

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE  
FOSFATO DE HIERRO Y LITIO CON  
DIFERENTES MORFOLOGÍAS Y SU  
APLICACIÓN EN BATERÍAS DE  
IÓN-LITIO



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA  
Departamento Química Inorgánica  
e Ingeniería Química

FACULTAD DE CIENCIAS

Memoria presentada por  
Rafael Trócoli Jiménez  
para aspirar al grado de doctor  
por la Universidad de Córdoba

Córdoba 30 Marzo 2012

TÍTULO: Preparación y estudio de fosfato de hierro y litio con diferentes morfologías y su aplicación en baterías de ión-litio

AUTOR: Rafael Trócoli Jiménez

---

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2012  
Campus de Rabanales Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---





**TÍTULO DE LA TESIS: PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE FOSFATO DE HIERRO Y LITIO CON DIFERENTES MORFOLOGÍAS Y SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION LITIO.**

**DOCTORANDO/A: RAFAEL TRÓCOLI JIMÉNEZ**

**INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS**

(Se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El Lcdo. Rafael Trócoli Jiménez ha llevado a cabo con éxito el desarrollo de la Tesis Doctoral “*Preparación y estudio de fosfato de hierro y litio con diferentes morfologías y su aplicación en baterías de ion litio.*”, bajo la dirección de los doctores abajo firmantes en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. El doctorando ha experimentado una formación continua tanto en la práctica experimental como en la discusión de los resultados obtenidos. Los objetivos marcados en el Proyecto inicial de la Tesis Doctoral se han cumplido de manera sobresaliente, obteniendo resultados relevantes que han dado lugar a la publicación de diversos artículos científicos en revistas internacionales de prestigio (4) y comunicaciones en congresos científicos (9). Entre ellos destacamos los siguientes:

- J. Morales, R. Trócoli, S. Franger, J. Santos-Peña, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3075–3082.
- R. Trócoli, J. Morales, S. Franger, J. Santos-Peña, *Electrochimica Acta* 61 (2012) 57– 63

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 30 de Marzo de 2012

Firma de los directores

Fdo.: JULIAN MORALES PALOMINO

Fdo.: JESÚS SANTOS PEÑA





<b>Capítulo 1. Objetivos.</b>	<b>9</b>
<b>Capítulo 2. Introducción.</b>	<b>17</b>
<b>2.a. Celda galvánica o batería.</b>	<b>20</b>
2.a.1. Clasificación de las baterías.	21
2.a.1.1. Baterías Primarias	21
2.a.1.2. Baterías secundarias.	21
<b>2.b. Baterías de Litio.</b>	<b>22</b>
<b>2.c. Baterías de ion Litio.</b>	<b>25</b>
2.c.1. Electrodo negativo.	27
2.c.1.1. Materiales carbonáceos	27
2.c.1.2. Aleaciones con litio.	29
2.c.1.3. Óxidos, sulfuros y fosfuros de metales de transición.	30
2.c.2. Electrolitos.	32
2.c.3. Electrodo positivo.	34
2.c.3.1. Óxidos laminares.	37
2.c.3.2. Óxidos estructura espinela.	41
2.c.3.3. Compuestos con estructura fosfolivino.	42
2.c.3.3.1. Estructura, mecanismos inserción y extracción de litio en la estructura olivina.	42
2.c.3.3.2. Inconvenientes asociados al uso del $\text{LiFePO}_4$ como electrodo.	52
2.c.3.3.3. Efecto del tamaño de partícula, de la microestructura y de la morfología.	52
2.c.3.3.4. Efecto adición material conductor.	57
2.c.3.3.5. Efecto adición de dopantes.	63
2.c.3.3.6. Degradación $\text{LiFePO}_4$ .	67
2.c.3.3.7. Celdas litio ion basadas en $\text{LiFePO}_4$ como material catódico.	69
<b>Capítulo 3. Materiales y Métodos</b>	<b>85</b>
<b>3.a. Preparación de materiales catódicos.</b>	<b>87</b>
3.a.1. Preparación muestras $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$ y $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$ .	87
3.a.2. Preparación sistemas $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$ .	88
3.a.3. Preparación composites $\text{Cu}_{micx}\text{-LiFePO}_4$ .	89
3.a.4. Precursores mesoporosos de $\text{LiFePO}_4$ .	89
<b>3.b. Descripción de materiales anódicos.</b>	<b>91</b>
3.b.1. Polvos comerciales de “mesocarbon microbeads” (MCMB), Mg y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .	91
3.b.1. Sistemas electrodepositados.	91
<b>3.c. Preparación de los electrodos.</b>	<b>92</b>
<b>3.d. Celdas electroquímicas.</b>	<b>94</b>
<b>3.e. Técnicas de caracterización estructural y analítica.</b>	<b>98</b>
3.e.1. Difracción de rayos X (XRD).	98
3.e.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	101
3.e.3. Microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDAX).	102
3.e.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	103
3.e.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	105

3.e.6. Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).	108
3.e.7. Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).	111
3.e.8. Caracterización textural de un sólido.	113
<b>3. f. Técnicas de caracterización electroquímica.</b>	<b>117</b>
3.f.1 Técnicas cronoamperométricas.	117
3.f.1.1. Voltametría cíclica o de barrido lineal.	118
3.f.1.2. Espectroscopía electroquímica de pasos de potencial (SPES).	119
3.f.1.3. Valoración potencioestática intermitente (PITT).	119
3.f.2. Técnicas cronopotenciométricas.	120
3.f.3. Espectroscopía de Impedancia electroquímica.	122
<b>Capítulo 4. Resultados y Discusión.</b>	<b>129</b>
<b>4.1. Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized LiFePO<sub>4</sub>.</b>	<b>133</b>
4.1.1. Introduction.	135
4.1.2. Experimental.	136
4.1.2.1. Sample characterization.	137
4.1.2.2. Electrochemical properties.	140
4.1.3. Role of the additives.	148
4.1.3.1. Gold.	148
4.1.3.2. Carbon.	150
4.1.4. Conclusions.	152
4.1.5. Acknowledgements.	153
4.1.6. References.	153
<b>4.2. Influence of the lithium salt electrolyte on the electrochemical performance of copper/LiFePO<sub>4</sub> composites.</b>	<b>155</b>
4.2.1. Introduccion.	156
4.2.2. Experimental.	157
4.2.3. Result and discussion.	158
4.2.3.1. Stability of LiPF <sub>6</sub> (EC,DMC) and LiClO <sub>4</sub> (EC,DMC) electrolytes in the 3.0–4.0 V window.	158
4.2.3.2. LiFePO <sub>4</sub> - based cells.	160
4.2.3.3. Copper/LiFePO <sub>4</sub> -based cells.	164
4.2.3.3.1. LiPF <sub>6</sub> electrolyte.	164
4.2.3.3.2. LiPF <sub>6</sub> electrolyte.	172
4.2.4. Conclusions.	174
4.2.5. Acknowledgements.	175
4.2.6. References.	175
<b>4.3. A LiFePO<sub>4</sub>-Based Cell with Li<sub>x</sub>(Mg) as Lithium Storage Negative Electrode.</b>	<b>179</b>
4.3.1. Introduccion.	180
4.3.2. Experimental.	181
4.3.3. Result and Discussion.	182
4.3.4. Conclusions.	192
4.3.5. Acknowledgments.	192
4.5.6. References.	193
<b>4.4. Cycling-induced stress in lithium ion negative electrodes: LiAl/LiFePO<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> cells</b>	<b>195</b>

4.4.1. Introduccion. _____	196
4.4.2. Experimental. _____	198
4.4.3. Result and Discussion. _____	199
4.4.6.1. Li/LiFePO <sub>4</sub> and Li/Al half cells. _____	199
4.4.2.2. LiAl(Al)/LiFePO <sub>4</sub> and Al/LiFePO <sub>4</sub> cells. _____	205
4.4.3.3. Li/Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> half cells and Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /LiFePO <sub>4</sub> cells. _____	210
4.4.4. Conclusions. _____	214
4.4.5. Acknowledgments. _____	215
4.4.6. References. _____	215
<b>Capitulo 5. Trabajos Adicionales. _____</b>	<b>219</b>
<b>5.1. Preparation and characterization of mesoporous precursors of LiFePO<sub>4</sub> for lithium ion electrodes. _____</b>	<b>220</b>
5.1.1. Introduction _____	221
5.1.2. Experimental. _____	222
5.1.2.1. Preparation of the materials. _____	222
5.1.2.2. Physicochemical and electrochemical characterization. _____	223
5.1.3. Results and discussion. _____	224
5.1.3.1. Physicochemical characterization of the amorphous and mesoporous phosphate based materials. _____	224
5.1.3.2. Crystalline phosphate based materials. _____	232
5.1.3.3. Electrochemical properties of the materials in lithium cells. _____	234
5.1.4. Conclusion. _____	236
5.1.5. Acknowledgements. _____	237
5.1.6. References. _____	237
<b>Capitulo 6. Resumen Global _____</b>	<b>241</b>
<b>Capitulo 7. Informes. _____</b>	<b>267</b>
7.1. INFORME DEL FACTOR DE IMPACTO Y CUARTIL DEL JOURNAL CITATION REPORTS _____	268
7.2. INFORME APORTACIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DIRECTAMENTE DE LA TESIS DOCTORAL _____	271
<b>Capitulo 8. Conclusiones. _____</b>	<b>273</b>



# Capitulo 1

## Objetivos.



La presente memoria de Tesis Doctoral se encuadra en las líneas de investigación que desarrolla actualmente el grupo FQM-175 de la Universidad de Córdoba. Los trabajos realizados han contribuido en el desarrollo de los proyectos *“MATERIALES PARA ELECTRODOS AVANZADOS DE USO EN BATERIAS RECARGABLES DE ALTO RENDIMIENTO”* (MAT 2005-03069), *“BATERÍAS HÍBRIDAS LITIO-ION DE CARGA RÁPIDA Y ALTA DENSIDAD DE ENERGÍA PREPARADAS A PARTIR DE NANOMATERIALES ACTIVOS”* (MAT 2008-03160), *“APROVECHAMIENTO DE CARBONES ACTIVOS PROCEDENTES DE RESIDUOS AGRÍCOLAS (HUESOS DE ACEITUNA Y RESIDUOS FORESTALES) COMO ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES Y BATERÍAS DE ION LITIO”* (JUNTA DE ANDALUCÍA. PROYECTO DE EXCELENCIA) y *“NANOCOMPOSITES BASADOS EN MATERIALES CARBONÁCEOS Y ÓXIDOS METÁLICOS PARA EL DESARROLLO DE SUPERCONDENSADORES HÍBRIDOS DE ALTA ENERGÍA Y POTENCIA”* (MAT 2010-16440).

La comercialización de nuevos dispositivos electrónicos con un mayor consumo energético, portátiles, tabletas, móviles de cuarta generación, unida al auge de los vehículos eléctricos han impulsado el desarrollo y una evolución paralela de nuevas formas de almacenamiento y suministro de energía capaces de cumplir las exigencias de los consumidores. Las baterías ión-litio están actualmente satisfaciendo esta demanda, pero día a día las prestaciones han de mejorar, lo que está impulsando a muchos laboratorios hacia la investigación sobre materiales para electrodos positivos y negativos. La investigación se centra en aumentar la duración y la potencia de las celdas electroquímicas, elevar el rendimiento de los materiales empleados, etc. sin olvidar el alcance de objetivos comerciales económicos como limitar el coste o las dimensiones de la batería.

Uno de los materiales de estudio como electrodo positivo que más interés han suscitado recientemente es el fosfato de hierro y litio,  $\text{LiFePO}_4$ . Éste es menos tóxico y costoso que la cobaltita de litio,  $\text{LiCoO}_2$ , que es el electrodo positivo generalmente utilizado, pero suministra un voltaje de trabajo algo inferior (0.3V). En cambio muestra propiedades de ciclado excelentes. Su optimización mediante la reducción del tamaño de partícula y recubrimiento con carbón está siendo ampliamente investigada.



El objetivo principal de esta Tesis es contribuir al conocimiento de materiales aplicables a baterías de Li-ión, tanto desde un punto de vista básico, comprendiendo el comportamiento de los materiales empleados, como aplicativo, intentando desarrollar nuevos materiales para su utilización como electrodos. En esta memoria hemos decidido centrarnos en el  $\text{LiFePO}_4$  anteriormente mencionado ya que hoy en día se está planteando como el candidato ideal para sustituir al  $\text{LiCoO}_2$ . A partir de las siguientes hipótesis se propone alcanzar los diferentes objetivos de este Trabajo:

### **Hipótesis 1 y 2:**

El  $\text{LiFePO}_4$  es un material semiconductor lo que implica que su respuesta en celdas de ion litio es limitada ya que se dificulta la reacción electroquímica en el seno de la partícula. La *hipótesis 1* que se emite es que la adición de un material conductor de la electricidad incrementaría su respuesta electroquímica, no sólo desde el punto de vista de capacidad suministrada sino también de eficacia de respuesta al ciclado rápido. Los métodos más usados en la bibliografía recurren a tratamiento pirolítico de un compuesto orgánico durante la preparación del fosfato, a la adición manual de un metal o a formación *in situ* de un polímero conductor en presencia del fosfato; todos ellos son tratamientos de cierta complejidad donde un alto número de variables ha de ser controlado y, a veces, limitada repetitividad. La hipótesis 2 es que el uso de evaporadores corrientes utilizados para la preparación de fotografías de microscopía electrónica de barrido pueden ser convenientes para introducir, de manera eficaz, aditivos conductores con un mínimo de factores a establecer.

### **Objetivo 1:**

Mejorar el comportamiento electroquímico del  $\text{LiFePO}_4$  mediante la introducción en el material de diferentes conductores mediante la utilización de un simple evaporador que use materiales carbonáceos (carbón procedente de fibra) y metálicos (oro). Resulta útil la comparación de estas propiedades con las mostradas por un composite con carbón obtenido por el método pirolítico. Esta temática se aborda en el trabajo "*Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized  $\text{LiFePO}_4$* " (Electrochim. Acta).

### **Hipótesis 3:**

De todos los aditivos conductores propuestos en la bibliografía el único que es electroquímicamente estable sería el carbón, en el sentido de que no sufre procesos redox en el rango de voltaje de ciclado de las baterías. En el caso de aditivos metálicos sería posible su oxidación por encima de los 3.5V versus Li/Li<sup>+</sup> que desarrollan los electrodos basados en LiFePO<sub>4</sub>. En un trabajo anterior de los directores de esta Tesis Doctoral se hizo un estudio sobre el papel del Cu metálico en el comportamiento electroquímico de composites Cu/LiFePO<sub>4</sub>, sin prestar atención al efecto de la sal de electrólito. Sin embargo el papel de la misma es importante ya que puede delimitar las prestaciones del nanocompósito tales como capacidad suministrada, ciclabilidad y respuesta a diferentes regímenes de ciclado.

### **Objetivo 2:**

Estudiar la influencia que dos de las sales mas comunes en baterías de ion litio, LiClO<sub>4</sub> o LiPF<sub>6</sub>, tienen en el comportamiento de los compósitos Cu/LiFePO<sub>4</sub> teniendo en cuenta la diferente química de las mismas, el diferente rango de estabilidad, la posibilidad de acomplejación de iones hierro(III) procedentes de la oxidación del fosfato durante la etapa de carga, etc. Asimismo, enfocar el estudio comparando contenidos de cobre diferentes en el compósito, que pueden ir desde 0 hasta un 10% en peso. En la publicación *"Influence of the lithium salt electrolyte on the electrochemical performance of copper/LiFePO<sub>4</sub> composites"* (Electrochim. Acta) se aborda este objetivo.

### **Hipótesis 4:**

Como se verá en el capítulo correspondiente de la introducción, la morfología del LiFePO<sub>4</sub> puede ser determinante para que se den buenas condiciones de transporte del ion litio desde el electrólito hasta el material, con un mínimo de resistencia de transferencia de carga y la creación de un máximo de interfase electrodo/electrólito. Una aproximación adecuada es la de inducir mesoporosidad en el sistema mediante un método preparativo adecuado.

### **Objetivo 3:**

Preparar materiales mesoporosos precursores de  $\text{LiFePO}_4$  con lo que se pretende incrementar la eficacia del contacto entre electrodo y electrólito. Para ello puede partirse de  $\text{FePO}_4$  mesoporoso, de alta superficie específica y distribución de tamaño de poro unimodal. Posteriormente puede procederse a la litiación química del sistema y proceder a un calentamiento del “ $\text{LiFePO}_4$ ” amorfo para obtener un material cristalizado con actividad electroquímica en celdas de litio. Estos objetivos se abordan en el trabajo “*Preparation and characterization of mesoporous precursors of  $\text{LiFePO}_4$  for lithium ion electrodes*” que se encuentra en revisión.

### **Hipótesis 5:**

Existen algunas celdas de ion litio que utilizan  $\text{LiFePO}_4$  como electrodo positivo y ánodos principalmente de grafito. Durante la carga del fosfato, éstos se encargan de actuar como reservas de litio. Sin embargo, presentan una alta reactividad química *vis a vis* del disolvente orgánico del electrólito con el que entran en contacto. Estos materiales son útiles en tanto y en cuanto el potencial de formación de fases Li-C ocurre a un potencial cercano a los 100 mV vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  y el ciclado es aceptable. La utilización de un electrodeposición de espesor controlado de litio sobre un sustrato conductor como magnesio puede ser clave para un mantenimiento del voltaje operativo de la celda sin la problemática asociada a un crecimiento dendrítico del litio y con una menor reactividad interfacial  $\text{Li}/\text{electrólito}$  que  $\text{C}/\text{electrólito}$ .

### **Objetivo 4:**

Proceder al estudio de celdas de ion litio que utilicen electrodeposición de litio sobre sustratos de magnesio enfrentándolo a un  $\text{LiFePO}_4$  comercial, suministrado por Phostech y con un recubrimiento de carbón que satisface los requerimientos de conductividad para un buen funcionamiento del fosfato. Las prestaciones serán comparadas con las de un depósito sobre magnesio en polvo y con grafito MCMB. Este objetivo se aborda en la publicación “*A  $\text{LiFePO}_4$ -Based Cell with  $\text{Li}_x(\text{Mg})$  as Lithium Storage Negative Electrode*” (Electrochem. Solid-State Lett.)

### **Hipótesis 6:**

En el apartado correspondiente de esta Tesis Doctoral, se hablarán de otros materiales almacenadores de litio alternativos a los carbonáceos. Entre ellos pueden distinguirse entre aquéllos que durante el ciclado sufren cambios estructurales que puede ocasionar el desmoronamiento del electrodo (son, básicamente, aleaciones) y aquéllos donde la inserción de litio no produce una tensión apreciable (p.e. óxidos de titanio o de titanio y litio). Sin embargo, los primeros son también de interés pues los voltajes suministrados por las celdas preparadas con los mismos son del orden de los 3.5V frente a los 2.0V de las segundas.

### **Objetivo 5:**

Evaluar el efecto que tiene la tensión inducida en el electrodo negativo, y por ende, en las prestaciones de una batería de ion litio utilizando como electrodo positivo  $\text{LiFePO}_4$ . Para ello se comparan dos materiales cuya reacción responsable del almacén de litio es muy diferente. En un caso se plantea la espinela  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cuya litiación consiste en una inserción topotáctica y por otra, los sistemas Al y LiAl, cuyas litiaciones inducirían a una expansión de las estructuras que conllevaría a una fragilización del electrodo. Esta problemática se aborda en *“Cycling-induce stress in lithium ion negative electrodes: LiAl/LiFePO<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> cells”* (Electrochim. Acta).



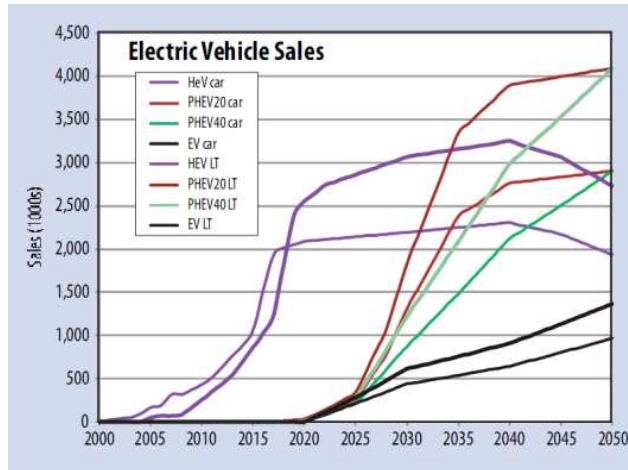
## Capitulo 2

### Introducción.

La situación energética mundial en la actualidad es cuanto menos preocupante. La demanda energética de petróleo alcanzó en el año 2010 un máximo histórico con un consumo de 87,43 miles de barriles de crudo diarios (mmbbl/d), un 3.3% más del consumido durante el año 2009. La Agencia Internacional de la Energía (IEA) estima un aumento anual de la demanda 1.5 mmbbl/d hasta el año 2012, que no se compensa con un incremento en la producción mundial de tan sólo 0.3 mmbbl/d. Estos datos indican la necesidad de la investigación y la mejora de diversas fuentes de suministro de energía, tales como las nucleares, hidroeléctricas, geotérmicas, solares o eólicas. La sustitución de las fuentes de energía basadas en petróleo y carbón por sistemas renovables implica otras dificultades como el almacenamiento de la energía producida para dar respuesta a situaciones de picos de demanda energética o su consumo en dispositivos móviles.

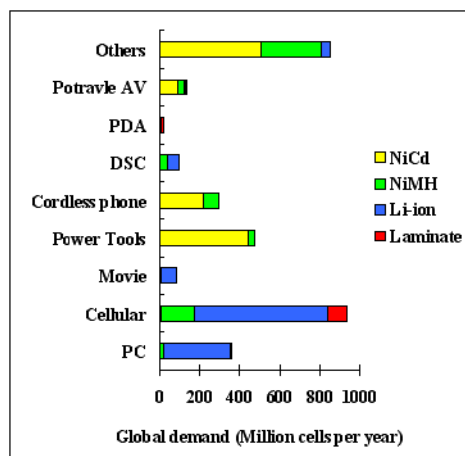
Además, la aparición en los últimos años de numerosos problemas ecológicos, como el cambio climático, ligados a la quema de carbón, petróleo y derivados, han originado una fuerte protesta social que ha llevado a la política mundial a encauzar la reducción de contaminantes vertidos a la biosfera.

Dentro del campo de la automoción, una forma no tan utópica de satisfacer estas necesidades de energía sin sancionar al medio ambiente es utilizando vehículos híbridos y/o eléctricos, cuyo desarrollo en buena parte depende de la investigación en baterías más eficaces en aplicaciones no estacionarias. El Departamento de Energía de los EEUU de Norteamérica, en colaboración con la IEA, estima que a partir de 2015 se producirá un aumento en la venta de vehículos de bajo consumo de combustibles fósiles y que para el año 2025, estos modelos de vehículos estarán totalmente implantados (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Evolución prevista de la venta de vehículos eléctricos en EEUU de Norteamérica (tomada de Cadex Electronics Inc.

Atendiendo a esta demanda, cada año más empresas automovilísticas incluyen modelos eléctricos e híbridos en su catálogo. Así, por ejemplo, en el Salón del Automóvil de Ginebra de 2011, cuatro grandes marcas como son Opel (con el Ampera 2012), Toyota (con el Prius+ y el HSD Hybrid Concept), Renault (con el Twizy EV 2011) y Rolls-Royce (con el 102EX EV Concept Study) presentaron sus propuestas.



**Figura 2.2.** Clasificación de las baterías recargables del mercado actual. Cadex Electronics Inc.

La Figura 2.2 nos describe el uso de los diferentes tipos de baterías recargables, principalmente enfocado hacia dispositivos portátiles como laptops, teléfonos móviles,



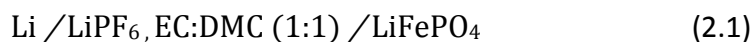
etc. Inicialmente, los sistemas más utilizados para estas aplicaciones fueron las baterías Ni-Cd y Ni-MH, pero deficiencias como el denominado efecto memoria, rápidas descargas o el carácter contaminantes de los materiales que las constituyen provocaron su progresivo desplazamiento del mercado por las baterías ion litio. Con ellas, el consumidor tiene acceso a un dispositivo carente de efecto memoria, de rápida recarga, mayor tiempo de duración, menor coste, más ligereza y de menor impacto ambiental, entre otras ventajas.

La tecnología ión litio irrumpe en el año 1991 [1] cuyas baterías utilizan un sistema intercalado de litio en carbón como electrodo negativo. Este ánodo eleva el voltaje de la celda y, como veremos en los apartados siguientes, elimina los problemas de seguridad que tenía la tecnología previa basada en litio metálico.

### 2.a. Celda galvánica o batería.

Una celda galvánica o batería es un sistema capaz de generar energía como resultado de una reacción química espontánea. La celda está constituida por dos electrodos, cátodo y ánodo, inmersos en una solución electrolítica. En una batería la energía química es transformada en electricidad a través de los procesos de oxidación y reducción. La oxidación del material origina la liberación de electrones que viajan por un circuito externo y vuelven a incorporarse a la celda a través del otro extremo, reduciendo al material del electrodo opuesto. En el ánodo, pues, se produce la oxidación de una especie mientras que en el cátodo se produce la reducción de otra especie. Hay que indicar que en una celda recargable, los términos ánodo y cátodo son definidos con dificultad. De hecho, dependiendo de si la celda está en descarga o en carga ambos términos se intercambian. Para evitar la confusión, los electrodos en las baterías recargables se identifican simplemente como positivos y negativos, atendiendo al valor de sus respectivos potenciales de electrodo.

Un ejemplo de la configuración que describe una celda electroquímica es indicada a continuación:



El ánodo, electrodo negativo, es representado a la izquierda y el cátodo, electrodo positivo, es representado a la derecha. Se suelen emplear líneas verticales para representar las uniones de fase. Se indica también el material que constituye el electrolito.

### **2.a.1. Clasificación de las baterías.**

De manera general, las baterías se pueden clasificar en dos grandes grupos: primarias y secundarias atendiendo a que sea posible o no su recarga, lo cual dependerá de la reacción electroquímica involucrada. Debido a que esta Tesis Doctoral se centra en baterías secundarias hemos tomado la decisión de hacer una muy breve mención sobre las primarias.

#### **2.a.1.1. Baterías Primarias**

Conocidas como pilas, son aquellas baterías en las que la reacción electroquímica que produce energía es irreversible, de modo que una vez agotadas no pueden ser recargadas. Por su interés histórico son destacables la pila de Volta (1800 y de Daniell (1836), que utilizan los pares  $Zn^{2+}/Zn$  y  $Cu^{2+}/Cu$ , y proporcionan 1.4V; la de Leclanché (1860) que introduce  $MnO_2$  como cátodo y proporciona 1.6V. En la actualidad las denominadas pilas alcalinas poseen electrodos similares a la celda de Leclanché. Están constituidas por un ánodo de zinc, un electrolito consistente en disolución concentrada de hidróxido de potasio y actúa como cátodo  $MnO_2$ . Su elevada densidad energética y su larga vida útil justifican su aún amplio uso actual.

#### **2.a.1.2. Baterías secundarias.**

Son conocidas como baterías secundarias todo el conjunto de pilas y baterías recargables. La energía liberada por la reacción electroquímica es restituida mediante el uso de una fuente externa de electricidad, en lo que se denomina la *recarga*. Como ya se comentó en el apartado **2.a.** los términos ánodo y cátodo no pueden ser definidos con precisión en una celda secundaria. Durante la descarga de una batería de este tipo, se dan reacciones espontáneas en los electrodos, lo que produce una salida de electrones que transfiere energía al dispositivo al que se encuentra conectada. Por

tanto, durante la descarga, los electrodos de una batería secundaria se comportan de forma equivalente a los de una batería primaria. Es durante la carga de las mismas cuando los electrodos invierten sus papeles. Para que se produzca la reacción no espontánea entre los electrodos la batería solicita energía del exterior. De este modo la reacción de descarga se revierte, el sistema actúa como un almacén de energía y puede utilizarse de nuevo.

De manera general, siguiendo la clasificación propuesta por Dell y Rand [2] podríamos hablar de las baterías recargables de plomo-ácido, las recargables alcalinas, con electrolito alcalino, y las baterías Li-ión. Las baterías de litio no han encontrado aplicación en el mercado por las razones que van a exponerse en el siguiente apartado. Debido a la extensión de esta Tesis Doctoral, indicamos al lector a la Tabla 2.1. para conocer sus características. A continuación se discuten las baterías con tecnología basada en litio o ion litio.

Batería	Cátodo	Ánodo	Voltaje	Capacidad específica (mA·h·g <sup>-1</sup> )	Energía específica (W·h·Kg <sup>-1</sup> )
Ni-MH	Óxido de níquel	MH	1.35 V	178	240
Ni-Cd	Óxido de níquel	Cd	1.35 V	181	244
Plomo-ácido	PbO <sub>2</sub>	Pb	2.1 V	120	252
Ión-Li	LiCoO <sub>2</sub>	Grafito	4.1 V	100	410

**Tabla 2.1..** Principales características de las baterías secundarias más comercializadas.

## 2.b. Baterías de Litio.

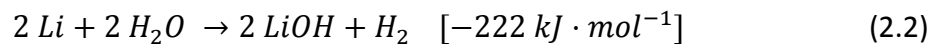
Se definen de forma general como aquellas que utilizan litio metal como electrodo negativo. Este elemento, el litio, presenta una serie de ventajas frente otros materiales alternativos.

- Posee un potencial de reducción  $E^0 = -3.05V$  vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno), lo cual conduce a un voltaje de trabajo de la pila y a una energía elevados.

- Su bajo peso atómico  $6.941 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conduce a propiedades gravimétricas altas. De hecho, la capacidad específica teórica para el proceso ( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$ ) es de  $3861 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- El pequeño tamaño del ión litio le permite introducirse en electrodos de intercalación e inserción.

Sin embargo, presenta a su vez varios inconvenientes [3] que impiden su utilización real:

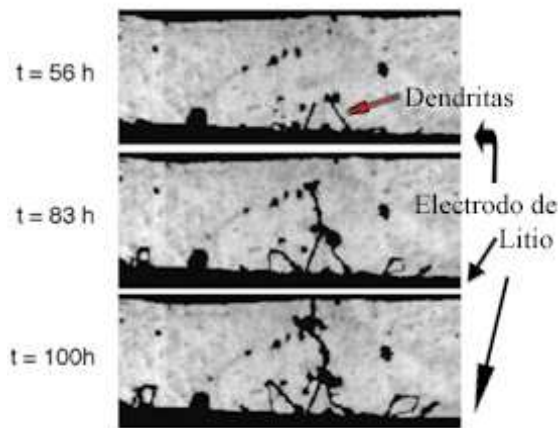
- Su manejo es complicado debido a su muy alta reactividad con especies como el agua. Esta reacción, muy exotérmica, produce la liberación de gas hidrógeno según:



- lo que impide su aplicación con electrolitos acuosos.
- Asimismo, el litio reacciona con componentes atmosféricos, como oxígeno o dióxido de carbono de acuerdo con:



- ES sin embargo común encontrar, para un estudio académico, muchas celdas con electrólito orgánico y ánodo de litio. En ellas se observa frecuentemente la formación de dendritas durante los ciclos de carga-descarga. Véase por ejemplo la Figura 2.3, donde se muestra la evolución de dichas dendritas con el tiempo de paso de corriente en la celda. A partir de 56 h se observa claramente cómo crecen desde el electrodo de litio penetrando en el separador y atravesándolo para llegar hasta el electrodo positivo en cuestión de 100h. Este fenómeno produce el cortocircuito de la celda.



**Figura 2.3.** Crecimiento dendrítico en una celda para visualización [4]

- La superficie del litio reacciona instantáneamente al contacto con la disolución electrolítica con disolvente orgánico para formar una interfase electrónicamente aislante entre el metal y la disolución, denominada, en inglés, SEI (Solid Electrolyte Interface). Este proceso condiciona el comportamiento de la batería pero puede ser ventajoso debido a que pasiva al litio e impide que siga reaccionando con el electrolito. La composición de la SEI es compleja conteniendo productos relacionados con el electrolito (LiF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , alcoxilatos de litio, etc. para una disolución 1M de  $\text{LiPF}_6$  en EC:DMC).
- La manufactura de celdas de litio es particularmente complicada debido al bajo punto de fusión de este metal, lo cual dificulta el sellado de la batería y pone en peligro la respuesta de la misma a temperaturas moderadas.

De manera general, las baterías de litio se pueden clasificar en dos grandes grupos, de la misma forma que el resto de baterías: primarias y secundarias. Las primeras sólo pueden utilizarse una sola vez pues la reacción electroquímica que fundamenta el almacén de energía es irreversible en las condiciones termodinámicas más comunes. Entre ellas destacan las baterías de  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ ,  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  y  $\text{Li}/\text{I}_2$ . Entre las secundarias se consideraron durante la década de los 80 a aquéllas que utilizaban como cátodo  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  y  $\text{TiO}_2$ , pero la baja

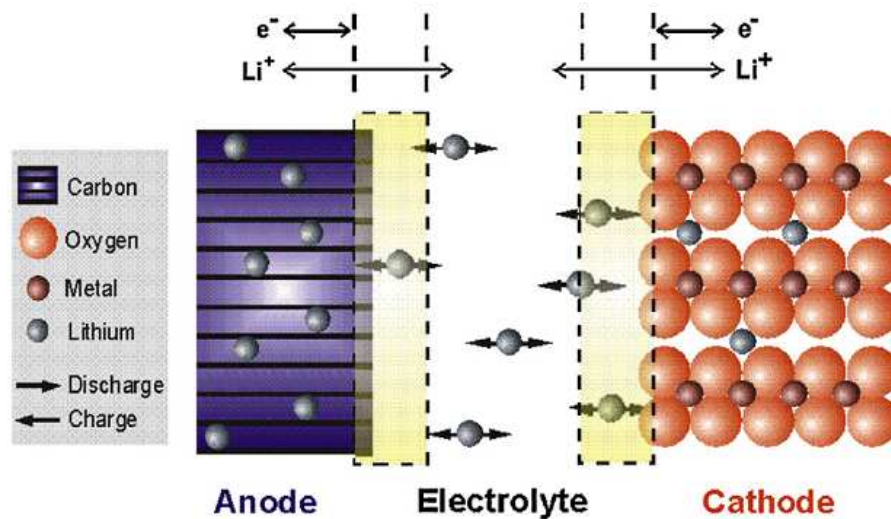
ciclabilidad de estos sistemas unidos a la problemática del litio metálico hizo desestimar su explotación a nivel industrial.

### 2.c. Baterías de ion Litio.

La utilización de  $\text{TiS}_2$  como material catódico se considera el inicio de este tipo de baterías, ampliamente ligada a la química de inserción o intercalación del litio en materiales 3D y 2D, respectivamente.

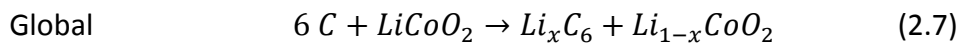
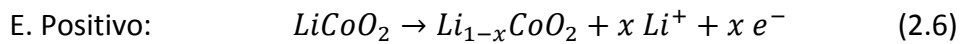
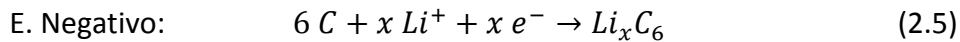
La base tecnológica de una batería de ión litio es la sustitución del electrodo de Li metal por un material que sea capaz de reaccionar de manera reversible con el mismo y que lo haga a un potencial adecuado para conseguir el voltaje más alto posible de la batería final. En el caso del  $\text{TiS}_2$ , el compuesto formado tras la litiación,  $\text{LiTiS}_2$ , actuaría como el *lithium reservoir* (“depósito de litio”) útil para el funcionamiento de la celda. Si bien el caso del sulfuro representa un avance en términos de seguridad y manufacturabilidad respecto de la tecnología del litio metálico, el  $\text{TiS}_2$  presenta un voltaje de trabajo demasiado alto ( $\approx 2.0\text{V}$ ) para actuar como ánodo. De ahí que en los trabajos pioneros que definieron a las baterías de ion litio se escoja al grafito, un material laminar que reacciona a cerca de 100 mV vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , como electrodo negativo. Con la introducción de este electrodo de intercalación explota el concepto “*rocking chair lithium battery*”.

La figura 2.4. esquematiza el proceso que tiene lugar en una batería litio ion, con un electrodo negativo laminar y un electrodo positivo basado en una estructura tridimensional.



**Figura 2.4.** Esquema batería litio ion [5].

La primera celda comercializada con éxito fue llevada al mercado por Sony en el año 1991. En ella, el  $\text{LiCoO}_2$  actuaba como material catódico y el grafito como material ánodo [1]. Durante la descarga, las reacciones que tienen lugar en la batería son:



El tercer componente de una batería, el electrolito, es una sal de litio, generalmente  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiClO}_4$  pero también  $\text{LiAsF}_6$ , etc. disueltos en un disolvente orgánico como PC, EC, DMC o mezclas. Se pide a dicho electrolito que presente buenas propiedades conductoras y sea estable en la ventana de potencial qde ciclado de la batería.

En la Figura 2.5. se muestran algunos de los materiales electródicos para baterías de litio que son objeto de investigación, además de sus respectivos potenciales frente al par  $\text{H}^+/\text{H}_2$  y al par  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . En los siguientes apartados se describirán de manera resumida algunas de las propiedades de los materiales de mayor interés.

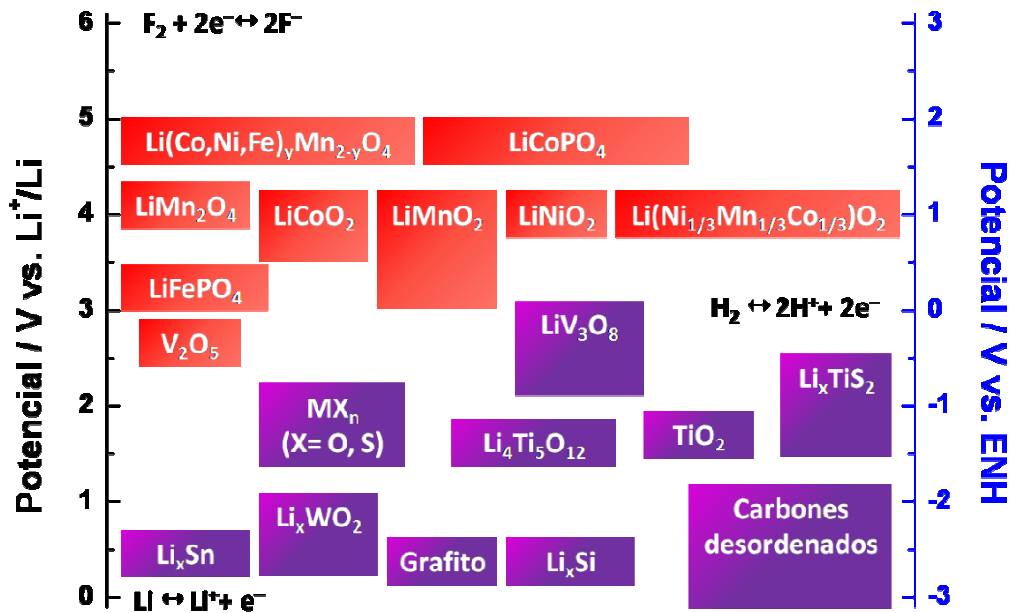


Figura 2.5. Potenciales de varios materiales electroquímicos utilizados en baterías de ion litio. Adaptado de [6].

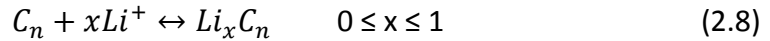
### 2.c.1. Electrodo negativo.

Dividiremos los materiales seleccionados en la fabricación del electrodo negativo en tres grupos: materiales carbonáceos, aleaciones de litio y finalmente óxidos, sulfuros y fosfuros de metales de transición.

#### 2.c.1.1. Materiales carbonáceos

El material anódico más ampliamente utilizado en las baterías recargables de ion litio desde principio de la década de 1990, está constituido por algún material carbonoso en el que las láminas de grafeno se apilan de forma ordenada (grafito), turbostrática (coques) o totalmente desordenada (carbones duros) [7]]. Las propiedades que permite esta extensa utilización son: (i) bajo coste, (ii) alta seguridad (iii) bajo potencial de inserción de litio, 0.1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  y (iv) buena estabilidad en el ciclaje. La reacción de intercalación que tiene lugar en el proceso de carga puede describirse como:





A temperatura ambiente, el grafito intercala un átomo de litio por cada seis átomos de carbón para formar el compuesto  $LiC_6$  [8], equivalente a una capacidad específica de  $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Algunos carbones amorfos pueden almacenar iones litio en su estructura, y algunos de ellos pueden alcanzar capacidades extremadamente grandes [9 - 17]. Sin embargo están siempre acompañados de una gran capacidad irreversible, que limita su uso como ánodos en baterías comerciales. Esta irreversibilidad es principalmente causada por la formación de una SEI (mencionada también para el caso del litio metálico) en la superficie del carbón por reacciones irreversibles de los átomos de litio y las especies electrolíticas [18 - 20]. De nuevo, la película SEI es permeable a los iones litio y su naturaleza las hacen un aislante eléctrico que empeora el comportamiento del sistema. Sin embargo, en ocasiones, actúa pasivando materiales grafiticos impidiendo el desarrollo de sí misma u otros procesos ya que su formación solo se produce en la superficie exterior. Para carbones amorfos, no obstante, la SEI aparece también en los microporos causando una capacidad irreversible extra. Otro fenómeno indeseable asociado al uso de materiales grafiticos es la más que evidente intercalación entre las láminas de moléculas del disolvente provocando el denominado “*swelling*” (“*hinchamiento*”) que altera el orden del sistema carbonáceo y por ende, sus propiedades de inserción de litio.

Otro sistema carbonáceo estudiado más recientemente son los nanotubos de carbono de los que se destacan unas excelentes propiedades en términos de cortos caminos de difusión del litio, alta superficie específica y cinéticas rápidas. Los nanotubos de pared simple (SWCNT) con un diámetro típico de 1 – 2 nanómetros y una longitud de varios micrómetros poseen una capacidad reversible que puede alcanzar los  $460 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , correspondiente a la estequiometría  $Li_{1.23}C_6$  [21] o los  $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $Li_{2.7}C_6$ ) tras la introducción de defectos por molienda [22]. Los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) altamente grafitizados son los que presentan mejores prestaciones en términos de capacidad estable ( $282 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**2.c.1.2. Aleaciones con litio.**

Muchos metales son reactivos con el litio, por ejemplo: Si, Sn, Sb, Al, Mg, Bi, In, Zn, Pd, Ag, Pt, Au, Cd, As, Ga y Ge. Sin embargo solo los cinco primeros elementos han sido ampliamente investigados debido a que son baratos y abundantes. Sus aleaciones con litio presentan altas capacidades específicas y elevada seguridad. La primera proviene de la combinación de una composición rica en litio y un bajo peso atómico del metal. Así, como puede observarse en la Tabla 2.2. sus capacidades teóricas son entre 2 y 10 veces superiores a la del grafito y entre 4 y 20 veces superiores a la del  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . La seguridad de su uso se basa predominantemente en el moderado voltaje de operación (0.3 – 0.4 V frente  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) que evita deposiciones de litio sobre el material y los fenómenos dendríticos.

Material	Li	C	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Si	Sn	Al	Mg
Densidad( $\text{gcm}^{-3}$ )	0.53	2.25	3.5	2.33	7.29	2.7	1.3
Fase litiada	Li	$\text{LiC}_6$	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	LiAl	$\text{Li}_3\text{Mg}$
Capacidad teórica específica ( $\text{mAhg}^{-1}$ )	3862	372	175	4200	994	993	3350
Cambio de volumen (%)	0	12	1	320	260	96	100

**Tabla 2.2.** Comparación de parámetros característicos de varios materiales anódicos basados en aleaciones de litio [tomados de referencias [23 – 25]. Se ha añadido el C y el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a título comparativo.

Sine embargo estos electrodos adolecen de una pérdida de capacidad irreversible muy elevada debido a los siguientes problemas:

- i) Pérdida de material activo: en general, durante el ciclado todos los sistemas sufren grandes cambios de volumen (expansión/contracción) (ver Tabla 2.2) que lleva a la fractura y pulverización de las partículas activas y de la matriz que las rodea. Como consecuencia, las partículas se

desconectan entre sí, de algún aditivo conductor que esté en la composición de la mezcla electrolítica y/o del colector de corriente.

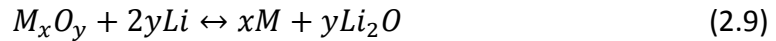
- ii) Formación de una SEI: la aparición de esta interfase sólida debido a la reacción de la aleación con el electrolito, sin que se dé una pasivación eficaz como ocurría con el litio metálico, aumenta la resistencia del sistema a la transferencia de carga y empeora el ciclado.
- iii) Retención de litio en la aleación: aunque la inserción y desinserción de litio en las aleaciones se considera generalmente reversible, algunos iones litio pueden permanecer atrapados en la aleación debido a: (i) la baja cinética de difusión del litio en su interior, (ii) la formación de compuestos litiados altamente estables y (iii) fuertes uniones con elementos de menor coordinación y defectos. [26 - 31].
- iv) Reacción con óxidos superficiales: muchas de estas aleaciones son sensibles a la reacción con oxígeno o agua, pasivándose con una lámina de óxido. Asociada a ella existe una capacidad irreversible debido a una reacción previa que forma  $\text{Li}_2\text{O}$  a potenciales 0.8 – 1.6 V. [32 - 34].

Estos cuatro factores redundan en una capacidad irreversible en la primera descarga, que suele ser de varios cientos de  $\text{mAhg}^{-1}$ .

Para superar estas deficiencias se recurre a una matriz capaz de regular los cambios de volumen de las partículas activas manteniendo la integridad, evitando la agregación y permitiendo el contacto electrónico entre estas. [35-51]. El más moderno de los electrodos negativos que siguen este principio es el composite  $\text{Sn}_{30}(\text{CoFe})_{30}\text{C}_{40}$  que muestra una capacidad reversible de  $430 \text{mAhg}^{-1}$  durante 100 ciclos [52] o nano composites basados en silicio,  $\text{Si}/40\text{C}$ , capaces de mantener capacidades de  $1450 \text{mAhg}^{-1}$  durante más de 100 ciclos [53, 54].

### **2.c.1.3. Óxidos, sulfuros y fosfuros de metales de transición.**

Poizot y col. publicaron en el año 2000 [55] las elevadas capacidades teóricas de óxidos de metales de transición basadas en el mecanismo de reacción 2.9.



En este sistema la reacción de los óxidos de metales de transición con el litio origina la formación del metal reducido y óxido de litio. Para que esta reacción sea reversible es necesario que el óxido de partida sea nanométrico, de esta forma el Li<sub>2</sub>O originado es también de tamaño nanométrico y su descomposición a alto voltaje (cercano a 2 V vs par Li/Li<sup>+</sup>) es posible [56,57].

Entre los materiales se encuentran Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO... que pueden desarrollar capacidades tres veces superior al grafito, pero que en general presentan pobres comportamientos electroquímicos. Las metodologías adaptadas para mejorarlos consisten en la preparación de composites M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/carbón [58] y (ii) la optimización de la arquitectura de materiales M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> de tamaño nanométrico [59-62]. Sin embargo las condiciones de ciclado de estos sistemas no son adecuados para su uso como electrodos negativos. De hecho, el proveso reversible abarca un rango de potencial superior a los 2.0 V, cuando por ejemplo el sistema simple basado en grafito es de tan solo decenas de mV.

Esquema de reactividad frente al litio muy similar ha sido encontrado en fluoruros, nitruros, boratos y sulfuros [63 - 68]. Así, p.e. para un sulfuro M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, el modelo de reacción propuesto inicialmente para los sulfuros de metales de transición puede describirse como:



Sin embargo estos sistemas también adolecen de problemas similares a los óxidos y se recurre a la nanoestructuración, formulación de composites y de electrólitos para mejorar las ciclabilidad de estos sulfuros [68, 69].

Finalmente varios fosfuros han sido propuestos como ánodos alternativos para baterías de litio ion [70 - 77]. Estos compuestos poseen altas capacidades reversibles y en ocasiones buena ciclabilidad. El mecanismo de la reacción electroquímica propuesto depende de factores tan dispares como la estructura del material, el metal de transición y la fórmula inicial en litio. En algunos casos el fosfuro de metal de

partida puede ser recuperado con el ciclado electroquímico [75, 76] o bien descompone para formar  $\text{Li}_3\text{P}$  en la primera descarga [77]. Los fosfuros presentan como ventaja respecto a los óxidos y sulfuros el hecho de que las polarizaciones son menores y que sus capacidades volumétricas son superiores. Sin embargo, y salvando honrosas excepciones como el  $\text{Cu}_3\text{P}$ , no son estables al aire y son de difícil implantación industrial.

### 2.c.2. Electrolitos.

El rol de los electrolitos en las celdas de litio ion es actuar como un conductor iónico que permite el transporte de iones litio entre los electrodos positivo y negativo cuando las celdas son cargadas y descargadas. Atendiendo a su estado físico los electrolitos pueden dividirse en (i) electrolitos líquidos, (ii) electrolitos en estado sólido, (iii) geles poliméricos. Por razones de la extensión de esta Tesis Doctoral sólo vamos a hablar de los primeros

El electrólito líquido debe poder filtrarse en el composite poroso que se considera es en sí la mezcla electródica, transfiriendo iones a la interfase formada entre el líquido y cada sólido. Básicamente es una disolución de una sal de litio en un disolvente adecuado, que no sólo debe admitir una alta concentración de la sal sino también poder separar completamente los iones. Por ello, los disolventes adecuados son aquellos con alta constante dieléctrica, con lo que los iones  $\text{Li}^+$  están completamente rodeados por moléculas de disolvente y se reduce la influencia del anión. Asimismo, los aniones voluminosos ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ) distribuyen mejor su carga negativa, previniendo el emparejamiento iónico y resultan ser más adecuadas para aumentar la conductividad y la solubilidad de las sales que forman. Por último, se prefiere una baja viscosidad, la cual facilita el movimiento iónico.

Las disoluciones más típicas en baterías de ion litio contienen  $\text{LiPF}_6$  como electrólito debido a las siguientes razones:

- i) Presentan una menor toxicidad respecto  $\text{LiAsF}_6$ , a pesar de que la manufacturación de ésta sea más sencilla.
- ii) Frecuentemente se emplea aluminio como colector de corriente para el electrodo positivo, y el  $\text{LiPF}_6$  forma sobre él una excelente película pasivante, probablemente de  $\text{AlF}_3$ , que impide el deterioro de este colector [78]. Otras sales  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  y  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  no forman esta película y permiten la corrosión total del material.
- iii) La estabilidad térmica de los electrolitos basados en disoluciones de  $\text{LiPF}_6$  es aceptable, comparada con la posible explosión de los basados en  $\text{LiClO}_4$ .
- iv) La producción en masa de  $\text{LiPF}_6$  es relativamente sencilla y a un precio aceptable.
- v) Otras posibles sales de litio como  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  forman disoluciones de muy baja conductividad o en el caso del  $\text{LiBF}_4$ , los aniones  $\text{BF}_4^-$  reaccionan en la superficie del ánodo impidiendo la pasivación.

Sin embargo existe un inconveniente importante cuando se utiliza  $\text{LiPF}_6$  y es su alta sensibilidad a trazas de agua, lo cual puede producir HF corrosivo. También se ha apuntado que a altos voltajes puede descomponerse en  $\text{LiF}$  y  $\text{PF}_5$  y posteriormente hidrolizarse a HF and  $\text{PF}_3\text{O}$ . Estos dos productos son altamente reactivos tanto en el electrodo negativo como positivo y su presencia tiene un elevado impacto en el comportamiento de los electrodos. [79 – 82]. También es posible que la especie  $\text{PF}_5$  se introduzca en el electrodo negativo si éste es laminar, como en el caso del grafito, deteriorando sus propiedades de ciclado.

Más recientemente se ha propuesto la aplicación de LiBOB, bis-oxalatoborato de litio. Desde su descubrimiento por Lischka y col. en 1999 [83,84], parece ser que presenta ventajas tales como una aceptable conductividad a temperatura ambiente, una elevada ventana de potencial [85], la capacidad de formar una SEI en el electrodo y

pasivar el colector de aluminio [86, 87] y una mayor estabilidad que el  $\text{LiPF}_6$  en el uso de la espinela de litio manganeso [88].

En cuanto a los disolventes utilizados, suelen pertenecer a las familias de éteres (dietileter), ésteres (Metilacetato) y alquilcarbonatos [Etilen carbonato, (EC), dimetil carbonato, (DC), etilmetilcarbonato, (EMC) y dietilcarbonato, (DEC). También pueden proponerse algunos disolventes inorgánicos  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{SO}_2$  junto con la sal  $\text{LiAlCl}_4$  son los más utilizados.

Los disolventes más comunes son los alquil carbonatos debido a su aceptable estabilidad (hasta 4 V vs el par  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), su alta polaridad, (que permite una buena conductividad de sus disoluciones), un razonable rango de temperaturas entre los puntos de congelación y ebullición, relativa baja toxicidad y una aceptable seguridad. Lo más común es elaborar mezclas que contengan un componente más polar, usado para producir una pasivación en el electrodo negativo, junto con un componente apolar (DMC, DEC o EMC). De esta forma se mejoran las características presentadas por los diferentes disolventes por separado.

Algunos ejemplos de mezclas de electrolitos usados y su conductividad son mostrados en la tabla 2.3:

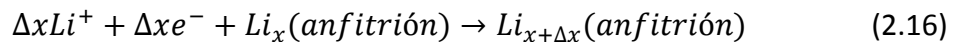
Electrólito	$\sigma$ a 20 °C ( $\text{mS}^\circ\text{cm}^{-1}$ )	Electrólito	$\sigma$ a 20 °C ( $\text{mS}^\circ\text{cm}^{-1}$ )
PC	6	EC	6
PC-DMC	10	EC-DMC	10

**Tabla 2.3.** Conductividad electrolitos líquidos con 1 M  $\text{LiPF}_6$  como sal electrolítica [tomada de ref. 89].

### 2.c.3. Electrodo positivo.

Los materiales catódicos usados comercialmente son, a excepción del  $\text{LiFePO}_4$ , óxidos de metales de transición que pueden aumentar su estado de oxidación cuando el litio es extraído de su estructura. Durante la descarga el litio es de nuevo insertado en el material y los electrones procedentes del ánodo reducen al metal de transición

previamente oxidado. Asociado a la oxidación es posible que transcurra un cambio de fase. La estabilidad de la estructura cambia particularmente durante la carga, cuando la mayoría del litio es eliminado del cátodo, de ahí el uso de materiales con una elevada estabilidad estructural en todo su rango de composición. En este sentido, los compuestos con propiedades de intercalación, donde las reacciones de inserción/deinserción de litio son topotácticas. La reacción en el electrodo positivo en la etapa de descarga puede entonces escribirse como:



donde el sólido *anfitrión* es un material de inserción que actúa como electrodo positivo.

En las últimas décadas se ha ampliado el conocimiento de estos electrodos y sus mecanismos de reacción a través de diferentes estudios: el método preparativo, los efectos del tamaño de partícula, las interfaces electrodo/electrolito, las modificaciones estructurales, el efecto de los dopantes, las estabilidades térmica y electroquímica, etc. El manejo de esta serie de parámetros ha permitido crear un criterio de diseño de una célula basado en consideraciones termodinámicas y cinéticas que podemos resumir en:

- i) El sistema debe intercalar o insertar iones litio (estructuras laminares).
- ii) Debe mostrar un alto voltaje a circuito abierto (Open Cell Voltage, OCV), un bajo nivel de Fermi, y una baja energía para la ocupación de los sitios de la estructura por iones  $\text{Li}^+$ .
- iii) El número de sitios para los iones  $\text{Li}^+$  debe ser alto y el sólido anfitrión poseer bajo peso y elevada densidad, permitiendo una alta capacidad gravimétrica y volumétrica.
- iv) La difusión acoplada de electrones e iones litio en el material, en función del gradiente de concentración, debe ser lo bastante rápida para garantizar un buen mantenimiento de la capacidad.
- v) La intercalación/inserción de iones litio debe ser reversible, con o sin cambios estructurales, permitiendo la ciclabilidad del conjunto



vi) El cátodo debe ser estable respecto al electrolito en toda la ventana de voltaje de operación.

Se pueden añadir los siguientes criterios:

- i) Nula toxicidad
- ii) Formar una interface estable en contacto con el electrolito, con una baja resistencia.
- iii) Su síntesis debe ser poco costosa, reproducible y con las características (especialmente el tamaño de partícula) deseadas.
- iv) El material debe ser fácilmente procesado.

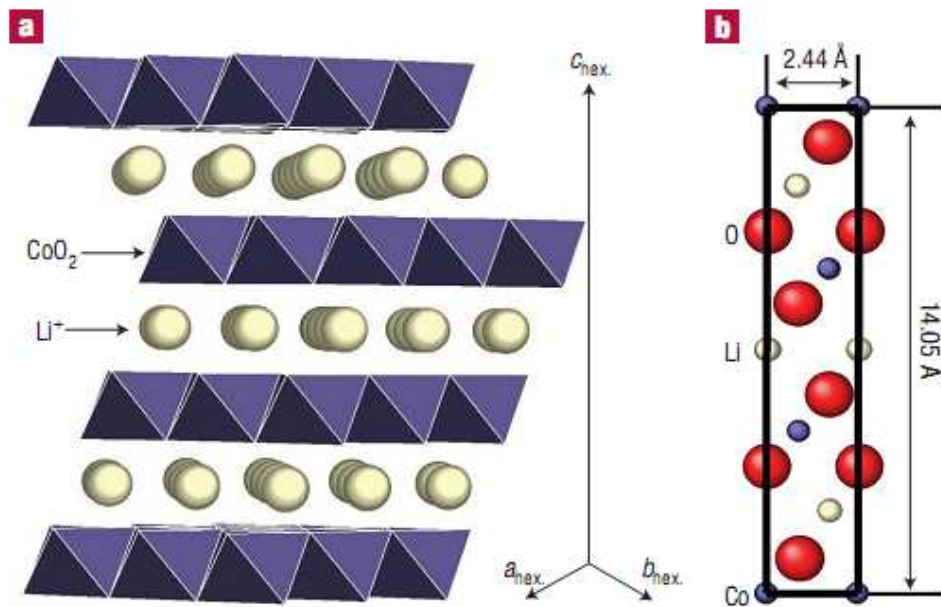
Evidentemente la elección del material catódico debe estar orientada a su aplicación. En dispositivos portátiles un material relativamente caro y con un moderado comportamiento a altas velocidades. puede ser adecuado, Sin embargo no será el caso para una aplicación en un vehículo eléctrico, EV, donde un bajo coste y un buen mantenimiento de la capacidad son necesarios. En la tabla 2.4. se recogen los materiales que hoy en día presentan interés como electrodos positivos en baterías comerciales de ion litio. Pueden distinguirse tres grandes grupos: los óxidos laminares, los óxidos de estructura espinela y los fosfolivinos.

Material	Potencial Vs Li (V)	Capacidad (mAh/g)	Energía (Wh/kg)	Retención Capacidad	Estabilidad Térmica
$\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$	3.6	150 - 185	560 - 660	Buena	Pobre
$\text{LiFePO}_4$	3.4	155	525	Buena	Excelente
$\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$	3.9	110-120	430 - 470	Excelente	Buena
$\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_2$	4.25	250 - 325	1050 - 1500	Razonable	Excelente
$\text{LiMnO}_2$	2.6	230	600	Pobre	Buena

**Tabla 2.4.** Principales características materiales catódicos.

### 2.c.3.1. Óxidos laminares.

Varios óxidos con formula general  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{V}$  [90],  $\text{Cr}$  [91],  $\text{Fe}$  [92],  $\text{Co}$  [93] o  $\text{Ni}$  [94]) cristalizan en una estructura laminar tipo  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  en la cual los iones  $\text{Li}^+$  y  $M^{3+}$  ocupan planos (111) alternativos dando una secuencia de láminas de  $\text{O-Li-O-M-O}$  a lo largo del eje  $c$  como se muestra en la Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Estructura laminar  $\text{LiCoO}_2$ . (a) Representación esquemática de iones litio entre octaedros  $\text{CoO}_2$  y (b) proyección a lo largo del plano [95],  $a = b = 2.8138 \text{ \AA}$  y  $c = 14.0516 \text{ \AA}$ .

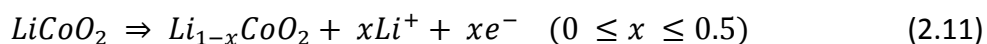
La estructura posee una secuencia de apilamiento de oxígeno ...ABCABC... a lo largo del eje  $c$  y los iones  $\text{Li}^+$  y  $M^{3+}$  ocupan las posiciones intersticiales octaédricas de un empaquetamiento cúbico compacto de átomos de oxígeno, se forman láminas de  $\text{MO}_2$  basadas en octaedros  $[\text{MO}_6]$  que comparten aristas. Entre estas láminas se colocan los átomos de litio con coordinación octaédrica  $[\text{LiO}_6]$ . Esta estructura es comúnmente descrita como tipo  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . La fuerte unión de las láminas  $\text{MO}_2$  permite la extracción e introducción irreversible de los iones litio interlaminares. La interconexión de las posiciones de los iones litio a través de los vértices octaédricos de  $\text{LiO}_6$  compartidos entre las láminas  $\text{MO}_2$  produce una rápida difusividad del litio a lo largo de las dos

dimensiones de la interlámina. Por otro lado, los vértices compartidos de los octaedros  $MO_6$  permiten interacciones directas  $M - M$  que pueden producir una buena conductividad electrónica dependiendo de la configuración electrónica de los iones  $M^{3+}$ .

Los compuestos  $LiCoO_2$  y  $LiNiO_2$  son los que presentan mayor importancia a nivel práctico en la producción de electrodos positivos. Desde 1980 se ha sugerido el empleo del  $LiCoO_2$  como material activo [95]. Se ha observado que el material preparado a alta temperatura, superior a  $800^\circ C$ , conduce a un excelente ordenamiento de los iones  $Li^+$  y  $Co^{3+}$  en los planos alternativos (111), En cambio el material obtenido a baja temperatura, unos  $400^\circ C$ , es una espinela litiada con una distribución de cationes  $[Li_2]_{16c}[Co_2]_{16d}O_4$  [96 - 99] que exhibe un pobre comportamiento electroquímico.

La mayoría de las celdas actuales de litio ion comerciales utilizan  $LiCoO_2$  sintetizado a altas temperaturas como material catódico. Este origina un voltaje de celda elevado, alrededor de 4 V, que no cambia significativamente con el grado de extracción o inserción de litio. La directa interacción  $Co - Co$  crea una banda  $t_{2g}^{6-x}$  parcialmente llena asociada con la pareja  $Co^{3+/4+}$ , lo que conduce a una alta conductividad electrónica para el  $Li_{1-x}CoO_2$ . Adicionalmente una fuerte preferencia por bajo espín de los iones octaédricos  $Co^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) y  $Co^{4+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ) conduce a una buena estabilidad estructural del sistema  $Li_{1-x}CoO_2$ . Estas propiedades hacen del  $LiCoO_2$  un excelente cátodo para celdas de litio ion.

