

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA

**DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS CON  
MORFOLOGÍA CONTROLADA PARA ELECTRODOS DE  
BATERÍAS DE ION DE LITIO**

**Evilus Rada Vilela**  
**Doctorando**

**Dr. M. Sergio Moreno**  
Director

**Dr. Fabricio Ruiz**  
Co-director

**Miembros del jurado**

Dra. Elin Winkler

Dr. Horacio Troiani

Dr. Álvaro Tesio

16 de noviembre de 2022

Departamento de Materiales Metálicos y Nanoestructurados  
Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina

*A Paula y Zoe*

*A Franco*

*A mi madre y mis hermanos*

*A mis abuelos*

## Índice de abreviaturas

DEC: Dietil carbonato

DMC: Dimetil carbonato

DRX: Difracción de rayos X

DTA: Análisis térmico diferencial

EC: Etil carbonato

EELS: Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica

EFTEM: Microscopía filtrada en energía

FFT: Transformada rápida de Fourier

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Li-aire: Litio-aire

Li-ion: ion de litio

Li-S: Litio-azufre

NCA: Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )

Ni-Cd: níquel-cadmio

Ni-MH: metal-hidruro

NMC: Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ )

NMP: N-metil pirrolidona

PVDF: Fluoruro de polivinilideno

SAED: difracción de electrones de área selecta

SEI: Interfase sólido-electrolito

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

TGA: Análisis termogravimétrico

XPS: Espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayo

# Índice de contenidos

Índice de abreviaturas.....	i
Índice de contenidos .....	iii
<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>5</b>
1.1 Contexto energético actual.....	5
1.2 Sistemas de almacenamiento y conversión de energía .....	9
<b>Capítulo 2. Baterías</b> .....	<b>14</b>
2.1. Funcionamiento de las baterías secundarias .....	16
2.1.1. Aspectos termodinámicos.....	17
2.1.2. Parámetros de caracterización de las baterías.....	18
2.1.3. Tipos de baterías secundarias .....	22
2.2. Baterías de ion de litio .....	27
2.2.1. Principios de operación .....	28
2.2.2. Componentes principales.....	29
2.2.3. Formación de la interfase sólido-eléctrolito (SEI) .....	30
2.3. Materiales para electrodos de baterías de ion de litio .....	33
2.3.1. Ciencia de los materiales en el desarrollo de las baterías de ion de litio.....	33
2.3.2. Materiales activos para cátodos .....	35
2.3.3. Óxido de litio-manganeso (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	38
2.4. Uso de materiales activos nanoestructurados como cátodos .....	41
<b>Capítulo 3. Técnicas y métodos experimentales</b> .....	<b>43</b>
3.1. Método de síntesis .....	43

3.1.1.	Descomposición térmica asistida por surfactantes .....	44
3.1.2.	Materiales y diseño experimental .....	48
3.2.	Caracterización estructural y morfológica .....	50
3.2.1.	Difracción de rayos X de polvos .....	50
3.2.2.	Microscopía electrónica de transmisión .....	53
3.2.3.	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.....	57
3.2.4.	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial .....	58
3.3.	Caracterización electroquímica.....	59
3.3.1.	Ensamblaje de las celdas .....	60
3.3.2.	Ciclado galvanostático de carga y descarga .....	62
3.3.3.	Voltamperometría cíclica .....	64
3.3.4.	Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	65
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Nanopartículas de <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math> .....</b>	<b>68</b>
4.1.	Introducción .....	68
4.2.	Síntesis .....	68
4.3.	Caracterización estructural y química.....	69
4.3.1.	Difracción de rayos X.....	69
4.3.2.	Difracción de electrones .....	71
4.3.3.	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.....	72
4.4.	Evaluación morfológica.....	73
4.4.1.	Estudio de la muestra as-made .....	73
4.4.2.	Metodología para el análisis morfológico de las partículas <i>core/shell</i> .....	76
4.4.3.	Estudio de la muestra recocida .....	80
4.5.	Análisis TGA/DTA.....	81
4.6.	Caracterización electroquímica.....	82
4.6.1.	Ciclado galvanostático de carga y descarga .....	83

---

4.6.2.	Voltamperometría cíclica .....	84
4.6.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) .....	87
4.7.	Conclusiones .....	89
<b>Capítulo 5. Nanopartículas <i>core/shell</i> de <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{O}</math> .....</b>		<b>91</b>
5.1.	Introducción .....	91
5.2.	Síntesis .....	91
5.3.	Caracterización estructural y química.....	92
5.3.1.	Difracción de rayos X.....	92
5.3.2.	Difracción de electrones .....	94
5.3.3.	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.....	95
5.4.	Evaluación morfológica.....	96
5.4.1.	Estudio de la muestra as-made .....	96
5.4.2.	Estudio de la muestra recocida .....	98
5.5.	Caracterización electroquímica.....	101
5.5.1.	Ciclado galvanostático de carga y descarga .....	101
5.5.2.	Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	102
5.6.	Conclusiones .....	103
<b>Capítulo 6. Nanoestructuras huecas de <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math>.....</b>		<b>105</b>
6.1.	Introducción .....	105
6.2.	Síntesis .....	106
6.3.	Caracterización estructural y química.....	107
6.3.1.	Difracción de rayos X.....	107
6.3.2.	Difracción de electrones .....	108
6.3.3.	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones.....	109
6.4.	Evaluación morfológica.....	110
6.4.1.	Estudio de la muestra as-made .....	110

6.4.2. Estudio de la muestra recocida .....	114
6.5. Análisis TGA/DTA.....	116
6.6. Caracterización electroquímica.....	118
6.6.1. Ciclado galvanostático de carga y descarga .....	118
6.6.2. Voltamperometría cíclica .....	120
6.6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) .....	121
6.7. Conclusiones .....	123
<b>Capítulo 7. Conclusiones generales.....</b>	<b>125</b>
<b>Agradecimientos .....</b>	<b>128</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>129</b>
<b>Publicaciones asociadas.....</b>	<b>146</b>
<b>Otras publicaciones .....</b>	<b>147</b>



## Resumen

Las baterías de ion de litio dominan el mercado de almacenamiento energético tanto en dispositivos portátiles como en vehículos eléctricos, y su uso en aplicaciones estacionarias es cada vez más amplio. Además, se prevé un incremento acelerado en la demanda de almacenamiento durante las próximas décadas, debido principalmente a la electrificación total del transporte. Este escenario plantea la necesidad de desarrollar baterías que ofrezcan mayor rango de autonomía, mayor tiempo de vida útil y altas velocidades de carga, buscando reducir el impacto ambiental desde su fabricación hasta su disposición final, y precios competitivos frente a los vehículos de motor de combustión interna. Estos factores dependen sustancialmente de las propiedades de los materiales activos de los electrodos.

El óxido de litio manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) es un material activo catódico que presenta buenas propiedades electroquímicas, toxicidad reducida y costos moderados de obtención. Sin embargo, el material en volumen sufre un acelerado decaimiento de la capacidad de carga debido a la degradación de su superficie por contacto con el electrolito, y un bajo coeficiente de difusión del  $\text{Li}^+$ , lo cual limita la velocidad de carga.

Una de las estrategias utilizadas para mejorar el desempeño electroquímico es el uso de materiales activos nanoestructurados, ya que estos presentan propiedades distintas en comparación con su contraparte en volumen (bulk). Debido a que estas propiedades están íntimamente relacionadas con las características morfológicas de las nanopartículas, la posibilidad de controlar la morfología permite ajustar las propiedades del material optimizando el funcionamiento del mismo.

Esta tesis se enfocó en la síntesis con morfología controlada de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como estrategia para abordar los problemas que presenta el material en volumen. La síntesis se basó en el método de descomposición térmica de precursores organometálicos asistida por surfactantes, seguido de un tratamiento térmico en aire. El control de la morfología se realizó mediante el ajuste de parámetros de la síntesis. Las muestras se caracterizaron química, estructural y microestructuralmente mediante difracción de rayos X, difracción de electrones, espectroscopía de pérdida de energía de electrones y microscopía electrónica de transmisión. Las propiedades electroquímicas se evaluaron

mediante técnicas de ciclado galvanostático, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

En primer lugar, se sintetizaron nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , cuya capacidad de carga y descarga inicial resultó comparable con los valores reportados en la bibliografía para este material. Sin embargo, esta capacidad decae rápidamente durante el ciclado, posiblemente debido a la degradación de la superficie por contacto con el electrolito. Para evaluar la capacidad de controlar la morfología, se sintetizaron nanopartículas *core/shell* de composición  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{O}$ , cuya cáscara podría proteger la superficie del material, además de proveer litio adicional para compensar posibles pérdidas. Esta muestra presentó mayor capacidad de carga inicial, sin embargo, se obtuvieron valores casi nulos en los ciclos siguientes. Esto puede atribuirse a la descomposición del electrolito por reacciones secundarias del material agregado como cáscara. Finalmente, se generaron nanoestructuras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Si bien la capacidad de carga y descarga inicial fue ligeramente inferior en comparación con las muestras anteriores, esta muestra presentó una mejor estabilidad en condiciones de ciclado, lo cual está relacionado con las características morfológicas de las nanoestructuras. Se determinó además que, tanto las nanopartículas como las nanoestructuras huecas, presentan coeficientes de difusión de  $\text{Li}^+$  elevados en comparación con los valores reportados para el material en volumen, indicando que la cinética resultó favorecida debido a las dimensiones nanométricas del material.

Palabras clave: BATERÍAS DE ION DE LITIO,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , MORFOLOGÍA CONTROLADA, NANOESTRUCTURAS HUECAS, NANOPARTÍCULAS *CORE/SHELL*

## **Abstract**

Lithium-ion batteries dominate the energy storage market in both portable devices and electric cars, and their use in stationary applications is growing fast. In addition, a rapid increase in storage demand is expected in the coming decades, mainly due to the total electrification of the transport sector. This scenario raises the need to develop batteries that offer a greater drive range, longer cycle life, and faster charge rates, also ensuring a low environmental impact from its manufacture to its final disposal, and competitive prices compared to combustion engine vehicles. These factors depend substantially on the properties of the active materials of the electrodes.

Lithium manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) is a cathodic active material that exhibits good electrochemical properties, low toxicity, and moderate manufacturing costs. However, the bulk material suffers from fast capacity fading as a result of surface degradation due to contact with the electrolyte, and low  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient which results in slow charge/discharge rates.

One of the strategies used to improve electrochemical performance is using nanostructured active materials, due to their different properties compared to their bulk counterpart. Since these properties are closely related to the morphological characteristics of the nanoparticles, the possibility of controlling the morphology allows the properties of the material to be adjusted, optimizing its performance.

This thesis is focused on the synthesis with controlled morphology of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles as a strategy to overcome the issues of the bulk material. The synthesis was based on the method of thermal decomposition of organometallic precursors assisted by surfactants, followed by a thermal treatment in air. The morphology was controlled by adjusting certain parameters of the synthesis. Chemical, structural, and microstructural characterization of the samples were made by X-ray diffraction, electron diffraction, electron energy loss spectroscopy, and transmission electron microscopy. The electrochemical properties were analyzed by galvanostatic charge/discharge cycling, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy.

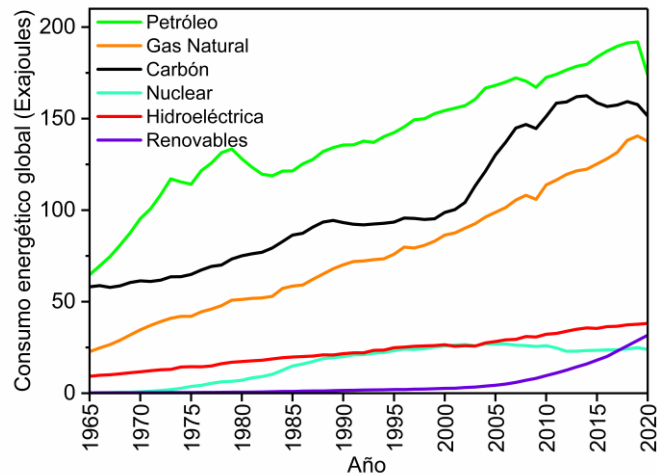
Initially,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles were obtained, whose initial charge and discharge capacity was favorable, however, this capacity rapidly decays during cycling, possibly due to surface degradation. In order to protect the surface of the material, we synthesized *core/shell* nanoparticles with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{O}$  composition. The electrochemical evaluation revealed a higher initial charge capacity for this sample; however, the charging process was highly irreversible, obtaining almost null capacities in the following cycles, which was attributed to the accelerated decomposition of the electrolyte due  $\text{Li}_2\text{O}$  side reactions. Finally, hollow  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanostructures were obtained. Although the initial charge and discharge capacity was slightly lower compared to previous samples, these nanostructures showed improved stability during cycling, which is related to the morphological characteristics of the nanostructures. It was also determined that both the nanoparticles and the hollow nanostructures exhibit high  $\text{Li}^+$  diffusion coefficients compared to the values reported for the bulk material, indicating that the kinetics were favored due to the nanoscale dimensions of the material.

Keywords: LI-ION BATTERIES,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , CONTROLLED MORPHOLOGY, HOLLOW NANOSTRUCTURES, *CORE/SHELL* NANOPARTICLES

# Capítulo 1. Introducción

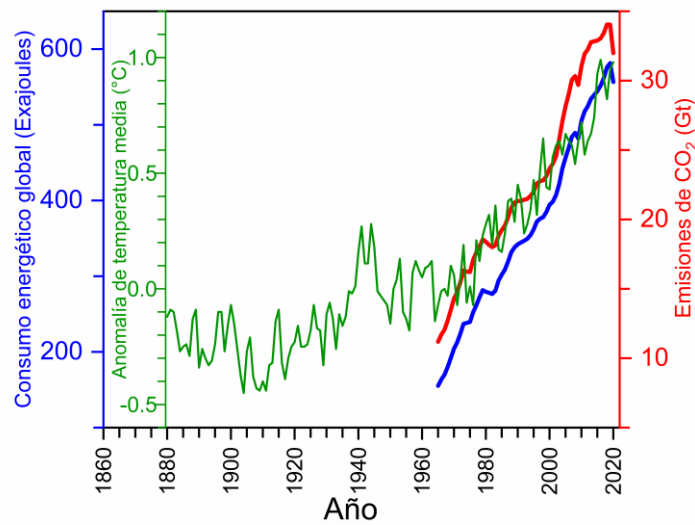
## 1.1 Contexto energético actual

A través de la historia, el aprovechamiento y la conversión de nuevas fuentes de energía ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías, aportando mejoras substanciales en la calidad de vida de la población, incluyendo nuevos sistemas de calefacción, comunicación, iluminación, potencia y transporte. A mediados del siglo XVI, la transición de la madera al carbón como fuente de energía primaria dio inicio al proceso de cambio que sentó las bases para la Revolución Industrial. Luego, a finales del siglo XIX, la industrialización de la electricidad marca otro hito en el progreso tecnológico de la sociedad, optimizando la productividad y condiciones de trabajo en las fábricas, revolucionando las telecomunicaciones y mejorando la calidad de vida en los hogares. Posteriormente, la invención del motor de combustión inicia una transición energética del carbón a los hidrocarburos fósiles (petróleo y gas natural), que se consolida cuando se empieza a generar electricidad a partir del petróleo. De esta forma, la disponibilidad de energía económicamente accesible marcó una era de crecimiento e importantes avances tecnológicos dando origen también a una aceleración sin precedentes en el aumento del consumo energético. Desde la última década del siglo XIX hasta la actualidad, esta demanda ha sido cubierta principalmente por combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). En la Figura 1.1 se muestra el consumo energético global por fuente desde el año 1965 hasta el año 2020. La tendencia creciente es evidente, con una inusual disminución en el año 2020 en los combustibles fósiles como consecuencia de las medidas de confinamiento adoptadas para hacer frente a la pandemia causada por el virus COVID-19. También se observa claramente que los combustibles fósiles dominan las fuentes energéticas, llegando a constituir ~83 % de la energía consumida en el año 2020 [1].



**Figura 1.1.** Consumo energético global anual por fuente en el período 1965-2020 [1]

Si bien el uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía propició un gran crecimiento tecnológico, también es la causa principal del incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de los procesos de combustión. La contribución de estas emisiones al calentamiento global es incuestionable [2], al igual que su influencia en el deterioro de la calidad del aire. En la Figura 1.2, se observa que el aumento en las emisiones de CO<sub>2</sub> sigue una tendencia creciente, al igual que el consumo energético global, al menos desde el año 1965, de acuerdo con los datos registrados en la revisión estadística de energía mundial del año 2021 publicado por la compañía British Petroleum (BP) [1]. La figura también muestra las anomalías en la temperatura superficial global con respecto a la temperatura promedio del siglo XX según los datos registrados por la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA) de Estados Unidos [3]. Se puede observar que, a partir del año 1975, las anomalías térmicas son positivas y, más relevante aún, se observa una aceleración en el incremento que se corresponde con las curvas de consumo energético y de emisiones de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.2.** Consumo energético global [1], emisiones de CO<sub>2</sub> [1], y anomalía de la temperatura superficial media [3] en el período comprendido entre 1965 y 2020.

En este contexto, el primer informe publicado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) en el marco de su sexto ciclo de evaluación establece que la temperatura superficial global continuará aumentando hasta al menos la mitad del siglo XXI bajo todos los escenarios considerados. Se estima que este aumento será mayor de 1,5 °C durante el siglo XXI a menos que haya reducciones drásticas en las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero en las próximas décadas [2]. Los impactos más relevantes debido al aumento mencionado anteriormente varían regionalmente, e incluyen: incremento en la frecuencia, intensidad y cantidad de precipitaciones fuertes; incremento en la intensidad y frecuencia de las sequías; aumento de riesgos asociados con el abastecimiento de alimentos, agua y energía en regiones vulnerables; aumento del nivel del mar en un rango de 0,26 – 0,77 m con respecto al período 1986 – 2005; aumento de riesgos relacionados con la supervivencia, crecimiento y abundancia de diversas especies de ecosistemas marinos debido a la acidificación de los océanos; y riesgo de extinción de insectos, plantas y animales vertebrados [4].

Con el fin de limitar el incremento de la temperatura superficial global a 1,5 °C, la sociedad se encuentra en un proceso de transición energética que busca satisfacer la creciente demanda de energía, limitando a su vez la emisión de gases de efecto invernadero.

El objetivo de esta transición es lograr, para mediados del siglo actual, un sistema energético de cero emisiones netas, es decir, un sistema en el que el CO<sub>2</sub> generado sea equivalente al CO<sub>2</sub> removido. Además, es necesario que este sistema proporcione un suministro estable y asequible, de acceso universal y energéticamente eficiente.

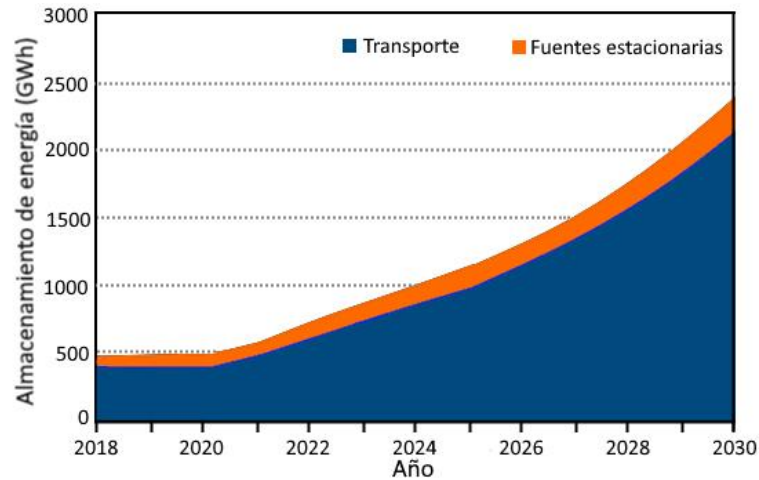
Para que esto sea posible, la generación de electricidad y calor deberá provenir principalmente de fuentes de energía descarbonizadas, incluyendo energía solar (fotovoltaica y térmica), eólica, hidráulica, mareomotriz, geotermal y nuclear. Entre estas, se estima que la energía solar fotovoltaica y la energía eólica se consolidarán como las principales fuentes de energía primaria [5]. La dependencia de estas fuentes con las fluctuaciones del clima dificulta la generación continua de energía, por lo tanto, es necesario contar con sistemas de almacenamiento que capturen energía extra durante los picos de alta disponibilidad y baja demanda, y la suministren durante picos de baja disponibilidad y alta demanda.

Por otro lado, el sector transporte debe migrar completamente hacia tecnologías limpias que prescindan del uso de combustibles fósiles. De acuerdo con BloombergNEF, durante el primer semestre del año 2021, el 7,2 % de las ventas de vehículos a nivel global correspondió a vehículos eléctricos [6]. Con el fin de incrementar este porcentaje, un gran número de países ha adoptado políticas que limitarán la venta de vehículos con motor de combustión interna en las próximas décadas. Por ejemplo, el Reino Unido y Canadá fijaron como objetivo prohibir su venta, incluyendo vehículos híbridos, a partir del año 2035 [7]. En este contexto, se prevé que para el año 2030, el 60% mundial de las ventas de vehículos corresponda a vehículos eléctricos [5]. Además de la implementación de estas medidas, la electrificación del transporte requiere del desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía que permitan ofrecer precios competitivos frente a los vehículos de motor de combustión interna, incrementar los rangos de autonomía y optimizar los tiempos de carga. A su vez, el abastecimiento de electricidad en las estaciones de carga debe provenir de fuentes descarbonizadas.

En la Figura 1.3 se muestra la proyección de la capacidad de almacenamiento energético global, para aplicaciones estacionarias (generación de electricidad y calor) y de transporte. Se estima que esta capacidad se cuadruplicará para el año 2030 con respecto al año 2018, debido principalmente a la electrificación del transporte [8]. Por lo tanto, la



transición energética requiere tanto del aprovechamiento de energía proveniente de fuentes descarbonizadas, como de la disponibilidad de tecnologías de conversión y almacenamiento de energía eficientes, escalables y económicamente accesibles.

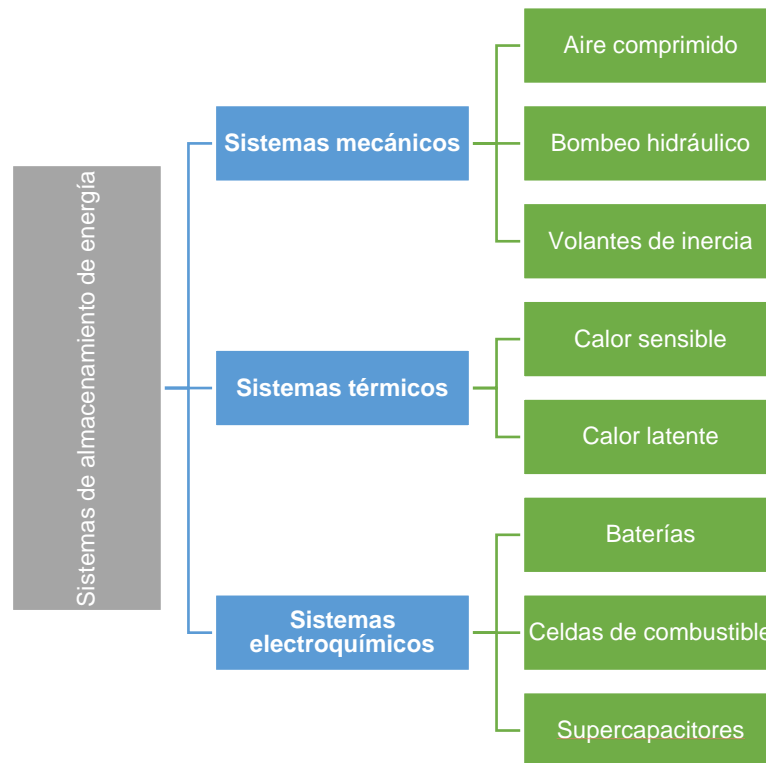


**Figura 1.3.** Proyecciones de la capacidad de almacenamiento de energía global anual. Adaptado de [8].

## 1.2 Sistemas de almacenamiento y conversión de energía

Los sistemas de almacenamiento y conversión de energía almacenan energía proveniente de una fuente precursora y la convierten en electricidad, o en la forma de energía requerida, para su uso a demanda en aplicaciones estacionarias (sector industrial y doméstico) y de transporte [9]. La capacidad de almacenamiento energético instalada actualmente a nivel mundial utiliza tres tipos de sistemas principales: mecánicos, térmicos, y electroquímicos [10].

En el diagrama de la Figura 1.4, se muestran las tecnologías comúnmente usadas de cada sistema.



**Figura 1.4.** Diagrama de los diferentes sistemas y dispositivos de almacenamiento de energía [11–13]

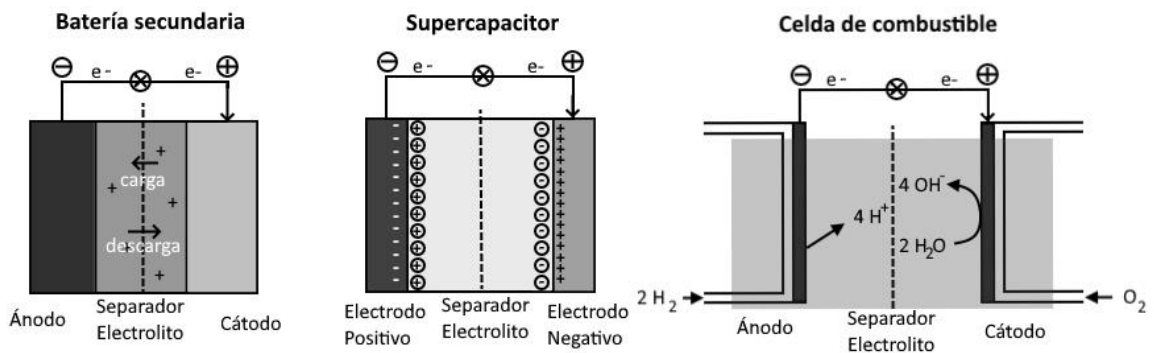
La selección del sistema más apropiado depende de varios criterios generales, como por ejemplo, características de la fuente de energía primaria, aplicación, tecnologías disponibles, infraestructura e impacto ambiental [13]. Además de la eficiencia energética, entre los parámetros de operación que se evalúan para elegir la tecnología más adecuada, los más importantes son la densidad energética y la energía específica, que indican la cantidad de energía almacenada por unidad de volumen y de masa, respectivamente. También se evalúa el período de almacenamiento, vida útil, impacto ambiental y los costos de instalación y operación.

En los sistemas mecánicos, la energía es almacenada como energía potencial, cinética o interna durante los picos de baja demanda. Luego, cuando la demanda es alta, la energía es transformada a energía eléctrica mediante generadores.

Los sistemas térmicos almacenan energía en forma de energía térmica. Su funcionamiento consiste en aplicar calor a un medio, que puede ser líquido, sólido o gaseoso, para aumentar su temperatura o inducir un cambio de fase [12]. El calor puede

provenir de resistencias eléctricas o de fuentes más calientes [14]. El medio de almacenamiento está contenido en depósitos aislados térmicamente, de manera que la energía puede ser utilizada luego como energía térmica para sistemas de calefacción y agua caliente, o para accionar turbinas y generar electricidad [11].

Los sistemas electroquímicos almacenan y convierten energía mediante reacciones reversibles de oxidación y reducción, o adsorción y desorción física de iones en celdas electroquímicas. Los principales sistemas de almacenamiento electroquímico son: baterías secundarias (es decir, baterías recargables), celdas de combustible y supercapacitores. Los tres dispositivos están compuestos de varias celdas electroquímicas dispuestas en serie o en paralelo. Los diagramas de las celdas para cada dispositivo se pueden observar en la Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Diagramas de las celdas que constituyen las baterías secundarias, supercapacitores y celdas de combustible

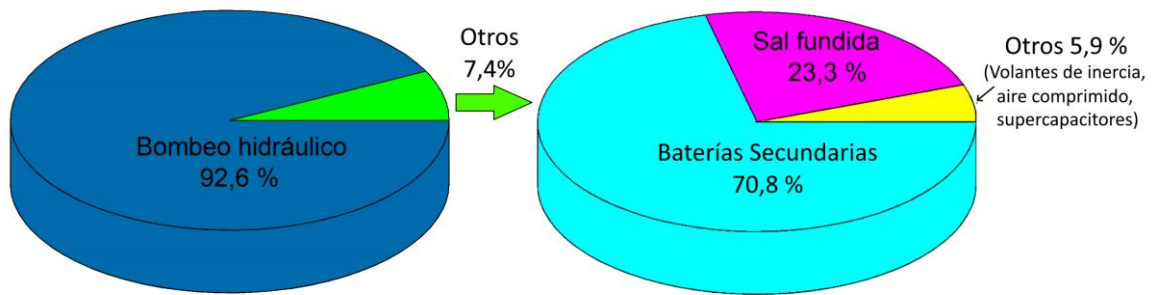
En la Tabla 1.1, se muestran las principales características de los sistemas de almacenamiento energético.

Tecnología	Eficiencia cíclica (%)	Densidad energética (kW h m <sup>-3</sup> )	Energía específica (Wh kg <sup>-1</sup> )	Tiempo de vida útil (ciclos)
<b>Bombeo hidráulico</b>	65-80	0.2-2	0.2 - 2	>10 <sup>4</sup>
<b>Volante de inercia</b>	70-90	20-80	10-30	>10 <sup>4</sup>
<b>Aire comprimido</b>	41-75	2-6	30-60	>10 <sup>4</sup>
<b>Calor sensible</b>	30-60	25-120	10-120	>10 <sup>3</sup>
<b>Calor latente</b>	30-60	100-370	150-250	>10 <sup>3</sup>
<b>Baterías secundarias</b>	85 – 95	15-750	10 – 270	300 – 10.000
<b>Supercapacitores</b>	85 - 95	1 - 35	2.5 - 15	300 – 200.000
<b>Celdas de combustible</b>	20 - 50	500 – 3000	800-10.000	>1000

**Tabla 1.1.** Características técnicas de las principales tecnologías de los sistemas de almacenamiento de energía [9,12,15,16]

En el sector transporte, la capacidad de almacenamiento energético instalada actualmente corresponde principalmente a baterías secundarias [17]. Esto se debe a la alta eficiencia, elevada densidad energética y seguridad que presentan estos dispositivos electroquímicos. Si bien los vehículos eléctricos de celda de combustible se empezaron a comercializar en el año 2014, sus ventas permanecen tres órdenes de magnitud por debajo de los de batería debido a la limitada disponibilidad de estaciones de recarga de hidrógeno, pocos modelos comerciales de vehículos y elevados precios tanto de los vehículos como del combustible (hidrógeno) [18].

En cuanto a aplicaciones estacionarias, las *baterías secundarias* constituyen la mayor capacidad de almacenamiento energético instalada luego del *bombeo hidráulico* [10] (Figura 1.6).



**Figura 1.6.** Capacidad de almacenamiento energético instalada para aplicaciones estacionarias en el primer semestre del año 2020. Adaptado de [10].

En este contexto, las baterías secundarias se perfilan como una de las principales tecnologías de almacenamiento frente a la transición hacia un sistema energético decarbonizado. Por lo tanto, se está enfocando un gran esfuerzo hacia la mejora de sistemas de baterías secundarias ya existentes y hacia la búsqueda de nuevos materiales que brinden una mayor eficiencia energética.

## Capítulo 2. Baterías

Las baterías son dispositivos de almacenamiento electroquímico que convierten la energía química en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. Dependiendo de la capacidad de ser recargadas, las baterías pueden clasificarse en baterías primarias (no recargables) o baterías secundarias (recargables). En las baterías primarias, las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción son irreversibles, por lo tanto, no pueden recargarse y su vida útil termina una vez que se descarga. En cambio, en las baterías secundarias las reacciones electroquímicas son reversibles, por lo tanto, la batería puede ser restaurada a su estado original de carga numerosas veces aplicando una corriente eléctrica desde una fuente externa. Una de las ventajas más importantes de las baterías secundarias es que la conversión entre energía química y energía eléctrica es directa, por lo tanto, presentan eficiencias energéticas elevadas en comparación con los motores de combustión interna y las máquinas de vapor, cuya eficiencia está limitada por el ciclo de Carnot [19].

La primera batería primaria capaz de producir una corriente eléctrica continua durante un tiempo determinado fue desarrollada por A. Volta en el año 1798. Consistía en pares de discos de zinc y de cobre apilados, separados entre sí con discos de papel impregnados en una solución salina. Medio siglo más tarde, G. Planté desarrolló el primer modelo de batería secundaria usando láminas de plomo separadas por bandas de goma y dispuestas en forma espiral. Éstas estaban sumergidas en un recipiente que contenía ácido sulfúrico. El perfeccionamiento de estas baterías por C. Faure en 1881, y su posterior comercialización en 1886 por H. Tudor impulsó la invención del primer vehículo eléctrico capaz de superar la velocidad de 100 km por hora: “*Le Jamais Content*”, diseñado por C. Jenatzy en Bélgica en el año 1899 (Figura 2.1). Esto condujo a la manufactura de vehículos eléctricos a escala industrial en la primera década del siglo XX, llegando a cubrir el 60% de la demanda en el mercado automotriz. Sin embargo, alrededor de 1920, esta proporción se redujo hasta un 20% debido a las ventajas que ofrecían los vehículos con motor de combustión interna, incluyendo menor costo, mayor velocidad y mayor autonomía.



**Figura 2.1.** “*Le Jamais Content*”

Por otro lado, con la introducción de las baterías de plomo ácido en el mercado surgió la posibilidad de utilizar baterías secundarias en diversas aplicaciones. Esto impulsó el desarrollo de distintos tipos de baterías con propiedades mejoradas con el objetivo de satisfacer los requerimientos del creciente mercado de dispositivos electrónicos portátiles

Actualmente, los avances en baterías secundarias buscan mejorar la capacidad de almacenamiento energético, extender el tiempo de vida útil, aumentar el voltaje de operación y mejorar la seguridad de las baterías, principalmente para su utilización en vehículos eléctricos y en sistemas de generación y almacenamiento de energía proveniente de fuentes alternas.

En la Figura 2.2 se muestra la evolución en el desarrollo de baterías secundarias desde la invención de la batería de plomo-ácido hasta la de ion de litio. Además, se muestran algunas de las baterías que se encuentran en etapa de investigación, y que se posicionan como alternativas posibles a las baterías de ion de litio actuales.

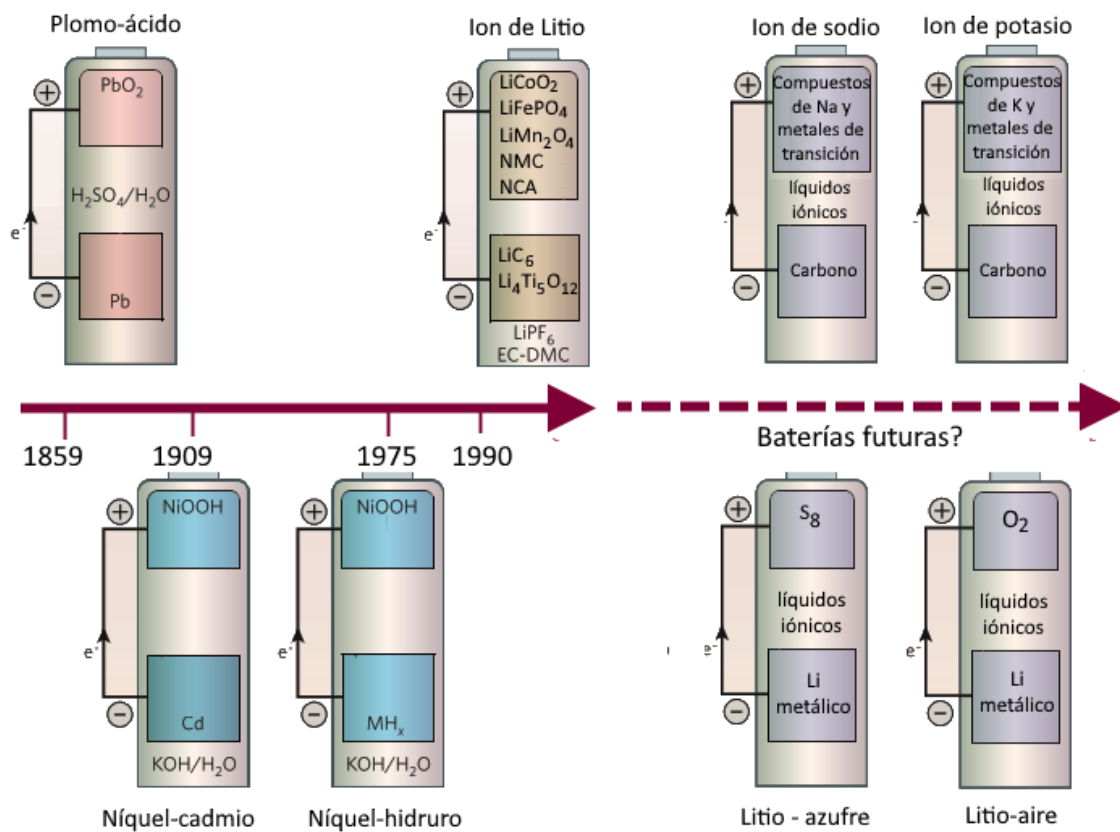


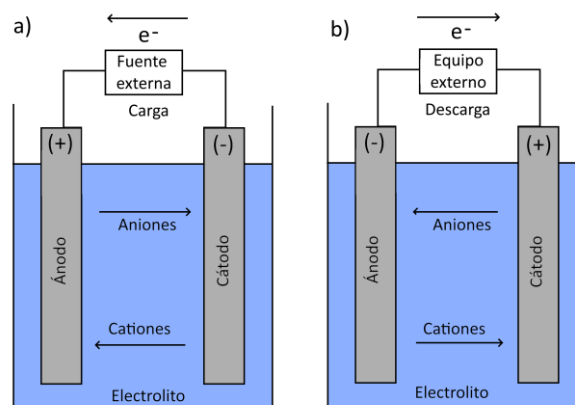
Figura 2.2. Evolución en el tiempo de las baterías secundarias. Adaptado de [20]

## 2.1. Funcionamiento de las baterías secundarias

Las baterías están formadas por una o varias celdas electroquímicas conectadas en serie o en paralelo, dependiendo de si se busca obtener un mayor voltaje de operación o mayor corriente, respectivamente. Por su parte, las celdas electroquímicas constan de dos electrodos: ánodo y cátodo. Éstos están separados físicamente por un electrolito, y a su vez, conectados por un conductor eléctrico externo (ver Figura 2.3). Los electrodos contienen los materiales activos que intervienen en las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. Pueden ser compuestos metálicos u otros conductores electrónicos como carbono, aleaciones, compuestos inter-metálicos o semiconductores. El electrolito es un medio que permite el transporte de iones y a su vez bloquea el paso de electrones. Comúnmente consiste en una solución de sales disueltas en un medio orgánico o acuoso, aunque también hay electrolitos en gel o sólidos.



Durante el proceso de carga, la batería se conecta a una fuente externa de electricidad que induce la circulación de electrones desde el cátodo hacia el ánodo a través del conductor externo. Simultáneamente, las especies activas (iones) migran de un electrodo a otro a través del electrolito, para mantener la neutralidad eléctrica de los electrodos (Figura 2.3a). Durante la descarga, se invierte el sentido en el flujo de los iones, y, en consecuencia, los electrones viajan desde el ánodo hacia el cátodo, entregando energía eléctrica hacia el exterior (Figura 2.3b).



**Figura 2.3.** Esquema de una batería secundaria durante los procesos de a) carga y b) descarga

### 2.1.1. Aspectos termodinámicos

La reacción electroquímica de reducción que ocurre en la interfase entre el cátodo y el electrolito durante el proceso de descarga, se puede representar según la ecuación:



donde  $a$  moléculas de la especie  $A$  aceptan  $n$  electrones que arriban al colector de corriente del cátodo por el circuito externo formando  $c$  moléculas de  $C$ . Simultáneamente ocurre la reacción de oxidación en la interfase entre el ánodo y el electrolito de acuerdo con la ecuación:



en este caso,  $b$  moléculas de  $B$  entregan  $n$  electrones que circulan desde el colector de corriente del ánodo, formando  $d$  moléculas de  $D$ .

La reacción de la celda está dada por la suma de las dos semi reacciones:



La fuerza motriz que induce la circulación de los electrones a través del circuito externo, permitiendo que la celda almacene o entregue energía, es función del cambio en la energía libre estándar del sistema de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.4)$$

donde  $E^\circ$  es el potencial estándar de reducción de la reacción,  $n$  es el número de carga de las especies iónicas involucradas en la reacción y  $F$  es la constante de Faraday (96.487 coulomb).

En condiciones que difieren del estado estándar, el potencial de la celda está representado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.5)$$

donde  $a_i$  es la actividad de las especies involucradas,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.

## 2.1.2. Parámetros de caracterización de las baterías

### 2.1.2.1. Potencial de celda

Cuando la celda no está conectada a una carga externa, el potencial de celda (también llamado voltaje) se denomina *potencial de circuito abierto* ( $V_{OC}$ ). Éste depende de las propiedades de los materiales activos de los electrodos y corresponde a la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo.

$$V_{OC} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (2.6)$$

Los potenciales de los electrodos pueden calcularse teóricamente a partir de la energía libre estándar (ecuación 2.4) o de datos obtenidos experimentalmente [19].

En términos de potencial químico ( $\mu$ ), el potencial de circuito abierto puede expresarse como:

$$V_{OC} = \frac{\mu_{cátodo} - \mu_{ánodo}}{n} \quad (2.7)$$

Cuando la celda está en operación, hay pérdidas de potencial debido a efectos de polarización por activación, por concentración y resistencias óhmicas [19]. Estos efectos consumen parte de la energía del sistema, transformándola en calor, por lo tanto, no toda la energía disponible teóricamente en los electrodos es convertida en energía eléctrica.

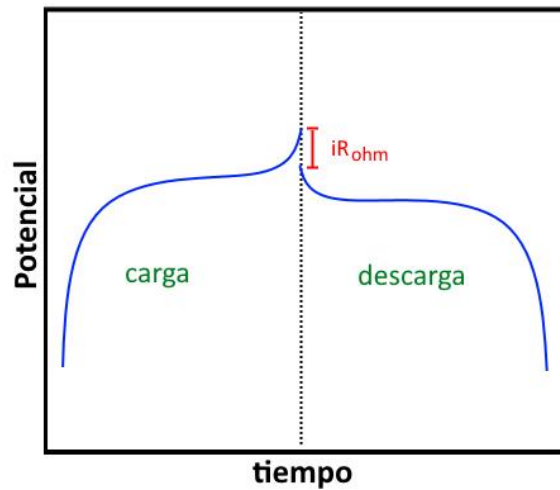
La pérdida de potencial correspondiente a la polarización por activación se debe a la energía que el sistema emplea para la activación de las reacciones de transferencia de carga en la superficie del electrodo. En la polarización por concentración, la pérdida de potencial corresponde a la energía utilizada por el sistema para mantener el equilibrio en la concentración de las especies reactivas en la interfase entre el electrodo y el electrolito. La polarización óhmica corresponde a la impedancia interna de la celda, que incluye la resistencia iónica del electrolito, la resistencia electrónica de los materiales activos y colectores de corriente en los electrodos y la resistencia de contacto entre los materiales activos y los colectores de corriente.

El potencial de la celda en operación se expresa según la ecuación:

$$V = V_{OC} - [(\eta_{CT})_a + (\eta_C)_a] - [(\eta_{CT})_c + (\eta_C)_c] - iR_{ohm} \quad (2.8)$$

donde  $(\eta_{CT})_a$  y  $(\eta_{CT})_c$  corresponden a la polarización por activación en el ánodo y cátodo, respectivamente;  $(\eta_C)_a$  y  $(\eta_C)_c$  corresponden a la polarización por concentración en el ánodo y cátodo, respectivamente;  $i$  es la corriente que circula por el circuito externo; y  $R_{ohm}$  es la resistencia óhmica.

