

## UNA PLATAFORMA MEMS PARA LA MEDICION IN-SITU Y EN TIEMPO REAL DE LA TENSION/ESFUERZO INDUCIDO ELECTROQUIMICAMENTE EN EL ELECTRODO DE UNA BATERIA DE LITIO-ION.

Sergio D. Baron (s.d.baron@ieee.org)

Centro de Técnicas Analógico-Digitales (CeTAD), Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, Argentina

**Resumen:** En este trabajo se reporta la primera demostración exitosa de las capacidades de sensado de una plataforma MEMS para la caracterización in-situ de los procesos de expansión/contracción reversible inducida electroquímicamente en electrodos de baterías de litio-ion (LIB). La plataforma consiste en un arreglo de membranas flexibles que cambian su forma dinámicamente debido al intercalado/expansión y extracción/contracción de litio. El cambio de curvatura de la membrana se mide por el principio de un interferómetro de Fabry-Perot (FP). La plataforma desarrollada abre nuevas maneras para realizar diagnóstico in-situ de electrodos delgados para LIB, permitiendo la optimización de la performance de los electrodos

### Introducción

Las baterías de litio-ion han sido de mucho interés durante los últimos años, a medida que ellas ofrecen mayor densidad energética en comparación de otras baterías recargables, manteniéndose compactas y livianas. El silicio es un material para electrodos muy promisorio debido a su excepcional capacidad teórica de 4200 mAh/g [1]. Sin embargo, el silicio sufre una expansión y contracción volumétrica de aproximadamente 300% a medida que el litio es transportado hacia dentro y fuera del electrodo cuando la LIB es cargada y descargada. Este cambio volumétrico es muy importante dado que inducen tensión/esfuerzo que son causa de la falla de los electrodos, disminuyendo la capacidad de la LIB y volviéndolas inusables. Entonces, para observar el cambio volumétrico en un momento específico de la carga/descarga nuevos métodos de caracterización in-situ son necesarios. En este trabajo presentamos una plataforma que consiste en un arreglo de membranas flexibles, cada una ubicada en el fondo de una cavidad al vacío formada entre una oblea de silicio y una de pyrex que fueron soldadas (Fig. 1). La deflexión de las membranas es medida usando interferometría óptica de FP. El espacio entre la superficie del pyrex y la membrana de nitruro de silicio crea la

cavidad de FP. Este espacio cambia dinámicamente debido al esfuerzo en la pila de materiales activos durante el ciclado del litio (Fig. 2). En el otro lado de la membrana una batería es formada, donde un colector de corriente (Cu - cobre) y un material activo (Si - silicio) fueron depositados (Fig. 2)

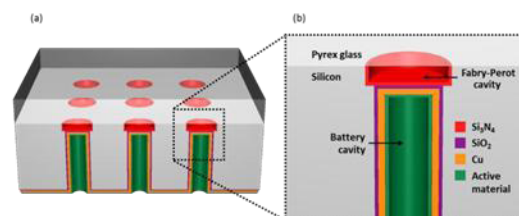


Fig. 1: Modelo 3D y corte de la plataforma.

### Fabricación

Obleas de silicio (100mm de diámetro y pulidas en ambos lados, de 495-505  $\mu\text{m}$  de espesor nominal) se usaron como sustrato de la plataforma. Un espacio entre el vidrio de pyrex y la membrana de nitruro de silicio (de diámetros de 150 $\mu\text{m}$ , 200 $\mu\text{m}$ , 250 $\mu\text{m}$  y 300 $\mu\text{m}$ ) crea la cavidad de FP. La cavidad de FP se fabrica mediante *deep reaction ion etching* (DRIE). En el otro lado de la membrana, la cavidad de la batería (de 488 $\mu\text{m}$  de profundidad) también es formada mediante DRIE. Después de la fabricación de las cavidades de FP y de la batería el vidrio de pyrex es adherido. A esto le sigue la deposición de los materiales de la batería. Una pasivación de  $\text{SiO}_2$  de 200nm es aplicada para prevenir la intercalación de Li en el material de la plataforma, el colector de corriente de Cu (250nm) y el electrodo de Si (1 $\mu\text{m}$ ) son aplicados por método de *sputtering*. En la figura 3 puede verse un esquema de la fabricación de la plataforma y en la figura 4 pueden verse imágenes de microscopio electrónico de barrido de ambas cavidades formadas mediante DRIE. El Cu fue laminado en ambos lados mediante films de Ti (5nm-20-nm) para pasivar y promover la adhesión. La capa de Cu permite la transferencia de electrones en el sistema. Cuando es combinado con un electrolito

conductor del Li y un contra-electrodo de Li metálico en una pila, este lado se convierte en una batería de litio-ion.

