
- [52] D. Aurbach and A. Zaban, "Impedance spectroscopy of lithium electrodes: Part 1. General behavior in propylene carbonate solutions and the correlation to surface chemistry and cycling efficiency," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 348, no. 1, pp. 155–179, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80129-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80129-6).



- [53] D. Aurbach and Y. S. Cohen, "Identification of surface films on electrodes in non-aqueous electrolyte solutions: spectroscopic, electronic and morphological studies," in *Lithium-Ion Batteries*, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2004, pp. 70–139. doi: doi:10.1142/9781860946448_0002.
- [54] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, "A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions," *Solid State Ion*, vol. 148, no. 3, pp. 405–416, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2).
- [55] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, and P. Aped, "The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 339, no. 1, pp. 451–471, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80467-I](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80467-I).
- [56] S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z.-I. Takehara, "Influence of initial surface condition of lithium metal anodes on surface modification with HF," *J Appl Electrochem*, vol. 29, no. 7, pp. 867–879, 1999, doi: 10.1023/A:1003565229172.
- [57] Q.-C. Liu *et al.*, "Artificial Protection Film on Lithium Metal Anode toward Long-Cycle-Life Lithium–Oxygen Batteries," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 35, pp. 5241–5247, Sep. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201501490>.
- [58] C. Yan *et al.*, "Lithium Nitrate Solvation Chemistry in Carbonate Electrolyte Sustains High-Voltage Lithium Metal Batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 43, pp. 14055–14059, Oct. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201807034>.



- [59] T. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective," *J Memb Sci*, vol. 263, no. 1, pp. 1–29, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.002>.
- [60] V. Bagotsky, "Conductive Polymers," in *Fundamentals of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 449–465. doi: <https://doi.org/10.1002/047174199X.ch26>.
- [61] G. Cifuentes, P. Bustos, J. Hernández, and N. Guajardo, "Zinc electrowinning using reactive electrodialysis (RED)," *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 59, no. 2, pp. 2490–2493, Jul. 2014.
- [62] D. A. Boryta, T. F. Kullberg, and A. M. Thurston, "Production of lithium compounds directly from lithium containing brines," 7449161 B2, Nov. 11, 2007
- [63] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, and H. Yamamoto, "Solubility of Oxygen in Organic Solvents and Calculation of the Hansen Solubility Parameters of Oxygen," *Ind Eng Chem Res*, vol. 53, no. 49, pp. 19331–19337, Dec. 2014, doi: 10.1021/ie502386t.
- [64] B. v Ratnakumar, M. C. Smart, and S. Surampudi, "Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation," *J Power Sources*, vol. 97–98, pp. 137–139, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00682-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00682-6).
- [65] C. M. Furgason and J. W. Moore, "The photochemical reaction of hydrogen and chlorine: A lecture demonstration," *J Chem Educ*, vol. 20, no. 1, p. 41, Jan. 1943, doi: 10.1021/ed020p41.
- [66] J. G. Speight, "Chapter Three - Industrial Inorganic Chemistry," in *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers*, J. G. Speight, Ed. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 111–169. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849891-0.00003-5>.



- [67] Membranes International Inc., “CMI-7000 Cation Exchange Membranes, Technical Specifications,” 2022. <https://ionexchangemembranes.com/cmi-7000-cation-exchange-membranes-technical-specifications/?print=pdf>. (accessed Dec. 10, 2022).
- [68] rald Pourcelly, C. Gavach, and ric Lebon, “Electrotransport of proton and divalent cations through modified cation-exchange membranes,” 1995.
- [69] G. M. Anderson, S. Castet, J. Schott, and R. E. Mesmer, “The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures,” *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 55, no. 7, pp. 1769–1779, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90022-W](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90022-W).
- [70] J. Frenkel, “The Viscosity of Liquids,” *Nature*, vol. 125, no. 3154, pp. 581–582, 1930, doi: 10.1038/125581b0.
- [71] M. S. Ding and T. R. Jow, “Conductivity and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiPF₆,” *J Electrochem Soc*, vol. 150, no. 5, p. A620, 2003, doi: 10.1149/1.1566019.
- [72] E. R. Logan *et al.*, “A Study of the Physical Properties of Li-Ion Battery Electrolytes Containing Esters,” *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 2, pp. A21–A30, 2018, doi: 10.1149/2.0271802jes.
- [73] A. Chaussé, M. Berhil, and R. Messina, “A study of the Li/Li⁺ couple in DMC and PC solvents: Part 2: Electrochemical studies of the Li/Li⁺ couple in LiAsF₆/DMC and LiAsF₆/PC solutions,” *Electrochim Acta*, vol. 44, no. 14, pp. 2365–2370, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00360-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00360-0).
- [74] Y. Feng, D. W. Smith, and J. R. Bolton, “Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light,” *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol. 6, no. 3, pp. 277–284, 2007, doi: 10.1139/S06-052.



