

GRADO EN FÍSICA

Modelización electroquímica y diseño sostenible de baterías de estado sólido

Presentado por:

Abril García Vázquez

Dirigido por:

Javier Pérez Pérez

Curso Académico 2024–2025

Índice

Resumen	1
Introducción	2
Objetivos	3
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
Marco Teórico	4
Materiales de las baterías de estado sólido	4
Electrolitos sólidos	4
Materiales del cátodo	5
Materiales del ánodo	6
Interfaz sólido-sólido	7
Separador	7
Propiedades del electrolito	8
Conductividad iónica (σ)	8
Ventana de estabilidad electroquímica	9
Difusión iónica y movilidad	9
Resistencia a la formación de dendritas	9
Polarización óhmica y pérdidas energéticas	10
Estabilidad térmica y química	10
Propiedades del cátodo	11
Capacidad específica y densidad energética	11
Cinética electroquímica	11
Polarización catódica y resistencia de activación	12
Estabilidad estructural y degradación	12
Propiedades del ánodo	12

Interfase SEI y reactividad superficial	12
Eficiencia coulombica (η_C)	13
Resistencia al crecimiento de dendritas	13
Polarización anódica y activación superficial	13
Ciclos de vida y estabilidad en el tiempo	14
Seguridad de las Baterías	14
Sustitución de electrolitos inflamables	14
Prevención de cortocircuitos internos	15
Mecanismos contra la fuga térmica	15
Monitorización <i>operando</i> y modelado preventivo	16
Diseño estructural multicapa	16
Metodología	17
Selección de electrolitos	17
Selección del cátodo	19
Cátodos compatibles con $Li_7P_3S_{11}$	19
Cátodos compatibles con LLZO	20
Selección del ánodo	21
Ánodos compatibles con $Li_7P_3S_{11} + S@C$	22
Ánodos compatibles con LLZO + NCM811	23
Batería I: LLZO + NCM811 + Li	24
Electrolito sólido: Al-dopado $Li_{6,15}Al_{0,2}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$ (Al-LLZO)	24
Cátodo: $LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$ (NCM811)	25
Ánodo: Litio metálico (Li)	27
Reacciones químicas en las interfases	28
Batería II: $Li_7P_3S_{11} + S/C + Li_4Ti_5O_{12}$	30
Electrolito sólido: $Li_7P_3S_{11}$	30
Cátodo: Azufre soportado en carbono (S/C)	31
Ánodo: $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)	31
Reacciones químicas en las interfases	32

Justificación de exclusión: complejidad multifísica del sistema	33
Aspectos teóricos y modelización	34
Modelo electroquímico adoptado	36
Geometría del modelo y disposición de capas	39
Implementación computacional y modelado cuantitativo	40
1. Definición estructural y parámetros físico-químicos del sistema	41
2. Visualización inicial mediante simulación tipo Monte-Carlo	42
3. Modelo determinista por capas homogéneas en malla 2D	44
4. Estimación del estado de carga (SOC) y potencial de circuito abierto (OCV)	46
5. Construcción detallada de la densidad de carga $\rho(x, y)$ en la celda	47
6. Cálculo del potencial eléctrico $\phi(x, y)$ en régimen de conducción	49
7. Cálculo del campo eléctrico a partir del potencial electrostático	51
8. Cálculo del flujo iónico $\vec{J}(x, y)$	53
Resultados	57
Simulación temporal del transporte iónico durante la descarga	57
Innovación circular en el ciclo de vida de las baterías	62
¿Qué es la innovación circular?	62
Aplicación de la innovación circular en las baterías sólidas	62
Reciclaje de Baterías	64
Desafíos para la Autoproducción de Baterías en Europa	64
Análisis de impacto ambiental	65
Batería I: LLZO + NCM811 + Li	65
Batería II: $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ + S/C + $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	68
Disponibilidad y sostenibilidad de materias primas en Europa	70
Propuestas para el futuro y perspectivas	72
Iniciativas de Autoproducción de Baterías en Europa	73
Estrategias para la Sostenibilidad y el Reciclaje de Baterías	74
Políticas y Regulación para la Industria de Baterías	75
Contribución a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)	75

Conclusiones	76
Anexo A. Baterías de Iones de Litio (Li-ion)	78
Anexo A. Baterías de Iones de Litio (Li-ion)	78
A.1 Introducción	78
A.2 Propiedades del litio	78
A.3 Estructura de una celda Li-ion	78
A.4 Funcionamiento electroquímico	79
A.4.1 Descarga	79
A.4.2 Carga	80
A.5 Reacciones secundarias	80
A.6 Estabilidad termodinámica de los electrodos	81
A.7 Configuración de celdas	81
A.8 Seguridad y gestión (BMS)	82

Resumen

La creciente demanda de almacenamiento energético con alta densidad y seguridad ha llevado a evaluar dos configuraciones de baterías de estado sólido: (i) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ con cátodo de azufre soportado en carbono (S/C) y ánodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, y (ii) Al-dopado LLZO combinado con cátodo NCM811 recubierto de grafeno y ánodo de litio metálico. Finalmente, se escogió la segunda por ofrecer el mejor compromiso entre complejidad física y viabilidad experimental, y se centró el modelado multiescala en Python en el sistema LLZO–NCM811–Li. El modelo integra un muestreo Monte Carlo exploratorio y un esquema determinista de diferencias finitas 2D, fundamentado en las ecuaciones de transporte iónico de Nernst–Planck acopladas a la cinética de Butler–Volmer. Las simulaciones muestran que, en estados de carga bajos, el campo eléctrico en el electrolito sólido alcanza picos del orden de 10^{13} V/m, superando el umbral de formación de dendritas y revelando cuellos de botella en las interfaces. Un análisis de ciclo de vida cuantifica consumos de agua de 5×10^5 L/t de litio y emisiones cercanas a 15 t CO_2 eq., subrayando la necesidad de estrategias de ecodiseño. Estos resultados ofrecen pautas de diseño y operación para optimizar simultáneamente el rendimiento, la seguridad y la sostenibilidad de las baterías de estado sólido.

Palabras clave: baterías de estado sólido; $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$; Al-LLZO; NCM811; modelización multiescala; sostenibilidad

Introducción

En el contexto actual de transición energética y cambio climático, la necesidad de tecnologías de almacenamiento energético más seguras, eficientes y sostenibles se ha vuelto prioritaria. Las baterías de estado sólido (solid-state batteries, SSBs) emergen como una alternativa prometedora a las baterías de ion-litio convencionales, al ofrecer mayor densidad energética, mejor estabilidad térmica y menor riesgo de inflamabilidad. Este tipo de baterías reemplaza el electrolito líquido por un sólido, lo que permite superar limitaciones críticas como el crecimiento de dendritas o la degradación acelerada de los componentes.

En paralelo, el concepto de innovación circular plantea una transformación profunda del ciclo de vida de los materiales, promoviendo la reutilización, el ecodiseño y la eficiencia desde las fases iniciales de desarrollo tecnológico. Aplicado al ámbito de las baterías sólidas, este enfoque implica seleccionar materiales con bajo impacto ambiental, alta reciclabilidad y viabilidad económica a largo plazo, sin comprometer el rendimiento electroquímico.

Este Trabajo de Fin de Grado se centra en la modelización electroquímica y físico-química de una celda de batería sólida avanzada basada en un cátodo de NCM811 recubierto con grafeno, un electrolito cerámico de LLZO dopado con aluminio y un ánodo de litio metálico protegido; la modelización del sistema $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{S}@C + \text{LTO}$ se pospone como proyecto personal futuro debido a su complejidad multiescala. A través de un enfoque combinado entre teoría del transporte iónico (modelo de Nernst–Planck–Poisson), iniciando con simulaciones Monte Carlo exploratorias y un modelo determinista bidimensional en malla, y propiedades materiales realistas extraídas de la literatura científica, se busca simular el comportamiento interno de la celda y evaluar su potencial aplicabilidad dentro de un marco de sostenibilidad circular.

El objetivo no es solo validar la viabilidad funcional del sistema, sino también ofrecer una base metodológica que permita considerar criterios ecológicos, estructurales y funcionales desde la etapa de diseño. Este enfoque interdisciplinar, que integra física del estado sólido, electroquímica computacional y principios de innovación sostenible, pretende contribuir al desarrollo de baterías del futuro compatibles con los desafíos energéticos del siglo XXI.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar y validar un modelo electroquímico y un marco de diseño sostenible para celdas de baterías de estado sólido, combinando criterios de selección de materiales, simulación numérica (transporte iónico y potenciales internos) y análisis de ciclo de vida bajo un enfoque de innovación circular.

Objetivos Específicos

1. **Caracterizar y comparar electrolitos sólidos:** Analizar las propiedades físico-químicas de garnetas dopadas (Al-LLZO) y sulfuros ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$): conductividad iónica, ventana electroquímica y estabilidad térmica.
2. **Seleccionar y justificar materiales de cátodo y ánodo compatibles**
3. **Establecer el modelo teórico-numérico:** Formular el sistema Nernst-Planck-Poisson acoplado a cinética Butler-Volmer para describir transporte iónico y reacción en interfaces.
4. **Implementar y validar la simulación computacional:**
 - a) Definición estructural y parámetros físicos.
 - b) Visualización Monte Carlo inicial.
 - c) Modelo determinista 2D en malla.
 - d) Cálculo de SOC y OCV.
 - e) Mapas de densidad de carga, potencial y flujo iónico.
5. **Analizar resultados de desempeño:** Simular la descarga y extraer perfiles de concentración, potencial y corriente iónica para evaluar la viabilidad funcional.
6. **Evaluar la sostenibilidad:** Aplicar criterios de innovación circular: disponibilidad de materias primas, reciclaje, impacto ambiental y propuesta de autoproducción europea.

Marco Teórico

Para comprender el funcionamiento de las baterías de estado sólido, es fundamental analizar detalladamente las propiedades que condicionan su comportamiento. Estas propiedades no solo determinan el rendimiento eléctrico y la eficiencia energética, sino también la estabilidad, la seguridad operativa y la vida útil del dispositivo. En este apartado se realiza un estudio en profundidad de dichas propiedades, clasificadas según su vinculación con los materiales esenciales que componen la batería: el electrolito, el cátodo y el ánodo. Las explicaciones se realizan desde un enfoque general, sin restringirse a una configuración específica de materiales, con el objetivo de proporcionar un marco teórico aplicable a una amplia gama de tecnologías de baterías de estado sólido.

Materiales de las baterías de estado sólido

Las baterías de estado sólido constituyen una de las alternativas más prometedoras a las baterías convencionales de ion de litio con electrolito líquido. Su principal ventaja radica en la mejora significativa de la seguridad, al sustituir los electrolitos líquidos inflamables por materiales sólidos que presentan mayor estabilidad térmica y electroquímica. Además, estas baterías ofrecen un mayor potencial energético, especialmente cuando se combinan con ánodos metálicos de litio o sodio.

Aunque la cadena de producción industrial de estas baterías es en muchos aspectos similar a la de las baterías convencionales, existen diferencias clave en la selección y comportamiento de los materiales que las componen, particularmente en el electrolito, los electrodos y las interfaces. A continuación, se analizan los materiales más relevantes que intervienen en su funcionamiento, haciendo énfasis en su compatibilidad y en los desafíos asociados.

Electrolitos sólidos

Los electrolitos sólidos son la piedra angular de esta tecnología, ya que reemplazan al electrolito líquido y al separador convencional. Entre los tipos más estudiados se encuentran los electrolitos cerámicos y los polímeros conductores.

Los electrolitos cerámicos, como los sulfuros (por ejemplo, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, conocido como LGPS), los óxidos (como la garneta $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO), y los fosfatos (NASICON), ofrecen una alta conductividad iónica a temperatura ambiente y excelente estabilidad térmica. Sin embargo, presentan una alta rigidez, lo que dificulta el contacto íntimo con los electrodos, y una mayor susceptibilidad a la formación de dendritas si no se controlan las condiciones de operación.

Por otro lado, los electrolitos poliméricos, como el PEO (óxido de polietileno) dopado con sales de litio, ofrecen mejor flexibilidad y facilidad de fabricación, pero su conductividad iónica es mucho menor, especialmente a temperatura ambiente, lo que limita su aplicabilidad práctica.

En términos de compatibilidad, los sulfuros suelen presentar una buena compatibilidad con cátodos de alta capacidad, pero pueden reaccionar químicamente con el litio metálico, formando intercaras inestables. Los óxidos como el LLZO muestran una mayor estabilidad frente al litio metálico, pero su contacto con el cátodo suele requerir modificaciones superficiales para evitar reacciones parasitarias.

Materiales del cátodo

En las baterías de estado sólido, los materiales del cátodo son fundamentales para determinar la eficiencia, estabilidad y seguridad del sistema, y su selección depende en gran medida del tipo de batería y del tipo de electrolito utilizado. Muchos de los materiales empleados en las baterías de estado sólido son similares a los utilizados en las baterías de ion de litio convencionales, aunque existen algunas diferencias debido a las características particulares de los electrolitos sólidos.

Los *óxidos de metales de transición* son de los materiales más comunes para el cátodo, entre los cuales se destacan el NMC (níquel-manganeso-cobalto), el LCO (óxido de cobalto de litio) y el LFP (fosfato de hierro y litio). El *NMC*, por ejemplo, es conocido por su alta densidad energética, lo que lo hace adecuado para aplicaciones de alta capacidad. Sin embargo, su estabilidad térmica es inferior a la del *LFP*, que aunque presenta una menor densidad energética, se destaca por su excelente estabilidad estructural y térmica, lo que lo convierte en un candidato

preferido cuando la seguridad es una prioridad.

Además de estos materiales convencionales, se están investigando otros como el $LiNi_xMn_yCo_xO_2$, que es una combinación de níquel, manganeso y cobalto, ofreciendo un equilibrio entre alta capacidad y estabilidad. Otros materiales relevantes incluyen el $LiFePO_4$ y el $LiNiO_2$, que, aunque poseen diferentes características en términos de densidad energética, también se emplean dependiendo de la aplicación deseada.

Los *materiales de cátodo basados en sulfuro*, como el Li_2S (sulfuro de litio), son de particular interés en baterías de estado sólido debido a su alta capacidad teórica. Sin embargo, la baja conductividad iónica de estos materiales ha representado un desafío en su implementación. En el caso de las baterías de sodio, los $Na_3V_2(PO_4)_3$ y el Na_2S son ejemplos de materiales que están ganando popularidad debido a su bajo costo y abundancia, aunque su rendimiento no alcanza el de los materiales de litio en términos de densidad energética.

La compatibilidad entre el cátodo y el electrolito sólido es crucial para el rendimiento de la batería. La estabilidad química mutua entre ambos materiales puede verse comprometida si se generan reacciones indeseadas en la interfaz. Por ejemplo, algunos electrolitos de sulfuro pueden reaccionar con la superficie del cátodo, creando productos inestables que aumentan la resistencia interfacial y afectan la eficiencia de carga y descarga. Para mitigar estos efectos, se han desarrollado recubrimientos protectores, como capas de óxidos o fluoruros, que estabilizan la interfaz sin comprometer la conductividad iónica. Estos recubrimientos permiten que los materiales de cátodo, como los óxidos de metales de transición y los materiales basados en sulfuro, puedan emplearse de manera más efectiva en las baterías de estado sólido, mejorando así su rendimiento y durabilidad.

Materiales del ánodo

El ánodo ideal para baterías de estado sólido es el litio metálico, debido a su altísima capacidad específica y bajo potencial electroquímico. Sin embargo, su uso plantea importantes retos, como la formación de dendritas y la reactividad química con algunos electrolitos sólidos, especialmente los sulfuros.

Alternativamente, se han explorado ánodos compuestos, como el silicio, el estaño o

incluso el grafito. El grafito, aunque tiene una capacidad menor que el litio metálico, presenta una buena compatibilidad con varios electrolitos sólidos, sobre todo los polímeros. El silicio ofrece una mayor capacidad que el grafito, pero sufre de grandes cambios volumétricos durante la carga y descarga, lo que compromete la estabilidad mecánica de la celda.

Para garantizar una interfaz estable entre el ánodo y el electrolito sólido, es común introducir capas intermedias que sirvan como tampón químico y mecánico. Estas capas pueden ser compuestos inorgánicos o incluso electrolitos híbridos que suavizan el contacto entre las fases.

Interfaz sólido-sólido

Una de las principales limitaciones de las baterías de estado sólido radica en la interfaz entre el electrolito sólido y los materiales activos del electrodo. A diferencia de los electrolitos líquidos, que pueden impregnarse fácilmente en los poros del electrodo, los electrolitos sólidos requieren un contacto físico perfecto para asegurar una transferencia eficiente de iones.

Esta interfaz puede sufrir problemas como la formación de huecos, la degradación química o la generación de resistencias elevadas. La ingeniería interfacial, mediante técnicas como el recubrimiento de los electrodos, el uso de materiales intermedios o la aplicación de presión externa, es esencial para mejorar el rendimiento electroquímico y la vida útil de la batería.

Separador

En las baterías de estado sólido, el concepto tradicional de separador como barrera física porosa desaparece, ya que el electrolito sólido cumple simultáneamente esta función. No obstante, en algunos diseños se puede incluir una capa adicional con propiedades mecánicas específicas, por ejemplo, para evitar la propagación de dendritas o mejorar la integridad estructural del conjunto.

En resumen, la selección y combinación de materiales en una batería de estado sólido requiere una cuidadosa consideración de las propiedades electroquímicas, mecánicas y térmicas de cada componente. La compatibilidad entre electrodos y electrolitos es crucial para lograr

un buen rendimiento y una vida útil prolongada. El desarrollo de soluciones para optimizar estas interfaces es actualmente uno de los principales focos de investigación en esta tecnología emergente.

Propiedades del electrolito

El electrolito es el componente encargado de permitir el transporte de iones entre los electrodos sin permitir el paso de electrones. En las baterías de estado sólido, este medio es un material cerámico o polímero con propiedades físicas muy diferentes de los electrolitos líquidos convencionales. Su comportamiento influye directamente en la eficiencia del transporte iónico, en la estabilidad electroquímica de la celda y en la resistencia al crecimiento de defectos estructurales como dendritas. A continuación, se detallan las propiedades fundamentales del electrolito:

Conductividad iónica (σ)

La conductividad iónica expresa la facilidad con la que los iones pueden moverse a través del material. Se define como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R_{\text{ion}}A} \quad (1)$$

donde ρ es la resistividad iónica (en $\Omega \cdot \text{m}$), L el espesor del electrolito (en metros, m), A el área transversal (en metros cuadrados, m^2), y R_{ion} la resistencia asociada al paso de iones (en ohmios, Ω). La conductividad σ se expresa en siemens por metro (S/m). En materiales sólidos, alcanzar valores de conductividad comparables a los líquidos requiere estructuras cristalinas con canales de difusión eficaces, como perovskitas o garnetas, así como la incorporación de dopantes que generen vacantes iónicas móviles [16]. Una baja conductividad genera caídas de voltaje internas y pérdidas energéticas, lo que limita la potencia específica de la batería.

Ventana de estabilidad electroquímica

La estabilidad del electrolito frente a la oxidación y la reducción impone un límite al rango de voltajes que puede soportar la batería sin degradarse. Esta propiedad, conocida como *ventana electroquímica*, se define como:

$$EW = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} \quad (2)$$

donde E_{ox} es el potencial de oxidación y E_{red} el de reducción, ambos expresados en voltios (V). Así, la ventana electroquímica EW también se expresa en voltios (V). Un electrolito con una ventana amplia puede operar con materiales de cátodo de alto voltaje o con ánodos de bajo potencial sin descomposición electroquímica [3]. La degradación del electrolito fuera de este rango puede generar productos secundarios no conductores, gases o reacciones autocatálíticas.

Difusión iónica y movilidad

El transporte de iones dentro del electrolito está gobernado por un gradiente de concentración, descrito por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

donde C es la concentración iónica (en moles por metro cúbico, mol/m³), t el tiempo (en segundos, s), x la posición (en metros, m), y D el coeficiente de difusión (en metros cuadrados por segundo, m²/s). Una alta difusión implica que los iones pueden redistribuirse eficientemente durante la carga y descarga, evitando acumulaciones locales de carga y favoreciendo una operación estable a alta velocidad [94].

Resistencia a la formación de dendritas

Una de las principales amenazas para la seguridad en baterías es el crecimiento de dendritas metálicas que atraviesan el electrolito, causando cortocircuitos internos. En los electrolitos sólidos, este fenómeno depende de su módulo de Young (en pascales, Pa), su tenacidad

a la fractura (en julios por metro cuadrado, J/m²) y su morfología microestructural. El umbral crítico de densidad de corriente a partir del cual aparecen dendritas se modela como:

$$j > j_{\text{crit}} \quad (4)$$

donde j es la densidad de corriente (en amperios por metro cuadrado, A/m²), y j_{crit} representa el umbral crítico también en A/m². Este valor depende de factores mecánicos y del balance electroquímico local. Una alta rigidez mecánica puede desviar el crecimiento de las dendritas de forma lateral en lugar de vertical, mitigando su avance destructivo [66].

Polarización óhmica y pérdidas energéticas

La polarización óhmica representa la caída de voltaje debida a la resistencia intrínseca del electrolito al paso de corriente. Se expresa como:

$$\eta_{\text{ohm}} = R_{\text{ohm}} \cdot i \quad (5)$$

donde η_{ohm} es la sobrepotencial óhmica (en voltios, V), R_{ohm} es la resistencia óhmica del electrolito (en ohmios, Ω), e i es la corriente que atraviesa el sistema (en amperios, A). Una alta polarización óhmica reduce el voltaje útil y genera calor por efecto Joule, afectando la estabilidad térmica del sistema [24].

Estabilidad térmica y química

El electrolito debe ser estable frente a las temperaturas de operación y frente al contacto prolongado con los electrodos. Reacciones entre electrolito y materiales activos pueden dar lugar a capas interfaciales no conductoras, incremento de la resistencia o pérdida de material activo. La estabilidad térmica también condiciona el comportamiento ante abusos térmicos (sobrecalentamiento, fuego) y determina si la celda se comportará de forma segura en condiciones extremas [95].

Propiedades del cátodo

El cátodo es el electrodo donde se produce la reducción durante la descarga. Su composición, estructura y comportamiento cinético determinan parámetros clave como la capacidad total, el voltaje de celda y la estabilidad en ciclos prolongados. Las propiedades más relevantes del cátodo incluyen:

Capacidad específica y densidad energética

La capacidad específica, expresada en miliamperios-hora por gramo (mAh/g), mide la cantidad de carga eléctrica que puede almacenar el material del cátodo por unidad de masa. Esta propiedad está directamente relacionada con el número de electrones transferidos por átomo durante la reacción redox y con la masa molar del compuesto activo. Una alta capacidad permite celdas ligeras con gran autonomía energética [62].

Cinética electroquímica

La rapidez con la que se produce la reacción de reducción del cátodo está limitada por la cinética de transferencia de carga. Esto se modela mediante la ecuación de Butler–Volmer, que relaciona la densidad de corriente i (en A/m²) con el sobrepotencial η (en voltios, V):

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_a F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}} \right] \quad (6)$$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio (A/m²), α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódico y catódico (adimensionales), F es la constante de Faraday (en C/mol), R la constante universal de los gases (en J/mol·K), y T la temperatura (en K). Una cinética lenta requiere mayores sobrepotenciales para alcanzar una corriente determinada, lo que se traduce en pérdida de eficiencia energética [89].

Polarización catódica y resistencia de activación

La polarización catódica representa el exceso de voltaje requerido para superar la barrera energética de activación de la reacción redox. Se puede expresar como:

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (7)$$

donde η_c es la sobrepotencial (en V), R es la constante de los gases (en J/mol·K), T la temperatura (K), α el coeficiente de transferencia (adimensional), F la constante de Faraday (C/mol), i la densidad de corriente (A/m²), y i_0 la corriente de intercambio (A/m²). Esta pérdida es especialmente significativa en cátodos con pobre conductividad electrónica o en sistemas donde se forman capas pasivantes [52].

Estabilidad estructural y degradación

Durante la intercalación y desintercalación de iones, los materiales del cátodo sufren cambios de volumen (en %), tensiones mecánicas (en pascales, Pa) y reordenamientos estructurales. Estos efectos pueden inducir fracturas, pérdida de contacto con el electrolito o cambios irreversibles en la estructura cristalina, lo que reduce la capacidad reversible con el tiempo [91].

Propiedades del ánodo

El ánodo es el electrodo donde se produce la oxidación durante la descarga. Sus propiedades determinan tanto la capacidad reversible como la estabilidad frente al electrolito y la seguridad operativa. Las propiedades fundamentales del ánodo son:

Interfase SEI y reactividad superficial

La Solid Electrolyte Interphase (SEI) es una capa pasivadora que se forma espontáneamente en muchos ánodos, especialmente en presencia de electrolitos que se descomponen a bajo potencial. Esta capa debe ser permeable a iones, pero aislante a electrones, para evitar reacciones parasitarias. Una SEI inestable o creciente compromete la eficiencia coulombica y aumenta la resistencia interfacial [89].

Eficiencia coulombica (η_C)

Es el cociente entre la carga extraída en la descarga y la introducida en la carga:

$$\eta_C = \frac{Q_{\text{descarga}}}{Q_{\text{carga}}} \quad (8)$$

donde η_C es adimensional (valor entre 0 y 1), Q_{descarga} y Q_{carga} son las capacidades descargada y cargada respectivamente (en mAh/g o C/g). Valores bajos indican pérdidas por reacciones secundarias o litio atrapado. Es un indicador clave para evaluar la degradación acumulada en ciclos largos [44].

Resistencia al crecimiento de dendritas

En ánodos metálicos, como el litio, el crecimiento de estructuras dendríticas es un riesgo crítico. Estas formaciones surgen por nucleación heterogénea y concentración de corriente, y pueden perforar el electrolito si superan una densidad crítica de corriente, usualmente expresada en A/cm² o A/m² [58].

Polarización anódica y activación superficial

La sobrepotencial anódica está asociada a las reacciones de adsorción y desorción de especies activas. En presencia de hidrógeno, puede modelarse mediante una función hiperbólica:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2k_{eh}\theta_{H_2}} \right) \quad (9)$$

donde η_a es la sobrepotencial (en voltios, V), R la constante de los gases (en J/mol·K), T la temperatura (en kelvin, K), α_a el coeficiente de transferencia anódico (adimensional), F la constante de Faraday (en C/mol), i la densidad de corriente (en A/m²), k_{eh} la constante cinética de transferencia de carga (en A/m²), y θ_{H_2} la cobertura superficial de hidrógeno (adimensional). Una baja cobertura superficial o baja reactividad incrementa esta pérdida [4].

Ciclos de vida y estabilidad en el tiempo

El número de ciclos completos que puede soportar un ánodo sin pérdida significativa de capacidad se ve afectado por factores como formación de SEI, litio inactivo, fractura del material y pérdida de contacto con el colector. El final de vida útil se define experimentalmente como:

$$\frac{Q_n}{Q_0} < 0,8 \quad (10)$$

donde Q_n y Q_0 son capacidades específicas (en mAh/g o C/g). Esta relación define un umbral de degradación del 20 % con respecto a la capacidad inicial [96].