En la Figura 2.4, se muestra un diagrama de la variación del potencial de operación de la celda en función del tiempo durante los procesos de carga y descarga.



**Figura 2.4.** Diagrama de la variación del potencial con respecto al tiempo durante un proceso típico de carga y descarga. Adaptado de [21]

### 2.1.2.2. Capacidad específica teórica y práctica

La *capacidad específica teórica* indica la cantidad de carga en amperes-hora que puede ser almacenada o entregada por unidad de masa de material activo, considerando que en la reacción electroquímica interviene la máxima cantidad posible de iones. Se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$C_t = \frac{nF}{3,6 M} \quad (2.9)$$

donde  $C_t$  está expresada en mAh g<sup>-1</sup>;  $n$  es el número de electrones reactivos por fórmula unitaria;  $F$  es la constante de Faraday (96.500 s A mol<sup>-1</sup>) y  $M$  es el peso molecular del material activo (g mol<sup>-1</sup>).

La *capacidad específica práctica* corresponde a la cantidad de carga en amperes-hora que almacena (capacidad específica de carga) o que entrega (capacidad específica de descarga) el material activo por unidad de masa cuando es sometido a una corriente constante. Se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$C_p = \frac{1}{m} \int_0^t i(t) dt = \frac{it}{m} \quad (2.10)$$

donde  $C_t$  está expresada en  $\text{mAh g}^{-1}$ ;  $i$  es la corriente constante aplicada o extraída de la celda en mA;  $t$  es el tiempo de carga o descarga en h; y  $m$  es la masa de material activo en g.

### 2.1.2.3. Energía específica y densidad energética

La *energía específica* ( $e$ ) es una medida de la máxima cantidad de energía que un material activo puede almacenar por unidad de masa. Su valor depende del potencial de la celda y de la capacidad específica. Se calcula según la ecuación:

$$e = C \cdot V \quad (2.11)$$

donde  $e$  está expresada en  $\text{Wh kg}^{-1}$ ;  $C_t$  (en  $\text{mA h g}^{-1}$ ) se calcula según la ecuación 2.10; y  $V$  es el potencial de la celda en V.

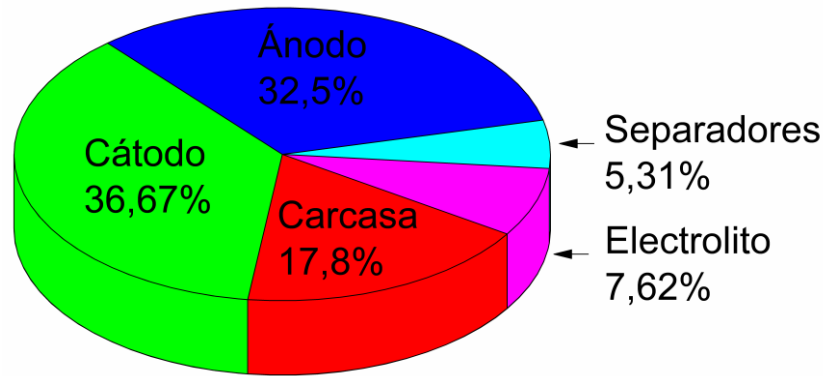
La *densidad energética* ( $d_e$ ) corresponde a la máxima cantidad de energía que un material activo puede almacenar por unidad de volumen. Se puede calcular a partir de la energía específica y la densidad del material activo según la fórmula:

$$d_e = e \cdot \rho \quad (2.12)$$

donde  $d_e$  está expresada en  $\text{Wh m}^{-3}$  y  $\rho$  es la densidad del material activo del electrodo en  $\text{kg m}^{-3}$ .

La *densidad energética* y la *energía específica* pueden también expresarse tomando en cuenta el volumen y peso de todos los componentes de la batería y no sólo de los materiales activos de los electrodos. En el caso de la energía específica, ésta disminuye en aproximadamente 50% si se toma en cuenta el peso de todos los componentes de la batería [22].

En la Figura 2.5, se muestra un diagrama de la contribución en peso de los componentes de una batería recargable comercial.





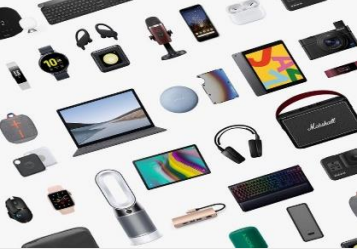
**Figura 2.5.** Composición en peso de los componentes de una batería recargable comercial Sanyo UR18650RX [23]

#### 2.1.2.4. Potencia específica y densidad de potencia

La *potencia específica* se refiere a la potencia que puede entregar un material activo por unidad de masa y se expresa en  $W\ kg^{-1}$ . Mientras que la *densidad de potencia* es la potencia que puede entregar un material activo en función de su volumen, y se expresa en  $W\ L^{-1}$ .

#### 2.1.3. Tipos de baterías secundarias

La principal característica de las baterías secundarias es el alto nivel de reversibilidad con el que ocurren los procesos electroquímicos, ya que esto permite que puedan recargarse. Además, presentan una elevada eficiencia energética. Dependiendo de su aplicación, se priorizan diferentes requerimientos, como puede observarse en la Tabla 2.1.

	 Aplicaciones estacionarias	 Transporte	 Dispositivos portátiles
↑	↑Vida media	↑Energía específica	↑Densidad energética
	↓Costo	↑Seguridad	↑Seguridad
	↑Densidad de potencia	↑Potencia específica	↓Costo
	↑Densidad energética	↓Costo	↑Vida media
	↑Seguridad	↑Vida media	↑Densidad de potencia

**Tabla 2.1.** Requerimientos de las baterías secundarias en función de su aplicación

Para cumplir con los requerimientos de densidad energética, energía específica, densidad de potencia y potencia específica, los materiales activos de los electrodos deben presentar alto voltaje de operación, elevada capacidad específica y altas velocidades de carga y descarga. Para garantizar largos tiempos de vida media y seguridad, la batería debe exhibir buen funcionamiento en un amplio rango de temperatura y bajo deterioro debido a reacciones químicas secundarias que degraden los componentes de la batería [22,24]. Por otro lado, se busca disminuir los costos de fabricación y el impacto medioambiental relacionado con el proceso de producción y disposición final de las baterías. Estos aspectos limitan el número de materiales que pueden ser usados como materiales activos en baterías recargables.

En la Tabla 2.2, se muestran las principales características de distintos tipos de baterías secundarias.

Batería	Ánodo	Cátodo	Potencial de operación práctico (V)	Energía específica (Wh kg <sup>-1</sup> )	Densidad energética (Wh L <sup>-1</sup> )	Estatus actual
Plomo-ácido	Pb	PbO <sub>2</sub>	2,1	35	70	Comercial
Ni-Cd	Cd	Óxido de Ni	1,2	30	55	Comercial
Ni-MH	Metal-hidruro	Óxido de Ni	1,2	100	235	Comercial
Li-ion	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub> / Si-C / LTO	Li <sub>(1-x)</sub> CoO <sub>2</sub> / LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / NMC / NCA / LiFePO <sub>4</sub>	3,0 – 4,3	120-270	200-650	Comercial
Li-aire	Li	O <sub>2</sub>	2,9	350-780	230-680	Investigación
Li-S	Li	S <sub>8</sub>	1,7 – 2,5	380-580	250-650	Investigación
Na-ion	Carbono duro / titanatos de Na	Óxidos de Na y metales de transición / compuestos polianiónicos / azul de prusia	3,0 – 3,8	50-150	175-300	Investigación
K-ion	Grafito / carbono duro / titanatos de K	Óxidos de K y metales de transición / compuestos polianiónicos / azul de prusia	3,3 – 3,8	65-150	220-340	Investigación

**Tabla 2.2.** Características principales. Características principales y parámetros de operación prácticos para distintos de tipos de baterías secundarias [22,25–30]

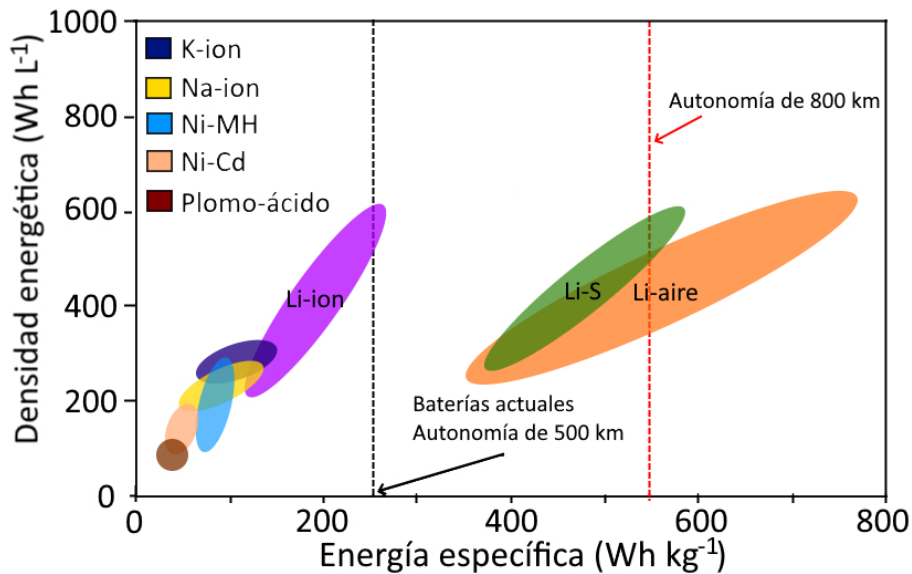


Las baterías de plomo-ácido, níquel-cadmio (Ni-Cd) y níquel-metal hidruro (Ni-MH) conforman la primera generación de baterías secundarias. Son tecnologías maduras, comerciales, de bajo costo y largo tiempo de vida. Sin embargo, exhiben energías específicas muy bajas. Actualmente se utilizan como baterías de respaldo en vehículos con motor de combustión interna y aplicaciones estacionarias, y como fuente de alimentación en dispositivos portátiles [29].

Las baterías de ion de litio (Li-ion) son las baterías comerciales que exhiben mayor densidad energética y energía específica. En consecuencia, casi la totalidad de los vehículos eléctricos actuales usan baterías de ion de litio como medio de propulsión. Además, éstas constituyen el 89 % de las baterías utilizadas para aplicaciones estacionarias y son la principal fuente de alimentación en dispositivos electrónicos portátiles [8,31].

En cuanto a las baterías que se encuentran en etapa de desarrollo, las baterías de litio azufre (Li-S) y litio aire (Li-aire) utilizan un ánodo de litio metálico, lo que incrementa la energía específica práctica en  $570 \text{ Wh kg}^{-1}$  y  $780 \text{ Wh kg}^{-1}$ , respectivamente [32]. Sin embargo, en el caso de las baterías de Li-S es necesario solucionar los problemas de inestabilidad estructural y baja conductividad del cátodo, y la formación de subproductos que afectan el tiempo de vida útil de la batería [32,33]. Las baterías de Li-aire exhiben baja eficiencia energética, bajo tiempo de vida útil y bajas velocidades de carga y descarga, debido principalmente a la cinética de las reacciones de reducción y evolución del oxígeno [34]. Además, las baterías de Li-S y Li-aire presentan formación y crecimiento de dendritas en el ánodo, lo cual causa corto-circuitos y calentamiento de la batería. Las baterías de ion de sodio (Na-ion) e ion de potasio (K-ion) funcionan bajo principios de operación similares a las baterías de ion de litio. Éstas exhiben baja densidad energética y energía específica, sin embargo, debido a la abundancia natural y el bajo costo del sodio y potasio, representan una alternativa de almacenamiento energético para aplicaciones estacionarias. Estas baterías presentan problemas de estabilidad estructural y baja difusión iónica en los materiales activos para electrodos, debido al tamaño del radio iónico del potasio y del sodio. En consecuencia, los estudios en el área se están enfocando en diseñar materiales activos adecuados [25].

En el diagrama de la Figura 2.6, se muestran los distintos tipos de baterías secundarias mencionados anteriormente, en función de su densidad energética y energía específica. La línea negra indica la energía específica promedio de las baterías de los actuales vehículos eléctricos, los cuales cuentan con una autonomía de ~500 km [35]. La línea roja indica el requerimiento de energía específica para alcanzar una autonomía de ~800 km.



**Figura 2.6.** Comparación de la energía específica y densidad energética práctica para distintos tipos de baterías [29,30]

De acuerdo con los avances recientes en investigación y desarrollo de baterías de ion de litio, se prevé que éstas puedan alcanzar una energía específica de aproximadamente  $350 \text{ Wh kg}^{-1}$ . No obstante, para garantizar una autonomía de 800 km, las baterías deberán exhibir energías específicas superiores a  $500 \text{ Wh kg}^{-1}$  [36]. En este sentido, las baterías de Li-S y Li-aire se perfilan como las mejores alternativas para cumplir con los requerimientos de energía específica y densidad energética requeridos. Sin embargo, estos sistemas están aún en una etapa temprana de desarrollo. Diversas estimaciones indican que las baterías de ion de litio cubrirán la creciente demanda de almacenamiento energético global durante al menos los próximos 10 años [8,25], lo que las ubica como una tecnología indispensable para la transición energética. Por lo tanto, los esfuerzos actuales están concentrados en desarrollar materiales activos que permitan mejorar el rendimiento electroquímico de las baterías de ion de litio. Además, se busca disminuir los costos de fabricación e impactos

medioambientales que implican el proceso de fabricación y disposición final de los componentes de las baterías.

## 2.2. Baterías de ion de litio

El litio es el elemento con menor potencial de reducción (-3,05 V vs. H<sup>+</sup>/H) de la tabla periódica, es el tercer elemento más liviano (6,94 g mol<sup>-1</sup>) y presenta uno de los radios iónicos más pequeños (~0,76 Å).

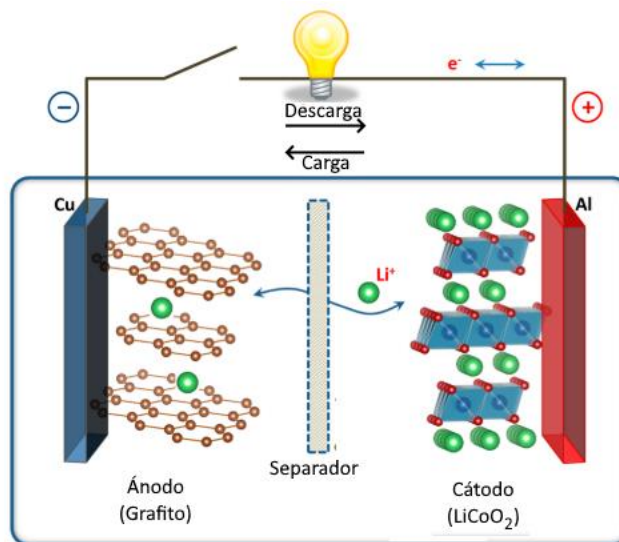
El nombre de estas baterías se debe al hecho de que la especie activa que migra de un electrodo hacia el otro durante los procesos de carga y descarga son los iones Li<sup>+</sup>. Estos iones intervienen en procesos reversibles de intercalación y desintercalación en la estructura cristalina de los materiales activos de los electrodos. La primera celda de ion de litio fue desarrollada por M. S. Whittingham en la Universidad de Binghamton en el año 1976, usando disulfuro de titanio como cátodo y litio metálico como ánodo [37]. Sin embargo, debido al bajo potencial del cátodo de TiS<sub>2</sub> (~2,2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li) y la inestabilidad del ánodo de litio metálico, no pudo desarrollarse un dispositivo funcional a partir de esta celda. Para solucionar los problemas que presentaba el cátodo, en 1980 el grupo de investigación de la Universidad de Oxford liderado por J. B. Goodenough estudió el reemplazo del cátodo de disulfuro de titanio por óxido de litio-cobalto (LiCoO<sub>2</sub>) lo que resultaría en un mayor voltaje de operación (~4,2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li) y, por lo tanto, una mayor densidad energética [38]. Cinco años más tarde, A. Yoshino desarrolló el primer prototipo de batería de ion de litio comercial en la corporación Asahi Kasei, en Japón. En este sistema, se utilizó LiCoO<sub>2</sub> como cátodo y se reemplazó el ánodo de litio metálico por coque de petróleo, haciéndola más segura y aumentando su tiempo de vida útil. Esta batería fue comercializada por Sony en 1991, marcando un hito en las tecnologías de almacenamiento de energía y dando lugar a la generación de baterías actuales. En reconocimiento a los aportes en el desarrollo de las baterías de ion de litio y su implicación en la transición energética, Goodenough, Whittingham y Yoshino recibieron el premio Nobel de Química en el año 2019.

En comparación con las demás baterías comerciales, las baterías de ion de litio exhiben un elevado voltaje de operación (hasta 4,3 V) (Ver Tabla 2.2). En consecuencia, estas baterías presentan elevada energía específica y densidad energética en comparación con las otras baterías comerciales, como puede observarse en la Figura 2.6.

### 2.2.1. Principios de operación

En las baterías de ion de litio comerciales, las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción que se llevan a cabo en los electrodos siguen un mecanismo de intercalación. Bajo este mecanismo, los materiales activos de los electrodos actúan como estructuras anfitrionas en las que se intercalan y desintercalan iones  $\text{Li}^+$  cíclicamente sin generar alteraciones significativas en la estructura cristalina del material.

En la Figura 2.7, se muestra el diagrama de celda para una batería de ion de litio comercial con cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  y ánodo de grafito.



**Figura 2.7.** Diagrama de celda de una batería de ion de Litio con cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  y ánodo de grafito. Adaptado de [39]

Durante el proceso de carga, los iones  $\text{Li}^+$  se desintercalan de la estructura del  $\text{LiCoO}_2$  y migran a través del electrolito para intercalarse en la estructura del grafito. Durante la descarga, se invierte el proceso: los iones  $\text{Li}^+$  viajan desde el ánodo hacia el cátodo. De manera que, cuando la batería está cargada los iones  $\text{Li}^+$  se encuentran intercalados en el ánodo, y cuando está descargada se encuentran intercalados en el cátodo.

Las reacciones electroquímicas que ocurren durante el funcionamiento de la celda mostrada en la Figura 2.7 son las siguientes:

Ánodo:



Cátodo:



Durante la carga, las reacciones 2.13 y 2.14 ocurren en sentido de izquierda a derecha, mientras que en la descarga se invierte el sentido.

Estas reacciones se llevan a cabo en tres etapas: difusión en estado sólido de los iones  $Li^{+}$  en el material activo desde/hacia la interfase electrodo-electrolito, transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, y transporte de los iones  $Li^{+}$  en el electrolito. La difusión en estado sólido es la etapa que limita la velocidad de carga y descarga de la celda. [40,41].

### 2.2.2. Componentes principales

Las baterías de ion de litio comerciales están formadas por varias celdas electroquímicas, como la que se observa en la Figura 2.7, conectadas en serie. Los componentes principales de estas celdas son dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito, un separador y dos láminas colectoras de corriente. El material activo del cátodo es un óxido o un compuesto polianiónico de litio que contiene uno o varios metales de transición, mientras que el material activo del ánodo suele ser grafito. En los electrodos, el material activo generalmente está mezclado con un aglomerante como el fluoruro de polivinilideno (PVDF), y un aditivo conductor (por ejemplo, carbon super-P o carbon black) [42]. El aglomerante se encarga de mantener cohesionadas las partículas del material activo con el aditivo conductor y, a su vez, adherirlas a los colectores de corriente. El aditivo conductor se utiliza para incrementar la conductividad electrónica del electrodo. Los electrodos se encuentran adheridos a láminas colectoras a través de las cuales circulan los electrones desde los electrodos hacia el circuito externo de la batería. Se suelen usar láminas de cobre y de aluminio para el ánodo y el cátodo, respectivamente [42]. Como electrolito se usan sales de litio disueltas en solventes orgánicos. El electrolito se encuentra impregnado en el

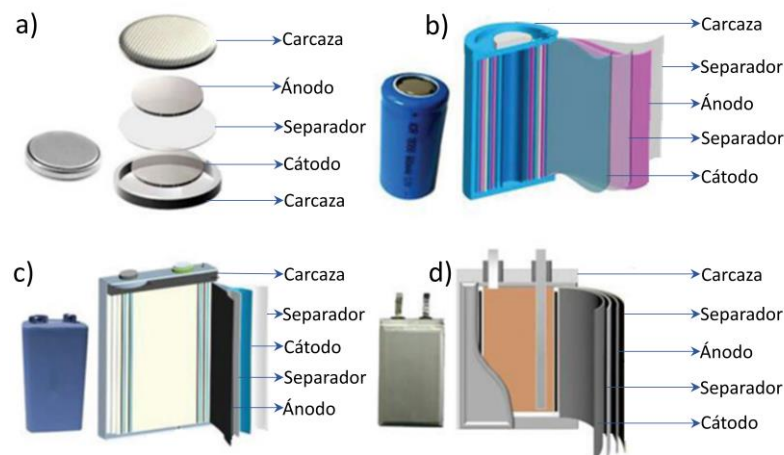
separador, que es una membrana polimérica permeable a los iones  $\text{Li}^+$  y eléctricamente aislante.

En la Tabla 2.3, se mencionan los electrolitos y los distintos materiales activos para ánodos y cátodos que se utilizan actualmente en las baterías de ion de litio comerciales.

Electrolito	Cátodo	Ánodo
<i>Sales:</i>	$\text{LiCoO}_2$	Grafito ( $\text{LiC}_6$ )
$\text{LiPF}_6$ , $\text{LiBF}_4$ o $\text{LiClO}_4$	$\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
<i>Solventes:</i>	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	
Dimetil carbonato (DMC)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)	
Etil carbomato (EC)	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)	
Dietil carbonato (DEC)		

**Tabla 2.3.** Electrolitos, cátodos y ánodos utilizados en las baterías de ion de litio comerciales

En la Figura 2.8, se muestran las configuraciones típicas de estas baterías: botón, cilíndricas, prismáticas y *pouch*.



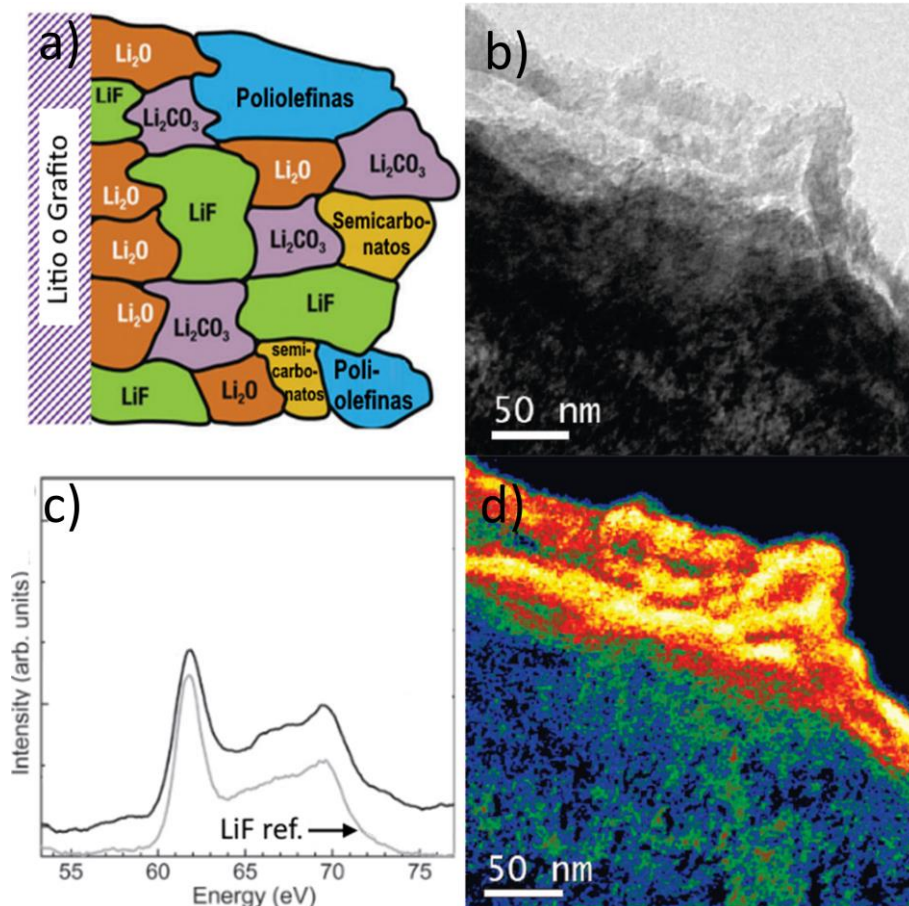
**Figura 2.8.** Configuración de las baterías de ion de litio: a) botón, b) cilíndricas, c) prismáticas y d) *pouch*. Adaptado de [43].

### 2.2.3. Formación de la interfase sólido-electrolito (SEI)

Durante los primeros ciclos de carga y descarga se forma una película delgada en la interfase entre la superficie de los electrodos y el electrolito. Esta película, denominada *SEI*

(por sus siglas en inglés: *solid-electrolyte interphase*), resulta de la descomposición de las sales y del solvente del electrolito en la superficie de los electrodos [44].

La formación de una película de este tipo fue propuesta por primera vez por Peled en el año 1979 para ánodos de litio metálico [45]. Se han realizado varios estudios basados en técnicas promediadas, como espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayos X (XPS) o espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), a partir de los cuales se ha propuesto que la *SEI* anódica presenta una estructura “*mosaico*” como se muestra en la Figura 2.9a. Estos estudios incluyen todos los componentes de los electrodos. En este modelo, las capas más externas son porosas y contienen compuestos orgánicos como semicarbonatos y poliolefinas, mientras que las capas más próximas a la superficie del electrodo son delgadas y contienen compuestos inorgánicos litiados como  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiF}$  [44,46,47]. Por otro lado, el uso de técnicas locales, como microscopía electrónica de transmisión (TEM), ha permitido observar la formación de la *SEI* en un ánodo de grafito descargado, como se muestra en la imagen de la Figura 2.9b. La ventaja de estos estudios es que permiten evaluar la *SEI* exclusivamente en el material activo, evitando efectos de promediado sobre todo el electrodo. En dicha imagen se observa que la superficie del grafito está cubierta por varias capas de un material de estructura porosa, lo cual se atribuye a los componentes orgánicos de la *SEI*. El número de capas está relacionado con la cantidad de ciclos de carga y descarga aplicados al electrodo. La Figura 2.9d muestra un mapa de la distribución espacial del Li correspondiente a la región de la Figura 2.9b, obtenido mediante microscopía filtrada en energía (EFTEM). En la Figura 2.9c, se muestra el espectro de EELS de la región de la *SEI* y el espectro de EELS del  $\text{LiF}$  como referencia. A partir de este estudio se determinó que la *SEI* está compuesta por  $\text{LiF}$ [48].



**Figura 2.9.** a) Estructura “mosaico” propuesta. b) Imagen de TEM de la SEI en grafito descargado. c) Espectros de EELS de la SEI en b) y del LiF como referencia [48]. d) Distribución espacial del Li en b).

La formación de la SEI en el cátodo fue sugerida por Goodenough *et al.* en el año 1985 [49]. Varios estudios han revelado que sus componentes son similares a los observados en la SEI anódica [50–52]. Además, se ha observado que las características superficiales del material activo pueden influenciar las propiedades de la SEI catódica [46].

La SEI reduce la capacidad específica de la batería al consumir irreversiblemente iones de  $\text{Li}^+$  activos y electrolito. Sin embargo, la formación de esta película es necesaria ya que protege al electrodo de la progresiva degradación química por contacto con el electrolito [44,46,53]. En este sentido, una SEI de espesor uniforme, química y electroquímicamente estable, con alta conductividad para los iones  $\text{Li}^+$  y electrónicamente aislante resulta beneficiosa. Algunas estrategias para garantizar la formación de una SEI



estable incluyen añadir aditivos al electrolito y modificar la superficie de las partículas del material activo [46,54].

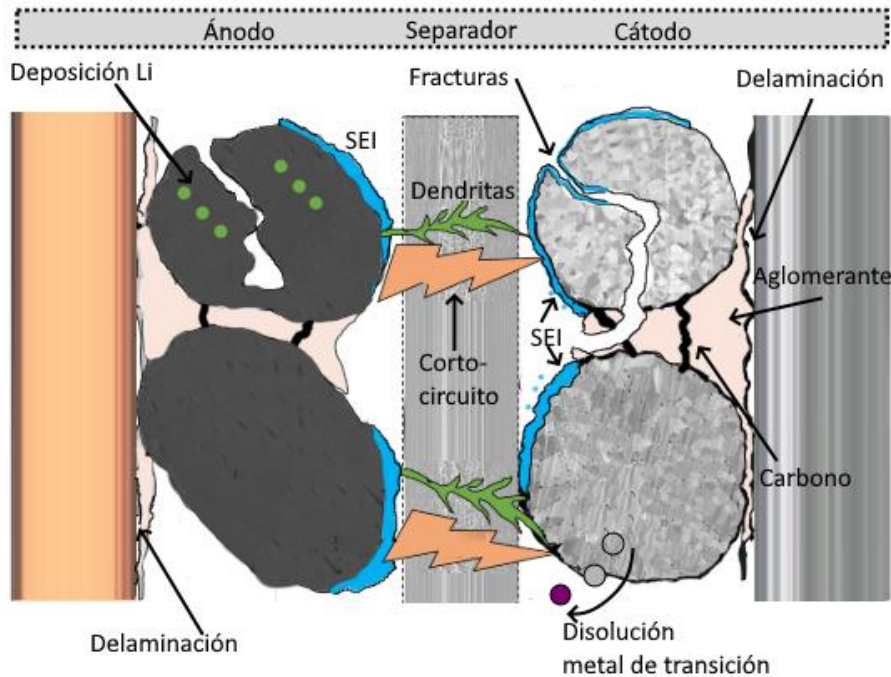
## **2.3. Materiales para electrodos de baterías de ion de litio**

### **2.3.1. Ciencia de los materiales en el desarrollo de las baterías de ion de litio**

Los avances en las tecnologías electroquímicas de almacenamiento energético dependen de las innovaciones en las ciencias de los materiales. En este sentido, el desarrollo de las baterías de ion de litio surgió del estudio de materiales capaces de intercalar y desintercalar reversiblemente iones  $\text{Li}^+$  en sus estructuras cristalinas. Asimismo, el progreso en estas baterías está limitado por la disponibilidad de materiales activos y electrolitos adecuados, y el dominio de los procesos que ocurren en las interfases entre estos.

Una gran parte de la investigación en baterías de ion de litio está enfocada en la búsqueda de materiales activos y electrolitos con propiedades mejoradas que solucionen los problemas de degradación que presentan las baterías actuales, y, a su vez, presenten mayor voltaje de operación y/o mayor capacidad específica.

El esquema de la Figura 2.10 muestra los principales procesos de degradación que generan fallas de operación y conducen al decaimiento de la capacidad específica de las baterías actuales. Estos procesos pueden clasificarse en: mecanismos de degradación mecánica, como la fractura de las partículas y pérdida de contacto eléctrico; y mecanismos de degradación química, como por ejemplo el crecimiento y descomposición de la *SEI*, disolución de metales de transición y formación de dendritas.



**Figura 2.10.** Principales mecanismos de degradación en las baterías de ion de litio

La fractura y pulverización de las partículas de material activo sucede debido al cambio de volumen durante la intercalación/desintercalación del  $\text{Li}^+$ . Esto conduce a la formación adicional de una *SEI* en la superficie afectada de las partículas [55]. Como se mencionó anteriormente (sección 2.2.3), el consumo irreversible adicional de iones de  $\text{Li}^+$  y de electrolito durante la formación y crecimiento de la *SEI* resulta en un decaimiento en la capacidad específica de la batería. Además, el cambio de volumen en las partículas también puede causar desplazamiento de las mismas en el electrodo, resultando en la pérdida de contacto eléctrico con las partículas adyacentes y en la delaminación del colector de corriente [56].

Por otro lado, en los ánodos de grafito pueden formarse depósitos de litio metálico al operar la batería a densidades altas de corriente. Esto se debe a que la velocidad a la que se intercala el litio en el grafito es mucho menor a la velocidad a la que migran los iones de litio en el electrolito, generando así la acumulación de dichos iones. Se ha observado una mayor tendencia a la formación de estos depósitos a temperaturas bajas de operación ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) [57]. El crecimiento descontrolado de estos depósitos resulta en estructuras ramificadas

denominadas dendritas, las cuales pueden atravesar el separador de la celda, produciendo corto-circuitos en las baterías [55,57].

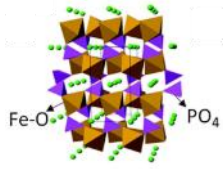
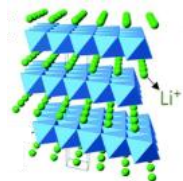
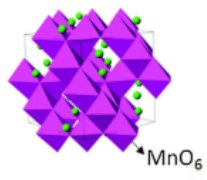
En cuanto a la disolución de metales de transición del material activo catódico en el electrolito, ésta resulta generalmente de reacciones de desproporción y transiciones de fase. Suele ocurrir particularmente a altos voltajes ( $> 4,3$  V), altas temperaturas de operación ( $> 70$  °C) y en presencia de impurezas [58,59]. Los metales disueltos migran a través del electrolito depositándose posteriormente en la superficie del ánodo. En consecuencia, bloquean los caminos de difusión para el  $\text{Li}^+$ , alteran la estabilidad de la *SEI*, inhiben la transferencia de carga e inducen la deposición inhomogénea de Li metálico en el ánodo y el crecimiento de dendritas [60,61].

Algunas de las estrategias utilizadas para inhibir los mecanismos de degradación mencionados son: reducción del tamaño de partícula del material activo, formación de materiales compuestos, dopaje de la estructura cristalina, control de la morfología, recubrimiento y encapsulación de las partículas, uso de aditivos en el electrolito y modificación de la concentración de sales en el solvente [56,62–64].

### **2.3.2. Materiales activos para cátodos**

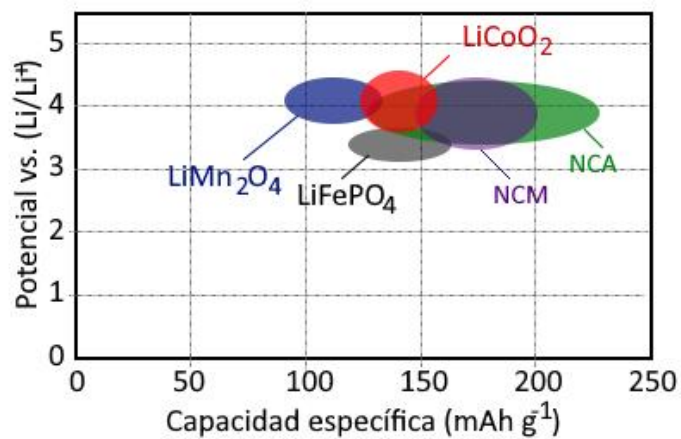
En las baterías de ion de litio actuales, los materiales activos catódicos presentan capacidades específicas teóricas y prácticas más bajas que los materiales activos anódicos, por lo tanto, limitan la capacidad específica teórica de la batería [21,65].

En función de su estructura cristalina, estos materiales pueden clasificarse en olivinas, laminados y espinelas, cuya estructura cristalina permite la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  en una, dos y tres dimensiones respectivamente. En la Tabla 2.4 se muestran los materiales activos catódicos que se utilizan actualmente en función de su estructura cristalina.

Material	Estructura
$\text{LiFePO}_4$	Olivina 
$\text{LiCoO}_2$ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)	Laminado 
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Espinela 

**Tabla 2.4.** Materiales activos para cátodos de batería de ion de litio comerciales

En la Figura 2.11 se puede observar el rango de potencial de operación y la capacidad específica práctica de los materiales mencionados en la Tabla 2.4.



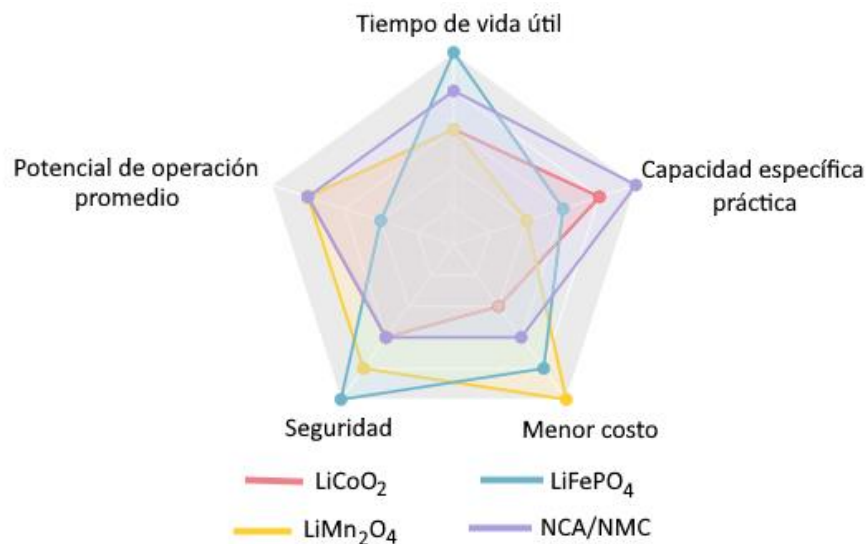
**Figura 2.11.** Rango de potencial de operación vs. capacidad específica práctica para cátodos de baterías de ion de litio comerciales

Como se mencionó anteriormente (sección 2.1.2.3), la energía específica y la densidad energética de las baterías dependen del potencial de operación y de la capacidad específica de los materiales activos. La densidad de potencia y potencia específica dependen, además, de la cinética de las reacciones electroquímicas que ocurren entre los electrodos. En este sentido, los materiales catódicos deben presentar:

- Elevada capacidad para intercalar y desintercalar reversiblemente iones  $\text{Li}^+$
- Elevado potencial de operación con respecto al ánodo
- Alta conductividad iónica y electrónica

Además, para garantizar la seguridad de la batería, los materiales activos deben ser compatibles con los demás componentes de la batería, y ser estables en un rango amplio de temperatura. Por otro lado, se busca que estos materiales impliquen bajos costos de fabricación, y un impacto ambiental reducido durante el proceso de fabricación y disposición final [22].

En la Figura 2.12, se muestra un resumen de la comparación entre los materiales activos para cátodos de baterías de ion de litio comerciales. Se puede observar que el  $\text{LiFePO}_4$  presenta el mayor tiempo de vida útil y mayor seguridad, el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  implica los menores costos económicos y los materiales NCA y NCM poseen la mayor capacidad específica práctica.

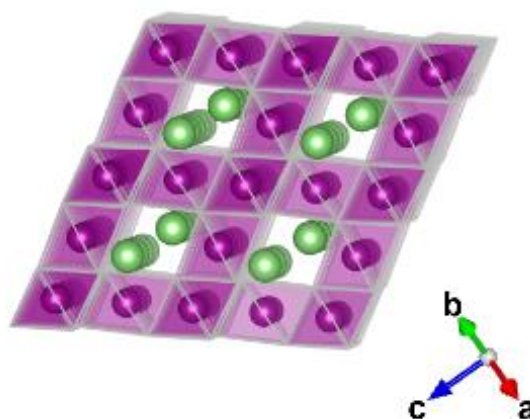


**Figura 2.12.** Comparación entre los distintos tipos de materiales activos para cátodos de baterías de ion de litio comerciales. Adaptado de [66].

### 2.3.3. Óxido de litio-manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

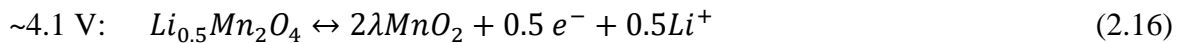
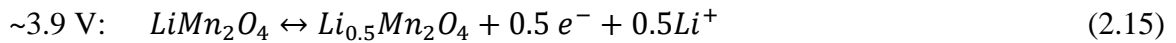
En esta tesis se estudió el compuesto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como material activo catódico. Este compuesto presenta buenas propiedades electroquímicas, como voltaje de operación ( $\sim 4.1$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), capacidad específica teórica ( $147 \text{ mAh g}^{-1}$ ), y elevadas velocidades de carga y descarga. Además, en comparación con los demás materiales comerciales, el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  presenta menor costo, menor toxicidad y reducido impacto ambiental.

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  exhibe una estructura espinela de tipo  $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ . Pertenece al grupo espacial  $Fd3m$  y su parámetro de red es  $a = 8.239 \text{ \AA}$  [67]. La estructura cristalina del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se puede observar en la Figura 2.13. Los iones Li ocupan los sitios 8a. La mitad de los sitios intersticiales octaédricos están ocupados por iones Mn (sitios 16d), mientras que la otra mitad están vacíos (sitios 16c). De manera que los sitios tetraédricos que ocupan los iones Li comparten sus caras con cuatro sitios octaédricos vacíos. La difusión de los iones  $\text{Li}^+$  sigue una dirección  $8a-16c-8a$ . Esta configuración forma una red tridimensional de caminos a través de los cuales ocurre la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  durante los procesos de carga y descarga [68–70]. Debido a que la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  se puede llevar a cabo en las tres dimensiones, este material presenta elevadas velocidades de carga y descarga.

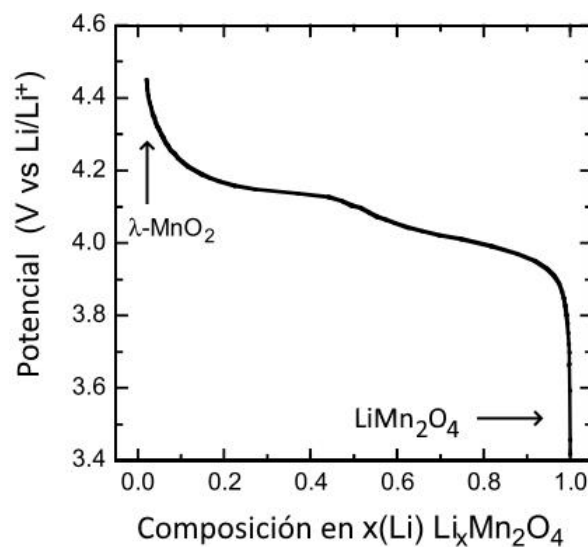


**Figura 2.13.** Estructura cristalina del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y caminos de difusión para el  $\text{Li}^+$

El proceso de carga/descarga ocurre en dos etapas, a valores aproximados de potencial de 3.9 V y 4.1 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) de acuerdo con las siguientes reacciones de oxidación y reducción:



En la Figura 2.14, se muestra un diagrama de la variación del potencial en función de la composición de Li en el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  durante el proceso de descarga. El *plateau* que se encuentra a  $\sim 4.1$  V representa la coexistencia de las fases  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\lambda\text{-MnO}_2$  (ecuación 2.15), mientras que a  $\sim 3.9$  V el *plateau* observado indica la coexistencia de las fases  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (ecuación 2.16).



**Figura 2.14.** Curva de potencial vs. composición de Li durante la descarga del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

El principal problema que presenta este material es la degradación de su estructura debido a dos efectos: la disolución de Mn en el electrolito y la distorsión irreversible de la estructura como consecuencia del efecto Jahn-Teller, lo cual resulta en el rápido decaimiento de la capacidad específica de la batería.