- [75] C. C. Miller and J. Walker, "The Stokes-Einstein law for diffusion in solution," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 106, no. 740, pp. 724–749, Dec. 1924, doi: 10.1098/rspa.1924.0100.
- [76] M. B. Singh, V. H. Dalvi, and V. G. Gaikar, "Investigations of clustering of ions and diffusivity in concentrated aqueous solutions of lithium chloride by molecular dynamic simulations," *RSC Adv*, vol. 5, no. 20, pp. 15328–15337, 2015, doi: 10.1039/c4ra15124k.
- [77] L. Cifuentes and J. Simpson, "Temperature dependence of the cathodic and anodic kinetics in a copper electrowinning cell based on reactive electro dialysis," *Chem Eng Sci*, vol. 60, no. 17, pp. 4915–4923, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.ces.2005.04.031.
- [78] P. Virtanen *et al.*, "SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python," *Nat Methods*, vol. 17, no. 3, pp. 261–272, Mar. 2020, doi: 10.1038/s41592-019-0686-2.
- [79] H. H. Bauer, "The electrochemical transfer-coefficient," *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 16, no. 3, pp. 419–432, 1968, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(68\)80090-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(68)80090-7).
- [80] J. O. Bockris and Z. Nagy, "Symmetry factor and transfer coefficient. A source of confusion in electrode kinetics," *J Chem Educ*, vol. 50, no. 12, p. 839, Dec. 1973, doi: 10.1021/ed050p839.
- [81] R. Guidelli *et al.*, "Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report)," in *Pure and Applied Chemistry*, Feb. 2014, vol. 86, no. 2, pp. 245–258. doi: 10.1515/pac-2014-5026.
- [82] M. J. K. Moreno, "Sobre la electrodeposición metálica a subpotenciales," *Revista de Química*, vol. 18, no. 2, Jun. 2004.



- [83] A. M. Christie and C. A. Vincent, "The Li/Li⁺ couple in propylene carbonate electrolytes and poly(methyl methacrylate) gels," *J Appl Electrochem*, vol. 26, no. 3, pp. 255–267, 1996, doi: 10.1007/BF00242094.
- [84] A. M. Christie, A. Lisowska-Oleksiak, and C. A. Vincent, "The lithium/polymer electrolyte interface," *Electrochim Acta*, vol. 40, no. 13, pp. 2405–2411, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00204-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00204-R).
- [85] E. Peled, "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model," *J Electrochem Soc*, vol. 126, no. 12, p. 2047, 1979, doi: 10.1149/1.2128859.
- [86] T. Fujieda *et al.*, "Surface of lithium electrodes prepared in Ar + CO₂ gas," *J Power Sources*, vol. 52, pp. 197–200, 1994.
- [87] X. Yang, Z. Wen, X. Zhu, and S. Huang, "Electrodeposition of lithium film under dynamic conditions and its application in all-solid-state rechargeable lithium battery," *Solid State Ion*, vol. 176, no. 11, pp. 1051–1055, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.009>.
- [88] Xiamen Tmax Battery Equipments Limited, "Electrolyte LiPF₆ for Lithium-ion Battery R&D," *Electrolyte LiPF₆ for Lithium-ion Battery R&D*, 2022. https://www.tmaxcn.com/electrolyte-lipf6-for-lithium-ion-battery-r-d_p1240.html
- [89] D. Aurbach and M. Moshkovich, "A Study of Lithium Deposition-Dissolution Processes in a Few Selected Electrolyte Solutions by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," *J Electrochem Soc*, vol. 145, no. 8, p. 2629, Aug. 1998, doi: 10.1149/1.1838692.
- [90] S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z. Takehara, "Surface Condition Changes in Lithium Metal Deposited in Nonaqueous Electrolyte Containing HF by Dissolution-Deposition Cycles," 1999.