Estas propiedades, analizadas desde la perspectiva de cada material, constituyen la base física para el modelado riguroso y la optimización de baterías de estado sólido. La comprensión detallada de cada fenómeno es esencial para diseñar celdas con alta densidad energética, eficiencia sostenida y seguridad operativa prolongada.

Seguridad de las Baterías

El desarrollo de baterías recargables con alta densidad energética plantea desafíos fundamentales en materia de seguridad. Los fallos más críticos incluyen los cortocircuitos internos, las fugas térmicas (*thermal runaway*), la generación y acumulación de gases, la inflamabilidad de los electrolitos líquidos y el crecimiento incontrolado de dendritas metálicas [18, 86, 94]. Frente a estas limitaciones, las baterías de estado sólido (SSBs) se presentan como una alternativa más segura, pues la sustitución de electrolitos orgánicos inflamables por medios sólidos—ya sean óxidos, sulfuros o polímeros—elimina varias rutas de fallo térmico. Sin embargo, las SSBs introducen retos propios, como la incompatibilidad interfacial entre materiales, la fractura mecánica del electrolito o el crecimiento dirigido de dendritas a lo largo de las interfaces [32, 3].

Sustitución de electrolitos inflamables

El primer avance significativo para mitigar riesgos consiste en reemplazar los disolventes orgánicos volátiles, cuyo bajo punto de inflamación favorece la combustión, por electrolitos

sólidos de alta estabilidad térmica. Materiales cerámicos como LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) y sulfuros como $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ resisten temperaturas elevadas sin reaccionar violentamente con el litio metálico, siempre que se mantengan condiciones de contacto y presión adecuadas [3]. De este modo se elimina una de las fuentes principales de ignición y se incrementa la tolerancia térmica global del sistema.

Prevención de cortocircuitos internos

Los cortocircuitos pueden originarse por la penetración de dendritas o por la delaminación de capas dentro del electrodo. Para impedir estos eventos se emplean electrolitos densos y mecánicamente duros—por ejemplo, LLZO—capaces de formar una barrera física efectiva frente al avance de dendritas [32]. Paralelamente, la aplicación de recubrimientos interfaciales entre el litio y el electrolito homogeneiza la distribución de corriente, disminuyendo la nucleación preferencial de depósitos metálicos [76, 51]. Investigaciones recientes han demostrado, además, que una presión externa moderada puede orientar el crecimiento de las dendritas dentro del plano de los electrodos, alejándolas de la trayectoria transversal que conduce al cortocircuito [10].

Mecanismos contra la fuga térmica

La fuga térmica constituye una de las amenazas más graves, puesto que la generación localizada de calor puede desencadenar reacciones exotérmicas en cadena. Para detectarla y mitigarla de manera temprana se integran sensores térmicos en los módulos de batería, capaces de identificar zonas de sobrecalentamiento casi en tiempo real [18]. Asimismo, la inserción de materiales de cambio de fase (PCM) posibilita la absorción de grandes cantidades de calor latente durante la transición sólido-líquido, estabilizando la temperatura del conjunto [86, 9]. Por último, dispositivos pasivos como fusibles térmicos o separadores con función *shutdown* cortan el flujo de corriente cuando la temperatura excede un umbral crítico, deteniendo así la reacción en cadena [94].

Monitorización operando y modelado preventivo

La vigilancia en tiempo real y el modelado predictivo resultan esenciales para anticipar fallos. Celdas parcialmente transparentes fabricadas con materiales ópticamente activos permiten visualizar el crecimiento de dendritas mientras la batería opera, proporcionando información directa sobre la estabilidad interfacial [10]. Complementariamente, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) revela aumentos de resistencia ligados a defectos o a la formación de capas pasivas [3]. Estos datos empíricos alimentan modelos fisicoquímicos avanzados que simulan el comportamiento térmico, eléctrico y mecánico bajo distintos regímenes de carga y descarga, incluyendo la propagación de calor y la evolución dendrítica [5, 47].

Diseño estructural multicapa

Las arquitecturas multicapa representan una estrategia de seguridad adicional, al incorporar barreras que limitan la propagación de fallos. Capas con propiedades aislantes tanto térmicas como eléctricas reducen la transferencia indeseada de calor o corriente a regiones adyacentes [18]. Paralelamente, los electrolitos híbridos con gradientes de dureza combinan flexibilidad y resistencia mecánica, ofreciendo mayor tolerancia a la deformación sin comprometer la capacidad de bloquear dendritas [50]. Finalmente, los separadores cerámicos reforzados mantienen su integridad estructural incluso tras numerosos ciclos de operación, evitando la pérdida de contacto o la formación de cortocircuitos internos [32].

En conjunto, la seguridad de las baterías recargables no depende exclusivamente de los materiales activos; requiere un diseño holístico que integre aspectos electroquímicos, térmicos, mecánicos y estructurales. Las SSBs se perfilan como una solución prometedora, pero su implantación segura a largo plazo demanda una perspectiva multidisciplinar que abarque desde la ingeniería de materiales hasta la gestión térmica y la monitorización operativa del dispositivo.

Metodología

A partir del análisis físico-químico desarrollado en el marco teórico, se establecen en esta sección los criterios y pasos metodológicos seguidos para el diseño racional de una celda de batería de estado sólido. El objetivo principal es identificar combinaciones de materiales que optimicen el rendimiento electroquímico, garanticen una elevada estabilidad térmica y estructural, y se alineen con los principios de sostenibilidad y economía circular.

La metodología se estructura en distintas fases sucesivas. En primer lugar, se lleva a cabo una selección rigurosa del electrolito sólido, considerada la pieza central del sistema, basándose en propiedades clave como la conductividad iónica, la ventana de estabilidad electroquímica, la compatibilidad interfacial y la facilidad de procesado. A continuación, se estudian cátodos compatibles con los electrolitos seleccionados, evaluando la afinidad química, la eficiencia electrónica y la estabilidad operativa del conjunto. Posteriormente, se define el ánodo más adecuado —en este caso, litio metálico— teniendo en cuenta su interacción con el electrolito y la posible formación de capas interfaciales pasivantes.

Finalmente, se realiza una comparación de las configuraciones viables y se introduce el modelo físico-químico adoptado para simular el comportamiento de la celda. Este modelo integra ecuaciones de transporte iónico, potencial eléctrico y cinética interfacial, y se implementa numéricamente a partir de parámetros obtenidos de literatura científica contrastada.

Selección de electrolitos

Como se ha comentado previamente en el marco teórico, existen diversas familias de electrolitos sólidos con características distintivas. Para profundizar en la selección más adecuada, se realizó una recopilación exhaustiva de propiedades clave de electrolitos sólidos presentes en la literatura especializada y bases de datos científicas [13, 67, 60]. En particular, se consideraron aspectos como la conductividad iónica, estabilidad electroquímica, estabilidad térmica, procesabilidad, resistencia interfacial, así como la sostenibilidad del proceso de fabricación.

Estos criterios se han sintetizado en la Tabla 1, que resume las propiedades más relevantes de diferentes electrolitos sólidos clasificados según su composición química.

Material	Conduct. iónica (S/cm)	Ventana (V)	Est. térmica	Energía (eV)	Entalpía (kJ/mol)	Entropía (J/mol-K)	Capacidad (mAh/g)
LLZO	6.00E-04	0.0 - 6.0	Alta	-3.12	-9328	362	101
LISICON	1.00E-06	3.5 - 5.0	Alta	-1.50	-1976.3	138.6	325
LATP	1.00E-06	3.0 - 5.0	Moderada	-1.40	-2140.0	260.0	136
LAGP	1.00E-06	4.0 - 6.0	Alta	-1.20	-2250.0	280.0	131
LGPS	1.00E-03	4.0 - 5.0	Baja	-2.00	-1800.0	320.0	120
Li6PS5Cl	1.00E-02	2.5 - 4.5	Baja	-2.10	-1900.0	310.0	150
Li7P3S11	1.70E-02	2.0 - 5.0	Moderada	-2.00	-1800.0	320.0	160
Li3PS4	1.00E-04	1.5 - 3.5	Alta	-1.80	-1700.0	290.0	145
Li3InCl6	1.00E-04	3.5 - 4.5	Alta	-2.50	-2050.0	200.0	140
Li3YCl6	1.00E-05	3.5 - 4.0	Alta	-2.30	-2100.0	215.0	135
Li3ErBr6	1.00E-06	3.5 - 4.0	Alta	-2.60	-2150.0	220.0	130
PEO-LiTFSI	1.00E-05	2.5 - 5.0	Moderada	-1.00	-1500.0	350.0	115
PVDF-HFP	1.00E-06	3.0 - 4.0	Moderada	-1.20	-1400.0	330.0	110
PMMA con plastificantes	1.00E-06	3.0 - 4.0	Moderada	-1.40	-1450.0	340.0	108
PEO + LLZO	1.00E-06	3.5 - 5.5	Alta	-1.80	-1850.0	390.0	125
Gel polymer electrolytes (GPE)	1.00E-06	3.5 - 5.0	Moderada	-2.00	-1700.0	370.0	118

Cuadro 1: Propiedades clave de electrolitos sólidos clasificadas por tipo de material.

A partir del análisis comparativo de esta tabla y considerando los criterios antes mencionados, se han seleccionado dos materiales especialmente prometedores: **Li₇P₃S₁₁** y **LLZO**. Estos electrolitos se destacan por representar de manera equilibrada las familias químicas de sulfuros y óxidos tipo garnet respectivamente.

Li₇P₃S₁₁ destaca especialmente por su elevada conductividad iónica, alcanzando valores del orden de $1,7 \times 10^{-2}$ S/cm a temperatura ambiente. Esta propiedad sobresale frente a otros electrolitos sólidos y facilita considerablemente la rápida migración de iones de litio, esencial para conseguir altas tasas de carga y descarga. Adicionalmente, presenta una adaptabilidad interfacial muy favorable debido a su estructura más blanda y parcialmente amorfa, lo que reduce la resistencia de contacto con los electrodos. No obstante, este electrolito posee una sensibilidad significativa frente a la humedad y el oxígeno, lo cual exige condiciones ambientales controladas durante su manipulación y fabricación [96].

En contraste, el electrolito **LLZO** ofrece un conjunto equilibrado de propiedades electroquímicas y mecánicas altamente deseables para aplicaciones prácticas, particularmente en sistemas que emplean ánodos de litio metálico y cátodos de alto voltaje. Su estabilidad térmica excepcional permite operar con seguridad en un amplio rango de temperaturas, evitando degradaciones indeseadas en condiciones extremas. Además, su estabilidad electroquímica es notablemente alta, con una ventana de potencial entre 0.0 y 6.0 V, lo que amplía considerablemente las posibilidades de elección del cátodo. Aunque su conductividad iónica (6×10^{-4} S/cm) es inferior a la del **Li₇P₃S₁₁**, sigue siendo suficientemente elevada para la mayoría de aplicaciones prácticas, especialmente cuando se optimizan aspectos estructurales como la densificación y el dopaje [32, 64].

Estas propiedades específicas, resumidas en la Tabla 2, justifican plenamente la elección de ambos materiales como candidatos destacados para un análisis profundo.

Material	Conduct. iónica (S/cm)	Ventana electroq. (V)	Estabilidad térmica	Conduct. electrónica (S/cm)	Difusividad iónica (cm ² /s)	Permitividad relativa	Densidad (g/cm ³)
LLZO	6×10^{-4}	0.0 – 6.0	Alta	10^{-8}	$10^{-9} - 10^{-8}$	60	5.1
Li ₇ P ₃ S ₁₁	$1,7 \times 10^{-2}$	2.0 – 5.0	Moderada	10^{-10}	$10^{-7} - 10^{-6}$	30	2.3

Cuadro 2: Propiedades físico-químicas relevantes para el modelado electroquímico de los electrolitos sólidos LLZO y Li₇P₃S₁₁.

Selección del cátodo

Cátodos compatibles con Li₇P₃S₁₁

El desarrollo de cátodos adecuados para este electrolito ha sido clave en la evolución de las baterías Li-S de estado sólido. Dado su carácter sulfurado y su alta conductividad iónica, Li₇P₃S₁₁ presenta buena compatibilidad con materiales catódicos basados en azufre, lo cual ha impulsado una notable diversidad de estrategias de diseño e integración interfacial.

A continuación, se presenta una selección representativa de cátodos sulfurados y sus enfoques de compatibilización más comunes, organizados en función de su composición, arquitectura y ventajas funcionales:

Estas configuraciones muestran una clara evolución hacia arquitecturas compuestas que mejoran la estabilidad interfacial, reducen la migración de polisulfuros y extienden la vida útil de la celda. A su vez, destacan por su modularidad y por favorecer estrategias de reciclaje, lo cual resulta especialmente relevante en el contexto de la economía circular.

Desde el punto de vista de sostenibilidad, el uso de materiales como el azufre —un subproducto abundante de la industria petrolera— y el carbono —material ampliamente disponible y de bajo impacto ambiental— permite minimizar la huella ecológica del sistema y reducir la dependencia de metales críticos. En particular, los cátodos tipo S@C, donde el azufre se infiltra en matrices de carbono amorfo o estructurado (como negro de acetileno, grafeno reducido o nanotubos), ofrecen una excelente combinación de conductividad electrónica y confinamiento físico de polisulfuros. Estas arquitecturas porosas favorecen la difusión de iones Li⁺, mantienen una interfaz electroquímica estable con el electrolito Li₇P₃S₁₁ y permiten diseños ligeros y escalables. Por tanto, tras evaluar criterios de rendimiento, compatibilidad interfacial, esca-

Tipo de cátodo	Composición típica	Estrategia de compatibilización	Ventajas clave
Azufre-carbono (S/C)	Azufre con carbono amorfo o negro de acetileno	Recubrimiento con Li_3PO_4 , $LiNbO_3$, o polímeros conductores	Alta conductividad electrónica, estructura porosa que favorece la difusión de Li^+
S@CNT	Azufre infiltrado en nanotubos de carbono (CNT)	Capas interfaciales protectoras, dopaje superficial	Confinamiento físico de polisulfuros, gran conductividad
S@Graphene	Sulfuro distribuido en óxidos de grafeno reducido (rGO)	Modificación con polímeros iónicos y capas tamponadoras	Buena interacción con el electrolito, flexibilidad y estabilidad mecánica
Li_2S -basados	Cátodos pre-litiados como Li_2S/C	Co-sinterización con intercapas como Li_3PS_4	Alta estabilidad química con $Li_7P_3S_{11}$, no requiere activación inicial
S@MOFs	Azufre confinado en redes MOF (metal-organic frameworks)	Anclaje químico mediante enlaces coordinados con metales como Zn o Co	Alta dispersión del azufre, menor migración de polisulfuros, ciclo de vida prolongado

Cuadro 3: Resumen de cátodos sulfurados compatibles con $Li_7P_3S_{11}$, incluyendo composición, estrategias de interfaz y ventajas técnicas.

labilidad industrial y sostenibilidad, se selecciona S@C como cátodo de referencia para su integración con $Li_7P_3S_{11}$.

Cátodos compatibles con LLZO

LLZO, como electrolito de tipo óxido, presenta propiedades deseables como elevada estabilidad térmica, buena ventana electroquímica y compatibilidad con litio metálico. Sin embargo, su interfaz con muchos cátodos tradicionales puede ser problemática, especialmente cuando se procesan a alta temperatura, favoreciendo la formación de fases secundarias no conductoras. Por ello, se han desarrollado estrategias de recubrimiento, sinterización asistida o laminado para evitar estas reacciones indeseadas.

Desde el punto de vista de sostenibilidad y seguridad, los materiales como LFP ofrecen ventajas evidentes al estar libres de metales críticos y presentar una excelente estabilidad térmica, aunque sacrifican densidad energética. Por otro lado, cátodos como LCO y NCM811,

Cátodo	Interfaz con LLZO	Estrategia de compatibilización	Ventajas clave
NCM811	Formación de impurezas (e.g., LaNiO_3) durante sinterizado directo	Recubrimientos con LiNbO_3 , Li_3PO_4 o Al_2O_3 [97]	Alta densidad energética, buena reversibilidad cíclica
LCO	Reactividad superficial a $> 700^\circ\text{C}$, posible difusión de Co	Uso de capas tampón o sinterizado asistido por campo eléctrico [20]	Elevada estabilidad electroquímica, ampliamente estudiado
LFP	Menor reactividad térmica, buena compatibilidad química	Co-sinterización suave o técnica de laminado por presión en frío [46]	Seguridad térmica, libre de metales críticos
LNM	Interfaz inestable a $>600^\circ\text{C}$, difunde Mn y Ni a LLZO	Requiere recubrimientos protectores y procesamiento a baja T	Alta capacidad específica, posibilidad de combinación con pre-litiado

Cuadro 4: Cátodos compatibles con LLZO: composición, interfaz y estrategias de ingeniería de materiales.

aunque más complejos desde el punto de vista ambiental y ético (especialmente por su contenido en cobalto), permiten alcanzar altas capacidades específicas y una excelente reversibilidad en el ciclo. En el caso particular de NCM811, su bajo contenido relativo de cobalto (respecto a generaciones anteriores) y su compatibilidad con recubrimientos protectores lo convierten en una opción técnicamente atractiva, especialmente en configuraciones donde se busca maximizar la densidad energética.

Por tanto, considerando su rendimiento probado, su estabilidad electroquímica cuando se emplean recubrimientos adecuados, y su integración efectiva con LLZO en configuraciones experimentales recientes, se ha optado por utilizar **NCM811** como cátodo de referencia para la modelización del sistema con electrolito de tipo óxido.

Selección del ánodo

Tras analizar los electrolitos y cátodos candidatos para cada configuración, este apartado aborda la elección del ánodo óptimo desde un enfoque integral, considerando compatibilidad química e interfacial, estabilidad mecánica, eficiencia electroquímica y viabilidad tecnológica. Cada propuesta se ajusta a las propiedades específicas del electrolito correspondiente, buscando optimizar la estabilidad de la celda y su rendimiento a largo plazo.

Ánodos compatibles con $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ + S@C

El electrolito sólido $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ se caracteriza por una elevada conductividad iónica a temperatura ambiente, atribuida a su estructura vítreo-cristalina rica en unidades PS_4^{3-} y $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$. No obstante, esta misma composición lo hace químicamente inestable frente al litio metálico, ya que en contacto directo se producen reacciones redox espontáneas que generan productos como Li_2S , Li_3P y polisulfuros. Estos subproductos deterioran la interfaz, provocan una rápida pérdida de capacidad y reducen significativamente la vida útil de la celda [92].

Una solución eficaz a este problema es el empleo de ánodos basados en **LTO** ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), cuya tensión de operación —en torno a 1,55 V vs Li^+/Li — se encuentra por encima del umbral de reducción del electrolito. Esto garantiza una interfaz química pasiva y estable durante el funcionamiento, evitando la formación de productos secundarios. Desde el punto de vista estructural, LTO adopta una red tipo espinela con sitios octaédricos disponibles para la inserción reversible de iones Li^+ , lo que le confiere una notable reversibilidad sin apenas deformación volumétrica, minimizando así los problemas mecánicos durante el ciclaje [80].

También se han explorado alternativas basadas en **Si** y **Si/C**, conocidas por su altísima capacidad específica. Sin embargo, estos materiales sufren una expansión volumétrica de hasta un 300 % durante el proceso de litación, lo cual puede fracturar el electrolito sólido si no se emplean estrategias de mitigación como recubrimientos flexibles, capas inorgánicas blandas o estructuras multicapa. Estas técnicas, aunque prometedoras, implican una complejidad considerable en el diseño y fabricación de la celda [41].

Desde el punto de vista de la **seguridad** y la **sostenibilidad**, el ánodo de LTO representa una opción especialmente ventajosa. Su elevada estabilidad térmica, ausencia de metales críticos y larga vida útil lo convierten en una solución robusta y confiable. Aunque su capacidad específica es inferior a la del silicio, su compatibilidad interfacial con electrolitos sulfurados y su excelente reversibilidad electroquímica lo posicionan como una elección sólida para sistemas que prioricen la estabilidad operativa sobre la densidad energética.

Por tanto, considerando los requisitos de compatibilidad química, fiabilidad mecánica y viabilidad industrial, se ha seleccionado **LTO** como ánodo de referencia para su integración con el sistema **S@C** y el electrolito sólido $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, garantizando un funcionamiento seguro,

eficiente y escalable.

Ánodos compatibles con LLZO + NCM811

La combinación de LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) con NCM811 permite el uso directo de **litio metálico** como ánodo gracias a la amplia ventana electroquímica de LLZO, que alcanza hasta 6 V vs Li^+/Li [32]. Estructuralmente, LLZO cristaliza en una red tipo granate con canales tridimensionales que facilitan el transporte iónico. En su fase cúbica, dopada con elementos como Al o Ta, puede alcanzar conductividades iónicas del orden de 10^{-4} a 10^{-3} S/cm, haciéndolo competitivo frente a otros sólidos [100].

No obstante, la interfaz entre litio metálico y LLZO plantea varios retos: la humectación es deficiente, pueden formarse productos interfaciales resistivos, y existe riesgo de nucleación de dendritas, sobre todo en regiones con mala conformidad mecánica. A pesar de que químicamente LLZO es estable frente a litio, su superficie suele presentar impurezas como Li_2CO_3 y LiOH que degradan el contacto. Además, los desajustes de módulo elástico y expansión térmica pueden inducir formación de vacíos (voids) y microfracturas durante el ciclaje.

Para mitigar estos efectos, se han propuesto intercapas ultrafinas de materiales como LiNbO_3 , Al_2O_3 o polímeros dopados, que mejoran la humectación, distribuyen homogéneamente la corriente y reducen el crecimiento dendrítico [25, 41]. Estas soluciones interfaciales son clave para explotar el potencial del litio metálico en combinación con LLZO.

Dado el excelente rendimiento energético del litio metálico, su densidad gravimétrica y volumétrica, así como su compatibilidad con LLZO mediante ingeniería de superficie, se selecciona como ánodo de referencia para esta configuración. Aunque conlleva desafíos técnicos relevantes, las soluciones interfaciales propuestas permiten abordar de forma efectiva los principales mecanismos de degradación, haciendo viable su implementación en aplicaciones de alta densidad energética.

Batería I: LLZO + NCM811 + Li

Electrolito sólido: Al-dopado $\text{Li}_{6,15}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_{12}$ (Al-LLZO)

El electrolito sólido seleccionado para la Batería I es una variante dopada del compuesto $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), en particular con dopado de aluminio (Al), lo que permite estabilizar la fase cúbica a temperatura ambiente. La fase cúbica es preferida frente a la tetragonal debido a su considerablemente mayor conductividad iónica, resultado de una red tridimensional de sitios disponibles para el transporte de iones Li^+ ¹ [75].

Desde el punto de vista cristalográfico, Al-LLZO cristaliza en el grupo espacial Ia-3d, típico de las estructuras de tipo granate. La introducción de Al^{3+} en el sistema sustituye parcialmente al Li^+ y genera vacantes de litio que incrementan la movilidad iónica. Esta configuración favorece el transporte rápido de Li^+ sin comprometer la estabilidad estructural del material. Además, presenta una densidad cercana a 5.1 g/cm^3 tras procesos de sinterizado adecuados [26].

La conductividad iónica es una de las propiedades más críticas para cualquier electrolito sólido. En el caso del Al-LLZO, se reporta un valor promedio de $\sim 4,7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a temperatura ambiente para materiales con densidades superiores al 90 %, aunque este valor puede aumentar hasta $8,7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ bajo condiciones óptimas [75]. Esta elevada conductividad se debe a la estructura cristalina cúbica abierta y a la generación controlada de vacantes de litio mediante dopado [15].

Otra propiedad esencial es la energía de activación para el transporte iónico, que se sitúa alrededor de 0.33 eV. Este valor indica una barrera de energía moderadamente baja para el desplazamiento de los iones Li^+ entre sitios intersticiales, lo que contribuye a la alta conductividad [70].

En cuanto a la conductividad electrónica, es inferior a 10^{-10} S/cm , lo que garantiza que el electrolito actúe como un aislante electrónico, minimizando la posibilidad de cortocircuitos internos o autodescarga [59].

Electroquímicamente, el Al-LLZO muestra una ventana de estabilidad que alcanza has-

¹La percolación tridimensional se refiere a la existencia de caminos conectados en las tres dimensiones del espacio cristalino, que permiten el movimiento libre y eficiente de los iones de litio a través del material.

ta 6 V vs Li/Li⁺, lo que permite su uso con cátodos de alto voltaje sin degradación electroquímica significativa [31]. Esta característica es fundamental para su aplicación en baterías de alta energía.

Desde el punto de vista mecánico, Al-LLZO tiene un módulo de Young entre 150 y 158 GPa, y una dureza por nanoindentación entre 9 y 11 GPa, lo que le confiere una buena resistencia estructural frente a esfuerzos compresivos y a la propagación de fracturas [26]. Además, la tenacidad a la fractura (K_{IC}) oscila entre 0.7 y 1.5 MPa·m^{1/2}, lo que permite soportar procesos de ciclado sin fracturación espontánea.

Todas estas propiedades hacen del Al-LLZO un candidato idóneo como electrolito sólido en baterías litio-metal, al combinar alta estabilidad química y electroquímica, buena conductividad iónica, y adecuadas propiedades mecánicas y estructurales [75, 15, 26].

Propiedad	Valor	Referencia
Conductividad iónica (298 K)	$4,7 \times 10^{-4}$ – $8,7 \times 10^{-4}$ S/cm	[75]
Conductividad electrónica	$< 10^{-10}$ S/cm	[59]
Ventana electroquímica	0–6 V vs Li/Li ⁺	[31]
Energía de activación	0.33 eV	[70]
Módulo de Young	150–158 GPa	[26]
Tenacidad K_{IC}	0.7–1.5 MPa·m ^{1/2}	[26]
Densidad	5.1 g cm ⁻³	[26]

Cuadro 5: Propiedades clave del Al-LLZO empleadas en la modelización.

Cátodo: $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ (NCM811)

El óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$, conocido como NCM811, es un material cátodo de alta energía perteneciente a la familia de los óxidos tipo capa (layered oxides), que se caracteriza por su elevada fracción de níquel. Esta composición permite alcanzar una alta capacidad específica teórica de aproximadamente 278 mAh/g, mientras que experimentalmente se alcanzan valores sostenibles en torno a 200–210 mAh/g [45]. Opera típicamente en un rango de voltaje de 3.8 a 4.3 V vs Li/Li⁺, lo que le confiere una alta densidad energética gravimétrica y volumétrica. Su densidad macroscópica es de aproximadamente 4.8 g/cm³, y su densidad de empaquetamiento, relevante para el modelado volumétrico del electrodo, se sitúa entre 2.3 y 3.0 g/cm³ dependiendo del tratamiento superficial y de la morfología [87].