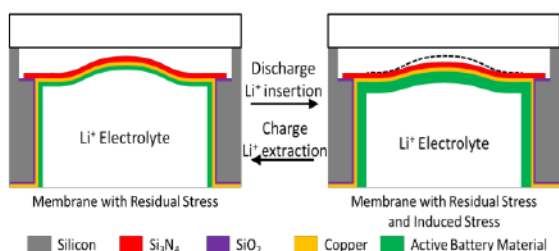


Fig. 2: Corte de la plataforma mostrando el principio de funcionamiento de la membrana.

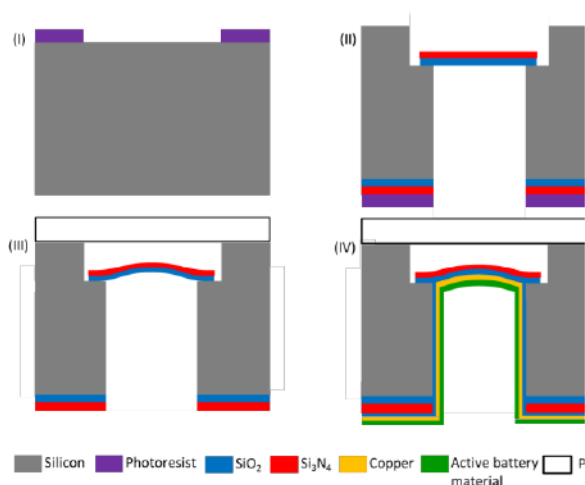


Fig. 3: Representación de las etapas de fabricación de la plataforma.

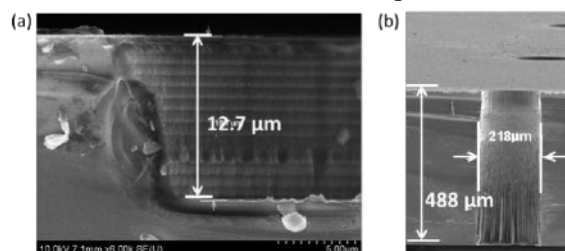


Fig. 4: Imágenes de microscopio de barrido de las cavidades de (a) FP, (b) batería.

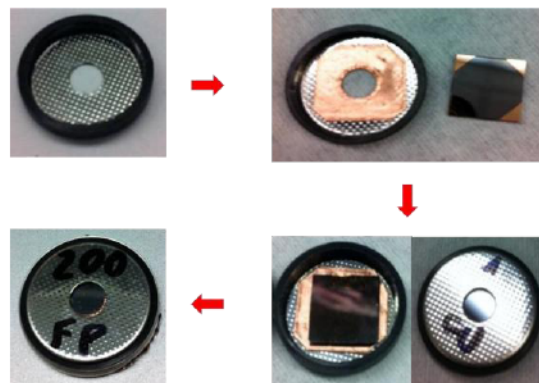


Fig. 5: Proceso de empaquetado de la plataforma dentro de una celda-botón con una ventana.

### Aparato de Experimentación

Después de ser fabricada, la plataforma de sensado es cortada en chips de 1cm x 1cm y empaquetada en una celda-botón modificada, como se ve en la figura 5. Una ventada para la interrogación del interferómetro de FP fue agujereada. Para crear un sello hermético se usó una cinta adhesiva especial hecha en cobre. Sobre esta cinta el chip con las cavidades de batería mirando hacia arriba es adherido. Luego, la batería es ensamblada dentro de una caja de guantes con una atmósfera de argón.

Después que la plataforma es empaquetada en la celda-botón, se ubica sobre un microscopio óptico invertido donde la batería se conecta a un aparato de ciclado de baterías, como se ve en la figura 6. Durante el experimento una fuente de luz laser roja (660nm) se proyecta sobre la cavidad de FP. Las figuras de difracción resultantes se captan a través del microscopio en una cámara CCD y se almacenan en una computadora. Estas figuras de difracción se grabaron sincrónicamente cada 30 segundos mientras la batería era ciclada.

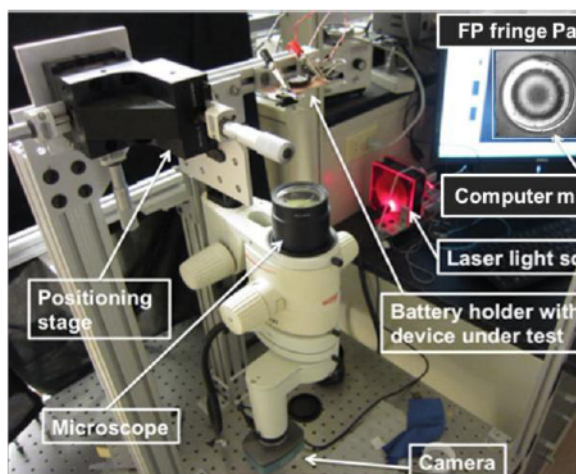


Fig. 6: fotografía del aparato de experimentación.