- [91] J. D. Genders, W. M. Hedges, and D. Pletcher, "Application of microelectrodes to the study of the Li, Li⁺ couple in ether solvents. Part 1," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 80, no. 12, pp. 3399–3408, 1984, doi: 10.1039/F19848003399.
- [92] M. Y. Abyaneh, "Extracting nucleation rates from current–time transients: Part I: the choice of growth models," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 530, no. 1, pp. 82–88, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00972-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00972-5).
- [93] Q. B. Chen, Z. Y. Ji, J. Liu, Y. Y. Zhao, S. Z. Wang, and J. S. Yuan, "Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium," *J Memb Sci*, vol. 548, pp. 408–420, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2017.11.040.
- [94] D. Xiao *et al.*, "Establishing the Preferential Adsorption of Anion-Dominated Solvation Structures in the Electrolytes for High-Energy-Density Lithium Metal Batteries," *Adv Funct Mater*, vol. 31, no. 30, Jul. 2021, doi: 10.1002/adfm.202011109.
- [95] F. Ding *et al.*, "Effects of Carbonate Solvents and Lithium Salts on Morphology and Coulombic Efficiency of Lithium Electrode," *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 10, pp. A1894–A1901, 2013, doi: 10.1149/2.100310jes.
- [96] D. Pletcher, J. F. Rohan, and A. G. Ritchie, "Microelectrode studies of the lithium/propylene carbonate system—part II. studies of bulk lithium deposition and dissolution," *Electrochim Acta*, vol. 39, no. 13, pp. 2015–2023, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85082-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85082-8).
- [97] J. K. Stark, Y. Ding, and P. A. Kohl, "Nucleation of Electrodeposited Lithium Metal: Dendritic Growth and the Effect of Co-Deposited Sodium," *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 9, pp. D337–D342, 2013, doi: 10.1149/2.028309jes.



- [98] A. A. Assegie, J. H. Cheng, L. M. Kuo, W. N. Su, and B. J. Hwang, "Polyethylene oxide film coating enhances lithium cycling efficiency of an anode-free lithium-metal battery," *Nanoscale*, vol. 10, no. 13, pp. 6125–6138, Apr. 2018, doi: 10.1039/c7nr09058g.
- [99] O. Takeda, M. Li, T. Toma, K. Sugiyama, M. Hoshi, and Y. Sato, "Electrowinning of Lithium from LiOH in Molten Chloride," *J Electrochem Soc*, vol. 161, no. 14, pp. D820–D823, 2014, doi: 10.1149/2.0871414jes.
- [100] T. Laude, T. Kobayashi, and Y. Sato, "Electrolysis of LiOH for hydrogen supply," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 585–588, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.028>.
- [101] W. H. Kruesi and D. J. Fray, "The electrowinning of lithium from chloride-carbonate melts," *Metallurgical Transactions B*, vol. 24, no. 4, pp. 605–615, 1993, doi: 10.1007/BF02673176.
- [102] J. F. Cooper, B. B. Ebbinghaus, K. E. Peterman, S. L. Weinland, and P. McKenzie, "Development of a bipolar cell for lithium production," 1995.
- [103] K. Sintim-Damoa, S. Reddy, and E. S. McCormick, "Electrolytic production of lithium metal," Jun. 19, 1984



Anexos

Anexo N°1. Piezas de celda de electrodiálisis reactiva (EDR)