Desde el punto de vista estructural, NCM811 cristaliza en una fase α -NaFeO₂ con simetría $R\bar{3}m$, donde los iones de Li⁺ y los cationes metálicos de transición (Ni²⁺/Ni³⁺, Co³⁺ y Mn⁴⁺) se ordenan en capas alternas dentro de una red de oxígeno octaédrico. Esta estructura permite la difusión bidimensional de iones Li⁺ con una energía de activación en el rango de 300–400 meV, facilitando un transporte iónico efectivo dentro del cátodo [99]. No obstante, el coeficiente de difusión de litio en NCM811 es del orden de 10⁻¹¹ a 10⁻⁹ cm²/s, variando según el grado de litiación y la temperatura [101].

En cuanto a la conductividad electrónica, NCM811 presenta valores moderados, típicamente del orden de 10⁻⁶–10⁻⁵ S/cm a temperatura ambiente [81]. Esta limitación puede comprometer el rendimiento a altas tasas de carga/descarga, por lo que se recurre a estrategias de modificación superficial. Una de las más efectivas es el **recubrimiento poroso de grafeno** a escala nanométrica, que se aplica individualmente sobre cada partícula activa del NCM811.

El grafeno utilizado como recubrimiento presenta una conductividad electrónica superior a 10⁴ S/cm, resistencia mecánica del orden de 130 GPa y módulo de Young superior a 1 TPa [21], además de una alta conductividad térmica (> 3000 W/mK) que permite una eficaz disipación de calor. Este recubrimiento forma una red interconectada que actúa como vía electrónica auxiliar, facilitando el transporte de electrones entre partículas y reduciendo la resistencia interna del electrodo. Asimismo, estabiliza la interfaz cátodo/electrolito al minimizar reacciones parásitas y pérdida de oxígeno superficial.

Desde el punto de vista interfacial, el grafeno actúa como una barrera física que evita el contacto directo entre la superficie del NCM811 y el electrolito sólido (como LLZO), previniendo la formación de productos de degradación como Li₂CO₃ y resistencias interfaciales elevadas [39]. Además, su estructura porosa y química superficial promueven la difusión de Li⁺ en las proximidades de la interfaz, mejorando la cinética electroquímica general del electrodo [85].

En resumen, el sistema NCM811@Graphene representa una configuración avanzada para cátodos de baterías de estado sólido, integrando alta capacidad, eficiencia volumétrica, buena estabilidad térmica y mecánica, y compatibilidad interfacial. Estas propiedades lo convierten en un candidato idóneo para ser modelado en condiciones realistas, teniendo en cuenta

el acoplamiento entre transporte electrónico, transporte iónico, y estabilidad estructural a lo largo del ciclaje.

2

Propiedad	Valor	Referencia
Capacidad específica (teórica)	278 mAh g ⁻¹	[45]
Capacidad práctica	200–210 mAh g ⁻¹	[45]
Rango de voltaje	3.8–4.3 V	[99]
Difusión Li ⁺	10 ⁻¹¹ –10 ⁻⁹ cm ² /s	[101]
Conductividad electrónica	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵ S/cm	[81]
Densidad de empaquetamiento	2.3–3.0 g cm ⁻³	[87]

Cuadro 6: Resumen de parámetros del cátodo NCM811@Graphene.

Ánodo: Litio metálico (Li)

El litio metálico se ha consolidado como uno de los materiales más prometedores para ánodos en baterías de estado sólido debido a su capacidad específica excepcional, del orden de 3860 mAh/g, y a su potencial de operación extremadamente bajo (cercano a 0 V vs Li/Li⁺), lo que permite alcanzar densidades energéticas muy elevadas en dispositivos compactos [26]. No obstante, estas ventajas intrínsecas vienen acompañadas de desafíos críticos, especialmente asociados a su baja rigidez mecánica —con un módulo de Young aproximado de 4.9 GPa— y a su alta reactividad química con muchos electrolitos sólidos, lo que puede derivar en la nucleación y crecimiento de dendritas de litio durante los ciclos de carga y descarga.

Esta tendencia a la formación de dendritas representa un riesgo significativo para la estabilidad operativa de la celda, particularmente cuando se emplean electrolitos cerámicos frágiles como el LLZO (Li₇La₃Zr₂O₁₂), ya que el avance de estas estructuras metálicas puede provocar la fractura del electrolito o incluso cortocircuitos internos. Para mitigar estos efectos, se ha propuesto una estrategia basada en el uso de recubrimientos superficiales de grafeno aplicados sobre el ánodo de litio. Este material bidimensional presenta una conductividad electrónica extremadamente alta (del orden de 10⁷ S/m), lo que favorece una distribución más homogénea de corriente durante el funcionamiento, reduciendo la probabilidad de formación de puntos calientes o acumulaciones locales de litio [88].

²El símbolo '@' en NCM811@Graphene denota una estructura core@shell donde el núcleo (core) es NCM811 y la cáscara (shell) corresponde al recubrimiento de grafeno.

Además de su excelente conductividad, el grafeno aporta una elevada resistencia mecánica (superior a 100 GPa) y una notable compatibilidad química con materiales cerámicos como el LLZO. Estas propiedades le permiten no solo reforzar estructuralmente la superficie del ánodo, sino también actuar como una barrera física que minimiza las reacciones parasitarias en la interfaz y promueve un contacto electroquímicamente estable entre el litio y el electrolito. A lo largo de los ciclos de carga y descarga, este recubrimiento contribuye a una deposición uniforme del litio, disminuyendo la aparición de fracturas o deformaciones volumétricas en el ánodo.

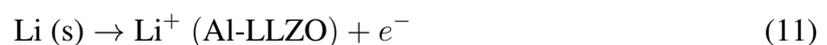
En conjunto, la integración de litio metálico recubierto con grafeno representa una solución viable y eficaz para maximizar la densidad energética sin comprometer la seguridad ni la integridad estructural del sistema. Esta configuración se ha adoptado como referencia para la modelización en este trabajo, considerando su equilibrio entre rendimiento, compatibilidad interfacial y viabilidad técnica.

Propiedad	Valor	Referencia
Capacidad específica	3860 mAh g ⁻¹	[26]
Potencial frente a Li ⁺ /Li	0 V	[26]
Módulo de Young	4.9 GPa	[26]
Conductividad electrónica	1.1 × 10 ⁷ S/m	[88]
Desafío principal	Formación de dendritas	[88]
Solución adoptada	Recubrimiento de grafeno	–

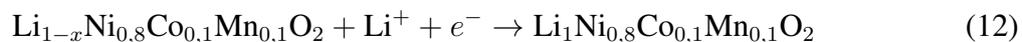
Cuadro 7: Propiedades relevantes del ánodo de litio y la estrategia de recubrimiento adoptada.

Reacciones químicas en las interfases

El sistema electroquímico modelado en esta batería está compuesto por un cátodo de LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O₂ (NMC811) recubierto con grafeno poroso, un electrolito sólido de Li₇La₃Zr₂O₁₂ dopado con aluminio (Al-LLZO) y un ánodo de litio metálico. Durante los ciclos de carga y descarga tienen lugar una serie de reacciones de transferencia electrónica e iónica, que definen el funcionamiento del dispositivo. Durante la carga, el litio metálico se oxida en el ánodo, liberando un electrón y un ion Li⁺ hacia el electrolito según la reacción:



Paralelamente, en el cátodo se produce una reacción de intercalación, en la que el ion de litio y el electrón se insertan reversiblemente en la estructura del material activo:



Durante la descarga, el proceso se invierte: el cátodo libera litio mediante una desintercalación que genera un ion y un electrón, mientras que en el ánodo estos se recombinan para formar nuevamente litio metálico:

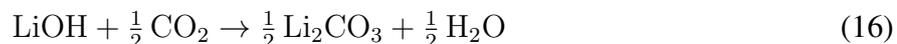


Estas reacciones están acopladas al transporte de carga mediante el sistema de ecuaciones Nernst–Planck–Poisson, y las condiciones de contorno en las interfaces sólido–sólido se modelan empleando la ecuación de Butler–Volmer [5, 61].

Sin embargo, además de las reacciones electroquímicas principales, pueden producirse reacciones secundarias no deseadas en determinadas condiciones térmicas o ambientales. Durante la síntesis o tratamiento térmico por encima de 650–700 °C, es posible la formación espontánea de fases interfaciales parásitas entre el NMC811 y el LLZO dopado. Estas reacciones conducen a la generación de compuestos como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2ZrO_3 , $\text{La}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_3$ o $\text{La}_2(\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{O}_4$, los cuales han sido identificados mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía electrónica (STEM-EDX) en estudios recientes [29]. La presencia de estas fases reduce la conductividad iónica en las interfases y deteriora la estabilidad estructural del electrolito, afectando directamente al rendimiento del dispositivo.

Por otro lado, la exposición del Al-LLZO a la atmósfera puede inducir reacciones químicas no deseadas con el vapor de agua y el dióxido de carbono ambiental. Estas especies reactivas interactúan con los iones de litio en la superficie, dando lugar a la formación

de LiOH y Li₂CO₃ según las reacciones:



Estas capas contaminantes no solo bloquean el contacto efectivo entre el electrolito y el electrodo, sino que incrementan notablemente la resistencia interfacial, disminuyendo la eficiencia de transporte de los iones Li⁺ y provocando pérdidas de capacidad durante el ciclaje. Estas observaciones han sido ampliamente reportadas en la literatura especializada, donde se enfatiza la necesidad de manipular el LLZO bajo atmósferas controladas o realizar tratamientos de limpieza superficial para evitar estos efectos perjudiciales [83].

En conjunto, estas reacciones secundarias constituyen limitaciones fundamentales para la estabilidad y el rendimiento a largo plazo de las baterías de estado sólido, y deben ser cuidadosamente consideradas durante el diseño del sistema y la selección de materiales y procesos de ensamblaje.

Batería II: Li₇P₃S₁₁ + S/C + Li₄Ti₅O₁₂

Electrolito sólido: Li₇P₃S₁₁

El electrolito sulfuroso Li₇P₃S₁₁, basado en una red vítreo-cristalina rica en unidades PS₄³⁻ y P₂S₇⁴⁻, destaca por su elevada conductividad iónica, que en condiciones óptimas alcanza aproximadamente 1,7 × 10⁻² S/cm a temperatura ambiente. Su ventana electroquímica se sitúa típicamente entre 1.5 V y 2.5 V vs Li/Li⁺, lo cual limita su uso con litio metálico directo debido al riesgo de descomposición química. Mecánicamente, este material presenta un módulo de Young de alrededor de 20 GPa, lo que le confiere cierta flexibilidad estructural, aunque su fragilidad obliga a implementar recubrimientos de interfase para protegerlo de reacciones indeseadas.

Además de estas propiedades, se ha considerado su densidad (2.3 g/cm³) y estabilidad térmica moderada. Para prevenir la reactividad con Li metálico, se recomienda el uso de capas pasivas de Li₂S o Li₂O, así como recubrimientos interfaciales minerales como TiS₂ o LiPON,

que han demostrado mejorar la durabilidad y estabilidad interfacial .

Propiedad	Valor	Unidades	Referencia
Conductividad iónica	$1,7 \times 10^{-2}$	S/cm	[36]
Ventana electroquímica	1.5–2.5	V vs Li/Li ⁺	[92]
Módulo de Young	20	GPa	[100]
Densidad	2.3	g/cm ³	—
Recomendación de recubrimiento	Li ₂ S/Li ₂ O o TiS ₂ /LiPON	—	[36]

Cuadro 8: Propiedades relevadas del Li₇P₃S₁₁, fundamentales para la modelización.

Cátodo: Azufre soportado en carbono (S/C)

El azufre es un material de altísima densidad teórica (1675 mAh/g) pero presenta conductividad electrónica prácticamente nula (10^{-30} S/cm), por lo que se emplea en forma de compuestos S/C para garantizar su rendimiento. Dentro de las interacciones electroquímicas, el mayor reto es la formación de polisulfuros solubles durante el ciclo, que migran al electrolito y degradan la eficiencia. Estructuralmente, el azufre puro tiene un módulo de Young inferior a 1 GPa, lo que implica que se fractura fácilmente durante el ciclaje. Para mitigar estos problemas, se han implementado recubrimientos de carbono poroso o grafeno, que actúan como conductores electrónicos, además de estabilizadores mecánicos e interfase químicamente protectora . Asimismo, materiales como TiO₂ o CoS₂ han mostrado eficacia como capas interfaciales en cátodos S/C .

Propiedad	Valor	Unidades	Referencia
Capacidad específica	1675	mAh/g	[67]
Módulo elástico	< 1	GPa	[67]
Conductividad electrónica	Mejorada con matriz C/graphene	—	[53]
Desafío – polisulfuros	Soluble, degradación del rendimiento	—	[53]
Recomendación de recubrimiento	C/graphene + TiO ₂ /CoS ₂	—	[53]

Cuadro 9: Propiedades clave del cátodo S/C para su modelización con el sulfuro.

Ánodo: Li₄Ti₅O₁₂ (LTO)

El ánodo de Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) ofrece un voltaje operativo alrededor de 1.55 V vs Li/Li⁺ y alta estabilidad estructural, lo que lo hace compatible con electrolitos como el Li₇P₃S₁₁. Posee un módulo de Young aproximado de 152 GPa, atributo que lo dota de resistencia frente al

ciclo electroquímico y evita la formación de dendritas . Aunque su capacidad teórica es menor (175 mAh/g), se compensa con su excelente estabilidad interfacial y seguridad. Para mejorar la conductividad electrónica y el acoplamiento con el electrodo, se sugiere un recubrimiento poroso de grafeno o TiO₂ .

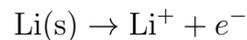
Propiedad	Valor	Unidades	Referencia
Capacidad específica	175	mAh/g	[35]
Potencial de operación	1.55	V vs Li/Li ⁺	[35]
Módulo de Young	152	GPa	[35]
Estabilidad interfacial	Alta	—	[35]
Recomendación de recubrimiento	C/graphene o TiO ₂	—	[35]

Cuadro 10: Propiedades del ánodo LTO para modelización electroquímica.

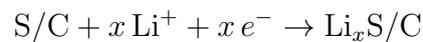
Reacciones químicas en las interfases

En este sistema completo (Li₇P₃S₁₁ + S/C + LTO) ocurren reacciones redox principales durante el ciclo de carga y descarga, complementadas por procesos secundarios que afectan la estabilidad interfacial:

Durante la **carga**, se produce la oxidación en el ánodo:



y la intercalación correspondiente en el cátodo:



En la **descarga**, el proceso se invierte:



De manera adicional, pueden ocurrir reacciones secundarias que afectan a la integridad de la interfaz. Por ejemplo, la interacción entre Li₇P₃S₁₁ y el ánodo metálico sin protección

puede generar subproductos como Li_2S , Li_3P y polisulfuros, que degradan la conductividad y estabilidad de la interfase ([92]). Asimismo, la exposición al ambiente genera contaminación en la superficie del ánodo metálico con compuestos como Li_2CO_3 y LiOH —junto con liberación de H_2 — lo que aumenta la resistencia interfacial y deteriora la eficiencia global .

Justificación de exclusión: complejidad multifísica del sistema

A pesar de que la combinación $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{S/C} + \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ representa una arquitectura prometedora desde el punto de vista de densidad energética, estabilidad térmica y sostenibilidad de materiales, su integración en un modelo físico riguroso plantea una serie de desafíos que dificultan su implementación computacional de forma precisa y controlada.

En primer lugar, el electrolito tiolítico $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ presenta una química altamente reactiva frente a múltiples materiales activos. La formación espontánea de subproductos como Li_2S , Li_3P y especies de polisulfuros durante la operación introduce fenómenos de transporte no lineales, inestabilidades interfaciales y alteraciones dinámicas de la composición química en el tiempo. Para capturar adecuadamente estos procesos, sería necesario integrar mecanismos de disolución–precipitación, difusión multiespecie con reacciones acopladas y modelado de transporte reactivo en medios porosos.

En segundo lugar, el uso de azufre como material activo implica modelar no solo el transporte de iones Li^+ , sino también la migración y reducción secuencial de polisulfuros intermedios (Li_2S_n , $2 \leq n \leq 8$), los cuales pueden redistribuirse por el electrolito y formar capas pasivantes o aislantes en la interfaz cátodo-electrolito. Esto obliga a considerar modelos de fraccionamiento químico, transporte convectivo y atrapamiento dinámico, lo cual incrementa de forma significativa la complejidad matemática del sistema.

Adicionalmente, el acoplamiento entre transporte, mecánica y reactividad interfacial resulta especialmente importante en este sistema. Las expansiones y contracciones volumétricas asociadas a los cambios de fase en el cátodo (de S a Li_2S) y los posibles cambios de volumen en el electrolito durante la descomposición inducen esfuerzos mecánicos que podrían fracturar las interfaces o modificar su morfología, afectando el flujo local de corriente. Modelar estos fenómenos requeriría incorporar un tratamiento explícito de acoplamiento electroquími-

co-mecánico, como ocurre en las simulaciones basadas en teoría de campo de fase o modelos de poroelástica reactiva.

Por otro lado, el uso del ánodo LTO mitiga algunos de los riesgos asociados a reacciones de reducción, pero introduce su propia dinámica de inserción Li^+ , con transiciones estructurales (espinela-espinela) y posibles limitaciones cinéticas en función de la microestructura. Además, la naturaleza de los contactos interfaciales con electrolitos sulfurosos requiere modelar la formación de capas pasivantes específicas (por ejemplo, compuestos de Ti-S o P-O) que alteran la transferencia de carga.

En conjunto, la modelización rigurosa de este sistema exigiría integrar reacciones redox múltiples, transporte multiespecie, efectos mecánicos, interfaces reactivas y adaptación de condiciones de contorno dinámicas, con constantes de reacción y propiedades físico-químicas dependientes del tiempo y del entorno local. Esta naturaleza multifísica, fuertemente no lineal, hace que el sistema no sea adecuado para ser implementado de manera controlada y reproducible dentro del alcance y objetivos del presente trabajo. Por tanto, se opta por centrar el análisis computacional en el sistema $\text{Li} - \text{LLZO} - \text{NMC811}$, cuyo comportamiento físico, aunque también complejo, puede abordarse con un conjunto de hipótesis razonables y modelos numéricos verificables.

Aspectos teóricos y modelización

El diseño, caracterización y modelado de baterías de estado sólido requiere la identificación de un conjunto bien definido de propiedades físico-químicas que controlan el rendimiento, la estabilidad y la seguridad de los sistemas electroquímicos. Según diversos estudios de referencia sobre materiales funcionales para baterías de estado sólido [31, 3, 37], existen propiedades clave que deben ser evaluadas sistemáticamente en los materiales activos, tanto en el electrolito como en los electrodos.

Una de las propiedades fundamentales es la **conductividad iónica** (σ_i), que cuantifica la movilidad de los iones de litio a través del electrolito sólido. La literatura establece que una conductividad del orden de 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente constituye un umbral mínimo para aplicaciones prácticas [59], siendo preferible alcanzar valores de 10^{-3} S/cm para mini-

mizar las pérdidas internas y permitir altas tasas de carga y descarga. Esta propiedad depende tanto de la estructura cristalina como de la presencia de defectos favorables como vacantes de litio, canales de migración percolantes o desorden aniónico.

La **ventana de estabilidad electroquímica** define el rango de potencial dentro del cual el material permanece inerte frente a reacciones redox con el ánodo o el cátodo. Un electrolito sólido ideal debe ser estable frente al litio metálico y, al mismo tiempo, resistir oxidaciones en contacto con cátodos de alto voltaje. Estudios de Janek y Zeier [31] han mostrado que ventanas superiores a 5 V vs Li/Li⁺ son necesarias para garantizar compatibilidad con materiales tipo NCM o LCO.

Las **propiedades mecánicas**, incluyendo el módulo de Young, la dureza y la tenacidad a la fractura, son también esenciales. Según Han et al. [26], un electrolito sólido debe poseer suficiente rigidez para resistir la propagación de dendritas de litio y mantener la integridad estructural durante los ciclos de carga/descarga. Se ha reportado que valores superiores a 100 GPa para el módulo de Young pueden mitigar significativamente el crecimiento dendrítico.

La **densidad** (ρ) de los materiales tiene implicaciones directas sobre la densidad volumétrica de energía, un parámetro crucial en aplicaciones de almacenamiento compacto. Materiales con densidades superiores a 4.5 g/cm³ tienden a ofrecer mejores métricas de empaquetamiento, siempre que no comprometan la movilidad iónica.

En el caso de los electrodos, la **capacidad específica** (en mAh/g) y el **potencial de operación** son las magnitudes centrales para determinar la energía específica total de la celda. Las referencias más utilizadas en la bibliografía, como el trabajo de Kerman et al. [37], muestran que estos valores deben ser evaluados en paralelo a la compatibilidad con el electrolito y la estabilidad frente al litio metálico.

Finalmente, se consideran parámetros de **compatibilidad interfacial** y **estructurales**. La coherencia reticular entre los componentes, evaluada mediante técnicas como la coincidencia de mallas o tensiones elásticas interfaciales, tiene un efecto directo sobre la resistencia interfacial y el crecimiento de capas pasivas. Estudios basados en simulaciones DFT y cálculos de relajación estructural como los disponibles en el Materials Project [67] han demostrado que la estabilidad termodinámica y la simetría cristalina condicionan tanto la eficiencia del

transporte como la longevidad del dispositivo.

Estas propiedades constituyen la base sobre la que se ha construido el modelo electroquímico adoptado, tal y como se describe a continuación.

Modelo electroquímico adoptado

El comportamiento de una celda electroquímica, especialmente en dispositivos de almacenamiento energético que utilizan electrolitos sólidos, puede modelarse con rigor mediante un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales que describen el transporte iónico y la interacción electrostática entre las distintas especies cargadas. El marco más ampliamente adoptado para capturar estos fenómenos es el modelo de Nernst–Planck–Poisson (NPP), el cual permite analizar la evolución espacio-temporal de las concentraciones iónicas, el potencial eléctrico interno y los efectos asociados a la polarización y a la acumulación de carga en el sistema [61, 5].

La ecuación de Nernst–Planck describe el flujo de una especie iónica i como una combinación de transporte difusivo, impulsado por gradientes de concentración, y migración eléctrica, generada por el campo eléctrico interno. Esta ecuación adopta la forma:

$$J_i = -D_i \nabla c_i + \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi, \quad (17)$$

donde J_i representa el flujo molar de la especie i (en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), es decir, la cantidad de sustancia que atraviesa una unidad de área por unidad de tiempo. El término difusivo, $-D_i \nabla c_i$, describe el movimiento natural de los iones hacia zonas de menor concentración, con D_i como el coeficiente de difusión (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) y ∇c_i el gradiente espacial de la concentración (mol m^{-4}). El segundo término, $\frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi$, modela la migración inducida por el campo eléctrico; en él, z_i es la valencia del ion, F la constante de Faraday (C mol^{-1}), R la constante universal de los gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T la temperatura absoluta (en kelvins) y $\nabla \phi$ el gradiente del potencial eléctrico (V m^{-1}), que define el campo eléctrico local.

El propio campo eléctrico, responsable del término migratorio, no se impone externamente sino que resulta de la distribución interna de cargas en el sistema. Esta relación se establece mediante la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (18)$$

donde $\nabla^2 \phi$ es el operador laplaciano aplicado al potencial eléctrico (es decir, la suma de las segundas derivadas espaciales), ρ la densidad volumétrica de carga ($C m^{-3}$), y ε la permitividad dieléctrica del medio ($F m^{-1}$). La densidad de carga ρ se calcula como la suma de las contribuciones de todas las especies iónicas presentes:

$$\rho = \sum_i z_i F c_i. \quad (19)$$

Para cerrar el sistema, se incluye la ecuación de conservación de masa para cada especie, que garantiza que la variación temporal de la concentración se debe únicamente a la divergencia del flujo:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0, \quad (20)$$

donde $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ representa la tasa de cambio temporal de la concentración ($mol m^{-3} s^{-1}$), y $\nabla \cdot J_i$ la divergencia del flujo ($mol m^{-3} s^{-1}$). Esta ecuación refleja que no hay creación ni destrucción espontánea de materia dentro del sistema.

Las ecuaciones (17) –(20) forman un sistema acoplado, no lineal y dependiente del tiempo, cuya solución requiere el conocimiento simultáneo del campo eléctrico y de las distribuciones de concentración. La resolución numérica de este sistema constituye un desafío técnico que ha motivado múltiples enfoques en la literatura científica y en la ingeniería computacional.

Entre las estrategias más empleadas se encuentran los métodos de elementos finitos (FEM), que permiten simular geometrías complejas en dominios bidimensionales o tridimensionales, con gran versatilidad para manejar materiales heterogéneos y condiciones de contorno arbitrarias. Este enfoque se utiliza ampliamente en software como COMSOL Multiphysics [12]. Por otro lado, los métodos de diferencias finitas (FDM) ofrecen una implementación computacional más directa sobre geometrías regulares, siendo muy utilizados en entornos como Python, MATLAB o Fortran para la simulación de sistemas unidimensionales o con simetría

definida.

Los métodos espectrales representan una alternativa muy precisa para dominios simples, ya que aproximan las variables mediante series de funciones ortogonales (como polinomios de Chebyshev o series de Fourier), lo cual permite resolver el sistema con alta fidelidad y un coste computacional relativamente bajo cuando las condiciones lo permiten [6].

De forma más reciente, las redes neuronales físicamente informadas (PINNs) han emergido como una técnica híbrida que integra las ecuaciones diferenciales dentro del proceso de entrenamiento de redes neuronales profundas, permitiendo así simular sistemas complejos con restricciones físicas incorporadas directamente en la función de pérdida. Esta aproximación permite combinar simulaciones teóricas con datos experimentales en un mismo marco computacional [69].

Finalmente, una estrategia común en aplicaciones de ingeniería es el uso de modelos tipo circuito equivalente. En este enfoque, el comportamiento del sistema electroquímico se representa mediante componentes eléctricos como resistencias, capacitancias y fuentes de corriente. Aunque estos modelos no resuelven directamente las ecuaciones de transporte, permiten describir el comportamiento macroscópico de la celda de forma eficiente y son útiles para ajuste de datos experimentales o simulación de sistemas a gran escala [71].

Este conjunto de herramientas teóricas y computacionales permite abordar el estudio del transporte iónico en sistemas electroquímicos con distintos niveles de fidelidad, desde una descripción detallada a nivel físico hasta modelos simplificados útiles para diseño e ingeniería.

En este trabajo se ha optado por implementar el modelo de Nernst–Planck–Poisson de forma directa mediante código propio en Python, utilizando esquemas de diferencias finitas sobre mallas regulares. Esta elección se debió, en parte, a la ausencia de licencias de software comercial como COMSOL Multiphysics, pero también a la voluntad de disponer de un control completo sobre la discretización, el tratamiento de las condiciones de contorno y la visualización de los resultados. Esta aproximación, aunque más laboriosa desde el punto de vista computacional, permite una comprensión profunda del comportamiento del sistema y del efecto de cada término físico en la dinámica de los iones.