La reacción que tiene lugar en el electrodo puede escribirse como:



Sin embargo, solo 0.5 litios por fórmula  $LiCoO_2$  pueden ser reversiblemente extraídos o insertados lo que se traduce en una capacidad de unos  $140 \text{ mAhg}^{-1}$ , que es el 50 % de la capacidad teórica. La limitación de la capacidad ha sido atribuida a un reordenamiento de los iones litio a partir de dicha composición y consecuentemente a una distorsión estructural. De hecho se observa una transformación de simetría hexagonal a simetría monocíclica, cuando  $x$  se acerca a 0.5 y a un voltaje superior a 4.2

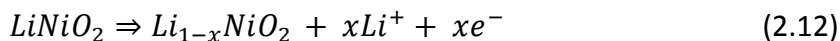
V frente al par  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [110 - 115]. Otro fenómeno observado es la disolución de cobalto en el electrolito durante la recarga [116], lo que impide la posterior recuperación de litio durante la descarga. Una gran mejoría de la ciclabilidad de este material consiste en proteger la superficie con recubrimientos de óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  lo que lleva a que el compuesto ofrezca capacidades reversibles cercanas a  $200 \text{ mAhg}^{-1}$  [118 - 120].

Conviene asimismo apuntar que el electrolito puede descomponerse en el rango de voltaje empleado para el ciclado, formando una capa polimérica en la superficie del electrodo [120]. Este problema de descomposición del electrolito puede superarse diseñando un electrolito estable en sí o mediante la conjunción con un aditivo, capaz de formar una capa permeable iónica en la superficie del electrodo.

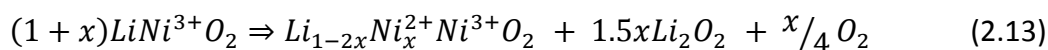
La primera batería recargable comercial de litio ion empleo  $\text{LiCoO}_2$  como electrodo positivo, carbón como electrodo negativo y una disolución de  $\text{LiPF}_6$  en disolvente orgánicos [121]. La buena ciclabilidad y estabilidad del óxido de litio y cobalto le ha permitido convertirse en el electrodo positivo más empleado en baterías litio ion comerciales [91]. A pesar de que la densidad de energía de las baterías que contienen  $\text{LiCoO}_2$  comercial se ha doblado desde su introducción hasta unos  $400 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{dm}^{-3}$ , el elevado precio de este material limita su uso a baterías pequeñas empleadas en teléfonos móviles y ordenadores portátiles. Otras alternativas al uso de la cobaltita de litio están siendo investigadas debido a su toxicidad y a su escasa abundancia en la naturaleza.

El sistema  $\text{LiNiO}_2$  también cristaliza con estructura  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  de la cobaltita de litio. Aunque posee un menor coste y unas densidades energéticas mayores (un 15 % referida al volumen y un 20 % referida al peso [122]), es menos estable químicamente [123, 124] y menos ordenado [125] comparado con el  $\text{LiCoO}_2$ . Este menor grado de ordenamiento provoca la ocupación de iones níquel en el plano del litio lo que dificulta la litiación y deslitiación.

En comparación con el electrodo de  $\text{LiCoO}_2$ , que extrae aproximadamente  $0.5 \text{ Li}^+/\text{mol}$  ( $125 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dentro del rango de potencial entre 2.5 y 4.3V, la fase  $\text{LiNiO}_2$  puede extraer  $0.65 \text{ Li}^+/\text{mol}$  ( $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) durante la primera etapa de carga [126].



Sin embargo, durante esta etapa, se observa que la reinserción no es completa quedando una fase de composición límite  $\text{Li}_{0.85}\text{NiO}_2$ , sobre cuya composición se cicla reversiblemente. Como desventaja cabe mencionar que la fase estequiométrica  $\text{LiNiO}_2$  es difícil de preparar debido a que los tratamientos a altas temperaturas conducen a la descomposición del material siguiendo la reacción:



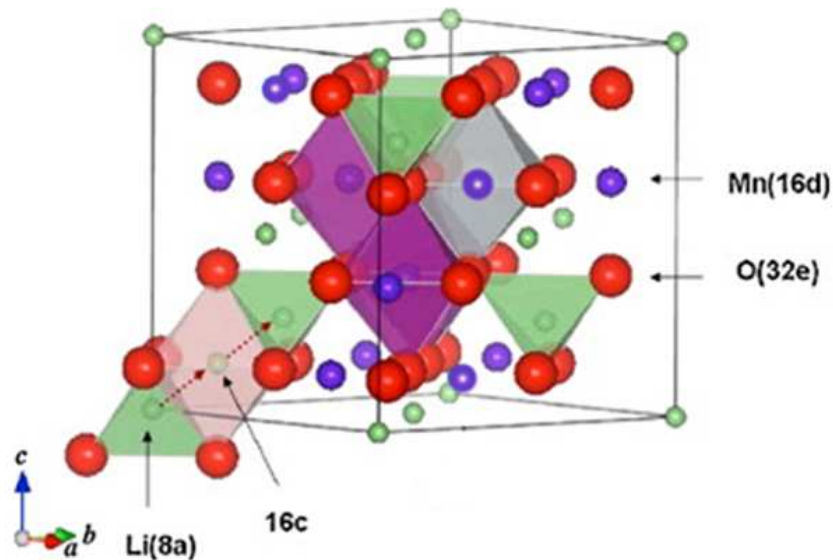
La adición de cobalto al  $\text{LiNiO}_2$  incrementa el grado de ordenamiento, lo que conduce a que los iones níquel ocupen sitios en el plano níquel/cobalto en mucha mayor cantidad que en el plano del litio. El sistema que posee una cantidad mayoritaria de níquel,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  donde  $x \approx 0.8$ , ha sido muy usado debido a su menor coste y mayor capacidad, alcanzando valores prolongados de  $155 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  [128, 129].

Otro óxido laminar ampliamente estudiado es el sistema  $\text{LiMnO}_2$ . Posee una forma monoclinica en lugar de una estructura romboédrica que se transforma en una hexagonal laminar durante el ciclado [129]. La adición de níquel y/o cobalto pueden conducir a la formación de una estructura  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  [130]. El cociente de los parámetros trigonales de red,  $c/a$ , depende de la composición. Cuando este se aproxima a 1.633 la distorsión de la simetría cúbica disminuye, lo que conduce a un menor ordenamiento y por lo tanto a más iones de metales de transición en el plano del ion litio. La composición más comúnmente utilizada  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  contiene cantidades equivalentes de los tres metales de transición, mostrando una alta capacidad, una muy buena retención y puede operar a elevados voltajes [131]. Con el incremento en el voltaje de carga se consigue un aumento de la capacidad, pero también conduce a una mayor pérdida de la capacidad durante el ciclado. Se ha observado que un incremento en el contenido de cobalto conduce a un aumento de la

conductividad y a una mayor estabilidad estructural [132] lo cual redundaría en una limitada pérdida de capacidad con el ciclado.

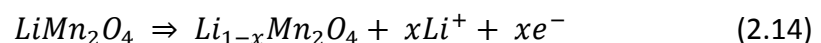
### 2.c.3.2. Óxidos estructura espinela.

El sistema  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es otro prometedor material catódico que posee una estructura tipo espinela normal ( $Fd3m$ ) donde los oxígenos crean un empaquetamiento cúbico compacto, ocupando posiciones 32e, los iones  $\text{Mn}^{3+}$  ocupan la mitad de las posiciones octaédricas 16d, mientras que el litio se sitúa en posiciones tetraédricas 8a, Figura 2.7.



**Figura 2.7.** Estructura tipo espinela.

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  resulta más barato, menos tóxico y menos reactivo que  $\text{LiCoO}_2$ , pero suministra una menor capacidad en comparación con éste y otras estructuras  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  [133,134]. La reacción que tiene lugar en el electrodo se puede describir como:



Y puede proveer hasta un máximo de  $120 \text{ mAhg}^{-1}$  cerca de los 3.9V vs  $\text{Li/Li}^+$ -El material sufre cambios de fase durante el ciclado que provocan una relativamente rápida pérdida de capacidad durante los primeros días de ciclado, pero la pérdida de

retención de capacidad disminuye a lo largo de estos días [135]. La disminución inicial es atribuida a la pérdida de oxígeno durante la carga [136, 137]. Esta pérdida de capacidad ha sido también observada durante etapas de almacenamiento debido a la disolución de manganeso en el electrolito [138]. Otros metales de transición, hierro [139], níquel [140 - 142] cobalto [143] han actuado como dopantes en  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La adición de hierro produce una meseta adicional de descarga a altos voltajes, mientras que el cobalto mejora la retención de capacidad durante el ciclado debido a la estabilización de la estructura. El níquel, que es el agente dopante más comúnmente adicionado, disminuye los parámetros de red y la conductividad eléctrica. Para una relación Mn:Ni es igual a 3:1, de hecho, muestra mayor capacidad y mejor ciclabilidad que la manganita de litio sola. Sin embargo, la preparación de materiales dopados con níquel adolece de la fácil formación durante su preparación de impurezas de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , que degradan el comportamiento en ciclado de la celda [144].

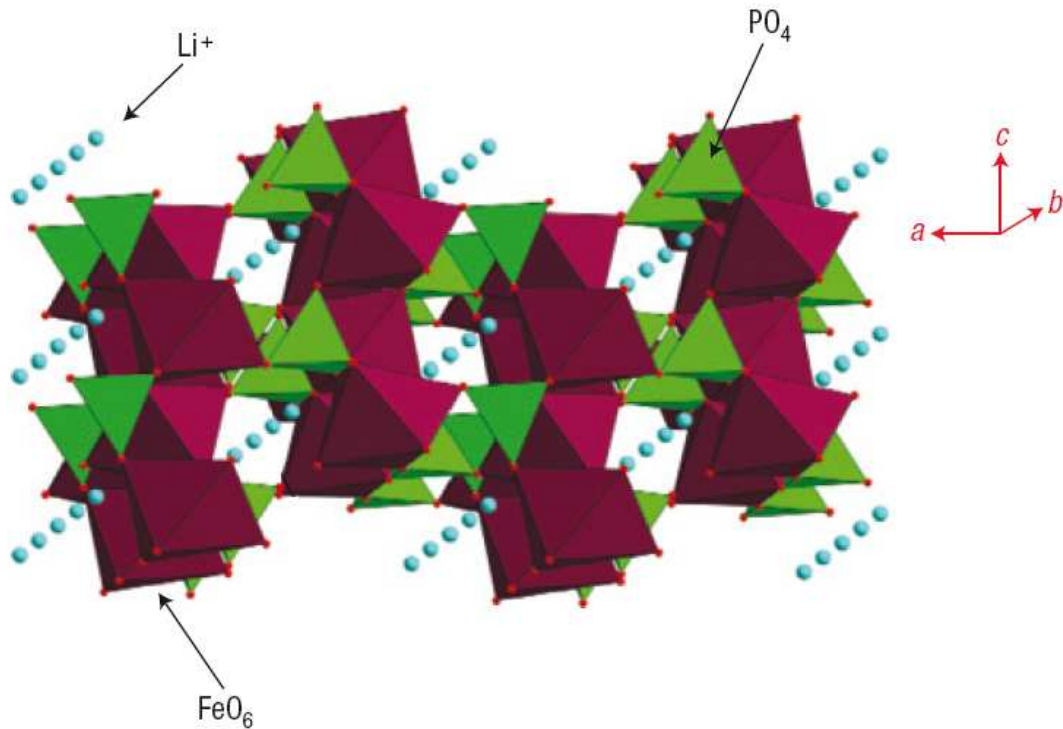
### **2.c.3.3. Compuestos con estructura fosfolivino.**

En 1997, el equipo de J.B. Goodenough [145] informa en el Journal of the Electrochemical Society bajo el título "*Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*" los primeros resultados como electrodo positivo de  $\text{LiFePO}_4$ . Desde entonces hasta su comercialización actual en baterías de ion litio (YokEnergy, Fullriver, Tongy, Enerland, A123Systems, LifeBatt...) se han llevado a cabo estudios de cómo afecta la síntesis del material, la introducción de dopantes, la presencia de recubrimientos y la morfología de las partículas en las prestaciones de dicho compuesto. Asimismo, se ha procedido a estudiar no solo el/los mecanismo/s de reacción con el litio sino también la degradación del mismo debido al contacto con la atmósfera. Dedicamos a partir de aquí un amplio capítulo de esta Tesis Doctoral dedicado a las estructuras fosfolivinas con especial énfasis en el  $\text{LiFePO}_4$ .

#### **2.c.3.3.1. Estructura, mecanismos inserción y extracción de litio en la estructura olivina.**

Una amplia serie de ortofosfatos de metales de transición con fórmula  $\text{AMPO}_4$  (donde  $A = \text{Li}^+, \text{Na}^+ \dots$ ) cristalizan en estructuras derivadas de los denominadas

olivino, por ello recibe el nombre de fosfolivino. Estas estructuras pertenecen al sistema ortorrómbico, con grupo espacial  $Pnma$  y se basan en un ehc de oxígenos quedando localizados los átomos de fósforo en posiciones tetraédricas y los iones litio e hierro en huecos octaédricos de distinta energía.



**Figura 2.8.** Estructura tipo olivino.

Los iones litio se localizan en los sitios denominados M1, constituidos por cadenas de octaedros que comparten aristas. Los iones hierro ocupan sitios M2 formados por octaedros que comparten vértices. Estos octaedros FeO<sub>6</sub> se disponen en forma de zigzag a lo largo del eje *c*, mientras que los octaedros LiO<sub>6</sub> se disponen a lo largo del plano *ab*, como se muestra en la Figura 2.8. También se ha observado que el e.h.c. de oxígenos está ligeramente distorsionado debido a la existencia de diferencias mínimas en las distancias Li—O.

La posición que ocupa cada átomo dentro de la celda unidad del LiFePO<sub>4</sub> y las dimensiones de la misma se muestran en la Tabla 2.5 [145b]. Pueden observarse tres tipos de posiciones para los oxígenos, las cuales conducen a distintas distancias de



enlace Fe-O, que a su vez conducen a que los octaedros de FeO<sub>6</sub> estén ligeramente distorsionados. En cambio las posiciones de los tetraedros PO<sub>4</sub> son equivalentes y las distancias de enlace P-O muy similares.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
	10.3320	6.010	4.6920
Átomo	x	y	z
Li	0	0	0
Fe	0.2822	0.25	0.9747
P	0.0949	0.25	0.4182
O(1)	0.0968	0.25	0.7428
O(2)	0.4571	0.25	0.2060
O(3)	0.1656	0.0465	0.2848

**Tabla 2.5.** Posición de los átomos de LiFePO<sub>4</sub> ( $\alpha=\beta=\mu=90^\circ$ ) registrados a 293 K.

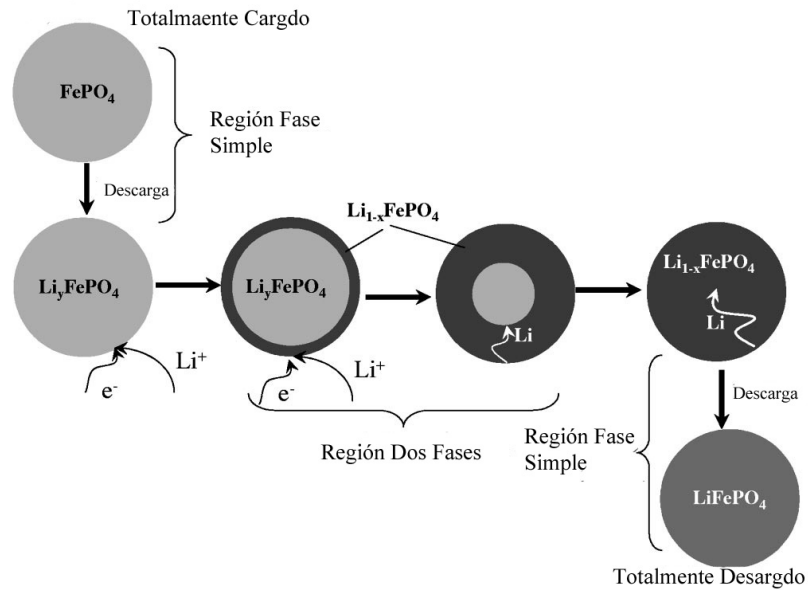
El interés mostrado en el LiFePO<sub>4</sub> reside en que la reacción de deslitiación del mismo, asociada a la oxidación del Fe<sup>II</sup> a Fe<sup>III</sup>, genera una amplia meseta a 3.5V y es en gran medida reversible. Además, para una hipotética deslitiación completa, el sistema proveería una capacidad de 170 mAh·g<sup>-1</sup>.

Obviamente, si esto es así, la fase final presente el electrodo debiera tener por fórmula FePO<sub>4</sub>. Desde los primeros estudios realizados sobre el fosfato se demostró la presencia de esta fase por la técnica de XRD [145b]. Como resultado se simplificó el esquema de reacción según 2.15:

(2.14)

En 1997, Goodenough y col. [145] apuntaron que en regímenes de ciclado rápidos se producía una pérdida de capacidad importante. Sin embargo, era frecuente que una vuelta a condiciones de ciclado más suaves condujera a la recuperación de esta capacidad. En ese momento, los autores dieron una gran importancia a la difusión del litio en el sistema bifásico del electrodo y terminaron proponiendo un primer esquema

de inserción en el  $\text{FePO}_4$  observado en la carga. Este modelo viene esquematizado en la figura 2.9.

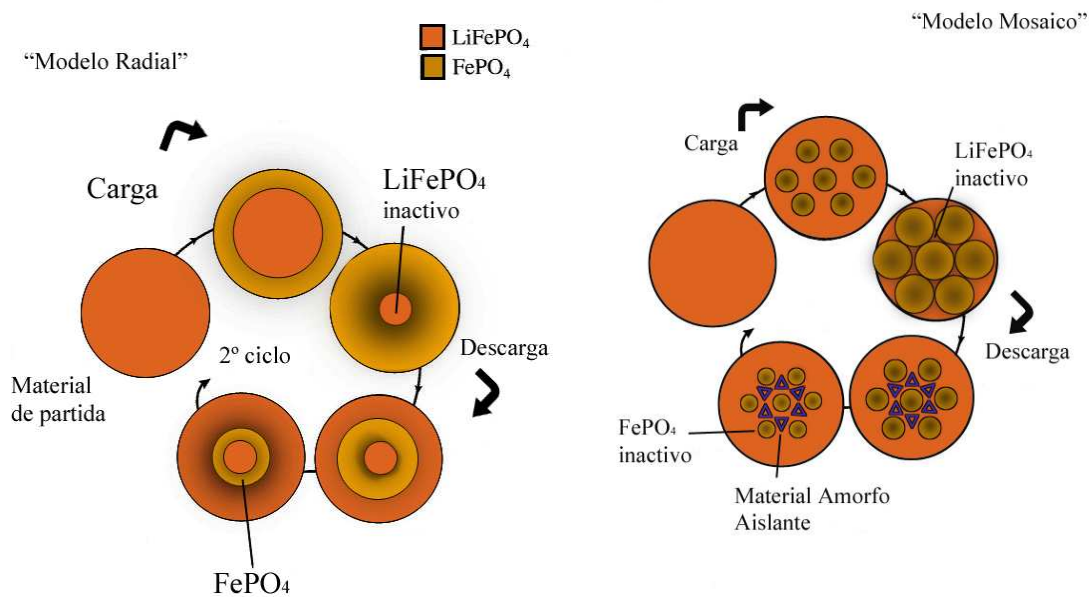


**Figura 2.9.** Ilustración del modelo shrinking – core [146].

En este modelo, conocido como el “*shrinking core*” o contracción del núcleo, el litio se movería desde la superficie de la partícula hasta una interfase  $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ . Conforme la litiación progresa, el área superficial de esta interfase se contrae. Si la velocidad de transporte de litio por unidad de área es constante a través de la interfase, existirá un área superficial crítica por debajo de la cual la velocidad de litio total transportado alrededor de la interfase no es suficiente para mantener la corriente eléctrica. Conforme la corriente sea más alta esta área crítica es mayor y más pequeña se hace la concentración de litio insertado. Durante la extracción de litio, la fase  $\text{FePO}_4$  va creciendo desde el núcleo hasta la superficie. Debido a esto, siempre queda algo de fase  $\text{FePO}_4$  retenida y por otro lado, puede hacerse más reversible el proceso disminuyendo la densidad de corriente sobre la celda.

En 2001, Andersson y Thomas [147] proponen modelos alternativos que justifican la retención de fase  $\text{FePO}_4$  y la dependencia de la ciclabilidad con el régimen de corriente. El primero de los modelos, denominado “modelo radial” considera que conforme el fosfato se deslithia se forma una interfase  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  que se mueve hacia dentro, hacia el *core*, dejando una corteza (*shell*) de  $\text{FePO}_4$ . Los iones y

electrones deben atravesar esta fase hasta el electrolito y la eficiencia de este desplazamiento determina cuánto  $\text{LiFePO}_4$  permanece sin reaccionar en el *core* de las partículas, aumentando la capacidad irreversible del electrodo. Durante la reinserción de litio, que sucede de la superficie de la partícula hacia el interior, se generaría una nueva interfase, que se mueve rápidamente y aproxima a la región del  $\text{LiFePO}_4$  del *core*, sin combinarse con él. De este modo, queda una región anular de  $\text{FePO}_4$  atrapada alrededor del *core* (Figura 2.10).



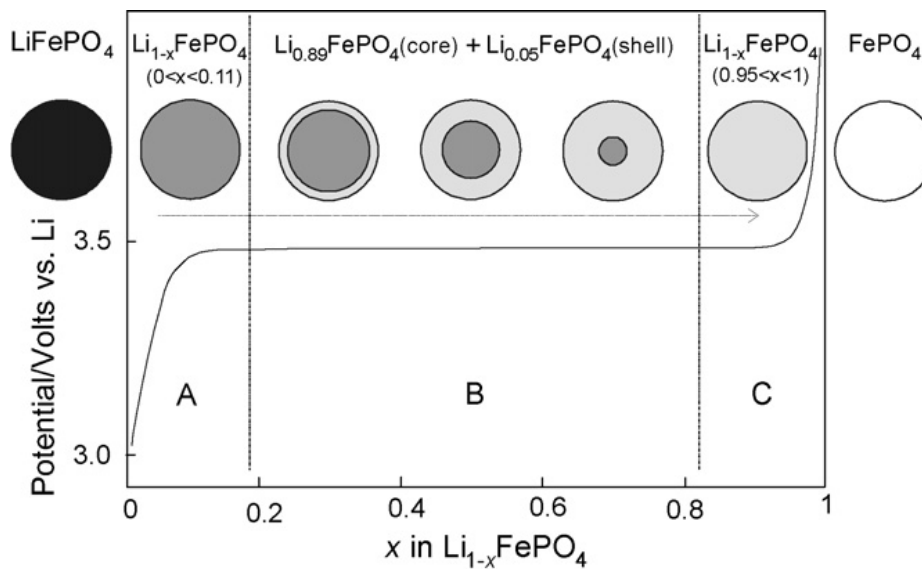
**Figura 2.10.** Modelos Radial y Mosaico de Andersson y Thomas [147].

El segundo modelo propuesto, "modelo mosaico", (Figura 2.10.) considera que la extracción/reinserción de litio ocurra en varios sitios de una partícula de forma simultánea. La pérdida de capacidad se asocia al aislamiento de algunas zonas de  $\text{LiFePO}_4$  durante la descarga, el litio inserta en la fase  $\text{FePO}_4$  pero no llega a penetrar en su totalidad sino que deja intactos los cores. Al mismo tiempo, las zonas aisladas  $\text{LiFePO}_4$  se recubren de  $\text{FePO}_4$  amorfo. La combinación de ambos modelos puede también utilizarse para justificar la pérdida observada y resulta evidente de los mismos una dependencia de la misma con el tamaño de la partícula.

En 2004, Srinivasan y col. [148] modelan el perfil de la curva V vs x del  $\text{LiFePO}_4$  (Figura 2.11). Durante el ciclado la intercalación y desinserción de litio ocurre

predominantemente mediante una reacción en dos fases, que se desarrolla en un amplio rango de composición,  $0.1 \leq x \leq 0.95$ . En las composiciones  $0 \leq x \leq 0.11$  y  $0.95 \leq x \leq 1$ , se apunta la existencia una soluciones sólidas [146,149]. El tamaño de estos dominios está fuertemente relacionado con el tamaño de partícula e influye ampliamente en el comportamiento electroquímico.

Más tarde, Masquelier y col. [150] proponen un modelo derivado de esta apreciación, pero introducen nuevas fases. Los procesos que tienen lugar durante la carga están esquematizados en la Figura 2.11 [151,152].



**Figura 2.11.** Representación esquemática de las diferentes fases del  $\text{LiFePO}_4$  durante el proceso de carga [151].

Masquelier distingue las siguientes regiones conforme el litio es desinsertado:

Región A: Es la primera etapa de carga. El litio se extrae homogéneamente desde el interior del material activo formándose la disolución sólida rica en litio  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ,  $0 < x < 0.11$ . Este proceso conduce a una variación  $V$  vs  $x$  que cumple la ley de Nernst.

Región B: Dentro del rango  $0.05 < x < 0.89$  en  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ , se produce la separación de dos fases, una rica en litio ( $\text{Li}_{0.89}\text{FePO}_4$ ) y otra pobre en litio ( $\text{Li}_{0.11}\text{FePO}_4$ ).

Conforme la carga progresa, el volumen de la primera fase disminuye y el de la segunda aumenta. Cinéticamente este proceso corresponde a un movimiento de fronteras de fase. La observación experimental de invarianza de  $V$  vs  $x$  está de acuerdo con la termodinámica.

Región C: Para  $x < 0.05$ , el litio se extrae gradualmente de la fase pobre en Li, la única fase existente, hasta llegar por fin a obtener  $\text{FePO}_4$ . De nuevo, la representación  $V$  vs  $x$  cumple la ley de Nernst, como en la región A. Cuando se procede la reacción se revierte obtenemos un perfil de descarga (de potencial, equivalente a carga o ganancia en litio composicional) correspondiente al mismo esquema de regiones pero en sentido inverso.

El movimiento de los iones litio en este proceso reversible ha sido ampliamente estudiado alcanzándose diversas conclusiones. Un primer mecanismo propuesto en los trabajos de Islam, [153] describe la migración del ión litio dentro de la estructura de los fosfolivinos. Tres posibles trayectorias pueden adoptar los iones litio para salir/entrar dentro de la red:

- Mecanismo A: migración entre los sitios M1 adyacentes a lo largo de la dirección [010], paralela al eje  $y$ .
- Mecanismo B: Migración entre los canales del eje  $y$  a lo largo de la dirección [001], paralela al eje  $z$ .
- Mecanismo C: migración también a través de los canales pero en la dirección [101].

En la Tabla 2.6. se recogen las energías de migración para cada uno de estos mecanismos.

Mecanismo	Trayecto	Distancia Li–Li (Å)	$E_{mig}$ (eV)
A	[010]	3.01	0.55
B	[001]	4.67	2.89
C	[101]	5.69	3.36

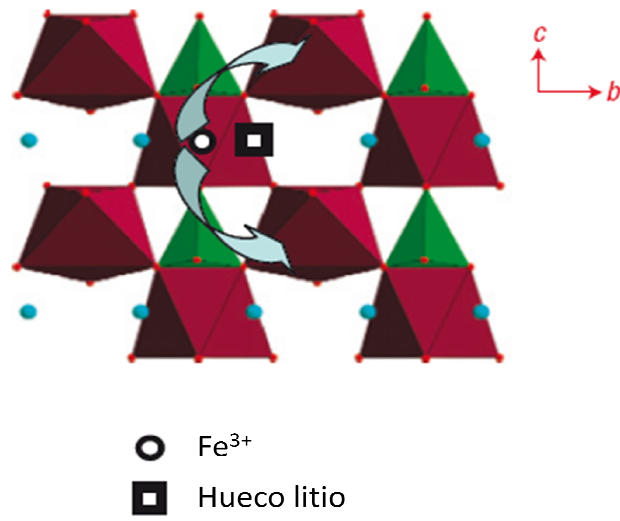
**Tabla 2.6.** Energía de migración,  $E_{mig}$ , del ión  $Li^+$  en  $LiFePO_4$ . [153]

El mecanismo que contiene un menor término energético es el denominado A. Para B, los iones litio se ven obligados a recorrer zonas con una mayor densidad de átomos con cargas del mismo signo lo que origina un fuerte impedimento electrónico. Para el mecanismo C, los iones litio encuentran grandes obstáculos al seguir las direcciones [001] y [101] ya que han de penetrar a través de los tetraedros  $PO_4$  o los octaedros  $FeO_6$ . Por tanto se favorece la migración lineal de los iones litio a lo largo de octaedros  $LiO_6$  adyacentes, siguiendo el mecanismo A. Un análisis más detallado ha revelado una desviación de la linealidad en la migración A, existiendo una cierta curvatura en la trayectoria. La magnitud de esta desviación es de unos 0.5 Å y se atribuye a la presencia del ión P, que interactúa electrostáticamente con el ión litio modificando su trayectoria [153]. Varias medidas confirman la migración unidimensional esperada [154], con posiblemente un efecto zigzag [155,156]. Existe en cualquier caso una cierta dependencia del mecanismo con el grado de defectos presentes en el cristal [157,158,159] que pueden a su vez provenir de la historia térmica y química del mismo. Así, algunos autores han destacado que en monocristales de  $LiFePO_4$ , la conductividad del ion litio es prácticamente bidimensional en el plano b – c [145, 158]. Es precisamente la fuerte anisotropía en la difusión del ion litio la que ha llevado a poner en duda el modelo de *shrinking core* anteriormente propuesto [161, 162]. Para Laffont y col. la existencia de una fase sólida entre las fronteras de ambas fases es muy dudosa. De hecho, si consideramos que durante la desintercalación de litio, los iones  $Fe^{2+}$  son oxidados a  $Fe^{3+}$ , se producirán fuertes cambios en las longitudes de enlace Fe-O y en las distancias O-O en los octaedros  $FeO_6$ , dando lugar a una distorsión cooperativa de la estructura. Las diferencias que se establecen entre los entornos  $FeO_6$

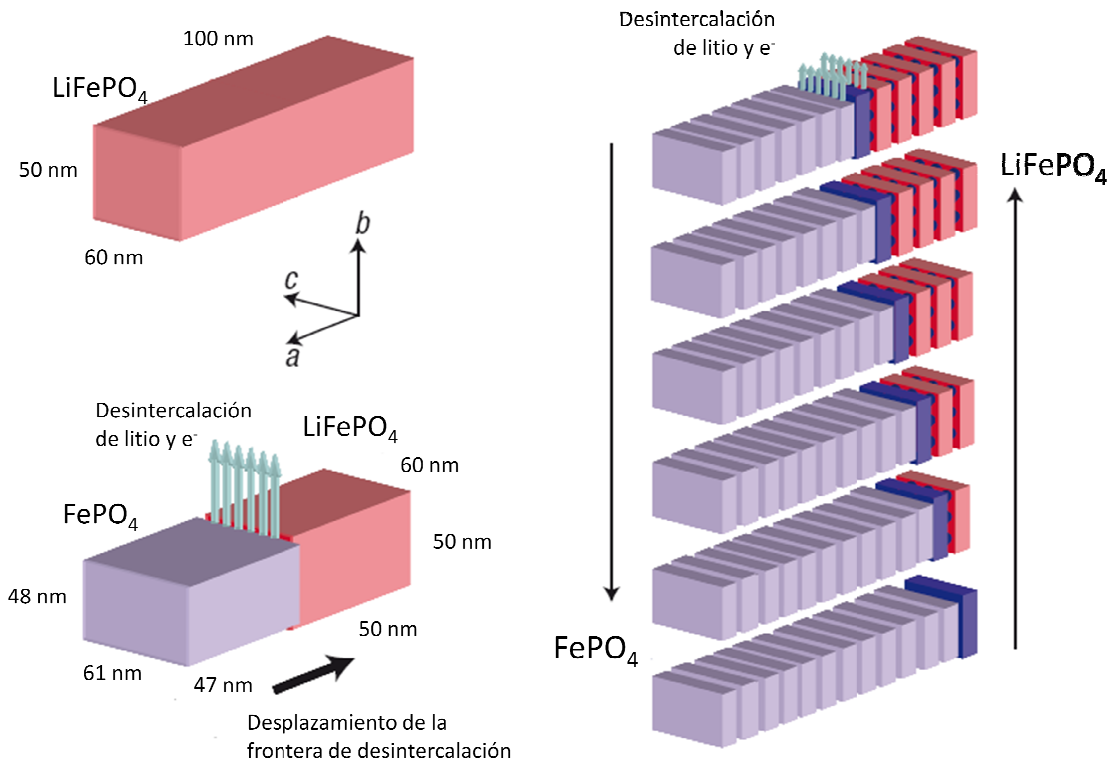
y  $\text{PO}_4$  son tan importantes que se hace difícil introducir una cantidad significativa de  $\text{Fe}^{3+}$  en el  $\text{LiFePO}_4$  y del mismo modo de iones  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{FePO}_4$ . Por lo tanto no sería posible considerar un rango importante de solución sólida. Es más realista considerar más bien la existencia de un dominio bifásico entre dos composiciones ( $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ , donde  $\varepsilon \sim 0$ , y  $\text{Li}_{\varepsilon'}\text{FePO}_4$  donde  $\varepsilon' \sim 0$ ), ambos muy cercanos a los miembros finales de la serie,  $\text{LiFePO}_4$  y  $\text{FePO}_4$ .

Un nuevo modelo, propuesto por Delmas y col. [163] y denominado *cascada en dominó* explica con éxito lo que sucede. Consideremos un túnel con iones litio paralelo a la dirección  $b$  donde el litio es desintercalado lo que conlleva que un electrón sea extraído desde el  $\text{Fe}^{2+}$  vecino para formar  $\text{Fe}^{3+}$ . Localmente, en esta lámina de  $[\text{FeO}_4]_n$  que comparte vértice con un octaedro  $\text{FeO}_6$ , el pequeño polarón formado se mueve fácilmente al siguiente octaedro  $\text{FeO}_6$ , permaneciendo cerca de la vacante de litio creada (Figura 2.12). Estos polarones hacen más fácil la desintercalación de litio desde los túneles localizados en la vecindad de la lámina  $[\text{FeO}_4]_n$ . Esto conduce a la formación de un bloque  $[\text{FePO}_4]$  en el cristalito siempre y cuando no haya defectos estructurales. Este esquema de desintercalación explicaría que la fase frontera siempre se observe en el plano  $bc$ .

Siguiendo este modelo, la nucleación de un nuevo micro-dominio de fase  $\text{Li}_{\varepsilon'}\text{FePO}_4$  en otra parte del cristal  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  requerirá una energía de activación superior a la del simple desplazamiento de la frontera de fase anteriormente definida. Este desplazamiento ocurre en la dirección de  $a$  como se indica en la Figura 2.13, y puede verse como una ola avanzando a lo largo del cristal sin ninguna barrera energética [162, 163].



**Figura 2.12.** Formación y desplazamiento polaron en la estructura fosfolivina [163].



**Figura 2.13.** Mecanismo desintercalación litio en la estructura olivina [163].

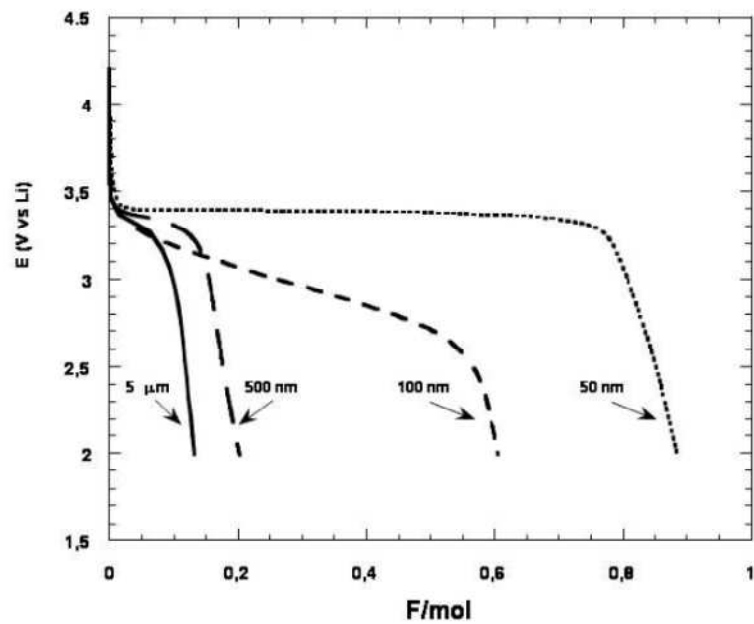


### **2.c.3.3.2. Inconvenientes asociados al uso del LiFePO<sub>4</sub> como electrodo.**

La naturaleza semiconductor del fosfato de hierro y litio origina una conductividad electrónica,  $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ , varios órdenes de magnitud inferior a la presentada por otros materiales catódicos,  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  y  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  para LiCoO<sub>2</sub> y LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivamente. Además de este inconveniente, el bajo coeficiente de difusión, calculado mediante diferentes técnicas como valoración potencioestática intermitente (PITT) o impedancia espectroscópica, es del orden de  $10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , cinco y seis ordenes de magnitud menor que los sistemas LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) y LiCoO<sub>2</sub> ( $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) [164,165]. En esta sección de la Tesis se abordan las aproximaciones realizadas a ambas problemáticas, comenzando por esta última relacionada con la imposibilidad de obtener altas capacidades a regímenes rápidos de ciclado.

### **2.c.3.3.3. Efecto del tamaño de partícula, de la microestructura y de la morfología.**

Debido a que la reacción electroquímica ocurre en la superficie de las partículas y a que se requiere un transporte de iones dentro del material electroquímico, siempre se ha privilegiado el estudio electroquímico de partículas pequeñas de alta superficie específica y distancias de difusión cortas. A priori, la disminución del tamaño se traduciría en una reactividad elevada ya que aumentaría el contacto electrodo – electrolito. La figura 2.14. proporciona pruebas de que esto ocurre realmente. Como puede observarse, para un régimen estándar de ciclado, la cantidad de litio que el electrodo LiFePO<sub>4</sub> puede proveer es fuertemente dependiente del tamaño de partícula, de tal manera que aproxima a la máxima teórica (1 F/mol de LiFePO<sub>4</sub>) cuando éste se encuentra por debajo o igual a 50 nms.

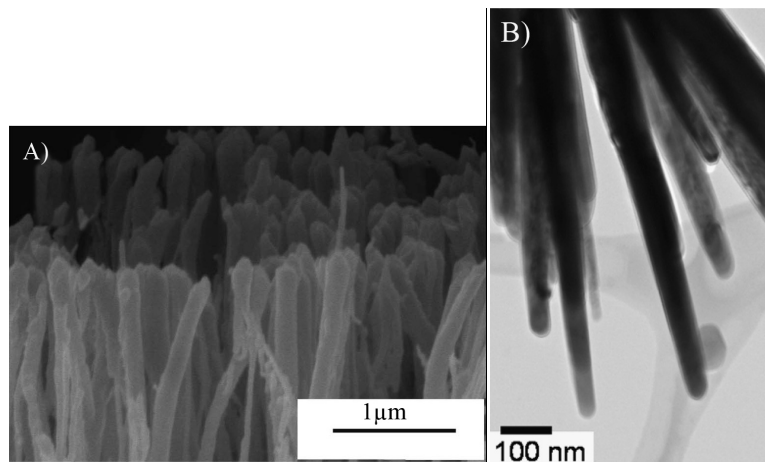


**Figura 2.14.** Dependencia del perfil de la primera descarga en celdas basadas en  $\text{LiFePO}_4$ , con el tamaño de cristalito [tomado de referencia 166].

Asociado también a la disminución de partícula, el camino que debe atravesar el litio desde la interfase hasta el *core* de la partícula mengua y se produce una respuesta más eficaz a regímenes de ciclado más rápidos. Además, el  $\text{LiFePO}_4$  no presenta, en condiciones normales de ciclado o de almacén, una química interfacial con el electrolito que fuera perjudicial para el comportamiento electroquímico (p.e. formación de fases de electrolito sólido, etc.) y que se exacerbaba con la disminución del tamaño de partícula. Por todo ello parece lógico que se haya intentado disminuir el tamaño de la misma desde el descubrimiento de este electrodo en 1997.

Inicialmente, Dominko y colaboradores [160] establecieron una dependencia lineal entre el diámetro de partícula y la capacidad proveída. Estudios más recientes, de Wei-Jun Zhang [167], sobre un total de 40 materiales diferentes en un rango de diámetro entre 50 y 400 nm, ponen en duda esta linealidad, pero mantienen que en regímenes de C/10 y C, los materiales de menor tamaño de partícula muestran mayor capacidad.

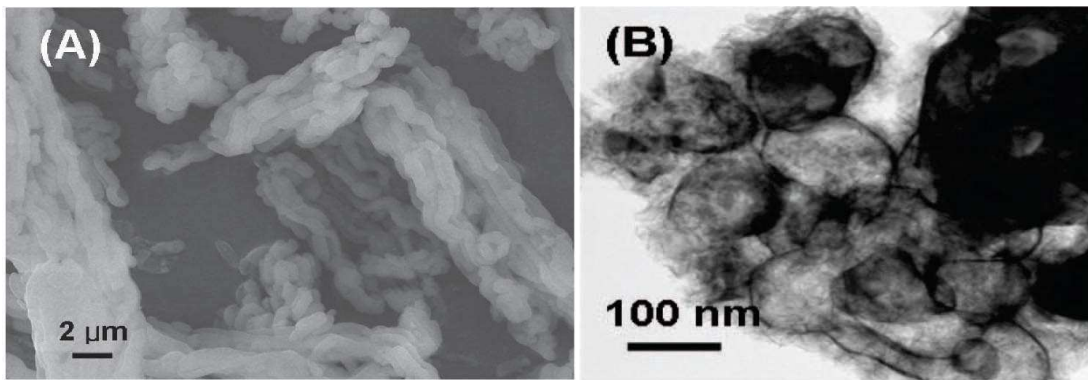
En estudios iniciales se puso de manifiesto que cuando se trata de un material pulverulento, finamente dividido, obtenido por métodos comunes de estado sólido, el parámetro más importante para un mejor comportamiento electroquímico no es tanto la forma de las partículas (típicamente redondeadas o poliédricas) sino el tamaño medio de las mismas. En este punto merece mencionarse que el método de preparación va a ser determinante en esta morfología. También un examen preciso de las publicaciones existentes sobre nanotubos, microsferas, nanorods, nanoagujas y materiales de  $\text{LiFePO}_4$  adaptados a láminas delgadas pone de relieve la influencia combinada de una microestructura y morfología en particular con otros parámetros como son la presencia de un recubrimiento conductor de carbón o el hecho que se induzca una porosidad controlada en estas morfologías particulares. Por ello en este apartado sólo mencionaremos algunas morfologías interesantes antes de abordar la aproximación más cercana al problema de la porosidad que se inscribe dentro de los objetivos de esta Tesis Doctoral.



**Figura 2.15.** Imágenes SEM de  $\text{LiFePO}_4$  con estructura en forma de barras A) y fibras B) tomadas de [168 – 169].

Así, Scrosati y col. [168] fueron los primeros autores en comentar la posibilidad de obtener nanotubos de carbón a partir de la impregnación de un templante de policarbonato con un precursor adecuado seguida por una calcinación en atmósfera inerte. Los nanotubos obtenidos no han sido estudiados por microscopía de transmisión electrónica, por lo que se desconoce si son realmente nanotubos o conglomerados de nanopartículas (Figura 2.15). En cualquier caso, la diferencia de potencial entre el pico de oxidación y el de reducción en la voltametría cíclica típica

presentada por estos tubos de diámetro entorno a 150 nm en celdas de litio es casi 4 veces menor que el valor tradicional, lo cual permite que estos nanocomposites respondan muy bien a regímenes altos. Sin embargo, este interesante valor puede deberse a un recubrimiento de carbón obtenido por el calentamiento del policarbonato y demostrado por espectroscopía RAMAN. La misma ambigüedad acerca de quien tiene el papel determinante en la respuesta electroquímica, si se trata del aditivo conductor o de la morfología, sale a colación con las nanorods preparados por Vadivel Murugan y col. mediante microondas [168] o las nanoesferas preparadas por Liao y col. mediante uso de PMMA [169].

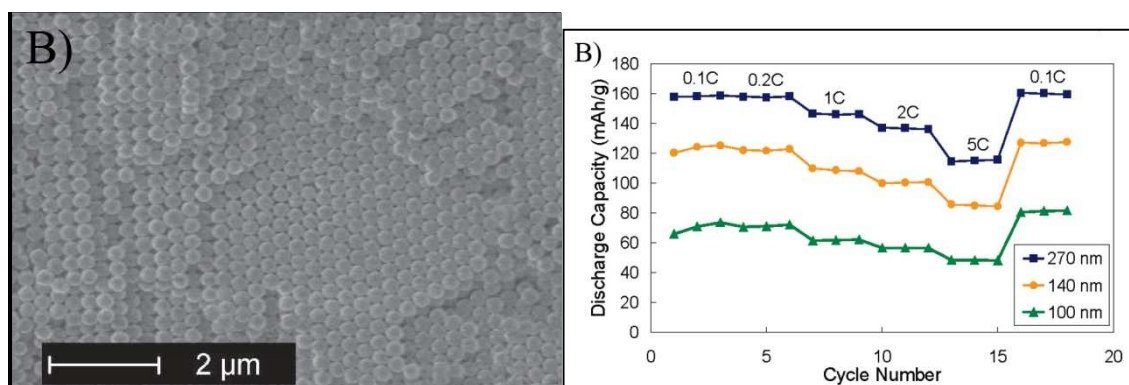


**Figura 2.16.** Imágenes TEM de Nanohilos A) y nanoesferas huecas B) de  $\text{LiFePO}_4$  tomadas de [170].

Apenas existen estudios sistemáticos del efecto de la porosidad del fosfato en la bibliografía, a pesar de que la inducción de una distribución homogénea de poros de tamaño adecuado puede resultar beneficiosa para su comportamiento electroquímico. Entre otros, se daría una mejor impregnación del electrólito con el material electródico, lo que conduciría a una mayor reactividad ligada al establecimiento de una interfase más extensa, además de una mayor movilidad del ion litio y una menor transferencia de carga. En la línea comentada anteriormente existe una simbiosis entre el diseño de materiales con morfologías especiales y porosidad inducida. Un ejemplo que plasma bien esta simbiosis lo encontramos en el trabajo de Lim y co. [170] que preparan por impregnación de precursor en las sílices mesoporosas SBA-15 y KIT-6 y

posterior calcinamiento nanohilos (de nuevo, conglomerados de nanopartículas) o nanoesferas huecas respectivamente (Figura 2.16).

Los autores exponen datos texturales asociados a éstas últimas, indicando que presentan una distribución unimodal de tamaño de poro de 5.6 nm, cuyo elevado valor combinado con una moderada superficie específica, conduciría a que pueden proveer una alta capacidad a regímenes rápidos de ciclado. No obstante, los mismos autores confieren un papel importante en estas prestaciones a la presencia de un recubrimiento de carbón conductor y/o de  $\text{Fe}_2\text{P}$  producidos durante la síntesis.



**Figura 2.17.** Imagen SEM de  $\text{LiFePO}_4$  con estructura abierta calcina a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  A) y respuesta electroquímica del material B) tomadas de [170].

Finalmente, Doherty y col. [171] han informado de la síntesis, utilizando cristales coloidales de látex PMMA como agentes templantes, de estructuras abiertas porosas de  $\text{LiFePO}_4$ . Los autores indican una dependencia entre el diámetro del templante y el tamaño medio de poro del fosfato, si bien éste no presenta una distribución mononodal ni examinado por microscopía electrónica de barrido ni por medidas de porosimetría. En cualquier caso, las dimensiones de poro del  $\text{LiFePO}_4$  pueden variar entre los 35 y 100 nm para unos diámetros de cristales de 100 y 270nm respectivamente. El estudio electroquímico se realiza con muestras calcinadas a distintas temperaturas, encontrándose que a la más alta,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , la estructura colapsa y a la más baja, la cristalinidad del sistema no es suficiente para amortizar un buen

rendimiento electroquímico. Por ello se toma 700°C como una temperatura ideal de estudio. La figura 2.17a representa una de estas estructuras abiertas de  $\text{LiFePO}_4$ , más concretamente la que parte de cristales de 270 nm y calcinada a 700°C. Sus propiedades de ciclado se muestran en la figura 2.17b, y se comparan con las de las obtenidas a partir de otros cristales. Como puede verse, las propiedades del primer sistema son mejores, reteniendo fácilmente capacidad con regímenes moderadamente altos. Se ha considerado que este comportamiento se explicaría por una óptima interconectividad de la estructura porosa que implica un mejor acceso de los iones litio a la superficie de la partícula (en sí misma, de un tamaño del orden de los micras).

No se han realizado demasiados estudios de la preparación en forma de láminas delgadas de  $\text{LiFePO}_4$ . Se apuntan aquí algunas comunicaciones recientes de films obtenidos por la técnica de PLD (pulsed laser deposition) [172,173]. Esta técnica ha sido más utilizada que el sputtering RF [174 – 175] o la deposición electrostática por spray [176], ya que permite cristalizar al  $\text{LiFePO}_4$  a baja temperatura y manteniendo una consistencia composicional entre el film y el polvo original. Sin embargo, estos films generalmente cristalizan con una orientación preferencial en la dirección [120] lo que dificulta el acceso o salida de los iones litio. Sauvage y col [172] propusieron para remediar este inconveniente una modificación en forma de una red bidimensional de puntos (dots) con alta porosidad, consiguiendo así una importante ciclabilidad.

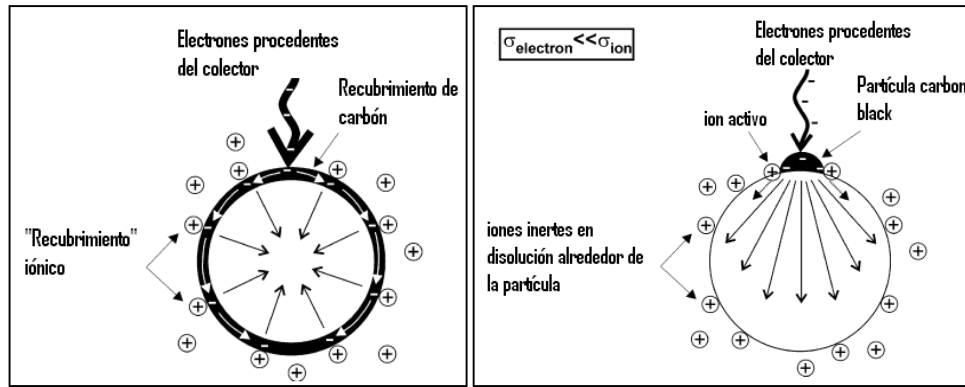
#### **2.c.3.3.4. Efecto adición material conductor.**

Como consecuencia del carácter semiconductor del LFP, éste requiere la adición de un material conductor para mejorar sus propiedades electroquímicas. Dos son los métodos típicos de introducción del mismo: bien mediante un recubrimiento o bien mediante la formación de un compósito. Sin embargo hay que tener en cuenta que en muchas ocasiones el aditivo es inactivo electroquímicamente en la ventana de potencial de actividad del fosfato (entre 3 y 4V vs  $\text{Li/Li}^+$ ), lo cual lleva a una disminución en la densidad de energía que el electrodo puede suministrar y a buscar una solución de compromiso entre proporción de aditivo/fosfato y propiedades gravimétricas o volumétricas requeridas. Los aditivos conductores se dividen frecuentemente en tres

clases: materiales (recubrimientos) de carbón, polímeros conductores y elementos metálicos.

El carbón es el sistema más ampliamente utilizado con estos fines. No sólo mejora la conductividad electrónica del material sino que durante la síntesis del fosfato, el precursor orgánico del carbón suele evitar la oxidación de Fe (II) a Fe (III). Por otra parte, la presencia de carbón inhibe el crecimiento de las partículas durante la sinterización, lo que redundaría en tamaños nanométricos de las mismas y mayor reactividad electroquímica. El grupo de L. Nazar [177] fue pionero en aproximarse a la problemática de añadir carbón con estos tres fines, proponiendo la adición de carbón black previamente oxidado con una mezcla  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  a un precursor del fosfato de hierro y litio. Tras una calcinación a  $700^\circ\text{C}$  durante 12 horas, el material presentó un tamaño de partícula de unos 100 – 200 nm, debido a la inhibición de la nucleación de  $\text{LiFePO}_4$ , previamente comentada. En cambio las capacidades obtenidas resultaron inferiores a las registradas por otros métodos de recubrimiento con carbón. De hecho, la capacidad suministrada no superó los  $127 \text{ mAhg}^{-1}$  a un régimen de C/10 [177].

El método más eficaz de mejora electroquímica es sin lugar a dudas la creación de una película nanométrica de carbón, de carácter homogéneo y fuertemente adherida a las partículas de fosfato. Para diferenciar de los compósitos, es muy frecuente nombrar como  $\text{CLiFePO}_4$  a estos materiales recubiertos de carbón. La mejora en la conductividad electrónica puede ser esquematizada en la Figura 2.18. La existencia de un recubrimiento de carbón de elevada conductividad electrónica sobre la partícula permite la distribución de los electrones procedentes del colector a lo largo de toda la superficie. Por ello la densidad electrónica es homogénea y los cationes presentes en la disolución electrolítica son atraídos desde todos los ángulos posibles. Por tanto, la interacción partícula/cationes es altamente efectiva.



**Figura 2.18.** Efecto recubrimiento carbón [160].

Los beneficiosos efectos derivados del uso de un recubrimiento con carbón dependen de la estructura, uniformidad o naturaleza del precursor de carbón, así como del porcentaje de carbón gráfico (conductor) presente. Las propiedades del recubrimiento dependerán en gran medida del método de síntesis empleado.

La forma más habitual de introducirlo es mediante la pirólisis de un compuesto orgánico, típicamente un azúcar, almidón, etc. Estos pueden ser añadidos al fosfato ya sintetizado o bien introducirse junto al precursor del mismo o incluso formar parte del precursor (p.e. si se parte de sales orgánicas del litio o de hierro). A continuación se procede a un calentamiento a temperaturas cercanas a los 700 °C durante un tiempo moderado -entre 5 y 10 horas- si bien para evitar el crecimiento de las partículas de fosfato puede hacerse inferior. La atmósfera más común para esta síntesis es argón y los recubrimientos suelen ser entre el 2 y 10 % en peso de carbón. Estos materiales son capaces de suministrar capacidades de 145 mAhg<sup>-1</sup> y 160 mAhg<sup>-1</sup> bajo régimen C/10 [178 - 180]. También pueden introducirse agentes quelatantes como ácido cítrico o etilenglicol [181, 182] en la síntesis del precursor, para conseguir recubrimientos con porcentajes de carbón entre 1.8 y 16 %.

Sin embargo el método más popular es el del resorcinol-formaldehído que es en sí mismo un método sol-gel de obtención del carbón en el que éste engloba al precursor de LiFePO<sub>4</sub> y tras calcinación en atmósfera inerte produce un recubrimiento completo. Este método, propuesto por Whittingham y col [183] da lugar a un material que a régimen C/2 provee un 80% de la capacidad teórica del fosfato.



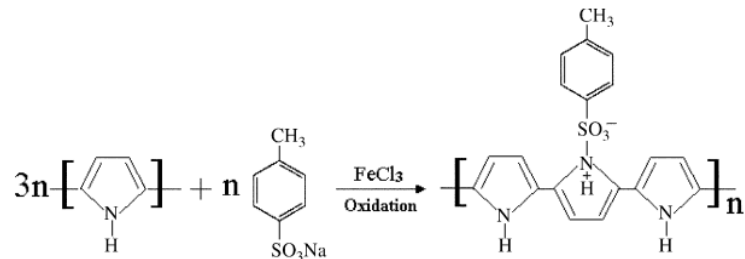
Otros recubrimientos pueden conseguirse mediante pirólisis de un gas como el metano (VER) a temperatura adecuada o bien mediante lo que se ha denominado la activación mecano/química. Ésta no es sino simplemente un tratamiento mecánico de las fuentes del fosfato con el material fuente de carbón durante varias horas. De este modo el precursor de  $\text{CLiFePO}_4$  contiene una mezcla íntimamente homogénea que tras calentamiento permiten obtener recubrimientos con entre 2.71 % y 5 % de carbón. El tratamiento mecánico ayuda a disminuir la temperatura de calcinación requerida. No obstante ciertas limitaciones electrónicas, esta metodología permite obtener materiales capaces de proveer capacidades estables de  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  o de  $140 \text{ mAhg}^{-1}$  a regímenes 0.3 C y 1 C respectivamente [184 – 186].

Otras vías alternativas para los recubrimientos son el secado de una emulsión [187] o la técnica de rocío pirolítico. Ésta última produce composites C/LiFePO<sub>4</sub> con un porcentaje en peso en carbón entre 1 y 30 %. Conforme aumenta la tasa de carbón, la conductividad aumenta (hasta cinco órdenes de magnitud para un 22 % en peso) pero la densidad energética disminuye. El valor óptimo resulta ser de un 4% en peso, proveyendo estos materiales unas capacidades de  $140 \text{ mAhg}^{-1}$  a régimen 1 C [188, 189].

Atendiendo a los resultados obtenidos de los diferentes recubrimientos se estima que un recubrimiento ideal debe ser denso, uniforme, grafitico, con un grosor entre 2 – 3 nm y un porcentaje en peso de 1 – 3 % [190, 191]. Éste es el caso del material suministrado por la compañía Phostech con la que se ha realizado parte de este Trabajo de Tesis Doctoral.

Similares mejoras en el comportamiento del sistema son también obtenidos mediante el recubrimiento con **polímeros conductores**. El polipirrol (PPy) es un polímero conductor que puede ser utilizado en baterías de litio ion, además actúa como material anfitrión en la inserción/extracción de iones litio en un rango de voltaje de 2.0 – 4.5 V vs al par  $\text{Li/Li}^+$ , con una capacidad teórica de  $72 \text{ mAhg}^{-1}$ . Así este material es un posible aditivo que puede actuar tanto como aditivo conductivo como material catódico. Wang y colaboradores [192] prepararon mediante pilarización química de pirrol fosfato de hierro y litio con un recubrimiento de polipirrol con porcentajes 2% y

20 % en peso de polímero. La reacción del monómero de pirrol con p-tolueno sulfonato utilizando cloruro de hierro (III) como agente oxidante, puede ser descrita mediante el esquema:

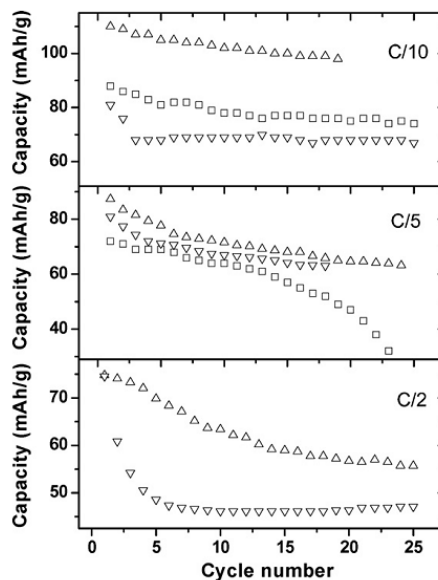


La mejora de la conductividad electrónica de estos sistemas permite alcanzar capacidades iniciales de  $140 \text{ mAhg}^{-1}$  a regímenes C/10 para el material con 10% de polipirrol, aunque esta declina continuamente [192]. El material con un 2% ofrece una capacidad de  $121 \text{ mAhg}^{-1}$  a un régimen 0.5 C [193]. En ambos casos se observa una pérdida de capacidad atribuida a la baja estabilidad mecánica característica del polipirrol. La mezcla con poetilenglicol (PEG) posibilita una mejora del comportamiento sin una disminución de la conductividad electrónica. Por un lado, el PEG es un buen disolvente de sales de litio, con lo que su adición al polipirrol mejora notablemente la movilidad de los iones favoreciendo su inserción y salida. Por otro lado disminuye la resistencia a la transferencia de carga [194]. Fedorková y colaboradores han reportado  $\text{LiFePO}_4$  recubiertos con una mezcla en peso polipirrol: polietilenglicol igual a 33:1 que suministra una capacidad de  $155 \text{ mAhg}^{-1}$  a un régimen C/1 [195, 196]. Una vía menos explorada por los resultados poco alentadores ha sido la electropolimerización. Este procedimiento conduce a recubrimientos con alto contenido en polipirrol (hasta 62 % en peso) pero capacidades inferiores a  $100 \text{ mAhg}^{-1}$ .

También se ha planteado el uso de PEDOT [poli(3,4-etilendioxitiofeno)] como aditivo, en esta ocasión asociado a nanorods de  $\text{LiFePO}_4$  con resultados alentadores que incluyen el mantenimiento de una capacidad de  $166 \text{ mAh/g}$  a un régimen algo lento, C/15 [169]

Otra alternativa para el incremento de la conductividad electrónica del material es la adición de metales en estado de oxidación neutro. Estos elementos se escogen de

forma que en principio no sufran procesos de oxidación/reducción y que se coloquen entre las partículas de fosfato mejorando su conectividad electrónica. Así, Scrosati y colaboradores detallaron en 2002 el efecto de la adición de cobre y plata en la síntesis sol gel de fosfato de hierro y litio. La introducción de 1 % en peso de estos metales permite alcanzar capacidades de  $140 \text{ mAhg}^{-1}$  a régimen C/5 [197]. La plata como material dopante fue también objeto de estudio de Kim y colaboradores. La adición de nitrato de plata en relación 1:99 respecto fosfato de hierro y litio durante la síntesis por coprecipitación mejora la conductividad electrónica superficial, alcanzando valores de capacidad de  $143 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $122 \text{ mAhg}^{-1}$  a regímenes C/10 y 1C [198].



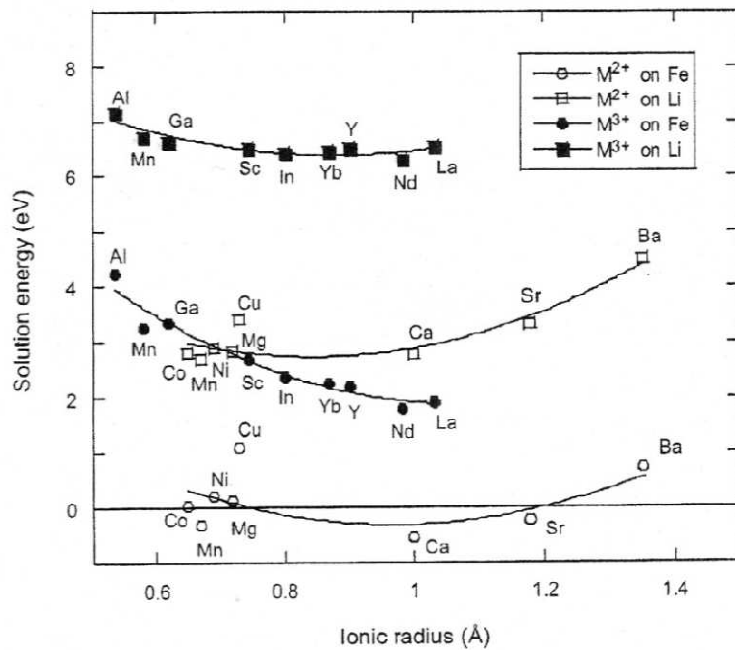
**Figura 2.19.** Variación de la capacidad de descarga de las celdas basada en: (□)  $\text{LiFePO}_4$ , (Δ)  $\text{Cu}_{\text{mic}5}\text{-LiFePO}_4$ , (▽)  $\text{Cu}_{\text{mic}10}\text{-LiFePO}_4$  [tomado de ref. 199].