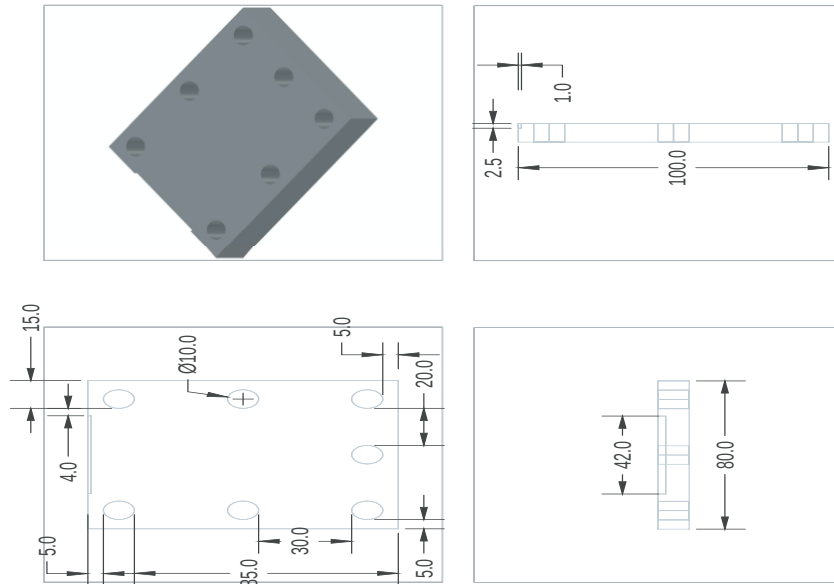


Figura 33. Vistas isométricas pieza posterior compartimiento anódico, medidas en mm.

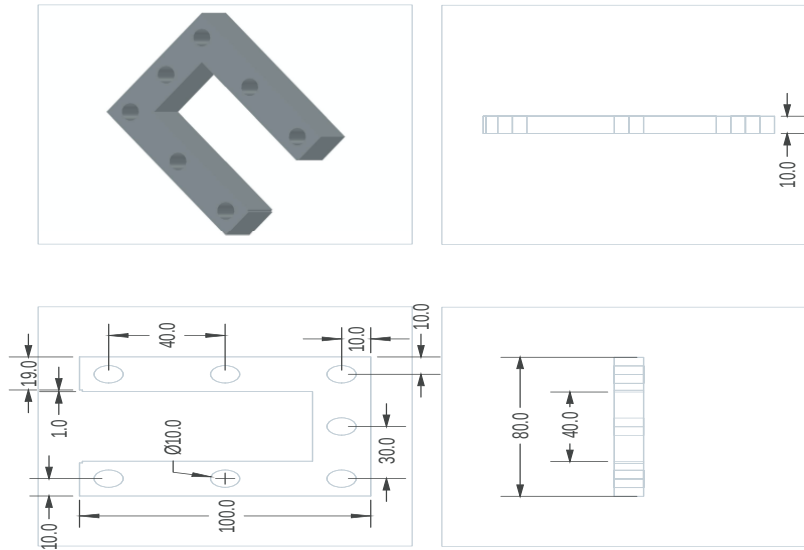


Figura 34. Vistas isométricas pieza modular compartimiento anódico, medidas en mm.

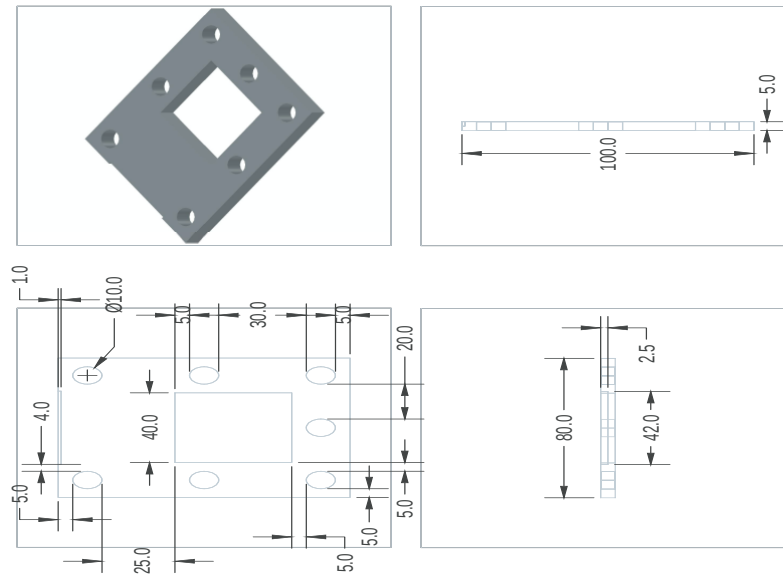


Figura 35. Vistas isométricas porta-membrana compartimiento anódico, medidas en mm.