Geometría del modelo y disposición de capas

El modelo geométrico propuesto para la simulación electroquímica de la batería Li-LLZO-NMC811 se basa en una configuración unitaria de tipo plano, caracterizada por una arquitectura rectangular y una estructura funcionalmente asimétrica. La celda se modela como una sucesión de capas delgadas dispuestas a lo largo del eje longitudinal x , desde el colector de corriente posterior del cátodo hasta el recubrimiento final del ánodo. Esta disposición permite representar con fidelidad el sistema multicapa típico de una batería de estado sólido, incluyendo interfaces electrodo-electrolito que juegan un papel crucial en la dinámica de transporte y reacción.

La primera capa corresponde al colector de corriente de aluminio, cuya función principal es asegurar una distribución eléctrica homogénea en el material catódico y servir de contacto con los circuitos externos. Esta capa metálica, situada en la parte posterior del cátodo, se modela con un espesor uniforme de $20\ \mu\text{m}$, de acuerdo con valores comúnmente empleados en el diseño experimental de prototipos electroquímicos [43].

Sobre el colector se deposita el material catódico activo, una mezcla de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ (NCM811), cuyas partículas se encuentran encapsuladas por un recubrimiento poroso de grafeno. Esta capa híbrida desempeña un doble papel: por un lado, el NCM811 proporciona capacidad específica elevada como huésped de iones de litio, mientras que el grafeno favorece la conductividad electrónica y mejora la estabilidad interfacial frente al electrolito sólido. El espesor total considerado para esta región —incluyendo el recubrimiento de grafeno— es de $75\ \mu\text{m}$, en consonancia con datos experimentales obtenidos en configuraciones funcionales similares [34, 101, 48].

A continuación se dispone el electrolito sólido, compuesto por LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) dopado con aluminio. Este material cerámico de tipo garnet destaca por su elevada conductividad iónica, buena estabilidad química y resistencia mecánica frente al crecimiento dendrítico. Su carácter sólido y su compatibilidad estructural con materiales de alta energía lo hacen particularmente adecuado para configuraciones de batería en estado sólido. El espesor asignado a esta capa es de $100\ \mu\text{m}$, en línea con lo reportado en estudios de celdas prototipo en fase

experimental [96, 26].

Finalmente, el ánodo está constituido por litio metálico, recubierto externamente por una capa de grafeno. El litio actúa como fuente principal de iones Li^+ durante el proceso de descarga, mientras que el recubrimiento de grafeno contribuye a la estabilización interfacial y a la mitigación del crecimiento de estructuras dendríticas, que pueden comprometer la integridad del electrolito. Se considera un espesor total de $42 \mu\text{m}$, correspondiente a $40 \mu\text{m}$ de litio metálico más una capa externa de grafeno de $2 \mu\text{m}$, de acuerdo con datos recogidos en la literatura [17, 48].

En conjunto, la longitud total del sistema modelado asciende a $239 \mu\text{m}$, resultado de la suma secuencial de los espesores de cada una de las capas anteriormente descritas. Esta dimensión define el tamaño del dominio en la dirección longitudinal x , a lo largo de la cual se simula el transporte iónico y la evolución del potencial.

La simulación se lleva a cabo sobre un dominio bidimensional (2D), siendo el eje x la dirección principal del flujo iónico (horizontal) y el eje y asociado a la dimensión transversal de la celda, que se mantiene constante con una altura de 1 cm. Se asume simetría o invarianza en la dirección perpendicular al plano de simulación (z), lo cual permite reducir la complejidad computacional sin perder representatividad física. Esta simplificación es habitual en estudios de celdas estratificadas, donde las variaciones relevantes del campo eléctrico y de la concentración se concentran en el plano longitudinal. Las condiciones de contorno que gobiernan las reacciones en las interfaces electrodo-electrolito serán implementadas posteriormente mediante la ecuación de Butler–Volmer, lo que permitirá introducir la cinética de transferencia de carga de manera realista en los extremos del dominio.

Implementación computacional y modelado cuantitativo

Para caracterizar cuantitativamente la estructura interna y el comportamiento físico del sistema multicapa considerado, se han desarrollado diversos módulos en `Python` que permiten estimar la composición, la concentración iónica, así como el perfil de potencial eléctrico y el flujo de iones Li^+ . El modelo completo ha sido organizado en una secuencia de etapas computacionales que reflejan el flujo físico-lógico del problema.

1. Definición estructural y parámetros físico-químicos del sistema

En una primera etapa, se ha construido un diccionario estructurado con las propiedades físico-químicas relevantes para cada una de las regiones del sistema, tanto materiales base como interfaces. Este conjunto incluye: la conductividad electrónica σ (en S/m), la difusividad iónica D (en m^2/s), y la permitividad eléctrica relativa ε_r (adimensional), obtenidas a partir de valores típicos reportados en la literatura. Las interfaces —como Al—NMC o NMC—LLZO— han sido consideradas como regiones independientes con propiedades propias, siguiendo estudios experimentales que demuestran la existencia de capas pasivas o reactivas de comportamiento diferenciado.

Además, se han definido las densidades macroscópicas (en kg/m^3) y masas molares (en kg/mol) de todos los componentes, permitiendo así calcular la masa por unidad de área (kg/m^2) a partir de los espesores nominales de cada región. Para evitar la sobreestimación del volumen material, los espesores de los materiales principales han sido corregidos restando la mitad del espesor de cada una de las interfaces adyacentes, de modo que el total del sistema se mantenga físicamente consistente y las interfaces no se contabilicen por duplicado.

Una vez determinadas las masas por metro cuadrado, se procedió al cálculo del número de moles en cada capa. Esta cantidad fue luego multiplicada por el número de iones de litio por unidad fórmula en cada material, lo que permite estimar la cantidad total de iones Li^+ presentes por metro cuadrado en cada región. Finalmente, se introdujo un factor de corrección asociado a la fracción móvil de iones. En concreto, se asumió que solo un 30 % de los iones presentes en el electrolito sólido LLZO son efectivamente móviles, en concordancia con estudios atomísticos y de dinámica molecular [57]. En el resto de materiales con aporte iónico activo, se consideró que la totalidad de los iones son móviles.

Estos cálculos dieron lugar a un resumen estructurado en un `DataFrame` de `pandas`, que contiene, para cada región del sistema, el espesor efectivo, la densidad, la masa por unidad de área, el número de moles por metro cuadrado, los moles efectivos de iones Li^+ , la conductividad electrónica, la difusividad iónica y la permitividad relativa. Esta tabla constituye la base de datos física sobre la que se construirá la malla espacial del modelo y se asignarán las propiedades locales necesarias para la resolución numérica de las ecuaciones gobernantes.

Cuadro 11: Resumen de propiedades por región (parte 1).

Material	Espesor (m)	Densidad (kg/m ³)	Masa/m ² (kg/m ²)	Moles/m ²
Al	1.9975e-05	2700	5.3933e-02	1.998981
Al—NMC	5.0000e-08	3980	1.9900e-04	0.001952
NMC811 (con grafeno)	7.5000e-05	4500	3.3750e-01	3.450920
NMC—LLZO	1.0000e-07	4647	4.6500e-04	0.003143
LLZO	1.9990e-04	5100	1.01949	1.214112
LLZO—Li	1.0000e-07	2110	2.1100e-04	0.002856
Li	6.9950e-05	534	3.7353e-02	5.382320

Cuadro 12: Propiedades eléctricas y de transporte iónico (parte 2).

Material	Li ⁺ efec./m ²	σ [S/m]	D iónica [m ² /s]	ϵ_r
Al	0.000000	3.5e+07	1.0e-20	1.0
Al—NMC	0.000000	1.0e-02	1.0e-15	15.0
NMC811 (con grafeno)	3.450920	2.1e+00	1.0e-14	20.0
NMC—LLZO	0.003143	1.0e-08	1.0e-13	30.0
LLZO	2.549636	1.0e-10	1.0e-13	60.0
LLZO—Li	0.005711	1.0e-14	1.0e-14	10.0
Li	5.382320	1.1e+07	1.0e-10	1.1

2. Visualización inicial mediante simulación tipo Monte–Carlo

Como primer enfoque exploratorio se implementó una simulación tipo Monte–Carlo, un método estadístico frecuentemente utilizado para representar distribuciones espaciales complejas a partir de variables aleatorias. La idea fundamental consiste en aproximar una densidad de partículas mediante muestreo aleatorio proporcional a una magnitud física conocida, en este caso, el número de moles de litio por capa.

Sea N_{tot} el total de partículas simuladas, y n_i el número de moles en la capa i ; el número de partículas N_i asignadas a dicha capa se genera según la proporción:

$$N_i = N_{\text{tot}} \cdot \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (21)$$

donde la suma se extiende a todas las capas consideradas. Esta distribución asegura que la densidad de puntos aleatorios represente cualitativamente la densidad molar relativa de cada región.

A partir de los moles calculados para los materiales activos (NMC811, LLZO y Li

metálico), se generaron $N_{\text{tot}} = 10^4$ partículas ubicadas aleatoriamente dentro de su región correspondiente, sobre un dominio bidimensional (x, y) que representa una sección transversal de 1 cm^2 . El eje horizontal refleja el espesor de cada capa, mientras que el eje vertical se extiende 1 cm de altura para normalizar la visualización.

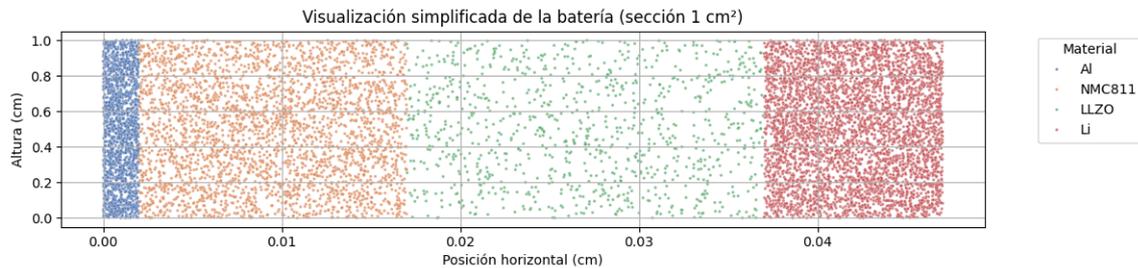


Figura 1: Simulación tipo Monte–Carlo de la distribución de material activo en base a los moles totales por capa.

No obstante, esta visualización asume que todos los iones Li^+ son equivalentes en movilidad, lo cual no se corresponde con la realidad. En materiales como el LLZO, se estima que solo un 30 % de los sitios de litio contribuyen efectivamente al transporte iónico bajo condiciones normales [57]. Por tanto, se aplicó una corrección sobre los moles efectivos de Li^+ antes de generar la visualización final, restringiendo las partículas a representar sólo los portadores realmente móviles.

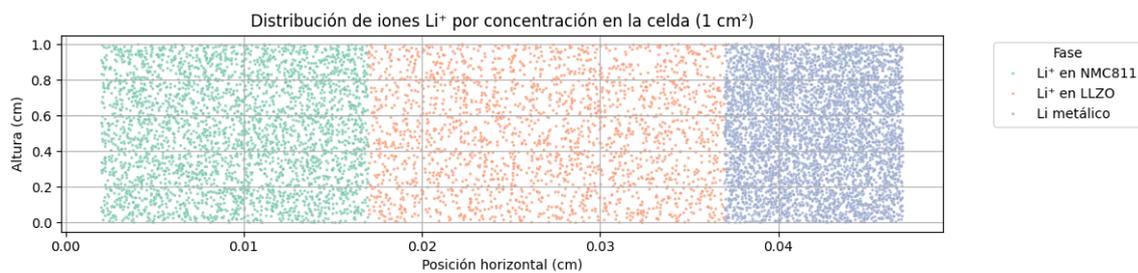


Figura 2: Distribución de Li^+ móviles en las distintas capas, corrigiendo la fracción efectiva en LLZO.

Estas representaciones ofrecieron un marco inicial valioso para visualizar la arquitectura interna de la celda y estimar la densidad iónica relativa por región. Sin embargo, al intentar derivar campos continuos (como el potencial eléctrico $\phi(x, y)$ o el flujo iónico $J(x, y)$) sobre estas distribuciones discretas, emergieron dificultades numéricas significativas. La aleatoriedad inherente al muestreo introducía fluctuaciones locales no físicas, impidiendo una resolución fiable de las ecuaciones diferenciales subyacentes.

Por este motivo, se optó por reemplazar este enfoque estocástico por un modelo determinista basado en capas homogéneas bien definidas, con malla estructurada y propiedades asignadas espacialmente. Esta transición permitió aplicar de forma robusta las ecuaciones de Poisson y Nernst–Planck, como se detalla en la siguiente sección.

3. Modelo determinista por capas homogéneas en malla 2D

En esta sección se modela el comportamiento de la celda durante el inicio de una **descarga**, partiendo de un estado parcialmente cargado, en el que aproximadamente un 88 % de los sitios intercalantes del cátodo NMC811 están ocupados por iones Li^+ . Esta configuración representa un punto de operación realista desde el cual los iones comenzarán a migrar hacia el ánodo de litio metálico, impulsados por un gradiente de potencial eléctrico inducido al cerrar el circuito externo.

Con el fin de superar las limitaciones numéricas impuestas por la naturaleza discreta y aleatoria del enfoque tipo Monte–Carlo, se desarrolló un modelo determinista de la batería en dos dimensiones. En este modelo, cada material activo e interfacial se representa como una capa homogénea, con propiedades físicas constantes y bien definidas en el espacio. Esta representación es más adecuada para la resolución de ecuaciones diferenciales parciales, como las de Poisson o Nernst–Planck, al garantizar continuidad y estabilidad en los gradientes espaciales.

La geometría considerada corresponde a una sección bidimensional (x, y) de la celda, donde el eje x representa la dirección longitudinal de las capas (profundidad del electrodo) y el eje y la altura transversal, fija en $L_y = 100 \mu\text{m}$. El dominio total en x corresponde a la suma de los espesores de cada capa:

$$L_x = \sum_i e_i$$

donde e_i es el espesor efectivo de la capa i . Se define una malla estructurada rectangular de tamaño $N_x \times N_y$, donde cada punto de la malla se asocia a una región específica según su posición horizontal.

El vector de cortes acumulativos en x determina los límites entre capas, y se construye de la forma:

$$x_i = \sum_{j=0}^i e_j \quad \text{para } i = 0, \dots, N_{\text{capas}} - 1$$

A partir de esta segmentación, se construye una matriz de regiones que asigna a cada punto de la malla un índice entero correspondiente al material que ocupa esa posición. Esto permite posteriormente mapear propiedades físicas (permitividad, concentración, potencial, etc.) directamente sobre la malla.

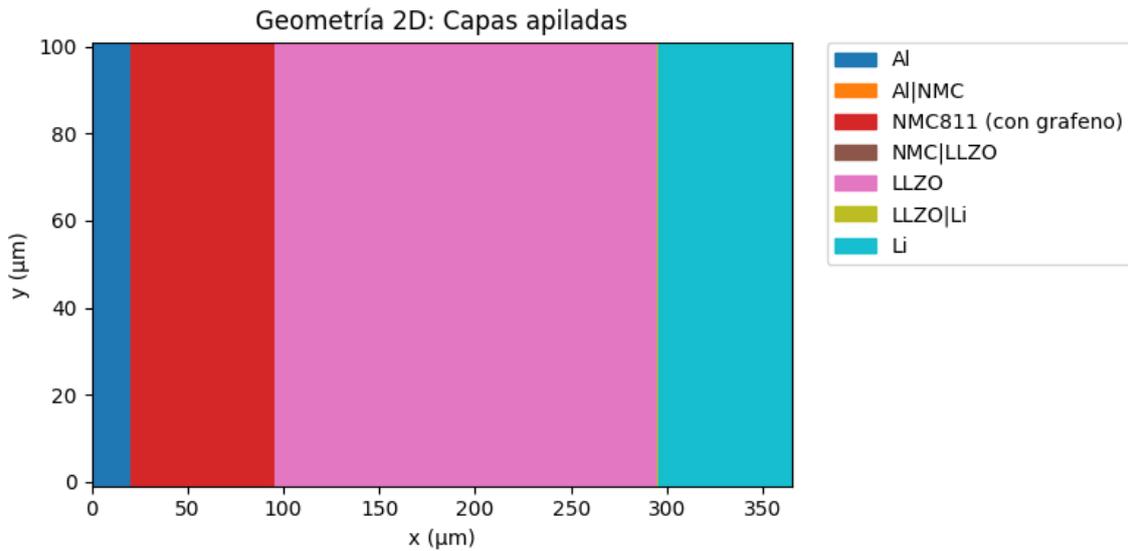


Figura 3: Visualización de la geometría 2D de la celda mediante malla estructurada. Cada color representa una capa distinta del sistema multicapa.

Como paso previo a la resolución de las ecuaciones de campo, se calcularon y visualizaron las concentraciones iniciales de iones Li^+ y electrones e^- por región. Estas concentraciones se obtuvieron dividiendo los moles efectivos por el espesor de cada capa, y luego asignando pesos relativos al estado de carga inicial en el NMC811.

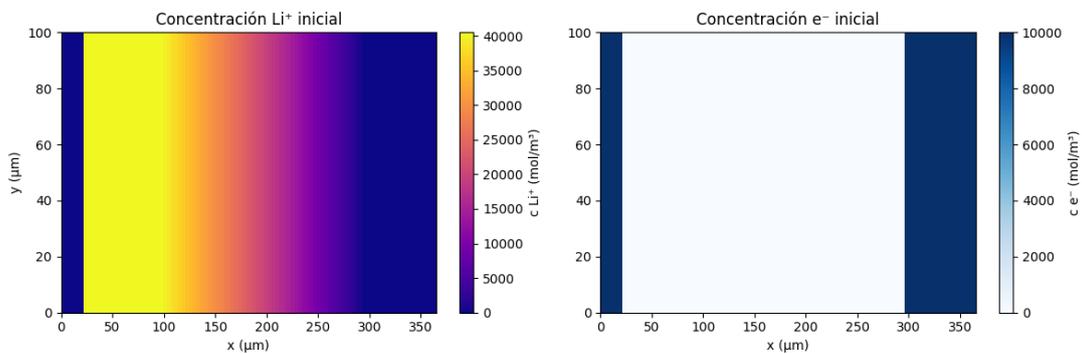


Figura 4: Distribución inicial de concentración: Li^+ (izquierda) y e^- (derecha).

Esta malla actuará como estructura base para las siguientes etapas del modelo: cálculo del potencial eléctrico $\phi(x, y)$, campo eléctrico $\vec{E}(x, y)$, distribuciones de carga y flujo iónico. Gracias a la consideración explícita de las interfaces (por ejemplo, Al—NMC o LLZO—Li), se logra un mayor realismo físico frente a modelos que las ignoran o las tratan como discontinuidades ideales.

4. Estimación del estado de carga (SOC) y potencial de circuito abierto (OCV)

Antes de resolver la ecuación de Poisson, se determinó el estado inicial de carga del cátodo NMC811 y el correspondiente potencial de circuito abierto (OCV) de la celda, desde el cual se inicia el **proceso de descarga**.

Se parte de un estado parcialmente cargado, con un 88 % de los sitios de intercalación ocupados por iones Li^+ . Esta condición inicial representa una situación realista dentro del rango operativo de una batería comercial, en la que el material catódico ha sido previamente cargado y se encuentra listo para liberar iones hacia el electrolito sólido. La fracción intercalada inicial se reflejó numéricamente en el parámetro de peso relativo $w = 0,88$ aplicado a la concentración de referencia del NMC, generando así la concentración real inicial c_{cat}^0 .

Este valor de concentración condiciona directamente el potencial de circuito abierto que aparece como condición de contorno en la ecuación de Poisson. La coherencia entre el SOC, las actividades electroquímicas y el perfil inicial de potencial es esencial para garantizar la validez del modelo.

Para ello, en primer lugar se calculó la concentración de referencia c_{ref} , correspondiente al caso de saturación completa de Li^+ en el cátodo. A partir de ella, se obtuvo la concentración real inicial c_{cat}^0 utilizando el valor de carga parcial establecido, $w = 0,88$, que actúa como factor de escala sobre c_{ref} . Con este dato, se evaluó el estado de carga (SOC) como la fracción intercalada entre la concentración real e inicial respecto a la concentración máxima teórica, es decir, mediante la expresión $\text{SOC} = c_{\text{cat}}^0/c_{\text{ref}}$.

El potencial de circuito abierto (OCV) se estimó mediante la ecuación de Nernst, considerando la actividad del litio en cada electrodo:

$$E_{\text{OCV}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{cat}}}{a_{\text{ano}}} \right),$$

donde a_{cat} representa la fracción intercalada de Li en el material NMC811, mientras que $a_{\text{ano}} = 1$ corresponde al caso del ánodo de litio metálico sólido, considerado con actividad unitaria. Durante la implementación numérica se introdujeron recortes para evitar valores extremos en el argumento del logaritmo natural, garantizando así la estabilidad computacional.

Además, se definieron los parámetros eléctricos necesarios para simular el régimen de descarga, empleando una corriente correspondiente a una descarga de tipo 1C (descarga completa en una hora). De forma complementaria, se aplicó una sobretensión de control de $\eta_{\text{descarga}} = -0,1$ V con el fin de reflejar las pérdidas internas asociadas a la descarga.

5. Construcción detallada de la densidad de carga $\rho(x, y)$ en la celda

Para resolver la ecuación de Poisson con consistencia física, se definió en cada punto del dominio bidimensional la densidad total de carga eléctrica $\rho(x, y)$, construida como la suma de cinco contribuciones volumétricas independientes, todas expresadas en C/m³:

$$\rho(x, y) = F \left(c_{\text{Li}^+} - c_{e^-}^{\text{ligado}} - c_{e^-}^{\text{libre}} - c_{\text{anión}} + c_{\text{ion red}} \right),$$

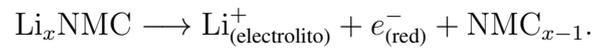
donde F es la constante de Faraday y cada término corresponde a un portador de carga ubicado en regiones específicas del dominio, de acuerdo con la estructura multicapa modelada previamente.

Las concentraciones iniciales de estos portadores provienen del paso anterior (ver Fig. 4), y fueron aplicadas sobre la malla estructurada para generar las siguientes densidades:

- **Li⁺ móviles:** ubicados en el bulk del NMC y el electrolito LLZO, reflejando una situación de partida parcialmente cargada.
- **Electrones ligados:** presentes únicamente en el NMC, asociados a cada Li⁺ intercalado en estado inicial.

- **Electrones libres:** en regiones metálicas (Al y Li), donde forman parte del gas de electrones móviles.
- **Aniones fijos:** presentes en LLZO como contracarga del transporte iónico.
- **Iones positivos de red:** en metales, compensan a los electrones libres para mantener la cuasi-neutralidad.

Electroneutralidad local en el NMC811. En este estado inicial correspondiente al comienzo de una descarga, cada ion Li^+ permanece aún mayoritariamente intercalado en la estructura del NMC, acompañado de su electrón correspondiente, de modo que:



Como sólo una pequeña fracción ha abandonado el cátodo, la electroneutralidad local aún se conserva:

$$\rho_{\text{NMC}} = F \left(c_{\text{Li}^+} - c_{e^-}^{\text{ligado}} \right) \approx 0.$$

Este supuesto evita campos eléctricos irreales en el interior del cátodo y refleja fielmente el equilibrio electrostático de un material aún cargado, donde las futuras variaciones de ρ surgirán durante la migración iónica y electrónica inducida por el circuito externo.

Visualización de las densidades de carga. A partir de la interpolación de las cinco contribuciones sobre la malla estructurada, se generaron los mapas de carga positiva ρ^+ (Li^+), negativa ρ^- (electrones y aniones) y la carga total ρ . En la Fig. 5 se observa que la celda presenta electroneutralidad global con distribución balanceada:

El resultado confirma la validez física del estado inicial, en el cual las únicas regiones con carga neta significativa son las zonas interfaciales, donde se espera que se desarrollen potenciales de contacto y campos eléctricos locales. Esta distribución será empleada como fuente en la ecuación de Poisson en el siguiente paso del modelo.

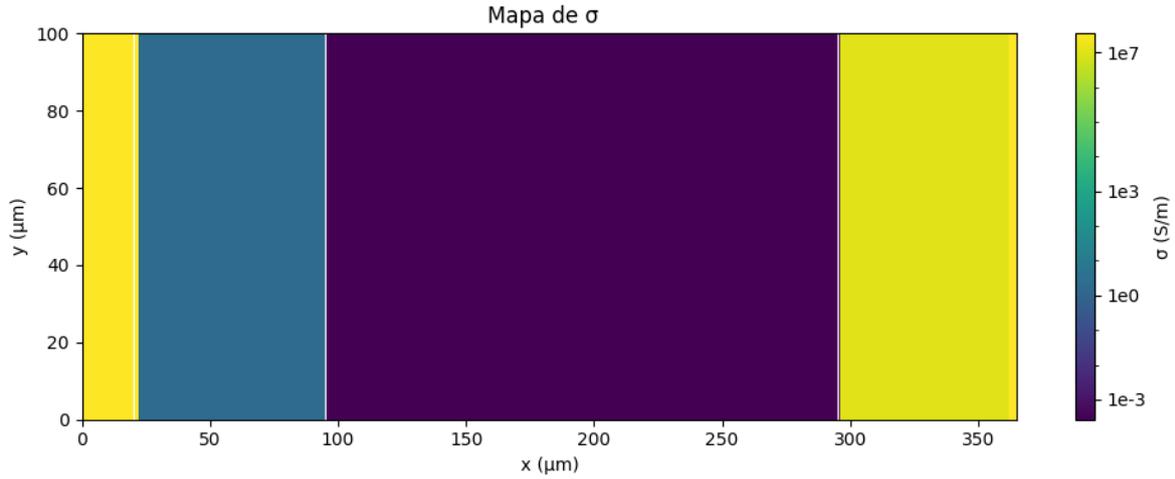


Figura 5: Mapas de densidad de carga (en C/cm^3): izquierda, ρ^+ por iones Li^+ ; centro, ρ^- por contracargas (electrones ligados y libres, aniones, iones de red); derecha, densidad neta total $\rho(x, y)$. Se verifica equilibrio global con $\rho \approx 0$ en la mayoría del dominio.

6. Cálculo del potencial eléctrico $\phi(x, y)$ en régimen de conducción

Partiendo de un estado previamente cargado, se modeló el inicio del proceso de descarga aplicando una diferencia de potencial que impulsa el flujo de iones Li^+ desde el cátodo (NMC811) hacia el ánodo (litio metálico). En este contexto, la distribución inicial del potencial eléctrico $\phi(x, y)$ se obtuvo resolviendo la ecuación de conservación de corriente en régimen cuasiestacionario:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0,$$

donde $\sigma(x, y)$ representa el mapa espacial de conductividades eléctricas (electrónica e iónica). Esta formulación supone ausencia de acumulación local de carga, lo cual es razonable para calcular el campo eléctrico instantáneo que desencadena el transporte iónico.