Existe bastante bibliografía asociada a la influencia que la porosidad del recubrimiento de carbono conductor anteriormente citado como aditivo tiene sobre dicho comportamiento. P.e. en uno de los pioneros trabajos de Nazar y col [177] se apunta la importancia de un recubrimiento de un carbón mesoestructurado sobre el  $\text{LiFePO}_4$ , que se une eficazmente a las partículas. Sin embargo el trabajo más concluyente sobre el efecto de la porosidad se debe a Dominko y col. [191,200], que preparan por métodos sol-gel y estado sólido diferentes materiales C- $\text{LiFePO}_4$  con tamaños de poro comprendidos entre 7 y 90 nanómetros y un recubrimiento eficaz de carbón de unos

escasos nanómetros de espesor [191]. El papel de los poros es revelador, ya que una vez rellenos de electrolito actúan como fuentes de iones litio. De hecho, la distancia media entre éstos determina la longitud del trayecto de difusión del litio, parámetro que es determinante en la polarización del electrodo y en su capacidad de inserción. De manera obvia se constata que cuando se da una mayor interconexión en el sistema de poros, el ciclado mejora, siendo este efecto aun más acusado a regímenes elevados (5C). La mejora observada se atribuye al aumento de la velocidad de penetración del electrolito debido a esta interconexión de poros o a la formación de grietas en el carbón.

#### **2.c.3.3.5. Efecto adición de dopantes.**

Multitud de publicaciones han aparecido informando sobre los efectos beneficiosos sobre la conductividad electrónica, coeficiente de difusión y en definitiva propiedades electroquímicas que la adición de dopantes ejerce sobre el fosfato de hierro y litio. Siguiendo estudios de modelización basados en la energía de los defectos que se crean al dopar el ion  $\text{Fe}^{2+}$  por cationes di-, tri-, tetra- y pentavalentes combinados con las energías de las redes  $\text{FeO}$  y  $\text{M}_x\text{O}_y$  (M=metal dopante), Islam y col. [201] pronosticaron que sólo sería realista la sustitución en los sitios M2 por iones como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Mucho más difícil, en términos energéticos, sería la sustitución por parte de iones aliovalentes como el  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , etc. (Figura 2.20) Además, se descarta como energéticamente favorable la sustitución del litio residente en los sitios M1 por cualquiera de estos iones. Por otra parte, la posible ocupación aleatoria de posiciones en la dirección del eje b o la aparición de defectos asociada a la sustitución puede bloquear la difusión del ion litio, empobreciendo el comportamiento electroquímico del material. Sin embargo, se han observado frecuentemente efectos benéficos de la sustitución tanto por iones divalentes como por iones aliovalentes. Por esta razón, hemos decidido exponer los resultados obtenidos ordenados en función de la carga del ion que teóricamente dopa.



**Figura 2.20.** Energía necesaria para la sustitución de iones di- y trivalentes en las posiciones del Fe y Li en función del tamaño del ion [tomado de ref. 201].

- i) Elementos divalentes: en este apartado se distinguen entre (a) elementos que sustituirían en las posiciones M2 de la estructura olivino ( $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) y (b) elementos que sustituirían en las posiciones M1 ( $Mg^{2+}, Cu^{2+}$ ).

a) Este primer grupo pertenecen iones que pueden formar por sí mismos estructuras olivino con fórmula  $LiMPO_4$ . En su pionero trabajo sobre el fosfato de hierro y litio, Goodenough [145] estudió la sustitución parcial de los iones  $Fe^{2+}$  por  $Mn^{2+}, Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . En aquel momento las experiencias se realizaron con una disolución 1M  $LiClO_4$  en PC:DME 1:1 como electrolito, el cual se oxida a partir de 4.4V vs  $Li/Li^+$ . Con esta limitación sólo se observa una nueva meseta, distinta a la de 3.5V, para el sistema con manganeso. Esta meseta, a 4.1V, se asocia fácilmente a la pareja redox  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  [202]. Posteriormente, utilizando electrolitos más estables como  $LiPF_6$ , consiguen observarse mesetas a 4.8V y 5.07V para las parejas  $Co^{3+}/Co^{2+}$  [203,204] y  $Ni^{3+}/Ni^{2+}$  [205] respectivamente. Desde el punto de vista estructural la sustitución del hierro por estos iones conlleva una variación de la celda que sigue la lógica de la relación entre los radios iónicos de los iones sustituyentes respecto del hierro. Así, se observa un aumento del volumen para el manganeso y una disminución del mismo

para el cobalto y el níquel. Un aumento en el volumen conlleva una mayor facilidad para la difusión del ion litio y por tanto unas mejores propiedades de ciclado [176, 206,207]. Otro efecto observado al sustituir por manganeso es un aumento en la conductividad electrónica debida al transporte de carga en el enlace Fe-O-Mn [208], pero también una pérdida de capacidad asociada al efecto Jahn–Teller de los iones  $Mn^{3+}$ .

La sustitución del  $Fe^{2+}$  por  $Co^{2+}$  en el sistema  $LiFePO_4$  ha sido estudiada en todo el rango de composición  $0 \leq x \leq 1$  (en  $LiFe_{1-x}Co_xPO_4$ ), observándose resultados con cierta incongruencia, como p.e. que estas soluciones sólidas presenten una esperada menor capacidad que el  $LiFePO_4$  (de acuerdo con la contracción de la red) y, sin embargo, muestren una mayor retención, lo cual resulta difícil de explicar cuando el rango de voltaje de ciclado ha sido común (entre 2.0 y 4.95V) y no puede inducirse de los resultados una mayor degradación del electrolito con el material de hierro que con el material de cobalto [209-210].

La utilización de  $Ni^{2+}$  como material dopante ha sido menos extendida que la de los anteriores iones debido a que la actividad electroquímica del par del níquel se encuentra en un rango de potencial donde el electrolito es comúnmente inestable. De nuevo existe controversia sobre el efecto benéfico o no del dopado, aunque puede concluirse que para niveles bajos de dopado existiría una mejora de las propiedades de difusión del litio (p.e.  $10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  y  $4.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para  $LiFePO_4$  y  $LiFe_{0.98}Ni_{0.02}PO_4$ , respectivamente) y electrónicas del material que conduce a una mayor retención de la capacidad a regímenes rápidos de ciclado.

Partiendo de estos elementos también se han conseguido disoluciones sólidas con tres e incluso cuatro iones divalentes, para los cuales se indica el aumento de la conductividad electrónica. Hay referencias sobre fases  $LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}PO_4$ ,  $LiFe_{0.9}Mn_{0.05}Ni_{0.05}PO_4$  y  $LiFe_{0.25}Mn_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}PO_4$  [203, 204]. En todas ellas se observan las mesetas correspondientes para los pares redox implicados en la oxidación y en la reducción excepto para el  $Ni^{3+}/Ni^{2+}$  cuya meseta de reducción no aparece.

La posición que ocupa los iones  $Mg^{2+}$  al dopar el sistema  $LiFePO_4$  ha creado cierta controversia. Tanto Wang y al. [211] como Arumugam y col. [212] postulan que el ion

se coloca en las posiciones M2 provocando un aumento en el volumen de la celda que aceleraría la difusión del ion litio y la conductividad electrónica de los sistemas. A favor de este postulado se encuentra el hecho de que no observan la posible segregación de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  al introducir el ion  $\text{Mg}^{2+}$ , lo cual se discutirá más adelante. Por último, los iones  $\text{Zn}^{2+}$  ocupando posiciones M2 [213] protegerían al cristal de contraerse durante el ciclado debido a que frente a la disminución del radio asociada a la transición  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  dichos iones permanecen inalterados.

(b) Una serie de cationes divalentes pueden ocupar las posiciones M1 donde reside el litio. El dopado en estas condiciones llevaría a dos situaciones posibles distintas. En la primera se formaría un sólido de composición  $\text{Li}_{1-x-z}\text{FePO}_4$  siendo x el grado de dopado y z la cantidad de vacantes en las posiciones M1 que compensan la carga. El litio podría perderse por evaporación durante la síntesis o segregarse como  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Una segunda situación implica que se forme un material de composición  $\text{Li}_{1-x}\text{X}_x\text{Fe}_{1-z}\text{PO}_4$ , siendo z esta vez la cantidad de vacantes en las posiciones M2 del hierro. Obviamente, en este caso parte de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  deberían segregarse formando nuevas fases [214].

La detección o no de estas teóricas fases segregadas han sido el criterio más comúnmente utilizado para asignar la ubicación de algunos iones conflictivos como el  $\text{Mg}^{2+}$ , el  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{Cu}^{2+}$ . Para el caso del  $\text{Mg}^{2+}$  y del  $\text{Cu}^{2+}$  [214], la sustitución en los M1 conduce a un aumento de conductividad ( $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  frente a  $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) asociado al aumento de la celda y que se traduce en consecuentes mejoras en la ciclabilidad.

ii) *Elementos aliovalentes:*

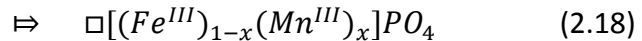
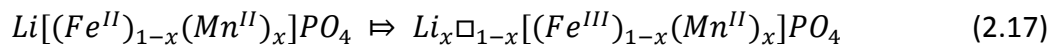
Todos los materiales obtenidos a partir de la inclusión de iones de mayor carga que el  $\text{Fe}^{2+}$  presentan una conductividad electrónica exacerbada, la cual se asoció durante algún tiempo a una sustitución veraz del mismo en las posiciones M2 o bien del  $\text{Li}^+$  en las posiciones M1. Así, para  $\text{V}^{3+}$ [215],  $\text{Zr}^{4+}$  [211] y  $\text{Ti}^{4+}$  [216, 217] se ha propuesto el primer tipo de sustitución el cual induciría vacantes en las posiciones M2, que provocarían un aumento en el coeficiente de difusión (desde  $10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  hasta un valor de  $1.86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  en algunos casos [215]). En todos ellos se ha explicado el aumento de la conductividad electrónica en base a la introducción de electrones en la

red asociados a los iones hipervalentes introducidos. Sin embargo, estudios muy fiables llevados a cabo por Nazar y col. [218] atribuyen este incremento a la formación de una película conductora en la superficie de las partículas basadas en fosfuros del aliovalente correspondiente o a fosfuros ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ) o fosfocarburos de hierro ( $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ ) [219].

La asignación de las posiciones de ocupación de tres elementos es aun más ambigua. P.e. Franger y colaboradores [220] ha estudiado dopados de bajo nivel en  $\text{B}^{3+}$  sin poder determinar claramente dicha posición ni siquiera por difracción de neutrones. Sin embargo, se observa un notable aumento de las conductividades electrónica e iónica, de, por ejemplo, el sistema  $\text{LiFe}_{0.95}\text{B}_{0.033}\text{PO}_4$  en comparación al  $\text{LiFePO}_4$ . Mejoras en dichas conductividad han sido también señaladas para  $\text{Al}^{3+}$  (susceptible de colocarse en los sitios M1) [221] y de  $\text{Cr}^{3+}$  (del que la información obtenida por EXAFS tampoco permite concluir su localización).

### 2.c.c.3.6. Degradación $\text{LiFePO}_4$ .

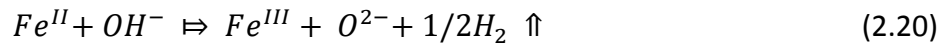
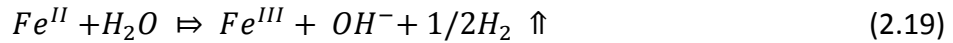
Como se mencionó en el apartado 2.b.4.3.3, el  $\text{LiFePO}_4$  presenta mejores propiedades electroquímicas cuando se prepara en forma nanométrica. Sin embargo, este tamaño de partícula lleva aparejado una química interfacial importante, no sólo en contacto con el electrolito sino también en contacto con la atmósfera. Existen varios estudios consagrados al efecto que la humedad presente en el aire produce en este fosfato. La exposición a la misma conduce a una reducción en el volumen de celda de la estructura trifilita que conlleva una oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  [222,223]. Las ecuaciones 2.16 y 2.17 resumen el proceso:



Como puede verse, este modelo de reactividad, propuesto por Jatert y Schmid – Beurmann [223] propone la extrusión de litio y la consiguiente creación de vacantes ( $\Box$ ).

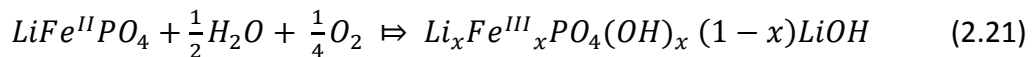


Más recientemente otros modelos que incluyen un efecto oxidante del agua, de los iones hidroxilo o del oxígeno atmosférico han ido tomando relativa fuerza. Moore [224], por ejemplo, proponen que uno de los dos primeros oxidan al  $Fe^{2+}$  conduciendo a la formación final de  $OH^-$  en la estructura, según:

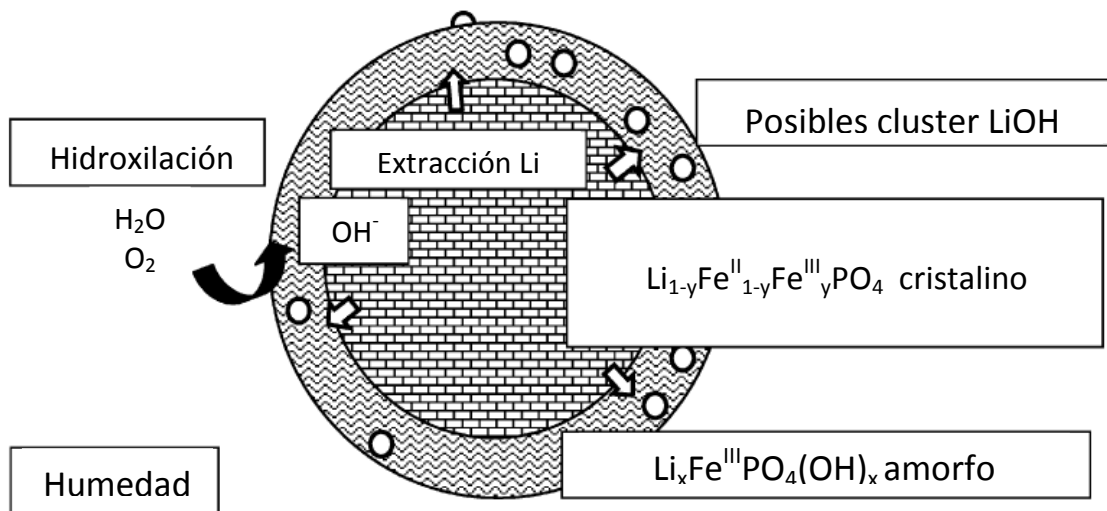


obteniéndose en fase amorfa el compuesto  $LiFe^{III}(PO_4)OH$ .

También son dignos de reseñar los estudios de Masquelier y col. [225] y Guyomard y col. [222] a este propósito. Los primeros atribuyen la contracción de la celda a la salida de hierro del núcleo de la partícula. A continuación éste migra a la superficie donde se oxida a  $Fe_2O_3$ . Sin embargo, Guyomard y col. no detectan este óxido mediante espectroscopía Mössbauer y proponen mejor la salida de litio en forma de  $LiOH$  siguiendo la ecuación 2.19. Por último, la aparición de vacantes debidas a la salida de litio parecen originar efectos antisitio, es decir, movimiento de unas posiciones M1 y M2 y viceversa.



La Figura 2.21. resume el complicado mapa de fases que pueden encontrarse alrededor de la partícula de  $LiFePO_4$  expuesta al aire.



**Figura 2.21.** Esquema de fases resultantes de la interacción de  $\text{LiFePO}_4$  con la atmósfera (adaptado de [222]).

#### 2.c.3.3.7. Celdas litio ion basadas en $\text{LiFePO}_4$ como material catódico.

Debido a los problemas de seguridad derivados del uso de litio como ánodo, las posibles celdas comerciales basadas en  $\text{LiFePO}_4$  como material catódico requieren materiales anódicos capaces de actuar como sistema almacenador de litio en una celda completa (*lithium reservoir*). Para mantener las prestaciones originalmente presentadas por la pareja  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ , se estudian además factores clave en el diseño de las celdas. Entre ellos se encuentran:

- la relación gravimétrica cátodo : ánodo. Esta debe ser equilibrada. De manera simple puede establecerse que si  $m_+$  y  $m_-$  son la masa de material activo catódico y anódico y  $q_+$  y  $q_-$  las capacidades gravimétricas prácticas respectivas, debe cumplirse:

$$m_+q_+ = m_-q_- \quad (2.22)$$

Este cálculo resulta ser especialmente importante para evitar fenómenos como depósito de litio durante el proceso de descarga o una marcada influencia de la química interfacial del electrodo negativo sobre el comportamiento de la celda completa.

- b) posibles etapas de activación de uno y otro electrodo, es decir, el acondicionamiento de los sistemas con el fin de que en contacto con el electrolito manifiesten un máximo de actividad electroquímica reversible. P.e. se cita frecuentemente una activación del electrodo negativo via litación química o electroquímica para superar los inconvenientes asociados con transformaciones de volumen o formación de capas pasivantes protectoras. En cuanto al electrodo positivo, el acondicionamiento no suele resultar clave debido a que el es un sistema de química interfacial más restringida que la del ánodo y a la cercanía entre las estructuras original y final puestas en juego durante el ciclado.
- c) El rango de voltaje utilizado ha de ser optimizado para impedir reacciones indeseables (depósito de litio metal, reducción u oxidación irreversible del electrolito, etc).

Tras una revisión de la literatura podemos clasificar en tres grandes grupos los materiales utilizados en las baterías de ion litio de  $\text{LiFePO}_4$ :

- a) Carbones: se han propuesto grafito natural así como grafito MCMB. [5, 219, 226]. En el caso de éste último, se ha confirmado la disolución irreversible del fosfato y posterior reducción sobre el grafito, lo que explica una pérdida de capacidad con el ciclado. Asimismo se ha puesto de manifiesto el papel catalítico del hierro formado en la aparición de una interface altamente resistiva sobre la superficie grafitica, conducente a pérdidas de capacidad muy elevadas a altas temperaturas. El papel del electrolito resulta aquí muy importante en tanto y en cuanto puede exacerbar la disolución del  $\text{LiFePO}_4$  [5]. Como último apunte indicar la posible electrodeposición de litio sobre el grafito cuando se cicla a una velocidad de 1C con electrolito polimérico [226] En cualquier caso una celda con MCMB puede proveer 110 mAh/g durante al menos 100 ciclos.
- b) Materiales intermetálicos o metaloides:
  - b.1. Tan solo Kim y colaboradores [227] han estudiado el comportamiento electroquímico de una celda con ánodo basado en un depósito de silicio sobre

cobre. Los resultados, poco alentadores, indican que un alto porcentaje del litio (ca. 28%) que proviene del fosfato es retenido irreversiblemente por el silicio, lo cual se asocia a la típica capacidad irreversible de estos sistemas. De este modo, el mayor valor de capacidad suministrado es de  $111.7 \text{ mAhg}^{-1}$ .

b.2. El estaño ha sido estudiado por Scrosati y col. en forma de nanocompuestos con carbón [228] o con cobalto/carbón [229]. Existe también bibliografía sobre compósitos de SnSb con carbón [230]. En todos los casos, las mesetas típicas de carga y descarga del  $\text{LiFePO}_4$  son sustituidas por pendientes con un voltaje medio común (ver tabla 2.7.) y las capacidades suministradas se encuentran entre 120 y 130 mAhg. Mención aparte merece un complejo entramado consistente en óxidos de estaño y aleaciones binarias y ternarias conteniendo estaño, níquel y/o cobre, del que se reporta sin la debida claridad, un excelente comportamiento electroquímico [231].

c) Óxidos de hierro:

Scrosati ha estudiado celdas donde el ánodo consistía en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [232]. Para un buen funcionamiento se requiere un pretratamiento consistente en la formación del nanocompuesto de Fe/ $\text{Li}_2\text{O}$  (ya mencionado en el capítulo 2.c.1.3.) y la deslitiación de  $\text{LiFePO}_4$  de forma que esta celda, denominada “all iron battery” no contiene realmente óxido de hierro cuando está cargada. La capacidad suministrada por la batería oscila entre los 120 y los 150  $\text{mAhg}^{-1}$  [233] según el régimen de descarga (ver Tabla). Scrosati y col. la consideran adecuada por su elevada densidad de capacidad ( $1700 \text{ Ah l}^{-1}$  respecto a los  $760 \text{ Ah l}^{-1}$  del grafito), la densidad energética estimada ( $100 \text{ Whkg}^{-1}$ ) de igual orden de magnitud al de las celdas comerciales, el bajo coste de los materiales y su alta ciclabilidad.

d) Óxidos de titanio:

d.1. Scrosati y Bruce [225] han utilizado como ánodo nanohilos de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  obtenidos por síntesis hidrotermal. Los resultados son prometedores ya que ciclando a 5C se retiene el 80% de la capacidad teórica respecto al ánodo. También se ha observado que un híbrido grafeno/ $\text{TiO}_2$  (anatasa) puede

suministrar una capacidad de  $235 \text{ mAhg}^{-1}$  referida al ánodo bajo un régimen de C/5 [234].

d.2. El sistema  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ha sido relativamente poco estudiado como material anódico frente a  $\text{LiFePO}_4$  [225, 235]. En el primero de estos artículos se muestra un pobre ciclado de esta pareja de electrodos cuando se cicla a regímenes relativamente rápidos ( $>C$ ). Sin embargo, más tarde, las capacidades suministradas referidas al material catódico y expresadas para un modelo 0440130 de batería alcanzan valores de 2000 mAh independientemente del régimen de ciclado utilizado. Se ha observado que el potencial suministrado depende, obviamente, del régimen. Así, éste puede ser 1.79 V (a C) o 1.7 V (a 3C) o 1.61 V (6C). Por otra parte, a pesar de este relativamente bajo potencial, la retención de capacidad después de 100 ciclos es excelente: 99.06 %, 96.38 % y 96.01 % para los regímenes C, 3C y 6C respectivamente. Esta reciclabilidad indica a esta batería como la ideal para dispositivos electrónicos de baja consumo energético.

Las principales características electroquímicas de las baterías aquí mencionadas se han resumido en la tabla 2.7. Es destacable el hecho que bajo un mismo régimen de intensidad, la capacidad suministrada sea similar. P.e. bajo un régimen C y con una disolución 1M  $\text{LiPF}_6$  en EC:DMC (1:1) como electrolito, los sistemas basados en  $\text{TiO}_2$ /grafeno,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , SnSb-C y Sn-Co-C suministran capacidades comparables entre  $120 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $128 \text{ mAhg}^{-1}$ . No obstante, la retención de esta capacidad puede oscilar desde el 62.5 % para el sistema Sn-Co-C tras 100 ciclos hasta un 100 % para el híbrido  $\text{TiO}_2$ /grafeno tras 700 ciclos.

Sin embargo, las energías suministradas, directamente proporcionales al voltaje generado por la batería, van a ser muy inferiores para estos ánodos de alto potencial como son el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Por poner un ejemplo, el híbrido  $\text{TiO}_2$ /grafeno proporciona  $177 \text{ Whkg}^{-1}$ , mientras que los ánodos de estaño suministran perfectamente más o menos el doble (p.e.  $371 \text{ Whkg}^{-1}$  para el ánodo basado en SnSb - C).

Ánodo	Electrolito	Régimen	Rango Voltaje (V)	Voltaje descarga Celda (V)	Capacidad descarga 1º ciclo (mA·h·g <sup>-1</sup> )	Densidad Energética 1º ciclo (Whkg <sup>-1</sup> )	% Retención capacidad (x = numero ciclo)	Referencia
MCMB	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC 3:7	0.33C	2.7 – 3.8	3.40	110	352	100 x =100	[x49]
TiO <sub>2</sub> /grafeno	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC 2:1	1C	1.0 – 2.5	1.48	120	177	100 x =700	[x51]
TiO <sub>2</sub> (B)	GPE****	C/5	1.0 – 2.5	1.50	225 (ref. Anódo)	-	80 x =100	[x86]
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC 2:1	1C	1.2 – 2.4	1.79	2001.9*	-	99.06 x =100	[x52]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC	0.1C	1.5 – 3.3	2.00	150	300	-	[x54]
		1C			120	260	-	
Si/Ni/Cu	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC 1:1	0.5C	2.0– 4.8	3.00	111.7	335	47.2 x =20	[x55]
Cu - Sn	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC 1:1	0.2C	2.0 – 4.2	2.80	1.1**	-	90 x =200	[x56]
SnSb - C	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC 1:1	1C	2.0 – 4.0	2.90	128	371	108 x =11	[x57]
SnCoC	1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC 1:1	1C	2.0 – 3.8	2.70	120	324	62.5 x =100	[x58]
SnC	PCE***	0.066C	2.0 – 3.8	2.80	130	364	84.6 x =25	[x59]

**Tabla 2.7.** Características diversas “Rocking Chair”.

\*Capacidad expresada como mAh. \*\* Capacidad expresada como mAhcm<sup>-2</sup>. No especificadas capacidades gravimétricas. \*\*\*Los autores denominan PCE al electrolito basado en PEO<sub>20</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>ZrO<sub>2</sub> en relación 90:

10 hinchados durante un día previo uso con LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> en TEGDME con un relación molar 1:4 (PEO = Óxido de PoliEtileno, TEGDME = TetraEtilenGlicoDiMetilEter).

\*\*\*\*Los autores denominan GPE al electrolito basado en LiPF<sub>6</sub> disuelto en EC y PC con una relación en peso de 20:40:40 depositado sobre una matrix de PVdf.

### 2.c.c.3.7. Referencias.

- [1] T. Nagaura y K. Tazawa. Prog. Battery. Mater. 10 (1990) 218.
- [2] "Understanding Batteries", 1<sup>st</sup> Edition. R. M. Dell y D. A. J. Rand. The Royal Society of Chemistry (Ed.) (2001). ISBN 0854046054.
- [3] "Electrochemistry", 1<sup>st</sup> Edition. P.H. Rieger. Ed. Prentice-Hall Int. Ed. (1987). ISBN 0132491389.
- [4] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel y S. Lascaud. J. Power Sources 81 – 82 (1999) 925
- [5] K. Amine, J.Liu y I. Belharouak. Electrochemistry Communications 7 (2005) 667.
- [6] L.J.Hardwick. Tesis Doctoral, Swis Federal Institute of Technology, Zurich.
- [7] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, y P. Novák. Advanced Materials, 10 (1998) 725.
- [8] K .Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki y M. Endo. Science. 264 (1994) 556.
- [9] M. Endo, C. Kim, T. Karaki, T. Kasai, MJ. Matthews y SDM. Brown, Carbon. 36 (1998) 1633.
- [10] JR. Dahn, T. Zheng, Y. Liu y JS. Xue. Science.; 270:590 (1995) 3.
- [11] T. Zheng, Q. Zhong y JR. Dahn. J. Electrochemical Society. 142:L (1995) 211.
- [12] T. Zheng, Y. Lui, EW. Fuller, T. Tseng, U. von Sacken y JR. Dahn. J. Electrochemical Society.142 (1995) 2581.
- [13] W. Xing, JS. Xue, T. Zheng, A. Gibaud y JR Dahn. J. Electrochemical Society. 143 (1996) 3482.
- [14] M. Endo, Y. Nishimura, T. Takahashi, K. Takeuchi y MS. Dresselhaus. J. Physical Chemistry Solid 1996;57:725–8.
- [15] S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Ando y T. Kashiwamura, T. Harada. Synth Met.;62 (1994) 153.
- [16] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto y T. Kasuh.. J. Electrochemical Society.142 (1995) 1041.
- [17] K. Tokumitsu, H. Fujimoto, A. Mabuchi y T. Kasuh. Carbon;37 (1999) 1599.
- [18] Z. Ogumi y M. Inaba. Chem Soc Jpn. 71 (1998) 521.
- [19] W. Xing y JR. Dahn. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1195.
- [20] M. Winter, P. Novak y A. Monnier. J. Electrochemical Society. 145 (1998) 428.
- [21] A. Claye, J.E. Fischer. C. B. Huffman. A.G. Rinzler y R.E. Smalley. J. Electrochemical Society. 147 (2000) 2845.
- [22] B. GAO. C. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming. A. Kleinhammers, X.P. Tang. L.E. McNeil, Y. Wu y O. Zhou. Chem. Phys. Lett. 327 (2000) 69.
- [23] M. Winter y J.O. Besenhard. Electrochimica Acta. 45 (1999) 31.
- [24] R. Benedek y M.M. Thackeray. J. Power Sources. 110 (2002) 406.

- [25] U. Kasavajjula, C. Wang y A.J. Appleby. *J. Power Sources*. 163 (2007) 1003.
- [26] H. Kim, J. Choi, H.J. Sohn y T. Kang, *J. Electrochemical Society*. 146 (1999) 4401 J.
- [27] P. Limthongkul, Y.I. Jang, N.J. Dudney y Y.M. Chiang. *J. Power Sources*. 604 (2003) 119.
- [28] P.P. Ferguson, R.A. Dunlap y J.R. Dahn, *J. Electrochemical Society*. 157 (2010) A326.
- [29] H. Li, L. Shi, Q. Wang, L. Chen y X. Huang. *Solid State Ionics*. 148 (2002) 247.
- [30] S. Matsuno, M. Noji, T. Kashiwagi, M. Nakayama y M. Wakihara. *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 7548.
- [31] H. Lia, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y.J. Mo y N. Pei. *Solid State Ionics*. 135 (2000) 181.
- [32] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi y O. Yamamoto. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4009.
- [33] M. Stjern Dahl, H. Bryngelsson, T. Gustafsson, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray y K. Edstrom, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4947
- [34] A. Trifonova, M. Wachtler, M.R. Wagner, H. Schroettner, C. Mitterbauer, F. Hofer, K.C. Moller, M. Winter y J.O. Besenhard, *Solid State Ionics* 168 (2004) 51.
- [35] K.D. Kepler, J.T. Vaughey y M.M. Thackeray. *J. Power Sources* 81–82 (1999) 383.
- [36] M.A. Reddy y U.V. Varadaraju. *J. Power Sources* 159 (2006) 336.
- [37] T. Li, Y.L. Cao, X.P. Ai y H.X. Yang. *J. Power Sources* 184 (2008) 473
- [38] S. Yoon y A. Manthiram. *Chem. Mater.* 21 (2009) 3898.
- [39] H.Y. Lee y S.M. Lee. *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 465.]
- [40] Y. Liu, Z.Y. Wen, X.Y. Wang, X.L. Yang, A. Hiranoc, N. Imanishic y Y. Takeda. *J. Power Sources*. 189 (2009) 480.
- [41] I. Kim, P.N. Kumta y G.E. Blomgren. *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 493.
- [42] G.J. Jeong, Y.U. Kim, H.J. Sohn y T. Kang. *J. Power Sources*. 101 (2001) 201.
- [43] I. Kim, G.E. Blomgren y P.N. Kumta. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A157
- [44] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi y O. Yamamoto. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4009.
- [45] H. Li, L. Shi, W. Lu, X. Huang y L. Chen. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A915.
- [46] M. Wachtler, M. Winter y J.O. Besenhard. *J. Power Sources*. 105 (2002) 151.
- [47] M. Wachtler, J.O. Besenhard y M. Winter. *J. Power Sources*. 94 (2001) 189.
- [48] J. Zhao, L. Wang, X. He, C. Wan y C. Jiang. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7048
- [49] J.T. Vaughey, C.S. Johnson, A.J. Kropf, R. Benedek, M.M. Thackery, H. Tostmann, T. Sarakonsri, S. Hackney, L. Fransson, K. Edstrom y J.O. Thomas. *J. Power Sources*. 97–98 (2001) 194.
- [50] X. Wang, Z. Wen, B. Lin, J. Lin, X. Wu y X. Xu. *J. Power Sources*. 184 (2008) 508.



- [51] H. Kim, J. Choi, H.J. Sohn y T. Kang. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4401.
- [52] P.P. Ferguson, P. Liao, R.A. Dunlap y J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A13.
- [53] J. L. Gómez Cámer, J. Morales y L. Sánchez. *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 A101 (2008).
- [54] J.L. Gómez Cámer, J. Morales, L. Sánchez, P. Ruch, S.H. Ng, R. Kötz y P. Novák. *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 6713.
- [55] G.X. Wang, J.H. Ahn, J. Yao, S. Bewlay y H.K. Liu. *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 689.
- [56] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont y J.-M. Tarascon. *Nature.* 407 (2000) 496.
- [57] M.N. Obrovac, R.A. Dunlap, R.J. Sanderson y J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A576.
- [58] W.M. Zhang, X.L. Wu, J.S. Hu, Y.G. Guo y L.J. Wan. *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3941.
- [59] Needham, G.X. Wang y H.K. Liu. *J. Power Sources.* 159 (2006) 254.
- [60] P.L. Tabernal, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon y J.M. Tarascon. *Nat. Mater.* 5 (2006) 567.
- [61] K. T. Nam, D. W. Kim, P. J. Yoo, C. Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y. M. Chiang y A. M. Belcher. *Science.* 312 (2006) 885.
- [62] X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, J. Feng y L. A. Archer. *Adv. Mater.* 20 (2008) 258.
- [63] H. Li, G. Richter y J. Maier. *Adv. Mater.* 15 (2003) 736.
- [64] Y. Liu, K. Horikawa, M. Fujiyoshi, T. Matsumura, N. Imanishi y Y. Takeda. *Solid State Ionics.* 172 (2004) 69.
- [65] A. Dèbart, B. Revel, L. Dupont, L. Montagne, J. B. Leriche, M. Touboul y J. M. Tarascon. *Chem. Mater.* 15 (2003) 3683.
- [66] A. Dèbart, L. Dupont, R. Patrice y J.M. Tarascon. *Solid State Sciences.* 8 (2006) 640.
- [67] S.C. Han, H.S. Kim, M.S. Song, P.S. Lee, J.Y. Lee y H.J. Ahn. *J. Alloys Compounds.* 349 (2003) 90.
- [68] S.C. Han, H.S. Kim, M.S. Song, J.H. Kim, H.J. Ahn y J.Y. Lee. *J. Alloys Compounds.* 351 (2003) 273.
- [69] J.-S. Chung y H.-J. Sohn. *J. Power Sources.* 108 (2002) 226.
- [70] D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson y L.F. Nazar. *Science* 296 (2002) 2012.
- [71] L. Monconduit, F. Gillot, M.L. Doublet y F. Lemoigno. *Ionics* 9 (2003) 56.
- [72] F. Gillot, M.P. Bichat, F. Favier, M. Morcrette, J.M. Tarascon y L. Monconduit. *Ionics* 9 (2003) 71.
- [73] M. Morcrette, F. Gillot, L. Monconduit y J.M. Tarascon. *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003) A-59.
- [74] D.C.C. Silva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa-Sefat y L. Nazar. *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003) A-162.
- [75] D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson y L.F. Nazar. *Science* 296 (2002) 2012.
- [76] M.L. Doublet, F. Lemoigno, F. Gillot y L. Monconduit. *Chem. Mater.* 14 (2002) 4126.

- [77] V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung y L. Nazar. *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 516.
- [78] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto y M. Ishikawa. *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2787.
- [79] Colin Angus Vincent y Bruno Scrosati. *Modern batteries.* (1997).
- [80] Gholam-Abbas Nazri y Gianfranco Pistoia. *Lithium Batteries Science and Technology.* (2003).
- [81] Perla B. Balbuena y Yixuan Wang. *Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase.* (2004).
- [82] Sheng Shui Zhang. *J. of Power Sources.* 162 (2006) 1379.
- [83] U.Lischka, U.Wietelmann y M.Wegner. *German Pat. DE 19829030C1(1999).*
- [84] Y. Sasaki, M. Handa, K. Kurashima, T. Tonuma y K. Usami. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A999.
- [85] Zhang, K. Xu y T.R. Jow. *J. Power Sources.* 154 (2006) 276.
- [86] U.Wietelmann, U.Lischka y M.Wegner, *US Pat. US6506516B1(2003).*
- [87] K.Xu, S.S. Zhang y T.R.Jow. *Electrochemical and Solid-State Letters.* 5 (2002) A26.
- [88] K.Amine, J.Liu, S.kang, I.Belharouak, Y.Hyung, D.Vissers y G.Henriksen. *J. Power Sources.* 129 (2004) 14.
- [89] Katsuya Hayashi, Yasue Nemoto, Shin-ichi Tobishima y Jun-ichi Yamaki. *J. Power Sources.* 68 (1997) 316.
- [90] K. Kobayashi, K. Kosuge y S. Kachi. *Mater. Res. Bull.* 4 (1969) 95.
- [91] Arun Patil, Vaishali Patil, Dong Wook Shin, Ji-Won Choi, Dong-Soo Paik y Seok-Jin Yoon. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1913.
- [92] J.C. Anderson y M. Schieber. *J. Phys. Chem. Solids.* 25 (1964) 961.
- [93] W.D. Johnston, R.R. Heikes y D. Sestrich. *J. Phys. Chem. Solids.* 7 (1958) 1.
- [94] J.B. Goodenough, D.G. Wickham y W.J. Croft. *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 382.
- [95] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman y J.B. Goodenough. *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783.
- [96] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, W.I.F. David y S. Hull. *Mat. Res. Bull.* 27 (1992) 327.
- [97] R.J. Gummow, D.C. Liles y M.M. Thackeray. *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 235.
- [98] R.J. Gummow, D.C. Liles y M.M. Thackeray. *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 1177.
- [99] J. N. Reimers y J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2091.
- [100] Z. Chan y J.R. Dahn. *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) A213.
- [111] Z. Chen, Z. Lu y J.R. Dahn. *J. Electrochemical Society.* 149 (2002) A1604.
- [112] Y.J. Kim, J. Cho, T.-J. Kim y B. Park. *J. Electrochemical Society.* 150 (2003) A1723.
- [113] H.-J. Kweon, J. Park, J. Seo, G. Kim, B. Jung y H.S. Lim. *J. Power Sources.* 126 (2004) 156.

- [114] M. Zou, M. Yoshio, S. Gopukumar y J.-I. Yamaki. *Chemistry of Materials*. 15 (2003) 4699.
- [115] G. G. Amatucci, J.M. Tarascon y L.C. Klein. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1114.
- [116] G. G. Amatucci, J.M. Tarascon y L.C. Klein. *Solid State Ionics* 83 (1996) 167.
- [117] J. Cho, Y.I. Kim, T.J. Kim, B. Park y *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 40 (2001) 3367.
- [118] Z. Liu, H. Wang, L. Fang, J. Y. Lee y L. M. Gan. *J. Power Sources* 104 (2002) 101.
- [119] A. M. Kannan, L. Rabenberg y A. Manthiram. *Electrochem. Solid – State Lett.* 6 (2003) A16.
- [120] M.G. Thomas, P.G. Bruce y J.B. Goodenough. *Solid State Ionics*. 17 (1986) 794.
- [121] K. Owaza. *Solid State Ionics*. 69 (1994) 212.
- [122] A Yamada, S. C. Chung y K. Hinokuma. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224.
- [123] T. Amriou, B. Khelifa, H. Aourag, S. M. Aouadi y C. Mathieu. *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 499.
- [124] H. Liu, Y. Yang y J. Zhang. *J. Power Sources*. 173 (2007) 556.
- [125] A. Rougier, P. Bravereau y D. Delmas. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1168.
- [126] T. Ozhuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi y H. Komori. *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 1159.
- [127] R. Baskaran, N. Kuwata, O. Kamishima, J. Kawamura y S. Selvasekarapandian. *Solid State Ionics*. 180 (2009) 636.
- [128] K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki y R. Kanno. *Chem. Mater.* 21 (2009) 2632.
- [129] B. Ammundsen, J. Desilvestro, T. Groutso, D. Hassell, J. B. Metson, E. Regan, R. Steiner y P. J. Pickering. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4078.
- [130] I. Wang, K. Li, X. He, W. Pu, C. Wan y C. Jiang. *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1157.
- [131] S.K. Martha, H. Sclar, Z.S. Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky y D. Aurbach. *J. Power Sources* 189 (2009) 248.
- [132] S. W. Oh, S.-T. Myung, H. B. Kang y Y. -K. Sun. *J. Power Sources*. 189 (2009) 752.
- [133] S.G. Stewart, V. Srinivasan y J. Newman. *J. Electrochem. Soc.* 155 (9) (2008) A664.
- [134] N. Takami, H. Inagaki, T. Kishi, Y. Harada, Y. Fujita y K. Hoshina. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A128.
- [135] T. Matsushima. *J. Power Sources* 189 (2009) 847.
- [136] B. Deng, H. Nakamura y M. Yoshio. *J. Power Sources* 180 (2008) 864.
- [137] A. Caballero, M. Cruz, L. Hernan, M. Melero, J. Morales y E. Rodríguez Castellon. *J. Electrochemical Society*. 152 (2005) A552.
- [138] Y. Liu, X. Li, H. Guo, Z. Wang, Q. Hu, W. Peng y Y. Yang. *J. Power Sources* 189 (2009) 721.

- [139] H. Shigemura, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, A.R. West, R. Kanno, S. Morimoto, S. Nasu y M. Tabuchi. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A736.
- [140] José C. Arrebola, Alvaro Caballero, Manuel Cruz, Lourdes Hernán, Julián Morales y Enrique Rodríguez Castellón. *Adv. Funct. Mat.* 16 (2006) 1904.
- [141] Alvaro Caballero, Manuel Cruz, Lourdes Hernan, Monserrat Melero, Julian Morales y Enrique Rodriguez Castellon. *J. Power Sources.* 150 (2005) 192.
- [142] Jose C. Arrebola, Alvaro Caballero, Lourdes Hernan y Julian Morales. *J. Power Sources.* 183 (2008) 310.
- [143] J.M. Amarilla, K. Petrov, F. Picó, G. Avdeev, J.M. Rojo y R.M. Rojas. *J. Power Sources.* 191 (2009) 591.
- [144] J. Liu y A. Manthiram. *Chem. Mater.* 21 (2009) 1695.
- [145] A. K. Padhi, K. S. Nanjundswamy y J. B. Goodenough. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [145b] Aniruddha Deb, Uwe Bergmann, Elton J. Cairns y S. P. Cramer. *J. Synchrotron Rad.* 11 (2004) 497.
- [146] V. Srinivasan y J. Newman. *J. Electrochem. Soc.* 15 (2004) A1517.
- [147] A. S. Andersson y J.O. Thomas. *J. Power Sources.* 97-98 (2001) 498.
- [148] V. Srinivasan y J. Newman, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A110.
- [149] Yoremura, M. Yamada, A. Takei, Y. Sonoyama y N. Kanno. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1352.
- [150] D. Delacourt, P. Poizot, J.M. Tarascon y C. Masquelier. *Mat. Mater.* 4 (2005) 254.
- [151] Miran Gaberscek, Robert Dominko y Janez Jamnik. *J. Power Sources.* 174 (2007) 944.
- [152] Yamada, Koizumi, H, Sonoyama y N. Kanno. *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (2005) A409.
- [153]. M. S. Islam, D. J. Driscoll, C.A.J. Fisher y P. R. Slater. *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085.
- [154] Li J, Yao W, Martin S y Akin D. *Solid State Ion.* 179 (2008) 2016.
- [155] Adams S. J. *J. Power Sources.* 159 (2006) 200.
- [156] Ouyang C, Shi S, Wang Z, Huang X y Chan L. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 1043.
- [157] Amin R y Maier J. *Solid State Ion.* 178 (2008) 1831.
- [158] Amin R, Maier J, Balaya P, Chan FP y Lin CT. *Solid State Ion.* 179 (2008) 27.
- [159] Adams S. J. *Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1787.
- [160] Gaberscek M, Dominko R y Jamnik J. *Electrochemistry Communications.* 9 (2007) 2778.
- [161] Andersson, A.S. Kalska, B. Haggstrom y L. Thomas. *Solid State Ion.* 130 (2000) 41.
- [162] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Yue Wu, P. Kooyman, C. Masquelier y J. Marie Tarascon. *Chem. Mater.* 18 (2006) 5520.

- [163] D. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras y F. Weill. *Natur. Mater.* 7 (2008) 665.
- [164] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky y G. Salitra. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3024.
- [165] A. Dell'Era y M. Pasquali. *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 849.
- [166] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan y J. Santos-Peña en: S.G. Pandalai (Ed.), *Recent Research Development in Electrochemistry*, Transworld Research Network Ed. (Kerala, India), (2005) 225 (ISBN 81-7895-183-5).
- [167] Wei – Jun Zhang. *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1040.
- [168] C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Marin y B. Scrosati. *Electrochemical and Solid-State Letters.* 9 (2005) A484.
- [169] A. Vadivel Murugan, T. Muraliganth y A. Manthiram. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 903.
- [170] Sunhye Lim, Chong S. Yoon y Jaephil Cho. *Chem. Mater.* 20 (2008) 4560.
- [171] Cara M. Doherty, Rachel A. Caruso, Bernd M. Samrslly y Calum J. Drummond. *Chem. Mater.* 21 (2009) 2895.
- [172] F. Sauvage, E. Baudrin, M. Morcrette y J.-M. Tarascon. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A15.
- [173] Chihiro Yada, Yasutoshi Iriyama, Soon-Ki Jeong, Takeshi Age, Minoru Inaba y Zempachi Ogumi. *J. Power Sources* 146 (2005) 559.
- [174] K.-F. Chiu, H.-Y. Tang y B.-S. Lin. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A364.
- [175] W. Weppner, R.A. Huggins y *Ann. Rev. Maet. Sci.* 8 (1978) 269.
- [176] Jun Ma y Qi-Zong Qin. *J. Power Sources* 148 (2005) 66.
- [177] H. Guang, S. C. Yin y F. Nazar. *Electrochemical and Solid-State letters.* 4 (2001) A170.
- [178] H.T. Chung, S.K. Jang, H. W. Ryu y K. B. Shim. *Solid State Communications.* 131 (2004) 549.
- [179] H. Liu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, W. Peng, Y. Zhang y Q. Hu. *J. Power Sources.* 184 (2008) 469.
- [180] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier y M. Armand. *J Power Sources.* 97-98 (2001) 503.
- [181] J. Yang y J.J. Xu. *Electrochemical and solid-state Letter.* 7 (2004) A515.
- [182] J. Lu, Z. Tang, Z. Zhang y W. Shen. *Materials Research Bulletin.* 40 (2005) 2039.
- [183] Shoufeng Yang, Yanning Song, Peter Y. Zavalij y M. Stanley Whittingham. *Electrochemistry Communications.* 4 (2002) 239.
- [184] X. Liao, Z. Ma, Y. He, X. Zhang, L. Wang y Y. Jiang. *J. The Electrochemical Society.* 150 (2005) A1969.
- [185] I. Belharouak, C. Johnson y K. Amine. *Electrochemistry Communicaitons.* 7 (2005) 983.

- [186] S. Frange, F. Le Cras, C. Bourbon y H. Bouault. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 5 (2002) A231.
- [187] S. Myung, S. Komaba, N. Hirosake, H. Yashiro y N. Kumagai. *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 4213.
- [188] S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, S.X. Dou y H.K. Liu. *Materials Letters*. 58 (2004) 1788.
- [189] F. Gao, Z. Tang y J. Xue. *Electrochimica Acta*. 53 (2007) 1939.
- [190] A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger y M. Wittler. *J. Power Sources*. 196 (2011) 405.
- [191] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik y J. Jamnik. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A607.
- [192] G. X. Wang, L. Yang, Y. Chen, J. Z. Wang, S. Bewlay y H.K. Liu. *Electrochimica Acta*. 50 (2005), 4649.
- [193] Iker Boyano, J. Alberto Blazquez, Iratxe de Meaza, Miguel Bengoechea, Oscar Miguel, Hans Grande, Yunhui Huang y John B. Goodenough. *J. Power Sources*. 195 (2010) 5351.
- [194] R. Schrebler, P. Cury, H. Gómez, R. Córdova, L.M y Gassa. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 47 (4) (2002) 537.
- [195] Andrea Fedorková. Hans-Dieter Wiemhofer. Renata Oriákova. Andrej Oriák. Marian Cristian Stan. Martin Winter. Dusan Kaniansky y Ana Nacher Alejos. *J. Solid State Electrochem.* (2009) 13: 1876.
- [196] Andrea Fedorková. Ana Nacher Alejos. Pedro Gomez Romero. Renata Oriákova y Dusan Kaniansky. *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 943.
- [197] F. Croce, A. D Epifanio, J. Hassoun A. Deptula, T. Olczac y B. Scrosati. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 5 (2002) A47.
- [198] K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C. H. Lee, K. T.Kang y H.G. Kim. *Solid State Communications*. 129 (2004) 311.
- [199] Julian Morales, Jesus Santos-Peña, Enrique Rodríguez-Castellón y Sylvain Franger. *Electrochimica Acta*. 53 (2007) 920.
- [200] R. Dominko, J. M. Goupil, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel y J. Jamnik, *Journal of The electrochemical Society*. 152 (2005) A858.
- [201] C.A. Fisher, V.M. Hart Prieto y M.S. Islam. *Chem. Mater.* 20 (2008) 5907.
- [202] G. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (6)(2002) A135
- [203] W.C. West, J.F. Whitacre y B.V. Ratnakumar. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1660.
- [204] A. Eftekhari. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1456.]
- [205] J. Wolfenstine y J. Allen. *J. Power Sources*. 142(2005) 389.
- [206] Dong-Ho Baek, Jae-Kwang Kim, Yong-Jo Shin, Ghanshyam S. Chauhan, Jou-Hyeon Ahn y Ki-Won Kim. *J. Power Sources*. 189 (2009) 59.
- [207] Jae-Kwang Kim, Ghanshyam S. Chauhan, Jou-Hyeon Ahn y Hyo-Jun Ahn. *J. Power Sources*. 189 (2009) 391.

- [208] J. Molenda, W. Ojczyk y J. Marzec. *J. Power Sources*. 174 (2007) 689.
- [209] Deyu Wang, Zhaoxiang Wang, Xuejie Huang y Liquan Chen. *J. Power Sources*. 146 (2005) 580.
- [210] Deyu Wang, Hong Li, Siqi Shi, Xuejie Huang y Liquan Chen. *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2955.
- [211] G.X. Wang, Steve Bewlay, Jane Yao, J. H. Ahn, S. X. Dou y H.K. Liu. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (12) A503 – A506 (2004).
- [212] D. Arumugam, G. Paruthimal Kalaigan y P. Manisankar. *J. Solid State Electrochem*. 13 (2009) 301.
- [213] A. Shenouda y H. K. Liu. *J. Alloys and Compounds*. 447 (2009) 498.
- [214] G.X. Wang, S.L. Bewlay, K. Konstantinov, H.K. Liu, S.X. Dou y J.-H. Ahn. *Electrochimica Acta*. 50 (2004) 443.
- [215] C. S. Sun, Z. Zhou, Z. G. Xu, D. G. Wang, J.P. Wei, X.K. Bian y J. Yan. *J. Power Sources*. 193 (2009) 841.
- [216] S. Wu, M.Chen, C. Chien y Y. Fu. *J. Power Sources*. 189 (2009) 440.
- [217] G. Wang, Y. Cheng, M. Yan y Z. Jiang. *J. Solid Stat. Electrochem*. 11 (2007) 457.
- [218] M. Wagemaker. B. I. Ellis. D. Lützenkirchen – Hecht. F. M. Mulder y L. F. Nazar. *Chem. Mater*. 20 (2008) 6313.
- [219] S. Wu, J. Shiu y J. Lin. *J. Power Sources*. 196 (2011) 6676.
- [220] United States Patent. Franger et al. Patent No: US 7,529,014 B2. Date of Patent: May 5 (2009).
- [221] H. Xie y Z. Zhou. *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 2063.
- [222] J.-F. Martin, M. Cuisinier, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno y D. Guyomard. *J. Power Sources*. 196 (2011) 2155.
- [223] F. Hatert y P. Schmid-Beurmann. Fe<sup>2+</sup> oxidation in triphylite LiFePO<sub>4</sub>: possible formation of Ferrisicklerite and Heterosite, in: *European Conference on Mineralogy*, E. Schweizerbart Science Publishers. (2005).
- [224] P.B. Moore, *Pegmatite Minerals of P(V) and B(III)*, Mineralogical association of Canada. (1985).
- [225] Stéphane Hamelet, Pierre Gibot, Montse Casas-Cabanas, Dominique Bonnin, Clare P. Grey, Jordi Cabana, Jean-Bernard Leriche, Juan Rodriguez-Carvajal, Matthieu Courty, Stéphane Levasseur, Philippe Carlach, Michèle Van Thournout, Jean-Marie Tarascon y Christian Masquelier. *J. Mater. Chem*. 19 (2009) 3979.
- [226] K. Zaghib, K. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand y M. Gauthier. *Electrochimica Acta*. 50 (2004) 263.
- [227] G.B. Cho, M.G. Song, S. H. Bae, J.K. Kim, Y. J. Choi, H.J. Ahn, J. H. Ahn, K.K. Cho y K.W. Kim. *J. Power Sources*. 189 (2009) 738.
- [228] J. Hassoun, D. Lee, Y. Sun y B. Scrosati. *Solid State Ionics*. 202 (2011) 36.
- [229] J. Hassoun, S. Panero, G. Mulas y B. Scrosati. *J. Power Sources*. 171 (2007) 928.

- [230] J. Hassoun, G. Derrien, S. Panero y B. Scrosati. *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 4441.
- [231] M. Yao, K. Okuno, T. Iwaki, T. Awazu y T. Sakai. *J Power Sources*. 195 (2010) 2077.
- [232] H. Morimoto, S. Tobishima y Y. Lizuka, *Journal of Power Sources* 146 (2005) 315.
- [233] J. Hassoun, F. Croce, I. Hong y B. Scrosati. *Electrochemistry Communications*. 13 (2011) 228.
- [234] Choi, D., Wang, D., Viswanathan, V.V., Bae, I.-T., Wang, W., Nie, Z., Zhang, J.-G., Graff, G.L., Liu, J., Yang, Z., y Duong, T. *Electrochemistry Communications*. 12 (2010) 378.
- [235] W. Cui, . He, Z. Tang, Q. Yang, Q. Xu, F. Su y L. Ma. *Sournal Solid State Elctrochem*. 16 (2012) 265.





# Capitulo 3

## Materiales y Métodos



Los diferentes métodos utilizados para la obtención de los materiales presentados a continuación siguen dos premisas básicas: i) elevada pureza de los sistemas obtenidos en concordancia con la repetitividad del proceso de síntesis, y ii) disminuir el coste energético mediante la reducción en tiempo y etapas del método seguido. Sumadas a estas dos características, la utilización de materiales de partida de poco valor económico permiten la adecuación de estas metodologías a procesos de producción industrial. Los reactivos utilizados para las distintas síntesis, son todos de calidad analítica y fueron suministrados por diferentes proveedores como Merck, Sigma-Aldrich o Panreac.

Se divide a continuación la preparación de las muestras atendiendo a su papel en las futuras baterías.

### 3.a. Preparación de materiales catódicos.

En el presente apartado se estudiaron varios tipos de materiales compuestos, utilizados como cátodos para baterías de litio ion basados todos ellos en fosfato de hierro y litio. Se prepararon cinco grupos de materiales: i)  $\text{LiFePO}_4$  de tamaño nanométrico y composites  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$  y  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$ , ii) composites  $\text{Cm}_c\text{-LiFePO}_4$ , iii) composites  $\text{Cu}_{\text{micx}}\text{-LiFePO}_4$  y iv) precursores mesoporosos de  $\text{LiFePO}_4$ .

#### **3.a.1. Preparación muestras $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$ y $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$ .**

El material de partida,  $\text{LiFePO}_4$ , fue sintetizado de acuerdo al procedimiento previamente establecido por nuestro grupo [2006 J. inorg. Chem]. Atendiendo a esta metodología en un molino planetario con un vaso de molienda de ágata se muelen en proporción adecuada oxalato ferroso di-hidratado ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hidrogeno fosfato de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ], acetilacetato de litio ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Li}$ ) y ácido oxálico dihidrato ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) durante 30 minutos a una velocidad de 50 rpm. Posteriormente se añaden 2 mililitros de etanol a la pasta obtenida y se seca el material al aire. El polvo

recogido vuelve a molerse y se calienta a 550°C bajo atmosfera de argón con un gradiente de 5°Cmin<sup>-1</sup> y por espacio de 2 horas. Se elige esta temperatura relativamente baja para asegurar una adecuada cristalinidad del compuesto y evitar una posible sinterización que incremente el tamaño de partícula. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente, se obtiene un sólido marrón conteniendo LiFePO<sub>4</sub>.

Para su recubrimiento, se suspende al material en acetona, se le somete a ultrasonidos y se dispersa gota a gota la suspensión sobre una lámina de aluminio. Se transfiere el conjunto a una estufa a 40 °C. La repetición de este proceso permite la obtención de un depósito de entre 20-30 mg de LiFePO<sub>4</sub>. A continuación se evapora carbón usando una unidad BIORAD-E5600 a 35mA durante 2 períodos de 6 segundos cada uno. Por otro lado, se deposita oro con un evaporador BALTEC SCD-005 a 34 mA durante 160 s. Tanto para un caso como para el otro, la distancia entre el portamuestras y el evaporador se ajusta a 50 mm. Bajo las condiciones indicadas se obtiene un recubrimiento hipotético de oro de 25 nm de espesor. Las muestras obtenidas con esta metodología son llamadas Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> y C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> (para oro y carbón, respectivamente), con lo que se indica la naturaleza química del recubrimiento y el proceso de preparación.

### **3.a.2. Preparación sistemas C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>.**

Para la obtención de carbón mediante método pirolítico, el LiFePO<sub>4</sub> nuevamente sintetizado se muele con sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) manteniendo una proporción en peso de fosfato de 95:5 en una jarra de ágata durante 30 minutos y a una velocidad de 30 rpm. La mezcla obtenida es calentada a 600 °C con un gradiente de 5 °C/min en atmosfera de vacío durante 30 min. Estas condiciones de síntesis permiten un proceso carbotérmico que obtiene a partir de la sacarosa un recubrimiento de carbón sobre las partículas de LiFePO<sub>4</sub>. Este material es denominado C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>.

### 3.a.3. Preparación composites $\text{Cu}_{\text{micx}}\text{-LiFePO}_4$ .

El  $\text{LiFePO}_4$  inicialmente obtenido en la sección 3 se muele manualmente con cobre micrométrico ( $\phi \leq 63$  micrómetros) en un mortero de agata utilizando una proporción en peso de  $\text{Cu}:\text{LiFePO}_4$  de 5:95 y 10:90 para la obtención de los sistemas  $\text{Cu}_{\text{mic5}}\text{-LiFePO}_4$  y  $\text{Cu}_{\text{mic10}}\text{-LiFePO}_4$  respectivamente.

### 3.a.4. Precursores mesoporosos de $\text{LiFePO}_4$ .

La síntesis de estos materiales consta de varias etapas. Inicialmente, se procede a la síntesis de fosfato de hierro mesoporoso adaptando el sistema de Guo y colaboradores [10,JSSE,2006,Jesús], utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB),  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3$  como agente surfactante. La síntesis comienza con la precipitación de fosfato de hierro di-hidratado amorfo (aFP) obtenido mediante la adición de disoluciones de cantidades estequiométricas de nitrato de hierro (III)  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$  e hidrogeno fosfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). El sólido amarillo que precipita se recupera mediante centrifugación y se lava en tres ocasiones con agua. En una segunda etapa se añade ácido fluorhídrico a una suspensión en agua de  $\text{FePO}_4$  amorfo recién obtenido para permitir la disolución del material. A continuación se añade CTAB, se agita durante 30 min y se calienta a  $60^\circ\text{C}$  durante 2.5 h bajo agitación. Tras enfriar a temperatura ambiente y estabilizar el pH de la disolución a 10 mediante la adición de una disolución 1 M de tetrapropilhidróxido (TPAOH,  $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$ ) precipita un sólido blanquecino, se recupera por centrifugación y se lava extensamente con agua y acetona. La extracción del templante (CTAB) se lleva a cabo mediante un procedimiento de intercambio iónico. Para ello, el material se mantiene 1 h en agitación con una disolución 0.05 M de acetato de litio (LiAc, CarloErba, 99,9%) en etanol a temperatura ambiente. El sólido resultante se recupera mediante centrifugación y se lava con etanol y agua sucesivamente. El polvo amarillo obtenido se denomina m- $\text{FePO}_4$ .

Para la obtención de los sistemas litiados los diferentes fosfatos de hierro (amorfo o mesoporoso) se trata con disoluciones 1 M de yoduro de litio (LiI, Sigma Aldrich 99,9%) en acetonitrilo produciéndose un cambio instantáneo en el color de las disoluciones al naranja, en el caso de  $\alpha\text{-FePO}_4$ , o rojo, para el  $m\text{-FePO}_4$ . Tras agitar durante 18 h se recupera un sólido por filtración y se lava con acetonitrilo y agua. Las muestras obtenidas son denominadas  $\alpha\text{-LiFePO}_4$  y  $m\text{-LiFePO}_4$ , atendiendo al material de partida ( $\alpha\text{-FePO}_4$  y  $m\text{-FePO}_4$ ). Por último, estos dos materiales se cristalizan mediante calentamiento a  $550^\circ\text{C}$  durante 3 h en atmosfera de vacío. Estas muestras se denominan  $\alpha\text{-LiFePO}_4$  550 y  $m\text{-LiFePO}_4$  550 respectivamente.

### 3.b. Descripción de materiales anódicos.

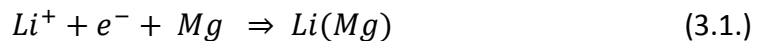
En este apartado se describe los materiales usados como electrodos negativos para baterías de litio ion:

#### **3.b.1. Polvos comerciales de “mesocarbon microbeads” (MCMB), Mg y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .**

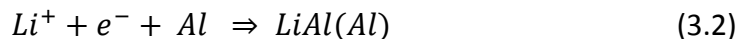
Utilizados para la comparativa con materiales anódicos sintetizados los sistemas comerciales MCMB y cinta de magnesio con 99,99 % de pureza son suministrados por Panreac. En cambio, la espinela  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  fue suministrada por la empresa MKnano.