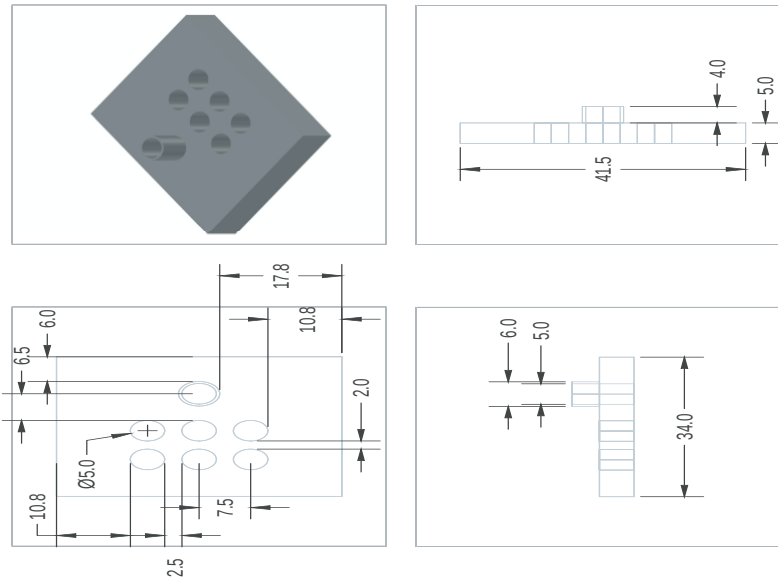


Figura 36. Vistas isométricas porta-electrodos y boquilla para gases compartimiento anódico, medidas en mm.

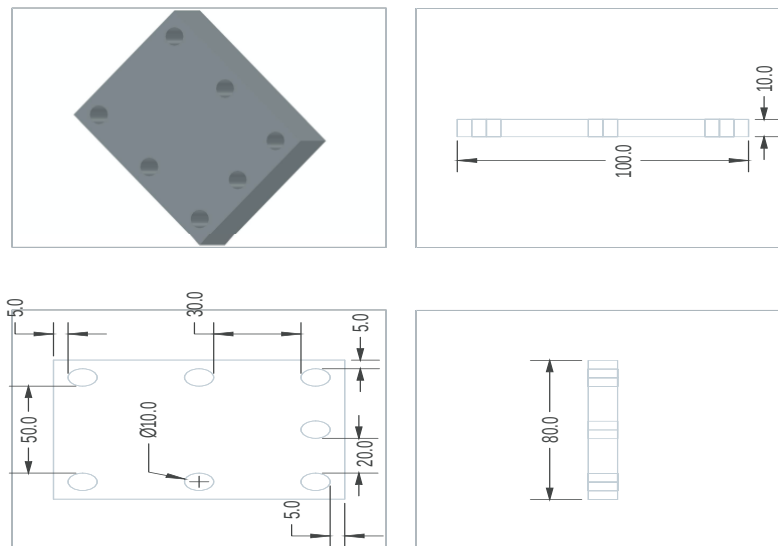


Figura 37. Vistas isométricas pieza posterior compartimiento catódico, medidas en mm.

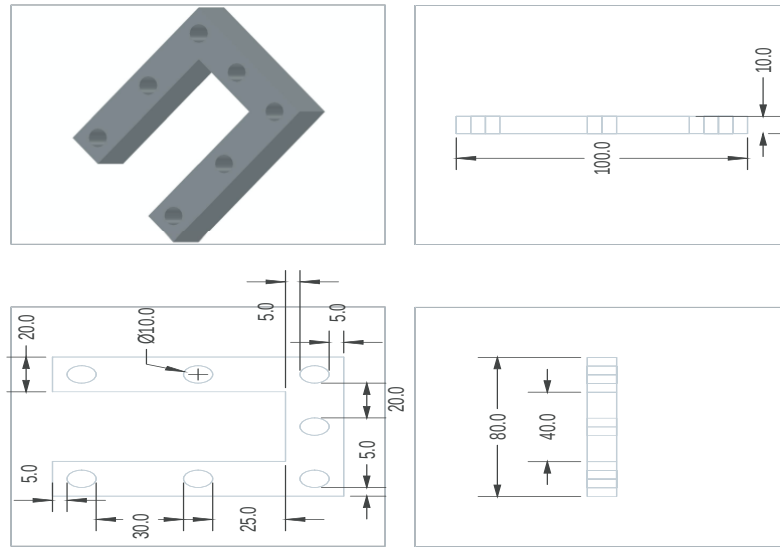


Figura 38. Vistas isométricas pieza modular compartimiento catódico, medidas en mm.