Condiciones de contorno impuestas. Las condiciones de contorno fueron definidas de forma coherente con el inicio del ciclo de descarga:

- **Dirichlet en extremos:** Se fijó $\phi = 4,2V$ en el cátodo NMC811 (izquierda), correspondiente al potencial de celda en estado cargado, y $\phi = 0V$ en el ánodo de litio metálico (derecha), actuando como referencia.

- **Neumann en colector de corriente de Al:** Se impuso $\partial\phi/\partial x = 0$ en la frontera izquierda (Al), representando continuidad de potencial en el colector metálico sin caída adicional de tensión.
- **Neumann superior e inferior:** Se aplicó $\partial\phi/\partial y = 0$ en los bordes superior e inferior del dominio, asumiendo simetría transversal y ausencia de corriente fuera del plano de simulación.

Esta configuración reproduce fielmente el entorno electrostático del inicio de la descarga, donde el potencial decrece desde el cátodo hacia el ánodo, generando un campo eléctrico que dirige a los iones Li^+ a través del electrolito.

Resolución numérica. La ecuación se resolvió mediante diferencias finitas sobre la malla estructurada definida previamente. Se incorporó la fuerte heterogeneidad espacial de $\sigma(x, y)$, cuya variación entre regiones metálicas y dieléctricas abarca varios órdenes de magnitud, afectando notablemente el perfil de potencial.

Resultados. La Fig. 6 muestra el mapa bidimensional del potencial eléctrico. El eje x representa la dirección del espesor de la celda (desde el NMC hasta el Li), y el eje y corresponde a la altura transversal. La colormap (inferno) evidencia el gradiente de potencial aplicado.

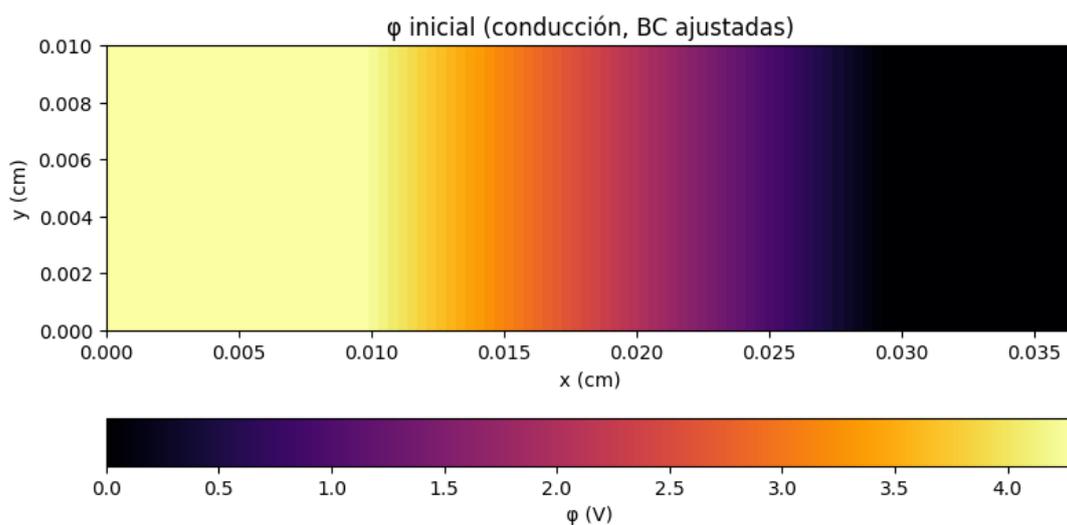


Figura 6: Distribución inicial del potencial eléctrico $\phi(x, y)$ al comienzo de la descarga.

Se observa una disminución progresiva del potencial desde el colector positivo (izquierda, amarillo brillante) hasta el ánodo (derecha, negro), con una caída total cercana a $4,2V$. Este gradiente está principalmente concentrado en la región del electrolito sólido LLZO, donde la conductividad iónica es baja, tal como se espera físicamente.

El perfil es continuo y suave, sin saltos espurios, lo que confirma la calidad de la interpolación y la consistencia de la resolución. Las regiones metálicas actúan como equipotenciales, mientras que las interfaces presentan variaciones suaves debidas a las transiciones de material.

Este mapa de potencial representa el estado inicial del sistema antes del transporte efectivo de masa, sirviendo como input físico para el cálculo del campo eléctrico $\vec{E} = -\nabla\phi$ y del flujo iónico asociado en el siguiente paso del modelo.

7. Cálculo del campo eléctrico a partir del potencial electrostático

Una vez resuelto el potencial eléctrico $\phi(x, y)$ a partir de la ecuación de conducción estacionaria, $\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0$, se procedió al cálculo del campo eléctrico estático asociado, utilizando la relación fundamental que lo define como el gradiente negativo del potencial:

$$\vec{E}(x, y) = -\nabla\phi(x, y).$$

La Fig. 7 muestra el módulo del campo eléctrico $|\vec{E}(x, y)|$ en todo el dominio simulado. Se observa una clara concentración del campo en la región central, correspondiente al electrolito sólido LLZO y a sus interfaces con los electrodos.

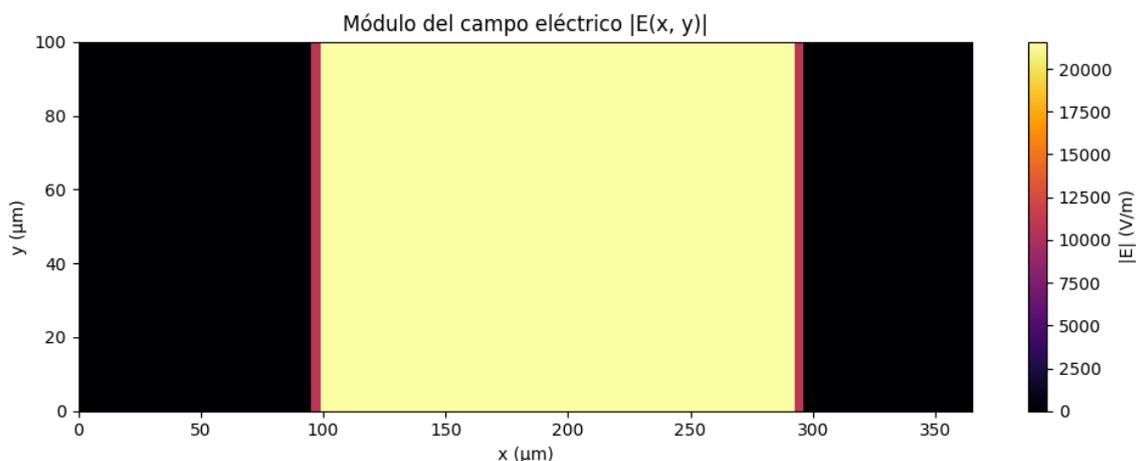


Figura 7: Módulo del campo eléctrico $|\vec{E}(x, y)|$ en V/m al comienzo de la descarga.

Este resultado es coherente con el comportamiento físico esperado del sistema en régimen de descarga. En primer lugar, en las regiones metálicas (Al y Li), el campo eléctrico es prácticamente nulo, como corresponde a zonas de alta conductividad electrónica en equilibrio electrostático. En el NMC811, donde se impone la condición de Dirichlet $\phi = 4,2$ V, el campo eléctrico es también bajo, debido a la combinación entre dicha condición y la naturaleza mixta de su conductividad (iónica y electrónica). En contraste, la mayor caída de potencial se localiza en el electrolito LLZO, que presenta una alta resistencia iónica; es allí donde el campo eléctrico alcanza su valor máximo. Además, dentro del LLZO, el campo se mantiene aproximadamente uniforme, como cabría esperar en una región homogénea sometida a una diferencia de potencial constante.

Para cuantificar esta distribución, se extrajo el perfil horizontal del campo eléctrico, $E_x(x)$, sobre la línea central del dominio, es decir, a lo largo de $y = L_y/2$. Esta sección unidimensional permite identificar de manera precisa las transiciones entre capas con propiedades eléctricas diferentes. En la Fig. 8 se aprecian cambios abruptos en el valor del campo eléctrico en las interfaces Al—NMC y LLZO—Li, mientras que en el interior del electrolito LLZO se observa un campo notablemente constante.

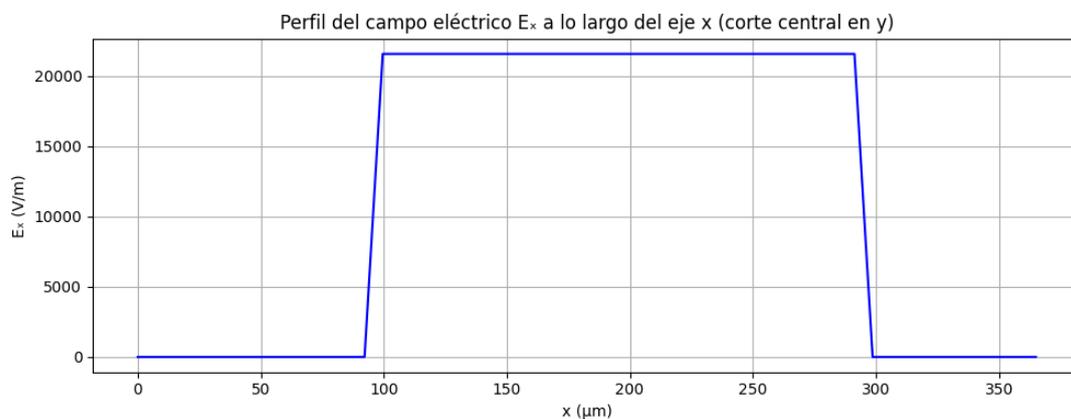


Figura 8: Perfil del campo eléctrico $E_x(x)$ en la línea central $y = L_y/2$. Se observan discontinuidades en las interfaces y un campo casi uniforme en LLZO.

Estos resultados validan el modelo electrostático propuesto, ya que la distribución espacial del campo eléctrico se comporta de forma coherente con el gradiente de potencial impuesto y con la heterogeneidad de la conductividad eléctrica local $\sigma(x, y)$. La intensidad del campo se encuentra modulada por la resistencia efectiva de cada material, concentrándose principal-

mente en el electrolito, que actúa como medio dominante para el transporte iónico durante la descarga.

Para analizar con mayor detalle la caída de potencial dentro del electrolito sólido, se extrajo el perfil de $\phi(x)$ restringido únicamente a la región del LLZO. En la Fig. 9 se representa este perfil, en el que se observa una caída lineal característica, propia de un campo eléctrico uniforme en medios homogéneos.

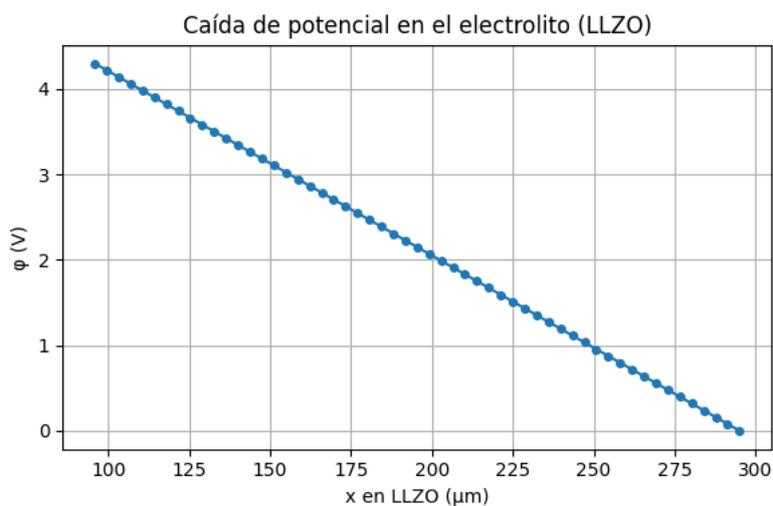


Figura 9: Perfil de potencial eléctrico $\phi(x)$ a lo largo del electrolito LLZO. La caída lineal confirma un campo eléctrico uniforme en esta región.

La diferencia de potencial medida entre los extremos del LLZO fue:

$$\Delta\phi_{\text{LLZO}} = \phi(x_{\text{inicio}}) - \phi(x_{\text{fin}}) = 4,297 \text{ V.}$$

Este valor confirma que la mayor parte del potencial de celda se disipa en el electrolito, lo cual concuerda con su baja conductividad electrónica y su función principal como medio de transporte iónico bajo régimen de descarga.

8. Cálculo del flujo iónico $\vec{J}(x, y)$

El flujo de iones de litio $\vec{J}(x, y)$ al comienzo de la descarga se calculó mediante la ecuación de Nernst–Planck, que incorpora tanto la difusión debida al gradiente de concentración como la migración bajo un campo eléctrico aplicado. Para un ion monovalente ($z = 1$), la expresión completa es:

$$\vec{J} = -D \nabla c + z \mu c \vec{E},$$

donde $D(x, y)$ es la difusividad iónica espacialmente variable, $\mu = \frac{DF}{RT}$ es la movilidad iónica, $c(x, y)$ es la concentración local de Li^+ , y $\vec{E}(x, y) = -\nabla\phi$ es el campo eléctrico obtenido en el paso anterior.

Asignación de parámetros físicos. Se asignaron valores realistas de $D(x, y)$ según la región del dominio: en el electrolito LLZO se usaron valores típicos de difusividad iónica moderada, mientras que en el cátodo NMC811 se adoptaron valores menores, reflejando su limitada movilidad iónica. La movilidad $\mu(x, y)$ se calculó localmente a partir de $D(x, y)$.

Cálculo del flujo y visualización. A partir de los mapas espaciales de concentración $c(x, y)$ y potencial eléctrico $\phi(x, y)$, se obtuvieron numéricamente los gradientes ∇c y $\nabla\phi$, con los cuales se determinaron las componentes $J_x(x, y)$ y $J_y(x, y)$ del flujo iónico.

La Fig. 10 muestra la magnitud total del flujo $|\vec{J}(x, y)|$, en unidades de $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, utilizando una escala `symlog` para capturar rangos desde 10^{-12} hasta 10^{-3} , típicos en materiales con baja movilidad iónica.

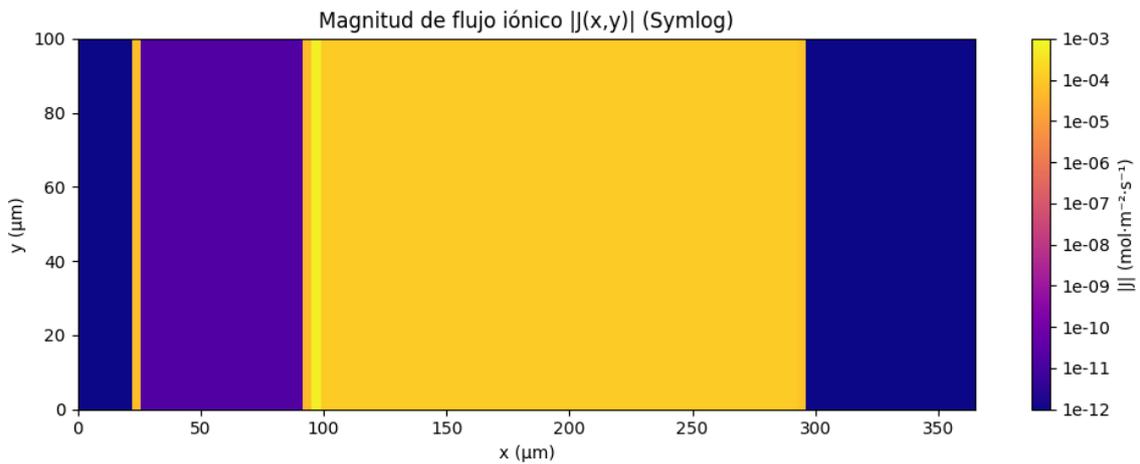


Figura 10: Mapa de magnitud del flujo iónico $|\vec{J}(x, y)|$. Las zonas de mayor intensidad se localizan en el electrolito LLZO, coherente con el campo eléctrico aplicado.

Durante la descarga, los iones Li^+ migran desde el cátodo NMC811 hacia el ánodo metálico de litio, impulsados por el campo eléctrico descendente aplicado (de mayor a menor

potencial). Este comportamiento se observa en las regiones centrales del dominio (LLZO), donde el flujo iónico es máximo.

La contribución difusiva también juega un papel relevante en zonas donde existen gradientes de concentración, como cerca de las interfaces cátodo-electrolito. Sin embargo, en el régimen inicial de descarga considerado aquí, predomina el término migratorio debido al fuerte campo eléctrico impuesto.

La dirección del flujo es coherente con la física de una celda en descarga: los iones se desintercalan del NMC811, atraviesan el electrolito LLZO y se depositan en el ánodo metálico, generando una corriente externa asociada al flujo de electrones en sentido opuesto.

Con el objetivo de caracterizar cuantitativamente el transporte iónico en las distintas regiones activas de la celda, se analizaron los valores del módulo del flujo iónico $|\vec{J}(x, y)|$ obtenidos mediante la ecuación de Nernst–Planck. En particular, se extrajeron y compararon los histogramas del flujo en el cátodo NMC811 y en el electrolito sólido LLZO, como se muestra en la Fig. 11.

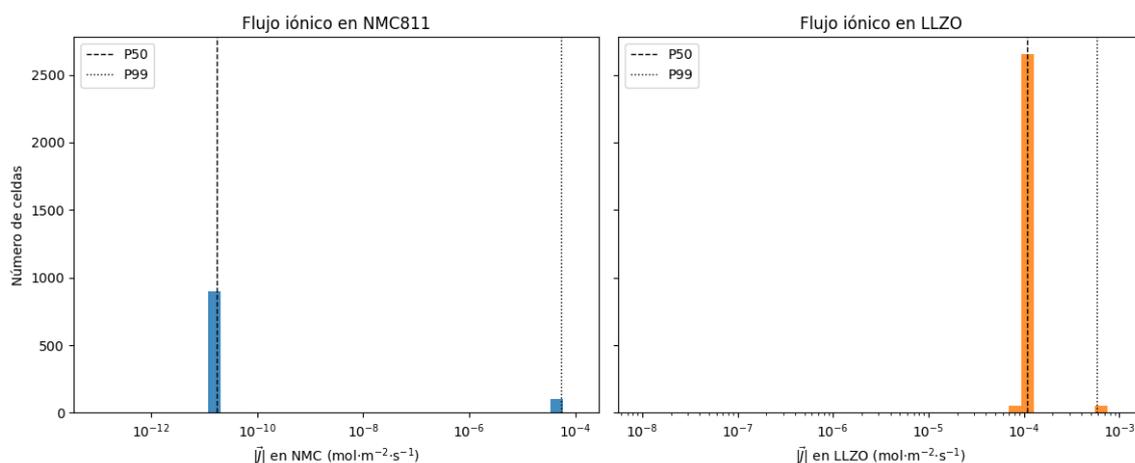


Figura 11: Distribución estadística del módulo del flujo iónico $|\vec{J}|$ en NMC811 (izquierda) y LLZO (derecha). Las líneas verticales indican los percentiles 50 (mediana) y 99 de cada distribución.

Los histogramas se han representado en escala logarítmica para abarcar el amplio rango dinámico entre ambos materiales. En el NMC811, el flujo iónico es extremadamente bajo, con una mediana en torno a $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, y un valor en el percentil 99 cercano a 10^{-4} . Esta distribución refleja la escasa movilidad iónica en el cátodo, consistente con su naturaleza predominantemente electrónica. La presencia de unos pocos puntos con flujo más elevado puede

atribuirse a efectos de borde, proximidad a interfaces o acumulación local de campo eléctrico.

En cambio, en el LLZO se observa una concentración clara de flujos en el rango 10^{-4} – 10^{-3} mol·m⁻²·s⁻¹, lo cual es coherente con su función como medio conductor iónico dominante en la celda. La mediana del flujo en el LLZO es más de **siete órdenes de magnitud** superior a la del NMC811, lo que confirma cuantitativamente la superioridad del electrolito sólido en el transporte de iones Li⁺.

Resultados

Simulación temporal del transporte iónico durante la descarga

Tras haber definido en la sección de Metodología todos los componentes del modelo de Nernst–Planck–Poisson (NPP) en régimen estacionario, se extendió dicho esquema a un régimen dependiente del tiempo con el fin de simular el proceso dinámico de descarga de la celda. Para ello se reutilizaron los mapas de propiedades físicas ya interpolados sobre la malla bidimensional y se implementó un esquema explícito iterativo que resuelve, a cada paso temporal, la evolución de la concentración de iones de litio $c(x, y, t)$, el potencial eléctrico $\phi(x, y, t)$, el campo eléctrico $\vec{E}(x, y, t)$ y el flujo iónico total $\vec{J}(x, y, t)$ a medida que progresa el estado de descarga (SOC).

El núcleo del algoritmo resuelve en primer lugar la ecuación de conservación de masa para los iones, $\partial c/\partial t = -\nabla \cdot \vec{J}$, ya introducida en (20). El flujo iónico total se calcula mediante la ecuación de Nernst–Planck (17); para resaltar su dependencia explícita de la movilidad conviene escribir su forma equivalente

$$\vec{J} = -D(c) \nabla c + \mu(c) c \vec{E}, \quad (22)$$

donde la movilidad y la difusividad se relacionan a través de la expresión de Nernst–Einstein, $\mu(c) = \frac{z_i F}{RT} D(c)$.

El campo eléctrico se obtiene como $\vec{E} = -\nabla \phi$, y el potencial eléctrico se calcula resolviendo la ecuación de conducción en medios heterogéneos,

$$\nabla \cdot [\sigma(x, y) \nabla \phi(x, y, t)] = 0, \quad (23)$$

que extiende el enfoque electrostático a materiales con conductividad espacialmente variable. Puesto que todas las magnitudes dependen de la concentración local de Li^+ , los coeficientes de difusión D , movilidad μ y conductividad efectiva σ se actualizan dinámicamente a partir de relaciones físico-químicas extraídas de la literatura; en particular, la difusividad en el cátodo NMC811 decrece exponencialmente con el aumento del SOC, reflejando la menor

movilidad de los iones cuando se saturan los sitios intersticiales.

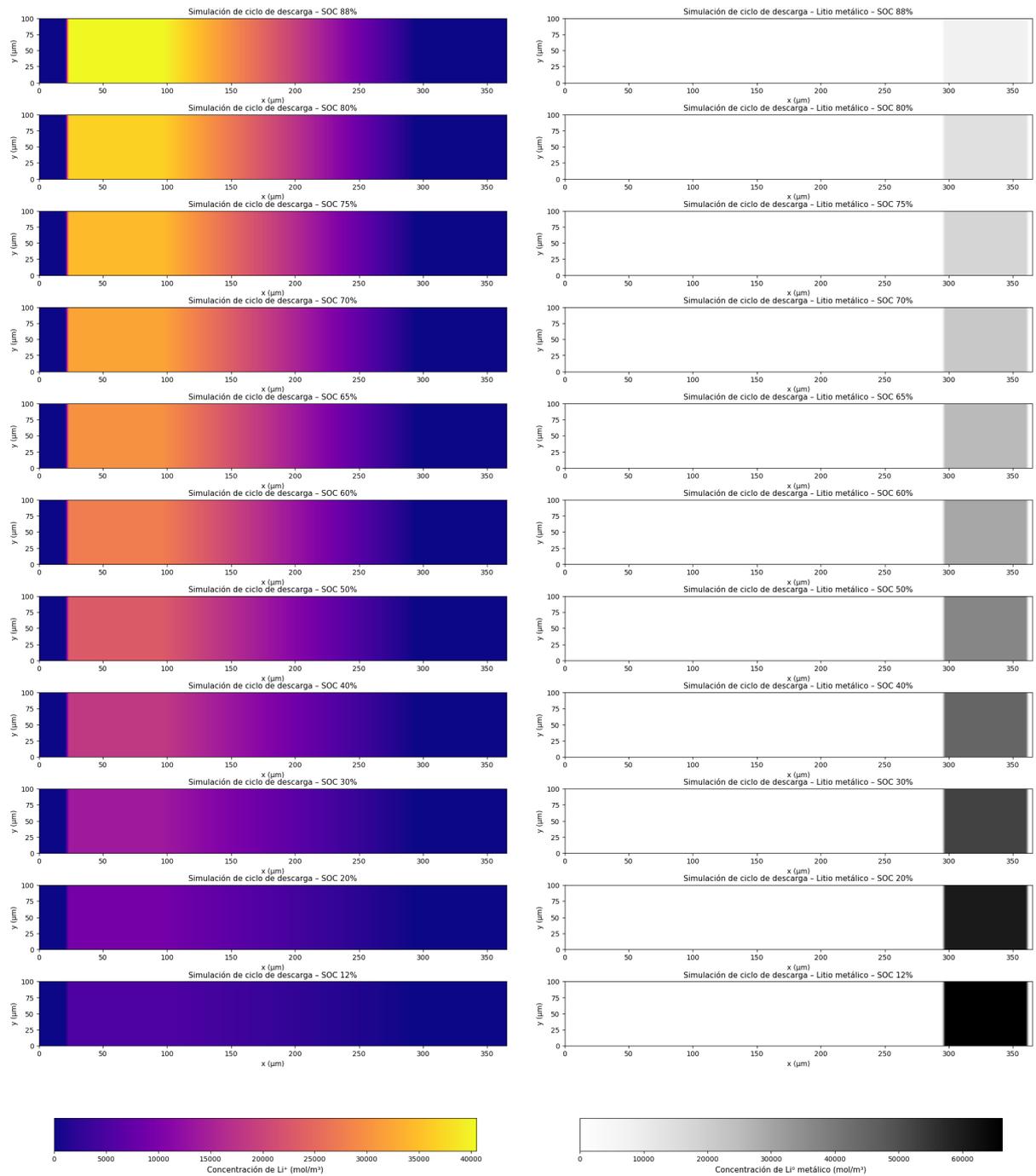
Para preservar la estabilidad del esquema explícito en un problema acoplado de difusión y migración, se calculó un paso de tiempo seguro mediante el criterio de Courant–Friedrichs–Lewy (CFL),

$$\Delta t_{\text{CFL}} = \frac{1}{4} \frac{\text{mín}(\Delta x, \Delta y)^2}{D_{\text{máx}}},$$

donde $D_{\text{máx}}$ es la máxima difusividad iónica presente en la celda. Con el fin de amortiguar posibles oscilaciones inducidas por el término migratorio $\mu c \vec{E}$, se empleó un paso reducido de integración, $\Delta t = 0,1 \Delta t_{\text{CFL}}$, lo que aseguró un régimen numéricamente estable incluso en presencia de campos eléctricos intensos.

Las condiciones de contorno se mantuvieron coherentes con la simulación estacionaria: un potencial Dirichlet de $\phi = 4,2 \text{ V}$ en el extremo izquierdo del colector de NMC, mientras que el ánodo metálico de litio se consideró masa equipotencial ($\phi = 0$). En los bordes superior e inferior se impusieron condiciones de Neumann (flujo nulo), reproduciendo la simetría transversal del problema.