#### **3.b.1. Sistemas electrodepositados.**

Entre ellos se encuentran Litio sobre una lámina de Mg y LiAl sobre una lámina de Al. Para la obtención de este grupo de materiales anódicos, se prepara una lámina de magnesio o de aluminio sobre una rejilla de acero inoxidable, de 3 mm de longitud y 0.2 mm de espesor, dicha lámina es previamente pulida, a continuación se hace actuar la lámina como electrodo negativo vs litio y se hace circular una corriente de  $1.67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  o de  $0.50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , lo cual corresponde a la introducción de 1 mol de litio por mol de magnesio o aluminio en 20 horas. Los comportamientos electroquímicos difieren tal como se describe en el capítulo XXX. De forma resumida, se produce un electrodeposito de litio sobre el magnesio de acuerdo a la reacción:



O bien la formación de una aleación LiAl sobre la lámina de aluminio según la reacción:



Los materiales se almacenan en atmosfera de argón para evitar el deterioro que produce su exposición al aire y se preparan previo a su uso como electrodo negativo o caracterización. La formación de dichos electrodepositos transcurren en voltajes de 0.0 mV vs al par Li/Li<sup>+</sup> y 170 mV vs Li/Li<sup>+</sup> para la reacción (3.1.) y (3.2.) respectivamente.



### 3.c. Preparación de los electrodos.

Es de uso común combinar con ciertos aditivos para potenciar las propiedades mecánicas y eléctricas del material activo, lo cual origina el material electródico de uso adecuado en baterías de litio ion. Cabe destacar que pueden dividirse en aquellos materiales denominados binder o ligantes de naturaleza plástica y cuya función es mantener en cohesión a todos los materiales del electrodo, sobre todo durante los procesos de ciclado y en aditivos conductores. Entre los primeros podemos encontrar fluoropolimeros como el politetrafluoretileno (PTFE) o el fluoruro de polivinilideno (PVDF), derivados del poliacrilonitrilo (PA) o de la carboximetil celulosa de sodio. PTFE es el aglomerante utilizado en la totalidad de los electrodos preparados en este trabajo debido a sus excelentes propiedades y su viabilidad comercial. De entre la multitud de aditivos conductores generalmente derivados del petróleo, se optó por el negro de carbón, carbón black o super p cuya función es mejorar la conductividad electrónica del material. En el caso del carbon black también se ha apuntado que induce una porosidad adecuada al material activo que facilita la penetración del electrolito en el mismo [161].

Las relaciones en peso de material activo: binder: super p resultan muy importantes pues en ocasiones el material activo puede sufrir cambios de morfología o volumen durante el ciclado, lo cual puede evitarse con mayor aportación del aditivo ligante. Sin embargo, éste es de naturaleza aislante y una gran composición en el mismo puede ocasionar una disminución de la conductividad del material. En cualquier caso, la adición de los aditivos provoca efectos negativos en la densidad de las propiedades típicas de los electrodos como capacidad y energía, por lo que ha de ser equilibrada, en nuestro caso varían de un sistema a otro y son indicadas en el apartado experimental del correspondiente capítulo.

Para la preparación de los electrodos catódicos se utilizaron dos metodologías diferentes, eligiendo una u otra atendiendo a las características del material. En la primera de ellas una cantidad variable de mezcla activa, constituida por proporciones correspondientes de material activo, super p y PTFE, es prensada sobre una rejilla de

acero inoxidable de 13 mm de diámetro, aplicando una presión de 4.5 Tm. La matriz y prensa hidráulica utilizada es mostrada en la Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Modelo de prensa hidráulica y matriz empleadas en la preparación de electrodos para baterías de ion litio.

Una segunda posibilidad es utilizar la técnica conocida como doctor blade. Esta técnica permite la obtención de depósitos delgados de la mezcla activa sobre láminas de metales como cobre o aluminio. A una mezcla de proporciones adecuadas de material activo, super p y suspensión en agua al 10 % de PVDF se añade, 2 ml de tetrahidrofurano (THF). El barro resultante se mantiene en agitación 4 h y posteriormente se dispersa sobre un sustrato de aluminio fijado sobre la superficie del equipo mediante vacío. A este sustrato se le realiza un lavado previo con acetona. A continuación, se desliza una lámina a velocidad y altura controlada, pudiendo esta última variar desde 0 a 10 mm, sobre la superficie del sustrato lo que arrastrando el barrillo de mezcla electrodoica y se extiende sobre toda la superficie de Al. Tras la evaporación al aire del disolvente se retira el sustrato con el depósito de material electrodoico y se seca en estufa de vacío a 80 °C durante 12 h. A continuación, se recortan discos del material de 13 mm de diámetro mediante una troqueladora y se comprueba la perfecta unión sustrato material.



**Figura 3.2.** Modelo K paint applicator utilizado para la preparación de electrodos por la técnica de Doctor Blade.

### 3.d. Celdas electroquímicas.

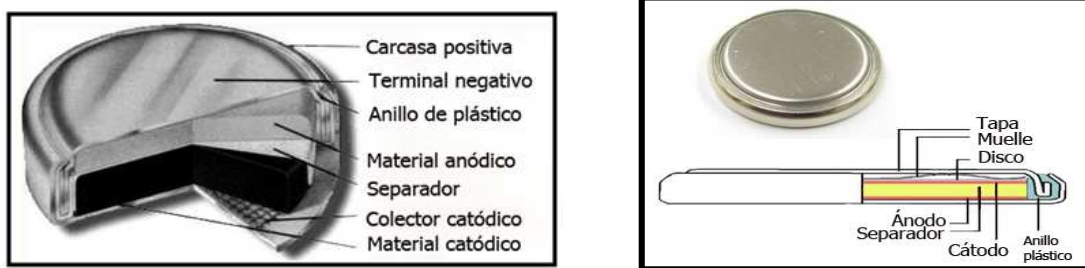
Las celdas electroquímicas utilizadas en el presente trabajo son de tres diseños diferentes: swagelock, botón (coin cell) y TOYO. Cada diseño es utilizado con distinta finalidad. Así, las celdas tipo swagelock son usadas para ciclados potencioestáticos, generalmente de corta duración (máximo algunos días). Por otro lado, debido a la mayor impermeabilidad de las celdas tipo botón, éstas son utilizadas para ciclados prolongados galvanostáticos, determinando las capacidades de carga/descarga de la celda con el número de ciclos. Finalmente, la celda tipo TOYO permite la utilización de un tercer electrodo, necesario para las medidas correctas de impedancia electroquímica, con la que se pueden determinar parámetros asociados a la degradación que sufre el material y/o electrolito.

El modelo swagelok, Figura 3.3, consta de cinco componentes. Una matriz (1) de 13 mm de diámetro interior donde se ensamblan los componentes de la celda, ánodo, papel separador, electrolito y cátodo, dos émbolos de acero (2) que actúan como colectores y un juego de arandelas de teflón (4 y 5) que unidos al cuerpo roscado de plástico (3) permite el ensamblaje de la celda manteniendo el interior aislado.



**Figura 3.3.** Celda tipo Swagelok ensamblada y sus componentes.

El modelo botón se muestra en la Figura 3.4. Consiste en un pequeño contenedor de acero de 20 mm de diámetro y 3 mm de alto, bordeado interiormente por un anillo de plástico que confiere al sistema un cierre hermético. En el interior se colocan los componentes de la batería: cátodo, papel separador, electrolito y ánodo. Por encima del ánodo el colector de corriente constituido por un disco de acero, y a continuación, para asegurar la estanqueidad de la celda, un muelle similar a un anillo curvado. La tapa cierra la celda encajando con el anillo de plástico, expandiendo este y sellando el dispositivo. El conjunto es presionado para asegurar el cierre hermético.



**Figura 3.4.** Celda tipo botón y diseño interior.

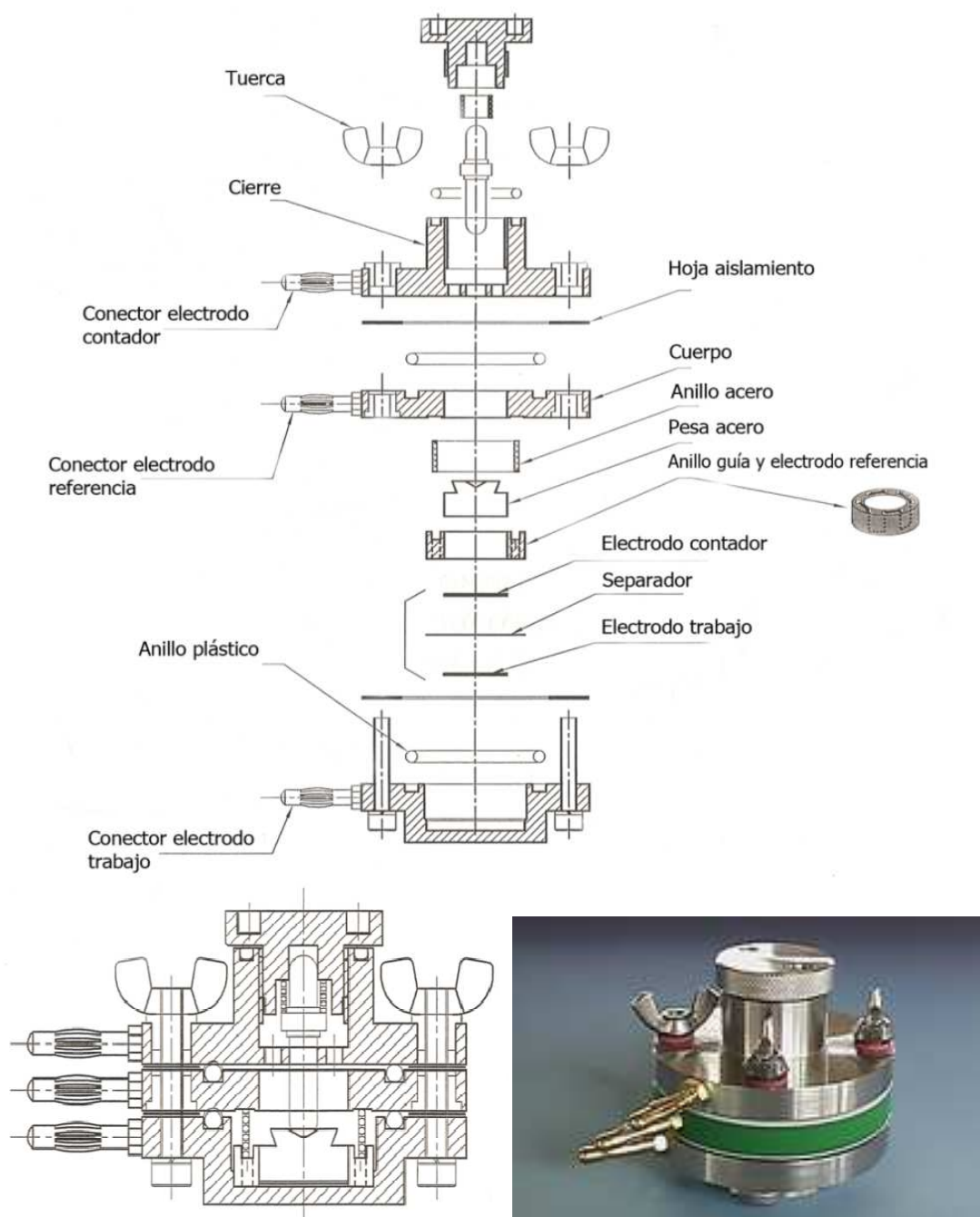
Los componentes conectores de la celda corresponden a la denominación comercial de baterías botón CR2032 (20 mm de diámetro y 3.2 mm de grosor) y fueron suministrados por la empresa Hohsen Corp. [9]

La celda de tres electrodos, modelo TOYO systems, es mostrada en la Figura 3.5. Esta celda, de complejo diseño, esta constituida por un bloque inferior en el que

se encuentra el colector del electrodo de trabajo. Colocamos en su interior dicho electrodo, el papel separador y el material que actúa como electrodo contador. Circundando a estos un anillo de plástico (anillo guía) hueco se rellena con el electrodo de referencia primero y un anillo de acero que lo presiona después. Un muelle de acero y de igual radio que este anillo es colocado sobre el conjunto. El espacio interior del anillo de plástico es ocupado por una pesa de acero que presiona el sándwich electrodo trabajo, papel separador y electrodo contador. El segundo bloque que contiene el conector del electrodo de referencia es colocado, presionando el muelle que actúa como colector de dicho electrodo. El bloque superior, que contiene el conector del electrodo contador, posee un perno que conecta éste con la pesa de acero permitiendo las mediciones del electrodo contador. Separando cada bloque un anillo y una hoja de aislamiento es colocado permitiendo la impermeabilidad de la celda. Finalmente cuatro tuercas son enroscadas sellando la celda.



**Figura 3.5.** Caja de atmósfera inerte M-Braun 150.



**Figura 3.6.** Celda tres electrodos modelo TOYO system.

El ensamblaje de las diferentes celdas utilizadas se realiza en el interior de una caja de atmósfera inerte MBraun 150, Figura 3.6. Un dispositivo catalizador y un sistema de regeneración aseguran unos niveles de humedad inferiores a 1 ppm en el interior de la caja.

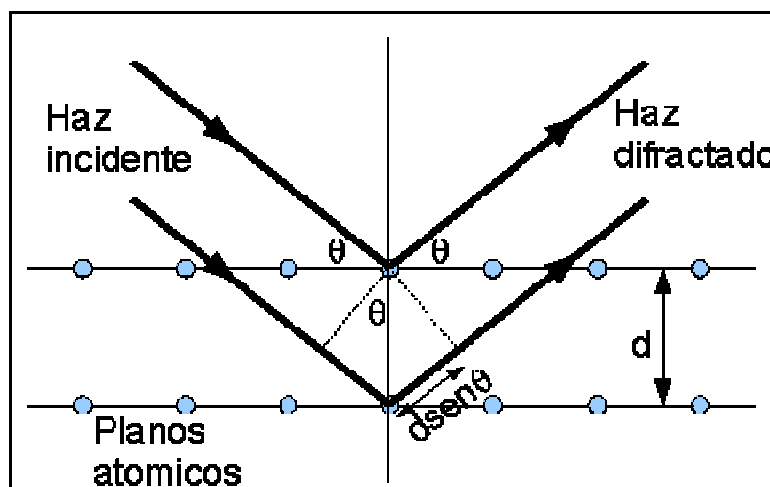
3.e. Técnicas de caracterización estructural y analítica.

**3.e.1. Difracción de rayos X (XRD).**

Esta técnica no destructiva revela información acerca de la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas de los materiales que se analizan, pudiéndose determinar parámetros reticulares, posiciones atómicas, niveles de ocupación, tamaño de cristalito y microtensiones.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a la dispersión de los rayos X por el entorno ordenado del cristal produciéndose interferencias, al ser las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación produciéndose el fenómeno de la difracción.

En la modalidad de difracción en polvo, un haz de rayos X se hace incidir sobre una muestra en polvo finamente dividida, de forma que tenga sus cristales orientados al azar en todas las direcciones del espacio y se produzcan todas las interacciones posibles. La difracción de los rayos X puede interpretarse mediante un modelo de reflexión de los fotones por los planos cristalográficos del material.



**Figura 3.7.** Esquema proceso de difracción.

La condición para que los haces reflejados se encuentren en fase (interferencia constructiva) viene dada por la Ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (3.3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  es el espaciado entre planos cristalográficos de la red cristalina,  $n$  un número entero y  $\theta$  es el ángulo que forma el haz incidente y el plano de reflexión.

De los diagramas de difracción también es posible obtener información sobre otras propiedades de los cristales como el denominado tamaño de cristalito, definido como el tamaño del dominio que difracta de manera coherente a los rayos X, o el contenido de microtensiones, que da una idea de los defectos estructurales que tiene la muestra. Para el cálculo del tamaño de cristalito se recurrió a la ecuación propuesta por Scherrer:

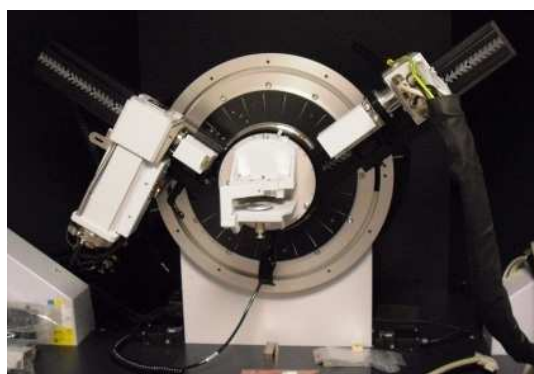
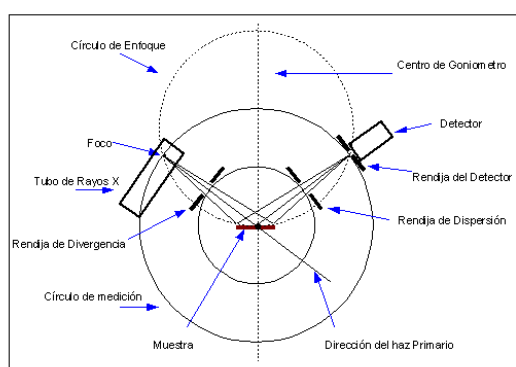
$$L = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (3.4)$$

donde  $k$  es una constante que depende de la forma de los cristales,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente,  $\beta$  la anchura de la semialtura de la reflexión ( $hkl$ ) expresada en radianes, y  $\theta$  el ángulo de Bragg de la citada reflexión. A la anchura del pico del material se ha de restar el ensanchamiento instrumental, inherente al equipo de difracción. Para calcular su valor se elige una muestra de alta cristalinidad y elevado tamaño de cristalito, cuarzo. La elección de la sustancia patrón se hace teniendo en cuenta el ángulo  $\theta$  al que aparece el pico de difracción, evitando que solape con la muestra que se desea medir. El valor de la anchura de la semialtura de los diferentes picos se asigna al ensanchamiento instrumental y se resta al valor del ancho de semialtura de las reflexiones del material en estudio.

Los diagramas de difracción de rayos X de las distintas muestras se registraron en un difractómetro Siemens modelo D5000, controlado por el sistema informático DiffracPlus BASIC 4.0, provisto de un monocromador de grafito para el haz difractado y



detector de tipo proporcional. El modelo de configuración óptica utilizado es la denominada Bragg- Brentano, típica para los sistemas de determinación de muestras en polvo, Figura 3.8. La radiación utilizada fue Cu K $\alpha$  1,2 ( $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ) y las condiciones de registro fueron 40 kV y 30 mA en la modalidad de barrido por pasos entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). Para fines de identificación de fases, el ancho de paso fue de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) y tiempo de registro 0.6 segundos por paso.



**Figura 3.8.** Imagen de configuración óptica Bragg- Brentano y de un goniómetro estándar.

### **3.e.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

En un típico SEM, un bombeo de electrones es termoiónicamente emitido desde una fuente de electrones con un cátodo de filamento de tungsteno. Este metal es comúnmente utilizado debido a su elevado punto de fusión y su baja presión de vapor, sumado a su bajo coste. La bomba de electrones posee típicamente un rango desde 0.5 keV hasta 40 keV, es focalizada por una o dos lentes del condensador hacia un punto de entre 0.4 nm hasta 5 nm de diámetro. El rayo atraviesa una pareja de placas deflectoras en la columna de electrones, típicamente al final de la lente, deflectando el rayo en los ejes x e y para así poder escanear un área rectangular de la superficie de la muestra de unos 10 nm<sup>2</sup>.

Electrones de alta energía, electrones secundarios y radiación electromagnética son el producto de la energía intercambiada entre el rayo de electrones y la muestra, cada uno de los cuales puede ser determinado por detectores específicos. La intensidad del rayo adsorbida por la muestra puede ser también detectada y usada para crear imágenes de distribución de intensidad del material. La imagen es digitalmente capturada y mostrada en el monitor de un ordenador.

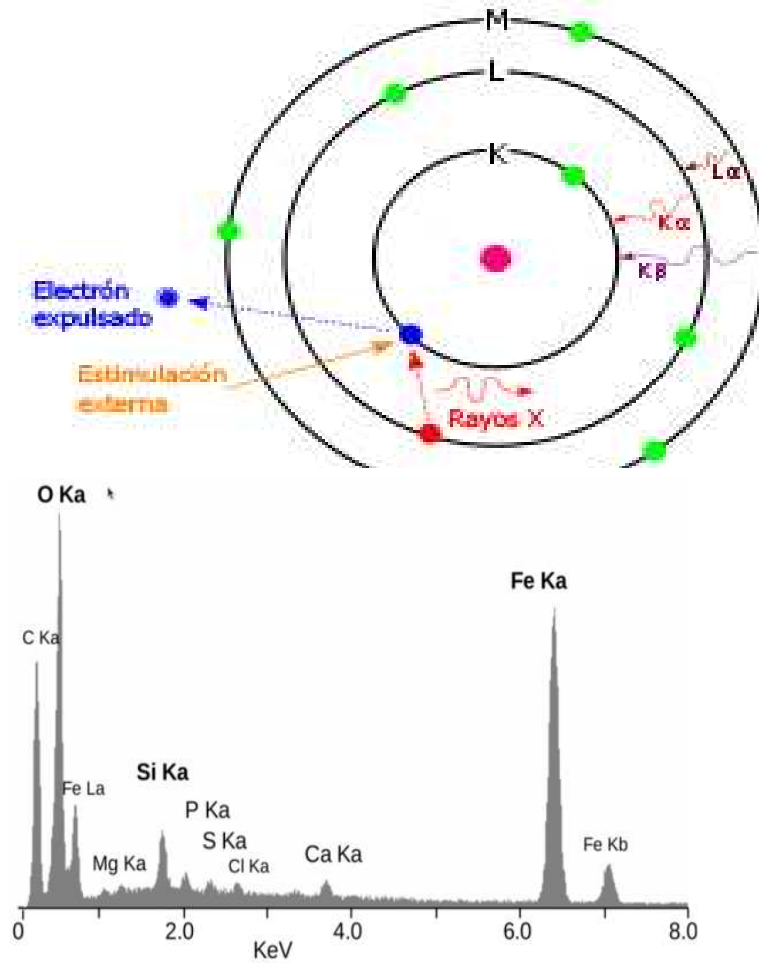
El microscopio utilizado, un Jeol modelo JMS 6400 de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, emplea un voltaje de aceleración del haz de electrones de 20 kV. Las muestras colocadas sobre cinta adhesiva de cobre se unen a un portamuestras también de cobre de 15 mm de diámetro. Después se recubren, solo los sistemas no conductores, con una capa fina de oro, mediante la técnica sputtering.



**Figura 3.9.** Microscopio electrónico de barrido modelo Jeol JMS 6400.

### **3.e.3. Microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDAX).**

La espectroscopia de dispersión de rayos X es una técnica de microanálisis química usada en conjunción con la microscopía electrónica de barrido. La técnica EDAX detecta rayos X emitidos desde la muestra durante el bombardeo con un rayo de electrones para caracterizar la composición elemental del material analizado. Cuando la muestra es bombardeada con un rayo de electrones SEM, electrones interiores de la superficie de la muestra son expulsados, las vacantes resultantes son llenadas con electrones en estado de energía superiores emitiendo rayos X para compensar la diferencia energética de los dos estados. La radiación emitida es característica de cada elemento.



**Figura 3.10.** Proceso emisión rayos X y difractograma EDAX.

El detector de rayos X mide la abundancia relativa de los rayos X emitidos frente su energía. El detector, típicamente un contador de silicio, crea un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X que incide sobre él. El pulso de carga es convertido en un pulso de voltaje y la señal es entonces enviada a un analizador multicanal. A excepción del H y el He se pueden detectar y cuantificar todos los elementos, disminuyendo la calidad de la cuantificación con la ligereza del elemento.

### 3.e.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Un microscopio electrónico de transmisión está constituido básicamente por: una fuente de emisión, un sistema de vacío, tres conjuntos de lentes y un sistema

detector. El primero de estos componentes puede estar basado en dos diferentes fenómenos físicos: efecto termoiónico, una diferencia de potencial eleva la temperatura de un filamento, de tungsteno o constituido por un cristal de hexaboruro de lantano, tal que el material del filamento desprende electrones creando una nube continua de iones que se colectan y enfocan para formar sucesivamente el haz de electrones. Un segundo tipo de proceso físico utilizado es la emisión de campo, que permite alcanzar un haz de electrones monocromático.

El sistema de vacío necesario para que el paso del haz de electrones es alcanzado bien por el uso de bombas de compresión o por bombas trampa. Dependiendo del tipo de lámpara utilizada, el nivel de vacío requerido varía desde bajo vacío para el filamento de tungsteno hasta ultra alto vacío para emisión de campo.

Una vez extraídos los electrones tres juegos diferentes de lentes permiten la manipulación de los haces permitiendo su focalización al tamaño deseado, su localización sobre la muestra y la obtención de la imagen. El primer juego utilizado condensa el haz por medio de un control externo de potenciómetros que variará la corriente de la bobina modificando el campo así el haz de electrones cambiará de diámetro, una segunda lente condensadora permite obtener electrones de igual longitud de onda, disminuyendo la aberración cromática. Un segundo grupo de lentes constituidas por bobinas deflectoras alinean el cono de iluminación hacia el eje óptico. Mientras más cerca este el haz menor será la contribución de las aberraciones a la imagen final y el ángulo de apertura de ese cono de iluminación podrá ser modificado. Finalmente entra en uso la lente objetiva, también llamada apertura de contraste, que bloquea los haces tanto transmitidos como difractados en cada caso y produce contraste por difracción.

El sistema de visualización en un TEM puede consistir en una pantalla de fósforo para observación directa por el operador y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes tales como película o una retina CCD combinada con una pantalla de fósforo. Normalmente estos sistemas de visualización pueden ser intercambiados a conveniencia del operador. Para conseguir imágenes de calidad y de alta resolución se

deben controlar algunos parámetros importantes como: la estabilidad de la alta tensión, la ausencia de vibraciones y/o interferencias eléctricas y magnéticas en el recinto, elección de una buena rejilla donde se soportará la muestra (holey carbon film) y delgadez de la muestra, debe ser del orden del recorrido libre medio de los electrones acelerados.

La obtención de las imágenes se llevaron a cabo con dos microscopios electrónicos disponible en el SCAI: *Philips CM-10*, con voltaje de aceleración 100 kV, y *JEOL* modelo *JEM-2010*. Este puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV. Se obtiene una resolución entre líneas de 0.14 nm y entre puntos de 0.25 nm. Para preparar la muestra como agente de dispersión se utilizó n-hexano y se colocaron en un baño de ultrasonidos para evitar la aglomeración de las partículas. Transcurridos 15 minutos, y con el uso de un cuentagotas, la suspensión se deposita sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón. Las rejillas usadas, fabricadas por EMS fueron suministradas por la empresa ANAME.

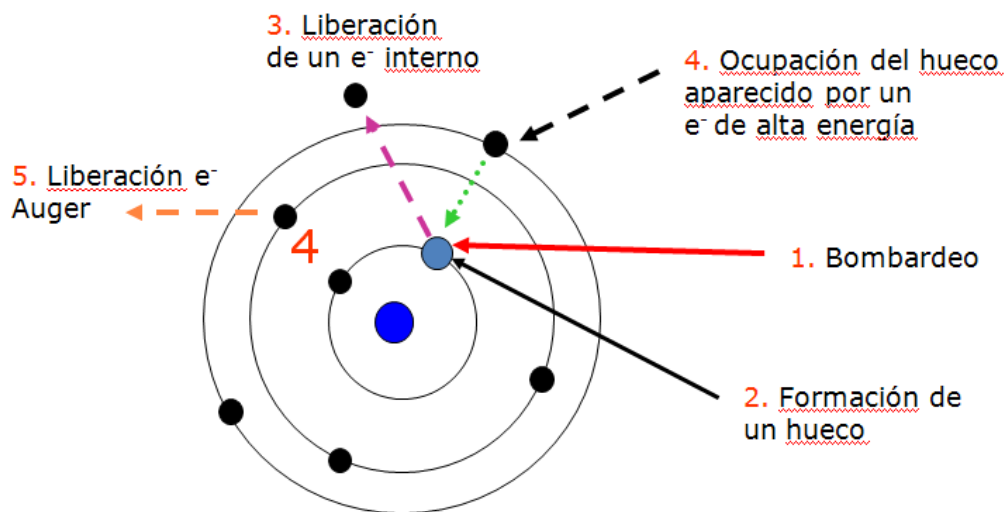
### **3.e.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).**

La técnica XPS fue desarrollada a mediados de los años sesenta por K. Siegbahn. Investigación por la que consiguió el premio Nobel de física en 1981. El fenómeno esta basado en el efecto fotoeléctrico descrito por Einstein en 1905, donde el concepto de fotón fue usado para describir la salida de electrones de una superficie cuando los protones inciden sobre ella. En XPS, Al K $\alpha$  (1486.6eV) o Mg K $\alpha$  (1253.6eV) son a menudo las fuentes de energía de fotones utilizadas.

La técnica XPS es específicamente una técnica superficial debido al corto rango de fotoelectrones que son excitados en el sólido, alcanzando profundidades de 10 a 100 Å. La energía de los fotoelectrones que abandonan la muestra es determinada mediante un CHA (Concentric Hemispherical Analyser) y proporciona un espectro con una serie de picos de fotoelectrones. La energía de unión de los picos (binding energy) son características de cada elemento. El área de los picos puede ser usada para determinar la composición de la superficie del material. La forma de cada pico y la

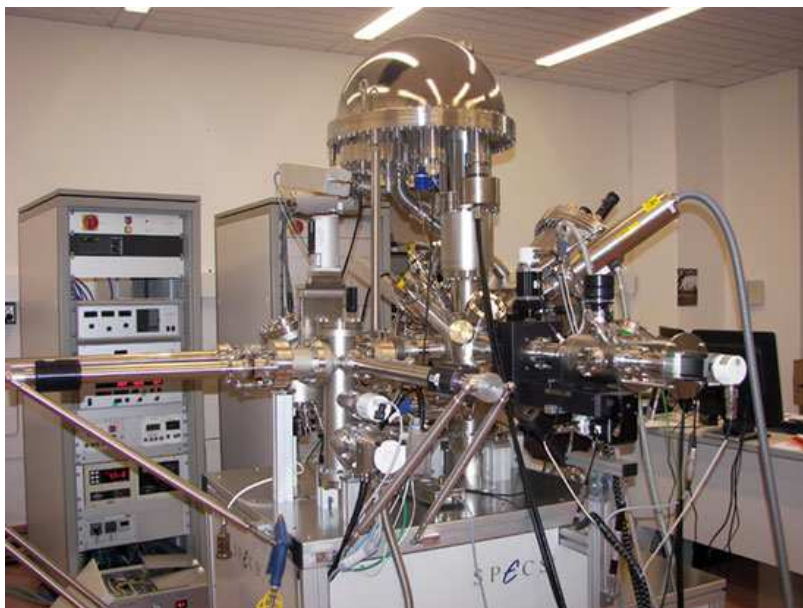
energía de unión puede ser ligeramente alterada por el estado químico del átomo emisor. Por lo tanto la técnica XPS puede producir información acerca de las uniones químicas.

La muestra se coloca en una cámara previa y es sometida a bajo vacío, posteriormente es reconducida a una segunda cámara sometida a ultra-alto vacío ( $1 \times 10^{-7}$  hasta  $1 \times 10^{-9}$  Pa) el cual permite a los electrones viajar hasta y desde la muestra sin perder energía. Trabajar a ultra-alto vacío previene además la contaminación de la muestra manteniendo la composición superficial invariable. Para eliminar una posible contaminación superficial previa, la muestra puede ser bombardeada con iones argón a unos 3KeV.



**Figura 3.11.** Proceso emisión electrones Auger.

En la cámara de vacío la muestra es irradiada por fotones de rayos X monoenergéticos, que producen la salida de electrones cercanos al núcleo. Cuando un electrón cercano al núcleo deja un hueco un electrón puede descender liberando energía en forma de fotones o mediante electrones Auger, Figura 3.11. Los electrones emitidos son contados y separados en función de su energía, y esta se relaciona con el nivel atómico y molecular del cual procede.



**Figura 3.12:** Equipo de espectrometría de XPS.

La energía de enlace de un fotoelectrón emitido,  $\epsilon_B$ , es la diferencia de energía entre el electrón  $n-1$  del estado final y el electrón  $n$  del estado inicial de energía:

$$\epsilon_B = \epsilon_{F(n-1)} - \epsilon_{i(n)} \quad (3.5)$$

Si durante el proceso de fotoemisión no ocurre un reordenamiento de electrones en el átomo o molécula, entonces la energía de enlace será igual al valor negativo de la energía orbital,  $-\epsilon_k$ , para el electrón fotoemitido:

$$\epsilon_B \approx -\epsilon_k \quad (3.6)$$

Mediante el cálculo de la  $\epsilon_B$  se puede obtener información acerca de la estructura electrónica de un material, con lo que se identifica los elementos presentes y la valencia que exhiben.

Para la calibración de las muestras en polvo se utilizó la  $\epsilon_B$  del C 1s, presente en las propias muestras, a 284.6 eV, de manera que, sabiendo el posible desplazamiento



de esta señal, se puede corregir la escala de energía para todas las medidas realizadas sobre cada muestra.

Los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro *PHI-5700* fabricado por *Physical Electronic*, utilizando como fuente de excitación de Mg K $\alpha$  (1253.6 eV). Para la adquisición de datos el equipo cuenta con un software *PHI ACCESS-ESCA V0.6F*. El espectrofotómetro se calibró corrigiendo la señal de energía de enlace de los electrones C 1s a 248.8 eV, respecto del nivel de Fermi.

### 3.e.6. Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).

Un enlace en una molécula se comporta como un resorte: al extenderlo a lo largo de la distancia  $x$  se produce una fuerza de restauración  $F$ . Para pequeños desplazamientos, la fuerza de restauración es proporcional al desplazamiento y  $F = -kx$ , donde  $k$  es la constante de fuerza del enlace: cuanto más rígido es el enlace, mayor es la constante de fuerza. Este tipo de sistema se conoce como oscilador armónico y al solución de la ecuación de Schrödinger proporciona las energías:

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.7)$$

$$\text{con } \omega = \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

$$\nu = 0, 1, 2, \dots$$

donde  $\nu$  es el número cuántico vibracional y  $\mu$  es la masa efectiva o reducida del oscilador. Para una molécula diatómica compuesta de átomos de masas  $m_A$  y  $m_B$ ,

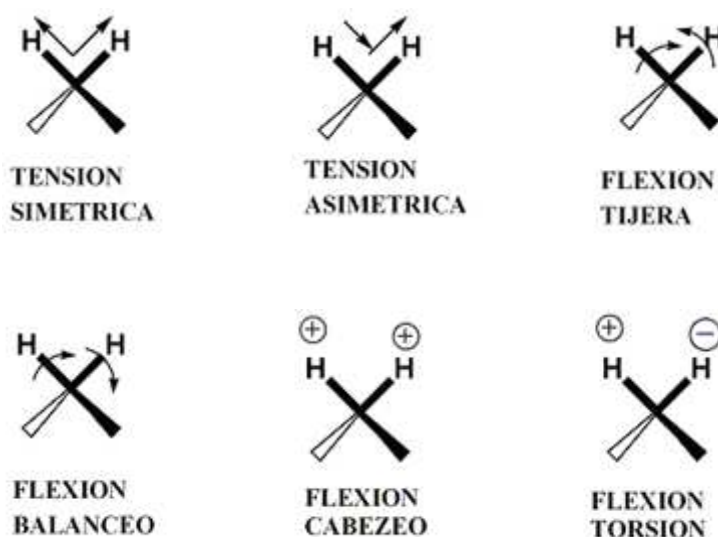
$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.9)$$

Una molécula que consta de  $N$  átomos puede vibrar de  $3N - 6$  formas distintas si es no lineal, y de  $3N - 5$  formas diferentes si sí lo es. Estas diversas vibraciones se llaman modos normales. Sólo los modos normales que corresponden a un momento dipolar

eléctrico cambinte pueden interactuar con la radiación infrarroja, de modo que únicamente esos modos son activos en la producción de un espectro IR.

La espectroscopía en la zona del infrarrojo provoca la excitación de los niveles vibracionales de las especies presentes en la muestra. Para moléculas y cristales, las energías vibracionales son del orden de 0 a  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , lo que equivale a radiaciones con número de onda entre  $100$  y  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Las señales individuales de un espectro corresponden a cambios de estados vibracionales dentro de la muestra. La energía implicada en estas transiciones es dependiente de las fuerzas interatómicas dentro de la molécula o cristal. De esta manera, las posiciones, simetrías e intensidades relativas de los picos del espectro dan información muy valiosa acerca de la estructura de la muestra.

En moléculas poliatómicas pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace de dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Figura 3.13.



**Figura 3.13.** Modos de vibración –ejemplo utilizado: grupo metileno-.

La instrumentación está basada en el principio del interferómetro de Michelson que consiste en la división de la radiación escindiendo el haz de la luz en dos partes iguales mediante un espejo semi reflejante. Estos dos haces de luz interfieren en el divisor después en su viaje de vuelta cuando son reflejados sobre otros dos espejos. Uno dispuesto frente a la trayectoria del haz original y el otro perpendicular. En esta trayectoria se dispone la muestra y a continuación el detector IR. La intensidad resultante de la superposición de los dos haces es medida como función del desfase ( $\delta$ ) del espejo móvil en su desplazamiento respecto la posición intermedia. El gráfico resultante (Intensidad vs. Desfase) es el denominado interferograma. La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie de este interferograma. La transformada está constituida por el sumatorio de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de ordenador este tedioso cálculo matemático se simplifica y se obtienen los espectros ordinarios de los aparatos convencionales IR que son la transformada de Fourier del interferograma. En efecto, el interferograma contiene la absorción completa de la muestra descrita para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de intensidad luminosa.

Los espectros de absorción de infrarrojo de las distintas muestras se registraron con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin-Elmer Spectrum One 2000. El barrido se realizó en el intervalo comprendido entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos son el promedio de 64 registros (mejorando así la relación señal/ruido), con una resolución nominal de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para realizar los registros de la muestra, es necesaria la preparación de una pastilla de 13 mm, prensada a 3 toneladas, de una mezcla homogénea elaborada a partir del material y bromuro potásico de calidad analítica para FTIR. En el registro realizado a la muestra, se sustrajo el fondo producido por el KBr, restando al espectro de la muestra el espectro producido por una pastilla pura de dicha sal.

### **3.e.7. Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).**

Las técnicas de análisis térmico abarca al grupo en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

En el caso del análisis térmico diferencial medimos la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas.

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica permitiendo determinar calores

específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y transiciones de primer y segundo orden. La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. La calorimetría de barrido diferencial (DSC; differential scanning calorimetry) es una técnica similar al ATD y suministra una información semejante. La diferencia entre el ATD y el DSC estriba en que el DSC en lugar de medir una diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia (sustancia que no sufre ninguna transición o transformación en el intervalo de temperaturas en el que se mida), mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia

Las medidas de TG-DTA se realizaron en un equipo SETARAM “Setsys Evolution 16/18” (Figura 3.14).



**Figura 3.14.** Equipo de Setaram empleado para las medidas de DTA.

### 3.e.8. Caracterización textural de un sólido.

La caracterización textural de un sólido, considera dos aspectos relacionados entre sí, la superficie específica y la porosidad. La superficie específica ( $S_g$ ) de un sólido representa el área que el material posee por cada gramo de sustancia, en sólidos porosos el valor de  $S_g$ , generalmente se expresa en unidades de  $[m^2/g]$ . La determinación de la porosidad, debe realizarse por volumetría de gases, siendo el gas más adecuado para ello el Helio, por su inercia y pequeño tamaño. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos: microporos, poros con diámetros medios inferiores a 2 nm, mesoporos, poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 nm y macroporos, poros con diámetros medios superiores a 50 nm. En los sólidos porosos, junto con determinar su porosidad, es ideal conocer al mismo tiempo la distribución de tamaño de poros.

La contribución de los diferentes tipos de poros, micro, meso y macroporos en el valor de la superficie específica es diferente, mientras menor sea las dimensiones de los poros y existan al mismo tiempo en gran cantidad, mayor será el valor de la

superficie específica. De esta manera, son los microporos los que determinan principalmente el valor de superficie específica que tenga un sólido poroso. La representación gráfica de la cantidad adsorbida, a temperatura constante en función de la presión (o concentración) del adsorbato, se denomina isoterma de adsorción. Brunauer, Deming, Deming y Teller, en 1940 clasificaron las isotermas en cinco tipos (un tipo adicional fue introducido por Sing posteriormente). La clasificación propuesta por estos autores es conocida como clasificación BDDT.

Tipo I o tipo Langmuir. Característica de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Interpretación desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.

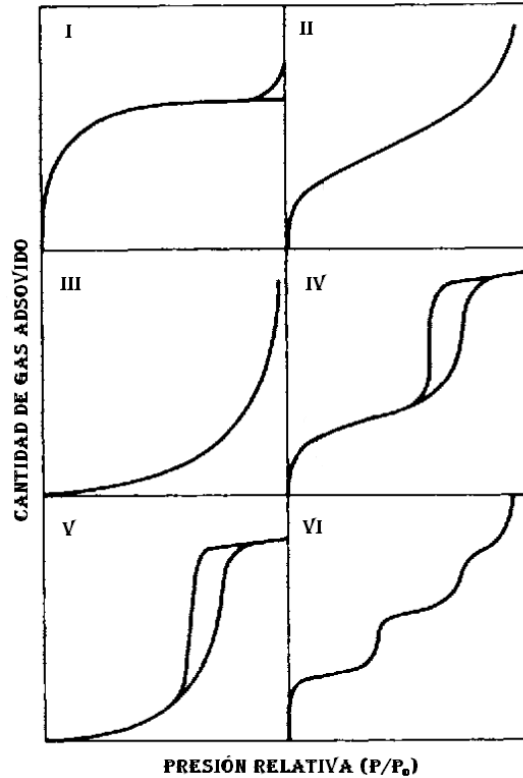
Tipo II.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T.

Tipo III.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil.

Tipo IV.- Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Característico de sistemas mesoporosos. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros.

Tipo V.- Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros.

Tipo VI.- Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa.



**Figura 3.15.** Clasificación BDDT de las isothermas de adsorción.

Las medidas de adsorción de nitrógeno se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), utilizando un sistema automático Micromeritics ASAP 2020. Previamente a las medidas, todas las muestras se desgasificaron a 0.1 Pa y una temperatura moderada. En estas isothermas se representa la cantidad adsorbida  $X$  en función de las presiones relativas  $P/P^\circ$ . La cantidad adsorbida  $X$  puede expresarse como moles, milimoles o volumen adsorbido por gramo de adsorbente, [mol/g], [mmol/g], [cc STP/g]. La presión relativa expresada como  $P/P^\circ$ , corresponde a la presión absoluta o presión de equilibrio del gas  $P$ , dividida por la presión de saturación del adsorbato,  $P^\circ$ . A partir de la clasificación BDDT de las distintas isothermas y del conocimiento empírico existente, es posible racionalizar el llenado de poros durante el proceso de adsorción. Los microporos son los primeros en ser llenados por el adsorbato y en general se acepta que a valores de presiones relativas de 0.3, estos microporos han sido completamente llenados. Luego se inicia el llenado de los mesoporos, los cuales se acepta que son llenados a presiones relativas cercanas a la unidad ( $P/P^\circ$  entre 0.95 a 0.97). Finalmente los macroporos sólo son posibles de ser



llenados a presiones relativas mayores a la unidad, como la gran mayoría de los equipos de adsorción trabajan hasta un rango de presiones relativas de 1, el estudio de los macroporos no suele realizarse por adsorción.

### 3. f. Técnicas de caracterización electroquímica.

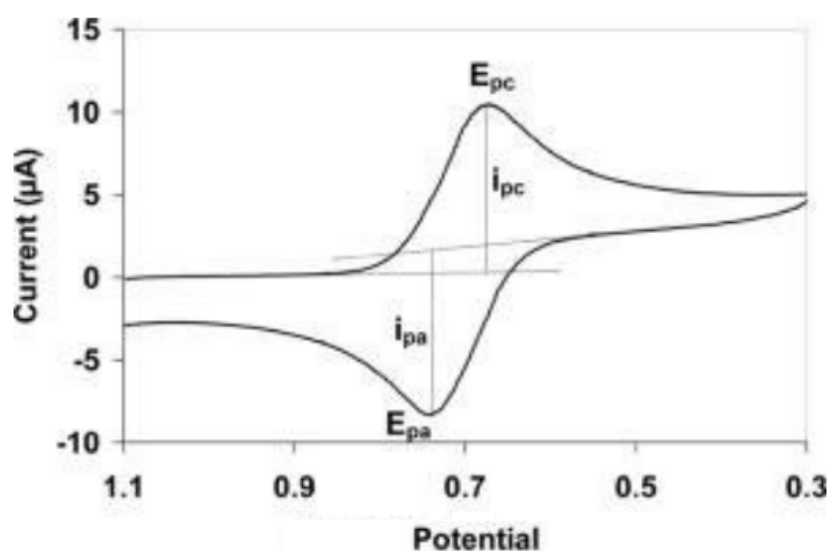
El control de las diferentes variables en una reacción electroquímica da origen a las diferentes técnicas de caracterización electroquímica. Así en las técnicas potencioestáticas se mantiene constante una diferencia de potencial y estudiamos la evolución de la intensidad permitiendo conocer propiedades como la reversibilidad de la reacción que tiene lugar en la celda o el potencial a la que ésta se lleva a cabo. En el caso de técnicas galvanostáticas, controlamos la intensidad de la celda electroquímica, estudiamos las variaciones que acontecen en el potencial obteniendo información acerca de la capacidad suministrada por la celda, la retención con el ciclado y la respuesta en función de la densidad de carga/descarga. En las medidas de impedancia electroquímica el procedimiento experimental más comúnmente usado es aplicar una pequeña señal de potencial a un electrodo y medir su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, analizando los espectros obtenidos mediante circuitos electrónicos. Todas las medidas electroquímicas se han elaborado en las celdas descritas en la sección 3.d, y siguiendo la preparación de los electrodos indica en la sección 3.a.

#### **3.f.1 Técnicas cronoamperométricas.**

En las técnicas cronoamperométricas se controla el voltaje de la celda electroquímica y se registra la variación de la intensidad de corriente, su nombre se debe a la relación de la intensidad como una función del tiempo. Estas técnicas también se conocen como potencioestáticas, se aplica al electrodo de trabajo un voltaje constante o pequeños cambios de voltaje. El gráfico obtenido con el registro de la intensidad en función del tiempo se llama cronoamperograma. La información obtenida mediante estas técnicas procede directamente de la medida experimental y no de un cálculo matemático. Algunas modalidades de técnicas potencioestáticas son: la voltametría cíclica o de barrido lineal y la espectroscopía electroquímica de pasos de potencial (SPES).

### 3.f.1.1. Voltametría cíclica o de barrido lineal.

La voltamperometría cíclica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal. Esta señal barre el potencial de trabajo en ambas direcciones entre dos valores designados. Al realizar un ciclo completo y representar la variación de intensidad respecto al potencial obtenemos un voltamperograma que describe el perfil de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción) como se muestra en la Figura 3.16.



**Figura 3.16.** Voltamperograma cíclico.

La corriente en el electrodo de trabajo se mide en condiciones de difusión controlada y de transferencia de masa. Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico ( $i_{pa}$ ), la corriente catódica en el pico catódico ( $i_{pc}$ ), el potencial del pico catódico ( $E_{pc}$ ), el potencial del pico anódico ( $E_{pa}$ ), la diferencia de voltaje entre los picos catódico y anódico ( $E_{pc} - E_{pa}$ ) y la relación de intensidad entre los picos catódico y anódico ( $i_{pc} / i_{pa}$ ). Estos dos últimos parámetros nos indican el grado de reversibilidad del material.

### **3.f.1.2. Espectroscopía electroquímica de pasos de potencial (SPES).**

La técnica espectroscópica de pasos de potencial se basa en la aplicación a la celda electroquímica de pasos de potencial constante durante un tiempo determinado, y el registro durante este tiempo de los valores de la intensidad en el interior de la celda. La representación de la intensidad medida al final de cada paso de potencial frente al voltaje de la celda permite conocer los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar durante los procesos de carga y descarga de la celda. Además de ésta, pueden realizarse otras representaciones a partir de los datos registrados que pueden aportar información adicional del material en estudio, como la representación del voltaje frente a la cantidad de corriente ( $i$ ) que pasa por la celda, que permite obtener una curva comparable a la obtenida por la técnica galvanostática, y la representación de la intensidad medida al final de cada paso de potencial frente a la composición ( $x$ ), que proporciona información acerca de la extensión de los procesos implicados. En este trabajo hemos variado el potencial de la celda con pasos de 10 mV cada 0.033 h, y se han registrado la corriente resultante a lo largo del paso de potencial.

### **3.f.1.3. Valoración potencioestática intermitente (PITT).**

Esta técnica fue desarrollada por Weppner y Huggins [x93] en 1978. Consiste en imponer pequeños pasos de potencial a un sistema electroquímico por un determinado tiempo ( $t_1$ ) permitiendo que la corriente decaiga hasta valores muy pequeños en cada uno de los niveles de potencial, obteniendo así condiciones de equilibrio termodinámico. Inicialmente la celda está en equilibrio, la concentración inicial ( $C_0$ ) de la especie electroactiva es uniforme en todo el electrodo y se corresponde con el potencial de equilibrio ( $E_0$ ). Si se aplica un paso de potencial, la concentración de la especie electroactiva en la interfase electro-electrolito cambia abruptamente desde un valor inicial ( $C_0$ ) hasta un nuevo valor de concentración ( $C_1$ ), el cual corresponde a un nuevo valor de potencial ( $E_1$ ). En el electrodo se crea un

gradiente de concentración hacia el interior del mismo de tal manera que la concentración dentro del electrodo tiende a ser homogénea a medida que transcurre el tiempo. Es decir, se produce la difusión de la especie electroactiva hasta que se alcance una composición homogénea en todo el electrodo.

Representando  $I\sqrt{t}$  vs  $\log(t)$ , donde  $I$  es el valor de intensidad durante el paso de potencial al voltaje donde se produce el pico de oxidación, es posible especificar una región donde  $I\sqrt{t}$  es casi constante y posee un comportamiento de Cottrell. Bajo estas condiciones la siguiente expresión es válida:

$$I(t)\sqrt{t} = \frac{QD^{1/2}}{L\pi^{1/2}} \quad (3.10)$$

Donde  $Q$  es la carga intercalada durante el paso,  $L$  es el camino de difusión característico,  $D$  el coeficiente de difusión e  $I$  es la intensidad durante el paso. Se asume que el camino de difusión es aproximadamente igual al valor del radio de la partícula del material utilizado, por lo tanto:

$$I(t)\sqrt{t} = \frac{\sqrt{D}Q}{\sqrt{\pi}R} \quad (3.11) \quad D^{1/2} = \frac{I\sqrt{t}L\pi^{1/2}}{Q} \quad (3.12)$$

La expresión (3) permite obtener el valor del coeficiente de difusión. El valor tomado como real es la media de tres medidas realizadas en las regiones Cottrell.

### 3.f.2. Técnicas cronopotenciométricas.

En este tipo de técnicas se controla la intensidad de la celda electroquímica y se registra la variación del potencial, se llaman técnicas cronopotenciométricas porque el potencial viene determinado como una función del tiempo o también como técnicas galvanostáticas porque se aplica al electrodo de trabajo una corriente constante. La variación de voltaje real medido en la celda electroquímica, teniendo en cuenta las pérdidas por polarización existentes en la celda, viene dado por:

$$\Delta E_{celda} = \Delta E_{circuito\ abierto} - \Delta E_{polarización} \quad (3.13)$$

donde:

$\Delta E_{\text{polarización}}$ : pérdidas por polarización debidas a la resistencia existente en la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito y a la caída óhmica en la disolución electrolítica,

$\Delta E_{\text{circuito abierto}}$ : viene dado por la ecuación de Nernst,

$$\Delta E_{\text{circuito abierto}} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reac}}} \quad (3.14)$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \quad (3.15)$$

La cual predice una caída lineal del potencial de la celda con el tiempo de descarga cuando la concentración de productos y reactivos varía con el transcurso de la reacción. Esta ecuación no reproduce el comportamiento experimental de los sistemas electroquímicos de inserción. En otros modelos, se añade un término adicional que tiene en cuenta la interacción entre los iones huésped (Modelo de gas-red o Modelo de Armand).

La intensidad de corriente que se aplica a la celda en cada experimento electroquímico puede determinarse mediante la siguiente ecuación (8) deducida de las leyes de de Faraday:

$$i = \frac{F m C}{Pm 3600 t} \quad (3.16)$$

Donde:  $i$  es la intensidad de corriente aplicada (mA),  $F$ , la constante de Faraday ( $96500 \text{ Cmol}^{-1}$ ),  $m$ , es masa del material activo (mg),  $Pm$ , el peso molecular del material activo ( $\text{gmol}^{-1}$ ) y  $Ct^{-1}$  representa la cinética impuesta a cada experimento, siendo  $t$  el tiempo necesario en horas para insertar un átomo gramo de litio ( $C=1 \text{ Li}$ ) por mol de material activo. De todas las propiedades características de las baterías cabe destacar la capacidad gravimétrica designada en este trabajo como  $Q$  ( $\text{Ahkg}^{-1}$ ), y que equivale a la carga suministrada por la celda dividida por la masa del material activo.

Las baterías pueden fallar de forma prematura o mostrar una pérdida gradual de sus propiedades. En este segundo caso, el tiempo de vida se puede definir por tiempo total de uso de la batería o bien por el número de cargas y descargas que ha realizado, ciclos electroquímicos. En nuestro caso, el ensayo de ciclado lo evaluaremos en función del número de ciclos electroquímicos que realice el sistema hasta que el valor de la capacidad específica liberada por la batería ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) sufra una reducción significativa. Las condiciones de carga y descarga se definen en cada capítulo de la presente memoria en función del tipo de batería a ensayar. Las celdas son evaluadas galvanostáticamente bajo diferentes densidades de corriente. Un valor importante a analizar se encuentra en la relación entre los valores de capacidad obtenidos en la carga y su respectiva descarga durante el ciclaje de la batería. Este cociente se conoce como “eficiencia culómbica”, y nos informa del grado de reversibilidad de las reacciones electroquímicas acaecidas durante los procesos de oxidación y reducción de los materiales activos de la celda.

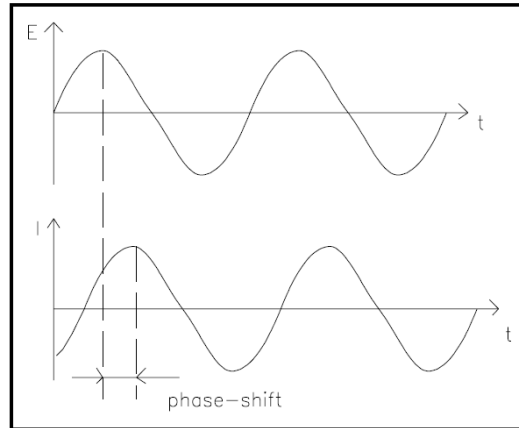
### **3.f.3. Espectroscopía de Impedancia electroquímica.**

El concepto de resistencia eléctrica es muy conocido, la oposición que ejerce un elemento de un circuito al paso de un flujo de corriente a través de si. La ley de Ohm define la Resistencia en términos de voltaje e intensidad:

$$R = \frac{E}{I} \quad (3.17)$$

Esta relación es limitada a un único elemento del circuito, una resistencia ideal, esta posee varias limitaciones: sigue la ley de ohm a todos los niveles de voltaje e intensidad, el valor de resistencia es independiente de la frecuencia, señales de corriente alterna y de tensión a través de una resistencia están en fase uno con el otro. El mundo real contiene elementos de un circuito que exhiben un comportamiento mucho más complejo, forzándonos a abandonar el simple concepto de resistencia por impedancia. Como la resistencia, la impedancia es una medida de la oposición de un elemento de un circuito al paso de un flujo de corriente eléctrica. A diferencia de la resistencia, la impedancia no esta limitada por las propiedades indicadas anteriormente. La impedancia electroquímica es generalmente medida por

la aplicación de potencial alterno a una celda electroquímica y la medición de la corriente en la celda generada. Asumiendo que aplicamos una señal sinusoidal de potencial como excitación, la señal respuesta, intensidad, puede ser analizada como la suma de funciones sinusoidales (Serie de Fourier).



**Figura 3.17.** Señal de intensidad sinusoidal.

La señal de excitación puede expresarse como función del tiempo:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.18)$$

Donde  $E_t$  es el potencial a tiempo  $t$ ,  $E_0$  es la amplitud de la señal, y  $\omega$  es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial (expresada en radianes/segundo) y la frecuencia,  $f$ , (expresada en hertzios) es:

$$\omega = 2 \pi f \quad (3.19)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta,  $I_t$ , se desplaza en fase ( $\phi$ ) y tiene una diferente amplitud,  $I_0$ .

$$I_t = I_0 \sin (\omega t + \phi) \quad (3.20)$$

Una expresión análoga a la ley de Ohm permite calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} + \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.21)$$



La impedancia es por tanto expresada en términos de magnitud,  $Z_0$  y desplazada en fase,  $\phi$ . Si representamos la señal sinusoidal aplicada en el eje X de una grafica y la señal sinusoidal respuesta  $I(t)$  en el eje Y, obtenemos la figura conocida como "Lissajous". El estudio de este tipo de figuras era el método aceptado previo a la aparición de FRAs.

Con la relación de Eulers:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (3.22)$$

es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial es descrito como:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.23)$$

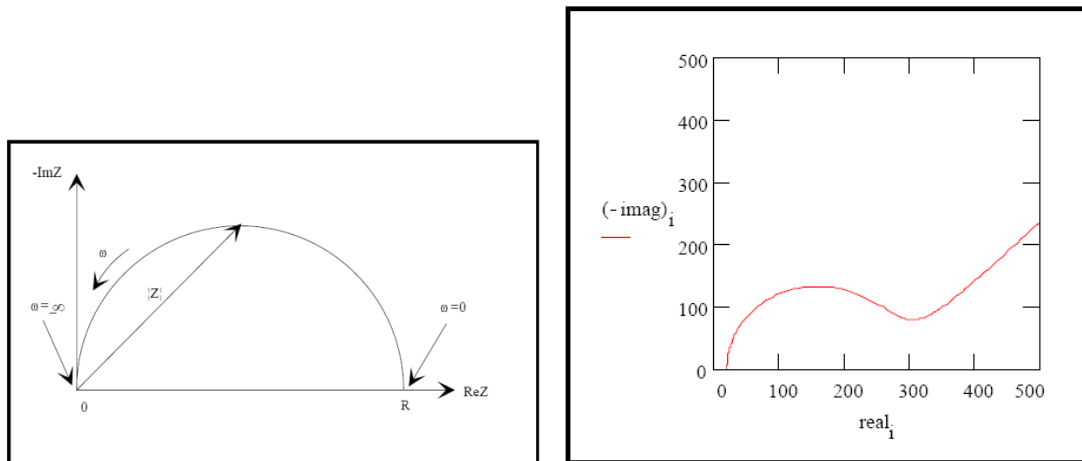
y la señal respuesta de corrientes es:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (3.24)$$

la impedancia es entonces representada como un número complejo:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = I_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.25)$$

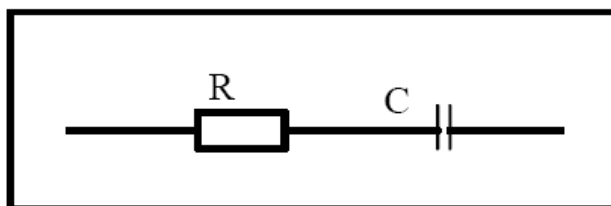
Observando la ecuación 16, la expresión de  $Z(\omega)$  es compuesta de una parte real y una imaginaria. Al representar la parte real en el eje Z y la imaginaria en el eje Y obtenemos un grafico de Nyquist, Figura 3.18. El eje Y de esta gráfica es negativo y cada punto en la representación Nyquist es la impedancia a una frecuencia. Las bajas frecuencias se encuentran en el lado derecho de la representación y las altas frecuencias en el lado izquierdo.



**Figura 3.18.** Típicas representación Nyquist.

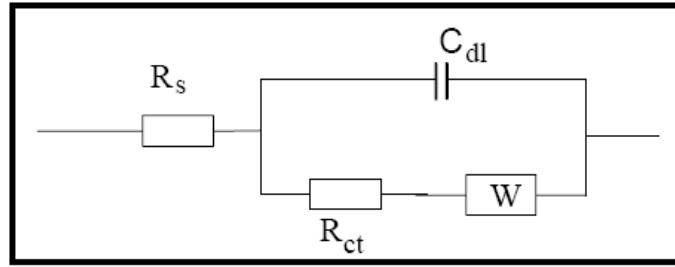
Los datos obtenidos por EIS son comúnmente analizados por su adecuación a un modelo de circuito eléctrico equivalente. La mayoría de los elementos en el modelo son elementos eléctricos comunes como resistencias, condensadores e inductores. Los elementos utilizados en el modelo deben tener una base física. Algunos modelos de circuitos equivalentes son mostrados a continuación:

- Un material recubierto por una especie no dañada generalmente tiene una muy alta impedancia. El circuito equivalente es descrito por una resistencia y una capacidad, Figura 3.19.



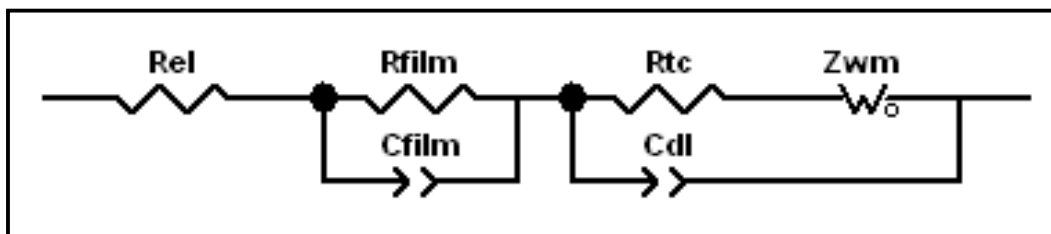
**Figura 3.19.** Circuito equivalente para un material recubierto.

- Material de cinética mixta controlada por la etapa de difusión. El circuito equivalente esta constituido por una combinación de un proceso cinético y uno difusivo, comportamiento de un proceso electroquímico simple, descritos por la resistencia del electrolito, la capacidad de una doble lámina, una impedancia a la transferencia de carga y una componente warbug, indica la difusión lineal.



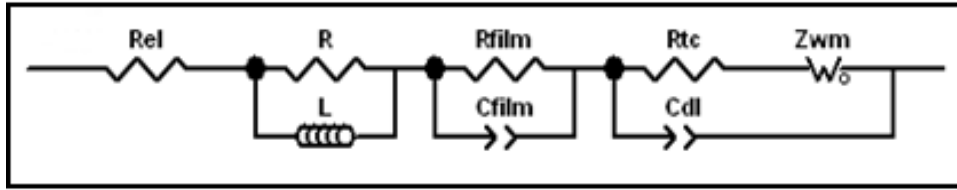
**Figura 3.20.** Circuito equivalente para un material de cinética mixta controlada por la etapa de difusión.

- Cuando el circuito anterior es insuficiente para explicar el comportamiento electroquímico debido a la existencia de una nueva interfase electrodo/electrolito, la adición de una combinación resistencia-condensador en serie, asociada a una película de adsorción formada (en el caso de baterías ión-litio) por iones litio y moléculas del disolvente electrolítico, es utilizada.