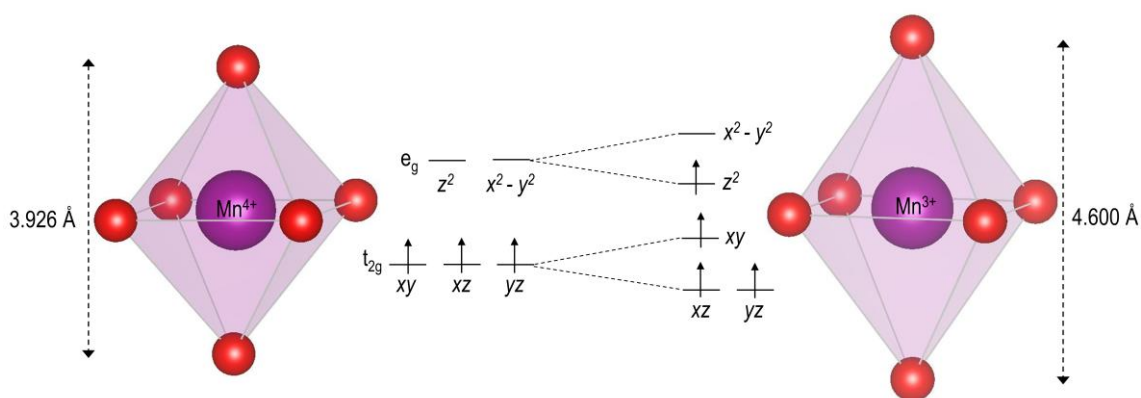
La disolución de Mn en el electrolito se atribuye a la reacción de desproporción del  $\text{Mn}^{3+}$  de acuerdo con:



siendo el  $\text{Mn}^{2+}$  soluble en el electrolito.

Esta reacción se ve favorecida por presencia de ácidos en el electrolito (por ejemplo, HF) que resultan de la descomposición del  $\text{LiPF}_6$  [68,71]. La disolución del Mn en el electrolito resulta en un decaimiento de la capacidad específica práctica, especialmente a temperaturas elevadas ( $50\text{ }^\circ\text{C} - 70\text{ }^\circ\text{C}$ ) [72]. Una forma de abordar este problema es controlando la valencia del Mn mediante el dopaje del material con otros metales de transición, como el Ni o Co, lo cual permite que el Mn se mantenga como  $\text{Mn}^{4+}$ . Sin embargo, esto incrementa el costo del material, y en el caso del dopaje con Co, aumenta además la toxicidad y el impacto ambiental. Otra de las estrategias propuestas para solucionar este problema es el recubrimiento de las partículas con óxidos, fluoruros, fosfatos, boratos o polímeros, formando así una capa protectora entre la superficie de la partícula y el electrolito [72].

Por otro lado, durante la descarga a un potencial igual o menor a  $3.0\text{ V}$  (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) la estructura del  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  admite la intercalación de iones  $\text{Li}^+$  en el rango  $1 < x < 2$ . Para compensar la carga, la valencia promedio del Mn ( $3.5$  [73]) disminuye, aumentando la concentración de iones  $\text{Mn}^{3+}$ . Este cambio en el estado de oxidación genera variaciones en la ocupación de los orbitales  $d$  del Mn, que conducen a ocupaciones diferentes de los estados  $e_g$  y  $t_{2g}$  del metal de transición. Esto induce una degeneración de los estados que es removida mediante una distorsión estructural, de simetría cúbica ( $Fd3m$ ) a tetragonal ( $I4_1/amd$ ), conducente a un mínimo más profundo de energía (efecto Jahn-Teller) (Ver Figura 2. 15).



**Figura 2. 15.** Distorsión de la simetría por efecto Jahn-Teller



Además, a altas densidades de corriente se produce una alta concentración de  $\text{Li}^+$  en la superficie de las partículas debido a que la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  en el electrolito es considerablemente más rápida que en la estructura del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Esto resulta en un aumento en la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  en la superficie que conduce a una transformación de fase debida al efecto Jahn-Teller incluso a voltajes mayores a 3.0 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). En consecuencia, se produce un incremento en el volumen de la celda de 6,5% que contribuye a la degradación mecánica del material. Además, la intercalación del  $\text{Li}^+$  en la fase tetragonal  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  es irreversible, lo que genera un decaimiento en la capacidad específica del material.

Varios estudios reportaron la inhibición del efecto Jahn-Teller dopando los sitios de Mn con otro catión, como Co, Ni, Cr, Fe, Mg o Al, con el fin de mantener la valencia promedio del Mn por encima de 3.5 [72,74–76].

## **2.4. Uso de materiales activos nanoestructurados como cátodos**

El desarrollo de la nanociencia y nanotecnología ha permitido obtener de manera controlada materiales de dimensiones nanométricas que exhiben propiedades únicas en comparación con su contraparte en volumen (bulk). En la nanoescala, la morfología y el tamaño de las partículas influyen en las propiedades de los materiales. De esta manera, la posibilidad de ajustar las propiedades de los materiales en función de los requerimientos de uso, constituye una valiosa herramienta en diversos campos de investigación, incluyendo el desarrollo de materiales activos para electrodos de baterías de ion de litio.

Varios estudios han demostrado que el control de la morfología a partir de la síntesis de nanomateriales activos anódicos y catódicos juega un rol importante en el rendimiento electroquímico de los electrodos, ya que permite modificar sus propiedades mecánicas, cinéticas, químicas y termodinámicas como se describe a continuación:

### *Propiedades mecánicas*

Los nanomateriales presentan mayor tolerancia a los cambios de volumen que resultan de la intercalación/desintercalación del Li, lo cual previene la fractura, pulverización y delaminación del electrodo, incrementando la ciclabilidad del material. Esto resulta de particular interés en el uso de materiales anódicos de alta capacidad específica

como el Si, y en materiales catódicos como el S para baterías de Li-S, cuya expansión volumétrica alcanza el ~400% y ~80%, respectivamente [33,56,77,78].

#### *Propiedades cinéticas*

La elevada área superficial que presentan los materiales nanoestructurados permite un mayor contacto entre el material activo y el electrolito, facilitando la migración de los iones  $\text{Li}^+$  hacia/desde el electrolito[62]. Por otro lado, al proveer caminos más cortos para el transporte de electrones y la difusión de los iones  $\text{Li}^+$ , estos materiales pueden exhibir velocidades de carga y descarga elevadas, por lo tanto, ofrecen mayor densidad de potencia y potencia específica [41,56,62].

#### *Propiedades químicas*

El uso de nanopartículas de material activo recubiertas con materiales adecuados (por ejemplo, óxidos, fluoruros, fosfatos y boratos) permite proteger la superficie del material, evitando la degradación química por reacciones secundarias con el electrolito[64,79–81]. Además, es posible aumentar la conductividad electrónica de los materiales activos al recubrirlos con materiales basados en carbono[82,83].

#### *Propiedades termodinámicas*

La utilización de materiales catódicos nanoestructurados puede conducir a una mayor capacidad específica en comparación con su contraparte en volumen, debido a que el incremento en el área superficial permite una mayor utilización de los sitios activos disponibles para el almacenamiento de los iones  $\text{Li}^+$  en el volumen del electrodo. Además, estos materiales presentan una menor polarización electroquímica, lo cual puede incrementar el voltaje de operación [41,84].

## Capítulo 3. Técnicas y métodos experimentales

En este capítulo se describen las técnicas y métodos experimentales utilizados en esta tesis para realizar la síntesis, caracterización estructural, morfológica, química y electroquímica de los materiales, incluyendo el procedimiento seguido para el ensamblaje de las celdas electroquímicas. Además, se describen los equipos utilizados y las condiciones de operación.

### 3.1. Método de síntesis

En el estudio de materiales activos nanoestructurados para baterías de ion de litio es fundamental emplear métodos de síntesis reproducibles que garanticen la obtención de materiales con un alto grado de pureza y cristalinidad. Además, es fundamental que permitan controlar el tamaño y las características morfológicas y superficiales de las nanopartículas, ya que esto influye en las propiedades y, en consecuencia, en el rendimiento electroquímico del material activo. Adicionalmente, los métodos de síntesis deben ser aplicables a escala industrial y económicamente factibles.

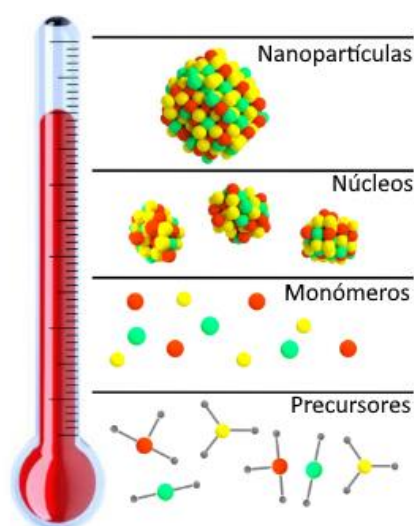
Entre los métodos utilizados para sintetizar nanopartículas destacan los métodos de química coloidal, como sol-gel, hidrotermal, solvotermal, co-precipitación y combustión, los cuales se fundamentan en las interacciones entre moléculas o partículas coloidales. Los avances en estos métodos han permitido controlar en forma precisa la forma, el tamaño, la dispersión de tamaño y las características superficiales de las nanopartículas, haciendo posible el diseño de nanoestructuras en 1D, 2D y 3D que exhiben propiedades interesantes para numerosos campos de aplicación [85–87].

En esta tesis se sintetizaron nanoestructuras de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con morfología controlada utilizando un método de química coloidal basado en la descomposición térmica asistida por surfactantes. Este método, también conocido como “*heat-up*” ha sido ampliamente usado para la obtención de óxidos metálicos nanoestructurados por su simplicidad y escalabilidad [86,88]. A continuación, se describen sus principios fundamentales.

### 3.1.1. Descomposición térmica asistida por surfactantes

El método de descomposición térmica asistido por surfactantes fue empleado por primera vez para la síntesis de óxidos de hierro. En dicho estudio se obtuvieron nanocristales de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a partir de la descomposición térmica de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en una mezcla de ácido oleico y octiléter, seguida de una oxidación controlada en presencia de óxido de trimetilamina [89]. Más adelante, se reportó la obtención de nanopartículas con morfología cúbica y esférica de  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) a partir de acetilacetonatos de Fe y Mn con 1,2-hexadecanodiol, oleilamina y ácido oleico en benciléter, pudiendo controlar las dimensiones de las nanopartículas variando la temperatura de reacción o los precursores [90]. Adicionalmente, se sintetizaron nanopartículas esféricas de MnO y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a partir de acetilacetonato de Mn en oleilamina [91].

En este método, inicialmente se mezclan los precursores, surfactantes y solventes a temperatura ambiente. Luego, esta mezcla es sometida a un proceso de calentamiento controlado, durante el cual se llevan a cabo tres etapas principales: formación de monómeros, nucleación y crecimiento. En la Figura 3.1, se muestra un esquema de las etapas principales de la formación de nanopartículas en función de la temperatura.

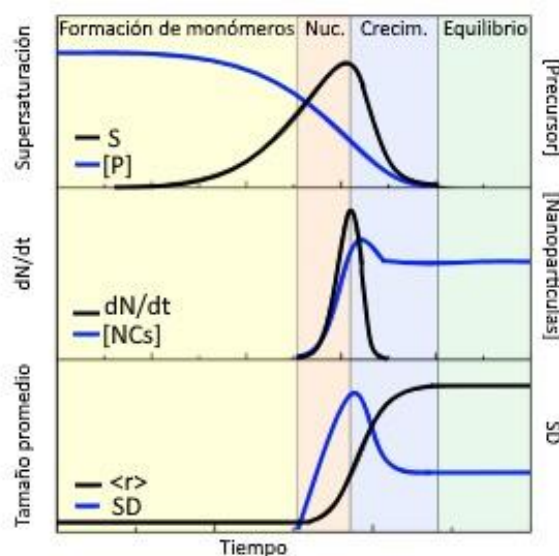


**Figura 3.1.** Etapas de formación de nanopartículas bajo el método de descomposición térmica asistido por surfactantes en función de la temperatura. Adaptado de [92]

La formación de monómeros ocurre a partir de la descomposición térmica de los precursores y depende de las propiedades de los reactivos (precursores, solvente y surfactantes) y de la temperatura de la mezcla. Luego, una vez que la mezcla alcanza valores críticos de temperatura y sobresaturación, se desencadena la nucleación de los monómeros y posterior crecimiento de las nanopartículas. Este tipo de nucleación, que ocurre a partir de una fase líquida, se denomina nucleación homogénea. La nucleación y crecimiento de las nanopartículas consumen los monómeros en solución rápidamente, provocando un repentino descenso en la sobresaturación de la mezcla. En consecuencia, la etapa de nucleación se detiene, autorregulándose así el proceso. Esta autorregulación garantiza una etapa de nucleación rápida que influye en la obtención de una distribución de tamaño de partícula uniforme, ya que la mayor parte de las nanopartículas tendrán una historia de crecimiento similar [92,93]. Durante la formación de las nanopartículas, las moléculas de surfactante se adhieren reversiblemente a la superficie de las nanopartículas formando una capa orgánica dinámica que las estabiliza en la solución y, además, influye en su crecimiento[92].

El crecimiento de las nanopartículas se lleva a cabo a partir de un proceso de difusión reversible entre los monómeros en solución y los núcleos. Este proceso depende de la concentración de monómeros en la mezcla y la solubilidad de las nanopartículas. Cuando la concentración de los monómeros es mucho mayor que la solubilidad de las nanopartículas, éstos precipitan incorporándose en la superficie de las nanopartículas. Por el contrario, si la solubilidad de las nanopartículas es superior a la concentración de monómeros, la dirección del proceso se invierte y las nanopartículas se disuelven en la solución [94]. Por lo tanto, mientras unas nanopartículas se disuelven aumentando la cantidad de monómeros en solución, otras crecen a expensas de estos monómeros. Este proceso se denomina *Ostwald ripening*. Bajo este proceso la concentración de nanopartículas y de monómeros generalmente disminuye, mientras el tamaño promedio de las nanopartículas aumenta [93].

En la Figura 3.2, se muestran los perfiles de los principales parámetros de reacción del método de descomposición térmica asistida por surfactantes en función del tiempo.



**Figura 3.2.** Evolución de los principales parámetros de reacción durante el calentamiento controlado en una síntesis típica de descomposición térmica asistida por surfactantes. Adaptado de [92]

En la etapa de formación de monómeros, hay un incremento gradual en la sobresaturación de la mezcla ( $S$ ). La concentración de los precursores  $[P]$  disminuye a medida que reaccionan para formar los monómeros.

La etapa de nucleación inicia una vez que la temperatura y la sobresaturación alcanzan valores críticos. En esta etapa se produce un incremento pronunciado en la velocidad de nucleación ( $dN/dt$ ) desde un valor infinitesimal hasta un valor máximo. La concentración de nanopartículas  $[N]$  aumenta drásticamente; hay un incremento moderado en el tamaño de partícula  $\langle r \rangle$  con respecto al tamaño del monómero; y la desviación estándar ( $SD$ ) de la distribución de tamaño de partícula alcanza un máximo. Este máximo en la desviación estándar se debe a la diferencia de tamaño entre los núcleos en crecimiento y los nuevos núcleos formados.

En la etapa de crecimiento, la velocidad de nucleación disminuye drásticamente, mientras que la sobresaturación, que había alcanzado un valor máximo en la etapa de nucleación, empieza a disminuir debido al rápido crecimiento de los núcleos ya formados. Algunas nanopartículas se disuelven en la solución debido al proceso *Ostwald ripening*. Esto, en conjunto con una dinámica favorable de crecimiento, estrecha la desviación estándar

de la distribución de tamaño a medida que el tamaño promedio de las nanopartículas alcanza su máximo.

En la etapa de equilibrio, finalmente se agota el precursor, y los valores de concentración de nanopartículas, tamaño y desviación estándar permanecen constantes. En esta etapa se suele enfriar la solución, separar las nanopartículas y realizar el lavado. [92]

En el método de descomposición térmica asistida por surfactantes, también se puede partir de una solución que, además de los precursores, solvente y surfactante, contiene nanopartículas ya formadas que actúan como núcleos (semillas), por lo tanto, la etapa de nucleación está físicamente separada de la etapa de crecimiento. En este caso, los monómeros formados a partir de la descomposición térmica de los precursores cristalizan en la superficie de las semillas. Este tipo de nucleación se conoce como nucleación heterogénea. Es importante que la concentración de monómeros en la solución sea lo suficientemente baja para evitar la formación de nuevos núcleos. Esta variación, también conocida como *crecimiento mediado por semillas (seed mediated growth)*, permite obtener nanopartículas homogéneas (consistentes en un solo material) o heterogéneas (que están formadas por capas de dos o más materiales distintos). Un ejemplo de las nanopartículas heterogéneas son las partículas de tipo *core/shell*, que están formadas por un núcleo (*core*) de un material, rodeado por una cáscara (*shell*) de un material distinto [86].

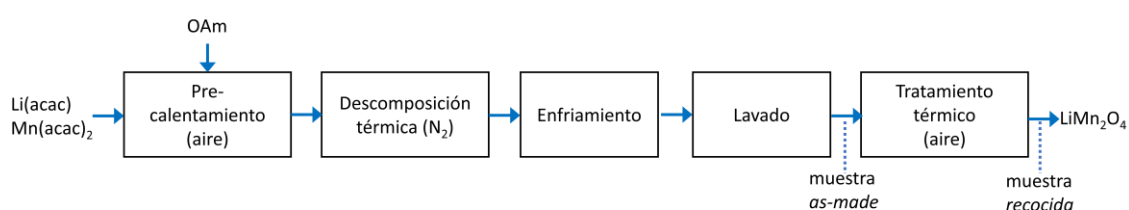
Mediante la selección adecuada de precursores, solvente, surfactante, temperatura, tiempo de síntesis y velocidad de calentamiento es posible controlar las etapas de nucleación y crecimiento de las nanopartículas, y, en consecuencia, la morfología, tamaño y dispersión de tamaño.

La síntesis de las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estudiadas en esta tesis se llevó a cabo siguiendo un método basado en la descomposición térmica de precursores organometálicos asistida por surfactantes y posterior tratamiento térmico en aire. Para controlar la morfología, se variaron los parámetros de la síntesis, incluyendo la temperatura, la atmósfera y el número de etapas de descomposición térmica.

### 3.1.2. Materiales y diseño experimental

En todas las síntesis de esta tesis, se utilizaron como precursores acetilacetatos de litio y manganeso ( $\text{Li}(\text{acac})$  y  $\text{Mn}(\text{acac})_2$ ) en polvo (Sigma-Aldrich, pureza 97%). Como solvente y surfactante se empleó Oleilamina (OAm) (Sigma-Aldrich, grado técnico 70%). Se usó una relación molar de  $\text{Mn}(\text{acac})_2$ :  $\text{Li}(\text{acac})$  2:1; y OAm: precursores 17:1.

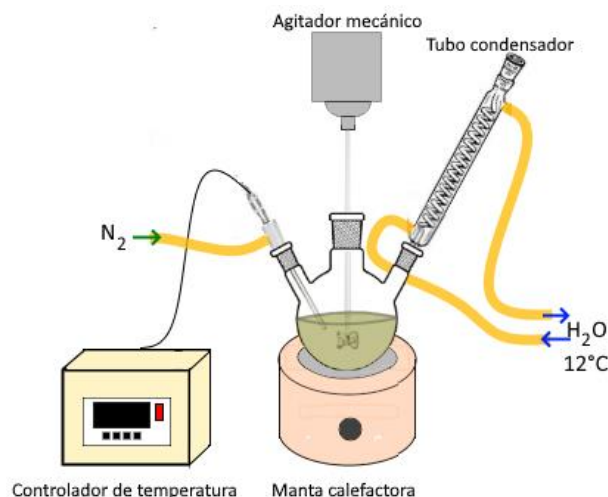
El diagrama de la Figura 3.3, muestra el procedimiento general seguido para la síntesis de las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estudiadas en esta tesis.



**Figura 3.3.** Diagrama del procedimiento general para la síntesis de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Las etapas de pre-calentamiento y descomposición térmica se llevaron a cabo en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche. La configuración del equipo usado consistió en un balón de 250 mL de 3 bocas, en las cuales se conecta un tubo condensador, un agitador mecánico, y un adaptador provisto de un tubo de vidrio y una entrada adicional. El tubo condensador se conecta a un flujo continuo de agua refrigerada a  $12^\circ\text{C}$ . En el tubo de vidrio del adaptador se instala una termocupla, y en la entrada adicional se conecta un flujo de  $\text{N}_2$ . El balón se coloca dentro de una manta calefactora. La termocupla y la manta calefactora están conectadas a un controlador de temperatura PID que permite ajustar la rampa de calentamiento. En la Figura 3.4, se muestra un esquema del equipo utilizado durante la etapa de descomposición térmica asistida por surfactantes.





**Figura 3.4.** Configuración experimental para la etapa de descomposición térmica asistida por surfactantes

En la etapa de pre-calentamiento se mezclan los precursores (2mmol de Li(acac) y 4 mmol de Mn(acac)<sub>2</sub>) y la oleilamina (47 mL) en el balón, manteniendo la mezcla bajo agitación mecánica constante a una temperatura de 120 °C durante 120 minutos, usando un flujo de N<sub>2</sub> de 1 L min<sup>-1</sup>. El tubo condensador permanece desconectado, dejando una de las bocas del balón abierta al aire para evacuar la humedad.

Para iniciar la descomposición térmica, se conecta el tubo condensador al balón para mantener una condición de reflujo bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Luego, se incrementa la temperatura usando una rampa de calentamiento de 30 °C min<sup>-1</sup> hasta una temperatura de reflujo determinada durante un tiempo específico. La mezcla se mantiene bajo atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación de compuestos orgánicos que intervienen en el control de la morfología, tamaño y distribución de tamaño de las nanopartículas.

El lavado de las muestras se realiza para separar las nanopartículas de los compuestos orgánicos residuales resultantes de la síntesis. Una vez que la mezcla se enfría a temperatura ambiente bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, se agrega una solución de lavado de etanol/acetona en una proporción solución: mezcla de 8:1. Luego, la mezcla resultante se somete a sonicación durante 5 minutos y posteriormente se centrifuga a 3000 rpm durante 15 minutos para separar las nanopartículas. Este procedimiento se realiza 5 veces para cada muestra.

El tratamiento térmico en aire se realizó en un horno eléctrico digital tipo mufla del Laboratorio de Síntesis del Departamento de Materiales Metálicos y Nanoestructurados. Se usó una temperatura de tratamiento de 300 °C, una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> y un tiempo de tratamiento de 4 horas.

La caracterización estructural y microestructural de las muestras se realizó en dos etapas de la síntesis: luego del lavado (muestra as-made) y luego del tratamiento térmico en aire (muestra recocida). La caracterización electroquímica se realizó en las muestras recocidas.

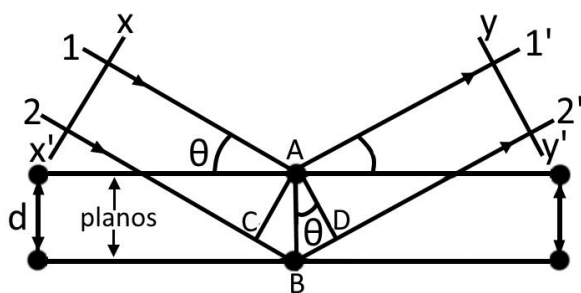
## **3.2. Caracterización estructural y morfológica**

### **3.2.1. Difracción de rayos X de polvos**

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada para el análisis de la estructura cristalina de los materiales. A partir de la similitud entre las distancias interatómicas de las redes cristalinas y la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda = 0.01 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$ ), esta técnica permite obtener información sobre la forma de la celda unidad, los parámetros de red y la posición de los átomos. Analizando esta información es posible identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes, evaluar la composición de soluciones sólidas y la presencia de fases no estequiométricas y defectos. Además, esta técnica proporciona información sobre la microestructura del material, por ejemplo, el tamaño de cristalita, la orientación preferencial y la presencia de micro deformaciones y fallas.

Al incidir un haz de rayos X sobre un material cristalino, gran parte de estos son transmitidos a través del material, y el resto son absorbidos y dispersados. Al dispersarse, los rayos X pueden perder energía (dispersión inelástica) o conservar la longitud de onda del haz incidente (dispersión elástica).

La Figura 3.5 representa la incidencia de un haz paralelo de rayos X con longitud de onda  $\lambda$  sobre una red cristalina cuya distancia interplanar es  $d$ . El ángulo de incidencia del haz con respecto a los planos es  $\theta$ .



**Figura 3.5.** Difracción de rayos X por un arreglo cristalino

Los rayos 1 y 2 son dispersados elásticamente por los átomos A y B (rayos 1' y 2'). La longitud del recorrido de los rayos 11' y 22' entre los frentes de onda xx' y yy' difiere en:

$$CB + BD = d \operatorname{sen}(\theta) + d \operatorname{sen}(\theta) = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

Por otro lado, los rayos 1 y 2 estarán en fase si:

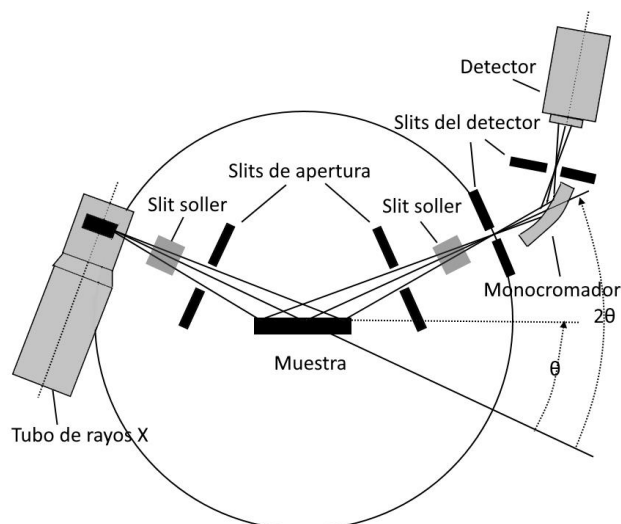
$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda \quad (3.2)$$

con  $n$  igual a un número entero. En este caso los rayos 1 y 2 interfieren constructivamente entre sí dando lugar al haz difractado. De manera que la difracción del haz ocurre sólo para ciertos ángulos  $\theta$  y depende de  $d$  y  $\lambda$ . Esta relación se denomina Ley de Bragg y establece la condición necesaria para que un haz sea difractado.

En los difractómetros, la fuente de rayos X consiste en dos electrodos metálicos que se encuentran dentro de una cámara de vacío. El cátodo es un filamento de tungsteno que al calentarse emite electrones y el ánodo suele ser de cobre, cobalto o molibdeno. Aplicando una diferencia de voltaje elevada entre los electrodos (25 kV - 55 kV) se aceleran los electrones haciéndolos impactar a gran velocidad contra el ánodo, generando así rayos X con longitudes de onda características del material del ánodo y del espectro continuo. Mediante el uso de un filtro o monocromador, se filtran las longitudes de onda no deseadas, obteniéndose de esta forma un haz monocromático. Luego, una serie de componentes ópticos coliman y definen el ancho del haz antes de incidir sobre la muestra para hacer un barrido en un rango específico de ángulos  $\theta$ . La muestra generalmente consiste en una capa delgada

de un polvo dispuesta sobre un sustrato de un material amorfo que no contribuye a la difracción del haz de rayos X. Para promover la orientación al azar de los granos con respecto al haz incidente, se suele disminuir el tamaño de grano del polvo mediante molienda manual. Esto garantiza que algunos granos siempre van a estar orientados en una dirección favorable con respecto al haz incidente (que hace un barrido en ángulo  $\theta$ ), permitiendo que una familia específica de planos pueda difractar el haz. Finalmente, el haz difractado pasa a través de otra serie de componentes ópticos antes de llegar al detector. El patrón de difracción se forma graficando la intensidad de la señal del detector en función del ángulo  $2\theta$ .

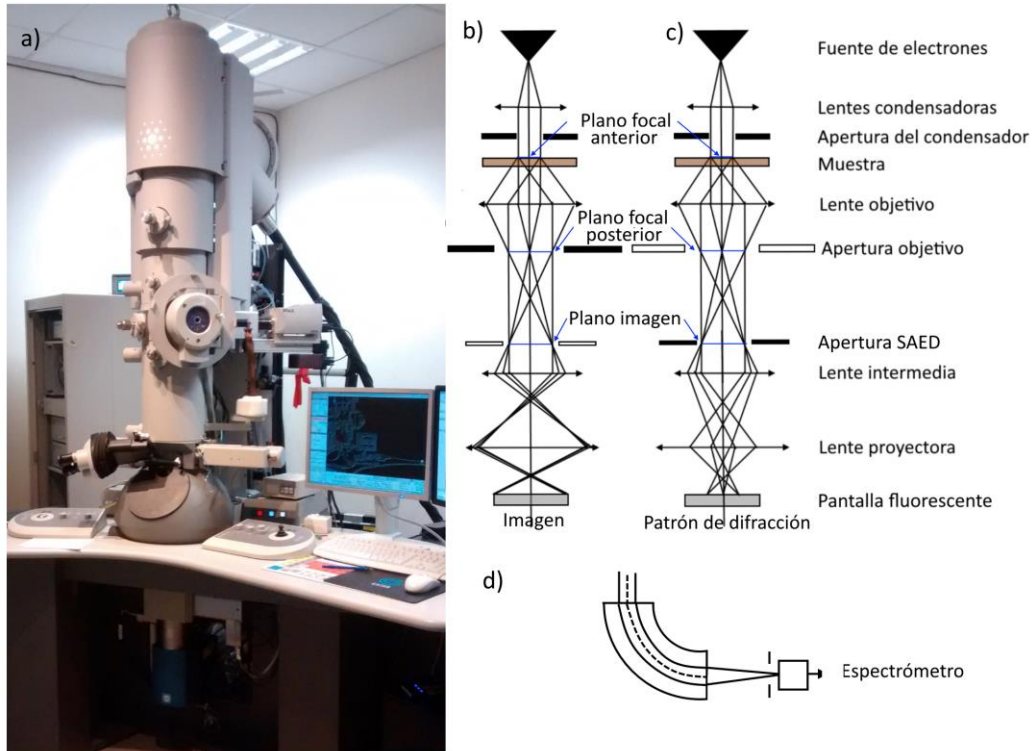
En el análisis estructural de los materiales de esta tesis se utilizaron los difractómetros Panalytical Empyrean y Bruker D8 Advance, pertenecientes a los departamentos Caracterización de Materiales y Fisicoquímica, respectivamente, del Centro Atómico Bariloche. Ambos equipos utilizan una configuración denominada geometría  $\theta$ - $\theta$  de Bragg-Brentano (Figura 3.6). En esta configuración, la muestra se encuentra en una posición fija. La distancia entre el foco de los rayos X y la muestra es igual a la distancia entre la muestra y la rendija del detector. La fuente y el detector se desplazan uno hacia el otro, sobre un eje perpendicular al plano de la figura, a una velocidad angular  $\omega$ , haciendo un barrido en ángulo  $\theta$ . El material del ánodo en ambos difractómetros es cobre, por lo tanto, la longitud de onda del haz monocromático es  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 0.15406$  nm. Los difractogramas se obtuvieron para un rango  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$ , utilizando un paso de  $0.02^\circ$ . Todas las muestras se dispersaron mecánicamente en mortero de ágata y se dispusieron sobre portamuestras de vidrio esmerilado.



**Figura 3.6.** Esquema de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano

### 3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión brinda un conjunto de herramientas indispensables para el análisis de materiales nanoestructurados, ya que proporciona información en una amplia escala de longitud, incluyendo dimensiones atómicas. En los microscopios ópticos, la resolución espacial está limitada por la longitud de onda de los fotones de luz visible, pudiendo alcanzarse una resolución máxima de  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  que impide la caracterización de materiales a escala nanométrica. Por su parte, en los microscopios electrónicos de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), la longitud de onda de los electrones es cinco órdenes de magnitud más pequeña que la de los fotones de luz visible, permitiendo resoluciones espaciales de hasta  $0,05 \text{ nm}$ . Dado que los valores típicos de las distancias interatómicas en los materiales cristalinos están en un rango entre  $0,1$  y  $0,3 \text{ nm}$ , con un TEM es posible resolver columnas atómicas de materiales cristalinos e incluso adquirir imágenes de átomos individuales aislados [95–97]. En la Figura 3.7 se muestra un esquema de los componentes del TEM.



**Figura 3.7.** a) Microscopio Tecnai F20 G<sup>2</sup> UT. Esquema de los componentes del TEM operando en modo b) imagen y c) difracción. d) esquema del espectrómetro de pérdida de energía

### *Funcionamiento del TEM*

Un haz de electrones monocromático de alto voltaje (entre 60 y 300 kV) es emitido por el cañón de electrones, que se encuentra dispuesto en el tope de una columna cuyo interior se mantiene en alto vacío. Un sistema de lentes condensadoras focaliza el haz de electrones hacia la muestra, controlando el área a iluminar. La muestra se encuentra dispuesta sobre un porta-muestras situado en el plano focal anterior de la lente objetivo. Los electrones que son transmitidos a través de la muestra forman un patrón de difracción en el plano focal posterior, y luego forman la imagen en el plano imagen. Para adquirir patrones de difracción, se remueve la apertura objetivo y se inserta la apertura SAED (SAED: difracción de electrones de área selecta, por sus siglas en inglés). Mientras que, para adquirir imágenes, se remueve la apertura SAED y se inserta la apertura objetivo. Finalmente, las lentes intermedias y proyectoras magnifican la imagen o el patrón de difracción y lo enfocan hacia la pantalla o cámara CCD [95].

Bajo la columna del microscopio se puede instalar un espectrómetro de pérdida de energía. El componente principal del espectrómetro es un prisma magnético. Una apertura localizada en el eje óptico del microscopio permite el paso de los electrones hacia el prisma magnético, donde éstos son deflectados a diferentes ángulos en función de la pérdida de energía que sufrieron, formando así un espectro de intensidad en función de la pérdida de energía [98].

La microscopía electrónica de transmisión permite obtener información estructural y microestructural de los materiales, permitiendo la identificación de fases y de características superficiales de los materiales en la nanoescala a partir de dos técnicas principales: formación de imágenes y difracción de electrones de área selecta (SAED).

#### *Formación de imágenes*

Los electrones dispersados elásticamente originan dos tipos de contraste que dan lugar a la formación de imágenes: contraste de amplitud y contraste de fase. Si bien la mayoría de las imágenes se forman a partir de ambos tipos de contraste, es posible ajustar las condiciones de operación del TEM para generar imágenes contribuidas principalmente por un tipo de contraste.

Existen dos tipos de contraste de amplitud: contraste por difracción y contraste por espesor y masa. En los materiales cristalinos, la dispersión elástica de los electrones obedece la ley de Bragg. Las variaciones en la intensidad de los electrones difractados dan lugar al contraste por difracción. En este caso, se pueden formar imágenes de campo claro seleccionando el haz directo, es decir, el haz que se transmite a través de la muestra sin sufrir desviación angular, o imágenes de campo oscuro usando un haz difractado. En ambos casos, el contraste en la imagen se debe a variaciones en la orientación, presencia de defectos, diferencias de espesor o presencia de distintas fases en la muestra que causan variaciones locales en la intensidad de los electrones difractados. En materiales amorfos, por ejemplo, tejidos de muestras biológicas y polímeros, la intensidad del haz dispersado depende de la energía del haz de electrones, el espesor y la densidad del material, por lo tanto, la imagen se forma principalmente a partir del contraste por espesor y masa.

Las imágenes de alta resolución se originan a partir del contraste de fase. Esta técnica utiliza el haz directo y un conjunto de haces difractados. La diferencia de contraste que da lugar a la imagen se debe a la interferencia constructiva o destructiva del conjunto de haces difractados y el haz directo. En la caracterización de materiales nanoestructurados, el análisis de estas imágenes es fundamental ya que permite, por ejemplo, identificar características de las partículas a escala nanométrica o subnanométrica como porosidad, defectos, presencia de distintas fases, recubrimiento de la superficie, etc.

Para el procesamiento de imágenes de alta resolución, se suele usar la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés). Esta metodología permite analizar las imágenes en el espacio recíproco. De esta manera, es posible, por ejemplo: identificar la presencia de distintas fases cristalinas, y detectar y medir variaciones angulares en la orientación de los planos cristalográficos. Por otro lado, seleccionando las contribuciones de interés y aplicando la inversa de la FFT es posible segmentar las imágenes para analizar la distribución espacial de distintas fases cristalinas sobre una nanopartícula o conjunto de nanopartículas. Esta metodología es particularmente apropiada cuando existen variaciones pequeñas en los espaciados de las distintas fases potenciales, que mediante imagen de campo oscuro no podrían ser resueltas debido al promediado introducido por el tamaño de la apertura.

#### *Difracción de electrones de área selecta (SAED)*

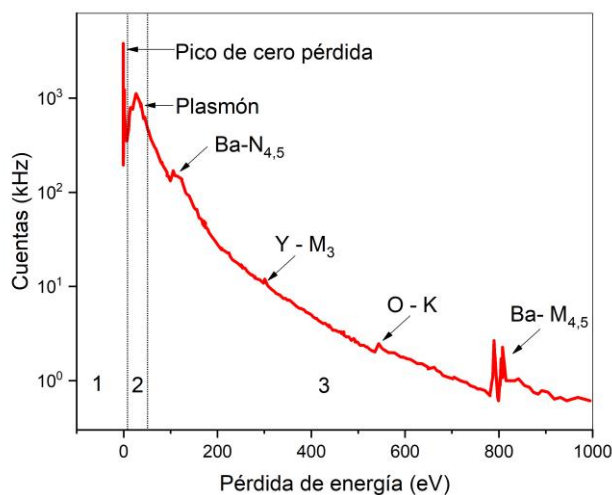
La sección eficaz de dispersión de los electrones es 4 órdenes de magnitud superior a la de los rayos X. En consecuencia, la difracción de electrones es sensible a cantidades muy pequeñas de muestra y permite la detección de fases no observadas por DRX, lo cual es particularmente de interés como primera caracterización en el caso de materiales nanoestructurados. Además, a diferencia de la difracción de rayos X, que proporciona información cristalográfica promediada sobre un gran número de partículas, es posible adquirir patrones de difracción de electrones de áreas seleccionadas permitiendo identificar la presencia de fases cristalinas o amorfas en grupos específicos de nanopartículas. En conjunto con el análisis de imágenes de alta resolución, esta técnica es fundamental para el análisis de materiales nanoestructurados.



### 3.2.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS, por sus siglas en inglés) registra la intensidad transmitida en función de la pérdida de energía de los electrones que inciden en la muestra. Una de las ventajas más importantes de esta técnica es que permite detectar y cuantificar todos los elementos de la tabla periódica, siendo una de las pocas técnicas de caracterización que permite detectar el litio. Además, puede efectuarse con resolución espacial y sensibilidad analítica a nivel atómico o subnanométrico en función del TEM utilizado. En esta tesis, se utilizó EELS para detectar la presencia de Li en muestras en las cuales éste no pudo ser detectado mediante otras técnicas de caracterización.

En la Figura 3.8, se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de pérdida de energía del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . En éste se distinguen 3 regiones. En la primera región se encuentra el pico de pérdida cero. Es el pico más intenso del espectro y corresponde a los electrones que no sufrieron pérdidas de energía al atravesar la muestra, también contribuyen a este pico los electrones que perdieron energía excitando fonones. Las pérdidas de energía en la segunda región (por debajo de 50 eV) corresponden a la excitación de plasmones y transiciones interbanda. Los plasmones resultan de las excitaciones colectivas de los electrones de valencia o de conducción. De esta región se puede obtener información sobre la función dieléctrica, la densidad de electrones de valencia y el espesor de la muestra. A partir de 50 eV se encuentra la tercera región, que corresponde a la excitación de electrones de estas capas internas. Cuando los electrones incidentes tienen suficiente energía, pueden transferir electrones desde las capas internas (K, L, M, N, etc.) a estados desocupados de la banda de conducción dando lugar a los bordes de ionización. De manera que, cada borde ocurre para la pérdida de energía asociada con la ionización de un electrón de una capa interna específica del átomo. Los bordes de ionización permiten identificar los componentes químicos de la muestra (ya que su posición en el espectro de pérdida de energía es característica para cada elemento) y cuantificar su relación elemental. Además, a partir de los bordes de ionización es posible obtener información sobre la estructura electrónica del material como, por ejemplo, entornos de coordinación y estados de oxidación.



**Figura 3.8.** Espectro de pérdida de energía de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , mostrando el pico de pérdida cero, los picos de plasmones y los bordes de ionización para los distintos elementos. Adaptado de [98]

En esta tesis, las imágenes de TEM, los patrones de difracción de electrones y los espectros de EELS se adquirieron usando el microscopio electrónico *Tecnai F20 G<sup>2</sup> UT* del Centro Atómico Bariloche, operado a 200 kV y a temperatura ambiente y un espectrómetro Quantum ER. Las muestras fueron preparadas dispersando el material a analizar en cloroformo o etanol. Para lograr una mejor dispersión, las muestras se sonicaron durante 15 minutos. Finalmente se gotearon sobre una rejilla de cobre con film de carbono *ultrathin*.

### 3.2.4. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que monitorea la masa de una muestra en función de la temperatura y del tiempo durante un proceso controlado de calentamiento o enfriamiento. El análisis es realizado en un rango de temperatura específico y manteniendo un flujo de gas en el recipiente que contiene a la muestra, generalmente se usa argón o una mezcla de argón y aire seco. Esta técnica suele utilizarse en el análisis de diferentes procesos que involucran la pérdida de masa en la muestra frente al aumento o descenso de la temperatura, por ejemplo, descomposición, oxidación, pérdida de humedad o compuestos volátiles, entre otros.

El instrumento utilizado para el TGA consta de una balanza de precisión en cuyos soportes se colocan dos crisoles, generalmente de alúmina por su estabilidad a altas temperaturas. En un crisol se coloca la muestra a analizar y en el otro crisol, que funciona como referencia, se coloca un material estable en el rango de temperatura del experimento, generalmente polvo micrométrico de alúmina. Estos soportes se encuentran dentro de un horno que cuenta con un controlador de temperatura, permitiendo programar la rampa de calentamiento/enfriamiento a usar. El instrumento registra la variación de peso de la muestra en función del tiempo o temperatura generando un gráfico que relaciona la pérdida de masa o el porcentaje de pérdida de masa con el tiempo o temperatura.

El análisis térmico diferencial (DTA) consiste en registrar los cambios de temperatura de la muestra con respecto a la temperatura de la muestra de referencia durante el proceso de calentamiento o enfriamiento controlado. A partir de la curva obtenida es posible identificar cambios de entalpía relacionados con los procesos endotérmicos y exotérmicos de la muestra en función de la temperatura y el tiempo.

En esta tesis, ambos análisis (TGA y DTA) se realizaron en el mismo instrumento y de forma simultánea, por lo tanto, a las mismas condiciones. El uso de ambas técnicas de manera simultánea proporciona información que permite identificar transiciones de fases, procesos de deshidratación, carbonización, oxidación, reducción, liberación de gases, entre otros. En esta tesis, fueron utilizadas para determinar las temperaturas y tiempos de los procesos de oxidación de las muestras, además de la descomposición de compuestos orgánicos y el porcentaje de carbono residual presente. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo *Schimidzu DTG-60H*, usando un rango de temperatura comprendido entre temperatura ambiente y 1000 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C min<sup>-1</sup>, seguida por una espera de 30 minutos en la temperatura máxima, para luego realizar una rampa de enfriamiento, también de 2 °C min<sup>-1</sup>, siempre bajo un flujo de argón de 100 mL min<sup>-1</sup>. Se utilizaron crisoles de alúmina para las medidas. El material de referencia utilizado fue alúmina micrométrica con una cantidad de masa próxima a la de la muestra.