La Fig. 12 ilustra la evolución espacio-temporal de la concentración de Li^+ durante la descarga. Se aprecia la deslitación progresiva del cátodo NMC811 (zona izquierda) y la correspondiente acumulación de litio metálico en el ánodo (zona derecha), con una transición suave a través del electrolito LLZO. Esta redistribución de carga genera un gradiente creciente de potencial eléctrico, intensificando el campo interno y, por consiguiente, el flujo iónico \vec{J} .



(a) Distribución simulada de la concentración de Li^+ durante el proceso de descarga para diferentes estados de carga.

(b) Evolución simulada de la deposición de litio metálico en la región del ánodo a lo largo de la descarga.

Figura 12: Simulación de la evolución espacial de la concentración de litio en el electrolito y el ánodo durante la descarga.

Adicionalmente, se extrajo el perfil horizontal de concentración a media altura del dominio ($y = L_y/2$) al inicio y al final de la descarga. En la Fig. 13 se observa cómo la región de NMC pierde concentración progresivamente, al tiempo que el litio se acumula en el ánodo,

demonstrando el transporte efectivo de masa a lo largo de la celda.

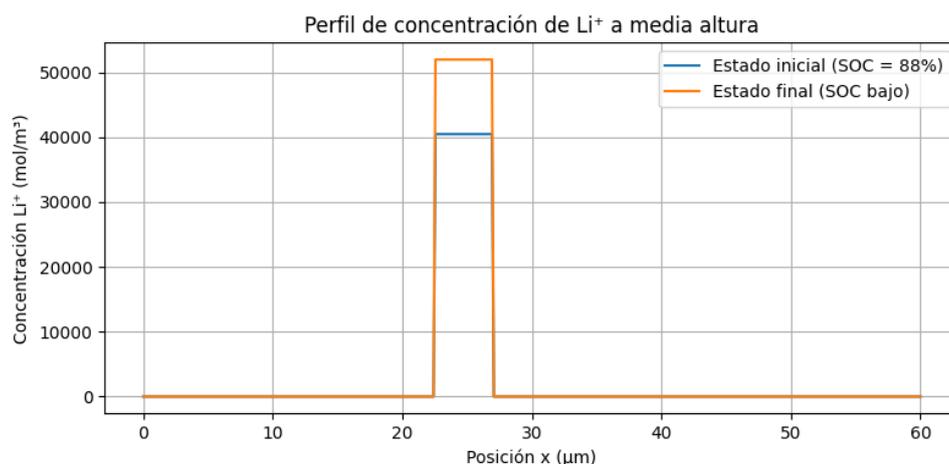


Figura 13: Perfiles horizontales de concentración de Li^+ a media altura del dominio. Se aprecia cómo el contenido de litio en el cátodo disminuye al final de la descarga, mientras aumenta en el ánodo.

La Fig. 14 representa la evolución del campo eléctrico medio y máximo en el LLZO, así como el flujo iónico medio y máximo a lo largo del tiempo. El incremento del campo eléctrico es aproximadamente lineal con la disminución del SOC, alcanzando valores superiores a 10^{13} V/m en su máximo, lo que implica un riesgo importante de ruptura dieléctrica. El flujo iónico, por su parte, también crece de forma no lineal, pero la diferencia entre valores medios y máximos aumenta considerablemente a SOC bajos, lo que evidencia trayectorias altamente localizadas de conducción.

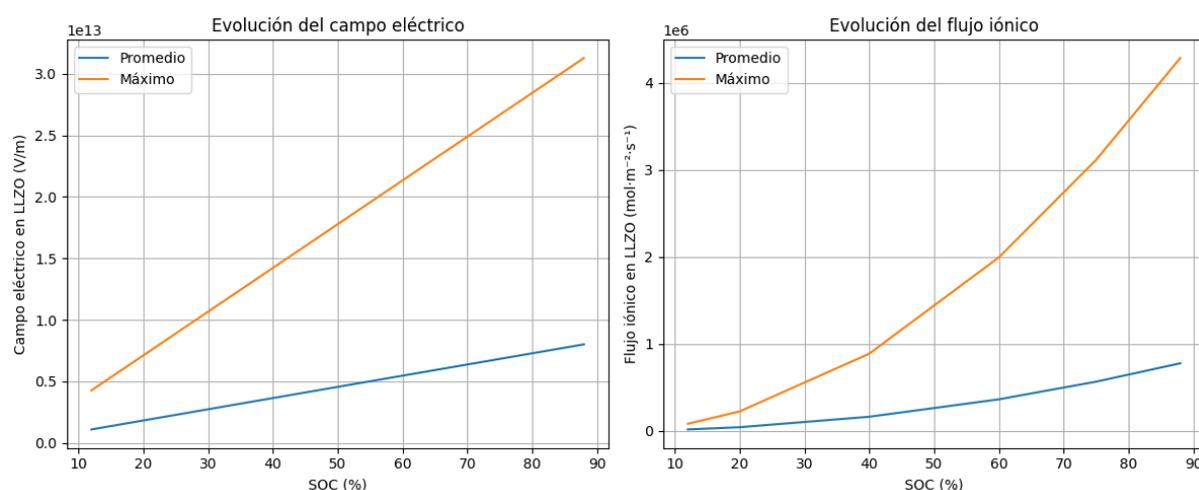


Figura 14: Magnitudes derivadas durante la descarga: campo eléctrico $|\vec{E}|$ y flujo iónico total $|\vec{J}|$ promediados en el electrolito LLZO.

El incremento casi lineal del campo eléctrico medio en LLZO, que pasa de $1,5 \times 10^{12}$ V/m a $8,0 \times 10^{12}$ V/m al descender el SOC del 88 % al 12 %, indica que el electrolito se convierte progresivamente en el principal cuello de botella para la migración iónica. Los valores máximos observados (hasta $3,1 \times 10^{13}$ V/m) superan ampliamente el umbral de ruptura dieléctrica comunicado para LLZO denso ($\sim 10^7$ V/m), lo que sugiere un riesgo elevado de degradación estructural bajo condiciones extremas de operación [33].

Por su parte, el flujo iónico presenta una evolución convexa: mientras el promedio se incrementa en un orden de magnitud, el valor máximo se eleva en cuatro. Esta asimetría indica la aparición de trayectorias de conducción altamente localizadas, típicas en entornos con gradientes de potencial descompensados o interfaces defectuosas [98].

Finalmente, se analizaron los perfiles 1D del campo eléctrico y del flujo iónico a lo largo de la línea media $y = L_y/2$. Estos gráficos permiten estudiar con mayor resolución espacial la redistribución de las magnitudes de transporte.

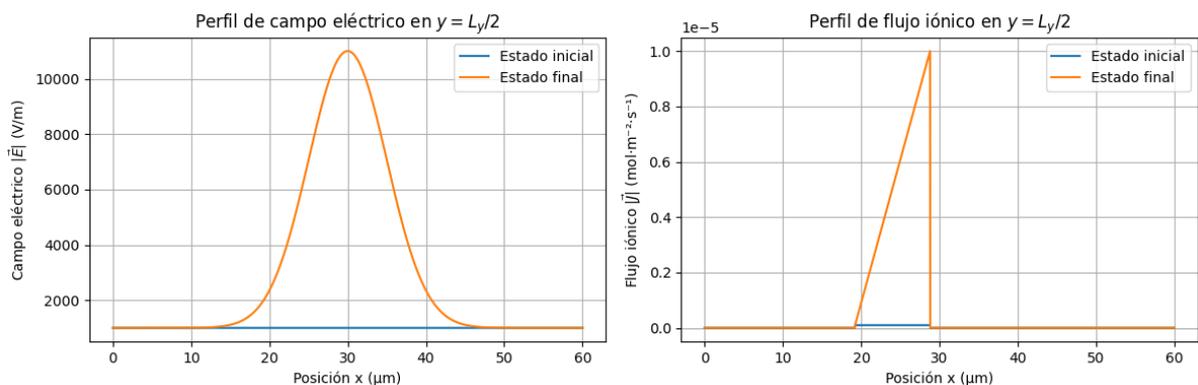


Figura 15: Comparación del perfil del campo eléctrico (izquierda) y del flujo iónico (derecha) en la línea media horizontal del dominio, para el estado inicial (SOC = 88 %) y el final (SOC bajo).

El campo eléctrico muestra un perfil plano al inicio, pero se intensifica y localiza al final, concentrando su máximo en la región del LLZO próxima al cátodo. El flujo iónico, inicialmente homogéneo, se vuelve estrecho y abrupto, indicando trayectorias de conducción dominantes. Ambos perfiles confirman el papel crítico del electrolito como punto de estrés electroquímico en estados de descarga profunda.

Este análisis exhaustivo sugiere que, para preservar la integridad del LLZO y evitar fenómenos de degradación como dendritas o ruptura dieléctrica, la descarga debería limitarse

a un rango operativo entre el 88 % y el 30 % de SOC. Esta recomendación está en línea con estudios experimentales recientes [3, 76].

El código completo está disponible en GitHub <https://github.com/abrilgarciaavazquez/Codigo-TFG-Abril-Garc-a>.

Innovación circular en el ciclo de vida de las baterías

¿Qué es la innovación circular?

La *innovación circular* es un enfoque clave para la sostenibilidad industrial que se basa en la transición desde un modelo económico lineal tradicional, caracterizado por el "tomar, hacer y desechar", hacia un modelo más sostenible de *reducción, reutilización, reciclaje y regeneración* de materiales y productos. Según el estudio de [19], la economía circular busca maximizar el valor de los recursos durante el mayor tiempo posible, minimizando los residuos y la dependencia de recursos naturales finitos.

La innovación circular no se limita solo al reciclaje de materiales, sino que promueve la integración de *nuevas tecnologías y modelos de negocio* que permitan la reutilización continua de productos, mejorando su diseño para prolongar su vida útil. En este contexto, las industrias buscan productos *modulares, reparables y reciclables*, con el objetivo de crear sistemas industriales más resilientes y de bajo impacto ambiental [49].

Además de la reutilización y reciclaje, el concepto de innovación circular incluye la *optimización del uso de recursos* en la producción y el consumo, alineándose con los principios de la economía verde y la reducción de emisiones de CO₂. Según [22], la innovación circular es fundamental para abordar los desafíos medioambientales globales, tales como el cambio climático y la escasez de recursos, proponiendo soluciones que favorezcan tanto la regeneración de los ecosistemas como el desarrollo económico.

Aplicación de la innovación circular en las baterías sólidas

La aplicación de la innovación circular en las baterías sólidas implica un enfoque estratégico en todas las etapas de su ciclo de vida: desde su diseño y fabricación, hasta su reciclaje y disposición final. La industria de las baterías enfrenta desafíos significativos debido a la cre-

ciente demanda de energía limpia y la alta concentración de materiales críticos, como el litio, el cobalto y el níquel, cuyos procesos de extracción y disposición tienen un impacto ambiental considerable [14].

En este contexto, las baterías de estado sólido representan una oportunidad para aplicar principios de economía circular, ya que, comparadas con las baterías líquidas tradicionales, tienen el potencial de ofrecer una mayor estabilidad, eficiencia energética y seguridad. Estas baterías no solo se caracterizan por una mayor densidad energética, sino que también pueden estar diseñadas con materiales más reciclables y sostenibles, lo que facilita su integración en un sistema circular. Por ejemplo, los electrolitos sólidos como el $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) o el $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS) ofrecen la posibilidad de ser más estables, lo que podría contribuir a un reciclaje más eficiente [82].

El diseño de baterías modulares también juega un papel crucial en este enfoque circular. Al diseñar baterías que puedan ser fácilmente desmontadas y cuyos componentes sean reutilizables, se facilita su reciclaje y reutilización. Esto no solo optimiza el uso de los materiales valiosos, sino que también puede reducir el coste y los impactos ambientales asociados con la producción de nuevas baterías. La investigación de [28] sugiere que, mediante la estandarización de las interfaces y el uso de materiales que sean fácilmente reciclables, las baterías de estado sólido podrían ser más adaptables a un modelo circular.

La *durabilidad y la eficiencia energética* son otros factores clave que favorecen la aplicación de la economía circular en las baterías de estado sólido. Según estudios recientes, las baterías de estado sólido podrían ofrecer ciclos de vida más largos, lo que permitiría reducir la tasa de obsolescencia de las baterías y disminuir la cantidad de residuos generados [98]. Esto se debe, en parte, a su mayor estabilidad térmica y resistencia a los problemas típicos de las baterías de ion de litio tradicionales, como el sobrecalentamiento o la degradación del electrolito líquido [93].

En términos de *reciclaje*, uno de los mayores desafíos para la innovación circular en las baterías es la extracción eficiente de materiales valiosos como el litio y el cobalto. Los avances en tecnologías de reciclaje químico, como los métodos hidrometalúrgicos y pirotécnicos, están permitiendo una recuperación más eficiente de estos materiales, lo que podría cerrar el ciclo de

vida de las baterías de manera más efectiva [27]. Estas tecnologías, si se aplican correctamente, pueden facilitar el reciclaje de baterías de estado sólido, permitiendo que los materiales se reintegren a la cadena de producción, reduciendo la necesidad de extracción de minerales y, por lo tanto, minimizando el impacto ambiental asociado.

Por último, la integración de fuentes de energía renovables en la cadena de producción de baterías de estado sólido también puede mejorar su perfil de sostenibilidad. La adopción de procesos de fabricación impulsados por energía solar o eólica puede reducir significativamente la huella de carbono de la producción de baterías, alineándose con los principios de la economía circular [7].

En resumen, la aplicación de la innovación circular en las baterías sólidas ofrece una solución viable y sostenible para el futuro de la tecnología de almacenamiento de energía. Al diseñar baterías modulares, optimizar su reciclaje y mejorar su durabilidad, la industria podría reducir significativamente su impacto ambiental y mejorar la eficiencia en el uso de los recursos, contribuyendo a un sistema energético más limpio y responsable.

Reciclaje de Baterías

El reciclaje de baterías se está convirtiendo en una parte esencial de la estrategia de autoproducción en Europa. Reciclar baterías no solo reduce la dependencia de las materias primas importadas, sino que también ayuda a reducir los impactos ambientales de la minería de litio, cobalto y níquel. Empresas como **Umicore** están desarrollando tecnologías para recuperar materiales clave de las baterías usadas.

Desafíos para la Autoproducción de Baterías en Europa

- **Dependencia de materias primas:** Aunque Europa tiene algunas fuentes de litio y otros materiales clave, todavía depende en gran medida de la importación de estos recursos. Establecer una cadena de suministro sostenible es fundamental para reducir esta dependencia.
- **Tecnología de baterías:** A pesar de los avances, Europa no lidera la producción de baterías en comparación con países como China o Corea del Sur. Es necesario invertir más

en la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías de baterías.

- **Reciclaje:** La infraestructura de reciclaje de baterías en Europa aún está en desarrollo y debe acelerarse para asegurar la disponibilidad de materiales reciclados de alta calidad.

Europa también está invirtiendo fuertemente en la investigación de nuevas tecnologías de baterías, como las *baterías de estado sólido*, que prometen mayores capacidades y mayor seguridad. Programas como *Battery 2030+*, financiados por la Unión Europea, están explorando nuevas formas de mejorar la eficiencia y la sostenibilidad de las baterías.

Análisis de impacto ambiental

La producción de baterías de estado sólido, aunque prometedora para la transición energética, conlleva impactos ambientales significativos asociados a la extracción y procesamiento de sus materiales constituyentes. A continuación, se detallan los principales efectos ambientales relacionados con los materiales de ambas baterías.

Batería I: LLZO + NCM811 + Li

Litio metálico El uso de litio metálico como ánodo representa una de las estrategias más eficaces para aumentar la densidad energética de las baterías de estado sólido. Sin embargo, la obtención de este material plantea una serie de impactos ambientales que no pueden ignorarse. Uno de los más relevantes es el elevado consumo de agua asociado al proceso de extracción a partir de salmueras. Por ejemplo, en el Salar de Atacama (Chile), se estima que se requieren aproximadamente 500 000 litros de agua por cada tonelada de litio extraído, lo que genera tensiones significativas sobre los recursos hídricos disponibles y afecta tanto a los ecosistemas del altiplano como a las comunidades locales que dependen de ellos [42].

A este consumo hídrico se suma la huella de carbono derivada de las operaciones mineras. En el caso de la extracción por minería de roca dura, la producción de una sola tonelada de litio puede liberar hasta 15 toneladas de CO₂ equivalente, lo cual contribuye al calentamiento global y reduce la sostenibilidad global del sistema energético basado en baterías [78]. Además, los efectos geomecánicos de la extracción también están comenzando a manifestarse: estudios

recientes indican que el bombeo intensivo de salmueras está provocando el hundimiento progresivo del terreno en el propio Salar de Atacama, con tasas que oscilan entre 1 y 2 centímetros por año [55]. Este fenómeno de subsidencia no solo altera la topografía natural del salar, sino que podría comprometer su viabilidad a largo plazo como fuente de litio.

Con el objetivo de mitigar estos efectos, se están desarrollando nuevas tecnologías de extracción más sostenibles, entre las cuales destaca la llamada *Extracción Directa de Litio* (DLE). Este enfoque permite una recuperación más eficiente del recurso y reduce considerablemente el volumen de agua requerido por tonelada de litio extraído [42]. Paralelamente, se está promoviendo el reciclaje de baterías como vía complementaria para recuperar litio a partir de dispositivos en desuso, reduciendo así la dependencia de fuentes primarias y disminuyendo los impactos ambientales asociados a su extracción inicial [14].

NCM811 (Níquel–Cobalto–Manganeso) El material catódico NCM811 es una mezcla ternaria de óxidos de níquel, cobalto y manganeso que destaca frente a formulaciones previas como NCM111 debido a su mayor contenido de níquel. Este incremento reduce de forma significativa las emisiones de dióxido de carbono durante su fabricación. Según un análisis de ciclo de vida, la producción de NCM811 disminuye aproximadamente un 39 % las emisiones de CO respecto a NCM111, lo que representa una ventaja desde la perspectiva climática [65].

No obstante, las ventajas ambientales de NCM811 no eliminan los problemas sociales y ecológicos derivados de la extracción de cobalto. Este metal procede mayoritariamente de la República Democrática del Congo (RDC), donde la minería informal a pequeña escala está vinculada a condiciones laborales insostenibles, incluyendo trabajo infantil y forzado [63]. Además, se asocia con frecuentes vertidos de metales pesados, cuyo impacto sobre la calidad del agua y el suelo puede generar problemas sanitarios graves para las comunidades cercanas.

Frente a esta situación, se están impulsando dos iniciativas principales para mitigar estos impactos. Por un lado, se promueven sistemas de certificación de la cadena de suministro que garanticen la trazabilidad y el respeto a los derechos laborales y ambientales en las zonas mineras [30]. Por otro lado, la investigación de nuevos catodos con contenidos reducidos o nulos de cobalto busca desvincular el desarrollo de baterías avanzadas de prácticas insostenibles, promoviendo así una transición energética ética y responsable.

LLZO (Óxido de Litio, Lantano y Circonio) El electrolito sólido LLZO, ampliamente investigado por su alta estabilidad electroquímica y su resistencia al crecimiento de dendritas, presenta también ciertos aspectos ambientales que deben ser considerados en el análisis de sostenibilidad. Uno de los factores más relevantes es la extracción de sus elementos constituyentes, especialmente el lantano y el circonio. Ambos se obtienen mayoritariamente a partir de minerales de tierras raras, cuya minería se asocia frecuentemente con procesos agresivos de deforestación, alteración del paisaje, erosión del suelo y contaminación por metales pesados, debido al uso intensivo de productos químicos en la separación y concentración de estos elementos [56].

Además de los impactos asociados a la obtención de materias primas, la etapa de síntesis de LLZO supone otro desafío ambiental importante. Su producción requiere tratamientos térmicos a temperaturas elevadas (superiores a 1000°C en muchos casos), lo cual implica un consumo energético considerable. Este requerimiento energético puede traducirse en una huella de carbono significativa, especialmente si el proceso se alimenta con fuentes de energía de origen fósil [42].

Por otro lado, el proceso de fabricación de LLZO también genera residuos sólidos, tanto de reactivos sin reaccionar como de subproductos intermedios. Si estos residuos no se gestionan de forma adecuada, existe el riesgo de contaminación del entorno inmediato por lixiviación de compuestos químicos potencialmente peligrosos. La correcta disposición y tratamiento de estos residuos es, por tanto, fundamental para reducir los impactos ambientales asociados al ciclo de vida del electrolito [74].

Como posibles soluciones, se propone optimizar los procesos de síntesis mediante la reducción de temperaturas de calcinación y sinterizado, lo que no solo disminuiría el consumo energético, sino también las emisiones asociadas. Paralelamente, el desarrollo de tecnologías de reciclaje específicas para LLZO podría permitir la recuperación eficiente de lantano y circonio a partir de baterías al final de su vida útil, reduciendo así la necesidad de extracción primaria y cerrando el ciclo de materiales críticos dentro de una economía circular.

Batería II: $Li_7P_3S_{11} + S/C + Li_4Ti_5O_{12}$

$Li_7P_3S_{11}$ (Tiodifosfato de litio) El electrolito de tiodifosfato de litio ($Li_7P_3S_{11}$) combina litio, fósforo y azufre en una estructura vítrea de alta conductividad iónica. Si bien su uso mejora la seguridad frente a electrolitos líquidos inflamables, su producción plantea retos ambientales importantes.

En primer lugar, la obtención del litio mediante minería de roca dura —especialmente a partir del espodumeno— requiere temperaturas elevadas para la calcinación y consume grandes cantidades de energía fósil, lo cual resulta en una huella de carbono considerable. Se ha estimado que el procesamiento representa hasta el 85 % de las emisiones totales asociadas al litio extraído por este método [8]. Además, al tratarse de un proceso más intensivo que la extracción por salmueras, conlleva impactos más severos sobre el terreno y mayor generación de residuos sólidos.

El fósforo, por otro lado, suele obtenerse a partir de roca fosfórica, cuya extracción puede liberar compuestos que contribuyen a la eutrofización de ecosistemas acuáticos cercanos [72]. A ello se suma el azufre, cuyo origen más común es la desulfuración del petróleo. Durante su manipulación industrial, pueden liberarse gases como el dióxido de azufre (SO_2), con riesgo de formación de lluvia ácida si no se aplican controles adecuados [72].

Como respuesta a estos problemas, se están desarrollando tecnologías de extracción directa de litio (DLE) que reducen drásticamente el uso de agua y energía, y que son compatibles con el uso de calor residual y fuentes renovables [77, 73]. Estas alternativas buscan disminuir las emisiones asociadas a la obtención del litio, sin comprometer la calidad del material final.

S/C (Azufre-Carbono) El cátodo combina azufre elemental con carbono conductor —generalmente grafito sintético— para formar una matriz capaz de alojar y liberar grandes cantidades de carga. Aunque este diseño permite altas capacidades teóricas, también implica impactos ambientales significativos durante su síntesis.

El azufre, aunque abundante y de bajo coste, puede generar emisiones de dióxido de azufre si su recuperación no se realiza en sistemas cerrados. Estas emisiones tienen consecuencias ambientales directas, como la acidificación del suelo y el deterioro de la calidad del aire

en zonas cercanas a plantas de procesamiento [72].

En cuanto al carbono, su forma sintética requiere temperaturas de hasta 3000 °C durante la calcinación del coque, proceso que depende en gran medida de fuentes fósiles. Esto se traduce en emisiones elevadas de dióxido de carbono. Para mitigar este efecto, se están explorando procesos de pirólisis más eficientes y rutas alternativas basadas en biomasa o residuos industriales, así como el reciclaje de carbono conductor a partir de baterías fuera de uso [40].

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Litio-titanato) El ánodo de espinela de litio-titanato ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) destaca por su excelente estabilidad estructural durante los ciclos de carga y descarga, así como por su resistencia a la formación de dendritas. Sin embargo, su fabricación depende del titanio, un elemento que se obtiene principalmente de minerales como la ilmenita y el rutilo.

La extracción y refinado del titanio se realiza a través de procesos altamente energéticos, como el método Kroll, los cuales presentan una elevada huella de carbono y generan subproductos contaminantes que requieren una gestión cuidadosa [79]. Estudios recientes han propuesto mejoras en la eficiencia térmica del proceso, mediante electrificación industrial, captura de calor residual y uso de fuentes de energía renovables para reducir su impacto climático.

Además, el uso de sistemas de reciclaje específicos para recuperar titanio de ánodos usados empieza a perfilarse como una estrategia viable para disminuir la demanda de minería primaria y acortar el ciclo de vida del material.

En conjunto, aunque esta batería de estado sólido muestra un excelente perfil de seguridad y estabilidad, su impacto ambiental no puede pasarse por alto. Los esfuerzos actuales de investigación se centran en reducir la huella de carbono en cada uno de sus componentes, desde la extracción y síntesis del litio hasta la producción y reciclado del titanio, pasando por nuevas rutas de obtención de carbono conductor. Estas estrategias, al estar sustentadas en desarrollos tecnológicos reales, refuerzan la viabilidad de este tipo de baterías como opción sostenible a largo plazo.

Disponibilidad y sostenibilidad de materias primas en Europa

Litio (Li) Europa se encuentra en proceso de fortalecimiento de su autonomía estratégica en relación con el litio, un recurso esencial para la fabricación de baterías. El proyecto Jadar, ubicado en Serbia, destaca como uno de los más prometedores, con capacidad estimada para cubrir hasta el 90 % de las necesidades europeas de litio, lo que equivale a la producción de más de un millón de vehículos eléctricos por año [11]. No obstante, la extracción de litio, ya sea mediante salmueras o minería de roca dura, conlleva importantes impactos ambientales, entre ellos la contaminación de fuentes de agua y la pérdida de biodiversidad. Además, se estima que la minería de roca dura puede emitir hasta 15 toneladas de CO₂ por cada tonelada de litio obtenida [78]. Frente a estos retos, se están desarrollando tecnologías de Extracción Directa de Litio (DLE), que mejoran la eficiencia del proceso y reducen el consumo de agua, junto con iniciativas de reciclaje de baterías que buscan disminuir la presión sobre las reservas naturales.

Cobalto (Co) A pesar de que la mayor parte del suministro mundial de cobalto proviene de la República Democrática del Congo, Europa explora actualmente nuevas rutas para reducir su dependencia externa. La extracción de cobalto, sin embargo, está asociada tanto a problemas ambientales como sociales, entre ellos la liberación de metales pesados y las condiciones laborales inadecuadas en los países productores [38]. En este contexto, la Unión Europea impulsa certificaciones y prácticas de minería responsable que aseguren condiciones laborales dignas y reduzcan los impactos negativos. Paralelamente, la investigación en materiales catódicos con bajo o nulo contenido de cobalto gana terreno como alternativa tecnológica viable.

Níquel (Ni) España trabaja en reactivar su industria minera con el objetivo de explotar recursos estratégicos como el níquel. Este metal, esencial en múltiples composiciones catódicas, suele extraerse mediante minería a cielo abierto, un proceso que implica riesgos ambientales significativos, tales como la destrucción de hábitats, erosión del suelo y contaminación de cuerpos de agua por metales pesados [70]. En respuesta, se están promoviendo prácticas extractivas sostenibles y la aplicación de tecnologías limpias para minimizar el impacto ecológico.