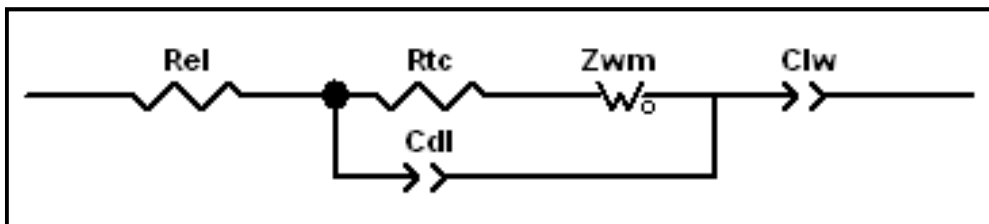
**Figura 3.21.** Circuito equivalente para un material de cinética mixta controlada por la etapa de difusión con una película de adsorción.

- La naturaleza de la nueva interfase que origina la adición de una combinación resistencia-condensador en serie puede ser electrolítica, es decir, la degradación, oxidación, del electrolito formando la conocida como SEI, solid-electrolyte interface. En algunos sistemas aparece un proceso adicional debido a la corrosión sufrida en el material, éste es descrito mediante la adición en serie de una combinación resistencia-inductancia.



**Figura 3.22.** Circuito equivalente para un material de cinética mixta controlada por la etapa de difusión con una película de adsorción y una etapa de corrosión.

- En ocasiones diversos recubrimientos impiden estos procesos, formación de una SEI o una película de adsorción, corrosión. Este comportamiento puede ser expresado mediante la adición en serie de una capacitancia a un circuito Randles clásico.



**Figura 3.23.** Circuito equivalente para un material de cinética mixta controlada por la etapa de difusión con un recubrimiento.

Los estudios de impedancia permiten conocer múltiples parámetros del material en estudio como el coeficiente de difusión, la resistencia del electrolito, la formación de una SEI, la evolución del material con el ciclado...

#### 3.f.4. Equipos utilizados en las medidas electroquímicas

Para el desarrollo de las medidas electroquímicas se han utilizado los siguientes equipos:

*Biologic150* modelo MacPile-II con una tarjeta de adquisición de datos de potencial e intensidad controlada por un ordenador Apple Macintosh Imac. Consta de 8 canales potencioestáticos y otros tantos galvanostáticos.

*Arbin151* modelo *BT-2000* multicanal controlado por un PC. Además de realizar las mismas medidas que el anterior también permite realizar un control de potencia o energía así como voltametrías cíclicas. Tiene 8 canales con un fondo de escala de 1 A de intensidad y otros 4 con un fondo de escala de 4 A, lo que permite trabajar con baterías prototipos de mayor potencia.

*Potentiostat EGG PAR 273 A* acoplado a un 1255 Schlumberger Frequency Response Analyzer. Las medidas fueron realizadas en el rango de 84 kHz - 3.4 mHz. La señal de excitación es de 10mV. El potencial de equilibrio se asumió como alcanzado cuando la variación de voltaje a circuito abierto es inferior a  $1\text{mVh}^{-1}$ . El ajuste de los datos obtenidos es realizada con Zplot® de Scribner Associates.

# Capitulo 4

## Resultados y Discusión.

Como se ha descrito en la Introducción de la Memoria, los estudios sobre materiales para cátodos en baterías de ión-litio se han centrado principalmente en tres tipos de sistemas: óxidos laminares, óxidos con estructura tipo espinela y compuestos con estructura olivino. En el caso de los materiales anódicos son también tres los grupos principalmente estudiados: materiales carbonaceos, aleaciones de litio y óxidos, sulfuros y fosfuros de metales de transición. En cada uno de estos tipos de materiales nuestro grupo de trabajo ha hecho diferentes aportaciones recogidas en numerosos artículos publicados en revistas de la especialidad. Los contenidos de esta Tesis Doctoral se enmarcan dentro de esta trayectoria sobre el estudio de las propiedades de diferentes materiales catódicos y anódicos con fines a su uso en el diseño de baterías ión-litio con fosfato de hierro litio como material catódico.

Dentro de las líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo se encuentra el estudio de fosfatos de hierro y litio como cátodo de baterías Li-ión, iniciada en los primeros años de la presente década. Este material, benigno, barato y de alta capacidad es reconocido como uno de los más prometedores cátodos para baterías de ión-litio. La presente tesis doctoral se inicio con la continuación de un estudio previo realizado sobre fosfato de hierro y litio, determinando el efecto del recubrimiento con oro y carbón sobre el material mediante diferentes técnicas. La optimización de las condiciones de ciclado, concretamente el efecto del electrolito usado, fue el siguiente objetivo marcado, observando el efecto de la sal de electrolito elegida.

Otra posibilidad para optimizar el rendimiento mostrado por este material, es su preparación con diferentes morfologías, de ahí el estudio de fosfato de hierro y litio mesoporoso.

La irrupción comercial en la preparación de fosfato de hierro y litio modifico el estudio, buscando su optimización y su adecuación a baterías rocking chair. La adición de una pequeña cantidad de boro permite mejorar sus propiedades a elevados regímenes.

Debido al desplazamiento comercial sufrido por las celdas con litio como material anódico por las denominadas rocking chair, se desarrollaron diferentes

materiales anódicos para ser utilizados como contraelectros en estas baterías basadas en fosfato de hierro y litio. Depósitos de litio, aleaciones de litio y óxidos de metales de transición ricos en litio fueron desarrollados y examinadas sus propiedades electroquímicas tanto en semiceldas de litio como en celdas completas.

Los resultados de estos estudios han permitido la publicación de cinco artículos en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Electrochemical and Solid-State Letters* y *Electrochimica Acta* revistas bien consideradas en el campo de la electroquímica.





#### 4.1. Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized LiFePO<sub>4</sub>.

We examined the use of two conductive additives (C and Au) to boost the performance of lithium iron phosphate as a positive electrode material for lithium ion batteries. The phosphate was prepared by using a new, fast synthetic method that provides nanosized particles. Carbon and gold were sputtered on LiFePO<sub>4</sub>. Additional sample was an intimate mixture of carbon and phosphate by mechanochemical–pyrolytical synthesis. Although the voltammetric tests revealed that the addition of these conductive materials expedited electron transfer kinetics, the effect on galvanostatic cycled cells was found to depend largely on the nature and way of introduction of the additive (carbon or metal). Surface analysis and electrochemical impedance spectroscopy on cycled electrodes provided a better understanding of the special behaviour of the carbon and gold composites obtained by sputtering.

**Artículo publicado en *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 631 (2009) 29–35**

Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized  $\text{LiFePO}_4$

#### 4.1.1. Introduction.

In a recent paper, our group proposed a new method for synthesizing nanosized lithium iron phosphate [1]. Despite its small particle size (ca. 80 nm in diameter), the material exhibited poor electrochemical performance owing to its lack of conductivity. Post-treatment of the nano- $\text{LiFePO}_4$  with in-situ-formed copper yielded a nanocomposite with acceptable performance under a C/10 regime (80  $\text{mAhg}^{-1}$  in capacity over at least 50 cycles). When copper was introduced by manually grinding the metal and the phosphate we obtained better cycling properties. However, a deep study of the latter copper-phosphate composites revealed that copper introduces side reactions (copper oxidation and electrolyte solvent oxidation) in the system [2].

Under adequate conditions the effect of copper is beneficial and it encouraged our group to exploring other conductive additives with a view to alleviating the insulation problems of this nanosized phosphate. Based on previous efforts in this direction by several research groups, we focussed on preparing composites by using inexpensive techniques which were bound to provide reliable results. In this work, we explored the use of carbon and metal deposition systems, commonly used to prepare samples prior to their examination by scanning electron microscopy (SEM). The species chosen for deposition were carbon and gold (the latter on the grounds of its availability in the SEM laboratory). In order to compare the results with previously reported data [3,4] we prepared an additional composite materials, carbon coated  $\text{LiFePO}_4$  obtained by mechanochemical activation and pyrolysis of an organic precursor (typically a sucrose). The electrochemical performance of the composites is discussed in terms of the additive distribution.

#### 4.1.2. Experimental.

Lithium iron phosphate was obtained as reported elsewhere [1]. LiFePO<sub>4</sub> was finely dispersed on aluminium foil prior to coating. For this purpose, phosphate particles were ultrasonicated in acetone, dropped on aluminium and finally transferred to an oven at 40 °C. This procedure was repeated several times until a deposit of 20–30 mg of phosphate was obtained. Carbon was evaporated by using a BIORAD-E5600 unit at 35 mA for 12 s (6 s + 6 s). Gold was sputtered with a BALTEC SCD-005 coater at 34 mA for 160 s, which produced a coating of theoretical thickness 25 nm. A working distance of 50 mm was used in both cases. These two samples were named C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and A<sub>uv</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, respectively. Finally, the C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> sample was prepared by mixing sucrose with the phosphate in a C:phosphate weight ratio 5:95 and subsequently heating at 600 °C in vacuo for 30 min. For X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, samples were prepared as pellets. Spectra were obtained on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, using non-monochromatic Mg K $\alpha$  radiation (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) and a multi-channel detector. Spectra were recorded in the constant pass energy mode at 29.35 eV, using a 720  $\mu$ m diameter analysis area. Binding energy (BE) values were referred to the C 1s peak (284.8 eV) from the adventitious contamination layer during data processing of the XPS spectra. All spectra were fitted to Gauss-Lorentz curves in order to more accurately determine the binding energy of the different element core levels. The error in BE was estimated to be ca.  $\pm$ 0.1 eV. For recording of XPS spectra, the pellets were rapidly transferred to the preparation chamber of the XPS spectrometer. In this way, exposure of the sample to air was minimized.

Electrochemical measurements were carried out by using an electrode mixture consisting of active material, carbon black and Teflon in a 85:12:3 proportion by weight. The working electrode consisted of a stainless steel grid onto which approximately 3 mg of mixture was pressed. The electrolyte used was 1 M LiClO<sub>4</sub> in 1 M PC as solvent. Both the reference electrode and the counter electrode consisted of a

lithium disk. Potentiostatic cycles were carried out on swagelock<sup>®</sup> cells in a MacPile II (BioLogic) potentiostat under a regime of 10 mV 2 min<sup>-1</sup>. Galvanostatic discharges were performed on a Arbin system, using CR2032 coin cells at C/10 (i.e. one lithium mole was transferred in 10 h). The impedance of the cells was measured in 3-electrode cells containing lithium stick as reference electrode, platinum wire as counter electrode and the phosphate as working electrode. Measurements were carried out over the frequency range 88 kHz–3 mHz using a Solartron 1255 frequency response analyser coupled to a Solartron 1470 battery test system. The excitation signal was 10 mV peak to peak. The equilibrium potential was assumed to be reached when the drift in open-circuit voltage remained under 1 mV h<sup>-1</sup>. The impedance diagrams were fitted by using the software Zplot<sup>®</sup> from Scribner Associates.

### 4.1.2.1. Sample characterization.

As discussed elsewhere [1], the synthetic method allows LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles 80 nm in average diameter and with reasonably well-defined edges and good crystallinity to be obtained in a simple, fast manner. Particles are better defined than those provided by “chimie douce” methods [5] or by solid-state reaction at 550 °C [6]. Also, coating had no effect on the cell dimensions of the phosphate. Gold and carbon were presumably in small amounts and particle sizes, so they were not detected by XRD. In order to examine the presence and chemical state of the conductive additives, we performed XPS measurements on the two treated samples and compared their spectra with that for pristine LiFePO<sub>4</sub>.

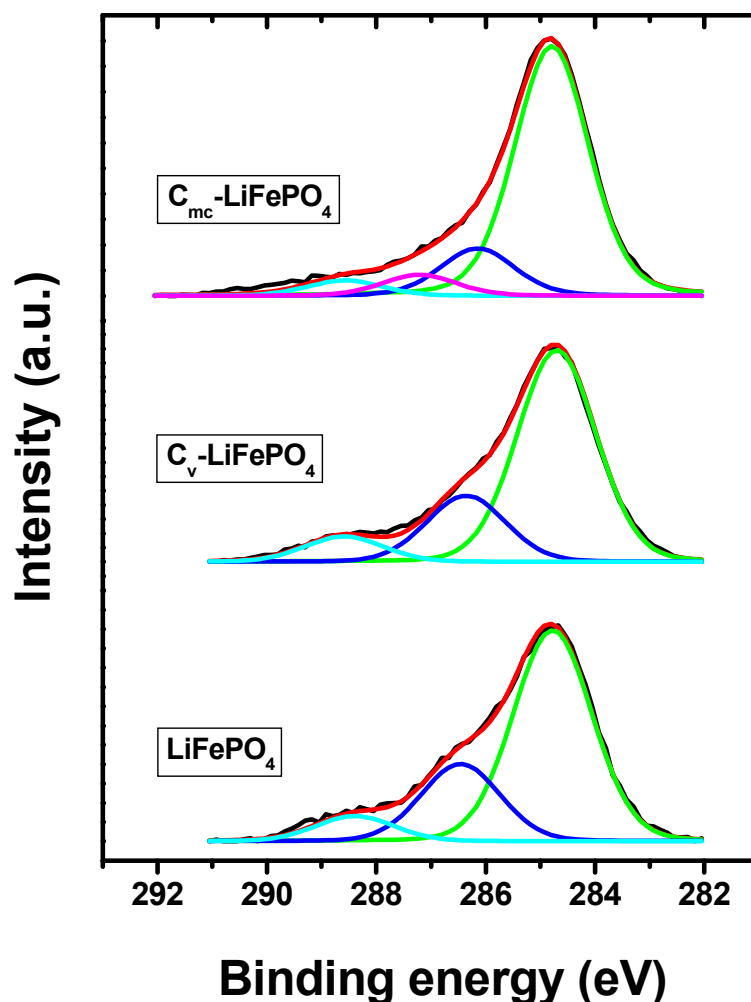
Sample	Emission Peak	BE (eV)	Assignment	Sample	Emission Peak	BE (eV)	Assignment
LiFePO <sub>4</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	711.3	Fe <sup>+2</sup>	C <sub>v</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	711.1	Fe <sup>+2</sup>
	P 2p	133.7	[PO <sub>4</sub> ] <sup>-3</sup>		P 2p	133.3	[PO <sub>4</sub> ] <sup>-3</sup>
	C 1s	284.8, 286.2, 287.2, 288.7	a		C 1s	284.8, 286.3, 287.2, 288.6	a
A <sub>uv</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	711.1	Fe <sup>+2</sup>	C <sub>mc</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	711.2	Fe <sup>+2</sup>
	P 2p	133.3	[PO <sub>4</sub> ] <sup>-3</sup>		P 2p	133.8	[PO <sub>4</sub> ] <sup>-3</sup>
	Au 4f	84.0	Au <sup>0</sup>		C 1s	284.8, 286.2, 287.2, 288.6	a

**Table 1.** XPS binding energies for various atoms in the phosphates prepared.

Table 1 shows the binding energies (BE) of the constituent elements. No significant shifts were observed with different treatments in any sample, the BE values of the P and Fe 2p peaks being consistent with that for the phosphate group [7] and Fe<sup>2+</sup>, respectively [8]. Also, P/Fe ratios were close to 1 except for the C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> sample, which exhibited a value of 1.42. As noted above, no iron phosphide entities were identified by XRD.

Fig. 1 shows the C 1s spectra for the LiFePO<sub>4</sub>, C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> samples. As can be seen, all were quite similar and fitted four components. The main component was observed at 284.8 eV and arose from adventitious C together with C coming from the coating process, as suggested by the increased intensity provided by the C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> samples relative to the pristine sample. The other two peaks were weak and assigned to C bound to O (as C-OH, peak at 286.2 eV, or C-O-C, peak at 288.2 eV). The fourth contribution was located at 287.2 eV and assigned to C [INTRODUCIR DOBLE ENLACE] O bonds in carboxyl and/or carbonate groups formed by surface carbonation. The latter signal may have originated from the presence of traces of the organic precursors used in the synthetic procedure, at least at surface level [1,3]. This signal was less marked for the C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> sample since the compound

was subjected to a second thermal treatment in order to pyrolyse the sucrose and such a treatment reduces the amount of organic residues.

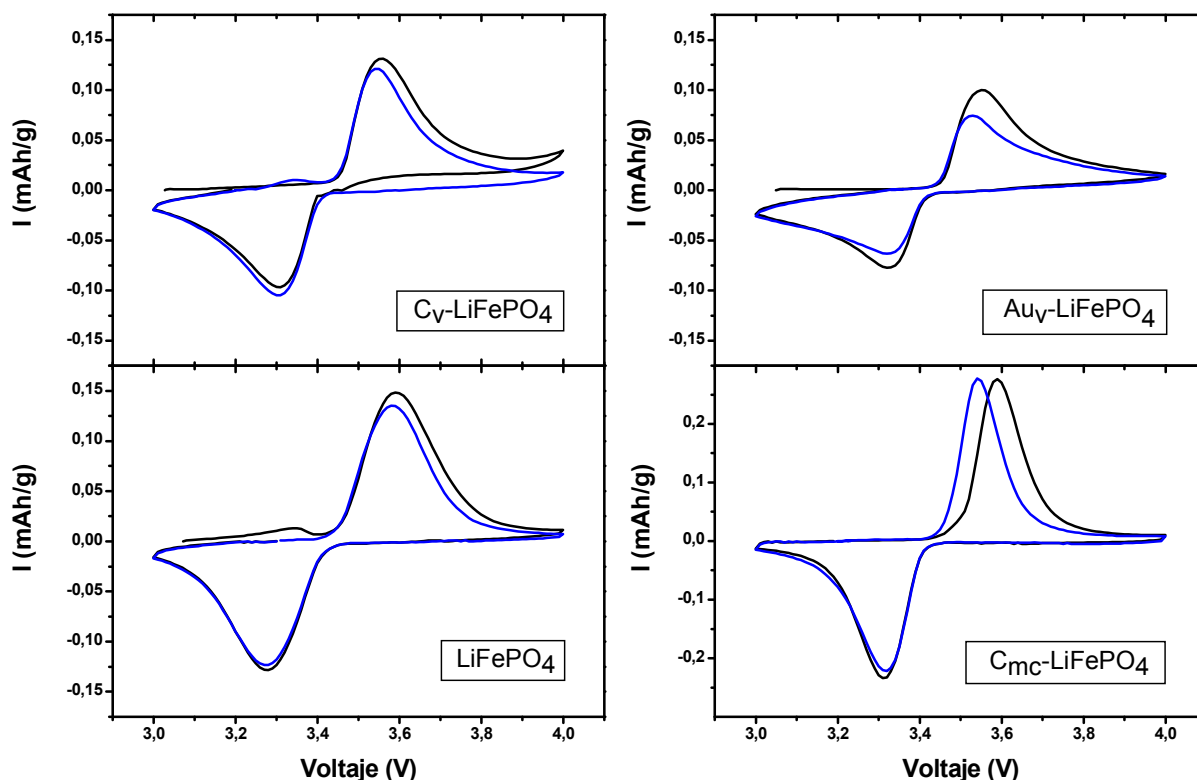


**Figure 1.** XPS profiles of C 1s for selected samples. [MODIFICAR]

The C content of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$  as measured by elemental analysis was negligible (0.00%); therefore, the carbon content was actually very low. The carbon content of  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$  was somewhat higher (0.15%). As expected, the  $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$  sample had a higher C content (close to 5%) than the other two. One interesting finding was the presence of a high content of metal at the surface level of the  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$  sample. Thus, the Au:Fe atomic ratios was 0.18:1, several times higher



than those based on a limited deposition time in the case of Au. This reveals a preferential location of these phases on the surface of the phosphate nanoparticles and can help to understand the electrochemical properties of the  $\text{AuLiFePO}_4$  composite.



**Figure 2.** Two first cyclic voltammograms for  $\text{Li}/\text{LiClO}_4(\text{PC})/\text{phosphate}$  based electrodes recorded over the voltage range 3.0–4.0 V. Black and blue lines correspond to 1st and 2nd cycle, respectively.

#### 4.1.2.2. Electrochemical properties.

Figure. 2 shows the two first voltammetric charge/discharge curves for the cells based on these nanomaterials. The shape is typical of  $\text{LiFePO}_4$  and the peaks are consistent with the well-known reaction:

(3.1)

Table 2 shows the peak voltage values obtained. The oxidation peak for pristine  $\text{LiFePO}_4$  was located at 3.59 V. The reverse reaction (i.e. the insertion of lithium into the heterosite structure) provided a broad peak at 3.27 V. The difference between both potentials,  $\Delta E_p$ , was 320 mV and exposes the kinetic limitations of this electrode, which are largely the results of its high resistivity (see, for example, Ref. [3]). Moreover, the intensity of the reduction peak (denoted by  $I_c$ ) was smaller than that for the oxidation peak (denoted by  $I_a$ ), as expected for a slow transfer process. Therefore, the reversibility of the electrochemical process in this compound is limited. The peaks for  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$  and  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$  were weaker than that for the pristine material. However, the potential difference ( $\Delta E_p$ ) decreased from 320 mV to 260 mV (for carbon composite) and to 230 mV (for the golden composite).

Sample	1 <sup>st</sup> Charge $E_{ox}$ (V)	1 <sup>st</sup> Discharge $E_{red}$ (V)	1 <sup>st</sup> Cycle $\Delta E_p$ (V)	2 <sup>nd</sup> Cycle $\Delta E_p$ (V)
$\text{LiFePO}_4$	3.59	3.27	0.32	0.31
$\text{C}_v\text{LiFePO}_4$	3.56	3.30	0.26	0.24
$\text{C}_{mc}\text{LiFePO}_4$	3.59	3.31	0.28	0.22
$\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$	3.55	3.32	0.23	0.21
	1 <sup>st</sup> Charge Capacity [ $\text{mAhg}^{-1}$ ]	1 <sup>st</sup> Discharge Capacity [ $\text{mAhg}^{-1}$ ]	10 <sup>th</sup> Charge capacity [ $\text{mAhg}^{-1}$ ]	10 <sup>th</sup> Discharge capacity [ $\text{mAhg}^{-1}$ ]
$\text{LiFePO}_4$	109	100	90	88
$\text{C}_v\text{LiFePO}_4$	101	90	70	68
$\text{C}_{mc}\text{LiFePO}_4$	139	125	121	120
$\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$	104	95	70	69

**Table 2.** Some electrochemical parameters of the phosphate based cells tested in this work.

Somehow, both additives favour the electron transfer (through decreased polarization between the oxidation and reduction peaks), but seemingly hinders the lithium

extraction/insertion process. After one cycle, in the three systems the value of  $\Delta E_p$  decreases, which seemingly indicates that first cycle activates the electrochemistry of the system. However, in all the cases, peak intensities decrease more or less. Specially, the Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> profile underwent dramatic changes in intensity (Fig. 2). The C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> cells exhibited a peculiar behavior. Thus, the oxidation and reduction peaks were sharper, their intensities were very high, and the I<sub>a</sub>/I<sub>c</sub> ratio was close to one. Therefore, this carbon coating on the phosphate particles was effective and increased the electrochemical activity of the material. However,  $\Delta E_p$  was close to 280 mV, which is higher than the value for the composites prepared in this work. In fact, a similar value was obtained by Franger et al. for C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> prepared from micrometric phosphate and glucose heated at 600 °C [4]. Therefore, our  $\Delta E_p$  value is typical for composites obtained under these synthesis conditions and independent of the particle size of the pristine phosphate. As can be seen in Fig. 2,  $\Delta E_p$  decreased to 220 mV in the second cycle. A similar decrease was previously observed in other composites with similar nature [9]. On further cycling, the peaks retained their positions but decreased in intensity; however, they were still more intense than for the other composite-based cells. Therefore, the role played by the additive is strongly dependent on its chemical nature. Figure 3 shows some selected galvanostatic charge/discharge curves recorded at a C/10 rate and Table 2 lists some capacity values.

The capacities associated to the oxidation and reduction peaks in the first charge/discharge cycle decreased in the sequence C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> > LiFePO<sub>4</sub> > Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> > C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>. The C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite yielded 140 mAhg<sup>-1</sup> in the first charge, consistent with previously reported [3,4]. The good electrochemical performance of this composite is also reflected in Fig. 4, which shows the variation of discharge capacity as a function of the number of cycles.

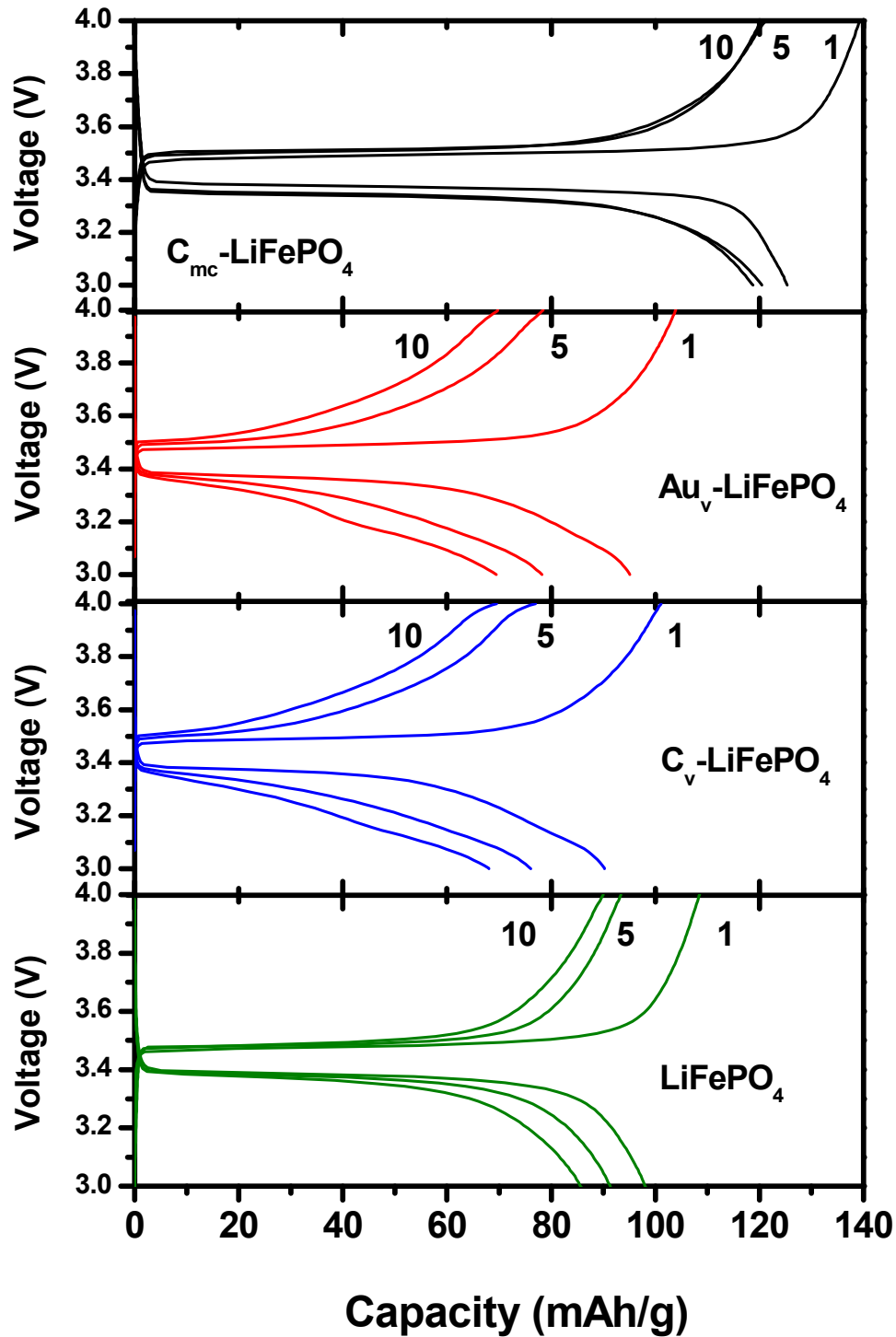
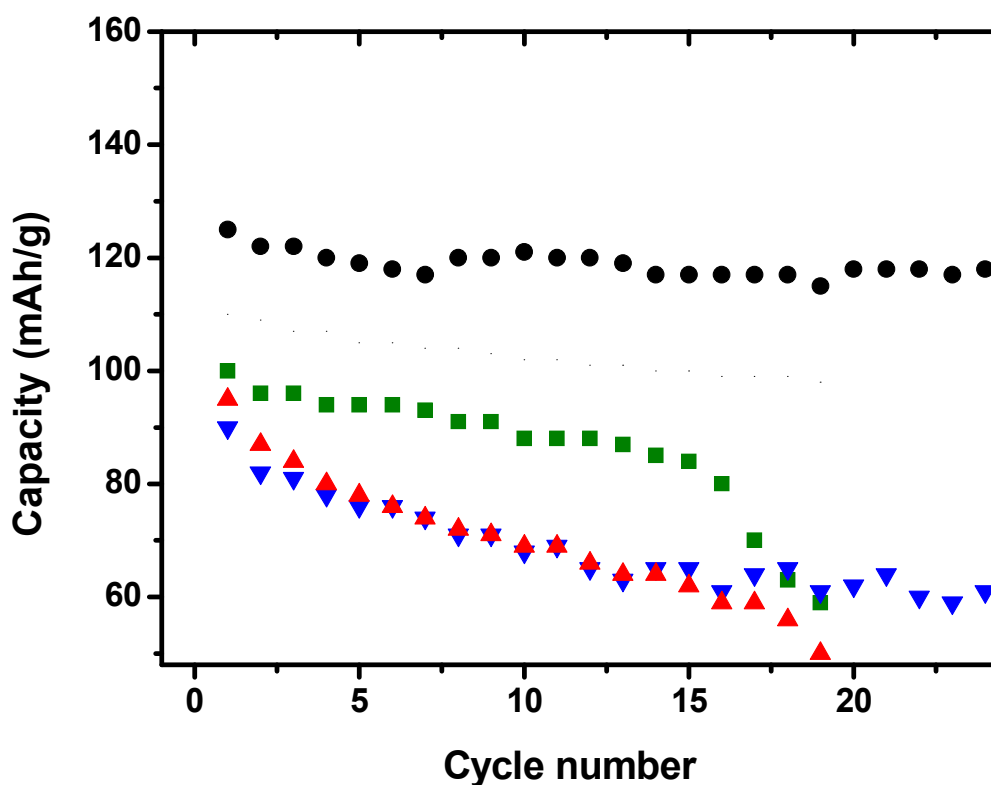
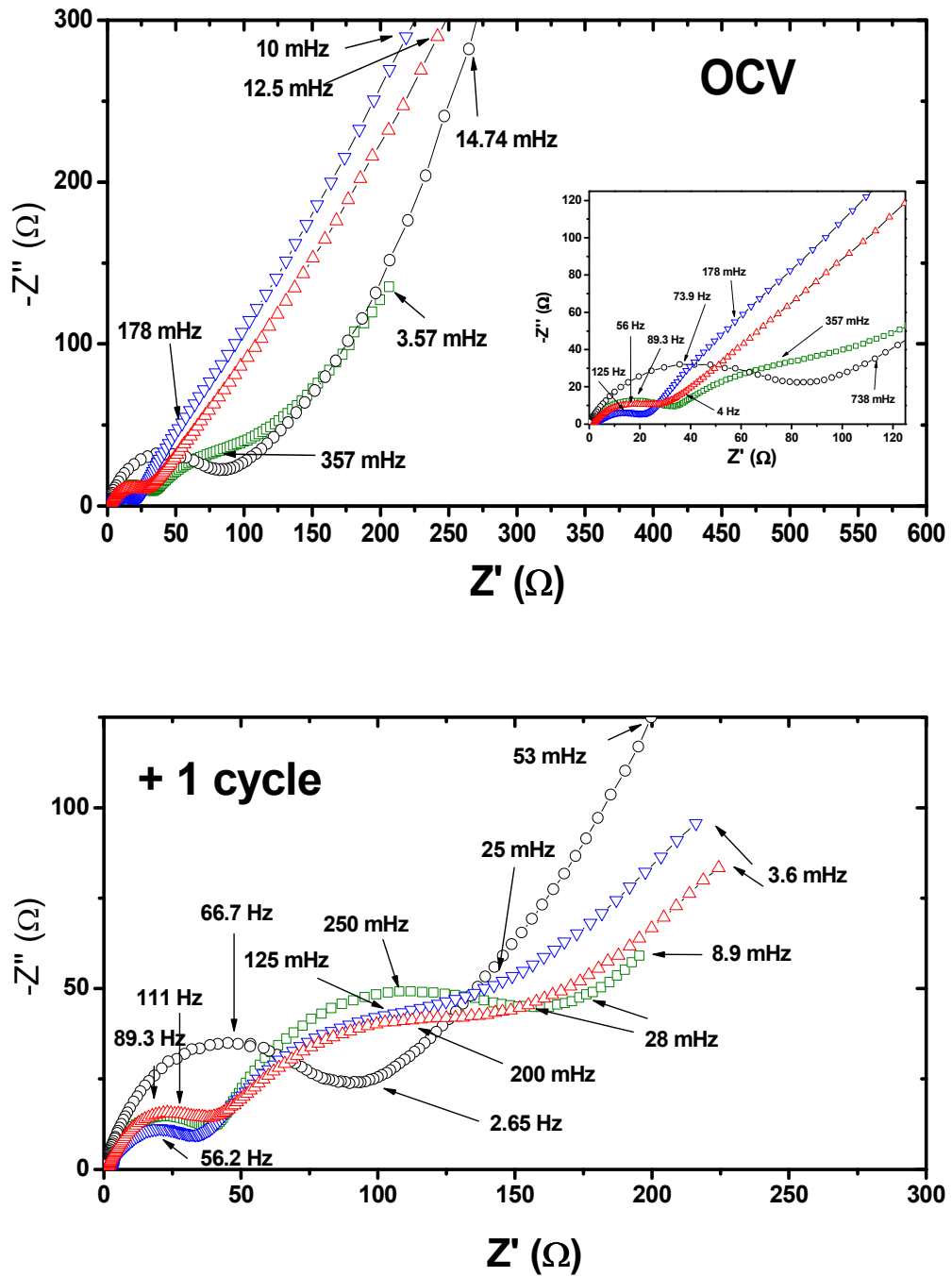


Figure 3. Selected galvanostatic discharges of  $\text{Li}/\text{LiClO}_4(\text{PC})/\text{phosphate}$  based electrodes over the voltage range 3.0–4.0 V.



**Figure 4.** Variation of the cell discharge capacity under a regime C/10 for cells based on the phosphates prepared in this work. (■)  $\text{LiFePO}_4$ , (▲)  $\text{A}_{\text{uv}}\text{-LiFePO}_4$ , (▼)  $\text{C}_{\text{v}}\text{-LiFePO}_4$  and (●)  $\text{C}_{\text{mc}}\text{-LiFePO}_4$ .

After the second cycle, the discharge capacity of the  $\text{C}_{\text{mc}}\text{-LiFePO}_4$  cell levelled off at ca.  $120 \text{ mAhg}^{-1}$ . Surprisingly, the worst performers were the coated samples (especially  $\text{A}_{\text{uv}}\text{-LiFePO}_4$ ). The capacity delivered by these electrodes was even lower than that of the untreated compound (Fig. 4).



**Figure 5.** Nyquist plots for (top) OCV and (bottom) galvanostatically cycled cells based on (■)  $\text{LiFePO}_4$ , (▲)  $\text{Au}_V\text{-LiFePO}_4$ , (▼)  $\text{C}_V\text{-LiFePO}_4$  and (●)  $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$ . The inset at the top corresponds to the high-middle frequency region.

These disparate results suggest that factors others than  $\Delta E_p$  are playing a crucial role in the composite electrochemical performance. In order to get more information on their electrochemical properties cells were then cycled under galvanostatic conditions

and studied by ac-electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Fig. 5 shows the EIS spectra obtained for the four systems. For easier viewing and discussion, the high-medium frequency region has been magnified in the inset. The EIS diagrams of  $\text{A}_{\text{uv}}\text{-LiFePO}_4$  and  $\text{C}_{\text{mc}}\text{-LiFePO}_4$  show quite classical behaviour for insertion electrodes and can be described with a standard Randles equivalent circuit [10]. At the opposite,  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{C}_{\text{v}}\text{-LiFePO}_4$  impedance spectra show a distortion, since we can clearly see the appearance of another semi-circle, at high frequencies, correlated to the formation of a new interface between the electrode/electrolyte. This could be modelled by the electrical equivalent circuit containing a supplementary in series resistor-capacitor combination, corresponding to the presence of an adsorption film which would be composed of lithium ions and electrolyte solvent molecules [11,12].

Guyomard [13] found air-exposed phosphate nanoparticles to contain a highly reactive layer consisting of  $\text{LiOH}$  or byproducts containing Fe and/or P. On immersion in the electrolyte, such  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles developed an inorganic surface layer consisting largely of a salt coming from the electrolyte decomposition ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ , etc). This film introduced a supplementary parallel resistor-capacitor contribution [13]. Our spectra, however, were better fitted with the adsorbed film model. Obviously, our  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles, whether pristine or coated by sputtered carbon, are reactive towards the electrolyte. This, as previously suggested by Guyomard [13], may have resulted from exposure to air. In fact, their reactivity can be efficiently reduced by gold deposition and mechanochemical carbon coating. In the former case, deposited gold acts as a barrier between air and phosphate, thereby hindering growth of the initial reactive layer. Besides, the thin carbon layer typical of mechanochemical activation protects the particles as soon as they start to form. On the other hand,  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{C}_{\text{v}}\text{-LiFePO}_4$  composites tend to form an adsorbed film. Table 3 shows various interfacial parameters obtained by fitting the Nyquist plots. Consistent with the  $\Delta E_p$  value exhibited by  $\text{C}_{\text{mc}}\text{-LiFePO}_4$ , its corresponding  $R_{\text{tc}}$  value was the highest (66  $\Omega$ ). Conversely, addition of carbon by evaporation is effective to decrease the transfer charge resistance,  $R_{\text{tc}}$ , of  $\text{LiFePO}_4$ , from 22  $\Omega$  to 18  $\Omega$ . This accounts for the decreased

$\Delta E_p$  value of this composite. Finally, the gold composite exhibited a higher  $R_{tc}$  value (28  $\Omega$ ) than both systems, but also the lowest  $\Delta E_p$ . This is not surprising as for LiFePO<sub>4</sub> and C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, there is an additional resistance associated to the presence of the adsorption layer ( $R_{ads}$  in Table 3), which explains the higher values of  $\Delta E_p$  observed for both systems.

Electrode	$R_{tc}$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ (F)	$R_{ads}$ ( $\Omega$ )	$C_{ads}$ (F)	$R_{film}$ ( $\Omega$ )	$C_{film}$ (F)
OCV LiFePO <sub>4</sub>	22	$6.2 \cdot 10^{-5}$	163	$6.8 \cdot 10^{-4}$	-	-
1 cycle LiFePO <sub>4</sub>	130	$5.4 \cdot 10^{-3}$	-	-	35	$1.1 \cdot 10^{-4}$
OCV C <sub>v</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	18	$1.1 \cdot 10^{-6}$	3	$2.8 \cdot 10^{-4}$	-	-
1 cycle C <sub>v</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	119	$9.7 \cdot 10^{-3}$	-	-	31	$2.7 \cdot 10^{-4}$
OCV C <sub>mc</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	66	$6.7 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
1 cycle C <sub>mc</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	67	$6.2 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
OCV A <sub>uv</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	28	$3.7 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
1 cycle A <sub>uv</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	103	$5.9 \cdot 10^{-3}$	-	-	38	$2.6 \cdot 10^{-4}$

**Table 3.** Interfacial electrical parameters and statistics parameter deduced from the Nyquist plots of Fig. 5 with the Zplot® software.

Moreover, the  $\Delta E_p$  is bigger for the pristine phosphate, in agreement with its higher value of  $R_{ads}$ . Additional information can be extracted by analysing the lowfrequency region, where the Warburg domain, associated to lithium diffusion inside the phosphate particles, occurs. The region, defined by an angle close to 45°, appeared at higher frequencies in the C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite. This indicates that lithium diffusion is faster in this material, probably by virtue of an increased—and more efficient—electronic conductivity that simultaneously enhances ionic conductivity inside the host lattice as previously found by other authors [4,14]. In fact, although C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> exhibited the highest  $R_{tc}$  value by effect of the carbon coating developing not only onto the surface as in C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, but also between grains, this coating process results in efficient electron percolation between particles. After one cycle, the Nyquist plots



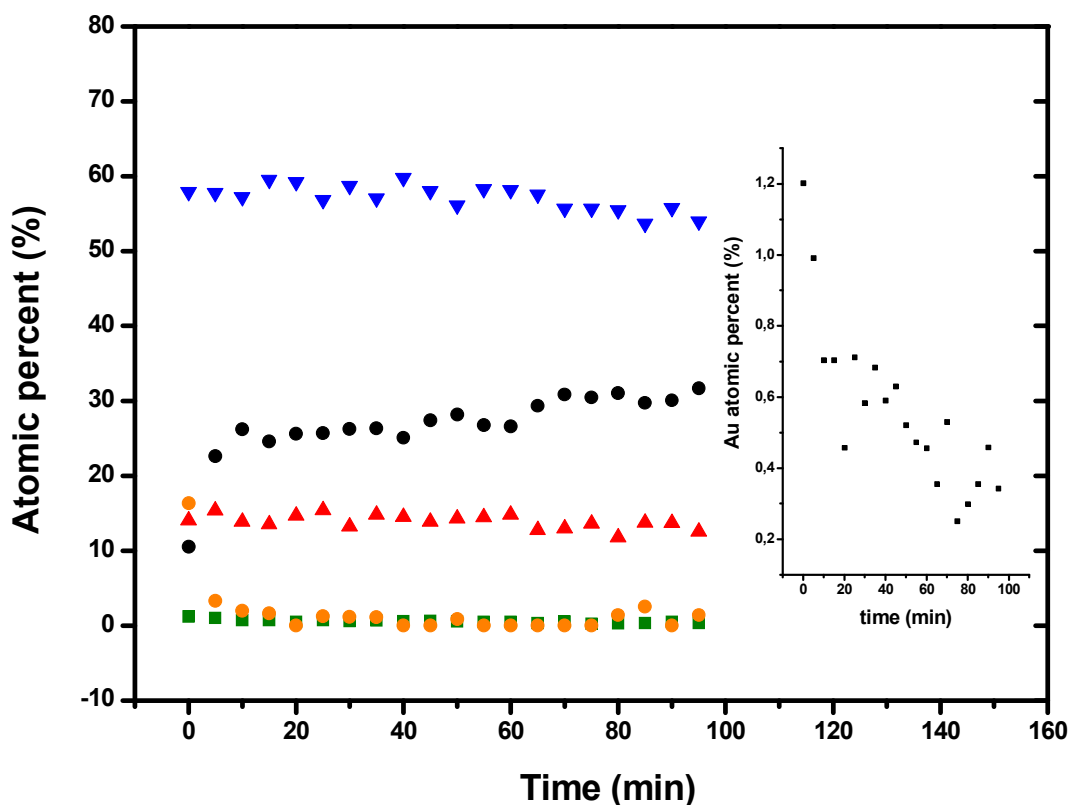
shown in Fig. 5 reveal important information. All the diagrams, except for C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, contain an important contribution in the high-middle frequencies range. The best model for fitting the plots include a parallel resistor– capacitor combination [12,15] that suggests the presence of an electronic insulator based on a solid electrolyte interface, SEI. This model is confirmed by comparing the values observed for double layer and film capacitances ( $C_{dl} \gg C_{film}$ ). The corresponding interfacial parameters are collected in Table 3. After one cycle,  $R_{tc}$  has greatly increased for all these samples. Pristine LiFePO<sub>4</sub> shows the highest value, 130  $\Omega$ . The rank is as follows:  $R_{LiFePO_4} > R_{CV-LiFePO_4} > R_{AuV-LiFePO_4}$ .  $\Delta E_p$  values observed in the 2nd cycle (Table 2) follows the same trend. Besides, the SEI layers add a resistance ( $R_{film}$ , Table 3) to the systems with very similar values. In C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, we found no such contribution in the high–middle frequency range, which suggests that this system resists the formation of an SEI [4,16]. Moreover,  $R_{tc}$  was slightly different from that in the OCV state, which is consistent with its enhanced cycling properties.

#### 4.1.3. Role of the additives.

##### 4.1.3.1. Gold.

One of the most interesting results shown therein is that introduction procedure and nature of the additive strongly influences the electrochemical performance of the composites. Firstly, let examine the A<sub>uv</sub>-LiFePO<sub>4</sub> system. Regarding the cycling voltammograms of Fig. 2 and the different electrochemical parameters collected in Tables 2 and 3, it seems evident that this system must undergo a certain polarisation in the first cycle. However the electrochemical parameters collected cannot explain satisfactorily its poor cycling properties, even if we consider the combination of two electronic drawbacks, i.e. the initial  $R_{tc}$  and the presence of an insulating solid electrolyte film. The origin of this behaviour is unclear since Au is a very good electronic conductor. The main difference lay in the way the conductor was incorporated and might account for the disparate electrochemical response observed.

In the evaporation mode used to add the electronic conductor, the phosphate particles will be coated with a layer of C or Au that must be crossed by Li ions during the insertion/deinsertion process. This barrier may hinder the electrochemical reaction, as reflected in the decreased discharge capacity delivered by the cell. In order to shed more light on the gold composite, we recorded XPS depth profiles for carbon, iron, phosphorus, oxygen and gold by etching the surface with  $\text{Ar}^+$  and determined the ensuing surface atomic ratios. Fig. 6 shows the variation of the surface composition as a function of the etching time.



**Figure 6.** XPS depth profiles for (●) C 1s, (■) Au 4f, (●) Fe 2p, (▲) P 2p and (▼) O 1s. Inset: variation of the Au 4f XPS spectrum as a function of the  $\text{Ar}^+$  sputtering time.

Adventitious carbon was removed from the surface within few minutes (about 5 min). Besides, the variation of the iron, phosphorus and oxygen surface contents was barely dependent on the sputtering time, and their relative concentrations were similar even after 100 min. Inset in Fig. 6 shows the variation of the XPS spectra for Au 4f as a function of the sputtering time. The intensity of the gold peak decreased with increasing the exposure time to  $\text{Ar}^+$ ; however, more than 100 min was needed to decrease its relative surface content from 1.2% to 0.18%. These results defer from those recently reported for  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  prepared in the pellet form and submitted to gold evaporation. The gold content measured at the surface level under the same sputtering conditions was markedly higher (around 40%); after a few minutes of etching, however, the gold content dropped to negligible levels [17]. These results warrant several comments. First, such a low gold content in our composite indicates that coating of the phosphate particles is incomplete. Second, the fact that some gold remained after 100 min etching is consistent with the presence of isolated gold nanoclusters. Therefore, our samples contain gold more or less strongly bound to the  $\text{LiFePO}_4$  particles and also as uniformly dispersed nanoclusters. Both gold forms, film and nanocluster, prevent the formation of an adsorbed film onto the phosphate particles. However, access of Li ions to those sites of the phosphate surface in contact with gold must be hindered, decreasing the lithium diffusion. Also, gold-coated phosphate is less substantial than mechanochemically deposited carbon; also, its overall electronic conductivity is certainly lower. All these features account for the poor performance of  $\text{A}_{\text{UV}}\text{-LiFePO}_4$ .

#### 4.1.3.2. Carbon.

The properties of the carbon layer (local distribution, aggregation, texture, porosity and active sites) must differ in the  $\text{C}_{\text{mc}}\text{-LiFePO}_4$  and  $\text{C}_{\text{v}}\text{-LiFePO}_4$  samples by effect of the incorporation method used. In fact, they were found to affect the reactivity of the composite particles against the electrolyte solution. Moreover, the introduction procedures led to variably strong bonds between carbon and the

phosphate surfaces. Pyrolytic carbon forms stronger bonds with the phosphate due to the thermal conditions used in the reaction (600 °C); thus, it produces a smooth conductive carbon coating [3,4,18] onto every particle, thereby facilitating penetration of lithium ions. As a result, the C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite obtained by sucrose pyrolysis performed quite well. Experimentally, we found one cycle to be needed to condition the cell, decrease the initial  $\Delta E_p$  and keep  $R_{tc}$  constant. At OCV, the C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite exhibited a higher  $R_{tc}$  value than did C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>; however, the former coating was more efficient upon cycling by effect of its allowing efficient electron percolation between particles. The first cycle capacity provided by both composites (101 mAhg<sup>-1</sup> for C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and 139 mAhg<sup>-1</sup> for C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>) confirms this assumption. In fact, more active material was involved in the electrochemical insertion/deinsertion process when the carbon coating surrounded every particle than merely the grains near the electrode surface. Finally, this coating additionally protects the phosphate from reaction with the electrolyte to form an adsorbed film or an SEI. The case of C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite is certainly curious, as its impedance plots revealed much lower resistor terms ( $R_{tc}$ ,  $R_{ads}$ ,  $R_{film}$ ) than for the pristine system. Such low values are a result of the formation of a conductive surface that increases the electronic conductivity of the particles at the electrolyte/electrode interface. However, whether a uniform carbon coating is formed onto all phosphate particles with the evaporation method used is arguable. In fact, composite particles exposed to the electrolyte at OCV developed an adsorbed film since, unlike C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, no protective carbon film was formed. One can therefore expect poor electron percolation between the grains, which is consistent with the observed electrochemical performance. Otherwise, the evaporated carbon obtained at room temperature is only physisorbed onto the phosphate particles of the C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite. Therefore, one can assume that a certain amount of this evaporated, weakly bound, physisorbed carbon, can be removed upon cycling due to a solvent-promoted swelling. It also explains satisfactorily the initial electronic properties of the C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite – when the totality of the evaporated carbon is present in the system – and the continuous capacity fading observed in these cells.

#### 4.1.4. Conclusions.

This work is a preliminary study about the use of simple coaters or metallizers for boosting the electronic properties of LiFePO<sub>4</sub> based electrodes. Nanosized lithium iron phosphates prepared via a fast synthetic method exhibit a modest electrochemical performance, mainly as a result of their lack of an effective electronic network to maintain electrical conductivity during charge/discharge cycles. Evaporated carbon, sputtered gold and C obtained by in-situ pyrolysis of sucrose were tested here as conductive additives with a view to improving the poor electronic conductivity of the compound. Voltammetric cycles revealed that the three additives boost the electron transfer kinetics. However, galvanostatic experiments showed that only the mechanochemical/pyrolytical addition of C increased cell capacity and the ability to retain it. EIS experiments confirmed that upon cycling, a solid electrolyte interface is formed at the surfaces of LiFePO<sub>4</sub>, C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and A<sub>uv</sub>-LiFePO<sub>4</sub> samples, introducing an additional resistor, meanwhile the surface of the C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite is not prone to the formation of the SEI. Some of our findings were associated to the deposition procedure used and some to the chemical nature of the additive. For example, XPS measurements revealed that gold deposition does not ensure thorough coating of the phosphate particles with this metal, but rather introduces disperse nanoclusters. This treatment hinders diffusion of lithium ions and decreases the capacity as a result. In fact, the carbon incorporation method used dictates whether the electrochemical performance of carbon coated LiFePO<sub>4</sub> samples is enhanced. Thus, while pyrolysing sucrose with LiFePO<sub>4</sub> produces a smooth, porous, carbon coating strongly bound to the phosphate particles, evaporation gives a compact, weakly bound carbon film. The advantageous electronic properties of the latter composite are suppressed by poor electron percolation between phosphate grains owing to their incomplete coating by carbon and also to the weakness of C-LiFePO<sub>4</sub> surface bonds, which result in the loss of carbon upon cycling.

#### 4.1.5. Acknowledgements.

The authors are grateful to Spain's Ministerio de Educación y Ciencia (Project MAT 2005-03069) for financial support and José Castillejo Program. JSP is also indebted to the Junta de Andalucía for the Researcher's Return Program.

#### 4.1.6. References.

- [1] A. Caballero, M. Cruz-Yusta, J. Morales, J. Santos-Peña, E. Rodríguez-Castellon, *Eur. J. Inorg. Chem.* 9 (2006) 1758–1764.
- [2] J. Morales, J. Santos-Peña, E. Rodríguez-Castellon, S. Franger, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 920–926.
- [3] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609–1613.
- [4] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan, J. Santos-Peña, in: S.G. Pandalai (Ed.), *Recent Research Development in Electrochemistry*, Transworld Research Network, Kerala India, 2005, ISBN 81-7895-183-5, pp. 225–256; S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 252–257; S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A231–A233; S. Franger, C. Bourbon, F. LeCras, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1024–A1027.
- [5] P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4205–41211.
- [6] K.-F. Hsu, S.-Y. Tsay, B.-J. Hwang, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2690–2695. [7] D.J. Jones, G. Aptel, M. Brandhorst, M. Jacquin, J.J. Jiménez, A.J. López, P.M. Torres, I. Piwonski, E.R. Castellón, J. Zajac, J. Rozière, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1957–1963.
- [8] J. Lu, Z. Tang, Z. Zhang, W. Shen, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 2039–2046.

[9] F. Croce, A. D'Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A47–A50.

[10] C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 343.

[11] J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657.

#### 4.2. Influence of the lithium salt electrolyte on the electrochemical performance of copper/LiFePO<sub>4</sub> composites.

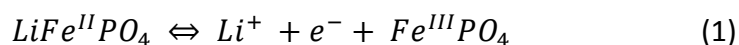
In this work, we studied the influence of the electrolyte salt, LiPF<sub>6</sub> or LiClO<sub>4</sub>, on the electrochemical properties of copper/LiFePO<sub>4</sub> composites. We found a different stability voltage window for the two electrolytes that was remarkably wide for LiPF<sub>6</sub>. Also, copper addition is commonly accepted to increase electrode conductivity, which is beneficial for electrochemical purposes. However, copper is always oxidised to a variable extent depending on the particular electrolyte during the charge phase. Oxidation of the electrolyte solvent (especially with LiClO<sub>4</sub>) was also observed during the first charge. In the first cycle, copper was more or less efficiently removed from the electrode surface. In subsequent cycles, however, these phenomena failed to occur (LiPF<sub>6</sub>) or were weaker (LiClO<sub>4</sub>). In all these configurations, iron is partially dissolved, to an extent dependent on the amount of copper present in the composite and differing with the particular electrolyte used. Electrochemical impedance spectroscopy allowed us to identify the process taking place close to 3.6V in LiPF<sub>6</sub> configuration: Fe(II) from the composites are oxidised and irreversibly complexed by the joint action of HF formed from LiPF<sub>6</sub> and water traces and Cu(I) formed upon charging. Our hypothesis accurately explains the results observed in terms of charge/discharge profiles, capacities provided and capacities evolution upon cycling. Also, our test results testify to the importance of using low contents of copper in the composites and the good properties of LiPF<sub>6</sub> as electrolyte solvent.

**Artículo publicado en *Electrochimica Acta* 61, 2012, Pages 57–63**



#### 4.2.1. Introducción.

The insulating character of the olivine structure LiFePO<sub>4</sub> limits its use as a positive electrode material for lithium ion batteries [1–3]. Carbon produced by a *in situ* pyrolysis of sucrose is seemingly the most effective conductor additive. However, other systems including conducting polymers [4] and metals [5–7] have also been used for this purpose. Such is the case of silver and copper, although the high cost of the former has restricted widespread application. The pioneering work of Scrosatti on copper additive encouraged our group to examine the practical performance of copper/LiFePO<sub>4</sub> nanocomposites in various ways. We observed nanosized copper [6] to be highly effective in improving phosphate performance. In fact, for a small amount of copper (5% in weight), capacities provided by the cells are bigger than that with copper free phosphate. A higher rate capability is observed in the C/10, C/5 and C/2 regimes. On the other hand, the effect of micrometric copper was strongly dependent on the metal content in the composite [8]. Introduction into the system raised the electronic conductivity in the composite but had little influence on the kinetics of the reaction



Also, the metal increased the electrochemical activity of the composite between 3.6 and 4.0 V, where copper is irreversibly oxidised [8-11]. In situ formed Cu(II) ions were found to dissolve in the electrolyte solution and migrate to the lithium electrode, where they deposited as a metallic copper film. Moreover, copper induced electrolyte oxidation close to 3.9 V versus Li/Li<sup>+</sup> in a LiPF<sub>6</sub>/(EC,DMC) configuration. The potential influence of the electrolyte composition was not considered in these preliminary experiments. This led us to devise new tests in order to assess such influence on the practical performance of copper–phosphate nanocomposites. We focused on the lithium electrolyte salt, LiPF<sub>6</sub> or LiClO<sub>4</sub>, and used the same solvent (a mixture of EC and DMC in a 1: 2 v:v ratio).

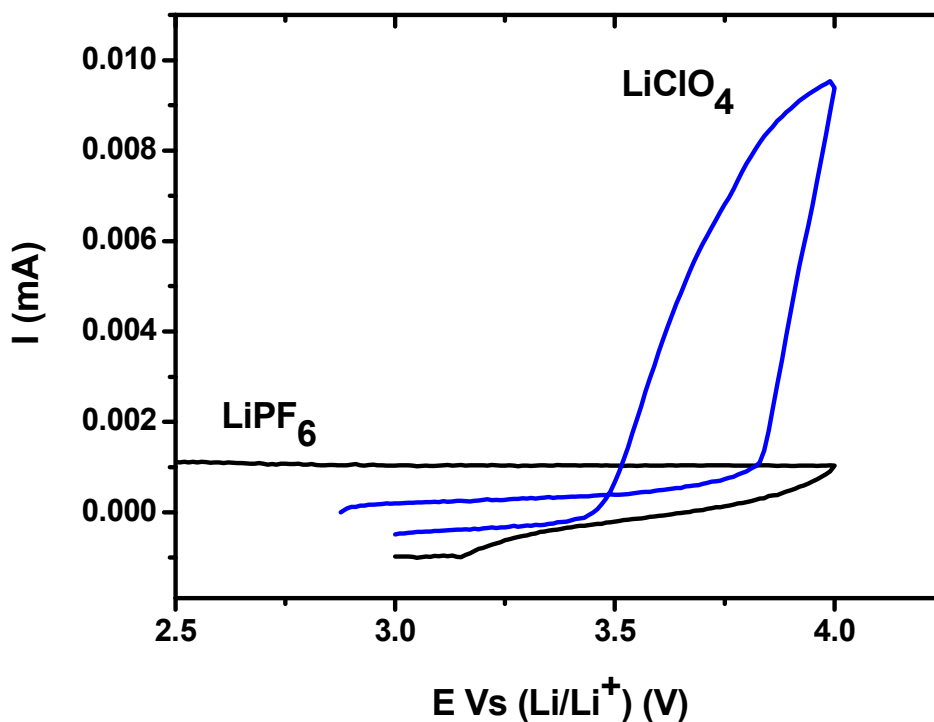
#### 4.2.2. Experimental.

Composites were prepared from nanosized lithium iron phosphate obtained with a fast method [6]. Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composites were obtained by manually mixing copper (*Merck*,  $\phi < 63$  microns) with the nanophosphate in a Cu:LiFePO<sub>4</sub> weight ratio of 5:95 and 10:90, respectively [8]. The total conductivity of the samples was found to be  $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  and  $3.9 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  for the LiFePO<sub>4</sub>, Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite, respectively. Electrochemical measurements were made by using an electrode mixture consisting of active material, carbon black and Teflon in a 85:10:5 proportion by weight. The working electrode consisted of a stainless steel grid onto which approximately 3 mg of mixture was pressed. The electrolytes used were 1 M LiPF<sub>6</sub> and 1 M LiClO<sub>4</sub> (in a 1:2 EC:DMC ratio), respectively. Both the reference electrode and the counter-electrode consisted of a lithium disk. Galvanostatic discharges were done on a McPile controller, using swagelock cells at C/10 (i.e. one mole of lithium was transferred in 10 h). Potentiostatic tests were performed on swagelock cells at  $10 \text{ mV} \cdot 2 \text{ min}^{-1}$ . For electrochemical impedance spectroscopy (EIS), three electrodes cells were made with the composite, gold wire and lithium wire as work, counter and reference electrode, respectively. EIS spectra were obtained over the frequency range 89 kHz to 3 mHz using an EGG PAR 273 A potentiostat coupled to a 1255 Schlumberger Frequency Response Analyzer. The excitation signal was 10 mV peak to peak. The equilibrium potential was assumed to be reached when the drift in open-circuit voltage remained under  $1 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ . Impedance diagrams were fitted by using the software Zplot<sup>®</sup> from Scribner Associate. Iron and copper were determined from atomic absorption measurements made on a Perkin-Elmer instrument.

### 4.2.3. Result and discussion.

#### 4.2.3.1. Stability of LiPF<sub>6</sub> (EC,DMC) and LiClO<sub>4</sub> (EC,DMC) electrolytes in the 3.0–4.0 V window.

Prior to studying the behaviour of the copper/phosphate nanocomposites we explored the stability of our electrolytes in the 3.0–4.0V vs Li/Li<sup>+</sup> voltage window, where reaction (1) takes place. A study on their stability was carried out via potentiostatic tests on pure aluminium foil as no glassy carbon electrodes were available. Aluminium was also selected on the grounds of its widespread use as a current collector for lithium ion batteries. Figure 1 shows the first potentiostatic charge/discharge cycle for both configurations. Since the solvent was the same for both systems, electrolyte stability was associated to the nature of the lithium salt.



**Figure 1.** First potentiostatic cycle for Li/Al cell with (—) 1M LiPF<sub>6</sub> (EC,DMC), (---) 1M LiClO<sub>4</sub> (EC,DMC). Test conditions: 3.0–4.0 V voltage range, 10 mV·min<sup>-1</sup>.

Thus, the anodic wave for LiPF<sub>6</sub> was flat, which indicates that electrolyte was not degraded under the operating conditions used [10,12,13]. This is consistent with the formation of a protective film of AlF<sub>3</sub> at the collector surface [10]. On the other hand, the anodic wave for the LiClO<sub>4</sub>-based cell was observed between 3.8 and 4.0 V. No similar wave was previously observed by some researchers who claim LiClO<sub>4</sub> is a suitable electrolyte for testing LiFePO<sub>4</sub> [13–15]. However, a former study showed sufficiently poor Al to be attacked by LiClO<sub>4</sub> [10]. Copper is also thermodynamically unstable in the potential window where Li is extracted from the phosphate framework. Copper oxidation to either Cu<sup>I</sup> or Cu<sup>II</sup> should take place at 3.56 and 3.62 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, respectively. In an earlier study on LiClO<sub>4</sub>/PC [9], Cu<sup>+</sup> was found to be the main oxidised copper species at 3.5 V and electrolyte oxidation promoted by copper was observed [9]. Our own test of half cells with metallic copper as electrode and LiClO<sub>4</sub> as electrolyte gave dramatic results. Thus, the charge profile (not shown here) was irregularly shaped and contained a very ill-defined pseudoplateau at 3.6 V presumably associated to copper oxidation. Once the cell provided 160 mAh·g<sup>-1</sup> (i.e. 20% of the theoretical capacity for complete oxidation of copper), it short-circuited. This suggests that the electrolyte was oxidized at ca. 3.6 V and that some electrolyte properties such as viscosity and conductivity were severely degraded [9]. Previous studies on LiPF<sub>6</sub> electrolyte and copper electrode based cells [10,11] indicated that Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> are formed above 3.3 V. Table 1 gives the capacity data of own cells based on elemental copper electrodes and LiPF<sub>6</sub>/(EC,DMC) electrolyte operated under a C/10 regime [8].