### **3.3. Caracterización electroquímica**

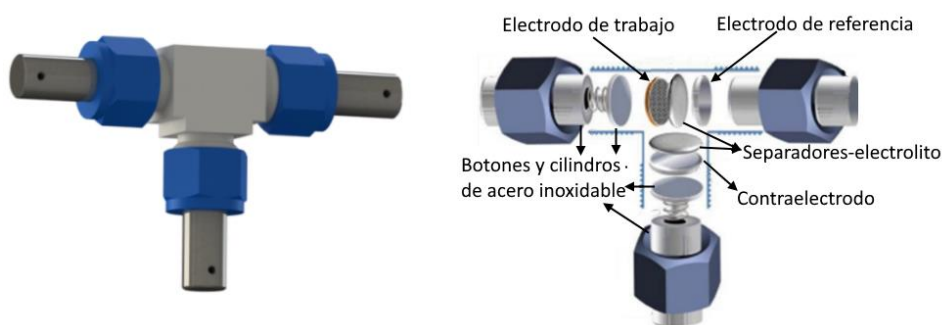
Para realizar la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados en esta tesis se utilizaron celdas de tipo *Swagelok -T*. Los análisis se realizaron utilizando técnicas

de ciclado galvanostático, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Todas las medidas se realizaron en un potenciostato *Gamry Interface 1000*.

### 3.3.1. Ensamblaje de las celdas

Se utilizaron celdas de tipo *Swagelok-T*. Estas constan principalmente de una unión T de teflón que funciona como armazón, y varias piezas cilíndricas internas que sirven de contacto entre los electrodos de la celda y el potenciostato. Las piezas cilíndricas son de acero inoxidable y fueron fabricadas en el lugar de trabajo.

En la Figura 3.9, se muestran los principales componentes de la celda. Los electrodos de referencia y contraelectrodo son discos de litio metálico de 9 mm de diámetro. Como electrodo de trabajo, se utilizaron los materiales sintetizados en esta tesis. El separador es un disco de 10 mm de una membrana polimérica impregnada en el electrolito. El electrolito es una solución 1M de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) disuelto en carbonato de etileno y carbonato de dimetilo (en proporción 1:1 en volumen). Las celdas se armaron en una caja de guantes bajo atmósfera de argón, con valores de concentración de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  menores a 5 ppm.



**Figura 3.9.** Esquema y partes de una celda tipo Swagelok-T

En una celda de tres electrodos, la corriente circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras que el electrodo de referencia mide como varía el potencial en el electrodo de trabajo. El uso de estas celdas permite obtener mediciones más precisas, debido a que el potenciostato impone una gran impedancia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia impidiendo que circule corriente en este último y por lo tanto

manteniendo su potencial constante. En la Figura 3.10 se pueden observar las celdas conectadas al potencióstato.



**Figura 3.10.** Potencióstato multicanal GAMRY interface 1000

#### *Preparación del electrodo de trabajo*

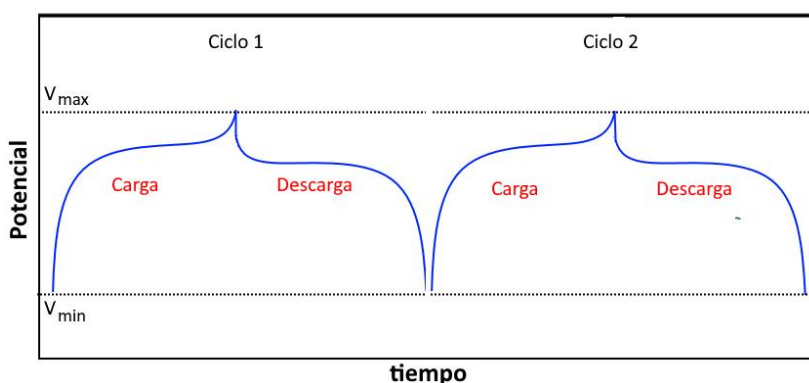
El procedimiento usado para fabricar los electrodos de trabajo consiste en preparar una tinta mezclando 80% p/p del material activo ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) con 10 % p/p de carbón Super-P como agente conductor y 10 % p/p del ligante fluoruro de polivinilideno (PVDF), utilizando N-metil pirrolidona (NMP) como solvente. La mezcla se somete a agitación magnética constante durante 12 h y luego se deposita sobre una lámina de papel de aluminio, que funciona como colector de corriente. Con el fin de obtener una película delgada de espesor uniforme, se colocan cintas de papel a cada lado del papel de aluminio, fijando así el espesor de la película en  $\sim 100 \mu\text{m}$ . Luego, se desplaza una hojilla a través de la tinta, utilizando las cintas de papel como soporte. Una vez obtenida la película uniforme sobre el papel de aluminio, se realiza el secado en un horno abierto al aire, a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  durante 24 h. Luego, se cortan electrodos circulares de 9 mm de diámetro y se someten a una presión de 2 MPa con una prensa hidráulica, con el fin de homogeneizar la superficie del electrodo, mejorar el contacto entre las partículas y aumentar la densidad energética volumétrica.

### 3.3.2. Ciclado galvanostático de carga y descarga

El ciclado galvanostático es una técnica de crono-potenciometría comúnmente utilizada para evaluar la cantidad de carga que puede almacenar un electrodo bajo condiciones experimentales específicas. A partir de esta técnica es posible determinar las curvas de carga y descarga, la capacidad específica práctica de carga/descarga, la estabilidad cíclica y el tiempo de vida útil de los materiales activos.

Esta técnica consiste en aplicar una corriente constante al electrodo de trabajo, registrando la variación del potencial en función del tiempo. La medición se realiza entre dos potenciales de corte determinados ( $V_{\min}$  y  $V_{\max}$ ); éstos se seleccionan de acuerdo con el potencial estándar al que ocurren las reacciones de oxidación y reducción en el electrodo de trabajo. Cuando el electrodo de trabajo alcanza uno de los potenciales de corte, se invierte el sentido de la corriente y la medición continúa hasta alcanzar el otro potencial de corte, completando así un ciclo de carga y descarga.

En la Figura 3.11, se muestra un esquema de las curvas típicas de carga y descarga durante un ciclado galvanostático. A partir de la forma de las curvas, se puede obtener información sobre los procesos que ocurren en los electrodos, incluyendo la transición y coexistencia de fases.



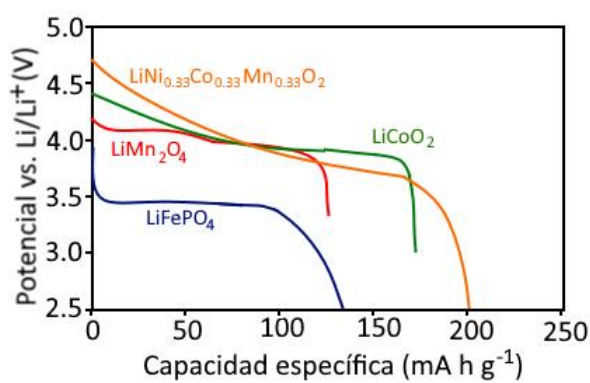
**Figura 3.11.** Esquema de un proceso típico de carga y descarga durante el ciclado galvanostático

La velocidad a la que se carga/descarga una celda se denomina *C-rate* y se presenta convencionalmente en el formato  $C/t$ ; dónde  $t$  es el tiempo en horas necesario para completar una carga o descarga completa, tomando como referencia la capacidad específica teórica

( $C_T$ ) (sección 2.1.2.2). Por ejemplo, 0.1C (C/10) indica una velocidad de carga en la cual la carga completa requiere 10 horas; la corriente correspondiente a dicha velocidad se determina modificando la ecuación 2.10:

$$I = \frac{C_T \cdot m}{t} = \frac{C_T \cdot m}{10} \quad (3.3)$$

La capacidad específica práctica de carga/descarga se determina a partir de la ecuación 2.10, y es una medida de la cantidad de iones de  $\text{Li}^+$  que se desintercalan/intercalan en la estructura del material activo del electrodo. En la Figura 3.12, se muestran las curvas de carga y descarga en función de la capacidad específica para distintos materiales catódicos.



**Figura 3.12.** Curvas típicas de descarga para distintos materiales catódicos. Adaptado de [62]

La estabilidad y vida útil de un material activo puede evaluarse graficando la capacidad específica práctica de carga/descarga en función del número de ciclos. De esta manera se puede observar la evolución de la capacidad específica durante el ciclado del material.

Por otro lado, la eficiencia coulombica (EC) representa la proporción de la carga total extraída de la batería con respecto a la carga total entregada durante un ciclo completo. Se calcula según la ecuación:

$$EC = \frac{C_{PD}}{C_{PC}} \times 100 \quad (3.4)$$

donde  $C_{PD}$  es la capacidad específica práctica de descarga y  $C_{PC}$  es la capacidad específica práctica de carga. Este parámetro es una medida de la reversibilidad electroquímica del material activo [99].

En esta tesis, el ciclado galvanostático de carga y descarga de todos los materiales activos se llevó a cabo en un rango de potencial entre 3.5 y 4.3 V a temperatura ambiente, usando una velocidad de carga de C/10.

### 3.3.3. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica potenciodinámica ampliamente usada para extraer información cualitativa y cuantitativa sobre los procesos termodinámicos y cinéticos que ocurren en los electrodos. Consiste en aplicar una señal de potencial que varía linealmente con el tiempo a una velocidad de barrido ( $v$ ) constante, entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras se registra la corriente de respuesta. El barrido se realiza cíclicamente en un rango de potencial entre  $E_1$  y  $E_2$ . Tanto el rango de potencial ( $E_1 - E_2$ ) como la velocidad de barrido ( $v$ ) se fijan de acuerdo con el sistema a estudiar, el material activo y el objetivo del análisis[100].

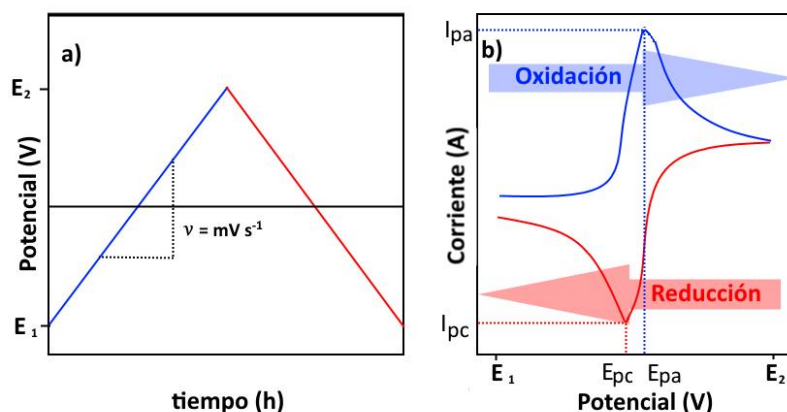
La curva obtenida se denomina voltamperograma y es una función del potencial vs. corriente. En ella, las reacciones electroquímicas se reflejan como picos característicos que indican el potencial al cual ocurre la oxidación/reducción en los electrodos.

En la Figura 3.13a, se muestra el barrido de potencial en función del tiempo para una voltamperometría cíclica realizada entre los potenciales  $E_1$  y  $E_2$ . Al alcanzar el potencial  $E_2$ , se revierte la dirección del barrido hasta volver al potencial  $E_1$ . La pendiente de ambas rectas corresponde a  $v$ . Un voltamperograma típico que resulta de la aplicación de dicho barrido de potencial a un sistema reversible se muestra en la Figura 3.13b. En este caso, se observa un pico anódico que corresponde a la oxidación del material activo. Al revertir la dirección del barrido ocurre la reducción del material generándose un pico catódico de forma muy similar al pico anódico. En un sistema reversible,  $I_{pa}/I_{pc} = 1$ . Además, la distancia entre  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  está dada por:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{56,5 \text{ mV}}{n} \quad (3.5)$$

donde  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.





**Figura 3.13.** Esquema de a) barrido de potencial en función del tiempo y b) voltamperograma típico para un sistema reversible. Adaptado de [101]

Además, la adquisición de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido permite obtener información sobre los mecanismos que controlan las reacciones electroquímicas entre los electrodos.

En esta tesis, todas las voltamperometrías cíclicas se obtuvieron en un rango de potencial entre 3.5 y 4.3 V, a temperatura ambiente y utilizando diferentes velocidades de barrido.

### 3.3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por su denominación en inglés: *electrochemical impedance spectroscopy*) es una técnica no destructiva comúnmente utilizada para el análisis de los procesos que ocurren en los electrodos. La principal ventaja de este método es que permite analizar por separado los diferentes procesos que ocurren en el sistema. Así, es posible obtener información sobre los mecanismos de reacción, la cinética en los electrodos y los cambios que ocurren en las interfases sólido-electrolito.

Esta técnica consiste en aplicar, a distintos valores de frecuencia, una señal sinusoidal de voltaje de pequeña amplitud a la celda y registrar la señal sinusoidal de la corriente resultante, obteniendo así la impedancia electroquímica de la celda. Las mediciones se hacen

una vez que la celda se encuentra en equilibrio a un potencial constante. La frecuencia se varía en un rango determinado, generalmente entre MHz y mHz,

La perturbación de potencial que se aplica a la celda está representada por:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.8)$$

donde  $E_t$  es el potencial en el tiempo  $t$ ,  $E_0$  es la amplitud de la señal y  $\omega$  es la frecuencia angular.

La corriente resultante ( $I_t$ ) se expresa en términos de amplitud y fase de acuerdo con la ecuación:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.9)$$

dónde  $I_0$  y  $\phi$  corresponden a la amplitud y a la fase, respectivamente.

La impedancia se determina a partir de la ecuación:

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.10)$$

Debido a que  $Z(\omega)$  es un número complejo, puede expresarse en función de su parte real e imaginaria como:

$$Z(\omega) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.11)$$

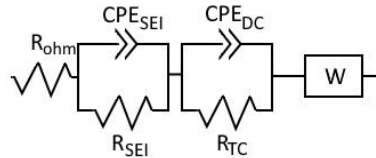
siendo  $j$  el componente imaginario  $(-1)^{1/2}$ .

Una forma usual de representar el espectro de EIS es mediante el *diagrama de Nyquist*, que grafica el componente real en función del componente imaginario. En este, cada punto corresponde a la impedancia obtenida a una frecuencia dada.

Entendiendo el sistema a analizar, es posible construir un modelo de circuito eléctrico, denominado circuito equivalente, cuya respuesta pueda ajustarse al espectro de EIS. Los elementos del circuito representan las impedancias resultantes de los procesos que ocurren durante el funcionamiento de la celda.

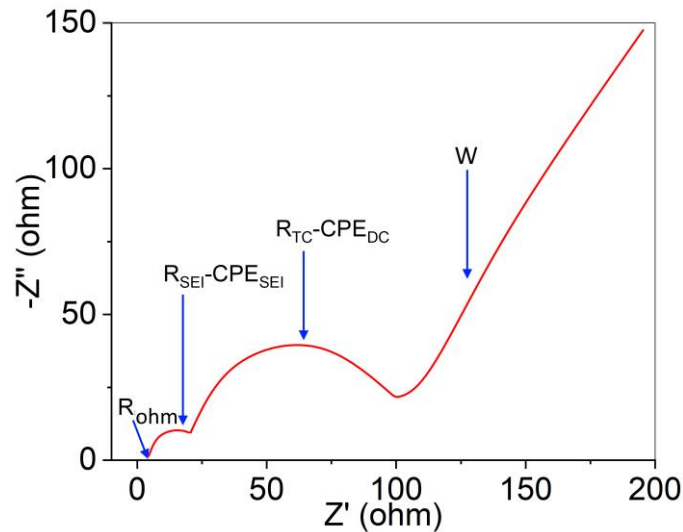
En la Figura 3.14 se muestra uno de los circuitos equivalentes usados para modelar el comportamiento de las baterías de ion de litio [102–104]. Los elementos R representan resistores y los elementos CPE son elementos de fase constante que se comportan como

capacitores no ideales relacionados con superficies heterogéneas. El elemento W corresponde a la impedancia de Warburg y describe la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  en el electrodo.



**Figura 3.14.** Circuito equivalente utilizado para el análisis de la impedancia en baterías de ion de litio

Ajustando el espectro de impedancia de acuerdo con el circuito equivalente, es posible determinar las contribuciones de cada proceso. De este ajuste, se puede obtener la resistencia óhmica ( $R_{OHM}$ ), la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{TC}$ ), la resistencia de la SEI ( $R_{SEI}$ ), y el coeficiente de difusión de Warburg. La Figura 3.15 representa un diagrama de Nyquist típico para materiales catódicos de baterías de ion de litio.



**Figura 3.15.** Diagrama de Nyquist típico para materiales activos de baterías de ion de litio

Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica llevadas a cabo en esta tesis se realizaron en un rango de frecuencia de 100 kHz – 10 mHz, usando una señal de voltaje AC con una amplitud de 10 mV.

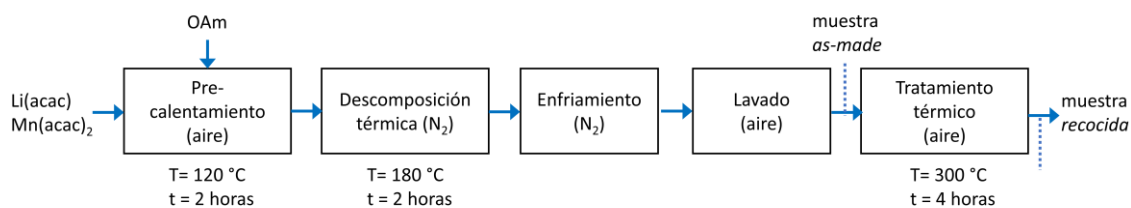
## Capítulo 4. Nanopartículas de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

### 4.1. Introducción

Como se mencionó en la sección 2.4, una de las estrategias utilizadas para dar solución a los problemas que presentan los materiales activos catódicos es disminuir el tamaño de partícula a escalas nanométricas. Por un lado, los materiales activos nanoestructurados exhiben caminos más cortos para la difusión del  $\text{Li}^+$  y conducción de electrones, resultando en un aumento en el coeficiente de difusión del  $\text{Li}^+$  y en la conductividad electrónica [105]. Por otro lado, la elevada proporción área/volumen que exhiben las nanopartículas incrementa el contacto entre el material activo y el electrodo, facilitando la migración del  $\text{Li}^+$  al electrolito. Como resultado, la cinética de las reacciones electroquímicas que tienen lugar durante los procesos de carga y descarga resulta beneficiada, posibilitando mayores velocidades de carga y descarga en comparación con los materiales en volumen y, en consecuencia, mayor densidad de potencia y potencia específica [41]. Adicionalmente, los materiales nanoestructurados presentan mayor facilidad para acomodar los cambios de volumen que ocurren durante la intercalación/desintercalación del  $\text{Li}^+$  ya que exhiben tiempos de relajación a la tensión más cortos [87]. Esto resulta en una mayor resistencia a la degradabilidad mecánica del electrodo, aumentando su vida útil. En este capítulo se describe el procedimiento experimental utilizado para la síntesis de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , como estrategia para dar solución a algunos de los problemas que presenta el material en volumen. Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, microestructural, química y morfológica, y la evaluación electroquímica de las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como material activo para cátodos de baterías de ion de litio.

### 4.2. Síntesis

La síntesis de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se llevó a cabo mediante un método de descomposición térmica asistida por surfactantes, seguido de tratamiento térmico en aire (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Diagrama del procedimiento experimental para la obtención de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

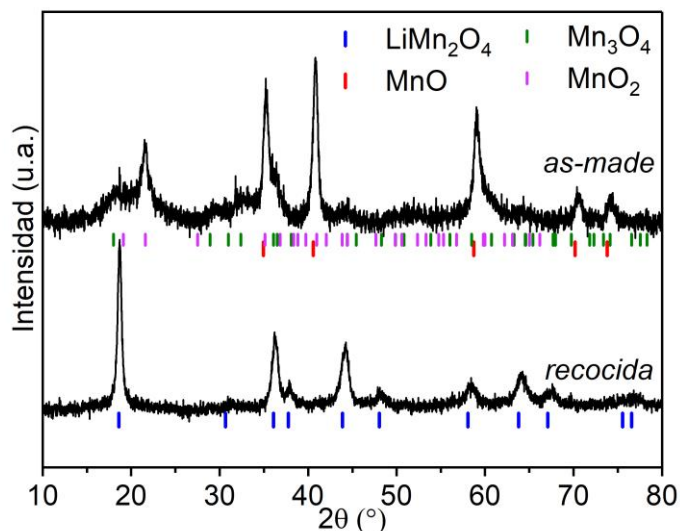
Inicialmente, los acetilacetatos de litio (2 mmol) y manganeso (4 mmol) se mezclaron con oleilamina (47 mL) bajo agitación mecánica constante y se sometieron a un precalentamiento a 120 °C durante 2 horas con el fin de eliminar la humedad contenida en la mezcla. En esta etapa, el balón está abierto al aire y se mantiene un flujo bajo de  $\text{N}_2$  ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ). Para iniciar la etapa de descomposición térmica, se conectó el tubo condensador al balón y se incrementó la temperatura a 180 °C utilizando una velocidad de calentamiento de  $30 \text{ °C min}^{-1}$ . Esta condición de reflujo se mantuvo durante 2 horas. Una vez completada la etapa de descomposición térmica, la mezcla continuó bajo flujo de  $\text{N}_2$  hasta alcanzar la temperatura ambiente. A continuación, se realizó el lavado (como se describió en la sección 3.1.2) con el fin de retirar componentes orgánicos residuales de la síntesis, obteniéndose la muestra *as-made*. Esta muestra se sometió a tratamiento térmico en aire a 300 °C durante 4 horas y finalmente se obtuvo la muestra *recocida*. Ambas muestras se caracterizaron estructural y morfológicamente. La evaluación de las propiedades electroquímicas se realizó sólo a la muestra *recocida*.

### 4.3. Caracterización estructural y química

#### 4.3.1. Difracción de rayos X

La Figura 4.2 presenta los patrones de DRX de las muestras *as-made* y *recocida*. Para comparar, se muestran las reflexiones de las fases:  $\text{MnO}$   $Fm-3m$  (JCPDS-ICDD #00-007-

0230),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  *I41/amd* (JCPDS-ICDD #00-024-0734),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  *Fd-3m* (JCPDS-ICDD #00-035-0782) y  $\text{MnO}_2$  *Pbmn* (JCPDS-ICDD #01-073-1539).



**Figura 4.2.** Patrones de DRX para las muestras as-made y recocida.

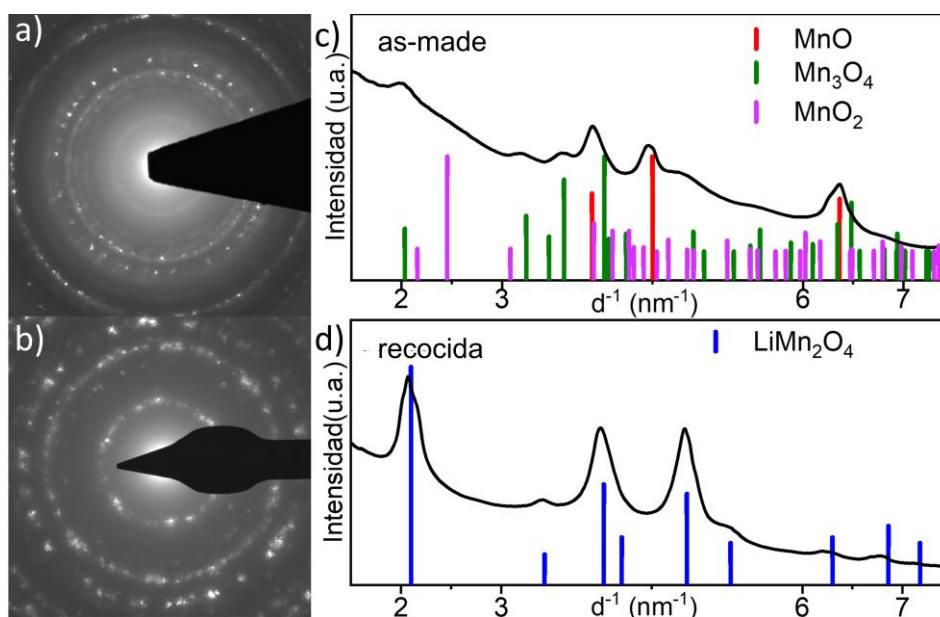
Para la muestra as-made se observa que las reflexiones de mayor intensidad corresponden a la fase  $\text{MnO}$ . El resto de las reflexiones son consistentes con las fases  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$  ortorrómbico. Esto indica que, a pesar de que el flujo de  $\text{N}_2$  y la oleilamina promueven una atmósfera reductora durante la etapa de descomposición térmica [106–108], la muestra sufrió una oxidación parcial: una fracción de los iones  $\text{Mn}^{2+}$  se oxidó a  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ . Este proceso de oxidación pudo haber ocurrido probablemente durante el lavado. Es importante mencionar que durante la etapa de descomposición térmica se mantiene una atmósfera reductora para evitar la oxidación de compuestos orgánicos que intervienen en el control del tamaño, morfología y dispersión de tamaño de las nanopartículas. Es importante señalar que las fases identificadas en el difractograma de la muestra as-made no contienen  $\text{Li}$ . Estudios previos han reportado la sustitución del  $\text{Mn}$  por  $\text{Li}$  en los óxidos de manganeso, pudiendo alcanzar hasta un 50% la sustitución del  $\text{Li}$  en  $\text{MnO}$  [109–112]. En este sentido, se realizó el refinamiento de la celda unidad del  $\text{MnO}$  a partir del difractograma de la muestra as-made usando el programa *CELREF* [113], obteniéndose un parámetro de red  $a = 4,429$  Å. Dicho valor es menor al reportado para el  $\text{MnO}$  (4,446 Å) [114], y comparable con el valor reportado para soluciones sólidas de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  con  $x = 0,05$  (4,428 Å) [109]. Cabe

mencionar que el parámetro de red muestra una tendencia decreciente con  $x$  creciente. Además, la sustitución del Mn por Li en el MnO origina una disminución en el parámetro de red debido a que el Li tiene menor radio atómico que el Mn. De esta manera, el valor de  $a$  estimado para el MnO podría ser un indicativo de que el Li está formando una solución sólida con los óxidos de Mn en la muestra *as-made*. Por otro lado, la región  $2\theta$  comprendida entre  $15^\circ$  y  $26^\circ$  exhibe una reflexión ancha, sugiriendo la presencia de residuos carbonáceos u orgánicos amorfos provenientes de la síntesis.

En el difractograma de la muestra recocida, todas las reflexiones son consistentes con la fase espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , indicando que el tratamiento térmico en aire promovió un proceso adicional de oxidación del  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ . Además, la identificación de esta fase confirma la presencia de Li en la muestra *as-made*.

### 4.3.2. Difracción de electrones

Para confirmar los resultados obtenidos mediante DRX, se analizó la estructura cristalina de las muestras por difracción de electrones de área seleccionada (SAED). En la Figura 4.3, se muestran los patrones de difracción de electrones de las muestras *as-made* y recocida, junto a sus respectivos perfiles rotacionales de intensidad. Ambos patrones presentan anillos típicos de muestras policristalinas. Las reflexiones observadas en el perfil rotacional de la muestra *as-made* (Figura 4.3b) son consistentes con las fases MnO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$  ortorrómbico. Por otro lado, todas las reflexiones observadas en el perfil rotacional correspondiente a la muestra recocida (Figura 4.3c) se pueden asignar a la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos del análisis de DRX (Figura 4.2).

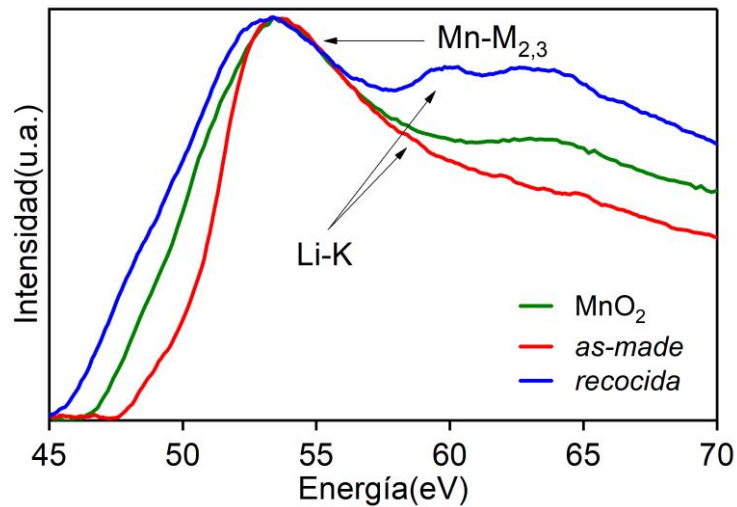


**Figura 4.3.** Patrones de difracción de electrones de las muestras a) as-made y b) recocida. c) y d) perfiles rotacionales de intensidad respectivos.

### 4.3.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

Con el fin de analizar la presencia de Litio en la muestra as-made, se adquirieron espectros de EELS para las muestras as-made y recocida en la región de energía que contiene los bordes Li-K y Mn-M<sub>2,3</sub>. La Figura 4.4 muestra ambos espectros y un espectro de referencia para el MnO<sub>2</sub> masivo. Este último se usó como referencia ya que no se encontraron espectros de otros compuestos que contengan Mn en esta región de energía. En ~53,6 eV se observan claramente los bordes Mn-M<sub>2,3</sub> en los tres espectros. El borde K del Li se observa claramente en el espectro de la muestra recocida a ~59,7 eV. Sin embargo, en la muestra as-made, éste se detectó por un cambio en la pendiente del espectro a ~58,7 eV. La estructura del borde K del Li es fuertemente dependiente de la coordinación del Li y puede variar tanto en energía (entre ~ 55 y 60 eV) como en ancho [48,115,116]. Considerando que la estructura de defectos intrínsecos en el MnO debido a vacancias de Mn proporciona diferentes entornos locales de coordinación [117–119] y que EELS es sensible a la coordinación local del átomo excitado, la ausencia de una estructura bien definida para el borde K del Li es consistente con que el Li esté formando una solución sólida con los óxidos de manganeso y que, en consecuencia, refleje el desorden en la estructura cristalina del MnO y las variaciones en la estructura electrónica.





**Figura 4.4.** Espectros de EELS para las muestras as-made, recocida y espectro de referencia para  $\text{MnO}_2$ .

## 4.4. Evaluación morfológica

### 4.4.1. Estudio de la muestra as-made

Las Figura 4.5.a y Figura 4.5.b presentan imágenes de TEM de la muestra as-made. Las nanopartículas tienen forma redondeada y en algunas se puede observar una estructura de tipo *core/shell*. Para estudiar la distribución de tamaño, se midieron las dimensiones de aproximadamente 600 nanopartículas. El histograma de distribución de tamaño que se muestra en la Figura 4.5.c se construyó considerando el promedio aritmético de las dimensiones de cada partícula y se ajustó con una función log-normal, de acuerdo con la ecuación:

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{x}{x_0}\right)}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

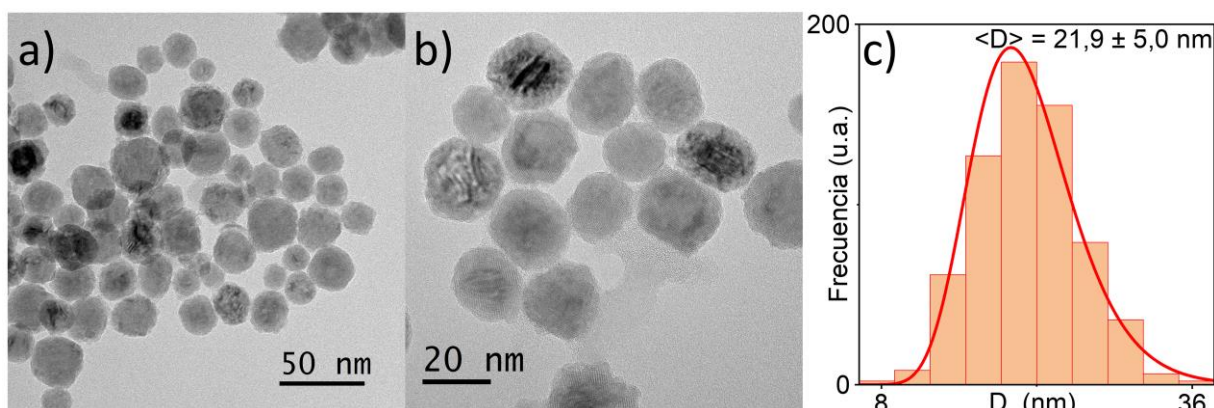
donde  $x_0$  representa la mediana y  $\sigma$  su dispersión. La media de  $\langle x \rangle$  se obtiene a partir de:

$$\langle x \rangle = x_0 \exp(\sigma^2/2) \quad (4.2)$$

y la desviación estándar se obtiene mediante:

$$\sigma_x = \langle x \rangle \sqrt{\exp(\sigma^2) - 1} \quad (4.3)$$

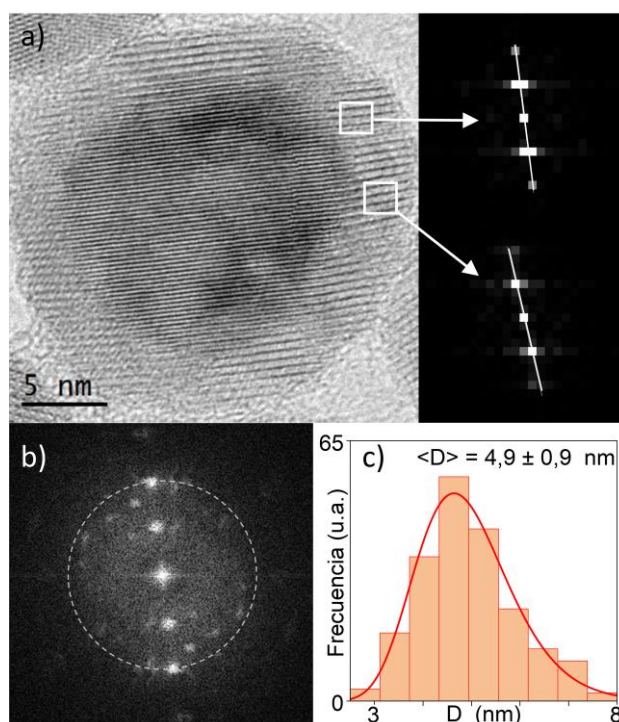
Se obtuvo un diámetro medio  $\langle D \rangle = 21,9 \pm 5,0$  nm. Para estudiar la distribución de tamaño de todas las muestras de esta tesis se siguió un procedimiento similar al descrito para esta muestra.



**Figura 4.5.** a) y b) Imágenes de TEM de la muestra as-made. c) histograma de distribución de tamaño. La línea roja corresponde al ajuste con una función log-normal

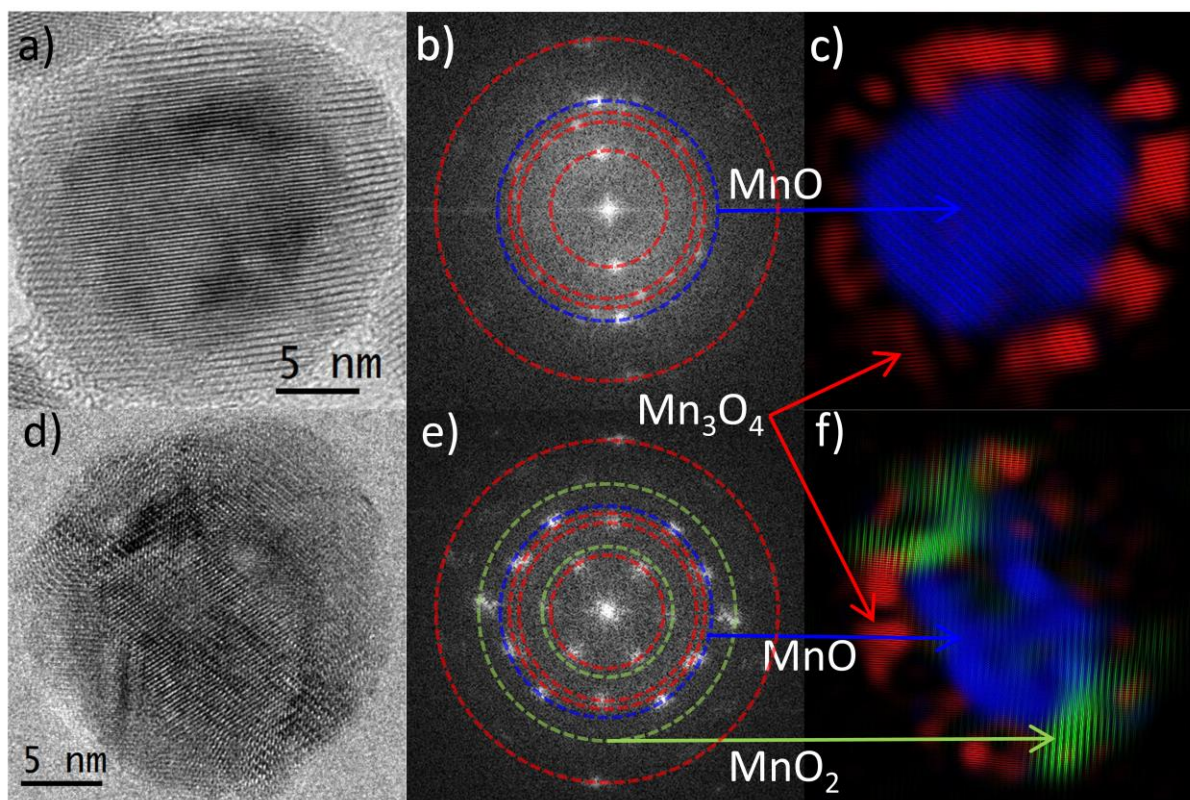
Con el fin de realizar un estudio detallado de la morfología de las nanopartículas, se analizaron imágenes de TEM de alta resolución. En la Figura 4.6. se muestra la imagen de una nanopartícula en la que se evidencia claramente la estructura *core/shell*. Al analizar la FFT de esta imagen (Figura 4.6.) se puede observar que las reflexiones correspondientes a la fase MnO (señaladas con un círculo) son más intensas y definidas que el resto de las reflexiones, asignadas a la fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , las cuales son más difusas y en algunos casos presentan pequeñas elongaciones, indicando dominios cristalinos de menor tamaño con variaciones muy leves en sus orientaciones. Esta observación es consistente con el difractograma de la Figura 4.2a. Un análisis exhaustivo en la cáscara de la nanopartícula reveló estos cambios en la orientación de los planos, los cuales pudieron confirmarse estudiando la FFT de pequeñas regiones de la cáscara, como se muestra a la derecha de la imagen. Para esas regiones la diferencia entre las pendientes de las líneas blancas es de aproximadamente  $6^\circ$ . Esto sugiere que la cáscara consiste en un empaquetamiento de nanopartículas más pequeñas. El tamaño de estas nanopartículas se evaluó ajustando una

función log-normal (línea roja) al histograma de distribución de tamaño mostrado en la Figura 4.6., del cual se estimó un diámetro medio  $\langle D \rangle = 4,9 \pm 0,9$  nm.



**Figura 4.6.** a) Imagen de TEM de alta resolución de la muestra as-made. Los recuadros a la derecha muestran las FFT de las regiones señaladas. b) FFT de a). c) histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas que forman la cáscara.

Para estudiar la distribución espacial de las fases detectadas por difracción, se realizaron análisis de distintas nanopartículas segmentando imágenes de TEM a partir de las FFT de toda la partícula. A modo de ejemplo, en las Figura 4.7a y Figura 4.7d se muestran dos nanopartículas con sus correspondientes FFT (Figura 4.7b y Figura 4.7e). El proceso de segmentación consiste en seleccionar en la FFT el conjunto de reflexiones asignadas a cada fase y mediante la transformada de Fourier inversa determinar su distribución espacial. De este modo es posible reconstruir la imagen en función de las contribuciones de  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ . Este análisis reveló que las nanopartículas están formadas por un núcleo de  $\text{MnO}$  rodeado de una cáscara policristalina de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , excepto en algunos casos (aproximadamente el 14% de las nanopartículas) en los que la cáscara contiene las fases  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$  (Figura 4.7c y Figura 4.7f).



**Figura 4.7.** a) y d) Imágenes de TEM de alta resolución de la muestra as-made. b) y e) FFT de las figuras a) y d), respectivamente; c) y f) imágenes reconstruidas a partir de reflexiones seleccionadas de b) y e), respectivamente.

#### 4.4.2. Metodología para el análisis morfológico de las partículas *core/shell*

La inspección visual de las nanopartículas revela en algunos casos formas irregulares para el núcleo y una distribución no uniforme en el espesor de la cáscara, dificultando la identificación de la interfaz entre el núcleo y la cáscara. Por lo tanto, para analizar la métrica de los componentes (núcleo y cáscara) se consideraron diferentes procedimientos y se evaluó la potencialidad de cada uno de estos para brindar una descripción robusta. Estos métodos están basados en dos criterios:

- 1) *Inspección visual del contraste de las imágenes.* Inicialmente se utilizó una aproximación, comúnmente empleada, basada en la inspección visual del

contraste de las imágenes. Para este criterio se utilizaron distintos procedimientos que se desarrollan a continuación.

- 2) *Segmentación de imágenes* utilizando el procedimiento descrito en la sección previa (4.4.1) e ilustrado en la Figura 4.7.

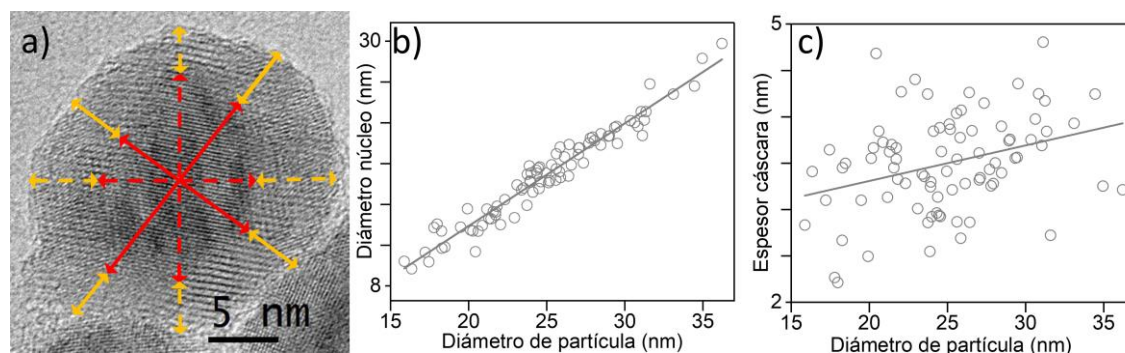
### *Inspección visual del contraste de las imágenes*

#### *Método 1: Evaluación de la cáscara por diferencia*

En este procedimiento las dimensiones del núcleo y de la cáscara se determinaron mediante la diferencia entre la longitud total de la nanopartícula y el núcleo, evaluados a lo largo de las direcciones más larga y más corta de la partícula (líneas continuas) como se indica en la Figura 4.8a. Se consideraron imágenes de TEM de 83 nanopartículas que corresponden a datos tanto de baja magnificación como de alta resolución. En la figura 4.8b se muestra el diámetro equivalente del núcleo (correspondiente al promedio aritmético de las dimensiones principales) y en la figura 4.8c el espesor de la cáscara, ambas en función del diámetro total de partícula. Las líneas corresponden al ajuste lineal de los datos. Se observa un alto grado de dispersión en los resultados obtenidos para la cáscara.

Alternativamente, se determinó el espesor de la cáscara mediante la diferencia entre la longitud total de la nanopartícula y el núcleo evaluados a lo largo de las direcciones más larga y más corta del núcleo (líneas punteadas) obteniéndose una dispersión similar a la obtenida por el procedimiento anterior, por lo que solo se muestra el gráfico correspondiente a dicho procedimiento.