Manganeso (Mn) Aunque la explotación minera de manganeso es aún limitada en el continente europeo, existen iniciativas que valoran su recuperación a partir de residuos siderúrgicos. Esta estrategia no solo diversifica las fuentes de suministro, sino que también se alinea con los principios de economía circular. No obstante, la producción de manganeso sigue generando importantes emisiones de gases de efecto invernadero y puede afectar negativamente la calidad del agua [1]. Por ello, las políticas europeas actuales promueven el desarrollo de tecnologías de reciclaje más eficientes y procesos de transformación menos contaminantes.

Lantano (La) y Circonio (Zr) España dispone de valiosas reservas de tierras raras, incluyendo lantano y circonio, que podrían cubrir hasta un 33 % de la demanda europea. Los yacimientos localizados en regiones como Ciudad Real, Zamora, Galicia o Andalucía se perfilan como fuentes estratégicas de suministro.

Sin embargo, la minería de estos elementos conlleva impactos considerables: deforestación, erosión y contaminación por metales pesados, debido a los residuos altamente tóxicos que genera [56]. Por esta razón, se fomenta la investigación en métodos de extracción más sostenibles, así como en procesos de reciclaje eficientes al final de la vida útil de los dispositivos que contienen estos materiales.

Fósforo (P) El fósforo es otro recurso crítico para el futuro energético europeo. Noruega alberga uno de los mayores yacimientos de roca fosfórica de alta calidad, descubierto por Nore Mining en 2018, lo que representa una reserva estratégica para el continente. Históricamente, el refinado del fósforo ha estado limitado en Europa debido a su elevada huella de carbono [74].

Para abordar este desafío, se contempla el uso de tecnologías de captura y almacenamiento de carbono, aunque su viabilidad y eficiencia siguen siendo objeto de debate en la comunidad científica.

Azufre (S) El azufre es abundante como subproducto de la industria petroquímica, especialmente en países como Alemania y Polonia. Además, España cuenta con explotaciones históricas, como la mina de La Serrata, en Lorca (Murcia). Si bien el aprovechamiento del azufre puede ser beneficioso desde el punto de vista de la economía circular, su procesamiento y al-

macenamiento generan residuos que deben ser tratados adecuadamente para evitar impactos ambientales [68].

Carbono (C) Europa presenta escasez de grafito natural, pero ha comenzado a desarrollar capacidades locales de producción sintética y reciclaje. Francia y Alemania lideran proyectos en este sentido, mientras que España estudia la viabilidad de explotaciones en Galicia y Andalucía. A pesar de su utilidad en aplicaciones energéticas, la síntesis de grafito implica un consumo energético elevado y emisiones asociadas [84]. Para paliar estos efectos, se están adoptando tecnologías más limpias y fomentando el reciclaje de carbono.

Titanio (Ti) Por último, el titanio se perfila como un material estratégico en Europa. España ha iniciado prospecciones en regiones como Cáceres y Badajoz, y la Universidad de Castilla-La Mancha lidera proyectos en Ciudad Real que buscan explotar yacimientos de titanio y circonio con un potencial anual de hasta 4,7 millones de toneladas de mena.

Sin embargo, su producción sigue siendo intensiva en energía y emite cantidades considerables de gases de efecto invernadero [54]. Por ello, se están desarrollando tecnologías de producción más eficientes, al tiempo que se promueve el reciclaje de titanio para avanzar hacia una cadena de suministro más sostenible.

Como síntesis del análisis realizado, la Tabla 13 recoge la disponibilidad, localización geográfica e impactos ambientales asociados a las materias primas clave empleadas en tecnologías de baterías.

Propuestas para el futuro y perspectivas

El futuro de las baterías de alto rendimiento está marcado por una serie de propuestas y desarrollos tecnológicos que buscan mejorar tanto la eficiencia como la sostenibilidad en la producción de baterías. En particular, Europa ha tomado medidas para fortalecer su cadena de suministro de baterías y reducir su dependencia de los proveedores internacionales.

Material	Disponibilidad	Ubicación destacada	Impacto ambiental
Litio (Li)	Media (en expansión)	Serbia (proyecto Jadar), Portugal, España	Alto consumo de agua, emisiones de CO ₂ , pérdida de biodiversidad
Cobalto (Co)	Baja	Importación desde RDC, iniciativas locales en desarrollo	Liberación de metales pesados, explotación laboral, falta de regulación
Níquel (Ni)	Media	España (reactivación minera en proceso)	Contaminación de agua, erosión del suelo, destrucción de hábitats
Manganeso (Mn)	Baja	Residuos siderúrgicos, reciclaje	Emisión de GEI, deterioro de la calidad del agua
Lantano (La)	Alta	Ciudad Real, Zamora, Galicia, Andalucía	Deforestación, erosión del suelo, residuos tóxicos
Circonio (Zr)	Alta	Salamanca, Galicia, Extremadura	Contaminación por metales pesados, procesos de refinado tóxicos
Fósforo (P)	Media	Noruega (Norge Mining)	Refinado intensivo en carbono, riesgo de eutrofización
Azufre (S)	Alta	Alemania, Polonia, España (Lorca)	Formación de SO ₂ , potencial lluvia ácida, residuos peligrosos
Carbono (C)	Baja (natural); Media (sintético)	Galicia, Andalucía, Francia, Alemania	Producción intensiva en energía, emisión de GEI
Titanio (Ti)	Media	Cáceres, Badajoz, Ciudad Real	Proceso energético, emisiones de CO ₂ , residuos industriales

Cuadro 13: Resumen de la disponibilidad, localización geográfica e impacto ambiental de materias primas clave para la fabricación de baterías en Europa.

Iniciativas de Autoproducción de Baterías en Europa

Europa ha iniciado varios proyectos para asegurar su capacidad de producción local de baterías de alto rendimiento. A continuación se destacan algunos de los esfuerzos más relevantes:

La puesta en marcha de iniciativas como la *European Battery Alliance* (EBA) y la proliferación de *gigafábricas* en el continente no solo responde a la necesidad de satisfacer la creciente demanda interna, sino también a un análisis estratégico de la disponibilidad y sostenibilidad de las materias primas en el contexto europeo. Como se ha analizado anteriormente, Europa cuenta con recursos prometedores como el litio (proyecto Jadar en Serbia), grafito natural en Galicia y Andalucía, o tierras raras como el lantano y el circonio en regiones como Ciudad Real, Salamanca o Extremadura [11].

Sin embargo, otros elementos esenciales como el cobalto, el níquel o el manganeso siguen dependiendo en gran medida de importaciones de terceros países, lo que expone a Europa

a riesgos geopolíticos y socioambientales relevantes [38]. Ante ello, estas iniciativas buscan estructurar una cadena de suministro local que no solo sea más resiliente, sino también más responsable desde el punto de vista ambiental y ético. Las *gigafábricas*, como las de *Northvolt* en Suecia o las de *ACC* en Francia y Alemania, se presentan como nodos clave para integrar procesos de producción energéticamente sostenibles y circuitos de reciclaje interno [27].

Además, fabricantes como *Volkswagen*, *BMW* y *Stellantis* están impulsando instalaciones propias en el continente, acompañadas por líneas de investigación orientadas a baterías con menor dependencia de materiales críticos como el cobalto. Estas decisiones están alineadas con el objetivo general de la EBA: alcanzar una soberanía tecnológica europea en baterías que integre innovación, sostenibilidad y trazabilidad [23].

Estrategias para la Sostenibilidad y el Reciclaje de Baterías

El análisis ambiental de las materias primas utilizadas en la fabricación de baterías pone de manifiesto la necesidad de repensar los ciclos de vida de estos productos. Muchos de los elementos clave implican procesos extractivos altamente contaminantes, consumo intensivo de agua, emisiones de gases de efecto invernadero y riesgos de toxicidad ambiental. Esta situación ha motivado a Europa a implementar una estrategia dual: por un lado, mejorar las condiciones de extracción y refinado a través de innovaciones tecnológicas y, por otro, promover el reciclaje eficiente de materiales.

Proyectos pioneros, como los de la empresa *Umicore*, han establecido líneas de reciclaje cerrado capaces de recuperar metales estratégicos como el cobalto, el níquel y el litio, reduciendo significativamente la dependencia de extracción primaria [27]. De igual modo, instituciones como la Universidad de Cambridge están desarrollando técnicas de recuperación de litio que mejoran la eficiencia y reducen el impacto ambiental en comparación con la minería convencional [14]. Además, la investigación en alternativas al litio, como las baterías de sodio o magnesio, avanza como vía complementaria para aliviar la presión sobre recursos limitados [23].

Este conjunto de acciones refleja una visión sistémica que integra la disponibilidad de materiales, sus impactos ecológicos y las potenciales vías de mitigación. Solo mediante este

enfoque interconectado, la transición hacia una movilidad eléctrica y una economía descarbonizada podrá ser verdaderamente sostenible en Europa.

Políticas y Regulación para la Industria de Baterías

El desarrollo de una industria europea de baterías sostenible y competitiva dependerá en gran medida de la implementación de políticas públicas eficaces y marcos regulatorios bien definidos. Estas políticas no solo deben facilitar la expansión tecnológica y productiva del sector, sino también asegurar el cumplimiento de criterios ambientales y sociales exigentes.

Un eje fundamental consiste en el establecimiento de incentivos fiscales y subvenciones dirigidos a las empresas que inviertan en la producción local de baterías, como es el caso de las gigafábricas ya en marcha en diversos países europeos. Esta medida no solo promueve la creación de empleo cualificado y el desarrollo de capacidades industriales estratégicas, sino que refuerza la soberanía tecnológica del continente y reduce la dependencia estructural de importaciones provenientes de Asia [11].

Al mismo tiempo, resulta prioritario avanzar en la adopción de normativas específicas sobre reciclaje y reutilización de baterías. Estas regulaciones deben fomentar el diseño de baterías fácilmente desmontables y reciclables, y obligar a los fabricantes a incorporar porcentajes crecientes de materiales reciclados en nuevos productos. De esta manera, se impulsa un modelo de economía circular que favorece la sostenibilidad del sistema [14, 27].

Por último, la regulación de la minería constituye un aspecto esencial. La extracción de materiales críticos como el litio o el cobalto debe estar sujeta a estándares ambientales y sociales estrictos. La implementación de prácticas de minería responsable, junto con mecanismos eficaces de trazabilidad, permitirá garantizar que estos recursos sean obtenidos de forma ética y con el menor impacto posible sobre las comunidades locales y los ecosistemas circundantes [38].

Contribución a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)

El presente trabajo refuerza diversos compromisos de la Agenda 2030 de la ONU mediante:

- **ODS 7 – Energía asequible y no contaminante:** Avanza en el diseño de baterías de estado sólido más seguras y eficientes, facilitando la integración de fuentes renovables y mejorando el acceso a soluciones de almacenamiento energético limpias.
- **ODS 9 – Industria, innovación e infraestructura:** Impulsa la investigación y el desarrollo de materiales avanzados (p. ej., electrolitos cerámicos como LLZO) y procesos de manufactura que fortalecen la cadena de valor de las baterías y promueven la competitividad tecnológica.
- **ODS 12 – Producción y consumo responsables:** Fomenta estrategias de reciclaje y economía circular, reduciendo la dependencia de materias primas vírgenes y minimizando la generación de residuos tóxicos asociados a la producción de baterías.
- **ODS 13 – Acción por el clima:** Contribuye a la reducción de emisiones de CO₂ a lo largo del ciclo de vida de las baterías, optimizando su durabilidad y eficiencia operativa y, por tanto, disminuyendo la huella de carbono del sector energético.

Conclusiones

En la configuración de la batería Al-LLZO/NCM811/Li metálico, la modelización desarrollada ha permitido caracterizar con detalle la distribución espacial del flujo iónico en el electrolito sólido, alcanzando valores medios en el orden de 10^{-4} – 10^{-3} mol m⁻² s⁻¹. Los mapas de potencial eléctrico obtenidos confirman la capacidad del sistema para mantener voltajes elevados, aunque revelan concentraciones de campo próximas a la interfaz cátodo–electrolito que podrían favorecer la formación de dendritas si no se limita el rango operativo. Se concluye que el modelo cumple los objetivos planteados en cuanto a estabilidad electroquímica y control de pérdidas óhmicas, siempre que el estado de carga (SOC) se mantenga entre el 30 % y el 88 %.

La evaluación preliminar de sostenibilidad evidencia que la extracción convencional de litio implica un consumo aproximado de 5×10^5 L de agua por tonelada y genera emisiones de hasta 15 t de CO₂ equivalente, lo que subraya la necesidad de adoptar tecnologías de extrac-

ción directa de litio (DLE) y fortalecer procesos de reciclaje avanzado. La arquitectura modular basada en cerámicos LLZO, junto con diseños de interfaz estandarizados, facilita la reutilización de componentes y la recuperación de materiales críticos, avanzando hacia un modelo de economía circular y reduciendo la dependencia de materias primas escasas.

Como líneas futuras de investigación se propone: (1) integrar intercapas ultrafinas de LiNbO_3 , Al_2O_3 o polímeros dopados para mejorar la humectación y homogeneizar la densidad de corriente en la interfaz Li/LLZO, minimizando la nucleación de dendritas y la aparición de microfracturas; (2) explorar métodos avanzados de modelado —tales como redes neuronales físicas informadas (PINNs) y esquemas de elementos finitos adaptativos— para capturar la evolución multiescala del transporte iónico y los fenómenos electro-mecánicos; y (3) desarrollar como proyecto personal la modelización completa del sistema azufre-carbono ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{S}@C + \text{LTO}$), validando experimentalmente las predicciones numéricas y ampliando los alcances de esta investigación.

Disponibilidad de Código

El repositorio con el código Python utilizado en este trabajo puede consultarse en:

<https://github.com/abrilgarciavazquez/Codigo-TFG-Abril-Garc-a>

Anexo A. Baterías de Iones de Litio (Li-ion)

A.1 Introducción

Las **baterías de iones de litio** constituyen uno de los sistemas de almacenamiento electroquímico más avanzados, gracias a su elevada densidad energética, extensa vida útil, mínimo efecto memoria y alta eficiencia en los procesos de carga y descarga. Estas ventajas han consolidado su predominio en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento estacionario de energía [62].

A.2 Propiedades del litio

El litio, con una densidad de $0,534 \text{ g/cm}^3$, es el metal más ligero de la tabla periódica y presenta el potencial estándar de electrodo más negativo ($-3,04 \text{ V}$ frente al electrodo estándar de hidrógeno). Su pequeño radio iónico ($0,76 \text{ \AA}$ para Li^+) favorece su inserción reversible en materiales de estructura laminar, como el grafito o ciertos óxidos, sin comprometer significativamente la integridad del electrodo.

A.3 Estructura de una celda Li-ion

Una celda típica de ion-litio está compuesta por los siguientes elementos:

Ánodo: Generalmente de grafito, permite la intercalación reversible de iones Li^+ entre sus capas mediante procesos topotácticos [89].

Cátodo: Conformado por óxidos litiados de metales de transición, como LiCoO_2 (estructura en capas), LiMn_2O_4 (espinela) o LiFePO_4 (olivino), que actúan como matrices receptoras de iones de litio [23].

Electrolito: Una solución de sales de litio (p.ej., LiPF_6) disueltas en solventes orgánicos como carbonato de etileno (EC) y dimetil carbonato (DMC), que permiten el transporte iónico pero no electrónico [90].

Separador: Membrana microporosa de polietileno o polipropileno que evita el contacto directo entre los electrodos, permitiendo simultáneamente el paso de iones.

Colectores de corriente: Láminas de cobre (ánodo) y aluminio (cátodo) que facilitan la conducción eléctrica hacia el exterior de la celda.

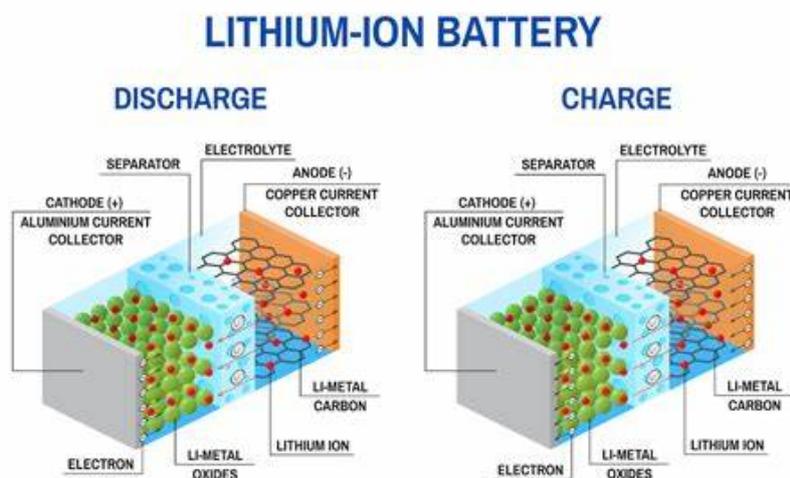


Figura 16: Esquema general de la estructura interna de una celda de ion-litio.

A.4 Funcionamiento electroquímico

A.4.1 Descarga

Durante la descarga (suministro de energía al dispositivo), el ánodo libera iones Li^+ y electrones:

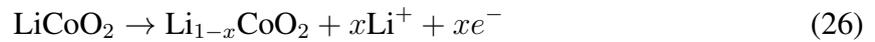


Los iones Li^+ migran a través del electrolito hacia el cátodo, donde se intercalan:



A.4.2 Carga

Durante la carga (almacenamiento de energía), un voltaje externo fuerza la extracción de litio del cátodo:



Los iones se desplazan hacia el ánodo e intercalan en el grafito:



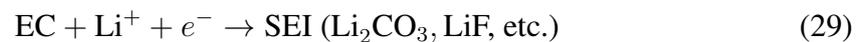
Reacción global (descarga):



A.5 Reacciones secundarias

A pesar del diseño optimizado, pueden producirse reacciones no deseadas:

- **Formación de capa SEI (Solid Electrolyte Interphase):** Se forma durante los primeros ciclos mediante reducción del electrolito:



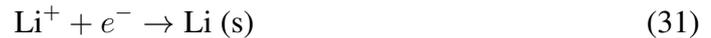
Esta capa pasivadora protege el ánodo pero consume parte del litio activo [84].

- **Sobreoxidación del cátodo:** Puede inducir la liberación de oxígeno:



Esto degrada el electrolito y eleva el riesgo de fuga térmica [89].

- **Deposición de litio metálico:** A altas corrientes o bajas temperaturas:



Puede formar dendritas que atraviesan el separador y provocan cortocircuitos [2].

A.6 Estabilidad termodinámica de los electrodos

Ánodo (Grafito): La formación de LiC_6 es espontánea (energía libre de formación negativa), y el potencial de equilibrio LiC_6/C_6 es cercano a 0.1 V vs Li/Li^+ [62].

Cátodo (LiCoO_2): Estable hasta $x \approx 0,5$ en $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Por encima de este valor, se producen distorsiones estructurales y liberación de oxígeno. La energía libre de formación es altamente negativa (-604 kJ/mol), lo que favorece su estabilidad operativa [23].

A.7 Configuración de celdas

Las celdas individuales (3.6–3.7 V) se agrupan para alcanzar los niveles deseados de tensión y capacidad:

- **Serie (S):** Aumenta el voltaje total.
- **Paralelo (P):** Aumenta la capacidad (Ah).

Sistemas como los usados en vehículos eléctricos emplean configuraciones S-P para optimizar ambos parámetros.

A.8 Seguridad y gestión (BMS)

Debido a su alta densidad energética, estas baterías requieren sistemas avanzados de protección frente a:

- Sobrecalentamiento y *thermal runaway*.
- Sobrecarga o descarga profunda.
- Formación de dendritas de litio.

Para ello se implementan **Sistemas de Gestión de Baterías (BMS)**, encargados de:

- Monitorizar estado de carga (SOC) y salud (SOH).
- Limitar corriente, temperatura y voltaje.
- Balancear el voltaje entre celdas.

Estos sistemas son fundamentales para garantizar la seguridad, eficiencia y longevidad de los paquetes de baterías.

Referencias

- [1] European Environment Agency. *Environmental impacts of manganese extraction and use*. Report. 2021. URL: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps> (visitado 30-04-2025).
- [2] Prabhakar Arora, Ralph E. White y Michael Doyle. «Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries». En: *Journal of the Electrochemical Society* 145.10 (1998), págs. 3647-3667. DOI: 10.1149/1.1838857.
- [3] Abhishek Banerjee et al. «Interfaces and interphases in all-solid-state batteries with inorganic solid electrolytes». En: *Chemical Reviews* 120.14 (2020), págs. 6878-6933. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00743.

- [4] Allen J. Bard y Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2.^a ed. Wiley, 2000. ISBN: 978-0-471-04372-0.
- [5] Martin Z. Bazant. «Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics». En: *Accounts of Chemical Research* 46.5 (2013), págs. 1144-1160. DOI: 10.1021/ar300145c.
- [6] John P. Boyd. *Chebyshev and Fourier Spectral Methods*. 2nd. Dover Publications, 2001. ISBN: 978-0486411835.
- [7] Gert H. Brundtland. *Our Common Future: Report of the World Commission on Environment and Development*. Report. Oxford, UK, 1987. URL: https://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/42/427 (visitado 30-04-2025).
- [8] CarbonChain. *Understand lithium mining's environmental impact*. Retrieved from <https://carbonchain.com/blog/lithium-mining-impact>. 2023.
- [9] Hongyu Chen, Zhenhua Ling et al. «Thermal management of lithium-ion battery pack with phase change material under different ambient temperatures». En: *Applied Thermal Engineering* 125 (2017), págs. 661-672.
- [10] Yet-Ming Chiang et al. *Mechanically guided lithium dendrite growth in solid-state batteries*. Forthcoming article. 2025. URL: <https://news.mit.edu/2025/mechanically-guided-lithium-dendrite-mit-0429> (visitado 30-04-2025).
- [11] European Commission. *Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU*. Report. 2023. URL: <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/49524> (visitado 30-04-2025).
- [12] *COMSOL Multiphysics Reference Manual*. Version 6.2. COMSOL AB. 2024. URL: <https://www.comsol.com>.
- [13] The AFLOW Consortium. *AFLOW: Automatic FLOW for materials discovery*. Website. 2025. URL: <http://aflow.org> (visitado 14-04-2025).
- [14] J. B. Dunn, M. Wang y J. A. Althoff. «The significance of the lithium-ion battery recycling issue: A life cycle perspective». En: *Environmental Science and Technology* 49.14 (2015), págs. 8699-8707. DOI: 10.1021/acs.est.5b01591.

- [15] M. H. Esfahan, Mahdi Sharifi-Asl y A. Safari. «Microstructure–property relations in doped LiLaZrO garnets». En: *Journal of Electroceramics* 48.1 (2022), págs. 145-158. DOI: 10.1007/s10832-022-00273-5.
- [16] Theodosios Famprikis et al. «Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries». En: *Nature Materials* 18.12 (2019), págs. 1278-1291. DOI: 10.1038/s41563-019-0431-3.
- [17] X. Fan et al. «High-performance lithium metal batteries with aggressively scavenging sulfur-containing electrolytes». En: *Joule* 5.1 (2021), págs. 50-66. DOI: 10.1016/j.joule.2020.11.008.
- [18] Xiangyu Feng et al. «A review of thermal runaway of commercial lithium ion batteries: Issues, mechanisms, and safety measures». En: *Journal of Power Sources* 389 (2018), págs. 133-153. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.076.
- [19] Ellen MacArthur Foundation. *Towards the circular economy*. Report. 2012. URL: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org> (visitado 30-04-2025).
- [20] Zhen Gao et al. «Interface engineering for garnet-based solid-state lithium batteries: Materials, structures, and characterization». En: *Advanced Materials* 32.10 (2020), págs. 190-620. DOI: 10.1002/adma.201905620.
- [21] A. K. Geim. «Graphene: Status and prospects». En: *Science* 324.5934 (2009), págs. 1530-1534. DOI: 10.1126/science.1158877.
- [22] M. Geissdoerfer et al. «The circular economy – a new sustainability paradigm?» En: *Journal of Cleaner Production* 143 (2017), págs. 757-768. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.048.
- [23] J. B. Goodenough y K.-S. Park. «The Li-ion rechargeable battery: A perspective». En: *Journal of the American Chemical Society* 135.4 (2013), págs. 1167-1176. DOI: 10.1021/ja3091438.
- [24] John B. Goodenough y Youngsik Kim. «Challenges for rechargeable Li batteries». En: *Chemistry of Materials* 22.3 (2010), págs. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.

- [25] Xiaoyu Han et al. «Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries». En: *Nature Materials* 19 (2020), págs. 978-985.
- [26] Yi Han et al. «Stress evolution during cycling of alloy anodes in solid-state batteries». En: *Nature Materials* 18.2 (2019), págs. 256-265.
- [27] G. Harper, R. Sommerville y G. Ceder. «Li-ion battery recycling technology: Overview and recent developments». En: *Nature Communications* 10 (2019), pág. 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-12061-2.
- [28] M. Hermann et al. «Modular battery systems: A new approach for energy storage». En: *Energy Storage Materials* 26 (2020), págs. 232-240. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.10.003.
- [29] Wenting Huang et al. «Interfacial reactivity and ionic transport of oxide solid electrolytes for lithium batteries». En: *Advanced Functional Materials* 30.10 (2020), pág. 1909357. DOI: 10.1002/adfm.201909357.
- [30] International Rights Advocates. *International Rights Advocates v. Apple, Microsoft, Dell, Tesla and Alphabet*. Legal complaint filed in U.S. District Court. 2024. URL: <https://www.internationalrightsadvocates.org/news/2024/complaint-cobalt>.
- [31] Jürgen Janek y Wolfgang G. Zeier. «A solid future for battery development: All-solid-state batteries». En: *Nature Energy* 1 (2016), pág. 16141.
- [32] Jürgen Janek y Wolfgang G. Zeier. «Solid-state batteries: Status, challenges, and prospects». En: *Nature Energy* 1.9 (2016), pág. 16141. DOI: 10.1038/nenergy.2016.141.
- [33] Han Jing et al. «A review of solid-state electrolytes for safe lithium batteries». En: *Materials Chemistry Frontiers* 4.2 (2020), págs. 550-569. DOI: 10.1039/C9QM00627H.
- [34] S. K. Jung et al. «Understanding the degradation mechanisms of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes for lithium ion batteries». En: *Advanced Energy Materials* 9.15 (2019), pág. 1803248. DOI: 10.1002/aenm.201803248.