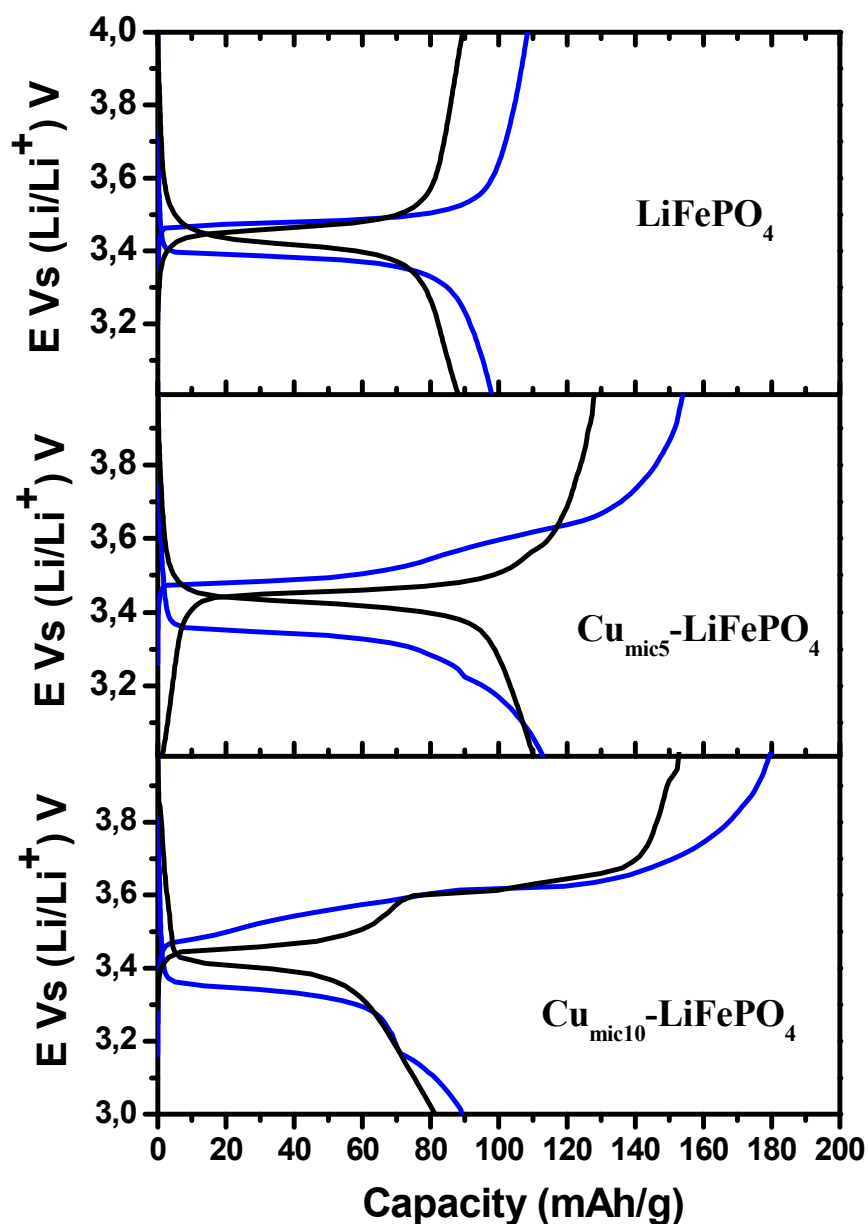
The results were similar to the calculated values for the oxidation of Cu to Cu<sup>2+</sup> (843 mAh·g<sup>-1</sup>), which is irreversible over the studied voltage range [8,10,11]. As shown elsewhere [8], Cu<sup>2+</sup> ions are dissolved in the electrolyte solvent and chemically deposited onto the lithium surface.

Sample	1 <sup>st</sup> Charge Capacity (mAhg <sup>-1</sup> )		1 <sup>st</sup> Discharge Capacity (mAhg <sup>-1</sup> )	
	1 M LiPF <sub>6</sub> (EC, DMC)	1 M LiClO <sub>4</sub> (EC, DMC)	1 M LiPF <sub>6</sub> (EC, DMC)	1 M LiClO <sub>4</sub> (EC, DMC)
LiFePO <sub>4</sub>	89	115	88	98
Cu <sub>mic5</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	128 = 123(5)	155 = 80(55)[19]	110	112 = 90(22)
Cu <sub>mic10</sub> -LiFePO <sub>4</sub>	153 = 70 (70)[10]	189 = 20 (120) [40]	80	90 = 70(20)
Cu	726	*	31	*

Table 1. First charge and discharge capacities of the phosphate or copper based cells under C/10. The values in parenthesis and bracket are the capacities associated to side reactions and polarisation, respectively. \* Data not available for LiClO<sub>4</sub> (EC,DMC).

#### 4.2.3.2. LiFePO<sub>4</sub>- based cells.

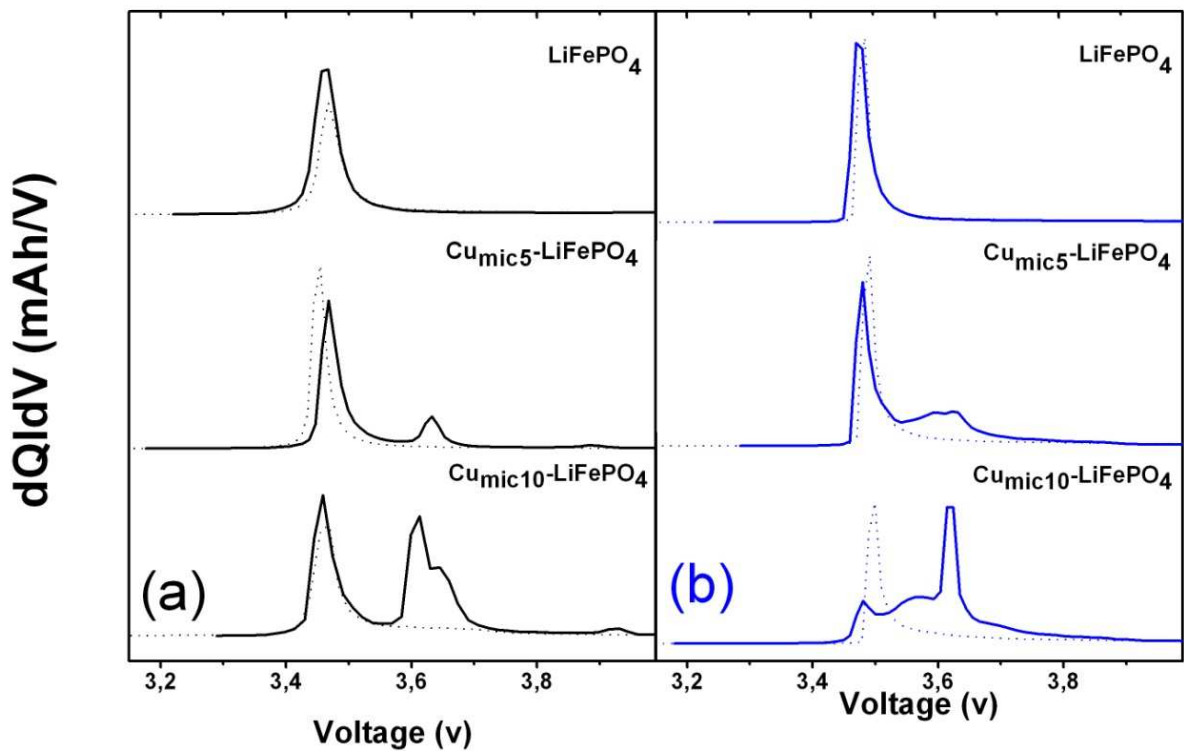
Figure 2 shows the first galvanostatic charge curves for the LiFePO<sub>4</sub>-based cells in the two electrolytes. All charge curves exhibited a voltage pseudoplateau close to 3.5 V consistent with reaction (1). However, the charge capacities obtained were found to depend on the particular electrolyte (Table 1).



**Figure 2.** First galvanostatic cycle for Li/phosphate based electrodes with (—) 1M LiPF<sub>6</sub> (EC,DMC), (---) 1M LiClO<sub>4</sub> (EC,DMC). Test conditions: 3.0–4.0 V voltage range, C/10 regime.

Thus, the LiClO<sub>4</sub>-based cells delivered 26 mAh·g<sup>-1</sup> more than the LiPF<sub>6</sub>-based cells. The derivative of these curves are shown in Figures 3a and 3b. On charging, both cells exhibited a strong peak at 3.46–3.47 V by effect of reaction (1) (Table 2). Figure 2 also

shows the first discharge curves for the two cells. The profiles contain a wide pseudoplateau close to 3.4 V which is flatter for LiClO<sub>4</sub> and can be assigned to the reverse of reaction (1), *i.e.* to insertion of lithium into the heterosite structure. Interestingly, the charge and discharge capacities contain a single term due to reaction (1), which, as shown below, is not the case with the copper/phosphate composites.



**Figure 3.** First derivatives of the (—) first and (---) fifth galvanostatic charge curves for phosphate based electrodes with different electrolytes: a) 1M LiPF<sub>6</sub> (EC,DMC) and b) 1M LiClO<sub>4</sub> (EC,DMC).

Sample	Electrolyte	1 <sup>st</sup> charge pseudoplateau Voltage (E Vs (Li/Li <sup>+</sup> )/V)	1 <sup>st</sup> Discharge pseudoplateau Voltage (E Vs (Li/Li <sup>+</sup> )/V)	1 <sup>st</sup> cycle $\Delta E_p$ /mV	1 <sup>st</sup> charge pseudoplateau Voltage (E Vs (Li/Li <sup>+</sup> )/V)	5 <sup>th</sup> discharge pseudoplateau (E vs (Li/Li <sup>+</sup> )/V)
LiFePO <sub>4</sub>	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DMC)	3.46	3.42	40	3.47	3.41
Cu <sub>mic5</sub> -LiFePO <sub>4</sub>		3.47, 3.57	3.42	50	3.45	3.42
Cu <sub>mic10</sub> -LiFePO <sub>4</sub>		3.46, 3.61, 3.65, 3.93	3.40	60	3.47	3.41
LiFePO <sub>4</sub>	1M LiClO <sub>4</sub> (EC:DMC)	3.47	3.38	90	3.48	3.38
Cu <sub>mic5</sub> -LiFePO <sub>4</sub>		3.48, 3.6, 3.63	3.20, 3.34	140	3.49	3.24, 3.36
Cu <sub>mic10</sub> -LiFePO <sub>4</sub>		3.48, 3.55, 3.61	3.17, 3.33	150	3.50	3.14, 3.36
Cu <sup>a</sup>	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DMC)	3.62, 3.73	3.49, 3.17	-	-	-

**Table 2.** Pseudoplateau voltages found in the first cycle of the phosphate based cells under different current regimes. <sup>a</sup>The copper cell is included for comparison.

The potential difference between oxidation and reduction processes,  $\Delta E_p$ , was 40 mV and 90 mV for LiPF<sub>6</sub> and LiClO<sub>4</sub>, and is consistent with the above described instability in the LiClO<sub>4</sub>-based electrolyte. Surprisingly, however, the first charge capacity for this electrolyte exceeded that for LiPF<sub>6</sub> by 26 mAh·g<sup>-1</sup>. This disparate behaviour for the same compound in the two electrolytes should be ascribed to a difference in *chemical* behaviour rather than *electrochemical* behaviour when the phosphate contacts the electrolyte. Thus, the presence of water traces in the phosphate can lead to the formation of HF (from LiPF<sub>6</sub>) [13–16] that subsequently attack the phosphate according to the following irreversible reaction:



Thus, chemical reaction (2) also influences electrode performance by causing a loss of active material [13–16]. However, the reaction only occurs over the first few cycles since capacity delivered by the LiPF<sub>6</sub> cells rapidly levels off at ca. 75 mAh·g<sup>-1</sup>. This indicates that, after a few cycles, no more electroactive material is removed since HF is



consumed in reaction (2). Besides, the capacities delivered by the LiClO<sub>4</sub>-based cells are initially higher than those of the LiPF<sub>6</sub>-based cells; the former, however, undergo continuous fading and fall below those for LiPF<sub>6</sub>/(EC,DMC) in the 17<sup>th</sup> cycle. Indeed, the electrolyte solvent in our LiClO<sub>4</sub>-based cells continuously decomposes upon charging, thereby impairing electrochemical performance. This is also consistent with the  $\Delta E_p$  values measured after five cycles, which were higher with LiClO<sub>4</sub> than with LiPF<sub>6</sub> (Table 2).

#### 4.2.3.3. Copper/LiFePO<sub>4</sub>-based cells.

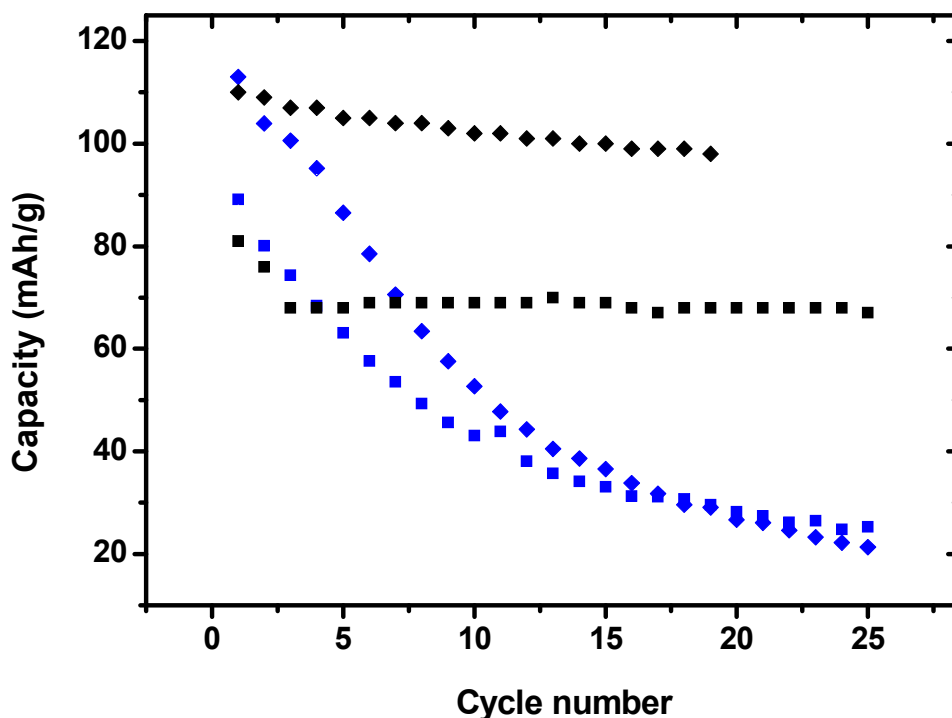
##### 4.2.3.3.1. LiPF<sub>6</sub> electrolyte.

The first cycle for the Cu<sub>micX</sub>-LiFePO<sub>4</sub> (X=5,10) based electrodes, shown in Figure 2, exhibited several steps. Table 2 collects the corresponding voltages. The pseudoplateaux for the Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> system were located at 3.47 and 3.57 V, whereas those for the Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> sample appeared in the regions at 3.46, 3.61 and 3.93 V. The derivative of these curves (Figure 3) exhibited new peaks together with that expected at 3.46–3.47V (reaction 1). These additional peaks grew stronger with increase in copper content. A peak at 3.57V was observed for a copper content of 5% that splitted in two at 3.61 and 3.65V when the copper content was raised to 10%. These peaks can be tentatively assigned to copper oxidation on the grounds of the similarity between these voltages and those observed by other authors [10–12]. An additional peak close to 3.9V was observed for both composites and can correspond to copper-catalysed oxidation of the electrolyte [8]. As a result of this additional copper induced electroactivity, cells based on these nanocomposites provide higher capacities than free copper in the charge phase (Table 1). The different steps observed during the charge process are shown in Table 1 as two or more contributions associated to different features of the curve profiles (viz. pseudoplateaux and polarisation). The contributions shown correspond to the different regions where the derivative peaks appeared.

The first pseudoplateau is unambiguously associated to reaction (1). In fact, the first derivatives of the fifth charge (Figure 3) only exhibited one detectable peak, close to 3.5V, the other peaks present in the first charge vanishing upon derivation. Therefore, the new bands in the first charge must involve reactions promoted by the presence of metal copper. However, once copper is oxidised, and removed from the electrode to a greater or lesser extent, its influence should disappear. An analysis of this region at the first charge clearly shows that using 5% Cu is more effective than using 10% Cu. In fact, the capacity values provided by this pseudoplateau were smaller for the Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> than for pure LiFePO<sub>4</sub> (70 mAh·g<sup>-1</sup> vs 89 mAh·g<sup>-1</sup>).

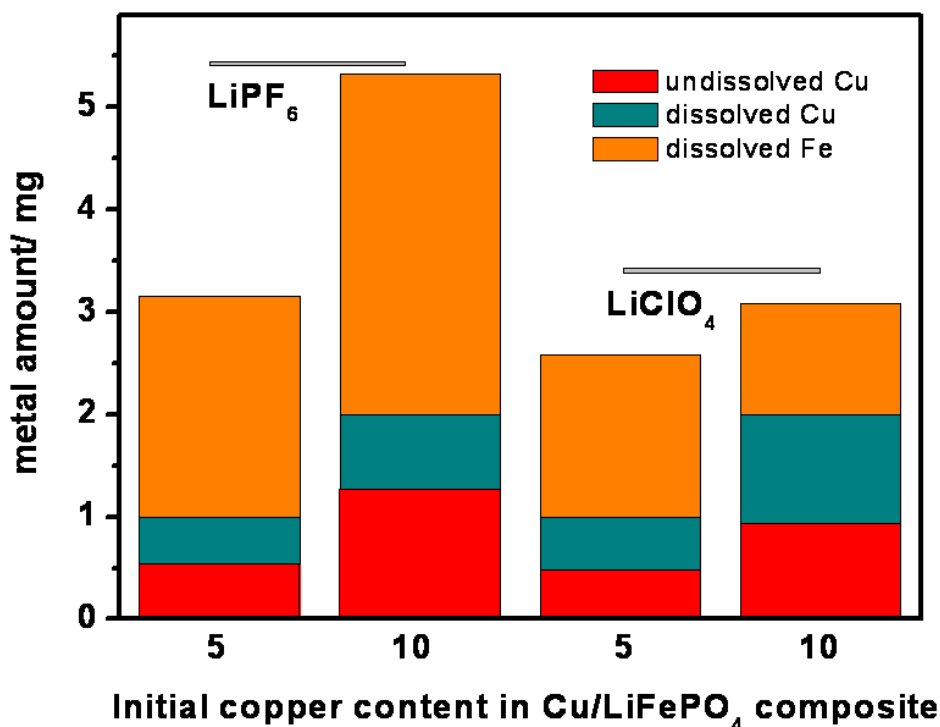
The next pseudoplateau was close to 3.6 V. The capacities involved were rather different from those calculated for the complete oxidation of copper present in the composites. The theoretical values were 18 mAh·g<sup>-1</sup> for a Cu content of 5% and 36 mAh·g<sup>-1</sup> for one of 10%. The difference was more accused at higher copper contents. One interesting feature of the profiles was the charge crossed during cell polarisation, which was directly proportional to the copper content (Table 1); thus, doubling copper content doubled capacity. Copper oxidation by itself cannot account for the characteristics of the charge profiles. Figure 2 shows the first discharges for the two electrodes. The voltage of the pseudoplateau for the reverse reaction (1) and the resulting capacity provided were strongly dependent on the copper content (Table 1 and 2). Thus, the Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> based electrodes exhibited higher polarization than the Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> based electrodes.

Figure 4 shows the variation of cell capacity upon cycling. The best performance in this respect was that of Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> (Table 1), the capacity of which remained virtually constant and as high as 100 mAh·g<sup>-1</sup>, after repeated cycling. On the other hand, the Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite exhibited an initial loss of capacity before it levelled off at approximately 70 mAh·g<sup>-1</sup>.



**Figure 4.** Variation of the cell discharge capacity for cells based on the studied phosphates: (◆) Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, (■) Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> with LiClO<sub>4</sub> (EC, DMC), (◆) Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, (■) Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> with LiPF<sub>6</sub> (EC, DMC).

The assumption that copper was dissolved upon charging was confirmed by using AAS to measure the amount of copper in the electrolyte after the first charge. The results for both copper/LiFePO<sub>4</sub> composites are shown in Figure 5. The copper proportions transferred from the composite to the solution were found to depend on the initial copper content: 50% and 37% for Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, respectively. Based on these results, the capacities for the Cu→Cu(II) oxidation reaction are only similar to the experimental values for the Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite, which indicates that other faradaic processes occur at higher copper contents.



**Figure 5.** Copper and iron contents in the electrolyte and/or composite electrodes after one charge in 1M LiPF<sub>6</sub> (EC,DMC) or 1M LiClO<sub>4</sub> (EC,DMC). The metal contents are calculated on a basis of an initial copper amount equal to 1 mg (for Cu<sub>mic5</sub>—LiFePO<sub>4</sub>) or 2 mg (for Cu<sub>mic10</sub>—LiFePO<sub>4</sub>).

In order to explain the differences in the profiles of Fig. 2 and 4, we made EIS measurements of the composite electrodes at OCV and after five cycles. However, we could not obtain the spectra for the Cu<sub>mic10</sub>—LiFePO<sub>4</sub> electrode since the cell voltage failed to level off. This indicates the occurrence of a fast reaction taking place at the interface due to the presence of such a high content in copper. We confirmed that copper is inert against HF at r.t. However, if the metal is present in a relatively large amount in the medium, then it may be able to catalyse reaction (2) and prevent the electrolyte/electrode interface from stabilizing.

Figure 6 shows the Nyquist diagram for the Cu<sub>mic5</sub>—LiFePO<sub>4</sub> composite in LiPF<sub>6</sub> at various electrochemical states. The diagram failed to interpret the classic Randles

model [17], but did interpret a modified Randles equivalent circuit using a resistor/capacitor combination [18,19]. The additional dipole may have resulted from two different physical processes.

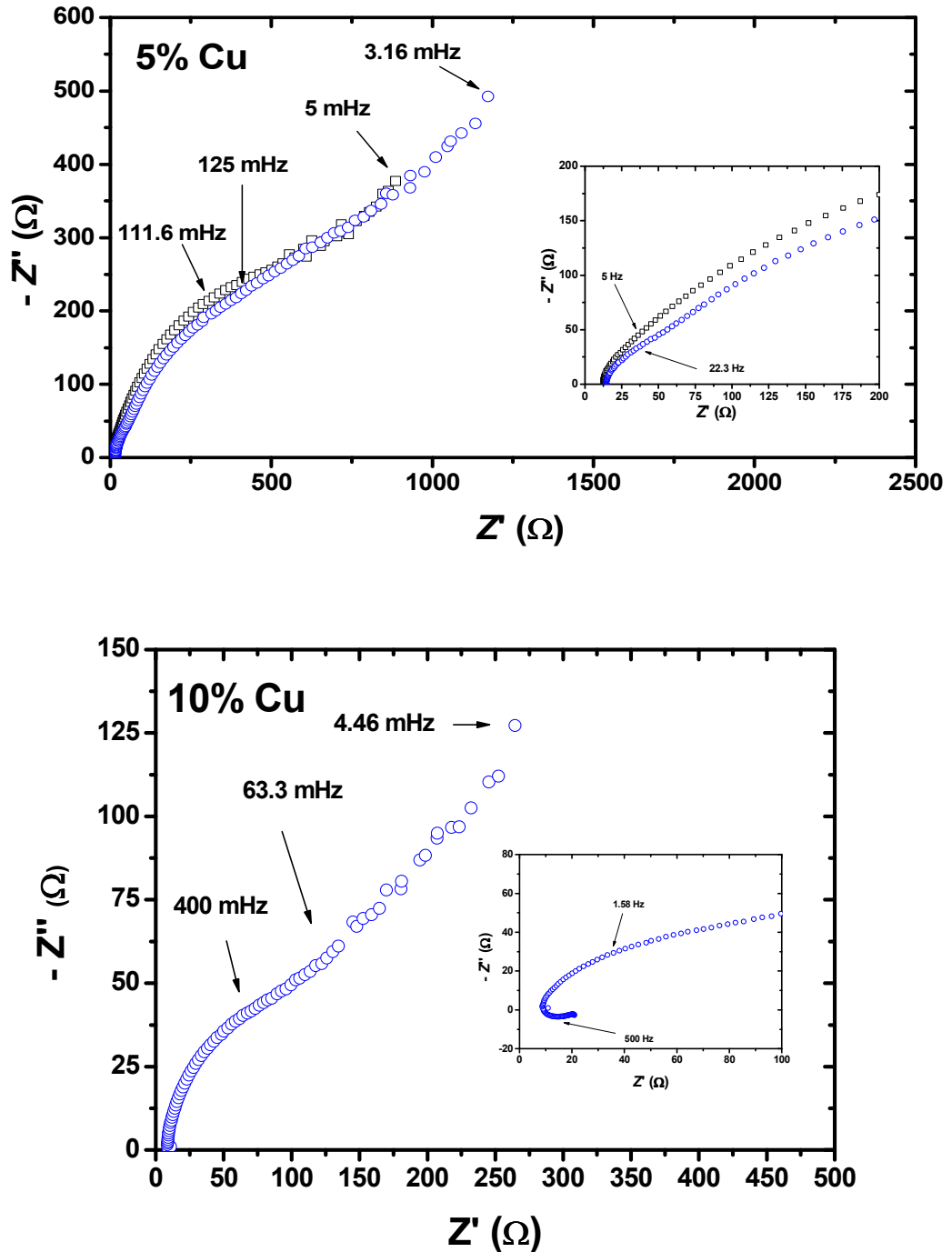
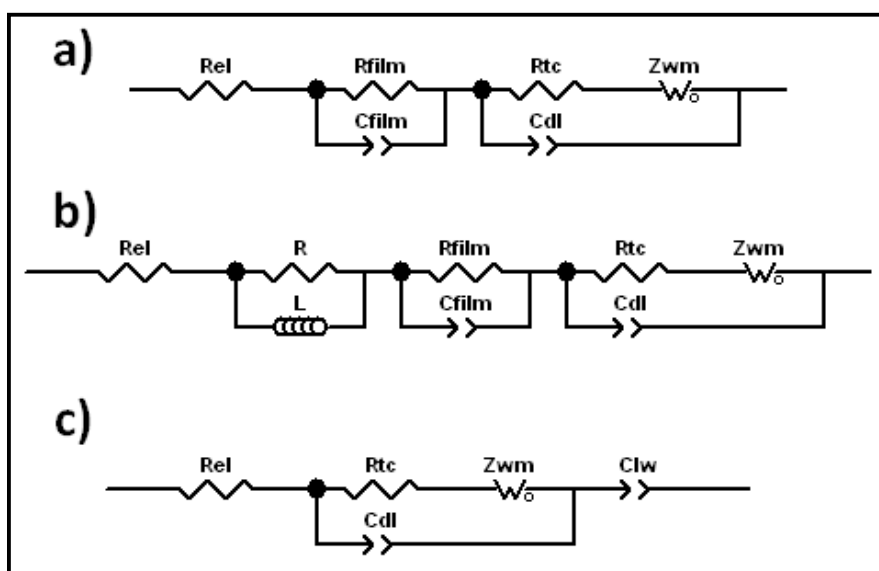


Figure 6. Nyquist plots for cells based on copper/LiFePO<sub>4</sub> composites with LiPF<sub>6</sub> (EC,DMC): (□) OCV, (○) after five cycles.

One is adsorption of lithium ions or other species onto the electrode surface without charge transfer [20]. The other is the formation of an ionically conducting, but electronically insulating, surface layer on the electrode (a solid electrolyte interface, SEI) [21,22].

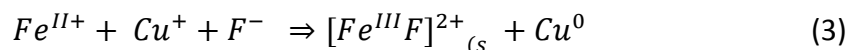
The Nyquist plots for Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> fitted a SEI modified Randles model quite well (Fig. 7a). Table 3 shows the parameter values obtained by fitting the plots to such as model. The capacitance values associated to the first and second half-circle in both states of charge confirmed the accuracy of the model, and were associated to C<sub>film</sub> and C<sub>dl</sub>, respectively.



**Figure 7.** Equivalent circuits for the derived Randles models discussed in the text.

Interestingly, the spectra obtained after five cycles exhibited a virtually identical  $R_{tc}$  value, which is consistent with the similarity in the capacities provided by this cell configuration in the 1<sup>st</sup> and the 5<sup>th</sup> cycle. On the other hand, the film resistance decreased from 55 to 30  $\Omega$  after 5 cycles. This is not surprising if we consider that, after five cycles (Figure 3), copper was partially removed from the electrode, so the film promoted by its presence should obviously be thinner. Therefore, it is reasonable to assume that copper promotes the formation of the SEI. Finally, as noted elsewhere

[8], the conductivity of the bulk composite is increased by the addition of copper. This accounts for the good electrochemical performance of the composite. As stated above, the Cu<sub>mic10</sub>—LiFePO<sub>4</sub> electrode interface failed to stabilise upon immersion in LiPF<sub>6</sub>. After five cycles, however, the potential stabilised to an extent affording EIS measurements. The corresponding Nyquist spectra were quite revealing (Figure 6). A new, quite unusual, first inductive half-circle was observed between 43 kHz and 70 Hz, (inset in Figure 6), followed by two half-circles that were ascribed to the SEI modified Randles model (Fig. 7b). No inductive loop had previously been observed in EIS studies on battery materials except in a recent study of electrodeposited manganese oxides at intermediate frequencies that was due to changes in electrode porosity [23]. The origin for the inductive half-circle may be a corrosion phenomenon involving copper as it becomes apparent only at relatively high copper content. In fact, there was no inductive loop in the Nyquist diagrams for the Cu<sub>mic5</sub>—LiFePO<sub>4</sub> composite (Fig. 6). We suggest that, during the charge process, copper may be oxidised to a monovalent state [9-11], so the simultaneous presence of Cu(I) and HF may give rise to the following redox reaction:



As copper is oxidised at the composite surface, Fe(II) from the Cu/LiFePO<sub>4</sub> composite is chelated by fluoride ions and removed from the electrode. Thus, we determined the iron content in the electrolyte after cycling. Figure 5 shows the results for both composite-based electrodes. The amount of dissolved iron was directly proportional to that of copper present in the electrolyte, which confirms our hypothesis about the occurrence of reaction (3). This reaction must take place at the electrode surface judging by some of the phenomena observed during cycling. Thus, the second pseudoplateau obtained during the first charge of the copper/LiFePO<sub>4</sub> composites contains a contribution of Fe(II) oxidised in reaction (3) next to a contribution of copper reoxidation since the voltage value affords re-formation of copper ions. This reaction scheme is consistent with the splitting in the peak at around 3.62 V in Figure 3.

Therefore, the capacity associated with this region is higher than that expected for copper oxidation from the composite. The effect is more marked with a 10% Cu content in the composite (Fig. 2 and 3). Moreover, reaction (3) leads to irreversible extraction of iron from the composite, so the metal cannot be reincorporated in the electrode during the discharge process. As a result, the first discharge capacity is always smaller than the combination of the first two charge pseudoplateaux. The results of Table 2 testify to the accuracy of these statements. Furthermore, an increased content in copper facilitates reaction (3), thus increasing the importance of the second charge pseudoplateau and bulk reverse reaction (1). Therefore, our statement regarding the influence of copper seems to be correct as well. The electrical parameters (Table 3) are also consistent with our hypothesis: surface copper is removed by effect of cycling, but a substantial portion of metal (in the bulk) remains on the electrode (see Figure 5).

Electrode	Salt	Electrode State	$R_{tc}$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ (F)	$R_{film}$ ( $\Omega$ )	$C_{film}$ (F)	Other Elements <sup>a</sup>
$Cu_{mic5}$ -LiFePO <sub>4</sub>	1M LiPF <sub>6</sub>	OCV	520	$2.0 \cdot 10^{-3}$	55	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-
		After 5 cycles	580	$2.0 \cdot 10^{-3}$	30	$5.0 \cdot 10^{-4}$	-
$Cu_{mic10}$ -LiFePO <sub>4</sub>		After 5 cycles	24	$2.0 \cdot 10^{-3}$	101	$7.0 \cdot 10^{-3}$	R = 10 $\Omega$ , L = $6.8 \cdot 10^{-4}$ H
$Cu_{mic5}$ -LiFePO <sub>4</sub>	1M LiClO <sub>4</sub>	OCV	13	$9.0 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
		After 5 cycles	430	$6.9 \cdot 10^{-3}$	5	$4.7 \cdot 10^{-5}$	-
$Cu_{mic10}$ -LiFePO <sub>4</sub>		OCV	5316	$5.3 \cdot 10^{-4}$	43	$6.7 \cdot 10^{-5}$	-
		After 5 cycles	4650	$7.5 \cdot 10^{-4}$	580	$1.7 \cdot 10^{-5}$	-

**Table 3.** Interfacial electrical parameters derived from the Nyquist plots of Figures 6 and 8. <sup>a</sup>Discussed in the text.

This is consistent with the low value of  $R_{tc}$  for  $Cu_{mic10}$ -LiFePO<sub>4</sub> relative to  $Cu_{mic5}$ -LiFePO<sub>4</sub> after five cycles. On the other hand, film resistance in  $Cu_{mic10}$ -LiFePO<sub>4</sub>



must be higher than in Cu<sub>mic5</sub>–LiFePO<sub>4</sub> since reaction (3) gives degradation products that hinder diffusion of lithium ions.

#### 4.2.3.3.2. LiPF<sub>6</sub> electrolyte.

Figure 2 also shows the first charge/discharge cycle for the composite-based electrodes in a LiClO<sub>4</sub>/(EC,DMC) configuration. Table 2 exposes the different step voltage ranges found. Interestingly, the new steps for Cu<sub>mic5</sub>–LiFePO<sub>4</sub> appear at similar voltages to those for LiPF<sub>6</sub>. Moreover, the charge profile for Cu<sub>mic10</sub>–LiFePO<sub>4</sub> is rather complex and seemingly contains two ill-defined pseudoplateaux at 3.48 and 3.55–3.61 V, respectively. The derivatives of the Cu<sub>mic5</sub>–LiFePO<sub>4</sub> curves (Fig. 3) contain two peaks at 3.6 and 3.63 V. Doubling the amount of the metal causes both peaks to grow (especially that at the higher voltage).

Atomic absorption spectroscopy was again used to check copper dissolution from the composites. As shown in Figure 5, copper was detected in the electrolyte after the half-cell was charged, and removed in proportions close to 50% and not dependent on the particular composite. This proportion is higher than that found in the LiPF<sub>6</sub> electrolyte. Furthermore, the capacities corresponding to the ill-defined pseudoplateau around 3.55–3.6 V and the copper content of the composite were unequivocally linearly related, so copper was dissolved in the electrolyte. Clearly, the origin of this pseudoplateau and the peaks of Figure 3 is dissolved copper in the system. However, the capacity of this pseudoplateau differs markedly from the calculated value for oxidized copper, the difference being more marked at the higher copper content. It has also been reported that metallic copper catalyses the alteration of the alkylcarbonate-based electrolyte [9] and our electrodes contained a very large amount of residual metallic copper after one charge (ca. 50% of its initial content at OCV). Therefore, some copper present in the composite is initially oxidised and provides a peak close to 3.61 V. Next, the electrolyte is oxidised with the aid of remaining metallic copper, which provides a second peak at ca. 3.63 V. Nevertheless,

the amount of charge crossed during cell polarisation, which remains directly proportional to the copper content (Table 1), is greater with LiClO<sub>4</sub> than with LiPF<sub>6</sub>.

Figure 5 also shows the amount of iron dissolved, which falls in a similar range (8.3 and 6.0% for Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, respectively). Thus, the presence of copper does not induce a reaction like (3), which is consistent with the different complexation properties of fluoride and perchlorate anions. Furthermore, these data suggest that copper protects iron from dissolution, as confirmed later on.

The first discharges are quite similar for both composites and contain a pseudoplateau at 3.3 V [reverse of reaction (1)] and an additional one in the 3.17–3.20 V region that provides 20 mAh·g<sup>-1</sup> irrespective of the copper content. Thus, the total discharge capacities delivered by the LiClO<sub>4</sub> based cells are similar to or 10 mAh·g<sup>-1</sup> higher than, those provided by LiPF<sub>6</sub>. It is therefore the electrolyte (which is being degraded) rather than the copper content which influences the discharges (Tables 1 and 2). For example, the Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> based electrodes with a LiClO<sub>4</sub> configuration exhibit higher polarization than Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> in LiPF<sub>6</sub> based cells. This is consistent with the severe deterioration in the LiClO<sub>4</sub> based electrolyte—which is worsened by the presence of copper in the electrode—relative to the less aggressive effect in the LiPF<sub>6</sub> configuration. Finally, Fig. 4 illustrates the dependence of cell capacity with the number of cycles; as can be seen, the capacity fades in a continuous manner on cycling.

The EIS study of the LiClO<sub>4</sub> based cells with a Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> electrode exposed important facts. Thus, the Nyquist plots obtained at OCV (Figure 8) fitted an equivalent circuit following a Randles classic model with an additional capacitance (Fig. 7c). Therefore, no interfacial phenomena associated to an SEI or adsorption film were present at OCV (Table 3). This is suggestive with a protective role of copper [24] in this particular configuration with LiClO<sub>4</sub>. In addition, introducing copper in the composite reduces R<sub>tc</sub>. After five cycles, however, the electrode develops a thick, resistive film, consistent with the above-described electrolyte degradation, that considerably

increases transfer charge resistance, consistent with the observed capacity loss upon cycling (Fig. 4).

The poor performance of the Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> composite can also be explained in terms of its Nyquist plots. The interface is strongly altered by contact with the electrolyte. Thus, the electrode develops a highly resistive film and exhibits an extremely high  $R_{tc}$  value (Fig. 8, Table 3) at OCV. This is consistent with electrolyte degradation, which is catalysed by the increased amount of copper present. This degradation reaction causes a large amount of charge to cross the electrode during the first charge; as a result, a substantial portion of the capacity delivered at 3.6 V comes from this reaction. The net effect is a decline in electrolyte properties. Moreover, because the electrolyte oxidation does not stop after the first cycle, the cells continue to undergo extremely high capacity losses upon cycling. Thus, electrical parameter values increase after five cycles, which is consistent with the formation of a thick film by effect of electrolyte degradation. Furthermore, as suggested by Fig. 5, the presence of this film must hinder dissolution of iron species.

Finally, with both electrolytes, LiPF<sub>6</sub> and LiClO<sub>4</sub>, we cannot discard an effect of elemental copper formed by interaction between copper ions and the lithium electrode during cycling. In fact, the more copper ions are present in the electrolyte, the more elemental copper is formed onto the negative electrode and the more likely the cell is to short-circuit. Therefore, the capacity can be expected to fade faster with LiClO<sub>4</sub> than with LiPF<sub>6</sub>.

#### 4.2.4. Conclusions.

In recent work, we showed Cu/LiFePO<sub>4</sub> composites containing 5% copper to exhibit good electrochemical performance when used with an LiPF<sub>6</sub> electrolyte [8]. In this work, we extended the previous study by examining the influence of LiClO<sub>4</sub> and LiPF<sub>6</sub> electrolytes on electrochemical activity in these composites. We found LiPF<sub>6</sub> to cause corrosion of the composite via reaction (2). However, the LiClO<sub>4</sub> based electrolyte is altered upon charging, and to detract from cell cycling properties relative

to LiPF<sub>6</sub> as a result. We examined the different processes occurring during the first few charge/discharge cycles of copper/phosphate electrodes.

The charge process includes several well-known reactions, namely: reaction (1), which involves deinsertion of lithium from the phosphate and takes place at *ca.* 3.5 V vs Li<sup>+</sup>/Li; and copper oxidation, which occurs at *ca.* 3.6 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Additional processes take place at intermediate voltages (for LiClO<sub>4</sub>) or close to 3.9 V (for LiPF<sub>6</sub>) which have been related to various copper-assisted electrolyte oxidation mechanisms. Furthermore, with the LiPF<sub>6</sub> electrolyte, reaction (3) takes place at intermediate potentials. This reaction facilitates Fe(II) complexation by fluoride ions present in the bulk medium and accounts for a substantial loss of electroactive material in the first cycle.

With LiPF<sub>6</sub>, cell capacity levels off after the first charge. With LiClO<sub>4</sub>, iron dissolution is observed, albeit to a lesser extent than with LiPF<sub>6</sub>. Furthermore, the capacity fades in a continuous manner by effect of permanent degradation of the electrolyte properties. Finally, potential short-circuiting of the cell by effect of the deposition of copper onto the negative electrode may also be behind this abrupt capacity decay.

### 4.2.5. Acknowledgements.

This work was supported by CICYT (MAT2008-03160 and MAT2010-16440), European Union, Junta de Andalucía (Group FQM 175) and the José Castillejo Program (MEC, Spain). The authors acknowledge Dr. Dikra Chaara for carrying out the Atomic Absorption experiments.

### 4.2.6. References.

[1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1609.

- [2] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan, J. Santos-Peña in: S.G. Pandalai (Ed.), *Recent Research Development in Electrochemistry*, Transworld Research Network Ed. (Kerala, India), 2005, pp 225-256 (ISBN 81-7895-183-5); S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 252 ; S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) A231; S. Franger, C. Bourbon, F. LeCras, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1024.
- [3] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O. Thomas, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41.
- [4] G.X. Wang, L. Yang, Y. Chen, J.Z. Wang, S. Bewlay, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4649.
- [5] F. Croce, A. D'Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A47.
- [6] A. Caballero, M. Cruz-Yusta, J. Morales, J. Santos-Peña, E. Rodríguez-Castellón, *Eur. J. Inorg. Chem.* 9 (2006) 1758.
- [7] K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, K.T. Kang, H.G. Kim, *Solid State Commun.* 129 (2004) 311.
- [8] J. Morales, J. Santos-Peña, E. Rodríguez-Castellón, S. Franger, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 920.
- [9] J. Kawakita, K. Kobayashi, *J. Power Sources* 101 (2001) 47.
- [10] C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe, *J. Power Sources* 68 (1997) 301-303.
- [11] S.T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.K. Sun, H. Yashiro, *Electrochim. Acta* 55 (2009) 288.
- [12] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics* 69 (3–4) (1994) 293.
- [13] F. Sauvage, L. Laffont, J.M. Tarascon, E. Baudrin, *J. Power Sources* 175 (2008) 495.

- [14] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, J. Power Sources 165 (2007) 491.
- [15] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, J. Power Sources 174 (2007) 1241.
- [16] D. Aurbach, Y. Gofer, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 3529.
- [17] C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 343.
- [18] M.G.S.R. Thomas, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1521.
- [19] S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J.-P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochim. Acta 48 (2003) 891.
- [20] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 2657.
- [21] C.A.C. Sequeira, A. Hooper, Solid State Ionics (9–10) (1983) 1131.
- [22] D. Fauteux, Solid State Ionics 17 (1985) 133.
- [23] J.B. Arnott, G.J. Browning, S.W. Donne, J. Electrochem. Soc. 153 (7) (2006) A1332.
- [24] J. Morales, R. Trócoli, E. Rodríguez-Castellón, S. Franger, J. Santos-Peña, J. Electroanal. Chem. 631 (1–2) (2009) 29.



### 4.3. A $\text{LiFePO}_4$ -Based Cell with $\text{Li}_x(\text{Mg})$ as Lithium Storage Negative Electrode.

Lithium was electroplated on a fresh magnesium surface. The deposit was tested as a negative electrode in a cell containing  $\text{LiFePO}_4$  as a positive electrode. The reactions that took place on charging the cell were total conversion of phospholivine into a heterosite structure and lithium deposition onto  $\text{Li}(\text{Mg})$ . On discharging, the heterosite phase was partially converted to  $\text{LiFePO}_4$  and lithium extracted from the  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  electrode. The performance of this cell surpassed that of lithium foil as an electrode, providing higher capacities under C/10 and C/5 regimes. Several factors associated with the  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  surface and the Li/Mg interface account for this good behavior.

**Artículo publicado en *Electrochemical and Solid-State Letters*,  
12 (7) A145-A149 (2009)**



### 4.3.1. Introduccion.

Early research into secondary batteries showed lithium to be the most attractive material for negative electrodes [1]. The high volumetric and gravimetric energy density of lithium, associated with its strong reducing power and lightness, allowed the development of a class of devices with various potential uses. However, lithium batteries exhibited serious drawbacks, including safety problems (cell manufacturing and thermal runaway) and dendrite-limited cycling [2-4]. In the 1990s, the concept of rocking-chair (lithium ion) based cells having a lithium-containing insertion electrode rather than lithium gained widespread acceptance [5]. Despite its initial success, research into lithium negative electrodes is still underway. Dendrite nucleation has been partially mitigated by controlling the properties of the electrolyte/electrode interfaces. For instance, the presence of HF, CO<sub>2</sub>, or salts improves the cycling performance of lithium [6-8]. Some studies have focused on the nature and formation mechanism of species at lithium surfaces upon contact with organic solvent electrolytes [4,7,9,10]. Electroplating of lithium is of interest in this context by virtue of the morphology and thickness of lithium films (both of which influence the reactions at electrolyte/lithium surfaces) being controllable through the electrodeposition conditions [9,11-15]. Control of the lithium film thickness is also important in manufacturing thin batteries containing solid electrolytes. Gireaud et al. [16] approached the lithium metal stripping/plating mechanism in metallurgical terms and found the smoothness of the lithium films to significantly influence their electrochemical performance. Dey et al. [17] studied the electrochemical reaction of lithium with magnesium in nonaqueous cells at room temperature. Later, using cyclic voltammetry, Shi et al. [18] examined the electrochemical properties of Li-Mg alloys prepared by direct alloying through the melting of metal and also by chemical vapor deposition procedures. They obtained high diffusion coefficients for Li atoms, thus suggesting good performance in lithium cells. Kim et al. [19] tested Mg powders as electrodes in lithium batteries with poor results for rate capability and life cycles. Mg alloyed with Ni showed enhanced cycling performance compared with pure Mg. [19] No reference to the use of pure magnesium foil in room-temperature lithium batteries

appears to exist. In this work, we addressed the metallurgical approach to lithium deposition onto a smooth surface of magnesium metal. Our results confirm that electrodeposited lithium thin films can provide effective dendrite-free negative electrodes as long as some specific requirements are met. Testing of a complete cell with LiFePO<sub>4</sub> as a positive electrode revealed the beneficial effects of electroplated lithium on fast-cycling lithium-ion electrodes.

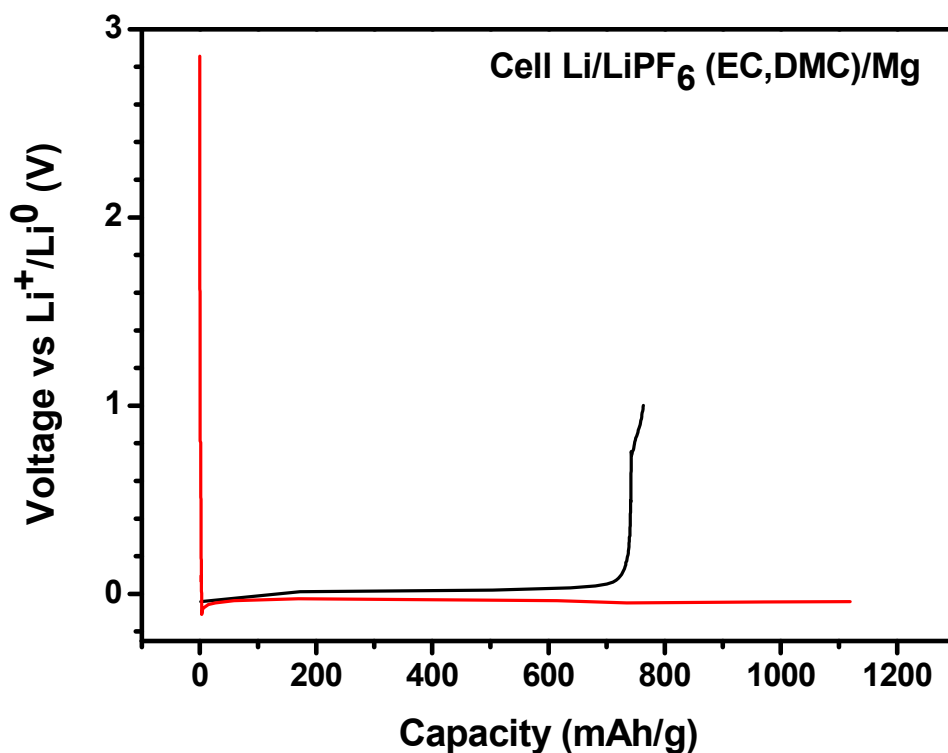
#### 4.3.2. Experimental.

Magnesium foil (99.99%, 3 mm wide, 0.2 mm thick) was supplied by Panreac. Foil sheets were polished prior to testing to remove the oxide film usually formed on their surface. Magnesium powder (98%), nanosized lithium iron phosphate, and mesocarbon microbeads (MCMB) were supplied by Panreac, Phostech Lithium Canada, and Osaka gas, respectively. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Siemens D5000 X-ray diffractometer using Cu K $\alpha$  radiation and a graphite monochromator. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained with a JEOL JSM 6300 microscope equipped with an energy dispersive X-ray analyzer. Electrochemical measurements were made with a two-electrode cell. The electrolyte used was Merck battery electrolyte LP 40, which consists of 1 M LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) in a 1:1 w/w ratio. Swagelok cells were built with lithium foil [or Li(Mg)] as reference and counter electrodes and with magnesium foil (or nanosized LiFePO<sub>4</sub>) as a working electrode. In the former case, a magnesium film typically 12 mm long and weighing ca. 18 mg was pressed on a stainless steel grid. Cycling was done at 1.67 mAcm<sup>-2</sup>. For the LiFePO<sub>4</sub>-based cells, a positive electrode mixture was made from an active material, carbon black, and Teflon in a 85:12:3 weight proportion, which was subsequently pressed on stainless steel. The amount of lithium iron phosphate used was that needed to maintain a Li(Mg)/LiFePO<sub>4</sub> weight ratio of 4:1 or an MCMB/LiFePO<sub>4</sub> weight ratio of 2:1. A coin cell configuration was used for the extensive cycling of the Li(Mg)/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell under a C/10 or C/5 regime. Electrochemical measurements were controlled via a MacPile II or an Arbin potentiostat–galvanostat. XRD patterns were obtained from electrodes tested in Swagelok-type cells that were galvanostatically charged and discharged under a

C/10 or C/20 regime. Electrodes were dismantled in a dry glove box and covered with plastic on the sample holder prior to recording of their XRD patterns.

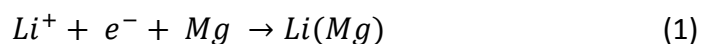
#### 4.3.3. Result and Discussion.

Figure 1 shows the first galvanostatic discharge/charge cycle of a Li/Mg Swagelok-type cell as recorded under a C/20 regime ( $1.67 \text{ mA cm}^{-2}$ ). After an abrupt drop in voltage from open-circuit voltage, a plateau developed close to  $-50 \text{ mV}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . One possible reaction that takes place at the plateau is alloying of lithium with magnesium [17,19].

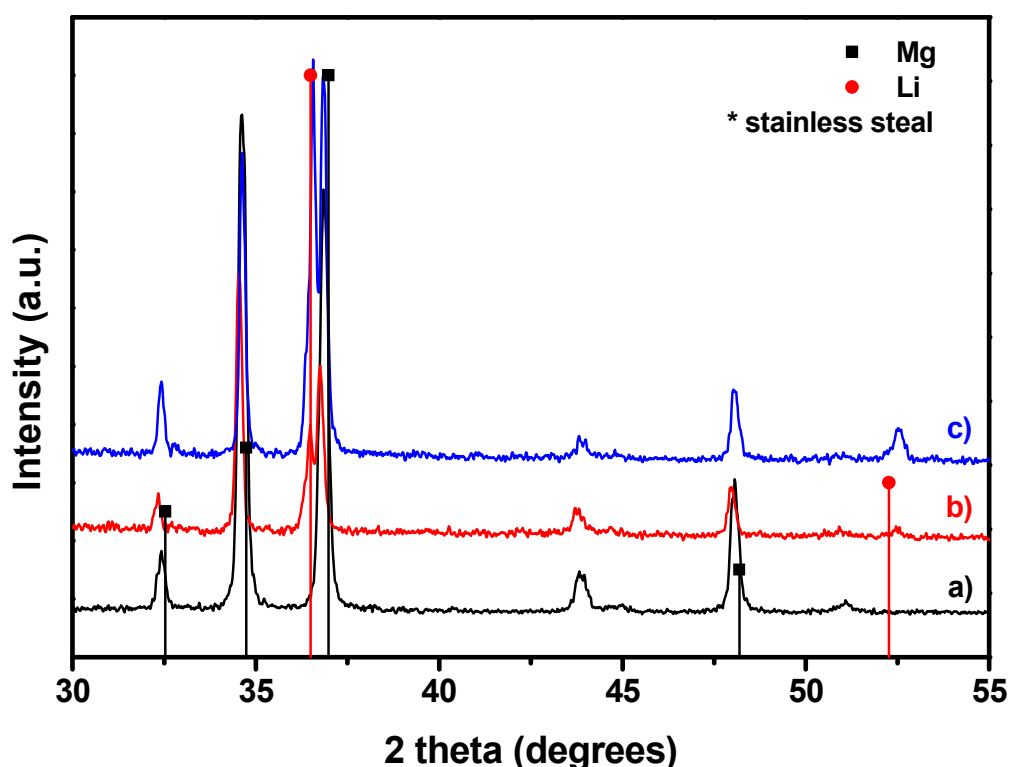


**Figure 1.** First discharge (—) /charge (—) for the  $\text{Li}/\text{LiPF}_6$  (EC, DMC)/Mg foil cell as recorded under  $\pm 1.67 \text{ mA cm}^{-2}$ .

However, no such reaction was observed down to 70 mV in eutectic melts at 400°C [20] or in room-temperature lithium cells using magnesium powder [18]. Lithium ions at magnesium surfaces are reduced at potentials from -100 mV to 0 V vs Li<sup>+</sup>/Li [18]. Therefore, the first plateau can seemingly be ascribed to the reduction in lithium ions contained in the electrolyte solution according to:



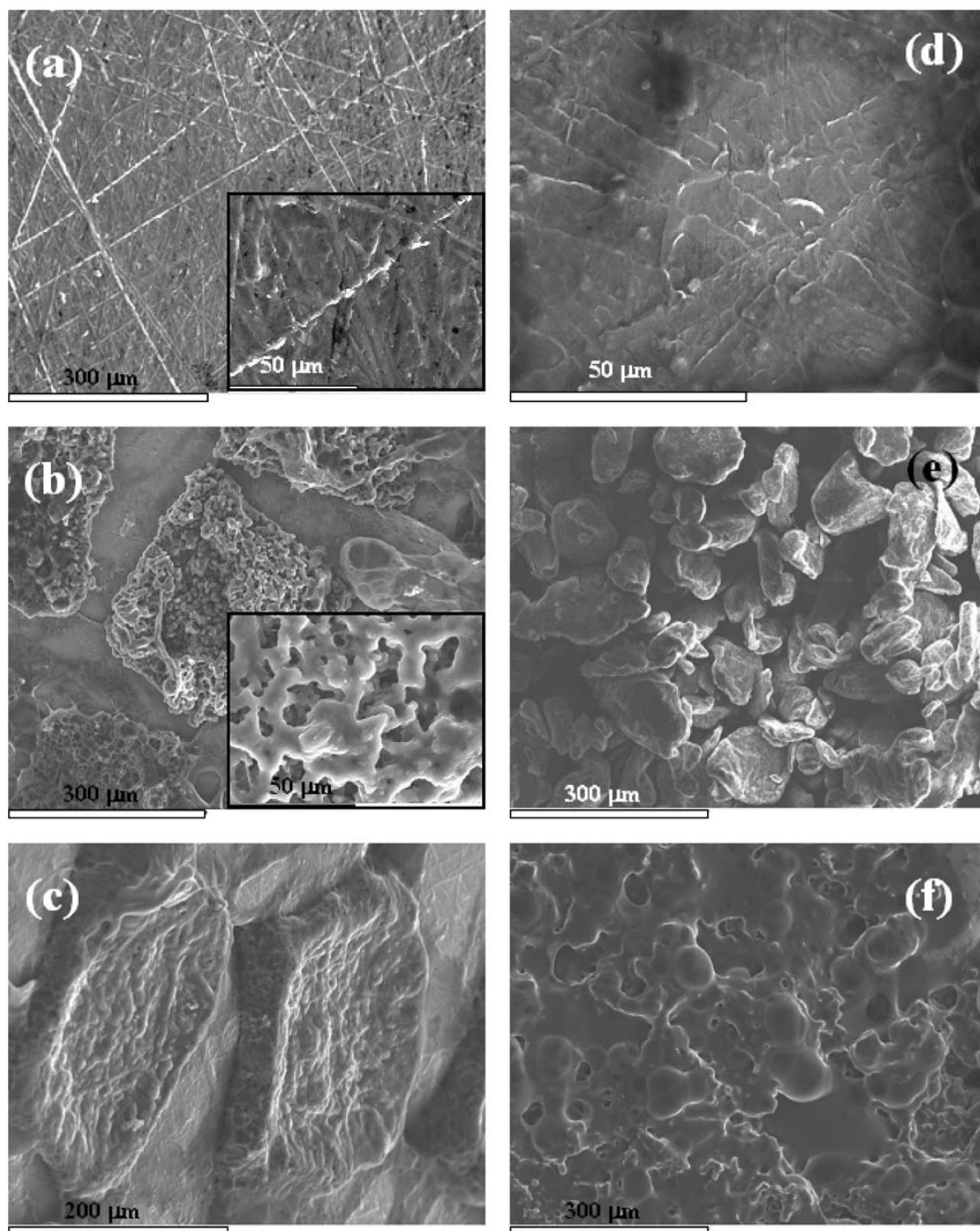
To check for the presence of lithium or lithium–magnesium phases in the discharged electrodes, we recorded an XRD pattern for a selected sample with a formal Li/Mg atomic ratio of 1, which corresponds to 1106 mAhg<sup>-1</sup> (referred to as the magnesium weight). Figure 2 shows the patterns for the parent electrode and after discharge.



**Figure 2.** XRD patterns for the Mg foil (a) before electrochemical testing and (b) after the first discharge; (c) Mg powder after the first discharge.

The deposition of lithium was apparent from the presence of characteristic peaks at 36.20 and 51.98° (JCPDS Card no. 15-401). Moreover, the magnesium peak retained its position (JCPDS Card no. 35-821) but decreased in intensity. These results indicate that reaction (1) takes place on the magnesium surface. Moreover, the XRD pattern is inconsistent with the formation of a Li–Mg alloy, so Li is simply deposited onto the Mg surface. Furthermore, some authors have found that a certain amount of solvent must inevitably be reduced at such low voltages (see, for example, Ref. 4). Figure 3a shows top SEM images for the parent electrode. As can be seen, the magnesium surface was far from smooth and contained grooves at different levels.

Lithium deposition altered the morphology of the magnesium surface dramatically. First, there were several islands of square/rhombohedral shape (Fig. 3b) and a rough surface consisting of micrograins with a certain welding tendency, and resulting in a spongy morphology (see the inset in Fig. 3b). Furthermore, the thickness of the islands was highly uniform and amounted to a few tens of micrometers (Fig. 3c). The island-free regions (Fig. 3d) had a smoother surface than did the pristine Mg region (Fig. 3a), and no grooves were apparent. It therefore seems that lithium is electrodeposited via a different mechanism depending on the nature of the Mg surface, either forming islands of a definite thickness or simply a thin coating that apparently conceals surface heterogeneity. The influence of the morphology of the magnesium electrode on cell performance was examined by conducting a series of tests with magnesium powder. Figure 3e shows selected images of the powder prior to electrochemical discharge in a lithium cell. The powder consisted of particles of varying size in the region of a few micrometers and also of varying shapes (Fig. 3e). Similar to the film, the first discharge curve for the Mg-powder-based cell (not shown therein) exhibited a pseudoplateau close to -52 mV vs Li<sup>+</sup>/Li. The discharged electrode was examined by SEM and XRD. The XRD pattern, shown in Fig. 2c, confirmed the electrochemical deposition of lithium onto the particles. No Li–Mg alloys were detected, however.



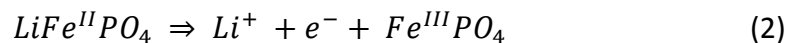
**Figure 3.** SEM images of the  $\text{Li}_x(\text{Mg})$  electrodes. (a) Pristine Mg film and [(b)–(d)] after the first discharge [insets in (a) and (b) recorded at higher magnification]. (e) Pristine Mg powder and (f) after the first discharge.

The SEM images revealed that the  $\text{Li}(\text{Mg})$  phase was highly sensitive to the exposure to the electron beam. Thus, when a selected particle was focused and its image magnified, the local temperature rose and caused the particle to expand and melt with

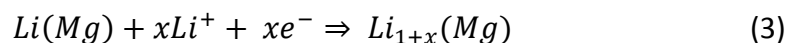
its neighbors. However, using a low magnification allowed acceptable images of the electrode to be obtained (Fig. 3f) where round, highly agglomerated particles were apparent. Moreover, the pore system observed was probably due to the release of gas, as previously reported for negative electrodes including carbon- and tin-based systems [21], where a solid electrolyte interface (SEI) forms during the discharge process. This was unsurprising as magnesium in powdered form can facilitate electrolyte reduction via a significantly increased specific surface area. This, in turn, can facilitate the formation of a thick SEI capable of acting as an electronic barrier and detracting from electrode performance as a result. A complete cycle of the Li/Mg foil cell was performed under C/20. As can be seen from Fig. 1, a plateau at 25 mV vs Li<sup>+</sup>/Li developed during oxidation associated with a capacity of 700 mAhg<sup>-1</sup>. This voltage value is somewhat smaller than that previously obtained by Shi et al. [18] for the dissolution of lithium (80 mV). The easier dissolution of lithium in our system might be related to differences in magnesium morphology and shape (sheet or powder).

The total capacity after the first charge was 760 mAhg<sup>-1</sup>, which is only 69% of the discharge capacity [12]. We shall henceforth refer to lithium electrodeposited on magnesium sheets as Li(Mg) electrodes. The material was subsequently tested as a negative electrode vs nanosized lithium iron phosphate, LiFePO<sub>4</sub>, as a positive electrode. Figure 4 illustrates the first cycle of these cells under a charge/discharge regime of C/10 calculated on a phosphate basis.