### Caracterización

Los cambios en las figuras de interferencia de FP suceden en tiempos relativamente largos, en los cuales un ciclo de la batería es realizado. Medidas durante numerosos ciclos, producen miles de imágenes que son capturadas durante días. Para analizar estos datos, se usa procesamiento digital de las imágenes. Después que las imágenes sincronizadas son procesadas, son analizadas en MATLAB. Como el fenómeno observado es radialmente simétrico, las imágenes sufren una conversión de cartesiana a polar. Esto crea efectivamente una sobre-muestra de la figura de difracción de FP. Luego dos características principales son detectadas: el centro de la figura y el borde exterior de la cavidad de FP. Finalmente el centro de la figura de difracción puede ser medido con respecto al borde inamovible de la cavidad. Esto es entonces graficado como función del tiempo donde  $t=0$  se toma como cero cambio en la figura de difracción. (Fig. 7)

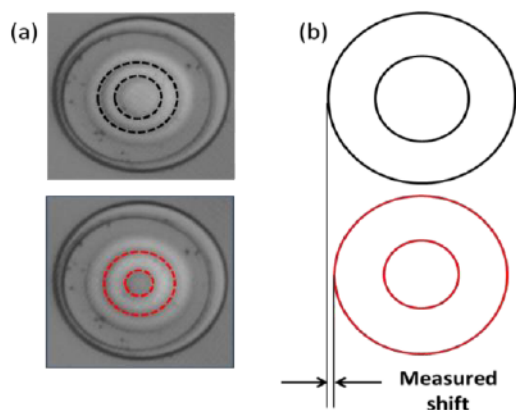


Fig. 7: (a) fotografía de figuras de difracción obtenidas experimentalmente (b) diagramas de medición.

A medida que el Li se intercala, los materiales activos de la batería sufren una expansión y causan que la membrana deflacte con respecto al pyrex. Las membranas tienen una deformación residual debido a los procesos de fabricación. Cuando las membranas se achatan se ve una disminución en los radios de las figuras de interferencia de FP. Cambios en las formas son observados. Estos resultados son coherentes con lo observado en [4,5]. La deformación en la litación es elástica en un principio, resultando en una rápida reducción en los radios de la figura de difracción de FP. A esto le sigue una deformación plástica y compresiva, que se corresponde a una falta de cambio en el FP. Cuando se extrae el Li, la membrana tiene una reacción inversa con el correspondiente cambio en la figura de FP. Esto está completamente correlacionado con la carga y descarga de la batería como se puede ver en la figura 8.

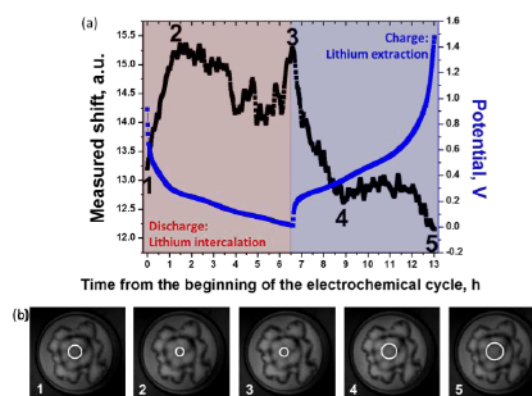


Fig. 8: (a) Correlación entre la figura de difracción de FP y el ciclado electroquímico de un electrodo de Si de 1um. Imágenes de FP correspondientes a los puntos en el tiempo (1-5) se ven en (b). El centro se ha remarcado.

### Conclusión

En este trabajo demostramos por primera vez las capacidades de sensado de una plataforma MEMS para la caracterización in-situ de materiales activos en baterías de litio-ion. Desarrollamos una plataforma que mide la deflexión de una membrana inducida por la expansión/contracción volumétrica de un electrodo de LIB a medida que se cicla. Este estudio da las bases para la medición de electrodos de LIB que son esenciales para la creación de nuevas LIB que sean estables y confiables.

## Agradecimientos

Este trabajo forma parte del trabajo de tesis del autor, que se realizó en parte en la University of Maryland y en la UNLP. El autor quiere agradecer en especial a la Comisión Fulbright que financió la realización del mismo.

## Referencias

[1] *Szczech J.R. and Jin S. 2011 Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, Energy & Environ. Sci. 4 pp.56-72*

[2] *Timoshenko S.P. and Woinowsky-Krieger S. 1959 Theory of plates and shells, 2nd ed. (New York, McGraw-Hill)*

[3] *Hernandez G. 1986 Fabry-Perot Interferometers (New York, Cambridge University Press)*

[4] *Vijay A.S., Michael J.C., Maxwell S., Venkat S., Pradeep R.G. 2010 In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation J. Power Sources. 195 pp.5062-5066*

[5] *Vijay A.S., Michael J.C., Maxwell S., Venkat S., Pradeep R.G. 2010 In situ measurement of biaxial modulus of Si anode for Li-ion batteries Electrochem. Comm. 12 pp.1614-1617*

Nota del Autor: este trabajo contiene resultados e imágenes que forman parte de la tesis de Master of Science que el autor obtuvo en la University of Maryland.