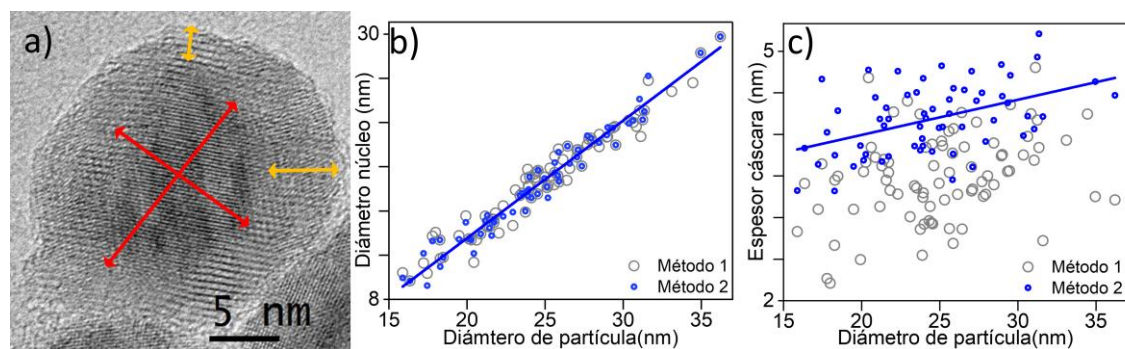
Un análisis exhaustivo indicó que el alto grado de dispersión podría deberse a dificultades en la identificación visual del núcleo y de la cáscara debida a la presencia de franjas de Moiré en algunas nanopartículas o por efectos de defoco.



**Figura 4.8.** a) Esquema de medición según el método 1. b) y c) diámetro del núcleo y espesor de la cáscara, respectivamente, en función del diámetro total de partícula.

#### *Método 2: Evaluación de la cáscara en forma independiente*

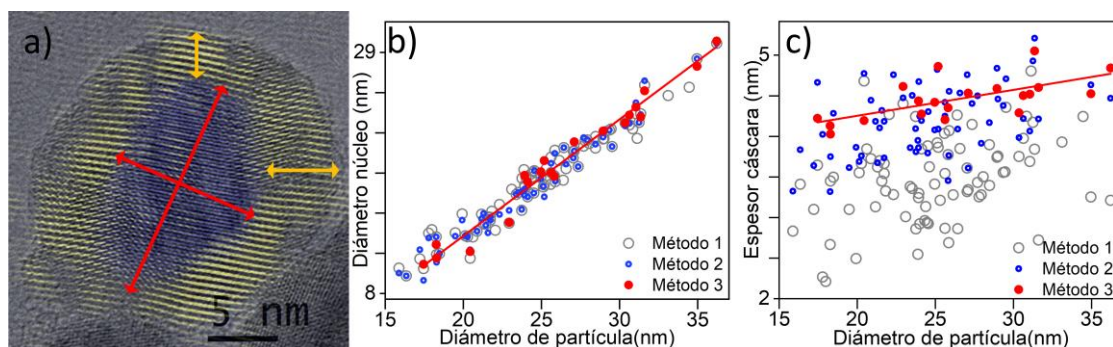
En este procedimiento, el diámetro del núcleo se determinó tomando en cuenta sus dimensiones principales, mientras que el espesor de la cáscara se estimó a partir de un promedio aritmético entre el espesor más delgado y el más ancho, como se indica en la Figura 4.9a. Con el fin de obtener una descripción más precisa, se descartaron nanopartículas de imágenes de baja magnificación e imágenes de alta resolución que por efectos de defoco o presencia de franjas de Moiré no presentaban un núcleo bien definido. De esta manera, el análisis se redujo a 59 nanopartículas. En las Figura 4.9b y Figura 4.9c se muestran los resultados obtenidos a partir de las metodologías 1 y 2, en función del tamaño total de partícula, evaluado éste último de la misma forma que en el método anterior. Las líneas azules corresponden al ajuste lineal de los datos obtenidos a partir del método 2. Si bien se observa una mejora parcial, los datos aún presentan un alto grado de dispersión para la cáscara.



**Figura 4.9.** a) Esquema de medición según el método 2. b) y c) diámetro del núcleo y espesor de la cáscara, respectivamente, en función del diámetro total de partícula

Segmentación de la imagen*Método 3*

En este método sólo se consideraron aquellas partículas en las cuales se pudo definir con precisión la ubicación del núcleo luego de segmentar las imágenes según el procedimiento descrito en la sección 4.4.1. En tal sentido, se analizaron únicamente 19 nanopartículas. En la Figura 4.10a, se muestra la superposición del núcleo y la cáscara sobre la imagen de TEM, lo cual permite identificar y medir con mayor precisión las dimensiones del núcleo y de la cáscara de las nanopartículas. Al igual que en el método anterior, el espesor de la cáscara se evaluó tomando en cuenta el promedio aritmético entre el espesor más delgado y el más ancho, mientras que el diámetro del núcleo se evaluó considerando sus direcciones principales. En las Figura 4.10b y Figura 4.10c se muestran los resultados obtenidos a partir de los 3 métodos utilizados. Las líneas rojas corresponden al ajuste lineal de los datos obtenidos según la metodología 3. Se puede observar que los datos presentan una tendencia lineal con muy baja dispersión en comparación con los métodos anteriores. Si bien este procedimiento implica un mayor tiempo de análisis, la rigurosidad del mismo permite obtener resultados más precisos.



**Figura 4.10.** a) Esquema de medición según el método 3. b) y c) diámetro del núcleo y espesor de la cáscara, respectivamente, en función del diámetro total de partícula.

La inspección visual de los gráficos muestra que la dispersión disminuye en función de la metodología utilizada, lo cual se refleja al evaluar la bondad del ajuste a partir del  $\chi^2$ , cuyos valores se muestran en la Tabla 4. 1. Por lo tanto, se concluye que el método 3 proporciona una mayor precisión en la determinación de las dimensiones del núcleo y la cáscara.

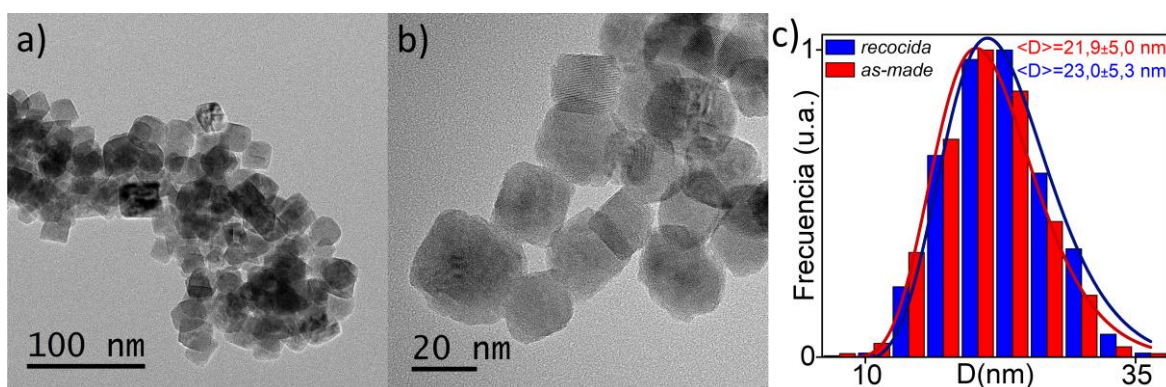
Parámetro	Método 1		Método 2		Método 3	
	Núcleo	Cáscara	Núcleo	Cáscara	Núcleo	Cáscara
$\chi^2$	4,93	5,87	3,22	2,08	0,52	0,12

**Tabla 4. 1.** Valores de  $\chi^2$  para el ajuste lineal de los datos obtenidos usando las 3 metodologías.

Finalmente, a partir de la metodología 3 se determinó que el diámetro del núcleo aumenta en  $\sim 1,00$  nm por cada 1 nm de incremento en el diámetro de la nanopartícula, mientras que el espesor de la cáscara aumenta en  $\sim 0,03$  nm por cada 1 nm de incremento en el diámetro de la nanopartícula.

#### 4.4.3. Estudio de la muestra recocida

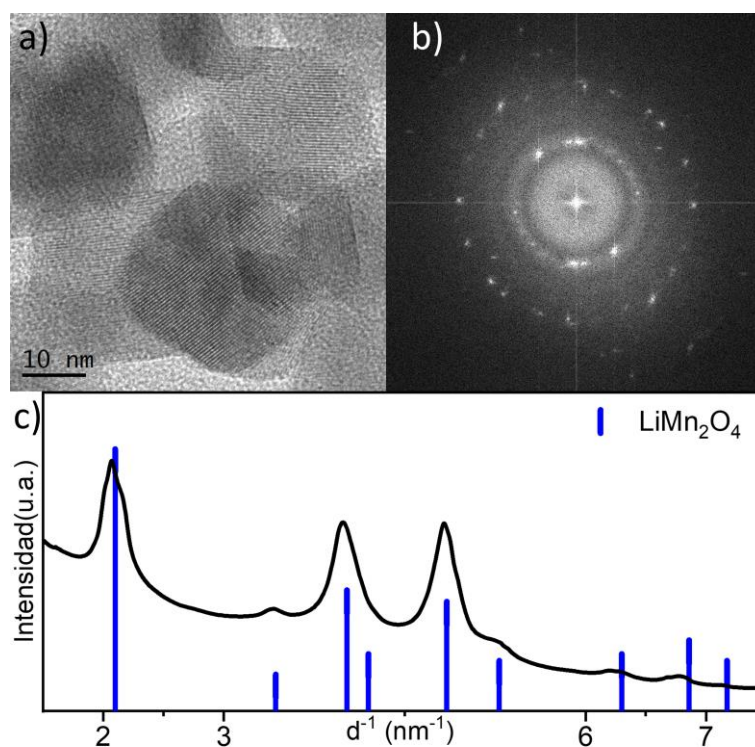
En las Figura 4.11a y Figura 4.11b, se muestran imágenes de TEM de la muestra recocida. Luego del tratamiento térmico en aire, las nanopartículas no conservan la estructura de tipo *core/shell* observada en la muestra as-made, sino que evolucionan a nanopartículas monofásicas, facetadas y con contraste uniforme. Del ajuste del histograma de distribución de tamaño mostrado en la Figura 4.11c mediante una función log-normal (línea continua) se determinó un diámetro medio  $\langle D \rangle = 23,0 \pm 5,3$  nm. Al comparar con la muestra as-made (barras rojas), se observa que la forma del histograma se mantiene luego del tratamiento térmico en aire, incrementándose solamente el diámetro medio de las nanopartículas en  $\sim 1$  nm.



**Figura 4.11.** a) y b) Imágenes de TEM de la muestra recocida. c) Histograma de distribución de tamaño para las muestras recocida y as-made.



En la Figura 4.12a, se muestra una imagen de TEM de alta resolución de la muestra recocida. La FFT de la imagen se presenta en la Figura 4.12b. La Figura 4.12c muestra el correspondiente perfil rotacional donde todas las reflexiones observadas pueden asignarse a la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , lo cual se corresponde con los resultados obtenidos a partir de los análisis de DRX y SAED.

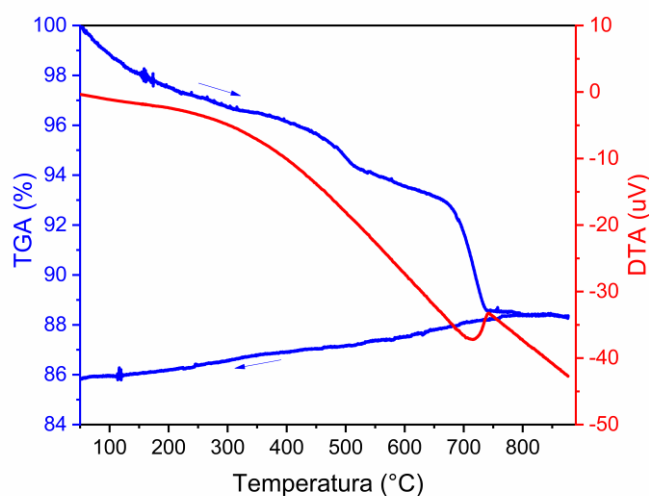


**Figura 4.12.** a) Imagen de TEM de alta resolución de la muestra recocida. b) FFT de a). c) Perfil rotacional de intensidad de b).

## 4.5. Análisis TGA/DTA

Con el fin de analizar la proporción de compuestos orgánicos residuales de la síntesis en la masa total de la muestra recocida, se llevó a cabo un análisis TGA/DTA bajo las condiciones experimentales mencionadas en la sección 3.2.4. En la Figura 4.13 se muestran las curvas obtenidas. Las características de ambas curvas indican la presencia de procesos de pérdida de masa debido a la evaporación/descomposición de diferentes compuestos. En la curva correspondiente al DTA (línea roja) se observa un pico ancho endotérmico, con un

máximo marcado en torno a  $720^\circ\text{C}$ . En paralelo, la curva correspondiente al TGA (línea azul) muestra diferentes procesos de pérdida de masa: el primer proceso se encuentra entre la temperatura mínima y  $250^\circ\text{C}$  y está relacionado a la eliminación de humedad, agua químicamente ligada y/o solventes volátiles; el segundo proceso está entre  $250^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  y está asociado a la descomposición o evaporación de materia orgánica residual (especialmente oleilamina adsorbida por el material); finalmente, el tercer proceso termina en  $\sim 750^\circ\text{C}$ , con una marcada pérdida de masa en torno a  $700^\circ\text{C}$ , relacionada a la eliminación del material resultante de la carbonización de los compuestos orgánicos (grafito). Este hecho se ve reflejado en el pico endotérmico angosto de la curva DTA a  $720^\circ\text{C}$ . En la curva de enfriamiento, se observa una pérdida de masa continua, posiblemente asociada a procesos de desorción. A partir de este análisis se determinó que la contribución de material orgánico a la masa de la muestra recocida es de 14,4%. Este resultado se utilizó para corregir los valores de capacidad de descarga que se describen en la siguiente sección.



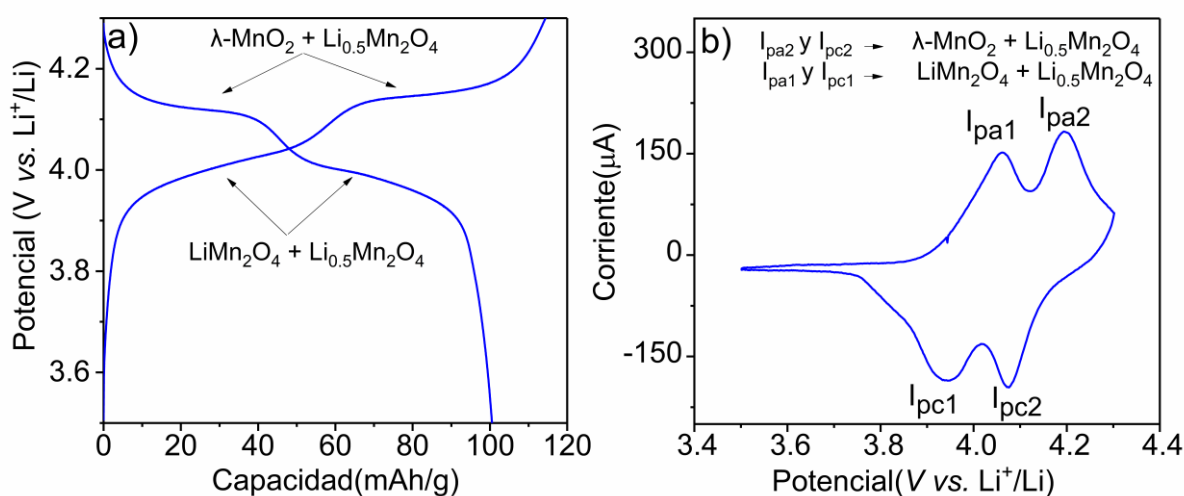
**Figura 4.13.** Curvas TGA/DTA de la muestra recocida

## 4.6. Caracterización electroquímica

Para realizar la caracterización electroquímica, se preparó el electrodo de trabajo utilizando únicamente la muestra recocida y se ensambló la celda como se describe en la sección 3.3.1.

### 4.6.1. Ciclado galvanostático de carga y descarga

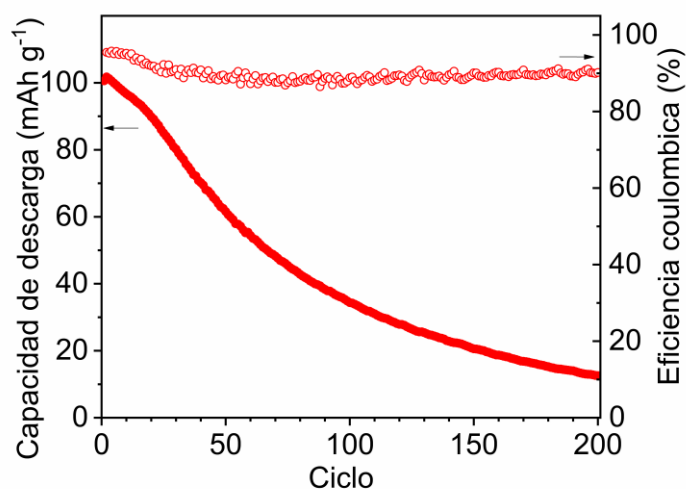
En la Figura 4.14a se muestran las curvas de carga y descarga galvanostática obtenidas en el ciclo inicial bajo las condiciones experimentales mencionadas en la sección 3.3.2. Las curvas exhiben dos *plateaus* de potencial aproximadamente a  $\sim 3.95$  V y  $\sim 4.15$  V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , característicos de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . El primer *plateau* ( $\sim 4.15$  V) representa la región de equilibrio en la que coexisten las fases  $\lambda\text{-MnO}_2$  y  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . En esta región ocurre la intercalación/desintercalación de la mitad de los iones  $\text{Li}^+$  de la espinela. En el segundo *plateau* ( $\sim 3.95$  V) ocurre la intercalación/desintercalación de la otra mitad de los iones  $\text{Li}^+$  de la espinela. En esta región de equilibrio coexisten las fases  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Estos *plateaus* se corresponden con los picos anódicos y catódicos ( $I_{\text{pa}1}$ ,  $I_{\text{pa}2}$ ,  $I_{\text{pc}1}$ ,  $I_{\text{pc}2}$ ) que exhibe el voltamperograma cíclico mostrado en la Figura 4.14b, y que indican los potenciales a los cuales ocurren las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción que rigen el proceso de carga y descarga de la celda.



**Figura 4.14.** a) Ciclo inicial de carga y descarga galvanostática a 0.1C de la muestra recocida. b) Voltamperograma cíclico adquirido a  $0.15 \text{ mV s}^{-1}$ .

La Figura 4.15, muestra las curvas de la capacidad de descarga y eficiencia coulombica durante 200 ciclos. La capacidad de descarga inicial fue de  $100.5 \text{ mAh g}^{-1}$ . Sin embargo, se observó una pérdida de capacidad pronunciada durante el ciclado, llegando a retener solo un 12% de la capacidad de descarga inicial en el último ciclo. Esto es indicativo

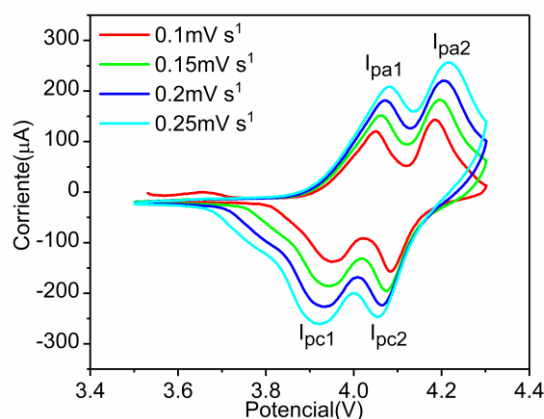
de algún mecanismo de degradación del material durante el ciclado, posiblemente debido a la disolución del Mn en el electrolito. Por otro lado, la eficiencia coulombica disminuye al valor de 95% en los primeros 20 ciclos y luego se mantiene aproximadamente constante en 90% hasta el ciclo 200, indicando que la reversibilidad electroquímica del electrodo resulta afectada por la degradación del material.



**Figura 4.15.** Curvas de retención de la capacidad de descarga y eficiencia coulombica

#### 4.6.2. Voltamperometría cíclica

Con el objetivo de estudiar los mecanismos que controlan la cinética de las reacciones electroquímicas del proceso de carga y descarga, se realizaron voltamperometrías cíclicas a distintas velocidades de barrido entre 0,1 y 0,3  $\text{mV s}^{-1}$  (Figura 4.16).



**Figura 4.16.** Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido

El desplazamiento de los picos anódicos a potenciales mayores y de los picos catódicos a potenciales menores en función de la velocidad de barrido es indicativo de un proceso cuasi-reversible que presenta limitaciones en la cinética de transferencia de electrones [101]. En este caso, la limitación viene dada por el proceso de intercalación del  $\text{Li}^+$ . En dicho proceso, los iones  $\text{Li}^+$  que ocupan sitios de intercalación en la superficie del material activo deben difundir dentro de la estructura, de manera que estos sitios superficiales estén disponibles nuevamente para intercalar más iones, generando así una corriente faradaica. Este proceso es considerablemente más lento que el transporte de los iones de litio desde el electrolito hacia la superficie del electrodo.

Analizando la dependencia de la corriente de pico ( $I_p$ ) con la velocidad de barrido ( $v$ ) es posible determinar si la corriente generada está controlada totalmente por procesos difusivos. Debido a que la voltamperometría cíclica es una técnica potenciodinámica, dicha dependencia obedece una ley de potencia de acuerdo con la ecuación:

$$I_p = av^b \quad (4.4)$$

donde  $a$  y  $b$  son parámetros ajustables. En un sistema donde el almacenamiento de carga está controlado en su totalidad por procesos difusivos, la corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $I_p \propto v^{0.5}$ ), de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik [120,121]:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4.5)$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $A$  es la superficie del electrodo,  $C$  es la concentración de  $\text{Li}^+$  en el material activo,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $v$  es la velocidad de barrido.

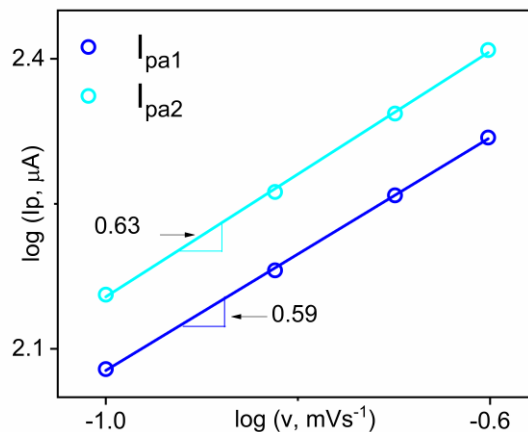
Por otro lado, en los procesos capacitivos la corriente es proporcional a la velocidad de barrido ( $I_p \propto v$ ), según la ecuación [100,122]:

$$i_p = v C_d A \quad (4.6)$$

donde  $C_d$  corresponde a la capacitancia.

De manera que, para sistemas controlados por procesos de difusión,  $b = 0,5$ , mientras que en sistemas dominados por procesos capacitivos  $b = 1$ . Si el valor de  $b$  está entre 0,5 y 1, hay contribución de ambos procesos [123–126].

El valor de  $b$  puede estimarse calculando la pendiente de la curva logarítmica de las corrientes de pico en función de la velocidad de barrido. En la Figura 4.17, se muestran los valores de  $b$  estimados a partir de los picos anódicos de corriente.



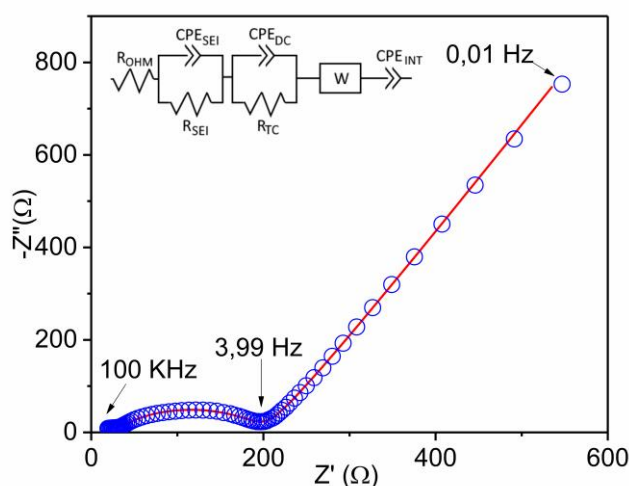
**Figura 4.17.** Curvas logarítmicas  $I_p$  vs.  $v$ .  $I_{pa1}$  e  $I_{pa2}$  corresponden a las corrientes de pico anódico 1 y 2.

En este caso, los valores obtenidos ( $b=0.59$  y  $b=0.63$ ) sugieren que el almacenamiento de carga está limitado principalmente por la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  en el

material activo. Sin embargo, hay además una contribución capacitiva. En materiales activos nanoestructurados, esta contribución se atribuye a un proceso faradaico denominado pseudocapacitancia de intercalación. En este proceso, que se atribuye a materiales activos con elevados coeficientes de difusión para el  $\text{Li}^+$ , la intercalación/desintercalación de los iones  $\text{Li}^+$  se lleva a cabo sin generar transiciones de fase [123,125–128].

### 4.6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Con el fin de estudiar más detalladamente la cinética de las reacciones electroquímicas durante el proceso de carga y descarga del material, se realizó un análisis EIS bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 3.3.4. La medición se realizó al final del décimo ciclo de carga y descarga, a un potencial de 3.5 V. La Figura 4.18, presenta el diagrama de Nyquist obtenido. El ajuste del espectro se realizó utilizando el circuito equivalente que se muestra en el inset de la figura.



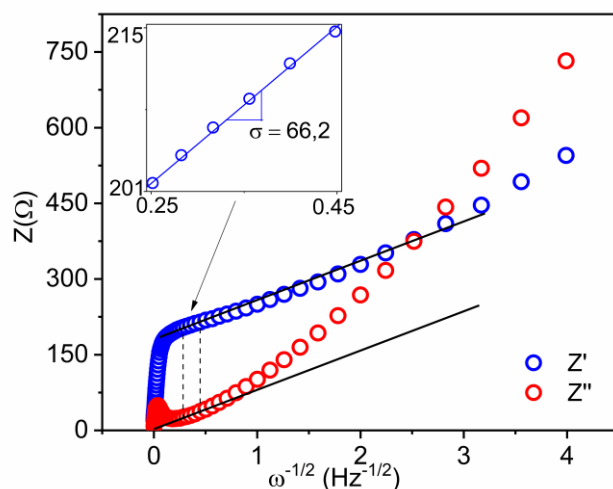
**Figura 4.18.** Diagrama de Nyquist del análisis EIS. La línea roja corresponde al ajuste realizado utilizando el circuito equivalente que se muestra en el inset.

La resistencia óhmica de la celda está representada por  $R_{OHM}$  y corresponde a la suma de la resistencia del electrolito, la resistencia del colector de corriente, la resistencia del material activo y la resistencia de transición entre el material activo y el colector de corriente.

El conjunto  $R_{\text{SEI}} - CPE_{\text{SEI}}$  describe la migración del  $\text{Li}^+$  a través de la película SEI. El conjunto  $R_{\text{TC}} - CPE_{\text{DC}}$  describe la reacción de transferencia de carga, donde  $R_{\text{TC}}$  es la resistencia a la transferencia de carga y  $CPE_{\text{DC}}$  corresponde a la capacitancia de la doble capa eléctrica. La difusión en estado sólido del  $\text{Li}^+$  en el material activo está representada por  $W$ .  $CPE_{\text{int}}$  corresponde a la pseudocapacitancia de intercalación [120,129–131].

A partir del ajuste del espectro se estimaron los valores de resistencia óhmica ( $R_{\text{OHM}} = 9 \Omega$ ), resistencia de la SEI ( $R_{\text{SEI}} = 19 \Omega$ ) y resistencia a la transferencia de carga ( $R_{\text{CT}} = 170 \Omega$ ). Estos valores son comparables a los valores reportados en la bibliografía para el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoestructurado [102–104,132].

La región de baja frecuencia del diagrama de Nyquist se analizó en función de la dependencia de  $Z'$  y  $Z''$  con la raíz cuadrada de la frecuencia angular (Figura 4.19), con el fin de determinar el coeficiente de Warburg ( $\sigma$ ) y, posteriormente, el coeficiente de difusión del  $\text{Li}^+$ .



**Figura 4.19.** Dependencia de  $Z'$ ,  $Z''$  con  $\omega^{-1/2}$  en la región de baja frecuencia del espectro EIS. El inset corresponde a la región delimitada en la cual la dependencia de  $Z'$ ,  $Z''$  con  $\omega^{-1/2}$  es lineal

El valor de  $\sigma$  se estima a partir de la pendiente de las funciones que se muestran en la Figura 4.19, siempre y cuando se cumplan dos condiciones: 1) las partes lineales de  $Z'$  y  $Z''$  sean paralelas entre sí; 2) al extrapolar la parte lineal de  $Z''$ , la función cruce al eje X en  $\omega^{-1/2} = 0$  [120,133,134]. Para la muestra recocida, se obtuvo un valor de  $\sigma = 66,2$ .



Una vez determinado el valor de  $\sigma$ , es posible determinar un coeficiente de difusión aparente de Li<sup>+</sup> ( $D_{Li^+}$ ) a partir de la siguiente ecuación [120,133,135]:

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (4.7)$$

dónde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, F es la constante de Faraday, C es la concentración de Li<sup>+</sup> dentro del material activo del electrodo, n es el número de electrones transferidos durante las reacciones de oxidación y reducción, A es el área aparente del electrodo y  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg.

A partir de la ecuación 4.4, se obtuvo un  $D_{Li^+} = 3,53 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$  para la muestra recocida. Este valor es entre 5 y 6 órdenes de magnitud superior a los valores reportados en la bibliografía para el LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en volumen [120] y similar o superior en 2 o 3 órdenes de magnitud a aquellos reportados en la bibliografía para el LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestructurado [102,105,132], lo cual se atribuye a que las nanopartículas obtenidas presentan menor tamaño. El valor obtenido indica que las nanopartículas de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exhiben altas velocidades de carga y descarga, probablemente debido a que las nanopartículas presentan caminos cortos para la difusión del Li<sup>+</sup>.

## 4.7. Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizando un método basado en la descomposición térmica de precursores organometálicos asistido por surfactantes seguido de un tratamiento térmico en aire.

En una primera etapa de la síntesis (muestra as-made) se obtuvieron nanopartículas de estructura tipo *core/shell* con composición MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MnO<sub>2</sub>. La ausencia de fases litiadas en esta muestra se analizó de dos formas: 1) determinando el parámetro de red del MnO a partir del difractograma de rayos X, y 2) adquiriendo un espectro de EELS en la región de energía que contiene el borde K del Li. Los resultados obtenidos sugieren que el Li puede estar formando solución sólida con los óxidos de manganeso. Se analizaron imágenes de TEM de baja magnificación y de alta resolución para evaluar la morfología y la distribución espacial de las fases. Se determinó que las nanopartículas presentan un diámetro medio  $\langle D \rangle = 21,9 \pm 5,0 \text{ nm}$ , y que la cáscara consiste en un empaquetamiento de nanopartículas más pequeñas ( $\langle D_{cáscara} \rangle = 4,9 \pm 0,9 \text{ nm}$ ). Con el

objetivo de estimar las dimensiones del núcleo y de la cáscara se evaluaron dos procedimientos basados en el contraste de la imagen y uno en la segmentación de la imagen. Se determinó que éste último permite identificar y medir con mayor precisión las dimensiones del núcleo y de la cáscara.

Al someter la muestra as-made a tratamiento térmico en aire, se obtuvieron nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con un diámetro medio  $\langle D \rangle = 23,0 \pm 5,3$  nm. Si bien no hubo un aumento significativo en el diámetro medio con respecto a la muestra as-made, se observó un cambio en la morfología, evolucionando de nanopartículas *core-shell* a nanopartículas monofásicas facetadas.

La caracterización electroquímica reveló que las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  presentan una capacidad de descarga aceptable en el primer ciclo, sin embargo, ésta decae durante el ciclado hasta retener solo 12% de la capacidad inicial en el ciclo 200. Por otro lado, la eficiencia coulombica osciló entre 95% y 90%, sugiriendo cierto grado de irreversibilidad electroquímica durante el ciclado. Esto, en conjunto con el decaimiento en la capacidad específica puede estar relacionado con la degradación del electrodo, probablemente debido a la disolución del Mn en el electrolito.

Los mecanismos de reacción durante el ciclado se analizaron mediante voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido. Se determinó que si bien el proceso electroquímico está limitado por la difusión del  $\text{Li}^+$  en la estructura del material activo, hay una contribución capacitiva a la corriente. Esta contribución, denominada pseudocapacitancia de intercalación, se atribuye a la elevada proporción superficie/volumen que presentan los materiales nanoestructurados y, además, está relacionada con coeficientes de difusión de  $\text{Li}^+$  elevados. Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, se determinó que las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  presentan un coeficiente de difusión de  $\text{Li}^+$  elevado en comparación con los valores reportados en bibliografía para este material, indicando que el material exhibe altas velocidades de carga y descarga. De este resultado se desprende que este material tendría valores elevados de potencia específica y densidad de potencia.

## Capítulo 5. Nanopartículas *core/shell* de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>O

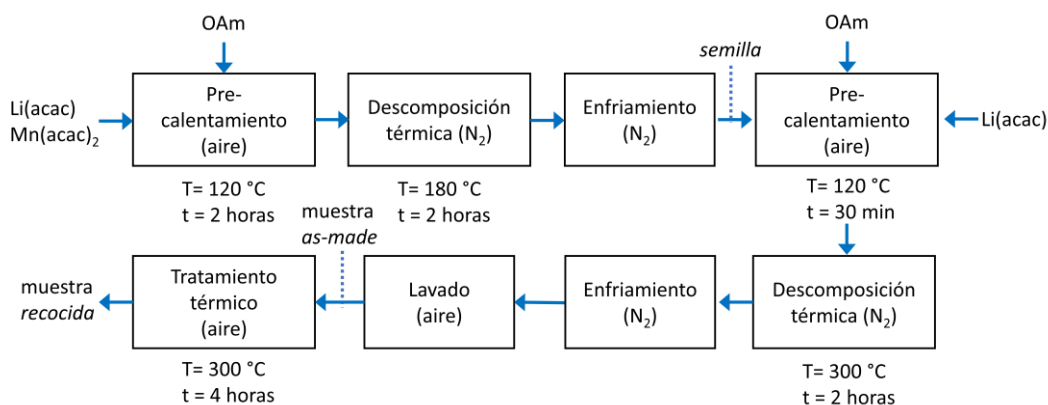
### 5.1. Introducción

La disolución del Mn en el electrolito es una de las principales causas de la degradación del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durante el ciclado [72,136], ya que altera la composición química en la superficie del material disminuyendo la cantidad de material activo disponible para ciclar. Además, el Mn disuelto migra a través del electrolito hacia el ánodo y se deposita en su superficie, resultando en un incremento de la impedancia del ánodo [137,138]. Estos dos factores afectan la ciclabilidad de la celda, generando la pérdida de capacidad específica de carga y descarga. En general, este problema se ha atribuido a la reacción de desproporción del Mn<sup>3+</sup> ( $2\text{Mn}^{3+}_{(s)} \rightarrow \text{Mn}^{4+}_{(s)} + \text{Mn}^{2+}_{(l)}$ ) con la subsecuente disolución del Mn<sup>2+</sup> en el electrolito [139,140]. Sin embargo, estudios recientes han propuesto que el Mn<sup>3+</sup> es más soluble que el Mn<sup>2+</sup>, basándose en la presencia de una fracción elevada de Mn<sup>3+</sup> en el electrolito [138,141–143]. Una de las estrategias que se ha utilizado para evitar la disolución del Mn en el electrolito consiste en recubrir la superficie del material con óxidos [80,144–146], fosfatos [147], fluoruros [148] o boratos [81] para evitar el contacto directo con el electrolito. En otros casos, se ha utilizado óxido de litio (Li<sub>2</sub>O) como recubrimiento y como aditivo en materiales catódicos y anódicos, para compensar la pérdida de Li durante el ciclado [149–151]. En este marco, y con el objetivo de explorar la capacidad del método de síntesis (descrito en la sección 3.1.2) para controlar la morfología, se sintetizaron nanopartículas *core/shell* consistentes en un núcleo de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recubierto por una cáscara de Li<sub>2</sub>O. En este capítulo se describe el procedimiento experimental utilizado y la caracterización estructural, microestructural, química y morfológica de la muestra antes y después del tratamiento térmico en aire. Además, se discuten los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica.

### 5.2. Síntesis

Las nanopartículas *core/shell* de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>O se sintetizaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en el diagrama de la Figura 5.1. Este proceso se

denomina crecimiento mediado por semilla y consta principalmente de dos etapas de descomposición térmica. En la primera etapa se obtienen las semillas (núcleo de las nanopartículas) y en la segunda etapa se realiza el recubrimiento de las mismas.



**Figura 5.1.** Diagrama del procedimiento experimental para la obtención de nanopartículas *core/shell* de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{O}$

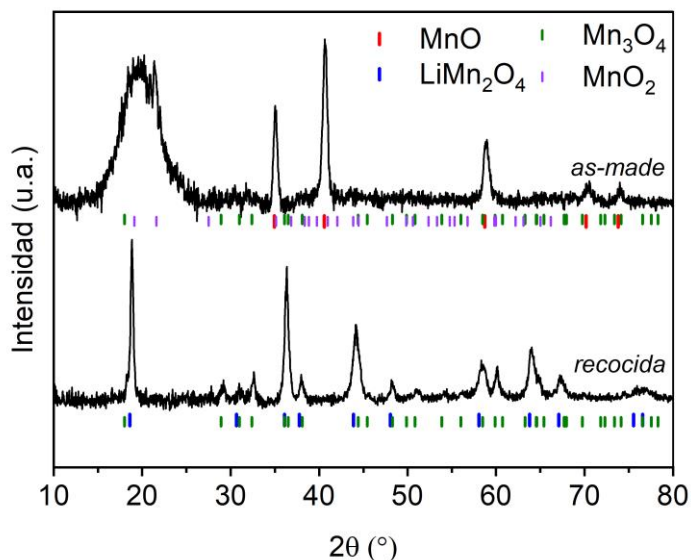
Las semillas se prepararon mediante un procedimiento similar al descrito en el capítulo 4 para la muestra *as-made*, utilizando las mismas cantidades de precursores y oleilamina, pero sin realizar el lavado. Una vez que la muestra se enfrió a temperatura ambiente, se agregó una cantidad adicional de oleilamina y de  $\text{Li}(\text{acac})$  para obtener una concentración de semillas del 10% v/v y 0.5mM de  $\text{Li}(\text{acac})$ . Esta mezcla se pre-calentó nuevamente a  $120^\circ\text{C}$  durante 30 min para evacuar la humedad. La segunda etapa de descomposición térmica se realizó usando una temperatura de reflujo de  $300^\circ\text{C}$  durante 2 horas. La mezcla resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , y posteriormente se realizó el lavado para retirar los residuos orgánicos de la síntesis. Esta muestra, denominada *as-made*, se sometió a un tratamiento térmico en aire a  $300^\circ\text{C}$  durante 4 horas para obtener finalmente la muestra recocida.

### 5.3. Caracterización estructural y química

#### 5.3.1. Difracción de rayos X

La Figura 5.2 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras *as-made* y recocida. Para comparar, se muestran las reflexiones de las fases:  $\text{MnO}$   $Fm-3m$  (JCPDS-

ICDD #00-007-0230),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   $I41/amd$  (JCPDS-ICDD #00-024-0734),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   $Fd-3m$  (JCPDS-ICDD #00-035-0782) y  $\text{MnO}_2$   $Pbmn$  (JCPDS-ICDD #01-073-1539).



**Figura 5.2.** Patrones de DRX para las muestras as-made y recocida.

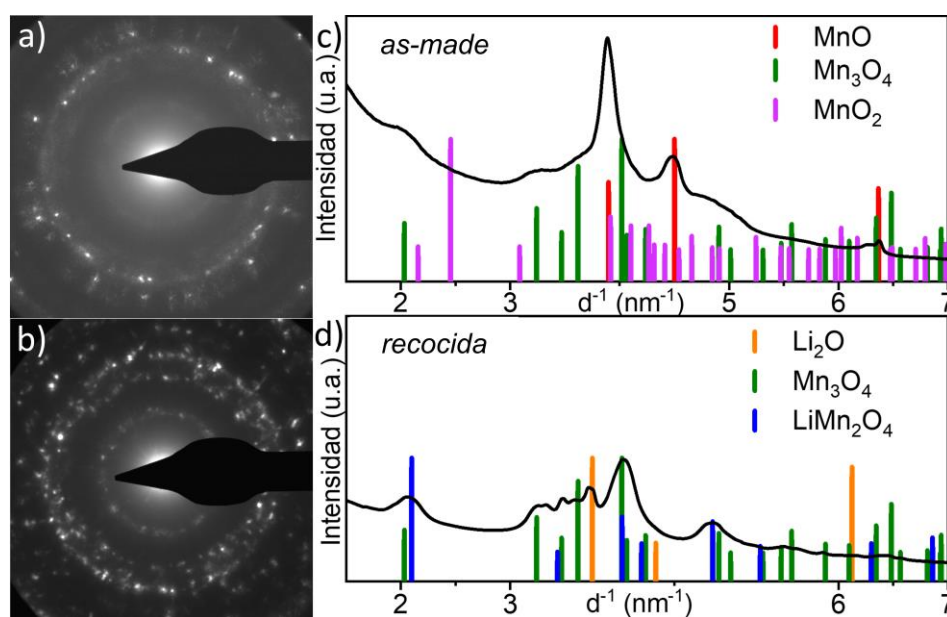
En el difractograma de la muestra as-made, el conjunto de reflexiones más intensas y estrechas corresponden a la fase  $\text{MnO}$ . Además, se pueden observar reflexiones anchas y de baja intensidad asignadas a las fases  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , lo cual sugiere un proceso de oxidación parcial de la muestra, posiblemente durante el lavado de la misma. La reflexión ancha en la región de  $2\theta$  entre  $12^\circ$  y  $26^\circ$  corresponde a los residuos orgánicos (oleilamina) amorfos del proceso de síntesis [152–155]. Cabe mencionar que la presencia de una fracción mayor de residuos orgánicos en esta muestra, en comparación con la muestra as-made descrita en el capítulo anterior, se debe a la etapa de descomposición térmica adicional. Debido a que no se observaron reflexiones correspondientes a fases litiadas, se realizó un análisis similar al referido en la sección 4.3.1 para la muestra as-made descrita en el capítulo 4. En este sentido, se refinó el parámetro de red de la fase  $\text{MnO}$ , obteniendo un valor de  $a = 4,415 \text{ \AA}$ . Este valor es menor al reportado para el  $\text{MnO}$  ( $4,446 \text{ \AA}$  [114]) y comparable al reportado para soluciones sólidas de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  con  $x = 0,05 - 0,15$  ( $4,428 \text{ \AA} - 4,405 \text{ \AA}$ )[109], lo cual sugiere que el  $\text{Li}$  puede estar formando una solución sólida con los óxidos de manganeso.

En la muestra recocida, se observó que las reflexiones más intensas corresponden a la fase espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , mientras que las reflexiones de menor intensidad son consistentes

con la presencia de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  como fase secundaria, lo cual puede estar relacionado con la oxidación incompleta del Mn. Se observó mediante DRX que, al realizar tratamientos térmicos adicionales similares, no se producen cambios en la muestra.