- [35] Jirayut Kasemchainan, S. A. Roberts y P. G. Bruce. «Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid-state batteries». En: *Nature Materials* 18 (2019), págs. 1105-1111. DOI: 10.1038/s41563-019-0398-2.
- [36] Yukiko Kato et al. «High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors». En: *Nature Energy* 1 (2016), pág. 16030.
- [37] Kamyar Kerman et al. «Review—Practical challenges hindering the development of solid-state Li ion batteries». En: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1731-A1744. DOI: 10.1149/2.1571707jes.
- [38] J. Kim y S. Lee. «Cobalt mining in the Democratic Republic of Congo: Ethical and environmental considerations». En: *Resources Policy* 71 (2021), pág. 101785. DOI: 10.1016/j.resourpol.2020.101785.
- [39] T. Kim, K. Kang y J. Cho. «Graphene for energy storage systems: A review on recent progress and challenges». En: *Energy Storage Materials* 8 (2017), págs. 40-50. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.10.003.
- [40] Kraftblock. *Decarbonizing energy in lithium production*. Waste heat recovery and process electrification in spodumene roasting. 2023.
- [41] Tobias Krauskopf et al. «Physicochemical concepts of the lithium metal anode in solid-state batteries». En: *Chemical Reviews* 120.15 (2019), págs. 7745-7794.
- [42] A. Langer y J. Sanchez. «Water consumption in lithium extraction from the Salar de Atacama». En: *Environmental Science and Technology* 54.7 (2020), págs. 4532-4538. DOI: 10.1021/es504374t.
- [43] J. Li et al. «Role of aluminum foil in the stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes in lithium-ion batteries». En: *ACS Applied Energy Materials* 2.2 (2019), págs. 1342-1349. DOI: 10.1021/acsaem.8b01850.
- [44] J. Li, C. Daniel y D. Wood. «Coulombic efficiency: A metric for benchmarking battery cycling life». En: *Journal of Power Sources* 247 (2015), págs. 930-938. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.102.

- [45] W. Li, B. Song y A. Manthiram. «High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries». En: *Nature Reviews Materials* 6.2 (2021), págs. 109-126. DOI: 10.1038/s41578-020-00239-y.
- [46] Y. Li et al. «Enhancing the performance of LiFePO₄ cathodes in solid-state batteries with Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte». En: *Journal of Power Sources* 446 (2020), págs. 227-364. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227364.
- [47] Y. Li y C.-Y. Wang. «Multiphysics modeling of lithium dendrite growth and short-circuit in solid-state batteries». En: *Journal of Power Sources* 482 (2020), pág. 228889.
- [48] J. Liang et al. «Recent advances in solid-state lithium metal batteries». En: *Energy Storage Materials* 21 (2019), págs. 308-333. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.06.005.
- [49] M. Lieder y A. Rashid. «Towards circular economy implementation: A comprehensive review in the context of manufacturing industry». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016), págs. 48-65. DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.000.
- [50] Z. Liu, B. Wang et al. «Gradient-structured solid electrolytes for suppressing dendrites in lithium metal batteries». En: *Advanced Materials* 33.9 (2021), pág. 2008424.
- [51] Xiaofei Lu et al. «Protective interphases in solid-state lithium-metal batteries: Strategies and perspectives». En: *Advanced Energy Materials* 10.19 (2020), pág. 1903353.
- [52] Arumugam Manthiram. «A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry». En: *Nature Communications* 11.1 (2020), pág. 1550. DOI: 10.1038/s41467-020-15355-0.
- [53] Arumugam Manthiram et al. «Rechargeable lithium-sulfur batteries». En: *Chemical Reviews* 114.23 (2014), págs. 11751-11787.
- [54] MDPI. *Titanium mining and its environmental impacts*. 2023. URL: <https://www.mdpi.com/journal/minerals> (visitado 28-04-2023).
- [55] R. Méndez y P. Silva. «Land subsidence and lithium extraction in the Salar de Atacama». En: *Geophysical Research Letters* 48.2 (2021), e2020GL091567. DOI: 10.1029/2020GL091567.

- [56] Instituto Geológico y Minero de España (IGME). *Estudio de viabilidad ambiental y económica de la minería de níquel en España*. Report. 2022. URL: <https://www.igme.es/RecursosMinerales/Ni> (visitado 30-04-2025).
- [57] Yifei Mo, Shyue Ping Ong y Gerbrand Ceder. «First-principles study of the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ lithium superionic conductor material». En: *Chemistry of Materials* 24.1 (2012), págs. 15-17. DOI: 10.1021/cm203303y.
- [58] Charles Monroe y John Newman. «Impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces». En: *Journal of The Electrochemical Society* 152.2 (2005), A396-A404. DOI: 10.1149/1.1850854.
- [59] Ramaswamy Murugan, Venkataraman Thangadurai y Werner Weppner. «Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ». En: *Angewandte Chemie International Edition* 46.41 (2007), págs. 7778-7781. DOI: 10.1002/anie.200704431.
- [60] Springer Nature. *SpringerMaterials: The Landolt-Börnstein database*. Website. 2025. URL: <https://materials.springer.com> (visitado 14-04-2025).
- [61] John Newman y Karen E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. 3.^a ed. John Wiley & Sons, 2012. ISBN: 978-0471477563.
- [62] Noritaka Nitta et al. «Li-ion battery materials: Present and future». En: *Materials Today* 18.5 (2015), págs. 252-264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [63] C. B. L. Nkulu et al. «Sustainability of artisanal mining of cobalt in DR Congo». En: *Nature Sustainability* 1.9 (2018), págs. 495-504. DOI: 10.1038/s41893-018-0139-4.
- [64] Shyue Ping Ong et al. «Thermal stabilities of delithiated olivine MPO_4 (M = Fe, Mn) cathodes investigated using first-principles calculations». En: *Chemistry of Materials* 20.5 (2011), págs. 1798-1807. DOI: 10.1021/cm702327g.
- [65] H. Pinegar, M. Smith y J. B. Dunn. «Comparative life cycle greenhouse gas emissions of lithium-ion cathode chemistries: NMC111 vs. NMC811». En: *Journal of Energy Storage* 36 (2021), pág. 102372. DOI: 10.1016/j.est.2021.102372.

- [66] Lucas Porz et al. «Mechanism of lithium metal penetration through inorganic solid electrolytes». En: *Advanced Energy Materials* 7.20 (2017), pág. 1701003. DOI: 10.1002/aenm.201701003.
- [67] Materials Project. *Materials Project*. 2025. URL: <https://materialsproject.org> (visitado 14-04-2025).
- [68] ACS Publications. *Carbon footprint of graphite and carbon materials production*. 2023. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.0c00123> (visitado 28-04-2023).
- [69] Maziar Raissi, Paris Perdikaris y George Em Karniadakis. «Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations». En: *Journal of Computational Physics* 378 (2019), págs. 686-707. DOI: 10.1016/j.jcp.2018.10.045.
- [70] S. Ramakumar y R. Murugan. «Activation energy in Al-doped LLZO». En: *Journal of Power Sources* 165.2 (2007), págs. 620-624. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.010.
- [71] John E. B. Randles. «Kinetics of rapid electrode reactions». En: *Discussions of the Faraday Society* 1 (1947), págs. 11-19. DOI: 10.1039/DF9470100011.
- [72] M. Romare y L. Dahllöf. *The Life Cycle Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries*. Inf. téc. C243. IVL Swedish Environmental Research Institute, 2017.
- [73] M. Ruberti. «Pathways to greener primary lithium extraction for a really sustainable energy transition». En: *Sustainability* 17.1 (2025), pág. 160. DOI: 10.3390/su17010160.
- [74] ScienceDirect. *Environmental impact of phosphorus and sulfur extraction and production*. 2023. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S234567890> (visitado 28-04-2023).

- [75] Mahdi Sharifi-Asl, M. H. Esfahan y A. Safari. «Conductivity optimization of Al-doped LLZO garnet-type electrolytes». En: *Solid State Ionics* 375 (2022), pág. 115786. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115786.
- [76] Yuan Shen et al. «Interface challenges and modulation strategies in solid-state lithium metal batteries». En: *Nature Reviews Chemistry* 6.1 (2022), págs. 46-67. DOI: 10.1038/s41570-021-00281-3.
- [77] F. Shi et al. «New method for sustainable lithium extraction could reduce emissions». En: *Nature Communications* (2024). Reduction of CO emissions by 75 % compared to traditional spodumene processing.
- [78] D. Smith, Y. Zhao y L. Thompson. «Carbon emissions associated with lithium extraction». En: *Nature Sustainability* 3 (2020), págs. 103-107. DOI: 10.1038/s41893-019-0335-x.
- [79] K. Strickland y D. Astudillo. «Environmental impacts and characteristics of lithium titanate oxide anode materials». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 152 (2021), pág. 111704. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111704.
- [80] Chongyin Sun et al. «Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries». En: *Nano Energy* 70 (2020), pág. 104495.
- [81] Y. K. Sun et al. «A high-rate high-energy lithium-ion battery: A trade-off design strategy by exploiting electrolyte and electrode». En: *Journal of Power Sources* 414 (2019), págs. 321-328. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.01.042.
- [82] J.-M. Tarascon y M. Armand. «Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries». En: *Nature* 414 (2020), págs. 359-367. DOI: 10.1038/35004648.
- [83] Chia-Wei Tsai et al. «Interface properties between $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte and lithium metal electrode: Interface stability and Li-ion transport». En: *Journal of Materials Chemistry A* 4.35 (2016), págs. 13764-13770. DOI: 10.1039/C6TA05742C.
- [84] Prashant Verma, Pascal Maire y Petr Novák. «A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries». En: *Electrochimica Acta* 55.22 (2010), págs. 6332-6341. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.

- [85] L. Wang et al. «Graphene-based materials for lithium-ion batteries». En: *Journal of Materials Chemistry A* 4.13 (2016), págs. 4890-4897. DOI: 10.1039/C6TA01292H.
- [86] Qingsong Wang et al. «Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery». En: *Journal of Power Sources* 208 (2012), págs. 210-224. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [87] B. Xu et al. «Recent advances in cathode materials research for lithium ion batteries». En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73.5–6 (2019), págs. 51-65. DOI: 10.1016/j.mser.2011.05.001.
- [88] G. Xu et al. «Graphene-based coatings for lithium metal anodes in solid-state batteries». En: *Journal of Materials Chemistry A* 8.34 (2020), págs. 17099-17108. DOI: 10.1039/d0ta05510g.
- [89] Kang Xu. «Electrochemical kinetics and interfacial processes in lithium-ion batteries». En: *Chemical Reviews* 114.23 (2014), págs. 11503-11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- [90] Kang Xu. «Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond». En: *Chemical Reviews* 114.23 (2014), págs. 1503-1618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- [91] Chao Zhan et al. «Understanding the degradation mechanisms of lithium-ion battery cathodes: Recent advances and future perspectives». En: *Advanced Energy Materials* 11.1 (2021), págs. 2001599. DOI: 10.1002/aenm.202001599.
- [92] H. Zhang et al. «Interfacial challenges in all-solid-state lithium batteries: Recent progress and perspectives». En: *Advanced Energy Materials* 11.12 (2021), págs. 2003003. DOI: 10.1002/aenm.202003003.
- [93] S. Zhang, J. Liu y J. Wang. «Solid-state electrolytes for lithium-ion batteries: A review». En: *Journal of Power Sources* 367 (2017), págs. 145-162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.051.
- [94] Sheng Zhang et al. «Thermal safety of lithium-ion batteries: A review of failure mechanisms and prevention strategies». En: *Energy Storage Materials* 24 (2020), págs. 85-112.

- [95] Wenjing Zhang et al. «Interface issues and challenges in all-solid-state batteries: Advances, insights, and perspectives». En: *Materials Chemistry Frontiers* 2.6 (2018), págs. 1054-1074. DOI: 10.1039/C7QM00568C.
- [96] Z. Zhang et al. «Design principles for solid-state lithium superionic conductors». En: *Nature Reviews Materials* 5 (2020), págs. 210-230. DOI: 10.1038/s41578-019-0163-6.
- [97] Z. Zhang et al. «Interfacial issues and challenges in all-solid-state batteries: Advances in characterization and materials development». En: *Nano Energy* 78 (2020), págs. 105-251. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105251.
- [98] Chunsheng Zhao et al. «Dendrite formation in solid-state batteries: Mechanisms, challenges, and perspectives». En: *Advanced Functional Materials* 31.16 (2021), págs. 2007598. DOI: 10.1002/adfm.202007598.
- [99] J. Zheng et al. «Electrolyte stability and interfacial chemistry in batteries: The pathway to high energy and long cycle life». En: *Accounts of Chemical Research* 53.11 (2020), págs. 2345-2354. DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00418.
- [100] Li Zhou, Qian Sun y John B. Goodenough. «Interface engineering in solid-state lithium batteries: Principles, progress and perspectives». En: *Energy Environmental Science* 15 (2022), págs. 2464-2486.
- [101] Y. Zhu et al. «Porous graphene as a conductive matrix for lithium-ion battery cathodes». En: *Nature Communications* 5 (2014), págs. 3454. DOI: 10.1038/ncomms4454.

UNIVERSIDAD EUROPEA DE VALENCIA

Facultad de STEAM

Valencia, España

Glosario Técnico del TFG Baterías de Estado Sólido

Autora: Abril García Vázquez

Tutor: Javier Pérez Pérez

Curso Académico 2024/2025

Índice general

Glosario Extendido	2
0.1. 5. Técnicas experimentales	10
0.1.1. Síntesis de materiales	11
0.1.2. Fabricación de cátodos y ánodos	11
0.1.3. Caracterización de materiales y celdas	12

Glosario Extendido

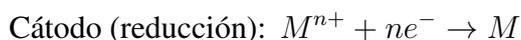
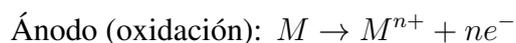
1. Funcionamiento de la batería

Batería

Dispositivo electroquímico que transforma energía química en energía eléctrica mediante reacciones redox acopladas. Utiliza un ánodo y un cátodo conectados por un electrolito sólido, el cual permite la migración de iones sin transferencia de electrones.

Descarga

Durante la descarga, el ánodo se oxida liberando electrones y cationes, los cuales se dirigen respectivamente hacia el circuito externo y el electrolito. El cátodo reduce los cationes, completando el circuito:



La energía generada se debe a la diferencia de potencial entre los dos electrodos, derivada de su afinidad por los electrones.

Carga

Durante la carga, una fuente externa de voltaje aplica corriente en sentido opuesto, forzando a los electrones a viajar del cátodo al ánodo. Los cationes migran por el electrolito

hacia el ánodo, donde se reducen:



Este proceso revierte las reacciones de descarga, restaurando el estado inicial de los materiales activos.

Electrolito sólido

Material iónico no conductor de electrones que permite el transporte de iones de litio entre los electrodos, asegurando la separación física entre ánodo y cátodo y evitando cortocircuitos internos.

Separador

En baterías líquidas, es un polímero microporoso que previene el contacto directo entre electrodos. En las baterías de estado sólido, esta función la realiza directamente el electrolito.

Reacciones redox

Procesos de transferencia de electrones que tienen lugar durante la carga y la descarga. Son el fundamento de conversión energética de la batería.

Eficiencia

La eficiencia de una batería depende de múltiples factores: la reversibilidad de las reacciones, las pérdidas por sobrepotencial, resistencia interna, y fenómenos de degradación. Se expresa como el cociente entre la energía útil entregada y la energía total invertida.

2. Propiedades eléctricas

Energía y Potencia

El rendimiento de una batería electroquímica se evalúa principalmente a partir de su capacidad para almacenar y entregar energía. La **energía** (E) representa el trabajo útil total que puede extraerse de la batería, y se mide en *julios* (J), donde $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$. Alternativamente, en contextos energéticos es frecuente usar el *kilovatio-hora* (kWh), siendo $1 \text{ kWh} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$ [3].

La **potencia** (P), en cambio, expresa la tasa de entrega de energía por unidad de tiempo, y se mide en *vatios* (W), con $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^3$. La relación fundamental entre estas magnitudes es:

$$E = P \cdot t, \quad (1)$$

donde t es el tiempo medido en segundos (s).

A nivel eléctrico, la potencia también puede calcularse como el producto del *voltaje* (V) y la *corriente eléctrica* (I), siendo:

$$P = V \cdot I, \quad (2)$$

donde el voltaje se mide en *voltios* (V) y la corriente en *amperios* (A), cumpliendo $1 \text{ W} = 1 \text{ V} \cdot \text{A}$ [4].

Densidad Energética y Potencia Específica

La **densidad energética**, expresada en *vatios-hora por kilogramo* (Wh/kg), indica cuánta energía puede almacenar una batería por unidad de masa. Esta unidad se puede transformar a unidades del SI mediante: $1 \text{ Wh/kg} = 3600 \text{ J/kg}$.

Por otro lado, la **potencia específica** se mide en *vatios por kilogramo* (W/kg), y representa la capacidad de entrega de potencia relativa a la masa. Es un indicador crítico para

aplicaciones móviles que requieren alta potencia con bajo peso, como drones o vehículos eléctricos [5].

Voltaje

El **voltaje** (V), o diferencia de potencial eléctrico, se define como el trabajo por unidad de carga necesario para desplazar una carga eléctrica entre dos puntos del circuito:

$$V = \frac{E}{Q}, \quad (3)$$

donde E es la energía en julios (J) y Q es la carga en culombios (C), resultando en la unidad $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$. Esta magnitud representa el impulso electromotriz entre el cátodo y el ánodo.

En condiciones reales, el voltaje se ve afectado por las pérdidas internas de la batería, modeladas por la caída de tensión resistiva:

$$V = V_0 - IR_{\text{int}}, \quad (4)$$

donde V_0 es el voltaje ideal en circuito abierto, R_{int} la resistencia interna en ohmios (Ω), e I la corriente instantánea. Este modelo lineal explica por qué el voltaje disminuye cuando se extrae una gran corriente [2].

Intensidad

La **intensidad de corriente** (I) se define como la cantidad de carga eléctrica que fluye por unidad de tiempo:

$$I = \frac{Q}{t}, \quad (5)$$

donde Q se mide en culombios (C) y t en segundos (s), resultando en amperios (A), con $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$. Esta definición refleja el flujo de electrones o iones dentro del circuito externo o el electrolito, respectivamente [1].

3. Propiedades termodinámicas relevantes

Primera ley de la termodinámica

La primera ley establece la conservación de la energía en sistemas termodinámicos cerrados, expresándose como:

$$\Delta U = Q + W$$

donde ΔU representa el cambio en la energía interna del sistema, medido en julios (J), Q es el calor absorbido o cedido por el sistema (en J) y W corresponde al trabajo realizado sobre o por el sistema, también en julios. Esta ecuación es fundamental para describir la evolución energética de una celda electroquímica durante la carga o descarga [3].

Entalpía (H)

En condiciones de presión constante, la entalpía H describe el contenido energético total del sistema. Se define mediante la relación:

$$H = U + PV$$

donde U es la energía interna en julios (J), P la presión ejercida en pascuales (Pa), y V el volumen ocupado por el sistema en metros cúbicos (m³). Esta función de estado es particularmente útil en la descripción de reacciones electroquímicas en baterías donde los cambios de volumen son mínimos pero no despreciables [2].

De forma complementaria, la **entalpía** (H) representa el contenido energético total del sistema, incluyendo su energía interna y el trabajo de expansión a presión constante. El cambio de entalpía durante una reacción química, conocido como **entalpía de reacción** (ΔH), se define por:

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \quad (6)$$

Este término se expresa en julios (J), y su signo determina la naturaleza térmica del proceso: si $\Delta H < 0$, la reacción es exotérmica (libera calor); si $\Delta H > 0$, es endotérmica (absorbe calor). En el caso de las baterías, el valor de ΔH influye no solo en la eficiencia global, sino también en aspectos críticos como la disipación térmica, la seguridad de operación y la degradación de materiales activos [2].

Considerando la batería como una *masa de control*¹ y suponiendo un proceso a presión constante, el calor intercambiado con el entorno se iguala al cambio de entalpía:

$$\Delta H = q_p,$$

donde q_p representa el calor a presión constante, también en julios (J).

Este calor está vinculado a fenómenos puramente eléctricos como el **efecto Joule**², el cual describe la energía térmica disipada por la batería al circular corriente por su resistencia interna. La cantidad de calor generado por este mecanismo se calcula mediante:

$$Q = I^2 R t,$$

donde Q es el calor generado en julios (J), I la corriente en amperios (A), R la resistencia interna en ohmios (Ω), y t el tiempo en segundos (s). Este calentamiento resistivo constituye una fuente significativa de pérdidas energéticas y es fundamental en la gestión térmica y diseño de sistemas de almacenamiento electroquímico [5].

Entropía (S)

La entropía S cuantifica el grado de desorden del sistema o, en términos estadísticos, el número de configuraciones posibles para sus microestados:

$$S = k_B \ln \Omega$$

¹Una masa de control es una porción de materia definida que no intercambia masa con su entorno, pero sí puede intercambiar energía en forma de calor o trabajo.

²El efecto Joule describe la generación de calor en un conductor por el paso de corriente eléctrica debido a su resistencia interna, convirtiendo parte de la energía eléctrica en energía térmica.

donde k_B es la constante de Boltzmann, con unidades de julios por kelvin (J/K), y Ω es el número de microestados accesibles. Esta magnitud permite vincular la termodinámica clásica con la mecánica estadística, siendo esencial para comprender los cambios de estado durante la operación de la batería.

Energía libre de Gibbs (G)

La energía libre de Gibbs G determina si una reacción química ocurre espontáneamente a presión y temperatura constantes. Se define como:

$$G = H - TS$$

y, en procesos electroquímicos, se relaciona directamente con el potencial de celda mediante:

$$\Delta G = -nFE$$

donde ΔG es el cambio en la energía libre en julios (J), n es el número de moles de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (aproximadamente 96485 C/mol), y E es el potencial de celda en voltios (V). Una energía libre negativa implica que el proceso es termodinámicamente favorable [1].

4. Transporte iónico y potencial eléctrico

Potencial electroquímico

El potencial electroquímico $\tilde{\mu}_i$ combina los efectos del potencial químico y del potencial eléctrico sobre una especie cargada:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \tag{7}$$

donde μ_i es el potencial químico en julios por mol (J/mol), z_i es la valencia de la especie, F la constante de Faraday en culombios por mol (C/mol), y ϕ el potencial eléctrico en voltios (V). Esta expresión es clave para describir el equilibrio termodinámico en interfaces electrodo-electrolito [1].

Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst permite calcular el potencial de un electrodo a partir de las concentraciones de las especies químicas involucradas:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (8)$$

En esta expresión, E es el potencial del electrodo (V), E^0 es el potencial estándar, R es la constante de los gases ideales (8,314 J/mol · K), T la temperatura absoluta (K), n el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, y Q el cociente de reacción sin unidades. Esta ecuación permite estimar el comportamiento del sistema en condiciones no estándar [3].

El cociente de reacción Q se define como:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

donde los corchetes indican concentraciones molares (mol/L), y los exponentes corresponden a los coeficientes estequiométricos.

El potencial de celda completa se expresa como:

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad (9)$$

y bajo condiciones no estándar:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (10)$$

Ecuación de Poisson

La ecuación de Poisson relaciona la distribución espacial del potencial eléctrico con la densidad de carga:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (11)$$

donde ϕ es el potencial eléctrico en voltios (V), ρ es la densidad de carga en culombios por metro cúbico (C/m³), y ε es la permitividad dieléctrica del medio (F/m). Esta ecuación se utiliza frecuentemente para modelar regiones de doble capa y transiciones en las interfaces [1].

Ecuación de Nernst–Planck

El transporte iónico total, considerando tanto difusión como migración en un campo eléctrico, se describe mediante la ecuación de Nernst–Planck:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i D_i F}{RT} c_i \nabla \phi \quad (12)$$

donde J_i es el flujo iónico (mol/m²·s), D_i la difusividad de la especie (m²/s), c_i su concentración (mol/m³), z_i su valencia, F la constante de Faraday, R la constante de los gases ideales, T la temperatura en kelvin y $\nabla \phi$ el gradiente de potencial eléctrico (V/m). Esta ecuación permite modelar con precisión el comportamiento del transporte iónico en electrolitos sólidos [5].

5. Técnicas experimentales

El desarrollo y la caracterización de baterías de estado sólido requieren el uso de diversas técnicas experimentales tanto para la fabricación de los componentes individuales de la batería como para la evaluación de su rendimiento, estabilidad y sostenibilidad. A continuación, se describen las técnicas más comunes utilizadas en la creación de baterías

de estado sólido y sus componentes principales: electrolitos, cátodos y ánodos.

Síntesis de materiales

Síntesis de electrolitos sólidos

La preparación de electrolitos sólidos como $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ o LLZO se realiza mediante procesos de síntesis en condiciones controladas. Una de las técnicas más utilizadas es la *síntesis por reacción de sólidos*, en la que se mezclan precursores de alta pureza y se someten a altas temperaturas para inducir la reacción que da lugar al material deseado, bajo atmósferas inertes.

Síntesis sol-gel

Implica la formación de una solución precursora (sol) que se transforma en un gel a través de hidrólisis y condensación, ideal para obtener electrolitos cerámicos como $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ a baja temperatura.

Síntesis hidrotermal

Emplea autoclaves a alta presión y temperatura en solventes acuosos, eficaz para obtener estructuras cristalinas definidas como en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Fabricación de cátodos y ánodos

Deposición de capa fina (Thin Film Deposition)

Utiliza técnicas como sputtering o evaporación térmica para formar capas delgadas activas sobre sustratos, optimizando la respuesta electroquímica.

Moldeo por prensado (Pressing Molding)

Compacta polvos activos bajo presión, formando electrodos densos y porosos, especialmente en *ánodos* como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Caracterización de materiales y celdas

Difracción de rayos X (XRD)

Determina la estructura cristalina y fases presentes, esencial para validar la calidad sintética de electrolitos y electrodos.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Analiza morfología superficial y distribución granulométrica, clave para entender la interacción entre fases sólidas.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Evalúa resistencias internas, tiempos característicos de transporte y comportamiento interfacial mediante circuitos equivalentes.

Ciclado electroquímico (Cycling Test)

Estudia la durabilidad y retención de capacidad en ciclos continuos de carga-descarga.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mide transiciones térmicas como fusiones o cristalizaciones que definen la estabilidad térmica de los materiales.

Bibliografía

- [1] M. Hamid, Y. Zhou y G. Chen. «Electrochemical fundamentals of energy storage». En: *Journal of Power Sources* 485 (2021), pág. 229327. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229327.
- [2] J. Lee, H. Kim y J. Cho. «Battery technologies for electric vehicles». En: *Nature Reviews Materials* 4.3 (2019), págs. 180-196. DOI: 10.1038/s41578-019-0122-z.
- [3] L. A. Santos, M. Ortega y P. Ruiz. *Fundamentos de electroquímica aplicada*. Editorial Universidad Complutense, 2022.
- [4] F. Villaseñor y R. Méndez. *Introducción a la física eléctrica*. Ediciones Técnicas UNAM, 2021.
- [5] B. Xu et al. «Recent advances in cathode materials research for lithium-ion batteries». En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73.5-6 (2020), págs. 51-65. DOI: 10.1016/j.mser.2012.05.003.