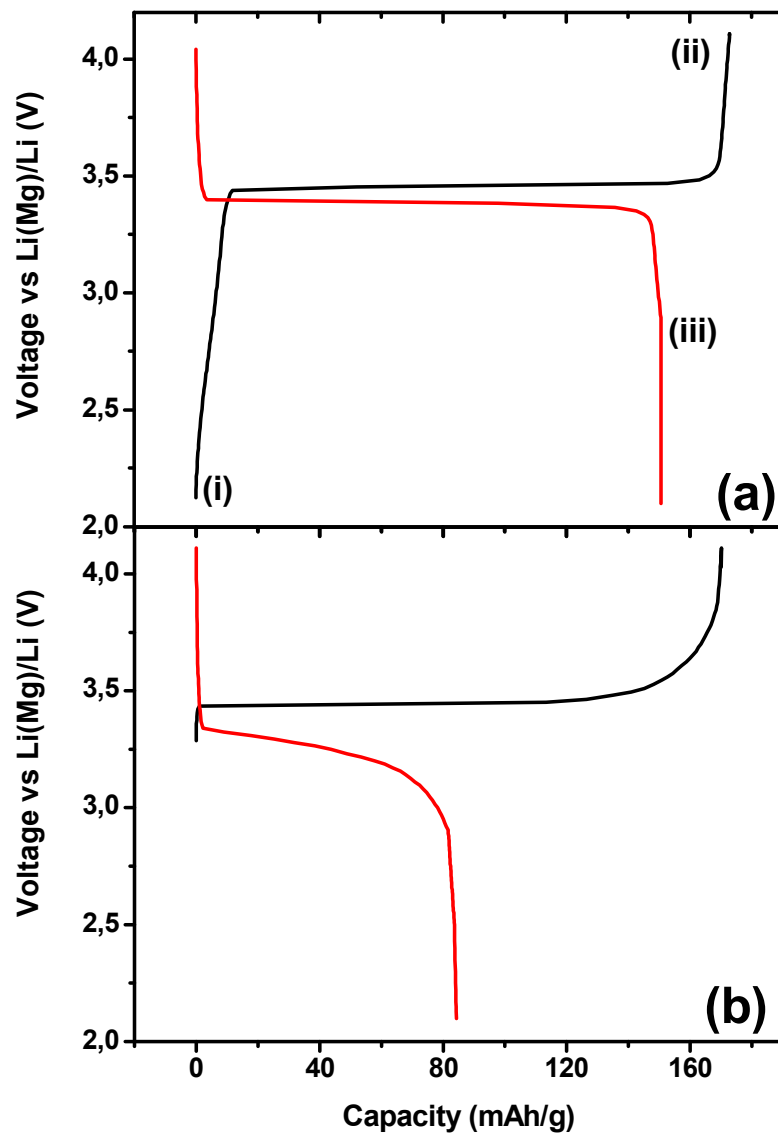
Similar to a conventional lithium electrode [22-25] a plateau at 3.46 V was observed on charging the Li(Mg) foil cell, which closely resembled that for lithium extraction from the olivine structure according to the following biphasic process



At a cutoff voltage of 4.0 V, the lithium was totally deinserted from pristine LiFePO<sub>4</sub>, and the cell delivered 170 mAhg<sup>-1</sup> referred to phosphate. Based on the Li(Mg)/LiFePO<sub>4</sub> weight ratio, the reaction in the negative electrode should be as follows



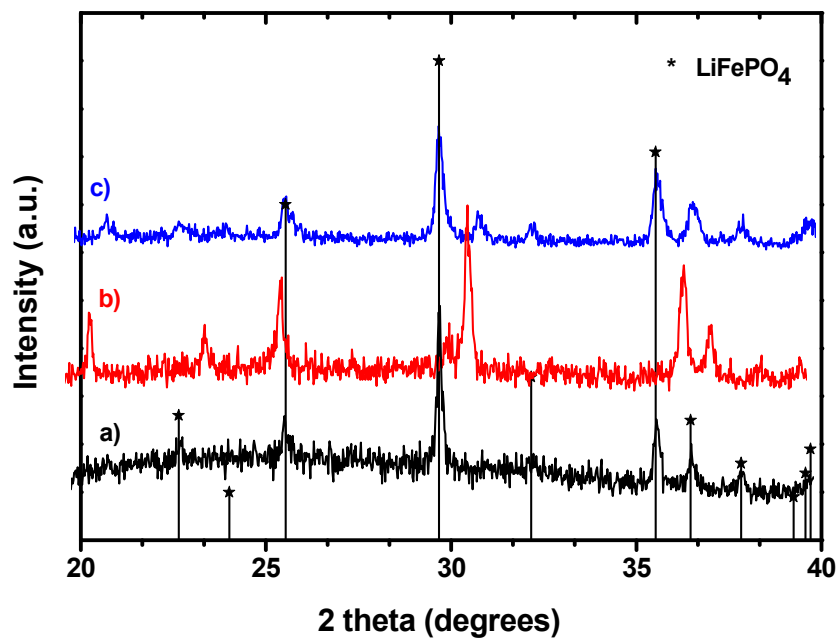
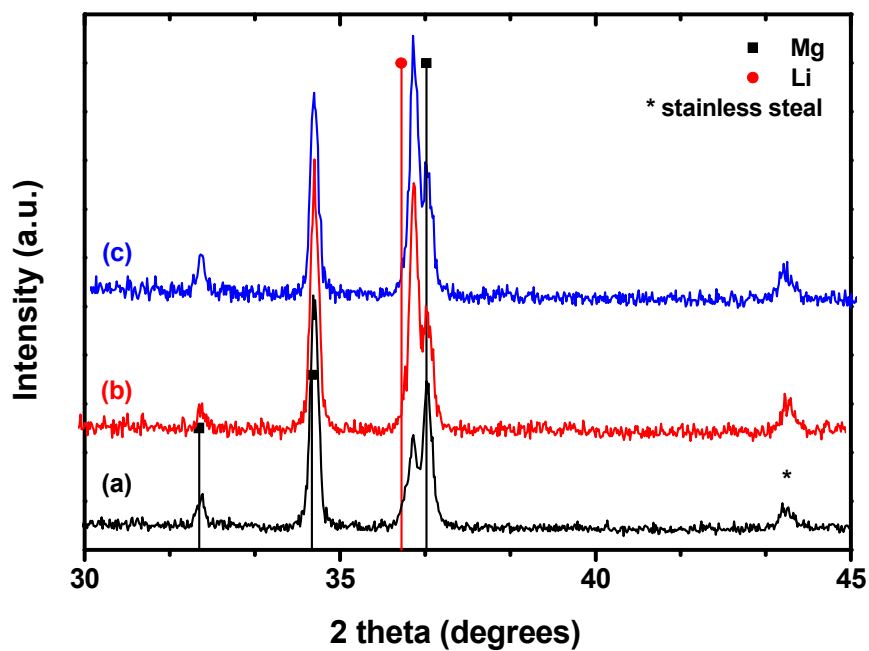




**Figure 4.** First charge (—)/discharge (—) of  $\text{Li}(\text{Mg})/\text{LiPF}_6(\text{EC}, \text{DMC})/\text{LiFePO}_4$  cells under C/10. (a)  $\text{Li}(\text{Mg})$  film and (b)  $\text{Li}(\text{Mg})$  powder.

We used XRD patterns to confirm the mechanism of the electrode reactions. With the phosphate, a better picture was obtained by using  $\text{LiFePO}_4$  pellets i.e., without grid that were ground after charging. Figure 5 bottom shows the evolution of the phosphate electrode from pristine (i) to the charged state (ii). After oxidation, a complete conversion of  $\text{LiFePO}_4$  to the heterosite structure  $\text{FePO}_4$  was evident.





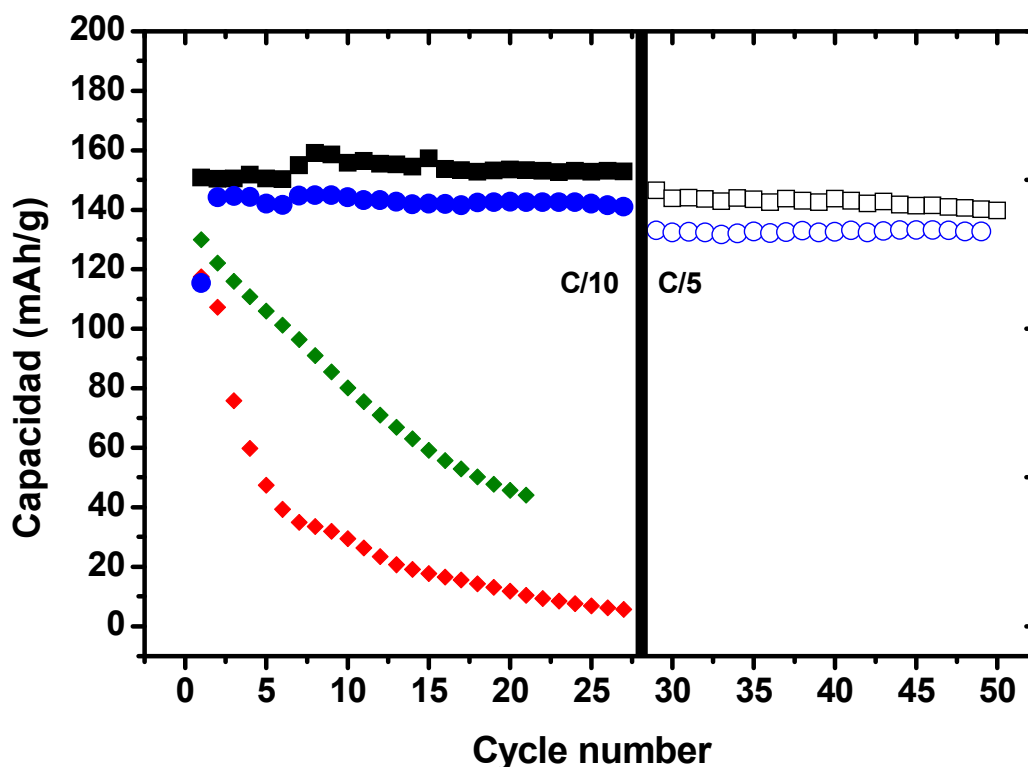
**Figure 5.** XRD patterns for  $\text{Li}_x(\text{Mg})$  (top) and  $\text{LiFePO}_4$  electrodes (bottom)

at different charge states shown in Fig. 4a.

The changes undergone by the LiMg electrode were consistent with these observations. Thus, the intensity of the peak at 36.5° 2 $\theta$ , assigned to Li, clearly increased on charging the cell [compare the top of Fig. 5 (i) and (ii)]. These results confirm the extraction of Li from the phosphate and its electrodeposition onto the LiMg electrode. On discharging the cell, the phosphate electrode basically recovered its initial structure [see the bottom of Fig. 5 (iii)] consistent with the reversibility of Reaction 2. Besides, the intensity of the peak assigned to Li decreased relative to that observed on charging [top of Fig. 5 (ii)] but still exceeded that of the pristine electrode [top of Fig. 5 (i)], indicating a certain irreversibility of the lithium extraction.

Alternatively, cells were assembled with Li(Mg)-powder-based electrodes and tested under the same conditions of cathode/anode ratio and current discharge as those previously used with the Li(Mg) film. The first charge (Fig. 4b) exhibited a typical behavior, with a plateau close to 3.5 V, and provided a capacity of 170 mAhg<sup>-1</sup> at the end of the charge. However, the first discharge exposed the poor properties of this electrode relative to the Li(Mg) foil. Thus, the plateau at 3.3 V was shorter and more polarized ca. 50 mV than that for the Li(Mg) film-based cell; also, the delivered capacity, 85 mAhg<sup>-1</sup>, was ca. 43% lower. Moreover, the discharge capacity faded dramatically upon cycling, in agreement with the presence of an SEI layer. Deep cycling of the Li(Mg)-film-based cells was carried out under two regimes, C/10 and C/5. Figure 6 shows the variation in the cell discharge capacity (referred to the LiFePO<sub>4</sub> electrode) with cycling. A discharge capacity of 150 mAhg<sup>-1</sup> was maintained over several cycles at C/10 prior to switching to the other current regime.

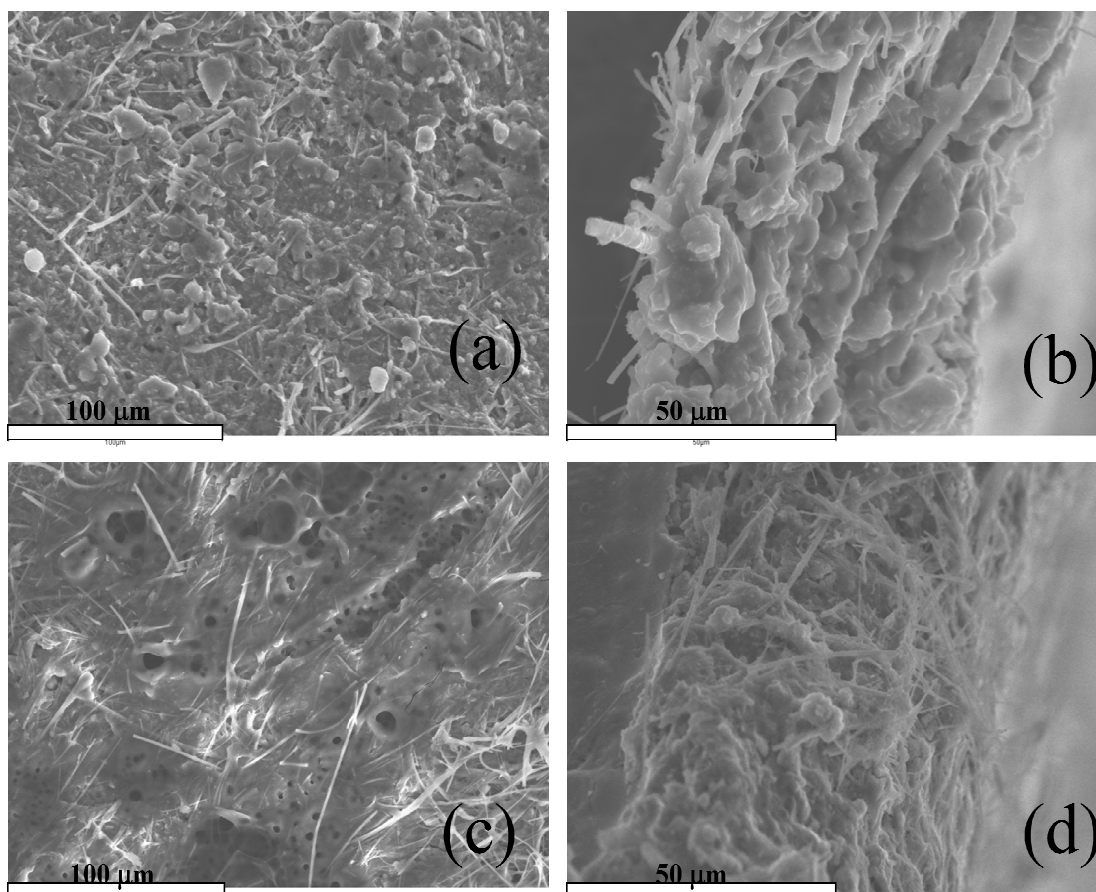
When the current was doubled, the capacity faded slightly, but the cell still provided stable capacities of 140 mAhg<sup>-1</sup> over several cycles. For a definitive comparison, our LiFePO<sub>4</sub> was also tested as a positive electrode vs conventional lithium metal and MCMB; the results are shown in Fig. 6.



**Figure 6.** Cycling properties of the (■)  $\text{Li}(\text{Mg})$  film/ $\text{LiPF}_6(\text{EC}, \text{DMC})/\text{LiFePO}_4$ , (●)  $\text{Li}/\text{LiPF}_6(\text{EC}, \text{DMC})/\text{LiFePO}_4$ , (◆)  $\text{MCMB}/\text{LiPF}_6(\text{EC}, \text{DMC})/\text{LiFePO}_4$ , and (♦)  $\text{Li}(\text{Mg})$  powder/ $\text{LiPF}_6(\text{EC}, \text{DMC})/\text{LiFePO}_4$  cells under different current regimes.

At C/10, the  $\text{Li}/\text{LiPF}_6(\text{EC}, \text{DMC})/\text{LiFePO}_4$  cell provided capacities somewhat lower than those of the  $\text{Li}(\text{Mg})$ -based cell over the first few cycles. At C/5, the Li-based cell performed worse than the  $\text{Li}(\text{Mg})$ -based cell; its delivered capacity was lower. Also, there was an unexpected finding with the MCMB negative electrode. All Li-ion cells tested exhibited a sustained capacity fading upon cycling, regardless of the cathode/anode ratio and/or voltage limit is used (see Fig. 6); also, they delivered an initial capacity of  $20 \text{ mAhg}^{-1}$  lower than that of the cell based on the  $\text{Li}(\text{Mg})$  film. Figure 6 also shows the variation in the capacity of the cell made from the  $\text{Li}(\text{Mg})$ -powder-based electrode. This electrode exhibited the poorest performance of all owing to the presence of the above-described SEI.

To shed some light on the disparate reactivity of  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  and metallic Li electrodes toward  $\text{LiFePO}_4$ , the electrodes were examined by SEM after 50 cycles. The images obtained are shown in Fig. 7. The  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  surface was morphologically different from that of Fig. 3b (viz., freshly electroplated lithium on a magnesium electrode).



**Figure 7.** SEM images of the negative electrodes after 50 cycles: (a)  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$ , top view; (b)  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$ , cross section; (c) Li, top view; and (d) Li, cross section.

Islands disappeared, and the surface consisted of loosely bound microcrystals. The surface morphology of the Li electrode is very different: It consists of highly welded microcrystals, but there is a considerable amount of large (a few micrometer sized) pores and even cracks. Moreover, the shape of the pores is characteristic of those proceeding from gas release [21] and associated with the formation of an SEI upon cycling. Finally, the cross-section image of the  $\text{Li}(\text{Mg})$  film (Fig. 7b) clearly revealed that the  $\text{Li}(\text{Mg})$  electrode is thinner and the particles are more loosely bound. Conversely,

an excellent connection between electrodeposited lithium and magnesium collector can also explain the good performance of these cells. The more porous texture of the Li(Mg) electrode should result in an increased reactivity by facilitating soaking of the electrode by the electrolyte and expanding the available surface and hence the electrode/electrolyte interface. The morphology of the lithium-based electrodes upon cycling depends on their pristine morphology. Thus, for Li(Mg), the spongy system turns into a powdered surface. By contrast, the smooth surface of pure Li tended to disappear upon cycling. The formation of an SEI and its insulator properties might explain the low performance of this electrode. An SEI also should be present in the Li(Mg) electrode, but according to the images it should be thinner. Further work by using electrochemical impedance spectroscopy is very valuable in shedding additional light on the different lithium storage mechanisms of both electrodes.

#### 4.3.4. Conclusions.

In this work, we report on the use of a lithium deposit onto magnesium films, Li(Mg), as a negative electrode for secondary batteries. Lithium was electrodeposited under galvanostatic conditions onto magnesium at room temperature. The electrode surface contains islands of square/rombohedral shape, resulting in a spongy morphology. Using Li(Mg) as a lithium storage electrode vs LiFePO<sub>4</sub> provided a cell that delivered a capacity of 170 mAhg<sup>-1</sup>; this is the theoretical maximum value, corresponding to a full delithiation of phospholivine. Moreover, the cell cycled much better than a conventional cell built from lithium foil. This disparate behavior is ascribed to several parameters associated with the Li(Mg) surface (more porous and presumably with less SEI) and to the Li/Mg interface (an efficient connection between lithium and magnesium collector is expected for electrodeposited films). Although our research on this type of lithium storage system is limited to the laboratory scale, related alternative procedures could be developed for the design of fast-cycling cells.

#### 4.3.5. Acknowledgments.

This work was supported by CICYT (no. MAT2005-03069) and Junta de Andalucía (Group FQM 175). The authors are indebted to Dr. Parent (Phostech

Lithium) for kindly supplying LiFePO<sub>4</sub> samples. J.S.P. is also grateful to Junta de Andalucía (Spain) for inclusion in its Researcher Return Program. *University of Cordoba assisted in meeting the publication costs of this article.*

#### 4.5.6. References.

- [1]. W. A. van Schalkwijk, in *Advances in Lithium Ion Batteries*, B. Scrosati, Editor, Kluwer Academic, New York (2002).
- [2]. J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimers, Q. Zhong, and U. von Sacken, in *Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives*, G. Pistoia, Editor, p. 1, Elsevier, Amsterdam (1994).
- [3]. K. M. Abraham and S. B. Brummer, in *Lithium Batteries*, J. P. Gabano, Editor, Chap. 14, pp. 371–406, Academic, London (1963).
- [4]. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, and E. Granot, *J. Power Sources*, **68**, 91 (1997); D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, *Solid State Ionics*, **148**, 405 (2002).
- [5]. B. Scrosati, *Nature (London)*, **373**, 557 (1995); Y. Nishi, in *Lithium Ion Batteries. Fundamentals and Performance*, M. Wakihara and O. Yamamoto, Editors, Chap. 8, pp. 181–198, Wiley-VCH, Weinheim \_1998\_.
- [6]. K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z.-I. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L108 (1994); Z.-I. Takehara, *J. Power Sources*, **68**, 86 (1997).
- [7]. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, and H. Yamin, *J. Electrochem.Soc.*, **141**, 603 (1994).
- [8]. M. Ishikawa, H. Kawasaki, N. Yoshimoto, and M. Morita, *J. Power Sources*, **146**, 1999 (2005).
- [9]. J. O. Besenhard, J. G rtler, P. Komenda, and A. Paxinos, *J. Power Sources*, **20**, 253 (1987). 10. D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1611 (1987).

- [11]. A. N. Dey, *Thin Solid Films*, **43**, 131 (1977).
- [12]. R. D. Rauh and S. B. Brummer, *Electrochim. Acta*, **22**, 75 (1977).
- [13]. D. Fauteux, *Solid State Ionics*, **17**, 133 (1985).
- [14]. V. R. Koch and S. B. Brummer, *Electrochim. Acta*, **23**, 55 (1978).
- [15]. D. Pletcher, J. F. Rohan, and A. G. Ritchie, *Electrochim. Acta*, **39**, 2015 (1994).
- [16]. L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, and J.-M. Tarascon, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1639 (2006).
- [17]. A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1547 (1971).
- [18]. Z. Shi, M. Liu, D. Naik, and J. L. Gole, *J. Power Sources*, **92**, 70 (2001).
- [19]. H. Kim, B. Park, H.-J. Soon, and T. Kang, *J. Power Sources*, **90**, 59 (2000).
- [20]. A. Anani and R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **38**, 363 (1992).
- [21]. *Handbook of Battery Materials*, J. O. Besenhard, Editor, John Wiley & Sons, New York (1999).
- [22]. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997); A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1609 (1997).
- [23]. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, and H. Rouault, *J. Power Sources*, **119–121**, 252 (2003); *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A231 (2002); S. Franger, C. Bourbon, and F. LeCras, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1024 (2004).
- [24]. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan, and J. Santos-Peña, in *Recent Research Development in Electrochemistry*, S. G. Pandalai, Editor, pp. 225–256, Transworld Research Network, Kerala, India (2005).
- [25]. A. Caballero, M. Cruz-Yusta, J. Morales, J. Santos-Peña, and E. Rodríguez-Castellon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **9**, 1758 (2006); J. Morales, J. Santos-Peña, E. Rodríguez-Castellon, and S. Franger, *Electrochim. Acta*, **53**, 920 (2007)

#### 4.4. Cycling-induced stress in lithium ion negative electrodes: LiAl/LiFePO<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> cells

In this work, we examined the electrochemical behaviour of lithium ion batteries containing lithium iron phosphate as the positive electrode and systems based on Li-Al or Li-Ti-O as the negative electrode. These two systems differ in their potential versus the redox couple Li<sup>+</sup>/Li and in their morphological changes upon lithium insertion/de-insertion. Under relatively slow charge/discharge regimes, the lithium–aluminium alloys were found to deliver energies as high as 438 Wh·kg<sup>-1</sup> but could withstand only a few cycles before crumbling, which precludes their use as negative electrodes. Negative electrodes consisting solely of aluminium performed even worse. However, an electrode made from a material with zero–strain associated to lithium introduction/removal such as a lithium titanate spinel exhibited good performance that was slightly dependent on the current rate used. The Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> cell provided capacities as high as 150 mAh·g<sup>-1</sup> under C-rate in the 100<sup>th</sup> cycle.

**Artículo publicado en *Electrochimica Acta*, 55 3075-3082 (2010)**



#### 4.4.1. Introducción.

The rocking chair concept was introduced by Armand [1] and Scrosati [2] in the early eighties. The replacement of potentially dangerous lithium with a lithium insertion compound for both the negative and positive electrodes has enabled the development of safe, powerful electrochemical energy storage devices. Positive electrodes have been preferentially made from lithium-transition metal oxides containing cobalt, nickel, manganese or a mixture thereof. More recently, lithium transition metal phosphates (so called “phospholivines”) have gained considerable acceptance by virtue of the high stability of the redox couple involved in the charging process [3-5]. For the negative electrodes, graphite has acquired a dominant position by virtue of its ability to reversibly intercalate Li ions between graphene layers [6,7]. However, the resulting capacity is about 370mAhg<sup>-1</sup>. Alternative materials containing elements such as Al [8–14], Si [15–21] and Sn [21–31] have been found to provide higher capacities than Li-GIC. These are 993mAhg<sup>-1</sup> and 2681 AhL<sup>-1</sup> for Al; 4197mAhg<sup>-1</sup> and 9779 AhL<sup>-1</sup> for Si; and, finally, 994mAhg<sup>-1</sup> and 7254 AhL<sup>-1</sup> for Sn. However, these negative electrodes result in stress upon cycling by effect of pristine phases differing in volume from fully and partially lithiated phases. In some cases, the resulting expansions can be severe enough for cracks to develop in the electrode and grains losing contact with one another and with the current collector, thereby causing the capacity to fade after a few cycles. Wolfenstine [32,33] established an equation to determine the smallest grain size that a polycrystalline Sn or Si anode material should have in order to avoid cracking. However, the predicted size was smaller than the corresponding unit cell so it shows that a pure Sn or Si anode cannot be employed as anode while retaining its mechanical stability. This is contrary to what Huggins et al. [34] have predicted as a 200nm particle size resulting in no cracking. However, experimentally, mechanical integrity in the electrode material has been found to require the use of an appropriate matrix [14,22–24,27,30–31]. Based on this experimental evidence, Aifantis et al. [35–37] examined elastic internal stresses in nanocomposite electrode materials arising from charging and discharging and predicted the stability of some anodes at maximum Li insertion. They examined systems in various configurations including thin film electrodes, fibre-like active sites in anodes and spherical active sites [35]. By using

Griffith's criterion, they correlated the use of various inactive materials as matrices with their ultimate tensile strength [37] and predicted that lower active site volume fractions result in mechanically more stable anodes. This is in agreement with the experimental evidence provided by dispersing silicon in a sol-gel graphite matrix [38].

Aluminium is an abundant, inexpensive, environmentally benign element. Although different articles have been published on Li-Al systems (see the review of Fauteux et al. [12] and references cited therein), there is some controversy concerning its performance as a negative electrode material for lithium ion batteries. Besenhard [9,10] found electrochemically formed LiAl to exhibit poor lithium recovery on subsequent cycling; this was ascribed to the loss of contact of LiAl with the substrate which was specially marked at high currents. Improved performance was obtained by pressing the LiAl alloy onto the Cu collector under 20MPa [10]. Geronov et al. [11] obtained remarkably long cycling lifetimes (>220 cycles) and capacities as high as 667mAhg<sup>-1</sup> for Li-Al alloys and pointed at degradation in the mechanical bonding between the alloy and aluminium substrate as a major cyclability limiting factor [9–12]. The volume changes occurring during Li insertion and deinsertion can be another source of electrode degradation. In this context, finely dispersed LiAl nanoparticles in a polyacetylene matrix were found to improve the cycling performance of these composites with respect to LiAl itself [14]. As a result, the use of transition metal oxides as Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, which exhibits virtually zero-strain upon Li insertion and extraction, has gained interest over the last few years [39,40]. With these materials, cells gain in cycling efficiency and safety, at the expense of a decreased cell energy by effect of the lower voltage supplied. Moreover, the capacities associated are lower than for metallic-based anodes. For instance, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> can provide 176mAhg<sup>-1</sup> and 613 AhL<sup>-1</sup>. To our knowledge, this work constitutes the first study on the use of Li-Al alloys (and accessorially Al itself) as negative electrodes for LiFePO<sub>4</sub>-based ion cells. Lithium iron phosphate cells exhibit small changes during deinsertion/insertion of lithium from/into the heterosite structure (~6%) [3–5]. As a result, the performances of the ion cell depend largely on the process taking place at the negative plate. This type of cell was found to perform much worse than that based on Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> by effect of the

adverse impact of expansion and shrinkage of the anode structure on capacity retention upon cycling.

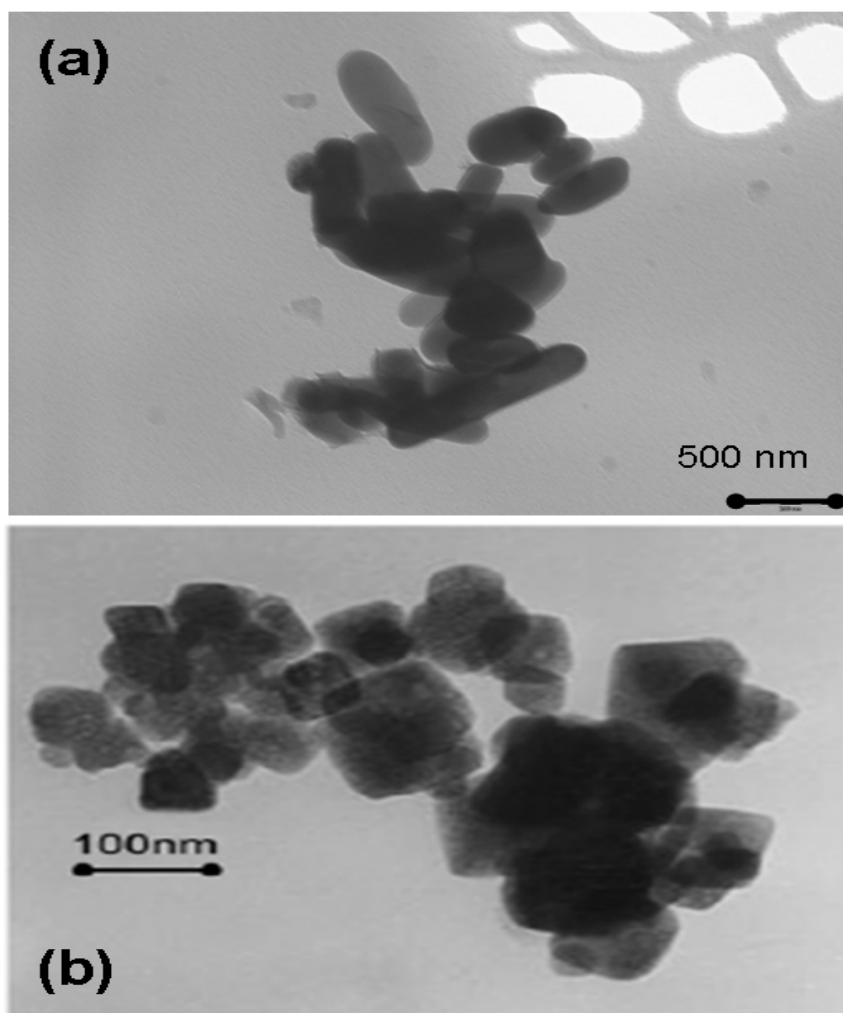
#### 4.4.2. Experimental.

Nanosized lithium iron phosphate (Phostech Lithium Canada) and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Mknano) spinel were used as received. The phosphate is carbon-coated (2–5% weight ratio) in order to make the system conductive. Aluminium foil 50 µm thick and 99.8% pure was supplied by Sigma–Aldrich and degassed with acetone prior to use. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Siemens D5000 X-ray diffractometer, using Cu K $\alpha$  radiation and a graphite monochromator. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained with a JEOL JSM 6300 microscope equipped with an energy dispersive X-ray EDAX analyser. Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained on a JEOL 2010 microscope operating at 200 keV. Electrochemical measurements were made with a two-electrode cell. The electrolyte used was Merck battery electrolyte LP 40, which consists of 1M LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) in a 1:1 (w/w) ratio. Swagelock cells were built with lithium, aluminium foil, LiAl(Al) or Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as counter-electrode (and reference) and aluminium (or nanosized LiFePO<sub>4</sub>) as working electrode. The Al cells were prepared by pressing an aluminium disk typically 13mm in diameter and ca. 18mg in weight on a stainless steel grid. Cycling was done at 0.5mAcm<sup>-2</sup>. The LiFePO<sub>4</sub> electrode mixture was made from active material, carbon black and Teflon in a 85:10:5 weight proportion, and subsequently pressed on stainless steel. The amount of lithium iron phosphate used was that needed to maintain a negative electrode/LiFePO<sub>4</sub> weight ratio of 2:1 (for LiAl(Al)), 4:1 (for Al) and 1.5:1 (for Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). A coin cell configuration was used for extensive cycling of the negative electrode/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell under a C/10 or C/5 regime. Electrochemical measurements were controlled via a MacPile II or Arbin potentiostat–galvanostat. XRD patterns were obtained from electrodes tested in swagelock-type cells that were galvanostatically charged and discharged under a C/10 or C/20 regime. Electrodes were disassembled in a dry glove box and covered with a plastic on the sample holder prior to recording their XRD patterns.

#### 4.4.3. Result and Discussion.

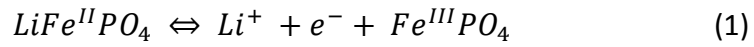
##### 4.4.6.1. $\text{Li/LiFePO}_4$ and $\text{Li/Al}$ half cells.

As stated above, the positive electrode used in these rocking chair cells was  $\text{LiFePO}_4$  (Phostech). Fig. 1a shows a TEM image of the electrode. The powder contained stick-shaped particles larger than 100nm by effect of agglomeration during storage.

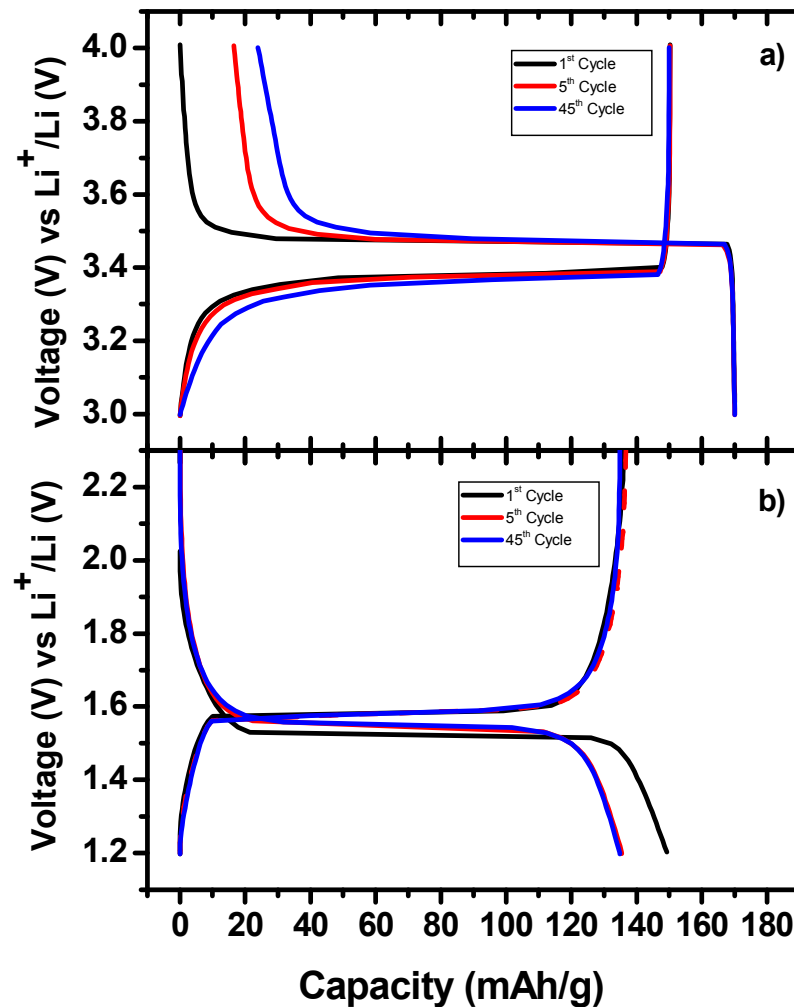


**Fig. 1.** TEM images for (a)  $\text{LiFePO}_4$  and (b)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

The charge profile obtained by testing the phosphate under a C/10 regime in lithium cells (Fig. 2a) revealed that the process:

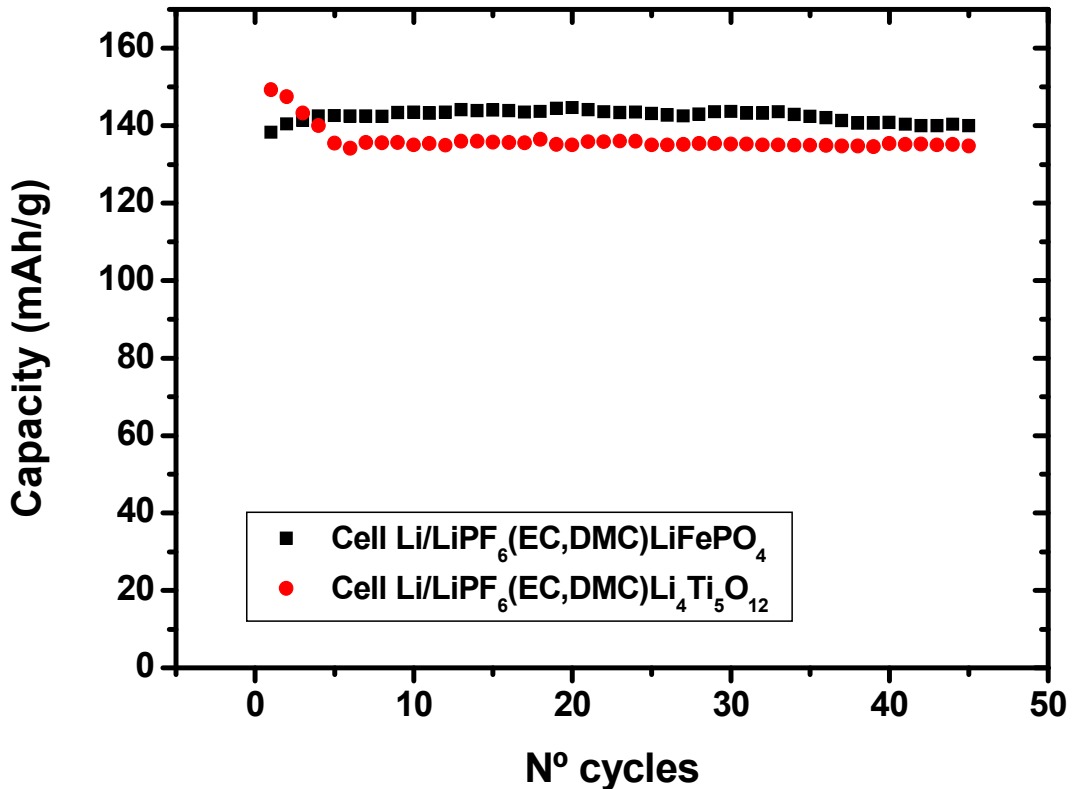


takes place at ca. 3.5V [3–5]. A pseudo-plateau at ca. 3.4V was also observed during the discharge process.



**Fig. 2.** Selected charge/discharge curves for (a) the  $\text{Li/LiPF}_6(\text{EC,DMC})/\text{LiFePO}_4$  cell and (b) the  $\text{Li/LiPF}_6(\text{EC,DMC})/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cell, both cycled under a C/10 regime.

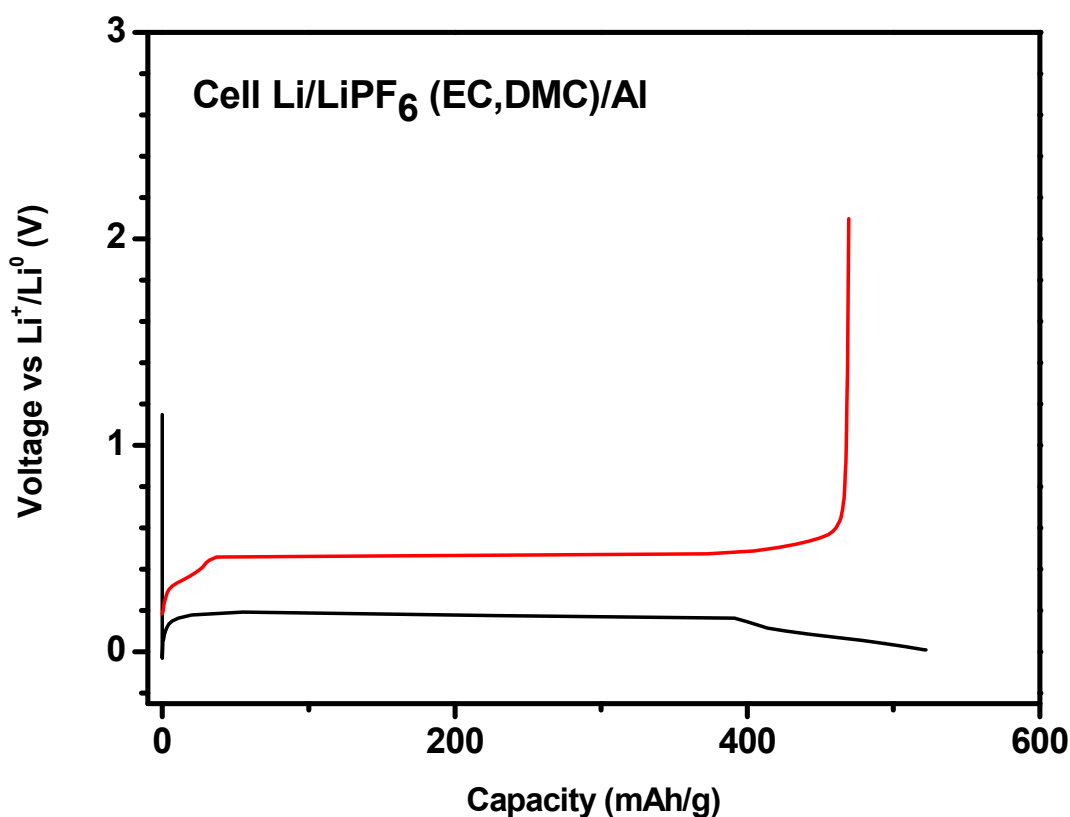
Although the capacity faded over the first few cycles (Fig. 3), it subsequently levelled off at a value above 140mAhg<sup>-1</sup>. The following alloys have been described for the Li–Al system: LiAl, Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> and Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> [41]. From theoretical calculations, it is seen that Al to LiAl transition exhibits the greatest expansion [10,12].



**Fig. 3.** Cycling properties of the (■) Li/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> and (●) Li/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> cells under a C/10 regime. Capacity values are referred to the cathode material.

Fig. 4 shows the first galvanostatic discharge/charge cycle for a Li/Al swagelock-type cell as recorded under a C/20 regime (0.5mAcm<sup>-2</sup>). The discharge curve shows three regions, consistent with the results previously obtained by Brousse et al. [13] for films made by thermal evaporation. After an abrupt voltage drop from 1.1 to 0V versus Li<sup>+</sup>/Li [region I], a voltage plateau develops near 170mV [region II]. The plateau provides

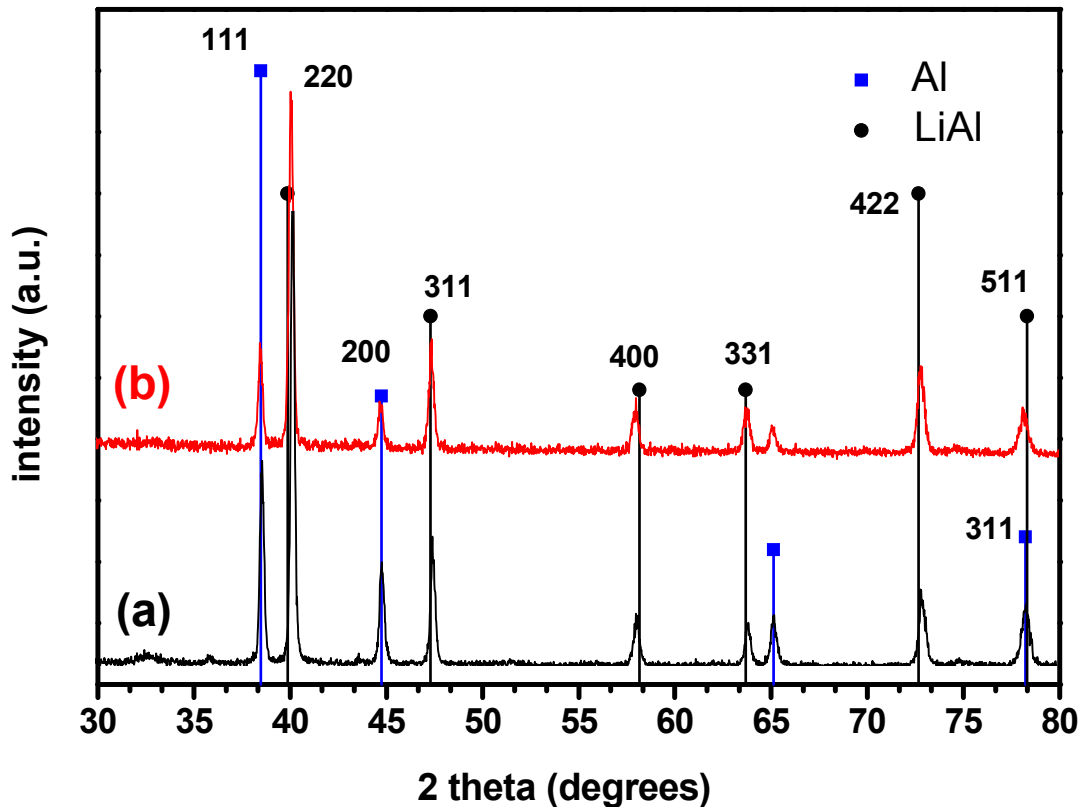
almost 400mAhg<sup>-1</sup> referred to the aluminium weight (Li/Al atomic ratio = 0.4) and its voltage is similar to that for the electrochemical formation of LiAl [9,13]. The plateau is followed by a smooth voltage decrease from 170 to 0mV [region III].



**Fig. 4.** First discharge (—)/charge (—) for the Li/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/Al cell as recorded at  $\pm 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

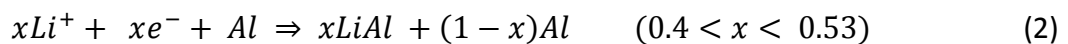
The formation of LiAl from Al should provide a theoretical capacity of 993mAhg<sup>-1</sup>, referred to aluminium, which is more than twice that calculated at the end of the plateau and higher than that at the deep discharge (520mAhg<sup>-1</sup>, Li/Al = 0.53). The nature of the Li–Al phases formed on the aluminium foil was examined from the XRD pattern for the fully discharged sample shown in Fig. 5a.

Formation of an LiAl alloy was apparent from the presence of characteristic peaks corresponding to the (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1), (4 2 2) and (5 1 1) planes (JCPDS 03-1215). The aluminium peaks were also present (JCPDS 04-078), but no peaks for Li (JCPDS 15-401), Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> (JCPDS 26-1008) or Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (JCPDS 24-0008) were detected.



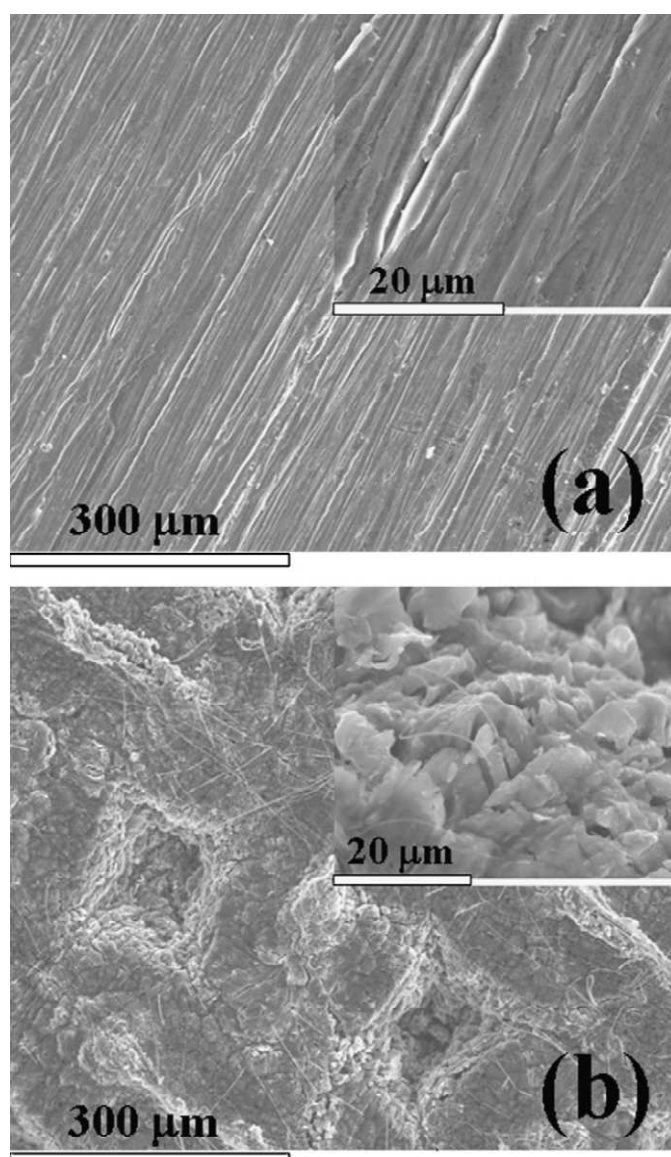
**Fig. 5.** XRD patterns for (a) LiAl before electrochemical testing as negative electrode and (b) after one cycle in the LiAl(Li)/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell.

These results indicate that Al reacted only partially, consistent with the fact that the calculated capacity was lower than theoretical capacity. The reaction taking place on the aluminium foil can be written as:





The outer layers of the aluminium foil must be involved in the formation of LiAl [42]. Fig. 6a and b shows SEM images for the Al foil before and after the first discharge, respectively (Fig. 4, red line). As can be seen, the aluminium surface (Fig. 6a) was far from smooth and contained grooves at different levels. After reaction (2), the aluminium surface acquired a spongy, porous aspect (Fig. 6b). The rough surface, consisting of more or less connected micrometric platelets – seemingly composed of welded smaller particles – is consistent with the expected volume increase for the Al→LiAl transformation (95%).



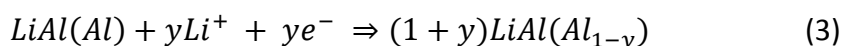
**Fig. 6.** Top views of (a) fresh Al and (b) this electrode after discharging in a Li/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/Al cell. Inset corresponds to closer views.

Similar observations were reported for a cycled Li(Al) electrode prepared by Suresh et al. [42]. A complete cycle of the Li/Al cell was performed under C/20. As can be seen from Fig. 4, there was an initial charge region where the voltage rose smoothly and the capacity was 35mAhg<sup>-1</sup>, followed by a plateau at 450mV versus Li<sup>+</sup>/Li associated to 350mAhg<sup>-1</sup>. Finally, the voltage polarised to the upper limit. The total capacity after the first charge was 470mAhg<sup>-1</sup>, which is 90% of the discharge capacity. The plateau voltage is consistent with previously reported values [9,13]; however, the capacities are lower than those previously obtained by Brousse et al. [13]. Also, our Q<sub>discharge</sub>/Q<sub>charge</sub> ratios are especially high probably as a result of differences in morphology.

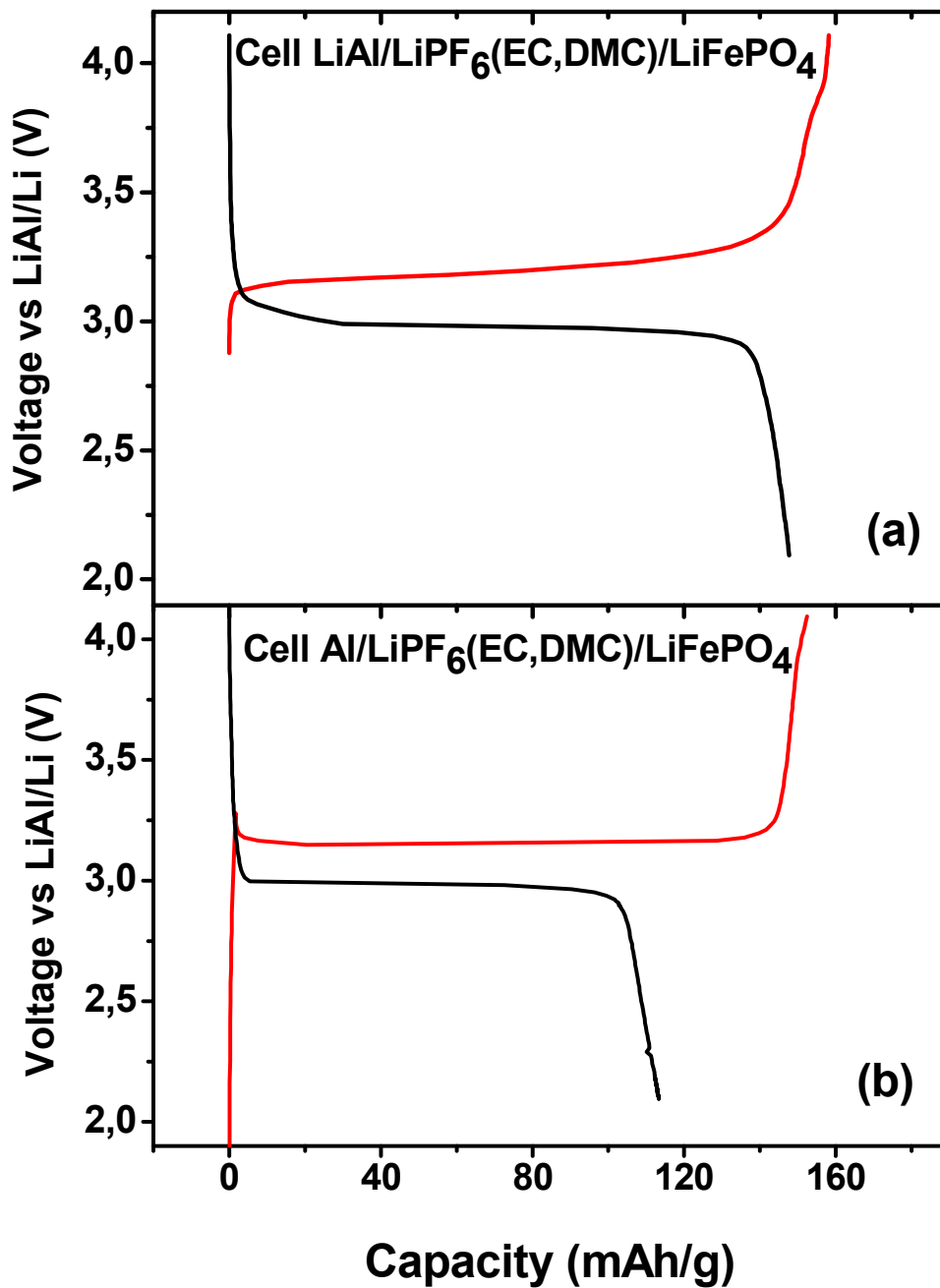
#### 4.4.2.2. LiAl(Al)/LiFePO<sub>4</sub> and Al/LiFePO<sub>4</sub> cells.

We shall hence forward refer to LiAl deposited onto aluminium sheets as LiAl(Al) electrodes. The material was subsequently tested as negative electrode versus nanosized lithium iron phosphate, LiFePO<sub>4</sub>, as positive electrode. We performed two different cathode/ anode weight ratios (1:4 and 1:2) and upper voltage limits (3.8 or 4.1V versus LiAl/Al). Better cycling efficiency was observed setting upper voltage set at 4.1V and with a LiAl(Al)/LiFePO<sub>4</sub> ratio of 2:1 or an Al/LiFePO<sub>4</sub> ratio of 4. Fig. 7a illustrates the first cycle for the first cell under a charge/discharge regime of C/10 as calculated on the phosphate component.

Pseudo-plateau at 3.2V was observed on charging the cell that was presumably associated to the two-stage process defined by reaction (1), whereas the aluminium layers of the negative electrode react with lithium as follows:



The voltage is somewhat lower than the value expected from the potentials of the redox couples (Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> = 3.45V and LiAl/Li = 0.17V versus Li<sup>+</sup>/Li); this may have resulted from the surface change observed in Fig. 6b facilitating access of lithium to more aluminium layers at higher voltages. At a cut-off voltage of 4.0 V, lithium was almost totally deinserted from pristine LiFePO<sub>4</sub> and the cell delivered 160mAhg<sup>-1</sup> referred to phosphate



**Fig. 7.** First charge (—)/charge/discharge (—) of (a) the LiAl(Al)/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell and (b) the Al/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell under C/10.

A smooth voltage decay (providing 25mAhg<sup>-1</sup>) was observed during the first discharge, followed by the development of a pseudo-plateau at 3.0V which provided a total

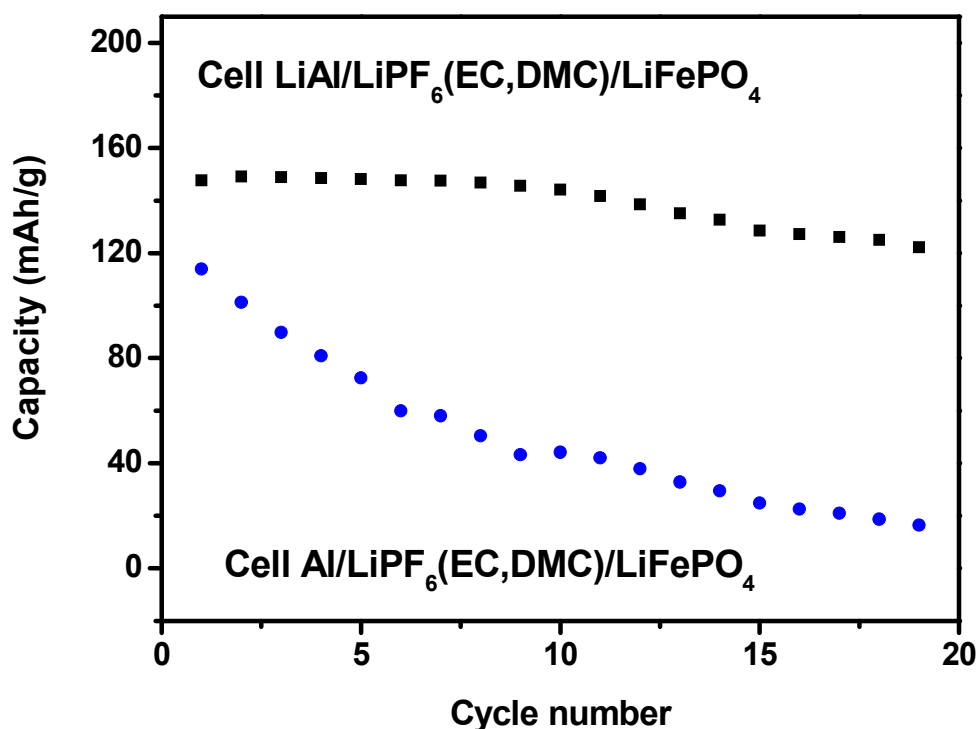
capacity of 148mAhg<sup>-1</sup>. Therefore, reactions (1) and (3) are not completely reversible in this cell. We used XRD patterns to confirm this point on the negative electrode side. Fig. 5 shows the evolution of the LiAl(Al) electrode from pristine (Fig. 5a) to the cycled state (Fig. 5b). After one cycle, the peaks corresponding to LiAl(Al) electrode are maintained but with decreased intensity. This is consistent with reaction (1) and most Li exchanged between the electrodes comes from the phosphate. The cell was deep cycled under a C/10 regime. Fig. 8a shows the variation of the cell discharge capacity as referred to the LiFePO<sub>4</sub> electrode with cycling. A discharge capacity up to 140mAhg<sup>-1</sup> was maintained over several cycles before decaying close to the 12th cycle (Table 1).

Electrode	Reaction with lithium	% Volume expansion	Q <sub>0</sub> (mAhg <sup>-1</sup> )	Q <sub>5</sub> (mAhg <sup>-1</sup> )	Q <sub>10</sub> (mAhg <sup>-1</sup> )	E (V)
Al	Li + Al → LiAl	95	104	73	44	3.00
	3 Li + 2Al → Li <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	152				
LiAl	2 LiAl + Li → Li <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	29	148	148	144	2.96
	LiAl + Li → Li <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	72				
Li <sub>4</sub> TiO <sub>12</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + 3 Li → Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<0.4	150	150	150*	1.85

**Table 1.** Parameters for different rocking chair cells built with the negative electrodes studied in this work. All cycles performed under C/10 except \*, which was carried out under C.

For comparison, our LiFePO<sub>4</sub> was also tested as positive electrode versus an Al foil. The profile of the first cycle is shown in Fig. 7b. There are two substantial main differences between the curves for the Al and LiAl(Al) electrodes. First, upon charging, the Al/LiFePO<sub>4</sub> cell voltage rapidly polarised to 3.3V and then decreased and levelled off at 3.16V which provided a flat plateau of 153mAhg<sup>-1</sup>. This behaviour is consistent with the discharge profile for the negative electrode (Fig. 4, black line). On the other hand,

the first discharge curve exhibits another plateau at 2.98V which, however, delivered a much lower capacity than that measured for the LiAl(Al) electrode (around 50mAhg<sup>-1</sup>).