### 5.3.2. Difracción de electrones

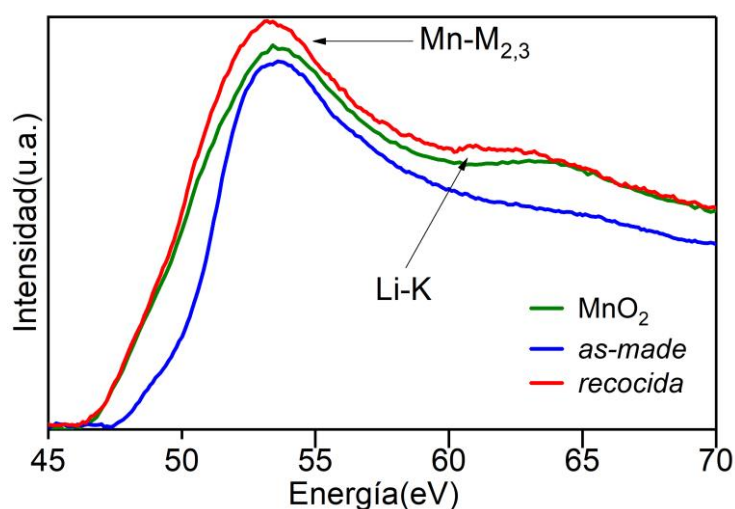
Las Figura 5.3a Figura 5.3c muestran los patrones de difracción de las muestras as-made y recocida, respectivamente, cuyos perfiles de intensidad promediada rotacionalmente se pueden observar en las Figura 5.3b Figura 5.3d. Las reflexiones observadas en la muestra as-made se asignaron a las fases  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , y  $\text{MnO}_2$ , lo cual se corresponde con los resultados obtenidos por DRX (Figura 5.2a). En la muestra recocida las reflexiones observadas son consistentes con las fases  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , y  $\text{Li}_2\text{O}$ . En este caso, el  $\text{Li}_2\text{O}$  no había sido detectado por DRX (Figura 5.2b) probablemente debido a la baja proporción de esta fase en la muestra, lo cual destaca la sensibilidad de esta técnica.



**Figura 5.3.** Patrones de difracción de electrones de las muestras a) as-made y b) recocida. c) y d) perfiles rotacionales de intensidad respectivos.

### 5.3.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

En la Figura 5.4 se muestran los espectros de pérdida de energía, adquiridos en la región de energía que contiene los bordes Li-K y Mn-M<sub>2,3</sub>, de las muestras as-made y recocida, y el espectro de MnO<sub>2</sub> disponible como referencia. En los tres espectros se observan claramente los bordes Mn<sub>2,3</sub> del Mn aproximadamente en 53,5 eV. En la muestra as-made, el borde K del litio se puede identificar por un cambio en la pendiente del espectro en la región 55-58 eV. Al igual que para la muestra as-made de las nanopartículas descritas en el capítulo 4, la ausencia de una estructura definida para dicho borde es indicativa de que el Li se encuentra formando soluciones sólidas con los óxidos de manganeso. En el espectro de la muestra recocida se observa, aproximadamente en 60 eV, la estructura correspondiente al borde del Li ligeramente más definida. Como se mencionó en el capítulo 4, este borde es altamente sensible a las variaciones en los entornos de coordinación, por lo cual, una baja definición en su estructura podría atribuirse a algún nivel de desorden en la estructura cristalina del material y a la presencia de dos fases litiadas ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ ).

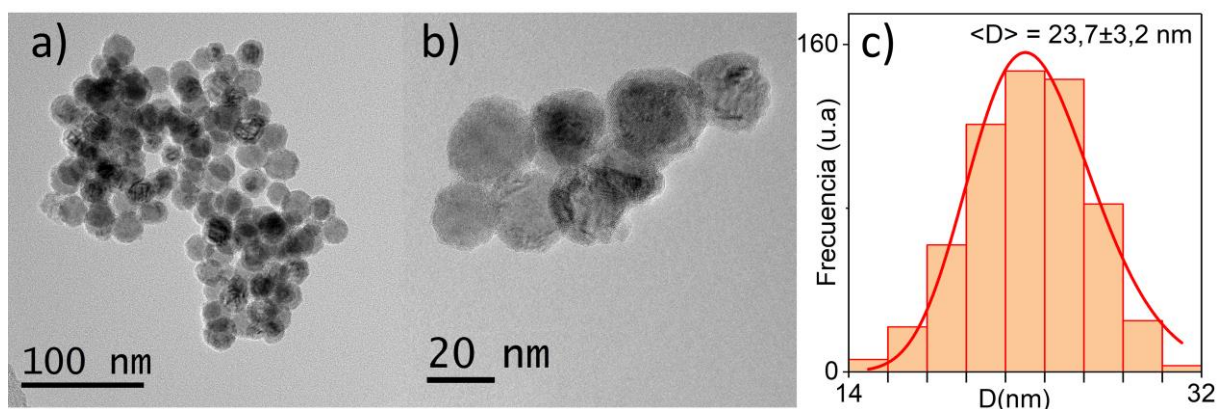


**Figura 5.4.** Espectros de EELS para las muestras as-made, recocida y espectro de referencia para MnO<sub>2</sub>

## 5.4. Evaluación morfológica

### 5.4.1. Estudio de la muestra as-made

El análisis de las imágenes de TEM (Figura 5.5a y Figura 5.5b) reveló que la muestra consiste en nanopartículas de forma redondeada con estructura de tipo *core/shell*, lo cual se evidencia por la diferencia de contraste entre la región central y el borde de las mismas. Para estudiar la distribución de tamaño se midieron aproximadamente 630 nanopartículas. Ajustando una función log-normal al histograma resultante (Figura 5.5c) se obtuvo un diámetro medio  $\langle D \rangle = 23,7 \pm 3,2$  nm.

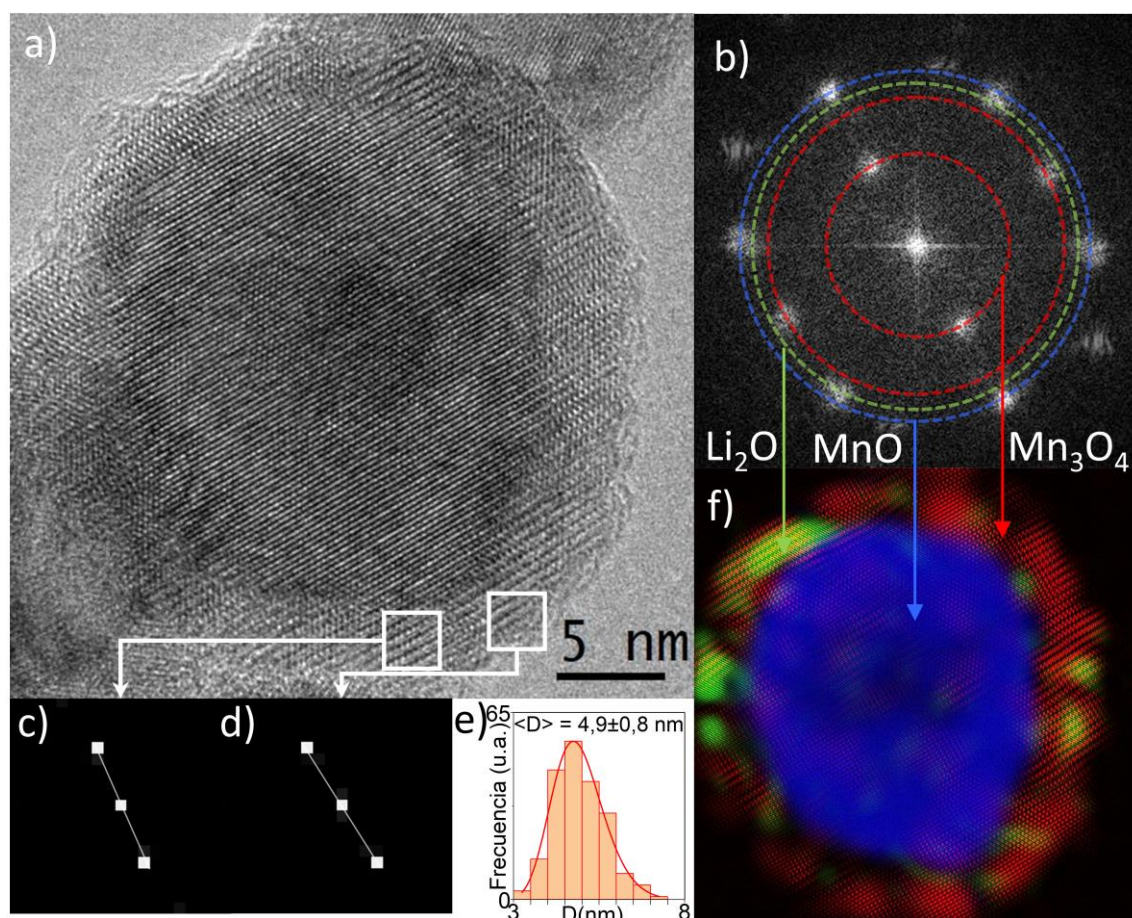


**Figura 5.5.** a) y b) Imágenes de TEM de la muestra as-made. c) histograma de distribución de tamaño. La línea roja corresponde al ajuste de una función log-normal

En la Figura 5.6a se muestra una imagen de TEM de alta resolución en la cual se puede observar con mayor nivel de detalle la estructura de tipo *core/shell*. Al analizar la FFT de la imagen se observaron reflexiones intensas y definidas que corresponden a la fase  $\text{MnO}$  (señaladas con color azul), y reflexiones más débiles y difusas, lo cual sugiere dominios cristalinos más pequeños, consistentes con las fases  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  (señaladas en rojo y verde, respectivamente). En la cáscara de la nanopartícula se detectaron pequeñas desviaciones en la orientación de los planos, que se pueden evidenciar con más claridad al evaluar la FFT en pequeñas regiones de la imagen (Figura 5.6c y Figura 5.6d). En dichas regiones, la diferencia en la pendiente de las líneas blancas es de  $14^\circ$ . De manera que, al igual que en la muestra as-made descrita en el capítulo 4, la cáscara de las nanopartículas



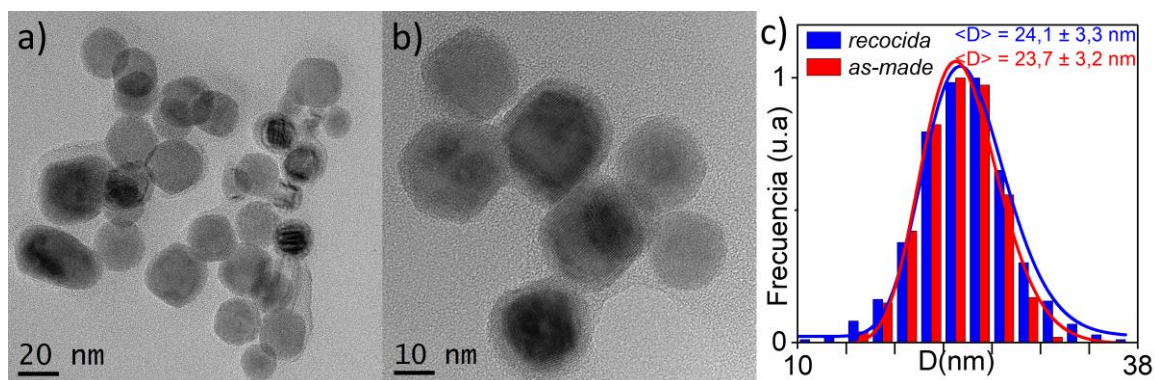
está formada por nanopartículas más pequeñas, cuya distribución de tamaño se muestra en el histograma de la Figura 5.6e. Ajustando una función log-normal a dicho histograma, se obtuvo un diámetro medio  $\langle D \rangle = 4,9 \pm 0,8$  nm. Para estudiar la distribución espacial de las fases en las nanopartículas, se reconstruyó la imagen de la Figura 5.6f a partir de la FFT de la Figura 5.6b, considerando las reflexiones de cada fase por separado. Dicha imagen muestra un núcleo de MnO (color azul) rodeado por nanopartículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  (rojo y verde, respectivamente). En algunos casos, la fase  $\text{MnO}_2$  se detectó en la cáscara de las nanopartículas.



**Figura 5.6.** a) Imagen de TEM de alta resolución de la muestra as-made. b) FFT de a). c) y d) FFT de las regiones señaladas. e) histograma de distribución de tamaño. f) Imagen reconstruida a partir de las reflexiones señaladas en b)

### 5.4.2. Estudio de la muestra recocida

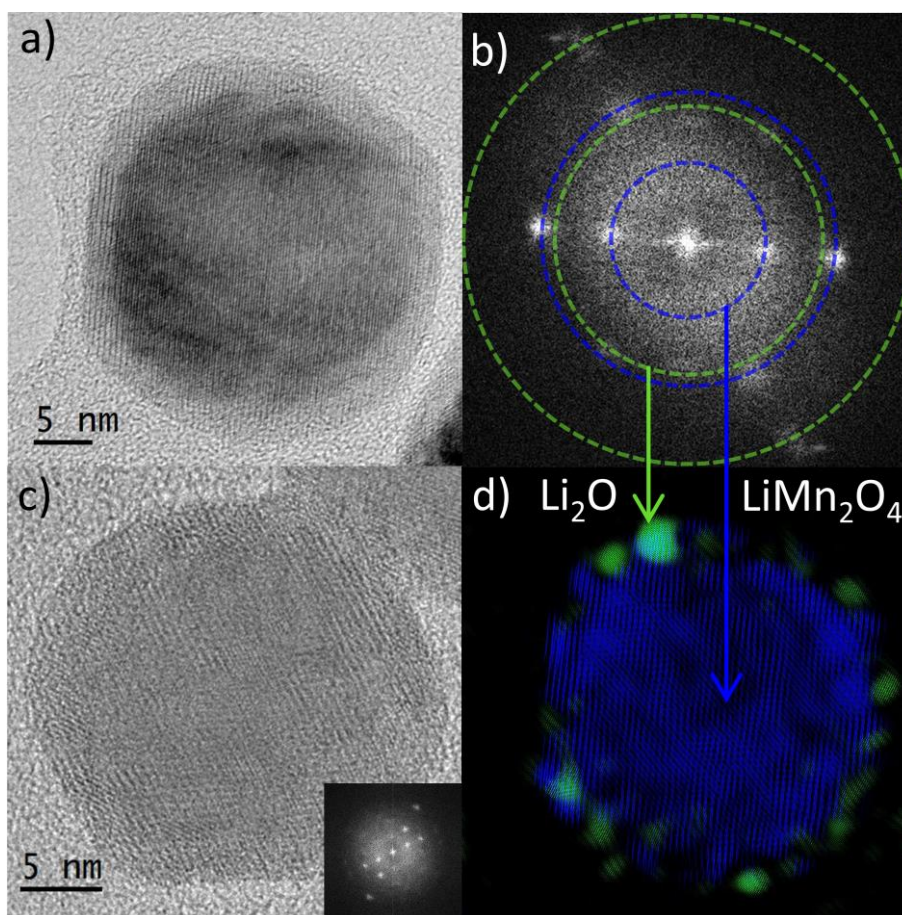
Al analizar las imágenes de TEM de la muestra recocida (Figura 5.7a y Figura 5.7b), se observó que la estructura de tipo *core/shell* se preserva en la mayoría de las nanopartículas luego del tratamiento térmico. Además, estas nanopartículas están rodeadas por una capa orgánica de espesor variable, posiblemente oleilamina, proveniente de la síntesis. Para evaluar la distribución de tamaño, se midieron aproximadamente 800 nanopartículas. El histograma obtenido se ajustó con una función log-normal (Figura 5.7c), a partir de la cual se determinó un diámetro medio  $\langle D \rangle = 24,1 \pm 3,3$  nm. Al comparar los histogramas de las muestras as-made y recocida se observó que el diámetro medio aumenta en menos de 1 nm luego del tratamiento térmico.



**Figura 5.7.** a) y b) Imágenes de TEM de la muestra recocida. c) Histogramas de distribución de tamaño de las muestras as-made y recocida.

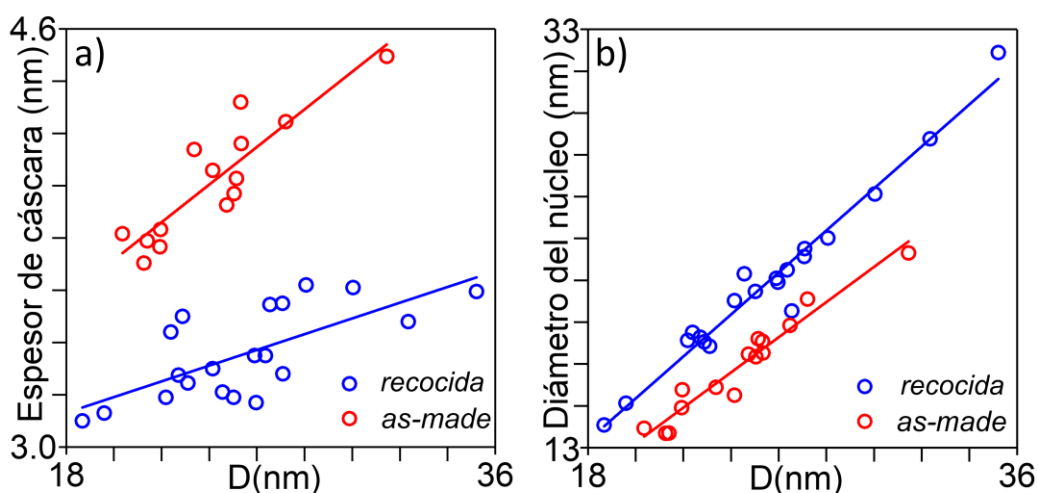
Con el objetivo de estudiar con mayor nivel de detalle la morfología de las nanopartículas, se analizaron imágenes de TEM de alta resolución. Se identificaron dos tipos de morfología: *core/shell* (89%) y monofásicas (11%). En la Figura 5.8a se muestra una nanopartícula *core/shell*, en la cual se puede observar claramente la diferencia de contraste entre el núcleo y la cáscara, y, además, la capa orgánica (oleilamina) que rodea las partículas. En la FFT de la imagen (Figura 5.8b) se identificaron reflexiones intensas y definidas que corresponden a la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (señaladas con color azul) y otras más difusas asignadas a la fase  $\text{Li}_2\text{O}$  (verde). Al reconstruir la imagen a partir de la FFT, seleccionando las reflexiones de cada fase por separado, se obtuvo la distribución espacial de las fases (Figura 5.8d), donde se puede observar un núcleo de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  rodeado por una cáscara no uniforme

de nanopartículas de  $\text{Li}_2\text{O}$  de tamaño aproximado entre 1-2 nm. Además, se identificaron nanopartículas como la que se muestra en la Figura 5.8c, cuya FFT (inset de la figura) presenta reflexiones correspondientes a la fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Estas se encuentran en una proporción aproximada de 11% con respecto a la muestra total. Como se mencionó anteriormente, la presencia de esta fase sugiere un proceso de oxidación incompleto. Esto podría atribuirse a la presencia de oleilamina residual en la muestra, cuya naturaleza reductora pudo interferir en el proceso de oxidación. Por otro lado, la presencia de  $\text{Li}_2\text{O}$  sugiere que la oleilamina funciona como capa protectora frente a la reacción del  $\text{Li}_2\text{O}$  con el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  del aire, ya que de otra forma tendrían que detectarse los productos de estas reacciones ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiOH}$ ).



**Figura 5.8.** a) y c) Imágenes de TEM de la muestra recocida. El inset en c) corresponde a la FFT de la imagen. b) FTT de a). d) Imagen reconstruida a partir de las reflexiones seleccionadas en b).

Con el fin de evaluar las dimensiones del núcleo y de la cáscara de las nanopartículas, se utilizó el método basado en la segmentación de las imágenes (método 3) descrito en la sección 4.4.2. En las Figura 5.9a y Figura 5.9b se muestra el diámetro del núcleo y el espesor de la cáscara, respectivamente, en función del diámetro total de las nanopartículas para las muestras as-made y recocida. Se puede observar que el diámetro del núcleo aumenta para la muestra recocida mientras que el espesor de la cáscara disminuye. Estos resultados sugieren que el tratamiento térmico induce la formación de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de los óxidos de manganeso tanto del núcleo como de la cáscara de las nanopartículas, y del Li que se encuentra formando soluciones sólidas con dichos óxidos, mientras que el  $\text{Li}_2\text{O}$  permanece en la cáscara.



**Figura 5.9.** a) y b) Diámetro del núcleo y espesor de la cáscara, respectivamente, en función del diámetro total de partícula.

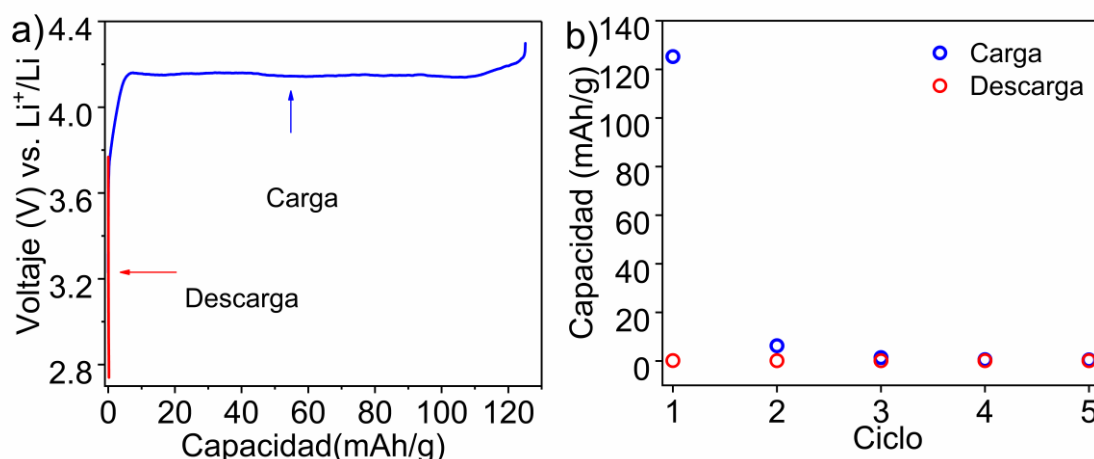
A partir del ajuste lineal se determinó que en la muestra as-made el diámetro del núcleo incrementa en 0,84 nm por cada nm de incremento en el diámetro total de la nanopartícula, mientras que el espesor de la cáscara incrementa en 0,07 nm. En cuanto a la muestra recocida, el diámetro del núcleo aumenta en 1 nm y el espesor del shell disminuye en 0,03 nm por cada nm de incremento en el diámetro total de la nanopartícula.

## 5.5. Caracterización electroquímica

Para realizar la caracterización electroquímica, se preparó el electrodo de trabajo utilizando únicamente la muestra recocida y se ensambló la celda como se describe en la sección 3.3.1.

### 5.5.1. Ciclado galvanostático de carga y descarga

En la Figura 5.10a, se muestra el ciclo inicial de carga y descarga. En la curva de carga se observa un solo *plateau* a  $\sim 4,15$  V, a diferencia de los dos *plateaus* característicos de la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Esto podría atribuirse a algún nivel de desorden en la estructura cristalina del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , como sugiere el espectro de EELS para la muestra recocida (Figura 5.4). Al alcanzar un voltaje de 4,3V, la capacidad específica de carga es 125,4 mAh/g. Sin embargo, una vez que inicia la descarga ocurre una caída del voltaje hasta 2,7 V, obteniéndose una capacidad de descarga casi nula (0,20 mAh/g). En los ciclos siguientes (Figura 5.10b), la capacidad de carga disminuye drásticamente hasta llegar a 0,49 mAh/g en el ciclo 5, mientras que la capacidad de descarga se mantiene en 0,20 mAh/g. Estos resultados indican que la desintercalación del litio durante la carga inicial es irreversible. Esto podría atribuirse a la presencia de especies reactivas del oxígeno, como peróxidos, provenientes de reacciones secundarias del  $\text{Li}_2\text{O}$ . Estas especies aceleran la descomposición del electrolito, promoviendo la formación de una capa SEI rica en fluorofosfatos tanto en el ánodo como en el cátodo, afectando negativamente el rendimiento de la celda [149,151].



**Figura 5.10.** a) Ciclo inicial de carga y descarga. b) Retención de la capacidad de carga y descarga

### 5.5.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Con el objetivo de evaluar las resistencias que presentan los distintos componentes de la celda, se realizó un análisis EIS bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 3.3.4. La medición se realizó al final del quinto ciclo de carga y descarga, a un potencial de 3.5 V. En la Figura 5.11 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido, en el cual se observa un semicírculo incompleto cuyos valores de impedancia son elevados. Para realizar el ajuste (línea roja) se consideró el circuito equivalente que se muestra en el inset de la figura. Los componentes de dicho circuito representan: la resistencia óhmica ( $R_{\text{OHM}}$ ), que comprende la resistencia del electrolito, colector de corriente y material activo; la migración del  $\text{Li}^+$  a través de la película SEI ( $R_{\text{SEI}} - \text{CPE}_{\text{SEI}}$ ); la reacción de transferencia de carga y capacitancia de la doble carga eléctrica ( $R_{\text{TC}} - \text{CPE}_{\text{DC}}$ ); la difusión en estado sólido del  $\text{Li}^+$  ( $\text{CPE}_{\text{DIF}}$ ).

A partir del ajuste se obtuvo una resistencia óhmica  $R_{\text{OHM}} = 3,7 \Omega$ , cuyo bajo valor es comparable al obtenido para la muestra recocida descrita en el capítulo 4 y a los valores reportados en bibliografía [103,132,156], indicando una resistencia óhmica despreciable. Sin embargo, los valores de  $R_{\text{SEI}}$  y  $R_{\text{TC}}$  son tres órdenes de magnitud superiores ( $R_{\text{SEI}} = 52 \text{ k}\Omega$ ,  $R_{\text{TC}} = 28 \text{ k}\Omega$ ) a los obtenidos para dicha muestra, lo cual expone el alto nivel de degradación de la celda y su incapacidad para transferir carga. Esto podría atribuirse a la formación no

controlada de películas SEI catódicas y anódicas ricas en fluorofosfatos que afectan el rendimiento de la celda, como se mencionó en la sección anterior.

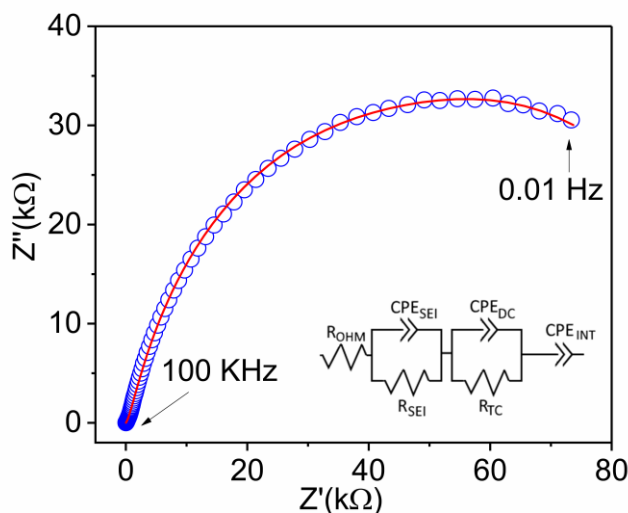


Figura 5.11. Diagrama de Nyquist. Inset: circuito equivalente.

## 5.6. Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas *core/shell* de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{O}$  adicionando una etapa de descomposición térmica al procedimiento utilizado para sintetizar las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  descritas en el capítulo 4.

En la muestra as-made se identificaron nanopartículas *core/shell* mayoritariamente de composición  $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4+\text{Li}_2\text{O}$  y en algunos casos  $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2+\text{Li}_2\text{O}$ . La presencia de  $\text{Li}_2\text{O}$  solo pudo ser detectada analizando la transformada de Fourier de imágenes de alta resolución, posiblemente debido a que está presente en muy baja cantidad. En esta muestra no se observaron fases litiadas en el difractograma de rayos X ni en el patrón de difracción de electrones, en forma similar a lo descrito en el capítulo 4 para la muestra as-made. En este sentido, tanto el parámetro de red estimado para el  $\text{MnO}$ , como el espectro de EELS adquirido en la región de bajas pérdidas, sugieren que el  $\text{Li}$  está formando una solución sólida con los óxidos de manganeso. A partir del análisis de las imágenes de TEM se estimó un diámetro medio  $\langle D \rangle = 23,7 \pm 3,2$  nm. Además, se observó que la cáscara está formada por pequeñas nanopartículas de  $4,9 \pm 0,8$  nm de diámetro.

Luego de un tratamiento térmico en aire, se observó que la muestra recocida preservó la estructura *core/shell* para la mayoría de las nanopartículas, aumentando su diámetro medio en menos de un 1 nm. Además, éstas están cubiertas por una capa orgánica de espesor variable, posiblemente oleilamina, proveniente de la síntesis. La segmentación de imágenes de TEM de alta resolución reveló que las nanopartículas consisten mayoritariamente en un núcleo de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  rodeado por una cáscara irregular de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Además, se identificaron nanopartículas monofásicas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que corresponden a una pequeña fracción de la muestra (~11%). La presencia de esta fase sugiere un proceso de oxidación incompleto que podría atribuirse a la naturaleza reductora de la oleilamina.

Para evaluar las dimensiones del núcleo y la cáscara de las muestras as-made y recocida se utilizó la metodología basada en la segmentación de imágenes (método 3) descrita en el capítulo 4. Se observó que en la muestra recocida el espesor de la cáscara disminuye, mientras que el diámetro del núcleo aumenta. Esto se debe a que la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se forma a partir de los óxidos de manganeso y del Li que se encuentra en solución sólida con dichos óxidos tanto en el núcleo como en la cáscara de la muestra as-made, de manera que en la muestra recocida sólo el  $\text{Li}_2\text{O}$  permanece en la cáscara.

Al realizar el ciclado galvanostático, se determinó que durante la carga inicial el litio se desintercala de las nanopartículas alcanzando una capacidad de 125,4 mAh/g. Sin embargo, dicho proceso es irreversible, obteniéndose capacidades de carga y descarga casi nulas en los ciclos siguientes. El análisis de EIS reveló que los valores para la resistencia de la SEI y la resistencia a la transferencia de carga son tres órdenes de magnitud superiores a aquellos obtenidos para las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  descritas en el capítulo 4. Esto podría atribuirse a la formación de películas *SEI* anódicas y catódicas ricas en fluorofosfatos, provenientes de la descomposición acelerada del electrolito debido a reacciones secundarias del  $\text{Li}_2\text{O}$ .



## Capítulo 6. Nanoestructuras huecas de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

### 6.1. Introducción

Microestructuras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , (microcubos [104], microesferas [157,158] y microtubos [159]) presentan una ciclabilidad mejorada con respecto a nanopartículas individuales ya que el espacio vacío en su interior le confiere mayor facilidad para acomodar los cambios de volumen que ocurren durante la intercalación/desintercalación del  $\text{Li}^+$ , previniendo fracturas, grietas y pulverización del material durante el ciclado. Además, estos materiales exhiben mejoras en la cinética debido a su porosidad, lo cual proporciona: 1) elevada superficie de contacto con el electrolito, y 2) caminos más cortos para la difusión del  $\text{Li}^+$ ; resultando en altas velocidades de carga y descarga. Generalmente, la obtención de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con este tipo de morfología requiere del uso de precursores con una morfología similar, como  $\text{MnCO}_3$  [104,160] o  $\text{MnO}_2$  [161,162] o de una matriz previa que luego es eliminada (matriz sacrificable) [158,159,163]. En los estudios reportados se han obtenido microestructuras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con un diámetro medio igual o mayor a 140 nm. Éstas generalmente están formadas por nanopartículas con un diámetro medio superior a 50 nm.

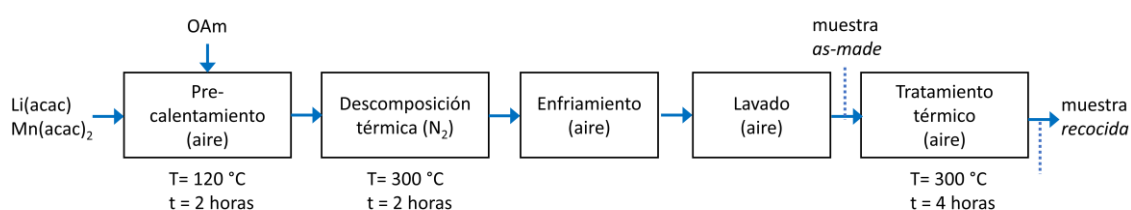
Por otro lado, distintos autores han reportado que la degradación del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  debido a la disolución de Mn en el electrolito depende de la orientación de los planos expuestos en la superficie del electrodo, siendo menos vulnerables las superficies (111) [164–166]. Esto se debe a que la terminación en planos (111) consiste en un arreglo cúbico compacto de iones de oxígeno. Cuando la superficie del electrodo entra en contacto por primera vez con el electrolito, los iones de oxígeno reaccionan con algunas especies en el electrolito formando una *SEI* de espesor uniforme que previene la degradación estructural desde el primer ciclo [165,167,168]. En cambio, en superficies que terminan en planos (110), la ausencia de un arreglo cúbico compacto de oxígeno impide la formación de una *SEI* uniforme y, a su vez, expone el Mn al electrolito, lo cual puede resultar en la disolución del  $\text{Mn}^{3+}$  desde el primer ciclo.

En este capítulo, se describe la síntesis de nanoestructuras huecas porosas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con planos (111) expuestos, a partir del método descrito en la sección 3.1.2, modificando

la temperatura y la atmósfera con respecto al procedimiento utilizado en el capítulo 4. Se presenta la caracterización estructural, química y morfológica en dos etapas de la síntesis: al finalizar la descomposición térmica y luego del tratamiento térmico en aire. Asimismo, se muestran los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica del material.

## 6.2. Síntesis

El protocolo de síntesis utilizado para la obtención de nanoestructuras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se presenta en el diagrama de la Figura 6.1.



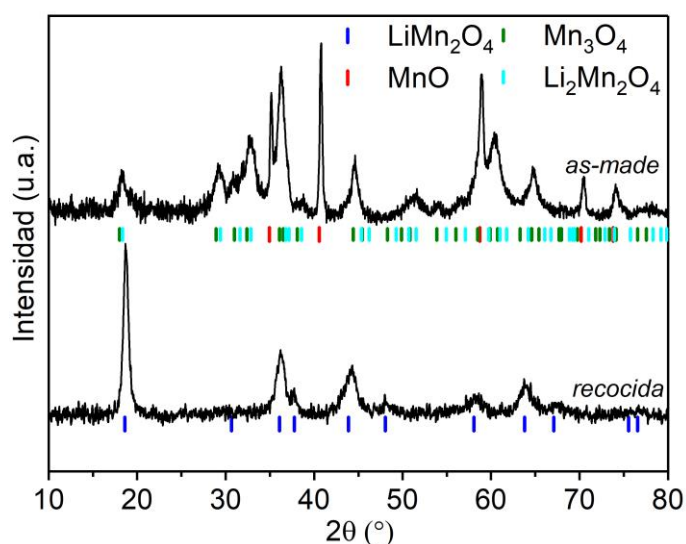
**Figura 6.1.** Diagrama del procedimiento experimental para la obtención de nanoestructuras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

En la etapa de pre-calentamiento, se mezclaron 2 mmol de  $\text{Li}(\text{acac})$  y 4 mmol de  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  con 47 mL de oleilamina. La etapa de descomposición térmica se llevó a cabo a una temperatura de reflujo de 300 °C durante 2 horas bajo agitación mecánica constante. Se utilizó una atmósfera de  $\text{N}_2$  para evitar la oxidación de compuestos orgánicos que pueda afectar el control de la morfología, tamaño y distribución de tamaño de las nanoestructuras. A diferencia de las síntesis descritas en los capítulos anteriores, una vez que finalizó la etapa de descomposición térmica, se retiró el flujo de  $\text{N}_2$  y se inició el enfriamiento con la mezcla expuesta al aire, con el fin de promover una atmósfera oxidativa que conduzca a la formación de nanoestructuras huecas [169]. Mediante un lavado con alcohol y acetona se retiraron los residuos orgánicos provenientes de la síntesis, obteniéndose la muestra *as-made*. Finalmente, esta muestra se sometió a un tratamiento térmico en aire a 300 °C durante 4 horas con el fin de promover la posterior oxidación del Mn, obteniendo finalmente la muestra recocida.

## 6.3. Caracterización estructural y química

### 6.3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 6.2, se muestran los difractogramas de rayos X para las muestras as-made y recocida. Además, se muestran las reflexiones de las fases:  $\text{MnO}$   $Fm-3m$  (JCPDS-ICDD #00-007-0230),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   $I41/amd$  (JCPDS-ICDD #00-024-0734),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   $Fd-3m$  (JCPDS-ICDD #00-035-0782) y  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$   $I41/amd$  (JCPDS-ICDD #00-038-0299).

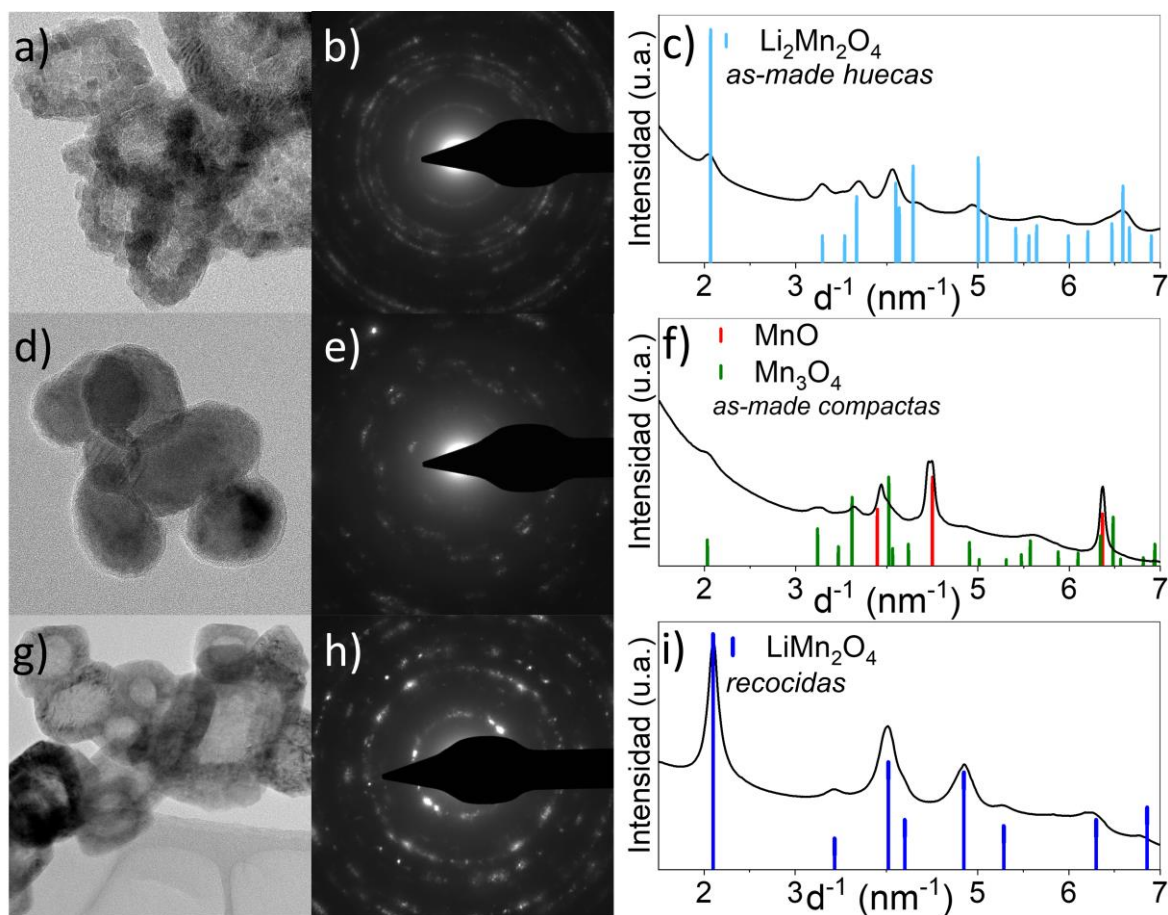


**Figura 6.2.** Patrones de DRX para las muestras as-made y recocida.

En el difractograma de la muestra as-made, el conjunto de reflexiones delgadas, de mayor intensidad, fue asignado a la fase  $\text{MnO}$ . Las demás reflexiones, que presentan un perfil más ancho, se asignaron a las fases  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . La diferencia observada en el ancho de las reflexiones sugiere que el  $\text{MnO}$  presenta dominios cristalinos de mayor tamaño que las demás fases. Por otro lado, la presencia del  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  sugiere que el proceso de oxidación del  $\text{Mn}$  resulta favorecido al realizar la etapa de descomposición térmica a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y exponer la mezcla al aire durante el enfriamiento. En la muestra recocida, todas las reflexiones corresponden a la fase espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , indicando que se produjo una oxidación posterior del  $\text{Mn}$ , necesaria para formar dicha fase.

### 6.3.2. Difracción de electrones

Un análisis preliminar de la muestra as-made por microscopía electrónica de transmisión reveló nanoestructuras con dos morfologías y escalas distintas: nanoestructuras huecas (Figura 6.3a) y nanopartículas compactas (Figura 6.3d), estas últimas en una proporción aproximada de 15%. La estructura cristalina de cada morfología se estudió por difracción de electrones de área seleccionada (SAED). Los patrones obtenidos se muestran en las Figura 6.3b y Figura 6.3e, y sus respectivos perfiles de intensidad promediada rotacionalmente en las Figura 6.3c y Figura 6.3f. Para las nanopartículas compactas, se identificaron las fases  $\text{MnO}$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . En cuanto a las nanoestructuras huecas, todas las reflexiones observadas se asignaron a la fase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . En la Figura 6.3g se muestra que la muestra recocida presenta únicamente morfología hueca, lo cual se describirá con mayor detalle en la sección la 6.4.2. El patrón de SAED para esta muestra y su perfil de intensidad promediada rotacionalmente se muestran en las Figura 6.3h y Figura 6.3i. Todo el conjunto de reflexiones observadas corresponde a la fase espínela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La identificación de estas fases, tanto en la muestra as-made como en la muestra recocida, se corresponde con los resultados obtenidos del análisis de DRX (Figura 6.2).

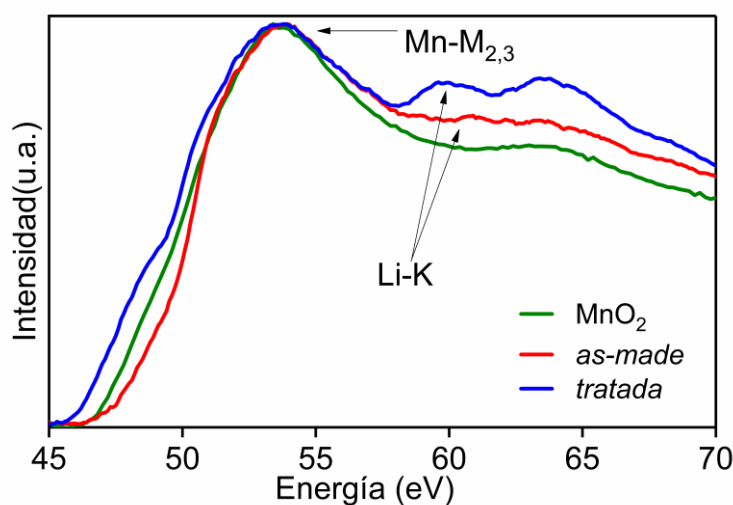


**Figura 6.3.** Imágenes de TEM de a) nanopartículas huecas y d) nanopartículas compactas de la muestra as-made; y g) muestra recocida. b), e) y h) Patrones de SAED de a), d) y c), respectivamente. Perfiles de intensidad promediada rotacionalmente de b), e) y h), respectivamente.