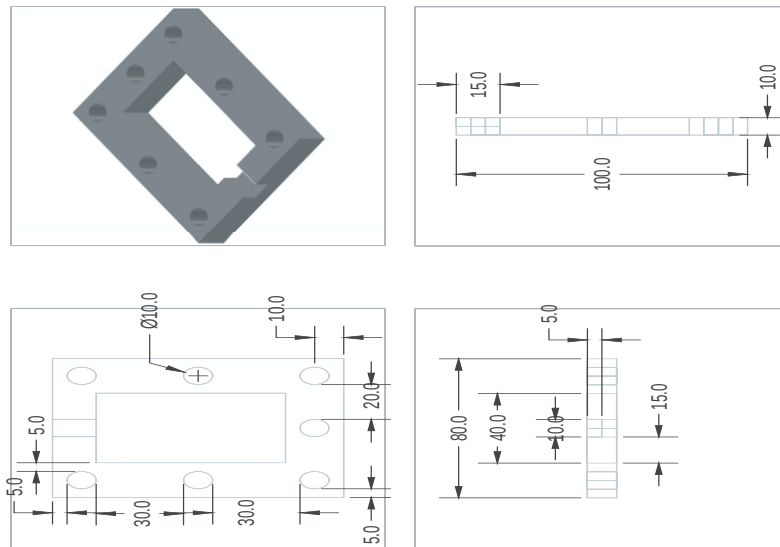


Figura 39. Vistas isométricas porta-electrodos compartimiento catódico, medidas en mm.

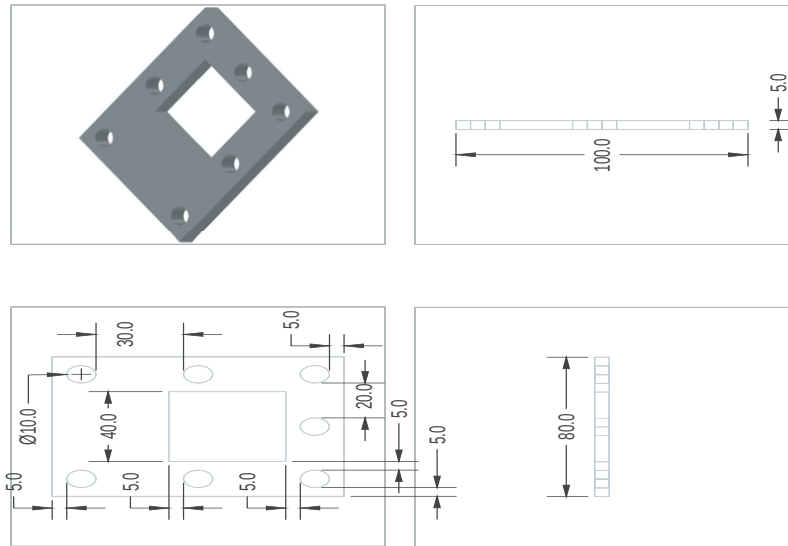


Figura 40. Vistas isométricas porta-membrana compartimiento catódico, medidas en mm.



Anexo N°2. Compartimiento membrana para celda de Hittorf

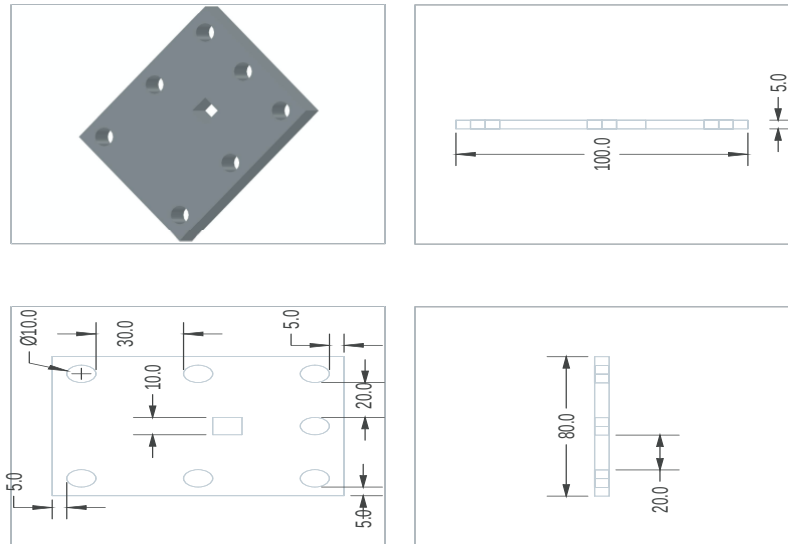


Figura 41. Vistas isométricas porta-membrana compartimientos celda de Hittorf, medidas en mm.



Anexo N°3. Especiación de sistemas electrolíticos anódicos

Anexo N°3.1 Sistema LiCl-HCl-H₂O

Tabla 16. Especiación iónica del sistema LiCl-HCl-H₂O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.

Fuerza iónica, mol/kg	1.887
Especie	Concentración, M
Cl ⁻	1.887
Li ⁺	1.887
H ⁺	1.966E-5
LiOH	1.256E-9
OH ⁻	9.471E-9
HCl	1.315E-11

Tabla 17. Especiación iónica del sistema LiCl-HCl-H₂O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.

Fuerza iónica, mol/kg	1.887
Especie	Concentración, M
Cl ⁻	1.887
Li ⁺	1.887
H ⁺	1.967E-5
LiOH	4.064E-9
OH ⁻	2.814E-9
HCl	3.187E-11



Anexo N°3.2 Sistema LiCl-NaCl-HCl-H₂O

Tabla 18. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-HCl-H₂O a 25°C, obtenida mediante OLI Systems.

Fuerza iónica, mol/kg		5.818
Especie	Concentración, M	
Cl ⁻	5.818	
Na ⁺	3.931	
Li ⁺	1.887	
H ⁺	2.805E-5	
LiOH	3.174E-10	
HCl	1.111E-10	
OH ⁻	8.117E-11	

Tabla 19. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-HCl-H₂O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.

Fuerza iónica, mol/kg		5.818
Especie	Concentración, M	
Cl ⁻	5.818	
Na ⁺	3.931	
Li ⁺	1.887	
H ⁺	2.805E-5	
LiOH	1.070E-10	
HCl	2.942E-10	
OH ⁻	2.462E-11	



Anexo N°3.3 Sistema LiCl-NaCl-CaCl₂-HCl-H₂O

Tabla 20. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-CaCl₂-HCl-H₂O a 25°C, obtenida mediante OLI Systems.

Fuerza iónica, mol/kg	5.818
Especie	Concentración, M
Cl ⁻	5.820
Na ⁺	3.931
Li ⁺	1.887
Ca ²⁺	1.000E-3
H ⁺	6.000E-5
CaCl ⁺	1.360E-7
HCl	2.378E-10
LiOH	1.483E-10
OH ⁻	3.793E-11
CaOH ⁺	8.902E-13
CaCl ₂ (hidrofílica)	2.035E-20

Tabla 21. Especiación iónica del sistema LiCl-NaCl-CaCl₂-HCl-H₂O a 40°C, obtenida mediante OLI Systems.

Fuerza iónica, mol/kg	5.818
Especie	Concentración, M
Cl ⁻	5.820
Na ⁺	3.931
Li ⁺	1.887
Ca ²⁺	9.994E-4
H ⁺	6.000E-5
CaCl ⁺	5.801E-7
HCl	5.271E-10
LiOH	5.001E-10
OH ⁻	1.375E-10
CaOH ⁺	2.951E-12
CaCl ₂ (hidrofílica)	2.144E-18



Producción de litio metálico mediante electrodiálisis reactiva a baja temperatura a partir de electrolitos de LiCl