### 6.3.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

En la Figura 6.4 se muestran los espectros de EELS para las muestras as-made y recocida, adquiridos en la región de energía que contiene los bordes Li-K y Mn-M<sub>2,3</sub>, y un espectro de referencia para el MnO<sub>2</sub> masivo. Los bordes Mn-M<sub>2,3</sub> se observan en los tres espectros a ~53,6 eV. El borde K del litio se observa claramente en la muestra recocida (~59,5 eV), mientras que para la muestra as-made se observa a ~60,8 eV con una estructura menos definida. El desplazamiento en energía observado entre ambas muestras se debe a que, como se mencionó en el capítulo 4, la posición en energía y la estructura de este borde presenta una fuerte dependencia con el entorno de coordinación del Li. La falta de definición del borde en la muestra as-made con respecto a la muestra recocida puede atribuirse a que, si bien en la muestra as-made se identificó una fase litiada ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) por difracción de

rayos X (Figura 6.2a), de acuerdo con la difracción de electrones dicha fase sólo está presente en las partículas con morfología hueca (Figura 6.3c). De manera que, en las partículas con morfología compacta, posiblemente hay Li formando solución sólida con los óxidos de manganeso, tal como se describió para las muestras as-made descritas en los capítulos 4 y 5. Por otro lado, la presencia de la fase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  en la muestra as-made facilita la identificación del borde K del litio en comparación con las muestras as-made de los capítulos anteriores.



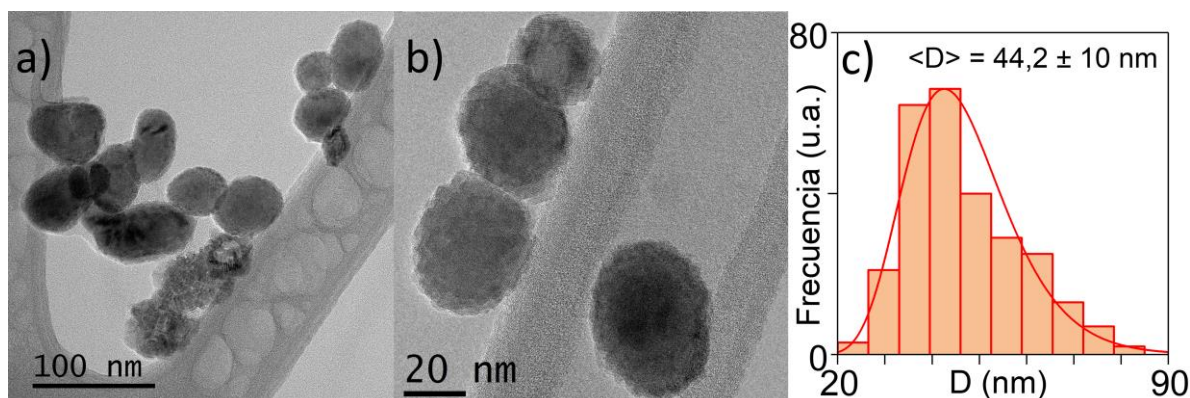
**Figura 6.4.** Espectros de EELS para las muestras as-made, recocida y espectro de referencia para  $\text{MnO}_2$

## 6.4. Evaluación morfológica

### 6.4.1. Estudio de la muestra as-made

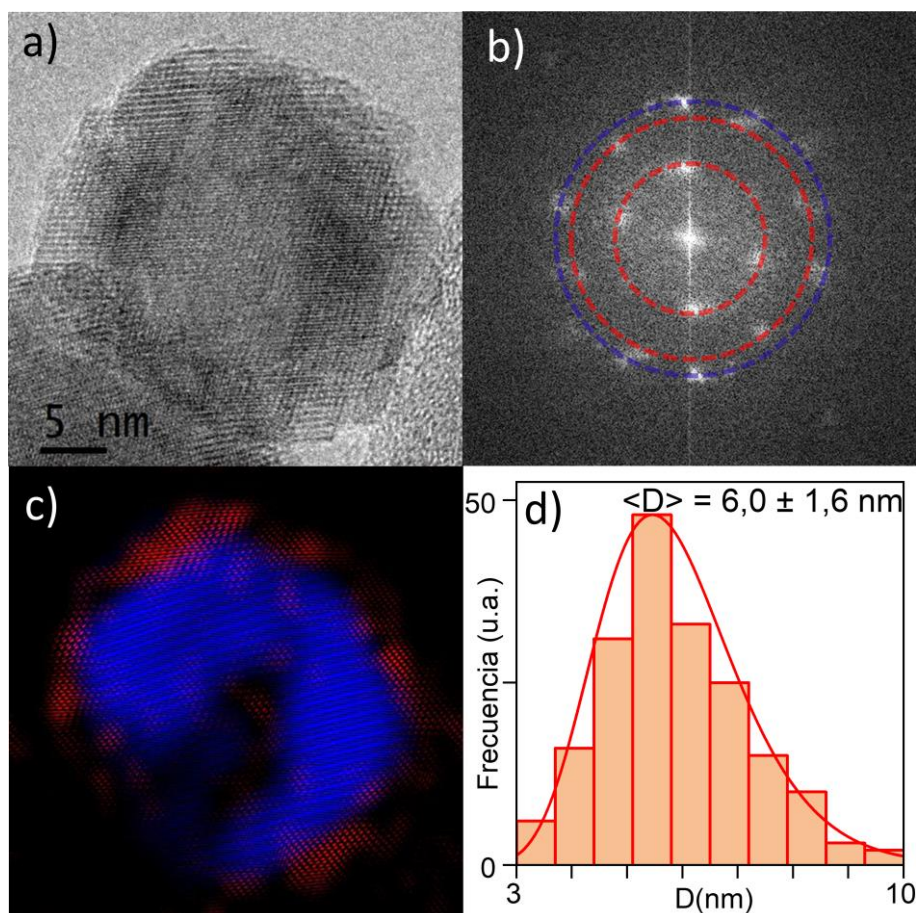
#### Nanopartículas compactas

En las imágenes de TEM de las Figura 6.5a y Figura 6.5b, se pueden observar las nanopartículas de morfología compacta, cuya forma es redondeada y presentan bordes irregulares. Para evaluar la distribución de tamaño se midieron aproximadamente 250 nanopartículas, obteniéndose el histograma que se muestra en la Figura 6.5c. Ajustando una función log-normal a dicho histograma, se obtuvo un diámetro medio  $\langle D \rangle = 44,2 \pm 10$  nm.



**Figura 6.5.** a) y b) Imágenes de TEM de nanopartículas compactas, c) histograma de distribución de tamaño

La Figura 6.6a muestra una imagen de TEM de alta resolución de las nanopartículas compactas. Se observa que el borde irregular se debe a un empaquetamiento de nanopartículas más pequeñas. La FFT de la imagen (Figura 6.6b) reveló reflexiones intensas y definidas asignadas a la fase  $\text{MnO}$  (señaladas con un círculo azul). El resto de las reflexiones, asignadas a la fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , son difusas, y, en algunos casos, presentan cierta elongación (círculos rojos). Este análisis sugiere que dichas reflexiones son atribuibles a dominios cristalinos de menor tamaño en comparación con las reflexiones asignadas al  $\text{MnO}$ , y que además presentan pequeñas variaciones en su orientación. Por otro lado, la identificación de estas fases se corresponde con los resultados del análisis por SAED para esta morfología (Figura 6.3a). Con el objetivo de estudiar la distribución espacial de las fases identificadas, se reconstruyó la imagen de la Figura 6.6c a partir de la transformada inversa de la Figura 6.6b, seleccionando las reflexiones de cada fase por separado. Se observó que las nanopartículas presentan una configuración de tipo *core/shell*, consistente en un núcleo de  $\text{MnO}$  (azul) rodeado por una cáscara de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (rojo). La cáscara, a su vez, está formada por un empaquetamiento de pequeñas nanopartículas cuya distribución de tamaño se evaluó midiendo las dimensiones de aproximadamente 110 nanopartículas. Al histograma resultante (Figura 6.6d) se ajustó una función log-normal, obteniéndose un diámetro medio de partícula  $\langle D \rangle = 6,0 \pm 1,6 \text{ nm}$ .



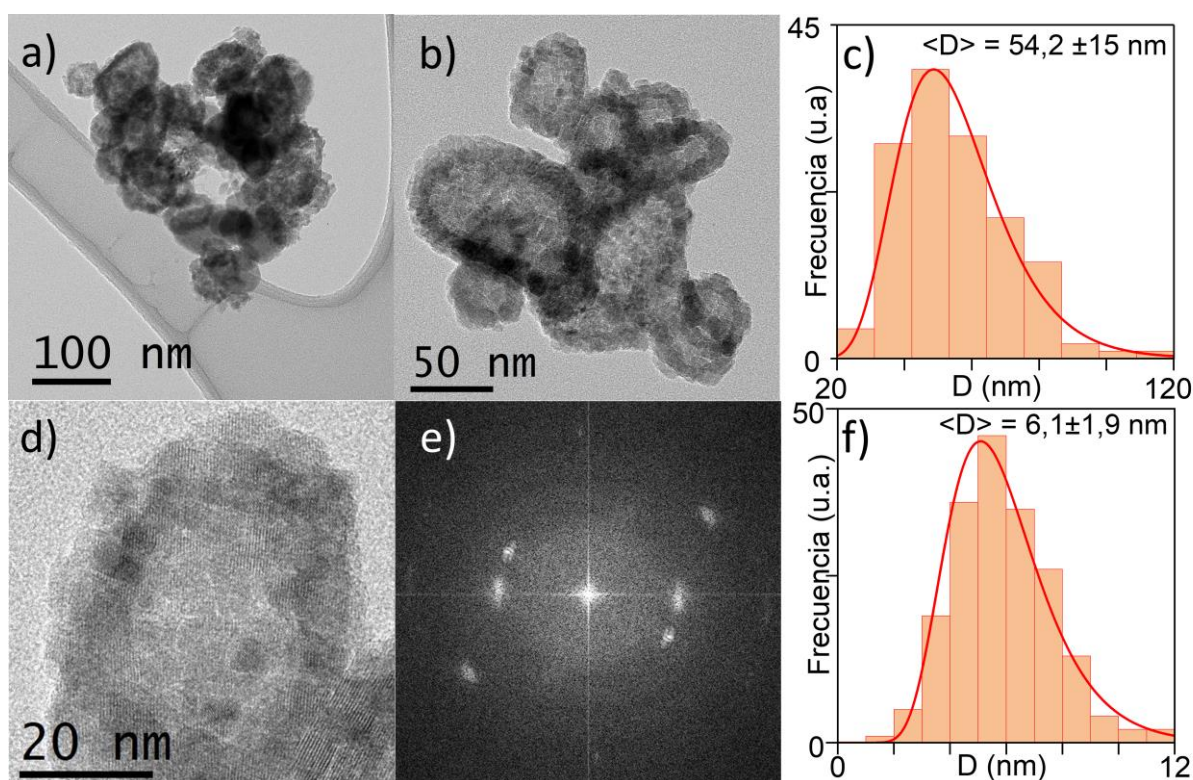
**Figura 6.6.** a) Imagen de TEM de alta resolución de nanopartículas compactas. b) FFT de a). c) Imagen reconstruida con reflexiones seleccionadas de b). d) Histograma de distribución de tamaño.

### Nanoestructuras huecas

En las imágenes de TEM de las Figura 6.7a y Figura 6.7b se muestra la segunda morfología identificada en la muestra as-made. La diferencia de contraste entre el borde y el interior de las nanoestructuras es indicativa de una morfología hueca. Se observa una relación de aspecto variable, presentando las nanoestructuras pequeñas y las más grandes una forma más circular mientras que las de tamaño intermedio (40-80 nm) exhiben una geometría con una relación de aspecto mayor. La distribución de tamaño se evaluó midiendo las dimensiones de aproximadamente 200 nanoestructuras. Al histograma obtenido (Figura 6.7c) se ajustó una función log-normal, determinándose un diámetro medio  $\langle D \rangle = 54,2 \pm 15 \text{ nm}$ . Se realizó un análisis más detallado de la morfología a partir de imágenes de TEM de alta resolución como la que se muestra en la Figura 6.7d. En la misma se observan variaciones de contraste en forma de fisuras sinuosas, evidenciando que las nanoestructuras



están formadas por nanopartículas pequeñas, por lo tanto, hay una porosidad debida al empaquetamiento. Para estudiar el tamaño, se midieron las dimensiones de aproximadamente 250 nanopartículas, obteniéndose el histograma de distribución de tamaño que se muestra en la Figura 6.7f. Ajustando una función log-normal se estimó un diámetro medio de  $\langle D \rangle = 6,1 \pm 1,9$  nm. La Figura 6.7e muestra la FFT de la Figura 6.7d, en la cual todas las reflexiones observadas se asignaron a la fase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , correspondiéndose con los resultados obtenidos a partir del patrón de SAED (Figura 6.3c). Las elongaciones que presentan las reflexiones indican pequeñas variaciones en la orientación de los planos.



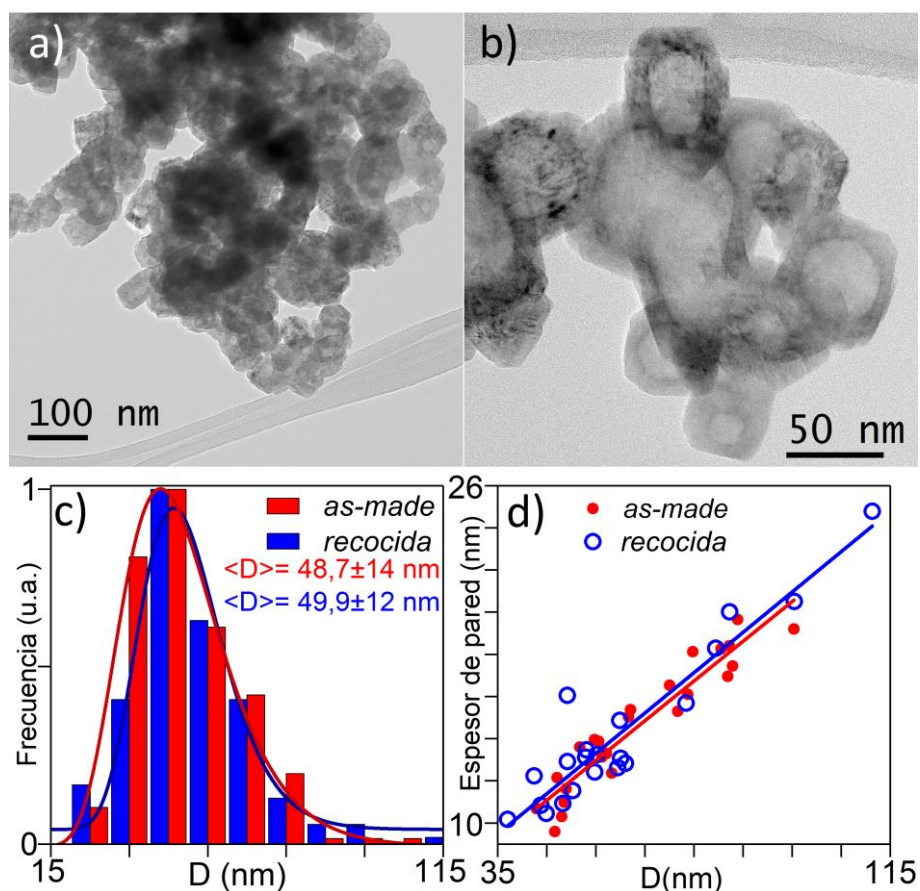
**Figura 6.7.** a) y b) Imágenes de TEM nanoestructuras huecas. Histograma de distribución de tamaño de c) nanoestructuras huecas f) nanopartículas. d) Imagen de TEM de alta resolución de nanoestructura hueca. e) FFT de d)

El mecanismo de formación de las nanoestructuras huecas está relacionado con el proceso de oxidación rápida que ocurre al exponer la muestra al aire a temperaturas altas (300 °C) al inicio de la etapa de enfriamiento (Figura 6.1). Al oxidarse rápidamente la muestra, se origina un régimen de no-equilibrio en el cual la difusión de átomos de Mn desde el núcleo de las nanoestructuras hacia la superficie es más rápida que la difusión de los átomos de O en dirección inversa, generando así un flujo de vacancias para balancear el flujo neto de masa. La coalescencia de estas vacancias resulta en la formación de las

nanoestructuras huecas [169,170]. Debido a que la etapa de enfriamiento se realizó sin agitación mecánica, el proceso de oxidación no fue uniforme, resultando en una muestra multifásica compuesta por nanopartículas compactas de tipo *core/shell* de composición  $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$  y nanoestructuras huecas de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

#### 6.4.2. Estudio de la muestra recocida

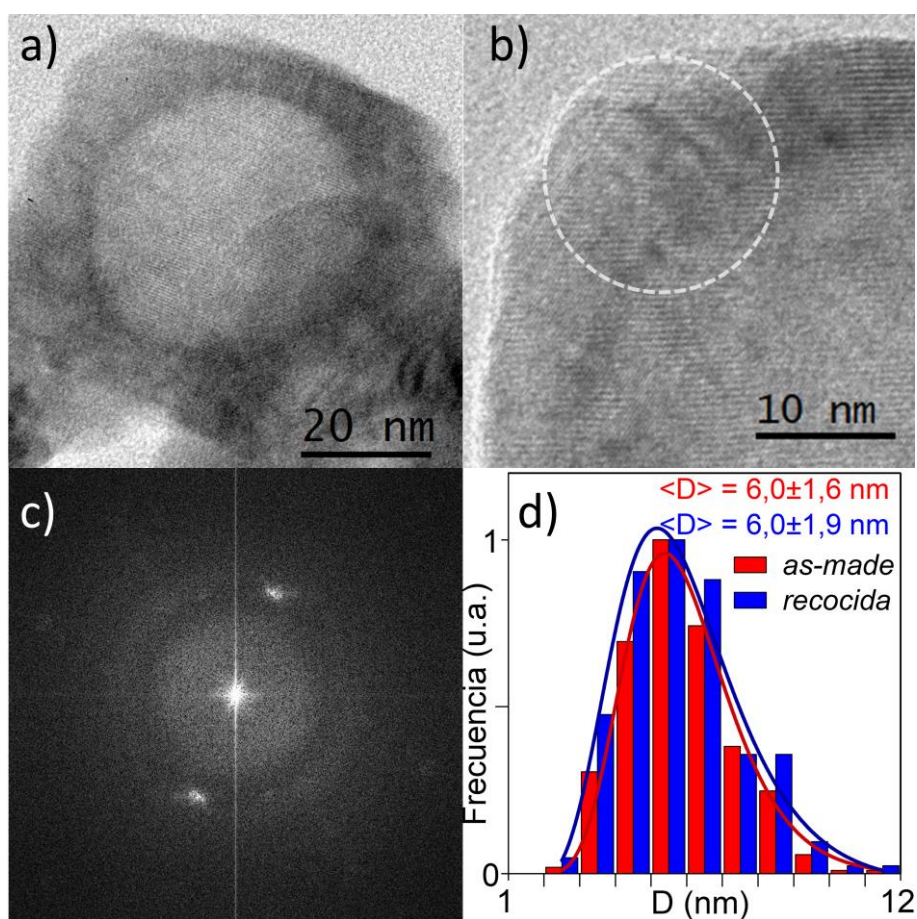
A partir del análisis de imágenes de TEM, se determinó que la morfología hueca de las nanoestructuras se preserva luego del tratamiento térmico en aire, tal como se puede observar en las Figura 6.8a y Figura 6.8b. Además, solo se observó este tipo de morfología en la muestra. La distribución de tamaño se evaluó midiendo las dimensiones de aproximadamente 150 nanoestructuras. Al histograma obtenido (Figura 6.8c) se ajustó una función log-normal, de la cual se obtuvo un diámetro medio de  $\langle D \rangle = 49,9 \pm 12$  nm. Con el fin de comparar con la muestra as-made, se obtuvo un histograma tomando en cuenta ambas morfologías: hueca y compacta. Se puede observar en la Figura 6.8c, que la distribución de tamaño presenta una forma similar para las dos muestras. Más aun, del ajuste con una función log-normal al histograma de la muestra as-made se obtuvo un diámetro medio de  $\langle D \rangle = 48,7 \pm 14$  nm. Esto indica que luego del tratamiento térmico en aire no hubo un incremento significativo en el tamaño de las nanoestructuras y, además sugiere que las nanopartículas compactas de la muestra as-made evolucionaron a nanoestructuras huecas. En la gráfica de la Figura 6.8d se muestra el espesor de pared de las nanoestructuras en función del diámetro. Se puede observar que luego del tratamiento térmico, se retiene el espesor de pared. A partir del ajuste lineal de los datos (líneas azul y roja) se estimó que, en ambas muestras, éste aumenta en 0,19 nm por cada 1 nm de incremento en el diámetro de la nanoestructura.



**Figura 6.8.** a) y b) Imágenes de TEM de la muestra recocida. c) Histogramas de distribución de tamaño d) Espesor de pared vs. diámetro de partícula

El análisis de imágenes de TEM de alta resolución permitió estudiar detalladamente las características morfológicas de la muestra. En las Figura 6.9a y Figura 6.9b se observan variaciones de contraste en forma de "fisuras" en toda la nanoestructura, principalmente en la pared de las mismas. La forma de estas "fisuras", señaladas con un círculo en la Figura 6.9b, es similar a aquellas observadas en las nanoestructuras huecas de la muestra as-made. Mediante un análisis exhaustivo de las imágenes, se pudo identificar y medir las dimensiones de aproximadamente 80 dominios cristalinos presentes en las nanoestructuras. El histograma de distribución de tamaño resultante se comparó con el correspondiente para las nanopartículas de la muestra as-made (incluyendo ambas morfologías: hueca y compacta) (Figura 6.9d). Mediante el ajuste con una función log-normal, se obtuvieron diámetros medios  $\langle D \rangle = 6,0 \pm 1,6 \text{ nm}$  para la muestra as-made y  $\langle D \rangle = 6,0 \pm 1,9 \text{ nm}$  para la muestra

recocida, lo cual sugiere que las “fisuras” observadas se deben al empaquetamiento de nanopartículas, resultando en cierta porosidad que se retiene luego del tratamiento térmico en aire. La FFT de la Figura 6.9a se muestra en la Figura 6.9c. En esta solo se observan las reflexiones de los planos (111) de la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Es importante señalar que la presencia de estos planos expuestos es deseable ya que interviene en la formación de una película SEI estable y de espesor uniforme durante el ciclado del material, pudiendo evitar la degradación química mismo. La identificación de la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  está en concordancia con el difractograma de rayos X (Figura 6.2b) y el patrón de difracción de electrones (Figura 6.3e).

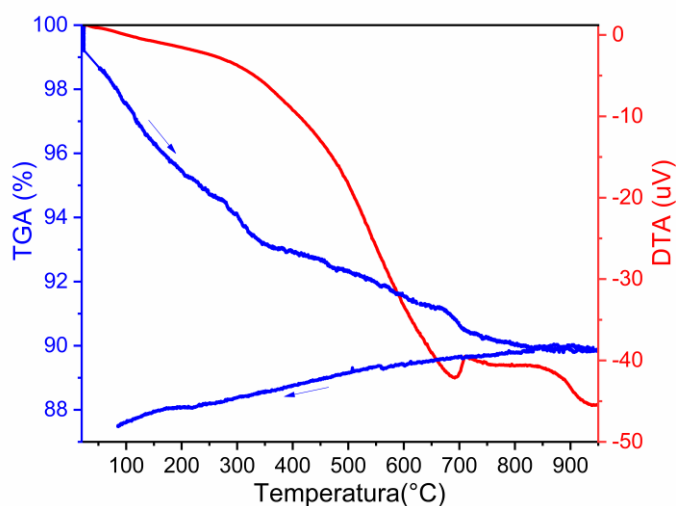


**Figura 6.9.** a) y b) Imágenes de TEM de alta resolución. c) FFT de a). d) Histograma de distribución de tamaño de los dominios cristalinos

## 6.5. Análisis TGA/DTA

Con el fin de determinar el contenido de compuestos orgánicos remanentes de la síntesis, se realizó un análisis TGA/DTA bajo las condiciones experimentales mencionadas

en la sección 3.2.3. Las características de las curvas obtenidas de este análisis (Figura 6.10) sugieren que los procesos de pérdida de masa están relacionados con la evaporación y descomposición de diferentes compuestos. La curva correspondiente al DTA (línea roja) presenta un pico ancho endotérmico con un máximo marcado alrededor de  $715^\circ\text{C}$ . En la curva correspondiente al TGA (línea azul) se observan los siguientes procesos de pérdida de masa: el primer proceso ocurre entre la temperatura mínima y  $\sim 250^\circ\text{C}$  y corresponde a la eliminación de humedad, agua químicamente ligada y /o solventes volátiles; el segundo proceso se observa entre  $250^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ , y está asociado a la descomposición o evaporación de materia orgánica residual (especialmente oleilamina adsorbida por el material); el tercer proceso culmina en  $\sim 750^\circ\text{C}$ , presentando una marcada pérdida de masa alrededor de  $700^\circ\text{C}$ , la cual está relacionada con la eliminación del material resultante de la carbonización de los compuestos orgánicos (grafito) y se corresponde con el pico endotérmico angosto observado en la curva del DTA alrededor de  $695^\circ\text{C}$ . La pérdida de masa continua que se observa en la curva de enfriamiento posiblemente está relacionada con procesos de desorción. De los resultados obtenidos de este análisis, se estimó que la contribución de material orgánico a la masa de la muestra recocida es de 12,8%. Dicho valor se utilizó para corregir los valores de capacidad de descarga que se describen en la siguiente sección.



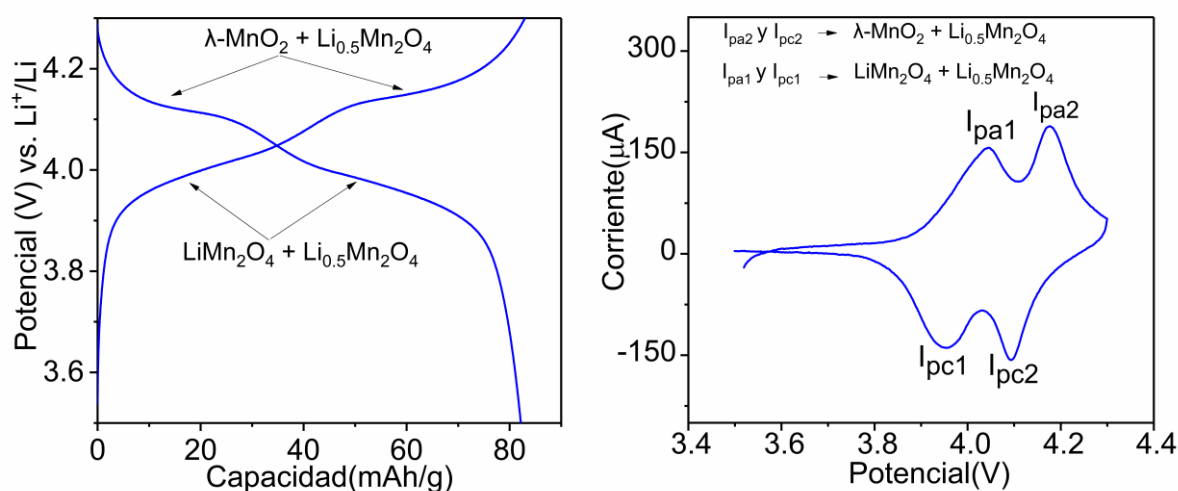
**Figura 6.10.** TGA/DTA de la muestra recocida

## 6.6. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de la muestra recocida se llevó a cabo luego de preparar el electrodo de trabajo y ensamblar la celda tal como se describe en la sección 3.3.1.

### 6.6.1. Ciclado galvanostático de carga y descarga

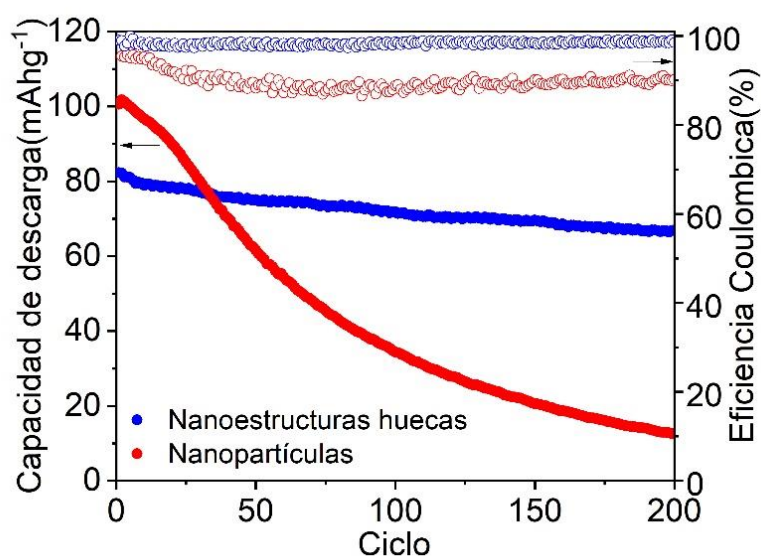
Las curvas de carga y descarga galvanostática mostradas en la Figura 6.11a, se obtuvieron bajo las condiciones experimentales mencionadas en la sección 3.3.2. Los *plateaus* característicos de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se pueden observar a  $\sim 4,15$  y  $\sim 3,95$  V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , indicando un proceso oxidación/reducción en dos etapas como se indica en la figura, similar a lo descrito en el capítulo 4. Estas etapas se reflejan también en los picos anódicos y catódicos ( $I_{pa1}$ ,  $I_{pa2}$ ,  $I_{pc1}$ ,  $I_{pc2}$ ) que exhibe el voltamperograma cíclico mostrado en la Figura 6.11b, cuyos potenciales se corresponden con los observados en las curvas de carga y descarga.



**Figura 6.11.** a) Ciclo inicial de carga y descarga galvanostática a 0.1C. b) Voltamperograma cíclico adquirido a  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ .

La capacidad de descarga obtenida en el ciclo inicial fue  $82,3 \text{ mAh g}^{-1}$ . Como se puede observar en la Figura 6.12 (símbolos azules), este valor se mantiene

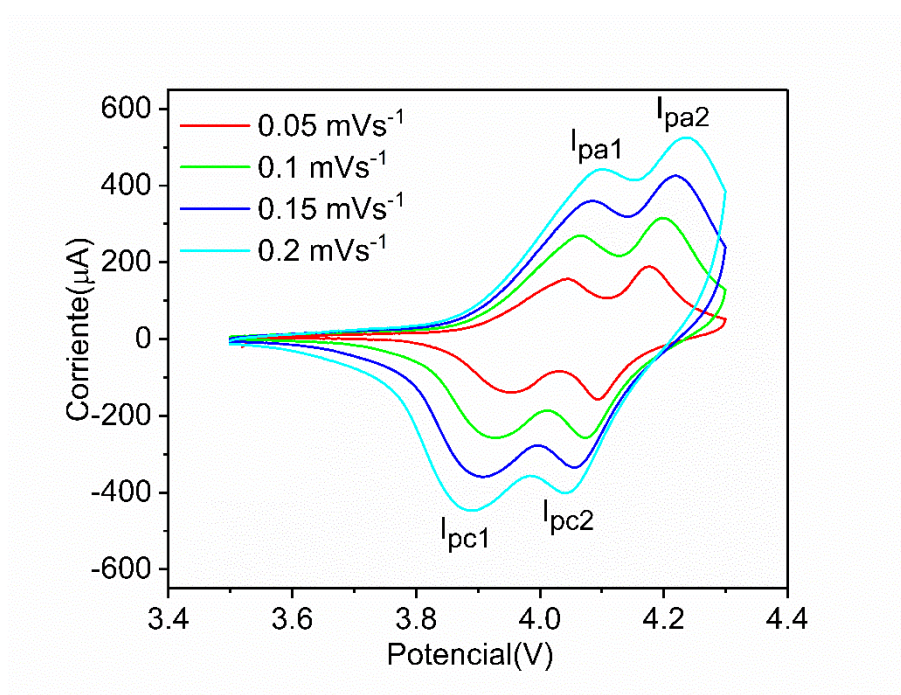
considerablemente estable durante el ciclado, llegando a retener el 82% de la capacidad inicial en el ciclo 200. Además, la eficiencia coulombica permanece constante en ~98 % durante todo el ciclado, lo cual refleja una elevada reversibilidad electroquímica. Los símbolos rojos corresponden a las nanopartículas estudiadas en el capítulo 4. Se puede observar que la capacidad inicial obtenida para las nanoestructuras huecas es menor que la de las nanopartículas, lo cual puede resultar de la elevada área superficial que exhiben estas nanoestructuras debido a su porosidad y su estructura hueca. Algunos autores han realizado estudios en la superficie del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , revelando la presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  en los sitios tetraédricos que deberían contener  $\text{Li}^+$ . Dichas regiones son electroquímicamente inactivas a los potenciales relevantes para el sistema, ya que no puede ocurrir la transición  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ , lo cual resulta en una pérdida de capacidad [124,171,172]. Si bien la capacidad es ligeramente menor, los resultados sugieren que las características morfológicas de las nanoestructuras huecas mejoran la estabilidad del material al ciclado, posiblemente debido a que el espacio hueco aumenta la facilidad del material para acomodar reversiblemente los cambios de volumen durante el ciclado, previniendo la degradación mecánica del electrodo. Por otro lado, la presencia de planos (111) expuestos podría promover la formación de una *SEI* más estable y de espesor uniforme que protege la superficie del material evitando la disolución del Mn en el electrolito, y, por lo tanto, la degradación química del material.



**Figura 6.12.** Curvas de retención de la capacidad de descarga y eficiencia coulombica

### 6.6.2. Voltamperometría cíclica

La Figura 6.13 muestra una serie de voltamperogramas realizados a distintas velocidades de barrido. El ligero desplazamiento de los picos anódicos y catódicos a potenciales mayores y menores, respectivamente, indica que los procesos electroquímicos que se llevan a cabo son cuasi-reversibles y, además, están limitados por la difusión del  $\text{Li}^+$  en el material.

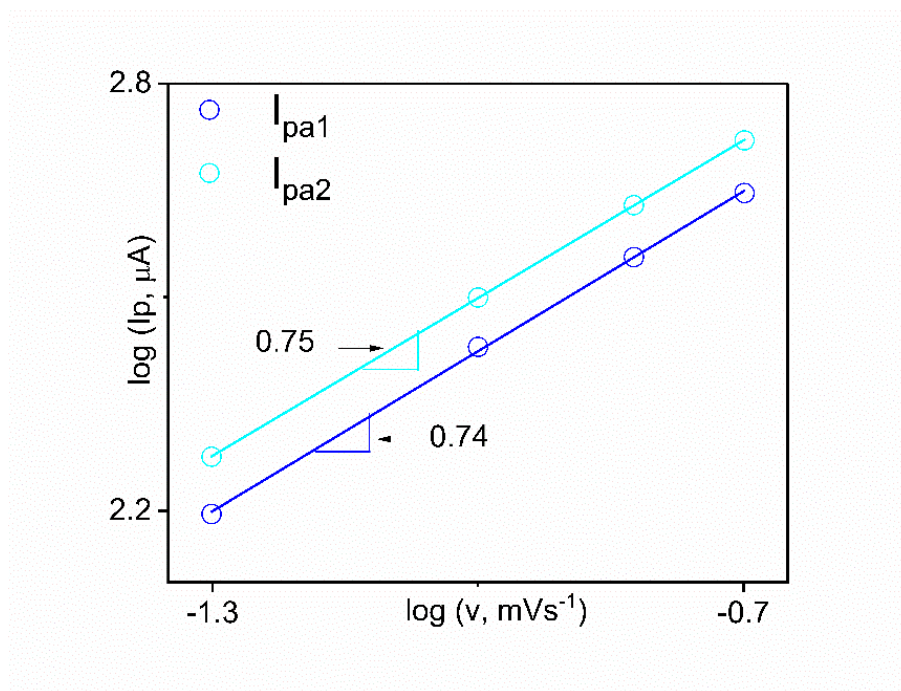


**Figura 6.13.** Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido

Para analizar los mecanismos que intervienen en los procesos electroquímicos, se evaluó la dependencia de la corriente de pico ( $I_p$ ) con la velocidad de barrido ( $v$ ), siguiendo un procedimiento similar al descrito en el capítulo 4. En este sentido, se graficó  $I_p$  vs.  $v$  en escala logarítmica, y se estimó la pendiente del ajuste lineal correspondiente, tal como se muestra en la Figura 6.14. El valor de la pendiente corresponde al parámetro  $b$  de la ecuación 4.4 ( $I_p = av^b$ ). Dichos valores ( $b=0,74$  y  $b = 0,75$ ) indican la contribución de procesos limitados por la difusión del  $\text{Li}^+$  en el electrodo y de procesos capacitivos. Como se



mencionó en el capítulo 4, estos procesos capacitivos corresponden a un fenómeno denominado *pseudocapacitancia de intercalación* y se atribuyen a materiales que presentan elevados coeficientes de difusión de  $\text{Li}^+$  y/o caminos cortos para la difusión del  $\text{Li}^+$  y el transporte de electrones [123,125–128].

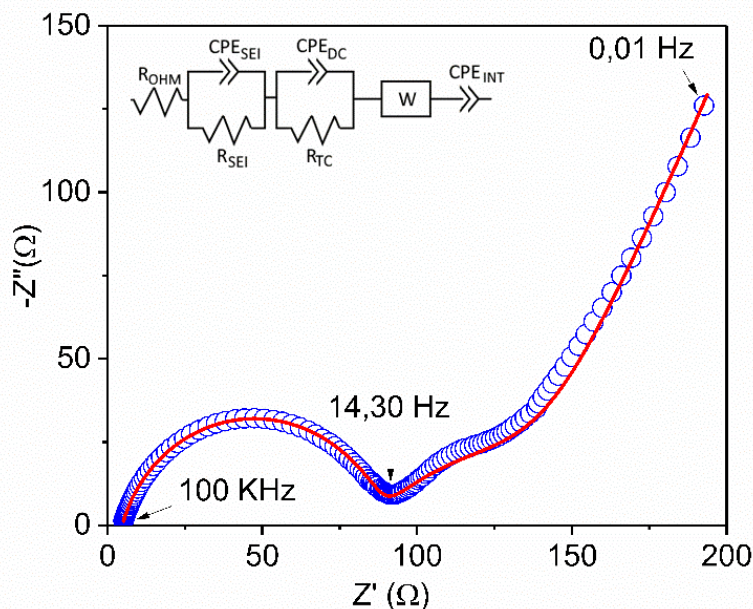


**Figura 6.14.** Curvas logarítmicas de  $I_p$  vs.  $v$ .  $I_{pa1}$  e  $I_{pa2}$  corresponden a las corrientes de pico anódico 1 y 2.

### 6.6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Con el fin de estudiar más detalladamente la cinética del material se realizó un análisis de EIS bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 3.3.4. La medición se realizó al final del décimo ciclo de carga y descarga, a un potencial de 3.5 V. En la Figura 6.15 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido del análisis, y el ajuste realizado a partir del circuito equivalente que se muestra en el inset de la figura (línea roja). Como se mencionó en el capítulo 4, los componentes de dicho circuito describen: la resistencia óhmica ( $R_{\text{OHM}}$ ), que comprende la resistencia del electrolito, colector de corriente y material activo; la migración del  $\text{Li}^+$  a través de la película SEI ( $R_{\text{SEI}} - \text{CPE}_{\text{SEI}}$ ); la reacción de transferencia de carga y capacitancia de la doble carga eléctrica ( $R_{\text{TC}} - \text{CPE}_{\text{DC}}$ ); la

difusión en estado sólido del  $\text{Li}^+$  en el material activo (W); y la pseudocapacitancia de intercalación ( $\text{CPE}_{\text{int}}$ ).

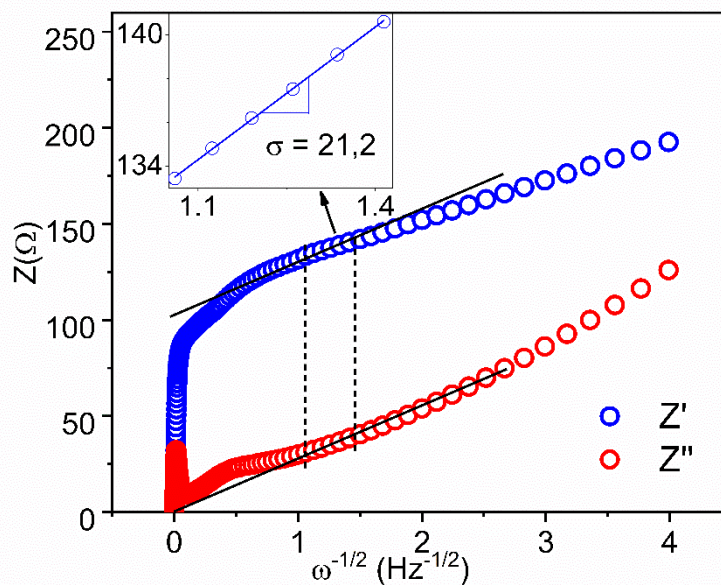


**Figura 6.15.** Diagrama de Nyquist del análisis EIS. La línea roja corresponde al ajuste realizado utilizando el circuito equivalente que se muestra en el inset.

Del ajuste realizado se estimaron los valores de resistencia óhmica ( $R_b = 5 \Omega$ ), resistencia de la SEI ( $R_{\text{SEI}} = 33 \Omega$ ) y resistencia a la transferencia de carga ( $R_{\text{CT}} = 84 \Omega$ ). Estos valores son comparables a los reportados en la bibliografía para nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [102–104,132]. Al comparar con los valores obtenidos para las nanopartículas descritas en el capítulo 4, se observa que  $R_{\text{CT}}$  es menor para las nanoestructuras huecas, mientras que  $R_{\text{SEI}}$  es mayor. Esto podría atribuirse a las características morfológicas de estas nanoestructuras. Por un lado, la elevada área superficial que presentan estas nanoestructuras proporciona un mayor contacto entre el material activo y el electrolito, facilitando así la transferencia de carga. Por otro lado, la presencia de planos (111) expuestos promueve la formación de una SEI estable y uniforme, lo cual, en conjunto con la elevada área superficial, resultaría en una SEI más extensa.

Con el objetivo de estimar el coeficiente aparente de difusión del  $\text{Li}^+$ , se realizó un análisis en la región de baja frecuencia del diagrama de Nyquist considerando la dependencia

de  $Z'$  y  $Z''$  con la raíz cuadrada de la frecuencia angular (Figura 6.16). Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el capítulo 4, se obtuvo un valor de  $\sigma = 21,2$ , a partir del cual se estimó un coeficiente de difusión aparente  $D_{\text{Li}^+} = 3,44 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ , de acuerdo con la ecuación 4.7. Este valor es un orden de magnitud superior a aquel estimado para las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en el capítulo 4, lo cual resulta en mayores velocidades de carga y descarga. Esto es atribuible a la disminución en la longitud de los caminos para la difusión del  $\text{Li}^+$  debido a la porosidad y a la morfología de las nanoestructuras.



**Figura 6.16.** Dependencia de  $Z'$ ,  $Z''$  con  $\omega^{-1/2}$  en la región de baja frecuencia del espectro EIS. El inset corresponde a la región delimitada en la cual la dependencia de  $Z'$ ,  $Z''$  con  $\omega^{-1/2}$  es lineal

## 6.7. Conclusiones

Utilizando el método de descomposición térmica de precursores organometálicos asistido por surfactantes se sintetizaron nanoestructuras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . En la muestra as-made se identificaron dos morfologías distintas: 1) nanopartículas compactas de tipo *core/shell* de composición  $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ , con un diámetro medio  $\langle D \rangle = 44,2 \pm 10 \text{ nm}$ ; y 2) nanoestructuras huecas de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  con un diámetro medio de  $\langle D \rangle = 54,2 \pm 15 \text{ nm}$ , formadas por nanopartículas más pequeñas ( $\langle D \rangle = 6,1 \pm 1,9 \text{ nm}$ ).

Una vez realizado el tratamiento térmico en aire, se generaron nanoestructuras huecas con un diámetro medio  $\langle D \rangle = 49,9 \pm 12$  nm. No se observó otro tipo de morfología, lo cual sugiere que las nanopartículas compactas *core-shell* identificadas en la muestra as-made evolucionaron a nanoestructuras huecas. Se observó que estas nanoestructuras retienen una porosidad que resulta del empaquetamiento de pequeñas nanopartículas con un diámetro medio  $\langle D \rangle = 6,0 \pm 1,9$  nm. Además, se identificaron planos (111) expuestos, cuya presencia es deseable ya que promueve la formación de una SEI estable que protege la superficie del material, previniendo su degradación química.

La caracterización electroquímica reveló que las características morfológicas de estas nanoestructuras influyen en su funcionamiento como material catódico. Por un lado, el material presenta una estructura más estable durante el ciclado, reteniendo el 82% de la carga inicial y una eficiencia coulombica de 98% luego de 200 ciclos. Esto se atribuye a: 1) mayor facilidad para acomodar los cambios de volumen que resultan de la intercalación / desintercalación del  $\text{Li}^+$ ; 2) formación de una SEI más estable que previene la disolución del Mn en el electrolito. Por otro lado, la cinética resulta favorecida debido a la elevada área superficial que proporciona mayor contacto con el electrolito, y caminos más cortos para la difusión del  $\text{Li}^+$ . Esto se vio reflejado en el elevado coeficiente de difusión de Li obtenido, lo cual promueve altas velocidades de carga y descarga. Además, se determinó que el proceso de carga y descarga está limitado por la difusión del  $\text{Li}^+$  en el material activo, sin embargo, también intervienen procesos capacitivos que resultan del elevado coeficiente de difusión aparente que presenta el material.

## Capítulo 7. Conclusiones generales

Esta tesis se centró en la síntesis de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con morfología controlada y su estudio como material activo para cátodos de baterías de ion de litio. La síntesis de estos materiales se llevó a cabo utilizando un método de descomposición térmica de precursores organometálicos asistido por surfactantes, seguido de un tratamiento térmico en aire.

Mediante el ajuste de la temperatura, atmósfera y número de etapas de descomposición térmica se obtuvieron tres tipos de morfología:

- *nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$*  con un diámetro medio  $\langle D \rangle = 23,0$  nm, obtenidas utilizando una temperatura de descomposición térmica de  $180^\circ$ ,

- *nanopartículas core/shell de composición  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{O}$*  con un diámetro medio  $\langle D \rangle = 24,1$  nm y espesor aproximado de cáscara de 1 – 2 nm; preparadas adicionando una etapa de descomposición térmica.

- *nanoestructuras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$*  con un diámetro medio  $\langle D \rangle = 50,0$  nm, formadas por un empaquetamiento de pequeñas nanopartículas ( $\sim 6,0$  nm), sintetizadas fijando la temperatura de descomposición térmica en  $300^\circ\text{C}$  y realizando el enfriamiento en aire en lugar de  $\text{N}_2$ .

Con el fin de determinar las dimensiones del núcleo y de la cáscara en las nanopartículas *core/shell* se evaluaron distintos criterios para la medición de imágenes de TEM, basados en la inspección visual del contraste y en la segmentación de imágenes de alta resolución. Se determinó que la segmentación de imágenes permite identificar con mayor precisión las interfases entre el núcleo y la cáscara, obteniéndose resultados más precisos.

La caracterización electroquímica reveló que los tres tipos de morfología presentan capacidades de carga y descarga inicial comparables con los valores reportados en bibliografía para el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoestructurado. Sin embargo, la retención de esta capacidad durante el ciclado varió considerablemente en función de la morfología. Las nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  solo retuvieron el 12% de la capacidad inicial luego de 200 ciclos, posiblemente

debido a la degradación superficial del material por disolución del Mn en el electrolito. Las nanopartículas *core/shell* presentaron los resultados menos favorables en cuanto a ciclabilidad, ya que su capacidad inicial disminuyó a valores despreciables a partir del segundo ciclo. Esto se atribuyó a un proceso irreversible en el primer ciclo de carga y descarga, como resultado de una acelerada descomposición del electrolito debido a reacciones secundarias con el  $\text{Li}_2\text{O}$ . Las nanoestructuras huecas presentaron una retención de la capacidad inicial de 82% luego de 200 ciclos, reflejando una elevada reversibilidad electroquímica durante el ciclado. Esta estabilidad durante el ciclado está relacionada con las características morfológicas de estas nanoestructuras: 1) el interior hueco permite una mayor capacidad de acomodamiento frente a los cambios de volumen durante el ciclado; y 2) la presencia de planos (111) expuestos favorecen la formación de una película SEI estable y uniforme que protege la superficie del material.

Mediante un análisis de la cinética de estos materiales se determinó que tanto las nanopartículas como las nanoestructuras huecas presentan coeficientes de difusión del  $\text{Li}^+$  tres órdenes de magnitud superiores a los valores reportados para el material en volumen. Esto se debe a que los caminos para la difusión del  $\text{Li}^+$  son más cortos en materiales de dimensiones nanométricas, lo cual se ve favorecido en el caso de las nanoestructuras huecas que además presentan cierto grado de porosidad. Adicionalmente, se determinó que en el proceso de carga de estos materiales intervienen procesos capacitivos que resultan del elevado coeficiente de difusión del  $\text{Li}^+$ .

Los resultados de la evaluación electroquímica anteriormente expuestos remarcan la influencia que tienen las características morfológicas de las nanopartículas sobre el rendimiento electroquímico del material. Por otro lado, los resultados de la caracterización estructural, microestructural, química y morfológica de los materiales resaltan la capacidad de control morfológico que proporciona el método de descomposición térmica de precursores organometálicos. Más aún, este método ofrece la posibilidad de ajustar parámetros adicionales a los estudiados en esta tesis (por ejemplo, tipo y concentración de solventes y surfactantes, velocidad de calentamiento, tiempo de reflujo y concentración de los precursores), lo que destaca su potencialidad para el desarrollo de nuevos materiales activos con propiedades electroquímicas mejoradas.

Finalmente, la posibilidad de controlar la morfología a escala nanométrica constituye una estrategia efectiva para dar solución a algunos de los problemas que presentan los materiales activos en volumen, como la degradación del material durante el ciclado y el bajo coeficiente de difusión del  $\text{Li}^+$ .

## **Agradecimientos**

A Sergio Moreno, mi director. Por guiarme y enseñarme con tanto compromiso, paciencia e incondicionalidad desde el inicio de este doctorado hasta la meta final. Gracias por todos estos años de trabajo en equipo, discusiones, análisis y mate.

A Fabricio Ruiz, mi co-director. Por transmitirme sus conocimientos en baterías, y por su valiosa contribución en la realización de este trabajo de investigación.

A Enio Lima, por su invaluable colaboración, motivación, generosidad y enseñanzas, que fueron fundamentales para el desarrollo de esta tesis.

Al departamento de Materiales Metálicos y Nanoestructurados, donde trascurrió mi formación doctoral.

Al departamento de Resonancias Magnéticas por haber puesto a disposición sus laboratorios y equipos.

A los técnicos del taller de Materiales y del taller de Vidrios del Centro Atómico Bariloche por su apoyo en la fabricación de piezas y componentes necesarios para llevar a cabo los trabajos experimentales.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), el Instituto Balseiro y la Universidad Nacional de Cuyo por el apoyo financiero, institucional y académico brindado para la realización de este doctorado.



## Bibliografía

- [1] BP 2021 Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy *BP Energy Outlook 2021* **70** 8–20
- [2] Gray V 2021 Climate change 2021: The physical science basis summary for policymakers *IPCC* **18** 433–40
- [3] Anon The Global Anomalies and Index Data. National Centers for Environmental Information. National Oceanic and Atmospheric Administration
- [4] Hoegh-Guldberg O, Jacob D and Taylor M 2018 Impacts of 1.5°C of Global Warming on Natural and Human Systems *Spec. Report, Intergov. Panel Clim. Chang.* 175–81
- [5] IEA 2021 Net Zero by 2050 A Roadmap for the 222
- [6] BloombergNEF 2021 *New Energy Outlook 2021*
- [7] IEA 2021 World Energy Outlook 2021 - revised version October 2021
- [8] Conner Prochaska, Marcos Gonzales Harsha, Alex Fitzsimmons, Michael Pesin, Margaret Mann, Susan Babinec, Vicky Putsche, Stephen Hendrickson, Hugh Ho, Paul Spitsen, David Feldman, Spencer Gilleon Madeline Gilleran, Chad Hunter, Michael Penev, Genevieve Sau D W 2020 Energy Storage Grand Challenge Roadmap *U.S. Dep. Energy Technical*
- [9] Koochi-Fayegh S and Rosen M A 2020 A review of energy storage types, applications and recent developments *J. Energy Storage* **27** 101047
- [10] Behabtu H A, Messagie M, Coosemans T, Berecibar M, Fante K A, Kebede A A and Van Mierlo J 2020 A review of energy storage technologies' application potentials in renewable energy sources grid integration *Sustain.* **12** 1–20
- [11] Dodds P E and Garvey S D 2016 *The Role of Energy Storage in Low-Carbon Energy Systems* (Elsevier Inc.)

- [12] Olabi A G, Onumaegbu C, Wilberforce T, Ramadan M, Abdelkareem M A and Al – Alami A H 2021 Critical review of energy storage systems *Energy* **214** 118987
- [13] Olabi A G and Abdelkareem M A 2021 Energy storage systems towards 2050 *Energy* **219** 119634
- [14] AL Shaqsi A Z, Sopian K and Al-Hinai A 2020 Review of energy storage services, applications, limitations, and benefits *Energy Reports* **6** 288–306
- [15] Gallo A B, Simões-Moreira J R, Costa H K M, Santos M M and Moutinho dos Santos E 2016 Energy storage in the energy transition context: A technology review *Renew. Sustain. Energy Rev.* **65** 800–22
- [16] Lynch R, Evans D, Buckley N, Rhen F, Cowan A J, Kato Y, Lund R, Hottenroth H, Madlener R and Hester R E 2018 *Energy Storage Options and Their Environmental Impact*
- [17] Balali Y and Stegen S 2021 Review of energy storage systems for vehicles based on technology, environmental impacts, and costs *Renew. Sustain. Energy Rev.* **135** 110185
- [18] International energy agency 2021 Global EV Outlook 2021 - Accelerating ambitions despite the pandemic *Glob. EV Outlook 2021* 101
- [19] Linden D and Reddy T B 2011 *HANDBOOK OF BATTERIES*
- [20] O’Heir J 2017 Building better batteries *Mech. Eng.* **139** 10–1
- [21] Liu C, Neale Z G and Cao G 2016 Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries *Mater. Today* **19** 109–23
- [22] Reddy T B 2011 *Linden’s Handbook of Batteries*
- [23] Shaw-Stewart J, Alvarez-Reguera A, Greszta A, Marco J, Masood M, Sommerville R and Kendrick E 2019 Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells *Sustain. Mater. Technol.* **22** e00110
- [24] Viswanathan B 2017 *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications* (Elsevier)

- [25] Ma J, Li Y, Grundish N S, Goodenough J B, Chen Y, Guo L, Peng Z, Qi X, Yang F, Qie L, Wang C A, Huang B, Huang Z, Chen L, Su D, Wang G, Peng X, Chen Z, Yang J, He S, Zhang X, Yu H, Fu C, Jiang M, Deng W, Sun C F, Pan Q, Tang Y, Li X, Ji X, Wan F, Niu Z, Lian F, Wang C, Wallace G G, Fan M, Meng Q, Xin S, Guo Y G and Wan L J 2021 The 2021 battery technology roadmap *J. Phys. D. Appl. Phys.* **54**
- [26] El Kharbachi A, Zavorotynska O, Latroche M, Cuevas F, Yartys V and Fichtner M 2020 Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies *J. Alloys Compd.* **817** 153261
- [27] Wu X, Qiu S, Liu Y, Xu Y, Jian Z, Yang J, Ji X and Liu J 2022 The Quest for Stable Potassium-Ion Battery Chemistry *Adv. Mater.* **34** 2106876
- [28] Chayambuka K, Mulder G, Danilov D L and Notten P H L 2020 From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities *Adv. Energy Mater.* **10** 2001310
- [29] Liang Y, Zhao C, Yuan H, Chen Y, Zhang W, Huang J, Yu D, Liu Y, Titirici M, Chueh Y, Yu H and Zhang Q 2019 A review of rechargeable batteries for portable electronic devices *InfoMat* **1** 6–32
- [30] Bashir T, Ismail S A, Song Y, Irfan R M, Yang S, Zhou S, Zhao J and Gao L 2021 A review of the energy storage aspects of chemical elements for lithium-ion based batteries *Energy Mater.*
- [31] CNESA 2021 Energy Storage Industry White Paper 2021 **2021**
- [32] Ren W, Ding C, Fu X and Huang Y 2021 Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives *Energy Storage Mater.* **34** 515–35
- [33] Cha E, Patel M, Bhoyate S, Prasad V and Choi W 2020 Nanoengineering to achieve high efficiency practical lithium-sulfur batteries *Nanoscale Horizons* **5** 808–31
- [34] Wang C, Xie Z and Zhou Z 2019 Lithium-air batteries: Challenges coexist with opportunities *APL Mater.* **7**
- [35] Tian Y, Zeng G, Rutt A, Shi T, Kim H, Wang J, Koettgen J, Sun Y, Ouyang B, Chen

- T, Lun Z, Rong Z, Persson K and Ceder G 2021 Promises and Challenges of Next-Generation “beyond Li-ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization *Chem. Rev.* **121** 1623–69
- [36] Masias A, Marcicki J and Paxton W A 2021 Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications *ACS Energy Lett.* **6** 621–30
- [37] Whittingham M S 1976 Electrical energy storage and intercalation chemistry *Science (80-. )*. **192** 1126–7
- [38] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J and Goodenough J B 1980  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density *Mater. Res. Bull.* **15** 783–9
- [39] Goodenough J B and Park K S 2013 The Li-ion rechargeable battery: A perspective *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1167–76
- [40] Gavilán-Arriazu E M, Mercer M P, Barraco D E, Hoster H E and Leiva E P M 2021 Kinetic Monte Carlo simulations applied to Li-ion and post Li-ion batteries: a key link in the multi-scale chain *Prog. Energy* **3** 042001
- [41] Chen R, Zhao T, Zhang X, Li L and Wu F 2016 Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics *Nanoscale Horizons* **1** 423–44
- [42] Zhu P, Gastol D, Marshall J, Sommerville R, Goodship V and Kendrick E 2021 A review of current collectors for lithium-ion batteries *J. Power Sources* **485** 229321
- [43] Chen T, Jin Y, Lv H, Yang A, Liu M, Chen B, Xie Y and Chen Q 2020 Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems *Trans. Tianjin Univ.* **26** 208–17
- [44] Heiskanen S K, Kim J and Lucht B L 2019 Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries *Joule* **3** 2322–33
- [45] Peled E 1979 The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model *J. Electrochem. Soc.* **126** 2047–51
- [46] Yu X and Manthiram A 2018 Electrode-electrolyte interfaces in lithium-based

- batteries *Energy Environ. Sci.* **11** 527–43
- [47] Balbuena P B and Wang Y 2004 *Lithium-Ion Batteries Solid-Electrolyte Interphase* (London: Imperial College Press)
- [48] Wang F, Graetz J, Moreno M S, Ma C, Wu L, Volkov V and Zhu Y 2011 Chemical distribution and bonding of lithium in intercalated graphite: Identification with optimized electron energy loss spectroscopy *ACS Nano* **5** 1190–7
- [49] Thomas M G S R, Bruce P G and Goodenough J B 1985 AC Impedance Analysis of Polycrystalline Insertion Electrodes: Application to  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  *J. Electrochem. Soc.* **132** 1521–8
- [50] Edström K, Gustafsson T and Thomas J O 2004 The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery *Electrochim. Acta* **50** 397–403
- [51] Dedryvère R, Martinez H, Leroy S, Lemordant D, Bonhomme F, Biensan P and Gonbeau D 2007 Surface film formation on electrodes in a  $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$  cell: A step by step XPS study *J. Power Sources* **174** 462–8
- [52] Dedryvère R, Foix D, Franger S, Patoux S, Daniel L and Gonbeau D 2010 Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lithium-ion battery *J. Phys. Chem. C* **114** 10999–1008
- [53] Soto F A, Marzouk A, El-Mellouhi F and Balbuena P B 2018 Understanding Ionic Diffusion through SEI Components for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: Insights from First-Principles Calculations *Chem. Mater.* **30** 3315–22
- [54] Liu G Q, Wen L and Liu Y M 2010 Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries *J. Solid State Electrochem.* **14** 2191–202
- [55] Narayan R, Laberty-Robert C, Pelta J, Tarascon J M and Dominko R 2021 Self-Healing: An Emerging Technology for Next-Generation Smart Batteries *Adv. Energy Mater.* **2102652**
- [56] Sun Y, Liu N and Cui Y 2016 Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries *Nat. Energy* **1** 1–12
- [57] Loveridge M and Dowson M 2021 Why Batteries Fail and How to Improve Them :

- Understanding Degradation to Advance Lithium-Ion Battery Performance *Faraday Insights* **9**
- [58] Wachs S J, Behling C, Ranninger J, Möller J, Mayrhofer K J J and Berkes B B 2021 Online Monitoring of Transition-Metal Dissolution from a High-Ni-Content Cathode Material *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 33075–82
- [59] Jung R, Linsenmann F, Thomas R, Wandt J, Solchenbach S, Maglia F, Stinner C, Tromp M and Gasteiger H A 2019 Nickel, Manganese, and Cobalt Dissolution from Ni-Rich NMC and Their Effects on NMC622-Graphite Cells *J. Electrochem. Soc.* **166** A378–89
- [60] Li W 2020 Review—An Unpredictable Hazard in Lithium-ion Batteries from Transition Metal Ions: Dissolution from Cathodes, Deposition on Anodes and Elimination Strategies *J. Electrochem. Soc.* **167** 090514
- [61] Klein S, Bärmann P, Beuse T, Borzutzki K, Frerichs J E, Kasnatscheew J, Winter M and Placke T 2021 Exploiting the Degradation Mechanism of NCM523|| Graphite Lithium-Ion Full Cells Operated at High Voltage *ChemSusChem* **14** 595–613
- [62] Nitta N, Wu F, Lee J T and Yushin G 2015 Li-ion battery materials: Present and future *Mater. Today* **18** 252–64
- [63] Ding F, Xu W, Graff G L, Zhang J, Sushko M L, Chen X, Shao Y, Engelhard M H, Nie Z, Xiao J, Liu X, Sushko P V., Liu J and Zhang J G 2013 Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism *J. Am. Chem. Soc.* **135** 4450–6
- [64] Manthiram A 2020 A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry *Nat. Commun.* **11** 1–9
- [65] Tarascon J M and Armand M 2001 Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries *Nature* **414** 359–67
- [66] Shen X, Zhang X-Q, Ding F, Huang J-Q, Xu R, Chen X, Yan C, Su F-Y, Chen C-M, Liu X and Zhang Q 2021 Advanced Electrode Materials in Lithium Batteries: Retrospect and Prospect *Energy Mater. Adv.* **2021** 1–15

- [67] Ohzuku T, Kitagawa M and Hirai T 1990 Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: III . X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide *J. Electrochem. Soc.* **137** 769–75
- [68] Julien C, Mauger A, Zaghbi K and Groult H 2014 Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries *Inorganics* **2** 132–54
- [69] Thackeray M M, Bruce P G, Goodenough J B and Road S P 1983 Lithium insertion into manganese spinels *Mater. Res. Bull.* **18** 461–72
- [70] Thackeray M M, Johnson P J, de Picciotto L A, Bruce P G and Goodenough J B 1984 Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  *Mater. Res. Bull.* **19** 179–87
- [71] Lei J, Li L, Kostecki R, Muller R and McLarnon F 2005 Characterization of SEI Layers on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathodes with In Situ Spectroscopic Ellipsometry *J. Electrochem. Soc.* **152** A774
- [72] Huang Y, Dong Y, Li S, Lee J, Wang C, Zhu Z, Xue W, Li Y and Li J 2020 Lithium Manganese Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries *Adv. Energy Mater.* **11** 1–21
- [73] Ouyang C Y, Shi S Q and Lei M S 2009 Jahn-Teller distortion and electronic structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  *J. Alloys Compd.* **474** 370–4
- [74] Wakihara M 2005 Lithium manganese oxides with spinel structure and their cathode properties for lithium ion batteries *Electrochemistry* **73** 328–35
- [75] Kim K J and Lee J H 2007 Effects of nickel doping on structural and optical properties of spinel lithium manganate thin films *Solid State Commun.* **141** 99–103
- [76] Arabolla Rodríguez R, Della Santina Mohallem N, Avila Santos M, Sena Costa D A, Andrey Montoro L, Mosqueda Laffita Y, Tavera Carrasco L A and Perez-Cappe E L 2021 Unveiling the role of Mn-interstitial defect and particle size on the Jahn-Teller distortion of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material *J. Power Sources* **490** 229519
- [77] Liu Z, Yu Q, Zhao Y, He R, Xu M, Feng S, Li S, Zhou L and Mai L 2019 Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries *Chem. Soc. Rev.* **48** 285–309
- [78] Posudievsky O Y, Kozarenko O A, Koshechko V G and Pokhodenko V D 2016

- Conducting polymer-based hybrid nanocomposites as promising electrode materials for lithium batteries *Adv. Electrode Mater.* 355–96
- [79] Han A R, Kim T W, Park D H, Hwang S J and Choy J H 2007 Soft chemical dehydration route to carbon coating of metal oxides: Its application for spinel lithium manganate *J. Phys. Chem. C* **111** 11347–52
- [80] Ji H, Ben L, Wang S, Liu Z, Monteiro R, Ribas R, Yu H, Gao P, Zhu Y and Huang X 2021 Effects of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modulated Surface on the Electrochemical Properties of Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathodes *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 8350–9
- [81] Li H, Xue L, Ni M, Savilov S V., Aldoshin S M and Xia H 2022 Boosting the cycling performance of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by in situ MnBO<sub>3</sub> coating *Electrochem. commun.* **137** 107266
- [82] Zhao R R, Ma G Z, Zhu L C, Li A J and Chen H Y 2012 An improved Carbon-Coating Method for LiFePO<sub>4</sub>/C composite derived from Fe<sup>3+</sup> precursor **7** 10923–32
- [83] Pratheeksha P M, Mohan E H, Sarada B V, Ramakrishna M, Hembram K, Srinivas P V V, Daniel P J, Rao T N and Anandan S 2017 Development of a novel carbon-coating strategy for producing core–shell structured carbon coated LiFePO<sub>4</sub> for an improved Li-ion battery performance *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 175–88
- [84] Zhang X, Cheng X and Zhang Q 2016 Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review *J. Energy Chem.* **25** 967–84
- [85] Park J, Joo J, Soon G K, Jang Y and Hyeon T 2007 Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46** 4630–60
- [86] Niederberger M and Pinna N 2009 *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. Synthesis, formation assembly and application* (London: Springer)
- [87] Lockwood D J *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries (2013, Springer US) - libgen.lc.pdf*
- [88] Park J H J E G, An K, Hwang Y, Park J H J E G, Noh H J, Kim J Y, Park J H J E G,



- Hwang N M and Hyeon T 2004 Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals *Nat. Mater.* **3** 891–5
- [89] Hyeon T, Su Seong L, Park J, Chung Y and Hyon B N 2001 Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size- Selection Process *J. American Chem. Soc.* **123** 12789–801
- [90] Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson, Simone Raoux, Philip M. Rice, Shan X. Wang and G L 2004 Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles *J.Am.Chem.Soc.* **126** 273–9
- [91] Seo W S, Jo H H, Lee K, Kim B, Oh S J and Park J T 2004 Size-dependent magnetic properties of colloidal Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO nanoparticles *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43** 1115–7
- [92] Van Embden J, Chesman A S R and Jasieniak J J 2015 The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals *Chem. Mater.* **27** 2246–85
- [93] Kwon S G and Hyeon T 2011 Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods 2685–702
- [94] Park J, Joo J, Soon G K, Jang Y and Hyeon T 2007 Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46** 4630–60
- [95] Williams D B and Carter C B 2009 *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*
- [96] Ludwig Reimer 1997 *Transmission Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*
- [97] Brandon D and Kaplan W D 2008 *Microstructural Characterization of Materials: 2nd Edition*
- [98] R.F. Egerton 2011 *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Springer)
- [99] Xiao J, Li Q, Bi Y, Cai M, Dunn B, Glossmann T, Liu J, Osaka T, Sugiura R, Wu B, Yang J, Zhang J G and Whittingham M S 2020 Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries *Nat. Energy* **5** 561–8

- [100] J. Bard Larry R. and Faulkner A 2019 *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications* vol 2
- [101] Kim T, Choi W, Shin H C, Choi J Y, Kim J M, Park M S and Yoon W S 2020 Applications of voltammetry in lithium ion battery research *J. Electrochem. Sci. Technol.* **11** 14–25
- [102] Chen J, Zhao N, Zhao J, Li J, Guo F F and Li G D 2018 Facile synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microsheets with porous micro-nanostructure as high-rate cathode materials for Li-ion batteries *J. Solid State Electrochem.* **22** 331–8
- [103] Jo J, Nam S, Han S, Mathew V, Alfaruqi M H, Pham D T, Kim S, Park S, Park S and Kim J 2019 One-pot pyro synthesis of a nanosized-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C cathode with enhanced lithium storage properties *RSC Adv.* **9** 24030–8
- [104] Wu Y, Wen Z, Feng H and Li J 2012 Hollow porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microcubes as rechargeable lithium battery cathode with high electrochemical performance *Small* **8** 858–62
- [105] Cai Y, Huang Y, Wang X, Jia D, Pang W, Guo Z, Du Y and Tang X 2015 Facile synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life *J. Power Sources* **278** 574–81
- [106] Hou Y, Xu Z and Sun S 2007 Controlled Synthesis and Chemical Conversions of FeO *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46** 6329–32
- [107] Mourdikoudis S and Liz-Marzán L M 2013 Oleylamine in nanoparticle synthesis *Chem. Mater.* **25** 1465–76
- [108] Lohr J, Vasquez Mansilla M, Gerbaldo M V., Moreno M S, Tobia D, Goya G F, Winkler E L, Zysler R D and Lima E 2021 Dependence of the composition, morphology and magnetic properties with the water and air exposure during the Fe<sub>1-y</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core–shell nanoparticles synthesis *J. Nanoparticle Res.* **23**
- [109] Obrovac M N, Mao O and Dahn J R 1998 Structure and electrochemistry of LiMO<sub>2</sub> (M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis *Solid State Ionics* **112** 9–19

- [110] Johnston W D and Heikes R R 1956 A Study of the  $\text{Li}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}$  System *J. Am. Chem. Soc.* **78** 3255–60
- [111] Massarotti V, Capsoni D and Bini M 2002 Stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and new high temperature phases in air,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  *Solid State Commun.* **122** 317–22
- [112] Buzanov G A, Nipan G D, Zhizhin K Y and Kuznetsov N T 2015 Isothermal diagrams of the  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MnO}$ - $\text{MnO}_2$  system *Dokl. Chem.* **465** 268–71
- [113] Laugier J and Bernard B 2003 Celref V3 for Windows. Unit cell refinement program
- [114] Sasaki B Y S, Fujino K and Sadanaga R 1980 On the Estimation of Atomic Charges by the X-ray Method for Some Oxides and Silicates *Acta Crystallogr. Sect. A* **A36** 904–15
- [115] Castro F C and Draavid V P 2018 Characterization of Lithium Ion Battery Materials with Valence Electron Energy-Loss Spectroscopy *Microsc. Microanal.* **24** 214–20
- [116] Basak S, Jansen J, Kabiri Y and Zandbergen H W 2018 Towards optimization of experimental parameters for studying  $\text{Li-O}_2$  battery discharge products in TEM using in situ EELS *Ultramicroscopy* **188** 52–8
- [117] Hed A Z and Tannhauser D S 1967 High-temperature electrical properties of manganese monoxide *J. Chem. Phys.* **47** 2090–103
- [118] O’Keeffe M and Valigi M 1970 The electrical properties and defect structure of pure and chromium-doped  $\text{MnO}$  *J. Phys. Chem. Solids* **31** 947–62
- [119] Logsdail A J, Downing C A, Keal T W, Sherwood P, Sokol A A and Catlow C R A 2019 Hybrid-DFT Modeling of Lattice and Surface Vacancies in  $\text{MnO}$  *J. Phys. Chem. C* **123** 8133–44
- [120] Kamenskii M A, Eliseeva S N, Tolstopjatova E G, Volkov A I, Zhuzhelskii D V. and Kondratiev V V. 2019 The advantages of mass normalized electrochemical impedance spectra for the determination of the kinetic parameters of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes *Electrochim. Acta* **326** 134969
- [121] Chudzik K, Lis M, Świętosławski M, Bakierska M, Gajewska M and Molenda M 2019 Improving the performance of sulphur doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by carbon coating *J.*

*Power Sources* **434** 226725

- [122] Brezesinski T, Wang J, Tolbert S H and Dunn B 2010 Ordered mesoporous  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors *Nat. Mater.* **9** 146–51
- [123] Augustyn V, Come J, Lowe M A, Kim J W, Taberna P L, Tolbert S H, Abruña H D, Simon P and Dunn B 2013 High-rate electrochemical energy storage through Li + intercalation pseudocapacitance *Nat. Mater.* **12** 518–22
- [124] Lesel B K, Ko J S, Dunn B and Tolbert S H 2016 Mesoporous Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Cathodes for Lithium-Ion Pseudocapacitors *ACS Nano* **10** 7572–81
- [125] Fehse M, Trócoli R, Ventosa E, Hernández E, Sepúlveda A, Morata A and Tarancón A 2017 Ultrafast Dischargeable LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin-Film Electrodes with Pseudocapacitive Properties for Microbatteries *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 5295–301
- [126] Lee G J, Abbas M A, Lee M D, Lee J J, Lee J J and Bang J H 2020 Lithiation Mechanism Change Driven by Thermally Induced Grain Fining and Its Impact on the Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Lithium-Ion Batteries *Small* **2002292** e2002292
- [127] Lesel B K, Cook J B, Yan Y, Lin T C and Tolbert S H 2017 Using Nanoscale Domain Size to Control Charge Storage Kinetics in Pseudocapacitive Nanoporous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders *ACS Energy Lett.* **2** 2293–8
- [128] Liu Y, Jiang S P and Shao Z 2020 Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development *Mater. Today Adv.* **7** 100072
- [129] Mohamedi M, Takahashi D, Uchiyama T, Itoh T, Nishizawa M and Uchida I 2001 Explicit analysis of impedance spectra related to thin films of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *J. Power Sources* **93** 93–103
- [130] Aurbach D, Levi M D, Levi E, Teller H, Markovsky B, Salitra G, Heider U and Heider L 1998 Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides *J. Electrochem. Soc.* **145** 3024–34

- [131] Levi M D, Salitra G, Markovsky B, Teller H, Aurbach D, Heider U and Heider L 1999 Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ : Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS *J. Electrochem. Soc.* **146** 1279–89
- [132] Cui X, Du S, Zhu K, Geng S, Zhao D, Li X, Tang F and Li S 2018 Elevated electrochemical property of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  originated from nano-sized  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  *Ionics (Kiel)*. **24** 697–706
- [133] Xie J, Kohno K, Matsumura T, Imanishi N, Hirano A, Takeda Y and Yamamoto O 2008 Li-ion diffusion kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition *Electrochim. Acta* **54** 376–81
- [134] Liu Q, Zhu G, Li R, Lou S, Huo H, Ma Y, An J, Cao C, Kong F, Jiang Z, Lu M, Tong Y, Ci L, Yin G and Wang J 2021 Fast lithium transport kinetics regulated by low energy-barrier  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  for long-life lithium metal batteries *Energy Storage Mater.* **41** 1–7
- [135] Capron O, Gopalakrishnan R, Jaguemont J, Van Den Bossche P, Omar N and Van Mierlo J 2018 On the ageing of high energy lithium-ion batteries-comprehensive electrochemical diffusivity studies of Harvested Nickel Manganese Cobalt Electrodes *Materials (Basel)*. **11**
- [136] Ji Y R, Weng S T, Li X Y, Zhang Q H and Gu L 2020 Atomic-scale structural evolution of electrode materials in Li-ion batteries: a review *Rare Met.* **39** 205–17
- [137] Zhan C, Wu T, Lu J and Amine K 2018 Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes-A critical review *Energy Environ. Sci.* **11** 243–57
- [138] Tesfamhret Y, Liu H, Chai Z, Berg E and Younesi R 2021 On the Manganese Dissolution Process from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials *ChemElectroChem* **8** 1516–23
- [139] Gummow R J, Kock A De and Thackeray M M 1994 Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium *Solid State Ionics* **69** 59–67
- [140] Thackeray M M 2020 Exploiting the Spinel Structure for Li-ion Battery

- Applications: A Tribute to John B. Goodenough *Adv. Energy Mater.* **2001117** 1–8
- [141] Banerjee A, Shilina Y, Ziv B, Ziegelbauer J M, Luski S, Aurbach D and Halalay I C 2017 On the oxidation state of manganese ions in li-ion battery electrolyte solutions *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1738–41
- [142] Hanf L, Henschel J, Diehl M, Winter M and Nowak S 2020 Mn<sup>2+</sup> or Mn<sup>3+</sup>? Investigating transition metal dissolution of manganese species in lithium ion battery electrolytes by capillary electrophoresis *Electrophoresis* **41** 697–704
- [143] Sun X, Xiao R, Yu X and Li H 2021 First-Principles Simulations for the Surface Evolution and Mn Dissolution in the Fully Delithiated Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *Langmuir* **37** 5252–9
- [144] Li S, Zhu K, Zhao D, Zhao Q and Zhang N 2019 Porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating as high-performance positive materials *Ionics (Kiel)*. **25** 1991–8
- [145] Sarkar S, Patel R L, Liang X and Park J 2017 Unveiling the Role of CeO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition Coatings on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Materials: An Experimental and Theoretical Study *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 30599–607
- [146] Guo J, Chen Y, Xu C, Li Y, Deng S, Xu H and Su Q 2019 Enhanced electrochemical performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by SiO<sub>2</sub> modifying via electrostatic attraction forces method 2–10
- [147] Cui Y, Zhu C, Huang R, Liu J and Zhang Y 2020 Improved electrochemical cyclic performances of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by coating with lanthanum phosphate *Int. J. Electrochem. Sci.* **15** 5440–8
- [148] Tron A, Park Y D and Mun J 2016 AlF<sub>3</sub>-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode material for aqueous rechargeable lithium battery with improved cycling stability *J. Power Sources* **325** 360–4
- [149] Qiao Y, Yang H, Chang Z, Deng H, Li X and Zhou H 2021 A high-energy-density and long-life initial-anode-free lithium battery enabled by a Li<sub>2</sub>O sacrificial agent *Nat. Energy* **6** 653–62
- [150] Sun Y, Lee H W, Seh Z W, Liu N, Sun J, Li Y and Cui Y 2016 High-capacity battery

- cathode prelithiation to offset initial lithium loss *Nat. Energy* **1** 1–7
- [151] Ha Y, Schulze M C, Frisco S, Trask S E, Teeter G, Neale N R, Veith G M and Johnson C S 2021 Li<sub>2</sub>O-based cathode additives enabling prelithiation of Si Anodes *Appl. Sci.* **11**
- [152] El Mendili Y, Grasset F, Randrianantoandro N, Nerambourg N, Greneche J M and Bardeau J F 2015 Improvement of thermal stability of maghemite nanoparticles coated with oleic acid and oleylamine molecules: Investigations under laser irradiation *J. Phys. Chem. C* **119** 10662–8
- [153] Mohapatra J, Zeng F, Elkins K, Xing M, Ghimire M, Yoon S, Mishra S R and Liu J P 2018 Size-dependent magnetic and inductive heating properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Scaling laws across the superparamagnetic size *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 12879–87
- [154] Maldonado A C M, Winkler E L, Raineri M, Córdova A T, Rodríguez L M, Troiani H E, Pisciotto M L M, Mansilla M V, Tobia D, Nadal M S, Torres T E, De Biasi E, Ramos C A, Goya G F, Zysler R D and Lima E 2019 Free-Radical Formation by the Peroxidase-Like Catalytic Activity of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Ni, and Mn) Nanoparticles *J. Phys. Chem. C* **123** 20617–27
- [155] Martinez P S, Jr E L, Ruiz F, Curiale J and Moreno M S 2018 Morphology and Electrochemical Response of LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles Tuned by Adjusting the Thermal Decomposition Synthesis *J. Phys. Chem. C* **122** 18795–801
- [156] Palaniyandy N, Rambau K, Musyoka N and Ren J 2020 A Facile Segregation Process and Restoration of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Material From Spent Lithium-Ion Batteries *J. Electrochem. Soc.* **167** 090510
- [157] Liu H, Zhou Y and Song W 2018 Facile synthesis of porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micro-/nano-hollow spheres with extremely excellent cycle stability as cathode of lithium-ion batteries *J. Solid State Electrochem.* **22** 2617–22
- [158] Zou Z, Li Z, Zhang H, Wang X and Jiang C 2017 Copolymerization-Assisted Preparation of Porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hollow Microspheres as High Power Cathode of Lithium-ion Batteries *J. Mater. Sci. Technol.* **33** 781–7

- [159] Xu J, Li Y, Yu Z, Le T H, Zhang C and Yang Y 2020 Self-templated hollow LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as extremely long lifespan lithium ion battery cathode *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31** 12249–56
- [160] Ding Y L, Zhao X B, Xie J, Cao G S, Zhu T J, Yu H M and Sun C Y 2011 Double-shelled hollow microspheres of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for high-performance lithium ion batteries *J. Mater. Chem.* **21** 9475–9
- [161] Jiang H, Fu Y, Hu Y, Yan C, Zhang L, Lee P S and Li C 2014 Hollow LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocones as superior cathode materials for lithium-ion batteries with enhanced power and cycle performances *Small* **10** 1096–100
- [162] Luo J Y, Xiong H M and Xia Y Y 2008 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods, nanothorn microspheres, and hollow nanospheres as enhanced cathode materials of lithium ion battery *J. Phys. Chem. C* **112** 12051–7
- [163] Chen P, Wu H, Huang S and Zhang Y 2016 Template synthesis and lithium storage performances of hollow spherical LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials *Ceram. Int.* **42** 10498–505
- [164] Kim J S, Kim K, Cho W, Shin W H, Kanno R and Choi J W 2012 A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries *Nano Lett.* **12** 6358–65
- [165] Sun W, Cao F, Liu Y, Zhao X, Liu X and Yuan J 2012 Nanoporous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with exposed {111} facets as cathodes for highly reversible lithium-ion batteries *J. Mater. Chem.* **22** 20952–7
- [166] Wu Y, Cao C, Zhang J, Wang L, Ma X and Xu X 2016 Hierarchical LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hollow Cubes with Exposed {111} Planes as High-Power Cathodes for Lithium-Ion Batteries *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 19567–72
- [167] Hirayama M, Ido H, Kim K, Cho W, Tamura K, Mizuki J and Kanno R 2010 Dynamic structural changes at LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/electrolyte interface during lithium battery reaction *J. Am. Chem. Soc.* **132** 15268–76
- [168] Xiao Y, Zhang X D, Zhu Y F, Wang P F, Yin Y X, Yang X, Shi J L, Liu J, Li H, Guo X D, Zhong B H and Guo Y G 2019 Suppressing Manganese Dissolution via



- Exposing Stable {111} Facets for High-Performance Lithium-Ion Oxide Cathode  
*Adv. Sci.* **6**
- [169] Cabot A, Puentes V F, Shevchenko E, Yin Y, Balcells L, Marcus M A, Hughes S M and Alivisatos A P 2007 Vacancy coalescence during oxidation of iron nanoparticles  
*J. Am. Chem. Soc.* **129** 10358–60
- [170] Rada E, Lima E, Moreno S and Ruiz F 2021 Small hollow nanostructures as a new morphology to improve stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes in Li-ion batteries  
*Nanotechnology* 435403
- [171] Amos C D, Roldan M A, Varela M, Goodenough J B and Ferreira P J 2016 Revealing the Reconstructed Surface of Li[Mn<sub>2</sub>]O<sub>4</sub>  
*Nano Lett.* **16** 2899–906
- [172] Okubo M, Mizuno Y, Yamada H, Kim J, Hosono E, Zhou H, Kudo T and Honma I 2010 Fast Li-ion insertion into nanosized LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> without domain boundaries  
*ACS Nano* **4** 741–52

## Publicaciones asociadas

### Publicaciones

Rada, E., Lima, E., Moreno, S., Ruiz, F. (2022). Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanostructures with controlled morphology. En revisión en *Materials Science & Engineering B*

Rada, E., Lima, E., Moreno, S., Ruiz, F. (2021). Small hollow nanostructures as a new morphology to improve stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes in Li-ion batteries. *Nanotechnology*; 435403

### Presentaciones

Rada, E., Lima, E., Moreno, S., Ruiz, F.

**Materiales avanzados con morfología controlada para baterías de ion de litio.**

*1er Encuentro Nacional sobre Litio*. 1-3 octubre de 2021. Formato virtual. Presentación oral.

Rada, E.

**Nanoestructuras de óxido de litio manganeso con morfología controlada para baterías de ion de litio.**

*Seminario Virtual del Laboratorio de Resonancias Magnéticas – Centro Atómico Bariloche*. 14 de septiembre de 2021. Formato virtual. Presentación oral.

Rada, E., Lima, E., Moreno, S., Ruiz, F.

**Nanoestructuras de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para baterías de ion de litio.**

*XX Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados NANO 2020/2021*. 21-23 Julio de 2021. Formato virtual. Presentación de póster.

Rada, E., Lima, E., Moreno, S., Ruiz, F.

**Nanopartículas huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para baterías de ion de Litio.**

*XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. 19-29 abril de 2021. Formato virtual. Presentación de póster.

Rada, E., Lima, E., Moreno, S., Ruiz, F.

**Síntesis de nanopartículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con morfología controlada.**

*Encuentro anual INN 2020*.

21-23 Julio de 2020. Formato virtual. Presentación de póster.

## Otras publicaciones

Las siguientes publicaciones y presentaciones fueron realizadas durante el período de duración de la beca doctoral:

### Publicaciones

Rada, E., Moreno, S. (2021). Synthesis of high purity  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  using a citric acid-assisted route. *Ceramics International*; 48(8):11273-11277

Rada, E., Longhino, J., Marín, J., Moreno, S. (2020). Synthesis and evaluation of thermal neutron attenuation properties of lithium orthosilicate for its application as a beam shaping material on BNCT facilities. *Applied Radiation and Isotopes*; 157(294):109036.

Rada, E., Longhino, J., Marín, J., Moreno, S. (2020). Evaluación de la capacidad de atenuación de neutrones térmicos del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . *Gerencia de Investigación Aplicada-CNEA. Informe Técnico IN-ATN40MMN-001/2020*

### Presentaciones

Rada, E., Longhino, J., Marín, J., Moreno, S.  
**Síntesis de ortosilicato de litio y evaluación de su capacidad de atenuación de neutrones para su uso en instalaciones de BNCT.**  
*18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*. 1-5 octubre de 2018. San Carlos de Bariloche. Presentación de póster.