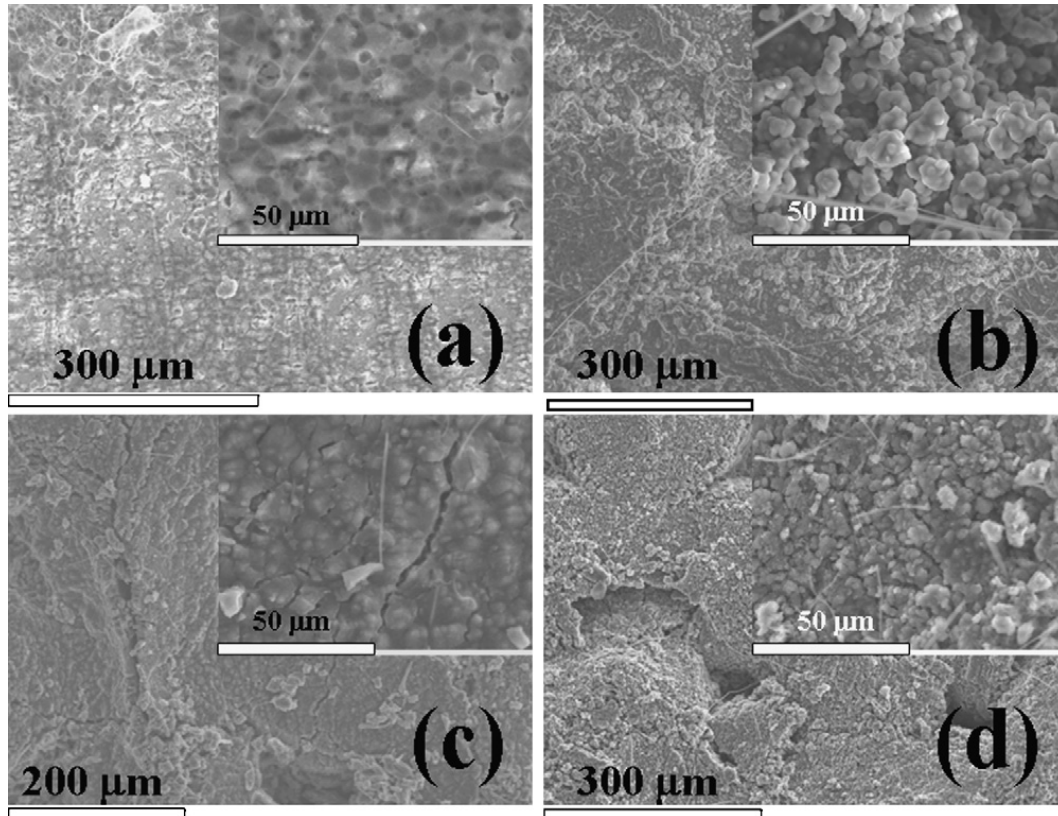


**Figure 8.** Cycling properties of the (■) LiAl(Al)/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> and (●)Al/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cells under a C/10 regime. Capacity values are referred to the cathode material.

The degraded performance of the Al electrode worsened on further cycling (see Fig. 8, where degradation of capacity retention clearly increased as the cell underwent continuous fading in the first few cycles). Thus, in the 10th cycle, the capacity delivered by the Al-based cell was only 44mAhg<sup>-1</sup> compared to 144mAhg<sup>-1</sup> for the Li<sub>1-x</sub>Al(Al)-based cell (Table 1). The expected volume changes relative to the pristine electrode (Al or LiAl) account for the disparate electrochemical behaviour of the two systems (Table 1). Thus, when LiAl is electrochemically formed, the electrode must undergo substantial expansion as revealed by the SEM images of Fig. 6a and b. However, as this electrode increasingly absorbs lithium during the charging process (Fig. 7a), expansion

becomes less marked. Nevertheless, an Al pristine electrode will be strongly affected by the vast expansion during the first charge (Fig. 7b) and cause the electrode to crumble and the capacity to continuously fade. In order to shed some light on these points, the negative electrodes [Al and LiAl(Al)] were examined by SEM after 5 and 20 cycles. The images for the Al-based electrode were especially interesting. After five cycles (Fig. 9a), the Al surface was coated with a crust of flake like particles oriented along the grooves. It was as if the surface had corroded during the electrochemical reaction, as reflected in the hollows seen at higher magnification (see inset of Fig. 9a). After successive reaction with Li, these flakes can detach from the Al surface and increase the electrode resistance, ultimately leading to degradation of the cell electrochemical response on cycling. In fact, after twenty cycles, the flakes evolved to agglomerated rounded particles loosely bound to the surface (see Fig. 9b). The surface morphology of the cycled LiAl electrode upon cycling was rather different. After five cycles, the fresh alloyed surface, Fig. 6b, maintained the powdered appearance, but exhibited increased particle compactness (Fig. 9c).

This morphology remained essentially unaltered and contact between the substrate and active material, and also between the particles themselves, was preserved over 20 cycles (Fig. 9d). The evolution of the electrode surface suggests that Li insertion and deinsertion is facilitated if Al is previously alloyed with Li, where the greatest volume changes occur (Table 1) [25]. This initial activation step subsequently results in increased electrode integrity by effect of the electrode undergoing smaller volumen changes upon successive alloying and dealloying, battery performance improving as result (Fig. 8).



**Fig. 9.** Top views of Al and LiAl(Al) electrodes after cycling in rocking chair cells with LiFePO<sub>4</sub> as cathode: Al after (a) 5 cycles and (b) 20 cycles; LiAl(Al) after (c) 5 cycles and (d) 20 cycles. Inset corresponds to closer views.

#### 4.4.3.3. Li/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> half cells and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> cells.

Fig. 1b is a TEM image of the lithium titanate used (Mknano). The sample consisted of well-defined particles typical of a rock-salt structure several tenths of a nanometer in size. In contrast with LiAl, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> is a negative electrode material with zero-strain effect, where the introduction of lithium takes place in a two-stage process that can be formulated as follows:

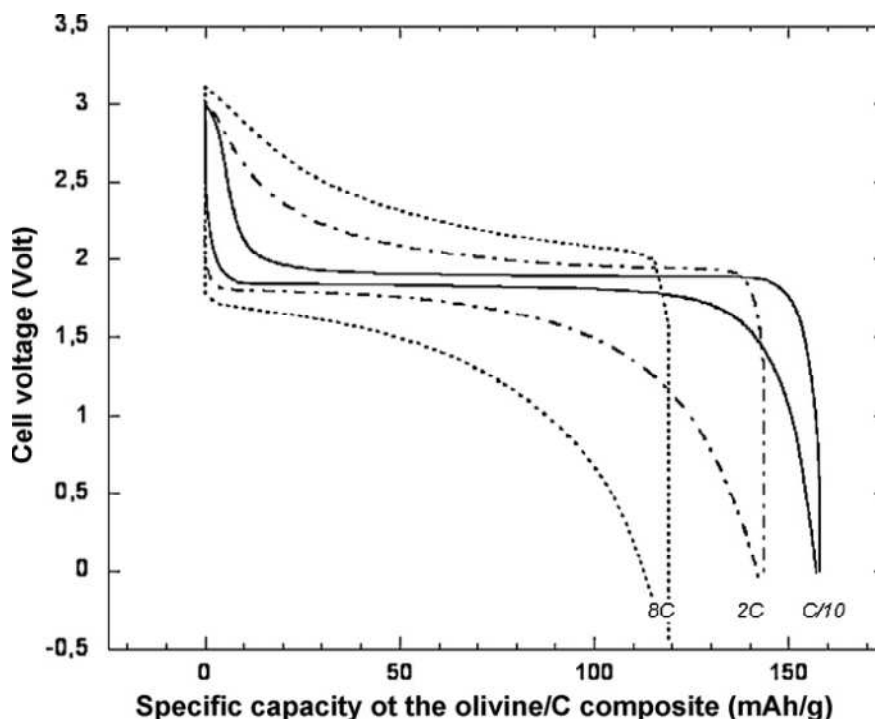


(4)



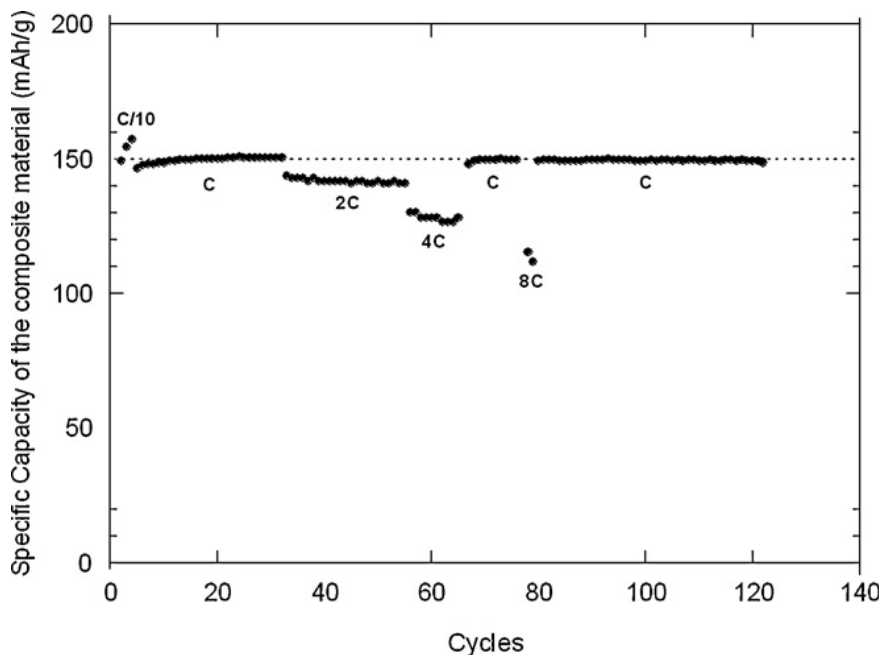
In the pristine material, which can also be described as spinel Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>, lithium ions occupy tetrahedral sites (8a) as well octahedral sites (16d) of the structure, the latter being occupied by titanium ions as well [39,40]. During the insertion of additional lithium according to reaction (4), the surface concentration of lithium remains constant while the phase boundary moves through the crystal. Subsequently, the Li/ Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> cell can be described by a two-phase region defined by a potential in the 1.5–1.6V range at room temperature. Colbow et al. [40] found pristine and fully lithiated titanates to have very similar lattice parameters (8.37Å for Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and 8.36Å for Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), so no substantial network expansion was to be expected after the reaction. Thus, the calculated value for the volume expansion was as small as 0.36%. This effect was ascribed to the equivalent ionic radii of Li<sup>+</sup> and Ti<sup>4+</sup> (0.69 Å), which rendered the structure stable after Li<sup>+</sup> ion diffusion into octahedral holes. Interestingly, as mentioned above, the gravimetric and volumetric capacities for the lithium titanate are lower than those for the above-described lithium metal alloys (Si, Sn, Al). However, the gravimetric capacity is high enough to balance the capacities provided by the current positive electrodes. Fig. 2b shows selected cycles of half cells constructed with the lithium titanate as cathode. The discharge plateau appeared at 1.52V and the charge plateau at 1.59 V. Although discharge capacity was initially close to 150mAhg<sup>-1</sup> (85% of the maximum theoretical, corresponding to 3 mol Li per mol Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), it faded in the second cycle and then levelled off at 135mAhg<sup>-1</sup> (78% of the maximum capacity) after the fifth. Fig. 10 shows the charge/discharge profiles of a Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell.





**Fig. 10.** First charge/discharge of the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell under different regimes (C/10, 2C, 8C).

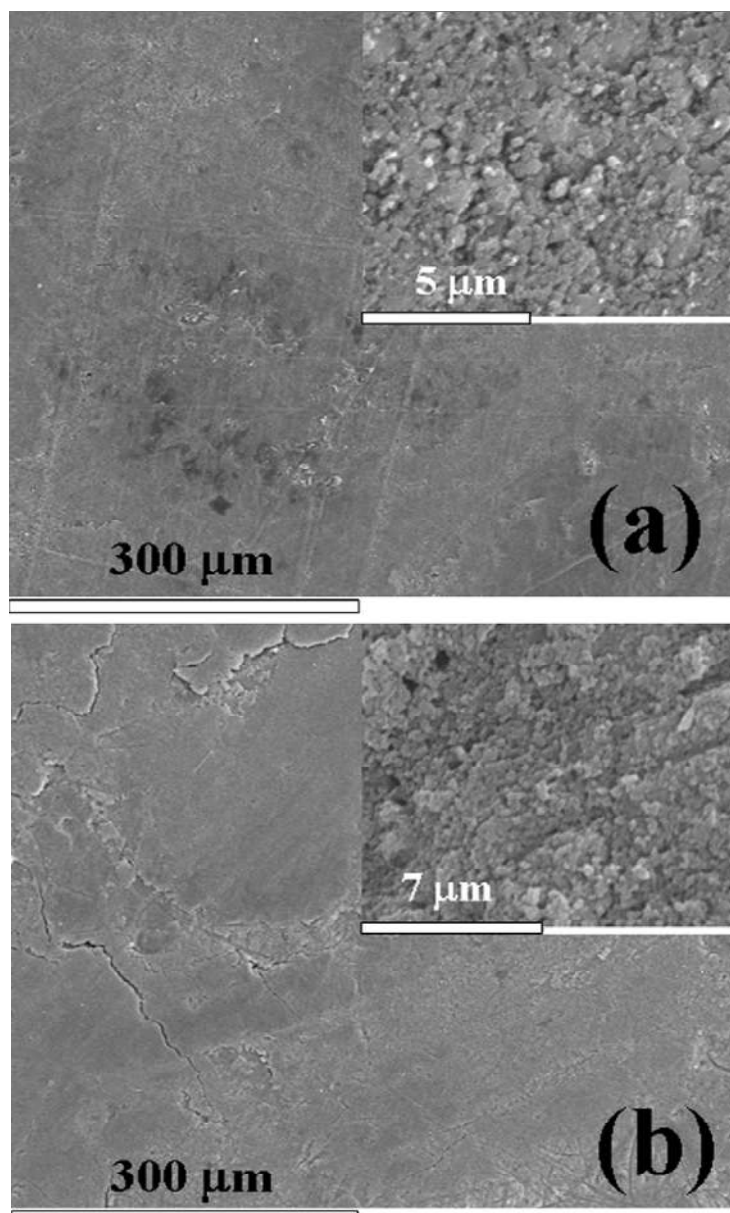
The profile obtained under C/10 exhibited a flat plateau around 1.85 V, which is somewhat lower than expected for the lithium titanate used as negative electrode (redox couples Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> = 3.45V and Ti<sup>IV</sup>/Ti<sup>III</sup> = 1.52V versus Li<sup>+</sup>/Li). The capacity delivered during the first discharge was about 160mAhg<sup>-1</sup> relative to LiFePO<sub>4</sub>, which corresponds to 95% of the theoretical capacity. In order to confirm the good capabilities of this battery, we tested it under various cycling conditions, using rates from relatively low (C/10) to very high rates (4C or 8C). Fig. 10 shows galvanostatic curves obtained at room temperature. As can be seen, polarization is increased with increasing the applied current. At 8C, a difference of almost 1V was observed between the reduction and oxidation processes. This was certainly a result of the poor ionic conductivity of the bulk medium, which restricted diffusion of lithium ions into the very core of the particles. However, the specific capacities referred to the cathode at these rates were quite interesting (Fig. 11). Thus, at C/10 the capacity amounted to 160mAhg<sup>-1</sup>; it stood at 150mAhg<sup>-1</sup> at 1C rate (Table 1) and, under more severe conditions, (4C and 8C), it still remained at 125 and 110mAhg<sup>-1</sup> at 4C and 8C, respectively.



**Fig. 11.** Cycling properties of the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiPF<sub>6</sub>(EC,DMC)/LiFePO<sub>4</sub> cell under different current regimes. The capacity values are referred to the cathode material.

Moreover, the capacities were seemingly stable upon cycling since the slope of the C-rate curve (capacity versus number of cycles) was less than  $-0.01\%$  per cycle. Extrapolation of this last result reveals that, after 2500 charge/discharge cycles (each in 1 h), our electrochemical system would recover 80% of its initial specific capacity (i.e.  $120\text{mAhg}^{-1}$ ). Such excellent behaviour was confirmed by the results for a real long time cycling battery (data not shown) which lost less than 5% capacity after 800 cycles at C/5. Fig. 12a shows the morphology of a Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> based electrode before cycling.

Overall, the pristine electrode was highly compact and hence amenable to use in composites. A closer image showed the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> particles to have submicronic size the unequivocal result of nanoparticles agglomerating while the electrode mixture was being made. Interestingly, the electrode essentially retained its morphological characteristics after 20 cycles under a C/10 current regime (Fig. 12b). As can be seen, the titanate particles were very similar in shape and size to those of the pristine electrode (Fig. 12a). All these features are consistent with topotacticity in reaction (4) and with the capacity retention performance of this material (Fig. 11).



**Fig. 12.** Top views of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrode (a) before and (b) after several cycles in a rocking chair cell with LiFePO<sub>4</sub> as cathode. Inset corresponds to closer views.

#### 4.4.4. Conclusions.

In this work we have prepared two types of Li-ion cells where nanosized lithium iron phosphate acted as the positive plate and LiAl or Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as the negative plate. With LiAl, the cells initially provided useful capacities values (140mAhg<sup>-1</sup>) and more importantly, high specific energies (438Whkg<sup>-1</sup> referred to the phosphate) associated to a main voltage close to 3.0V (Table 1). However, crumbling of the electrode was

apparent upon cycling that precluded the use of these cells after 12 cycles. Furthermore, aluminium foil behaved worse by effect of major volume changes during the initial lithiation. In fact, lithium was strongly retained in the LiAl formed in the first charge. Finally, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel can be used to develop Li-ion cells with high rate capabilities, even though lithium titanate is a poor conductor compared to the LiAl alloy. The zero-strain transformation from Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> to Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> may account for the improved performance of this lithium ion battery. Capacities as high as 150mAhg<sup>-1</sup> can be obtained at 1C, but the average voltage of the cell is lower than that for the LiAl alloy-based cell (Table 1). However, it can be interesting for microelectronic applications where low voltages (<2 V) are needed.

#### 4.4.5. Acknowledgments.

This work was supported by CICYT (MAT 2008-03160) and Junta de Andalucía (Group FQM 175). The authors are indebted to Dr. Parent (Phostech Lithium) for kindly supplying the LiFePO<sub>4</sub> samples. JSP is also grateful to Junta de Andalucía (Spain) for inclusion in its Researcher Return Program.

#### 4.4.6. References.

- [1] M. Armand, in: D.W. Murphy, J.S. Broadhead, B.C.H. Steel (Eds.), *Materials for Advanced Batteries*, Plenum Press, New York, 1980, p. 145.
- [2] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1995) 557.
- [3] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (5) (1997) 1609.
- [4] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan, J. Santos-Peña, in: S.G. Pandalai (Ed.), *Recent Research Development in Electrochemistry*, Transworld Research Network Ed., Kerala, India, 2005, ISBN 81-7895-183-5, p. 225.
- [5] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 252.
- [6] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, O. Yamamoto, *J. Power Sources* 26 (1989) 535.

- [7] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, *J. Power Sources* 26 (1989) 545.
- [8] A.N. Dey, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1547.
- [9] J.O. Besenhard, *J. Electroanal. Chem.* 94 (1978) 77.
- [10] J.O. Besenhard, M. Hess, P. Komenda, *Solid State Ionics* 40–41 (1990) 525.
- [11] Y. Geronov, P. Zlatilova, R.V. Moshtev, *J. Power Sources* 12 (1984) 145.
- [12] D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 1.
- [13] Y. Hamon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D.M. Schleich, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 185.
- [14] M. Maxfield, T.R. Jow, S. Gould, M.G. Sewchock, L.W. Shacklette, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1998) 299.
- [15] C.J. Wen, R.A. Huggins, *J. Solid State Chem.* 37 (1981) 271.
- [16] S. Bourdereau, T. Brousse, D.M. Schleich, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 223.
- [17] A.M. Wilson, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 326.
- [18] C.S. Wang, G.T. Wu, X.B. Zhang, Z.F. Qi, W.Z. Li, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2751.
- [19] J.L. Gómez Camer, J. Morales, L. Sánchez, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (6) (2008) 101.
- [20] J.L. Gómez Camer, J. Morales, L. Sánchez, P. Ruch, S.H. Ng, R. Kötz, P. Novak, *Electrochim. Acta* 26 (54) (2009) 6713.
- [21] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (9) (2001) A137.
- [22] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 725.
- [23] J. Yang, M. Winter, J.O. Besenhard, *Solid State Ionics* 90 (1996) 281.

- [24] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, J. Power Sources 68 (1997) 87.
- [25] M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochim. Acta 45 (1999) 31.
- [26] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, J. Power Sources 81–82 (1999) 383.
- [27] T. Brousse, O. Crosnier, J. Santos Peña, I. Sandu, P. Fragnaud, D.M. Schleich, Materials Chemistry in Lithium Batteries, Research Signpost Ed., 2002, p. 83.
- [28] M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, J. Power Sources 105 (2002) 151.
- [29] O. Crosnier, T. Brousse, X. Devaux, P. Fragnaud, D.M. Schleich, J. Power Sources 94 (2001) 169.
- [30] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1.
- [31] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (2–4) (1999) 161.
- [32] J. Wolfenstine, J. Power Sources 79 (1999) 111.
- [33] J. Wolfenstine, D. Foster, J. Read, W.K. Bell, W. Luecke, J. Power Sources 87 (2000) 1.
- [34] R.A. Huggins, W.D. Nix, Ionics 6 (2000) 57.
- [35] K.E. Aifantis, J.P. Dempsey, J. Power Sources 143 (2005) 203.



# Capitulo 5

## Trabajos Adicionales.



### 5.1. Preparation and characterization of mesoporous precursors of $\text{LiFePO}_4$ for lithium ion electrodes.

This paper describes the preparation, characterization and electrochemical study of various iron and lithium iron phosphates. The pristine iron phosphate samples obtained were amorphous materials either disordered pores or well-ordered mesoporous. The mesoporous samples exhibited a high surface area and pore volume, which can result in increased electroactivity in lithium cells. Lithium iron phosphates were obtained by chemical lithiation of the iron phosphates, using  $\text{LiI}$  dissolved in acetonitrile. The  $\text{LiFePO}_4$  materials obtained after heating and crystallization showed disparate electrochemical performance in the cells. This can be ascribed to differences in nature and the presence of impurities ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , iron oxides, Fe) in the samples. The best electrochemical performance was that of  $\text{LiFePO}_4$  obtained from the mesoporous iron phosphate.

### 5.1.1. Introduction

Mesoporous materials were initially based on silica derivatives [1, 2] and later expanded with oxides of metals including some in the transition groups [3–5]. These materials have aroused the interest of researchers for application in various fields including catalysis and electronics. More recently, they have been used as precursors for different systems via the replica method [6]. In this method, mesoporous materials provide a matrix with a well-organized pore distribution to which the precursor can be attached chemically or electrochemically. Then, the precursor/matrix composite is subjected to one or more chemical or thermal procedures to obtain an organized dispersion of the desired material. Finally, the matrix is removed usually with a chemical method. This procedure has enabled the preparation of some interesting materials for use in lithium ion batteries, where they exhibit favorable electrochemical properties as positive or negative electrodes. Their improved performance has been ascribed to their increased surface area and porosity, of which result in more efficient electrolyte/electrode contact and also to their organized structure facilitating transport properties in the electrochemical systems [5, 7, 8].

Our group has recently synthesized  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles in a simple way [9]. Phospholivine is a very promising material for positive electrodes in lithium ion batteries [10–13] and is already available commercially. However, this material has some limitations as regards electronic conductivity and lithium ion diffusion inside their structure [10, 11]. The latter limitation is especially apparent in  $\text{LiFePO}_4$  based cells subjected to fast current regimes; however, a number of authors have shown that decreasing their particle size to nanometric level can help improve electrochemical performance [9, 12, and 13]. Worth special note in this context is the preparation method proposed by Prosini et al. [14, 15], which involves chemical lithiation of freshly precipitated iron phosphate with  $\text{LiI}$  and subsequent heating under  $\text{H}_2/\text{Ar}$  at 400–600°C. This provides a nanomaterial with excellent cycling properties.

Mesoporous iron phosphates, with formulae close to  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and surface areas falling in the typical range for oxide materials, have been successfully prepared

by some research groups [16–21] and used as catalysts [18,19] or for electrochemical energy storage [17,20,21]. As regard the latter use, Santos Peña et al. [17] were the first to demonstrate the suitability of this compound for lithium cells. Later, other authors [21] have improved the synthetic method for the material and obtained an increased surface area and electroactivity as a result. Porosity and surface area are seemingly the keys to understanding the good electrochemical properties of this material. In this work, we combined the favorable effects of using the mesoporous materials and the preparation of  $\text{LiFePO}_4$  from amorphous iron phosphate. To this end, we prepared mesoporous iron phosphate, which was then lithiated and crystallized *in vacuo* obtain an electroactive material. For comparison, we also prepared a series of samples from amorphous iron phosphate that exhibited poor electrochemical properties relative to the pristine mesophases.

### 5.1.2. Experimental.

#### 5.1.2.1. Preparation of the materials.

Amorphous  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a-FP) was prepared by mixing solutions containing iron (III) nitrate and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in stoichiometric amounts. The precipitate thus obtained was allowed to settle, centrifuged and washed thoroughly with water. Details on the preparation of mesoporous iron phosphate can be found elsewhere [17]. Briefly, fresh amorphous iron phosphate was dissolved in HF. Then, a solution of cetyltriethyltetrammonium bromide (CTAB) was added, the mixture stirred for 30 min and heated at  $60^\circ\text{C}$  for 2.5 h under continuous stirring. After cooling, the mesoporous phosphate was precipitated by adding tetrapropyl hydroxide (TPAOH) to raise the pH. A white solid (t-FP from templated-iron phosphate) was recovered by centrifugation, and thoroughly washed with water and acetone. In order to extract the template [16], the mesoporous material was immersed in a solution containing 0.05 M LiAc in ethanol and stirred at r.t. for 18h. The solid was recovered by filtration and washed with ethanol first and water then. The yellow solid thus obtained was the mesoporous iron phosphate (m-FP) used in this study.

An amount of 0.7 g of iron phosphate (a-FP or m-FP) was immersed in a 1 M  $\text{LiI}$  solution in acetonitrile, the system immediately changing to an orange (a-FP) or red color (m-FP). After stirring at r.t. for 18h the solids were recovered by filtration and washed with acetonitrile first and water then. The samples thus obtained were named a-LFP (obtained from a-FP) and m-LFP (obtained from m-FP). The phosphates were crystallized by heating 0.4 g of a-LFP or m-LFP at 550 °C for 3 h under dynamic vacuum. The resulting samples were named a-LFP 550 and m-LFP 550, respectively.

#### 5.1.2.2. Physicochemical and electrochemical characterization.

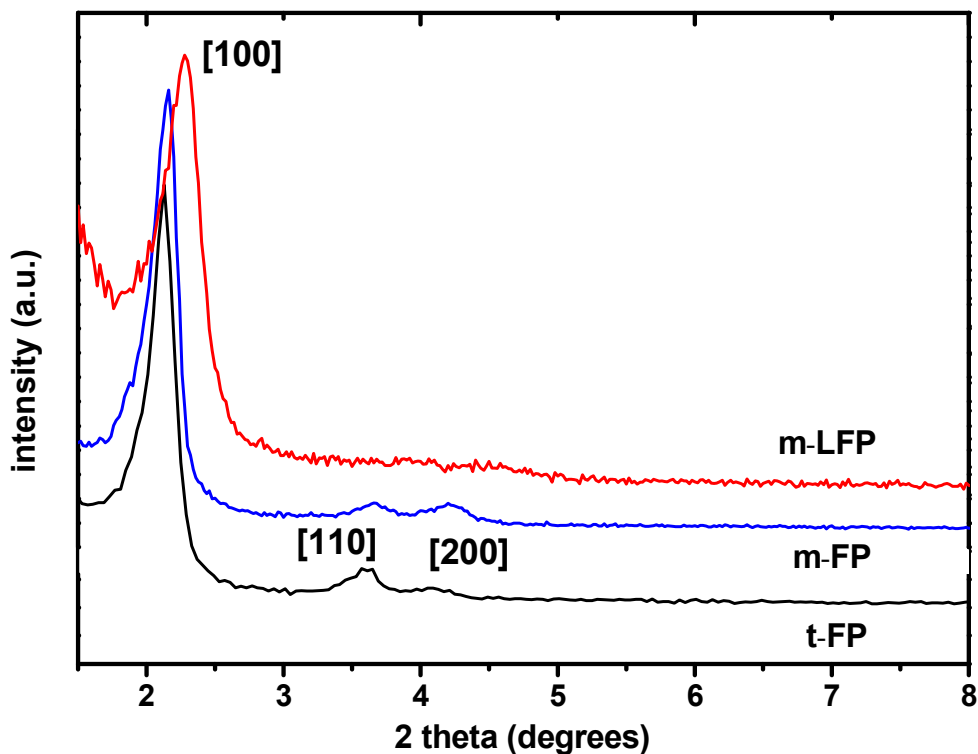
X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Siemens D5000 X-ray diffract meter, using  $\text{CuK}_\alpha$  radiation and a graphite monochromator. Textural properties were established from nitrogen adsorption/desorption isotherms on a Micromeritic ASAP 2020 instrument using  $\text{N}_2$  gas as adsorbate. Pore size distribution was calculated by applying the Barret et al. method to the desorption branch of the isotherms. Thermogravimetric (TG) analyses were carried out on a Setsys Evolution 16/18 instrument from SETARAM using a  $\text{N}_2$  stream at  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  at a heating rate of  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  up to 800 °C. FTIR spectra were recorded on a Foss-NIRSystems 6500 System Instrument.

Electrochemical measurements were made with a two-electrode cell. The electrolyte used was Merck battery electrolyte LP 40, which consists of 1 M  $\text{LiPF}_6$  in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) in a 1:1 w/w ratio. Swagelock cells were built with lithium as counter and reference-electrode, and amorphous or crystalline " $\text{LiFePO}_4$ " samples as working electrode. Potentiostatic cycling was done at  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . " $\text{LiFePO}_4$ " electrode mixtures were made from active material, carbon black and Teflon in a 85:10:5 weight proportion, and subsequently pressed on stainless steel. Electrochemical measurements were controlled via a MacPile II potentiostat–galvanostat.

### 5.1.3. Results and discussion.

#### 5.1.3.1. Physicochemical characterization of the amorphous and mesoporous phosphate based materials.

The XRD patterns (results not shown) confirmed the amorphous nature of a-FP. Figure 1 shows the XRD patterns at a small angle for the different mesoporous materials prepared in this work.



**Figure 1.** Small-angle XRD patterns for various iron phosphate based mesoporous materials.

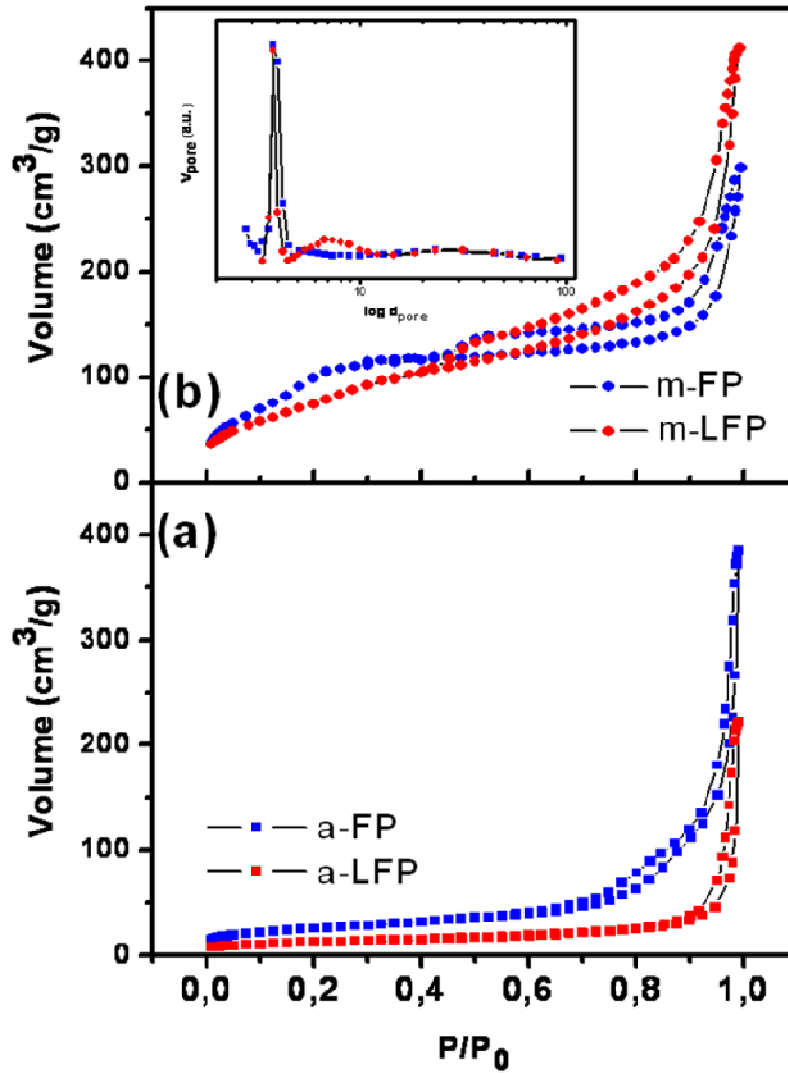
The as synthesized mesoporous phosphate, t-FP, exhibited an ordered pore distribution, with peaks corresponding to the [100], [110] and [200] planes at 2.1°, 3.6° and 4.1° ( $2\theta$ ). Similar values have been reported for mesoporous samples obtained

with SDS [16, 18, 19] or CTAB [17] templates. Sample m-FP, which was obtained by removing CTAB from sample t-FP, also exhibited ordered mesoporosity (Figure 1). However, removing the template caused slight broadening in its peaks and increased the intensity of [h00]. This has often been observed in silica matrices and associated to a high organization in the pores by effect of the template being chemically or thermally removed. A slight shift in the peaks to higher angles was also observed. Cell parameter  $a_0$  was calculated from Figure 1, using the expression [16]  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ .  $a_0$  was 4.1 nm for m-FP. Lithiation of this sample resulted in the cell contracting from 4.1 to 3.88 nm. This contraction was accompanied by an increased pores disorder, suggested by the broadening in the peak for the [100] plane.

The four phosphates (a-FP, a-LFP, m-FP and m-LFP) were subjected to nitrogen adsorption/desorption measurements. The isotherms for the former two samples, Figure 2a exhibited a small hysteresis loop at high relative pressures suggestive of a limited mesoporous system.

The isotherms for the later two samples shown in Figure 2b, were markedly different in shape. Thus, they were type IV in the IUPAC classification and exhibited a pronounced hysteresis loop which was assigned to a well defined mesoporous system. Table I lists the specific surface areas, derived from the figures. Sample a-FP sample had a relatively high surface area,  $91 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , exceeding that of a nanomaterial prepared from solutions containing Möhr salt and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , and oxidized with hydrogen peroxide [14,15].

Under the assumption that the solid consisted of spherical particles, a diameter of 30 nm was calculated from  $S_{\text{BET}}$  and the phosphate density. Lithiation of sample a-LFP halved its surface area (average diameter, 40 nm). Our results depart from those of Prosini et al. [14], who found a decrease in particle size upon lithiation (from 109–136 to 86–107 nm).



**Figure 2.** Nitrogen sorption isotherms for (a) amorphous and (b) mesoporous samples synthesized, at 77K. The inset shows the corresponding BJH pore size distribution curve as calculated from the adsorption branch of the mesoporous samples.

Samples m-FP and m-LFP exhibited a significant increase in  $S_{\text{BET}}$  values, which were 3.5–4.5 times higher (Table 1). Also, reaction with LiI halved their surface areas value. The pore size distribution of both samples is shown as an inset in Fig. 2b.

Sample	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{pore}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{micropore}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$\langle d_{\text{pore}} \rangle$ (nm)
a-FP	91	0.589	0.007	26.2
a-LFP	43	0.336	0.007	31.9
m-FP	395	0.373	0.090	4.7
m-LFP	136	0.261	0.036	8.7

**Table I.** Textural properties of the phosphate materials prepared in this work.

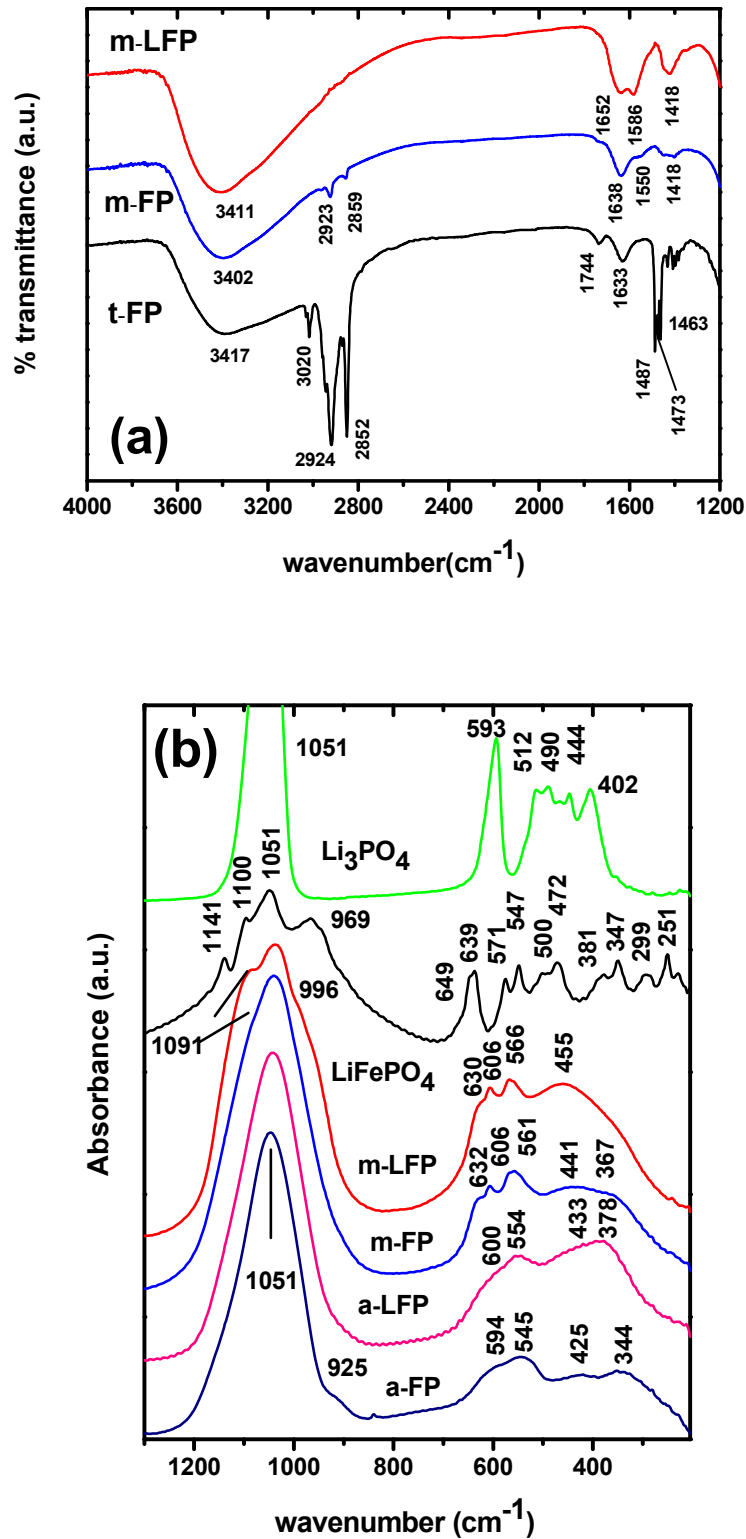
Sample m-FP gave a rather symmetric peak centered on 3.7 nm. A similar peak in the same range was also observed for m-LFP; the profile, however, was somewhat more complex owing to the presence of a weak, broad peak centered at 8.0 nm. The mesopore diameter was estimated from [22,23]

$$\text{---} \quad [1]$$

where  $V_p$  is the mesopore volume,  $\rho$  the density of pore walls,  $c$  a geometric parameter equal to 1.213 for cylindrical pores, and  $d_{100}$  the spacing corresponding to the [100] plane. If we assume pore walls to be built from FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (average density  $\approx 2.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), then  $d_{\text{pore}}$  is 3.55 nm for m-FP. This value is close to that derived from the isotherms. However, the corresponding value for m-LFP is 3.27 nm or 3.05 nm depending on whether pore walls consist of LiFePO<sub>4</sub> or FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O –could not obtain the value for LiFePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O–, respectively. These values are somewhat lower than those obtained from adsorption measurements. In any case, the pore system observed by XRD more ill-defined than that was observed of sample m-FP, which is consistent with a more heterogeneous pore size distribution as suggested by the curve profile (see inset of Fig. 2b).

The FTIR spectra were split into two regions, 4000–1200 cm<sup>-1</sup> which contained the peaks for the organic components of some samples, and 1300–250 cm<sup>-1</sup>, which





**Figure 3.** FTIR spectra for the mesoporous samples prepared in this work; the low wavenumber spectra for  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  are included for comparison.

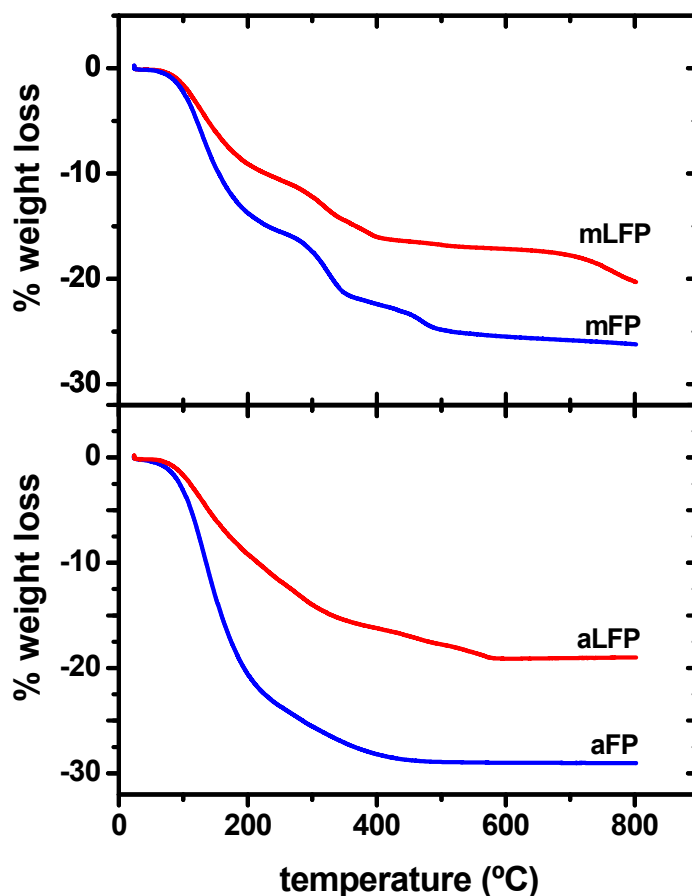
contained information about the nature of the phosphate network, in order to facilitate their discussion. Figure 3a shows the FTIR spectra for the mesoporous materials synthesized in this work (t-FP, m-FP and m-LFP).

The presence of CTAB caused several additional peaks to appear in the spectra for t-FP, mainly two strong peaks assigned to asymmetric ( $2924\text{ cm}^{-1}$ ) and symmetric ( $2852\text{ cm}^{-1}$ ) stretching vibrations of C-CH<sub>2</sub> bonds in methylene chains. Deformation vibrations of -CH<sub>2</sub>- and -CH<sub>3</sub> groups gave sharp bands in the region  $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ . Furthermore, a weak band at  $3020\text{ cm}^{-1}$  was observed which was assigned to C-CH<sub>3</sub> asymmetric stretching and N-CH<sub>3</sub> symmetric stretching vibrations in the solid surfactant. Compositional water was responsible for a broad band in the  $3700\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$  region and a peak at  $1633\text{ cm}^{-1}$  corresponding to O-H stretching and deformation vibrations, respectively. An additional unexpected peak at  $1744\text{ cm}^{-1}$  was observed. Treatment with lithium acetate in ethanol resulted in incomplete removal of the surfactant since the two peaks around  $2900\text{ cm}^{-1}$  continued to be present, albeit with a lower intensity. The treatment also removed the impurity giving the peak at  $1744\text{ cm}^{-1}$ . By contrast, the exchange reaction introduced two new peaks at  $1550$  and  $1418\text{ cm}^{-1}$  associated to COO<sup>-</sup> from acetate [17, 18, and 24]. The remaining peaks were due to compositional water. Finally, chemical lithiation with LiI in acetonitrile caused peak shifts and broadening, and removed completely the surfactant.

Figure 3b shows the infrared spectra in the  $1300\text{--}205\text{ cm}^{-1}$  region for samples a-FP, a-LFP, m-FP and m-LFP, in addition to  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$ . As can be seen, the vibrational spectrum was dominated by the fundamental vibrations of phosphate polyanions. Julien et al. [25] previously characterized  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , chemically related with a-FP and m-FP, by infrared spectroscopy. These authors identified the symmetric stretching mode at  $\nu_1 = 990\text{ cm}^{-1}$  (P-O bond), the asymmetric doublet  $\nu_2 = 447\text{--}485\text{ cm}^{-1}$  (P-O bond) and two triplets associated to asymmetric O-P-O vibrations ( $\nu_3 = 1000\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_4 = 570\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ ). The strongest peak for a-FP, located at  $1051\text{ cm}^{-1}$ , corresponded to  $\nu_3$  vibration; the triplet, however, was ill-defined. Besides, the symmetric mode was shifted to a lower wavenumber ( $925\text{ cm}^{-1}$ ). The other signals were very broad and exact discrimination of doublet or triplet positions were very

difficult –peaks at  $545$  and  $594\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) and  $344$  and  $425\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) were clearly seen, however. A similar spectrum was obtained for m-FP except for the lack of a  $\nu_1$  band. However, bands at  $561$ ,  $606$  and  $632\text{ cm}^{-1}$ , associated to  $\nu_4$ , were well-defined. The lack or extreme weakness of  $\nu_1$  suggests that the phosphate group was more weakly associated to the iron atoms in the mesoporous form owing to its special architecture [19, 25]. On the other hand, the amorphous nature of a-FP resulted in poorer definition of the triplets at lower frequencies in a-FP compared with m-FP. Finally, the spectra for m-FP were similar to those obtained for mesoporous iron phosphates by other authors.<sup>[18-21]</sup>

The FTIR spectra for chemically lithiated a-LFP and m-LFP were expected to be similar to those previously reported for  $\text{Li}_x\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{LiFePO}_4$  [25]. The spectra for the latter are included in Figure 3b for comparison. As can be seen, the infrared fingerprints for phospholivine are not equivalent to the spectra exhibited by our phosphates. Nevertheless, the main differences between the lithium free and lithium intercalated iron phosphates resemble those observed by Julien al. [25] in their study of dihydrated iron phosphate electrochemically intercalated with lithium. Thus, the stretching vibrations for this material were significantly shifted to higher frequencies, and new bands appeared below  $500\text{ cm}^{-1}$ , upon lithiation. Both effects were associated to the reduction of Fe(III) to Fe(II), and presence of lithium in the channels defined by the  $[\text{FePO}_4]$  networks.<sup>[25]</sup> Unfortunately, the amorphous character of a-LFP and m-LFP resulted in the absence of new bands below  $500\text{ cm}^{-1}$ , so no information concerning the location of lithium could be obtained from their spectra. The spectrum for a-LFP exhibited vibrational shifts in the low frequency asymmetric vibrations ranging from  $35\text{ cm}^{-1}$  for  $\nu_2$  to  $6\text{ cm}^{-1}$  for  $\nu_4$ . The shifts for **m-LFP** were rare and only a few reciprocal centimeters. One other effect of lithiating **m-LFP** was improved discrimination of the  $\nu_3$  triplet. This indicates that inserting lithium boosts interactions between the iron and phosphate entities [19,25].



**Figure 4.** TG curves under  $\text{N}_2$  for the different iron phosphates synthesized in this work.

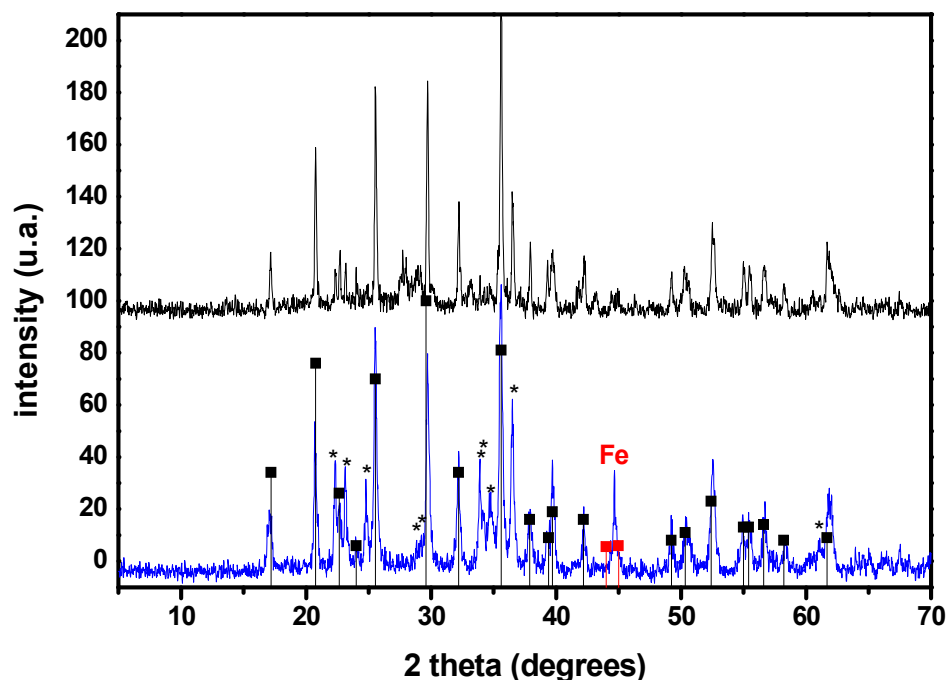
Figure 4 shows the thermograms under  $\text{N}_2$  for the four phosphate samples. The curves for a-FP and m-FP were quite similar to those obtained by our group in earlier work [17]. That for amorphous phosphate exhibited a continuous weight loss from r.t. to 400 °C associated to the loss of compositional and adsorbed water, followed by surface dehydroxylation. Crystallisation of the  $\alpha$  form of the anhydrous phosphate has been reported to occur close to 600 °C [14, 15, 26]. The system contained *ca.* 2.8 mol water per mol  $\text{FePO}_4$ . The m-FP system exhibited a smaller weight loss below 200 °C than did a-FP by effect of the dehydrating action of the ethanolic solution on the phosphate. The rest of the profile was influenced by the presence of small amounts of CTAB and acetate (both detected by FTIR), which introduced two new steps in the 200–600 °C

region. Thus, desorption and decomposition of the template/acetate occurred in the 200–350 °C range and was followed by removal of residual organic compounds and surface dehydroxylation between 350 °C and 600 °C. Because the tests were carried out under nitrogen, some carbon was formed during heating and Fe(III) reduced to Fe(0), as discussed below. This reaction decreased the overall system weight since carbon is removed from the sample as CO. The formula of m-FP, obtained from the distinct weight loss steps under the assumption of a negligible presence of acetate ions, was  $\text{FePO}_4 \cdot (\text{CTAB})_{0.032} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ .

Furthermore, Figure 4 shows the thermograms for the lithiated products. The total weight loss for both, a-LFP and m-LFP, was lower than that for the non-lithiated pristine compounds by effect of water being removed during contact with the acetonitrile solution of LiI. The thermograms for our a-LFP sample are different from those previously obtained by Prosini et al. [14, 15]. Thus, our phosphate lost 20% weight up to 600 °C, whereas their amorphous sample lost less than 10%. This is consistent with low water content in the reported material relative to a-LFP (2% versus 10%). Removal of iodine (a by-product of the lithiation reaction) gave a well-defined peak in the 200–300 °C region for a-LFP and m-LFP. Moreover, acetate was detected by FTIR in m-LFP, so partial pyrolysis of this organic compound also occurred (between 200 and 600 °C) [17]. An amount of carbon (smaller than in m-FP) reduced Fe(III) to Fe(0) in the same temperature region. Finally, a weight loss between 300 and 575 °C was additionally detected for a-LFP. This step, which was also observed by Prosini et al. [14,15] was not identified here. In addition, these authors found crystallization to yield  $\text{LiFePO}_4$  between 496 and 567 °C.

### 5.1.3.2. Crystalline phosphate based materials.

The a-LFP and m-LFP systems were heated under dynamic vacuum at 550 °C for 3h. The XRD patterns for both powders are shown in Figure 5, which warrants several comments.



**Figure 5.** XRD patterns for samples a-LFP550 and m-LFP550. (■)  $\text{LiFePO}_4$ , (\*)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

Firstly, both systems crystallized at 550 °C, which made it unnecessary to raise the heating temperature in order to obtain ordered materials [14, 15]. Secondly, both patterns contained peaks for  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , in a bigger amount for m-LFP. No such phase was identified by Prosini et al. [14, 15], who obtained the crystallized product by heating under  $\text{H}_2$ . We cannot explain the presence of this phosphate. The FTIR spectra discussed in the previous section suggested that this phase was absent from the lithiated and lithium-free forms of our iron phosphates. In order to obtain  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  free products, we did react with a-FP and m-FP more dilute LiI solution (0.1 M). However,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  was always present in the crystallized material. Additional peaks in the 25-30° region were observed for a-LFP550. Unfortunately, up to now, its nature is unknown although it probably consists of iron oxide-derivatives in appreciable amounts. Finally, it is noteworthy the occurrence of a strong peak located close to 45° for m-LFP550 and easily ascribed to metallic iron. At this point, we should note that the thermograms for

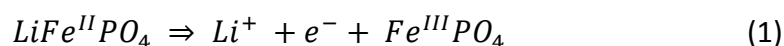
the m-LFP system revealed the presence of a carbothermal process below 600 °C involving residual carbon resulting from incomplete pyrolysis of acetates. This residual carbon can reduce the eventual iron oxides formed during the heating (similarly to a-LFP550) and results in the conspicuous presence of metallic iron in sample m-LFP550. Conversely, the iron oxide impurities vanish from the XRD pattern.

For deeper characterization of these crystalline forms, we examined their textural characteristics via N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms. However, the isotherms were irregular and inconsistent with any of the IUPAC standard profiles, probably because the samples consisted of a mixture of various phases.

### 5.1.3.3. Electrochemical properties of the materials in lithium cells.

Firstly, we investigated the electroactivity of noncrystalline lithium iron phosphates (a-LFP and m-LFP). To our knowledge, this is the first time amorphous “LiFePO<sub>4</sub>” and “LiFePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O” have been tested as electrodes in lithium half-cells with an organic electrolyte.

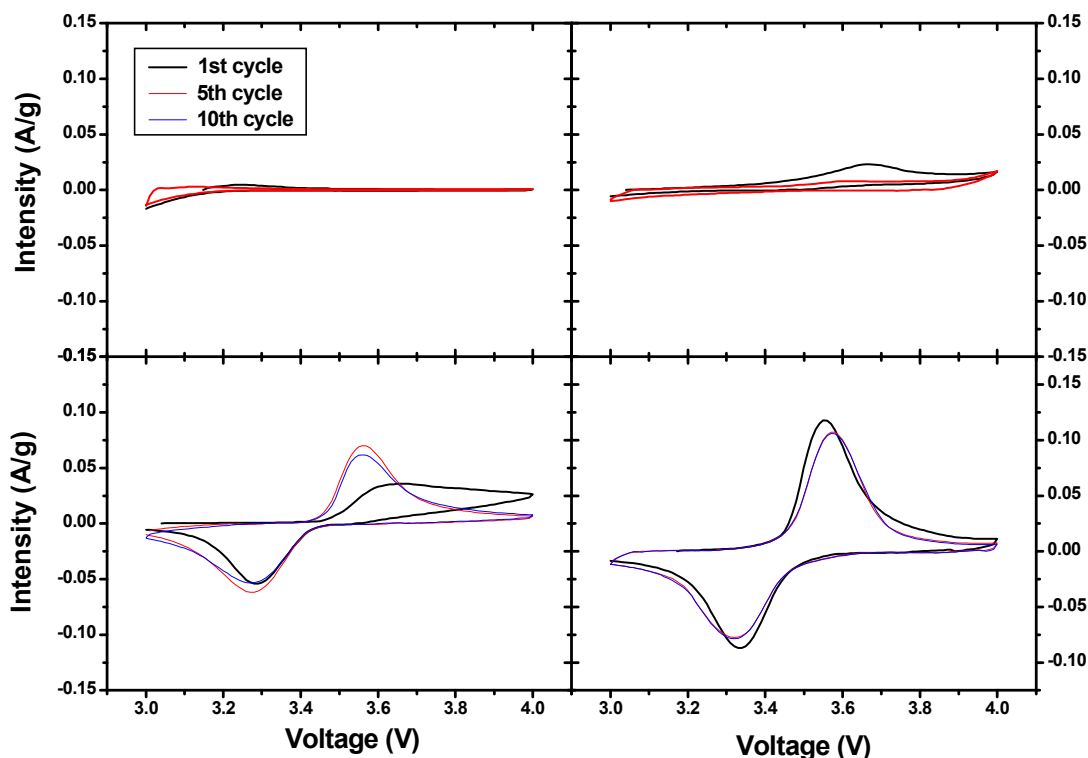
Figure 6 shows the potentiostatic curves obtained between 3 and 4 V versus the Li<sup>+</sup>/Li redox couple (−3.0 V vs ENH). During charge, the reaction expected to take place in a LiFePO<sub>4</sub> electrode is a two-phase process described by [9–15]



No similar scheme has been reported for LiFePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. However, the reverse reaction has been found to take place at 3 V and conformed to following the scheme [17,20,21,27–29]



However, based on the curves in Figure 6, none of these phosphates is electrochemically active versus lithium; in fact, no oxidation or reduction bands were observe during charge and discharge process, respectively. The broad, weak peak in the first charge of m-LFP is more consistent with mitigated, irreversible oxidation of the stainless steel grid.



**Figure 6.** Potentiostatic tests on  $\text{Li}/\text{LiPF}_6(\text{EC},\text{DMC})$  half-cells containing the phosphates prepared in this work as electrodes. Voltage steps:  $10 \text{ mV} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ .

These results unambiguously indicate that lithium ions need a well-defined pathway for deinserting/inserting in the  $\text{LiFePO}_4$  structure [30] (note that the iron phosphate units in a-LFP and m-LFP are disordered in the long range); therefore, the  $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  phase must be created *in situ* in the electrode in order to be electrochemically active.

By contrast, the crystalline systems a-LFP550 and m-LFP550 exhibited electroactivity (Figure 6) in the lithium cells, albeit to a different extent. Thus, the potentiostatic tests on m-LFP550 based cell revealed a strong oxidation peak at ca. 3.55 V and associated to reaction (1). During the reduction process, a cathodic wave centered at 3.35 V was observed. The difference between the centres of the two peaks ( $\Delta E_p$ ) was 200 mV, which is consistent with a  $\text{LiFePO}_4$ -based lithium ion electrode



[9–15]. However, peak profiles were strongly retained upon cycling. We believe that this was a result of the combination of the presence of conductive, metallic iron at the electrode and appropriate textural properties in  $\text{LiFePO}_4$  itself by virtue of its having a mesoporous precursor. However, the favorable effect of iron is compromised during the first charge since metallic iron must be removed from the electrode in the first charge up to 4 V [31]. Therefore, after the first cycle, the good electrochemical response of m-LFP550 versus lithium must be a result of other factors such as porosity and surface area [32–35].

Furthermore, the electrochemical behavior of a-LFP550 is quite deceptive compared not only to m-LFP550, but also to other materials prepared by similar procedures [14,15]. The first cycle acts as a conditioning step. Thus, its I/V profile is rather different from those for the second and subsequent cycles. The first charge gives a very broad, incomplete peak at 4.0 V seemingly centered at 3.65 V, whereas the first discharge provides a broad reduction peak that is well defined and centered at 3.3 V. The difference between the oxidation and reduction potentials ( $\Delta E_p = 350$  mV) indicates that reaction (1) is more kinetically hindered [11] than it is for m-LFP550 owing to the presence of insulating impurities. Note that  $\Delta E_p$  was 75% higher than for m-LFP550. In addition, the gravimetric peak intensities were smaller and, even upon cycling, only amounted to one-half that of m-LFP550 at most. After the first, conditioning cycle, the curve profiles were similar and  $\Delta E_p$  reduced to 280 mV; overall, however, a-LFP550 was much less electroactive than m-LFP550.

#### 5.1.4. Conclusion.

A simple method for synthesizing ordered amorphous mesoporous  $\text{LiFePO}_4$ , starting from ordered mesoporous  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and a  $\text{LiI}$  solution in acetonitrile for simultaneous Li insertion and  $\text{Fe}^{3+}$  reduction, is proposed. Heating the mixed phosphate for transformation into a crystalline compound at mild temperatures (550 °C) under vacuum causes partial decomposition and the formation of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Also, the solid contains some Fe probably originating from carbothermal reduction of hematite. The amorphous compound yielded a poor electrochemical response in lithium cells.

The crystalline system performed better. We ascribe this improved performance to its crystalline nature and to the presence of nanocrystalline particles of Fe, which are bound to have a beneficial effect on electrode conductivity. In addition, its presumable porous structure accounts for better electrolyte impregnation and suitable lithium ions transport.

#### **5.1.5. Acknowledgements.**

This work was supported by CICYT (MAT2008-03160 and and MAT2010-16440) and Junta de Andalucía (Group FQM 175).

#### **5.1.6. References.**

- [1]. C. T. Krege, M.E. Leonowic, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [2]. A. Sayan, P. Liu, *Microporous Materials* 12 (1997) 149.
- [3]. U. Sciela, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1994) 1387.
- [4]. M. Antonietti, G.A. Ozin, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 29.
- [5]. A.S. Aric, P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* 4 (2005) 366.
- [6]. see for example, K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2950.
- [7]. H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Adv. Mater.* 15 (2003) 2107–2111.
- [8]. F. Jiao, K.M. Shaju, P.G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6550–6553.
- [9]. A. Caballero, M. Cruz-Yusta, J. Morales, J. Santos-Peña, E. Rodríguez-Castellón, *Eur. J. Inorg. Chem.* 9 (2006) 1758-1764.
- [10]. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609-1613.

- [11]. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, C. Benoit, P. Soudan, J. Santos-Peña in: S.G. Pandalai (Ed.), *Recent Research Development in Electrochemistry*, Transworld Research Network Ed. (Kerala, India), 2005, pp 225-256 (ISBN 81-7895-183-5); S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sourc.* 119–121 (2003) 252-257; S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) A231-A233; S. Franger, C. Bourbon, F. LeCras, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1024-A1027.
- [12]. H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A170–A172.
- [13]. A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 224–229.
- [14]. P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4205–4211.
- [15]. S. Scaccia, M. Carewska, P. Wisniewski, P.P. Prosini, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1155–1163.
- [16]. X. Guo, W. Ding, X. Wang, Q. Yan, *Chem. Commun.* (2001) 709.
- [17]. J. Santos-Peña, P. Soudan, C. Otero-Areán, G. Turnes-Palomino, S. Franger, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 1–9.
- [18]. D. Yu, J. Qian, N. Xue, D. Zhang, C. Wang, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, *Langmuir* 23 (2007) 382–386.
- [19]. D. Yu, C. Wu, Y. Kong, N. Xue, X. Guo, W. Ding, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14394–14399.
- [20]. Z. C. Shi, Y.X. Li, W.L. Ye, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (2005) A396.
- [21]. Z.C. Shi, A. Attia, W.L. Ye, Q. Wang, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2665.
- [22]. T. Dabadie, A. Ayral, C. Guizard, L. Cot, P. Lacan, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1789.
- [23]. M. Kruk, M. Jenoniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 583.

- [24]. L. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules vol 1*, 3<sup>rd</sup> edn., Chapman Hall, New York, 1975.
- [25]. A. Ait Salah, P. Jozwiak, K. Zaghib, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien, *Spectrochim. Acta Part A* 65 (2006) 1007–1013.
- [26]. S. Scaccia, M. Carewska, P.P. Prosini, *Thermochim. Acta* 413 (2004) 81–86.
- [27]. P. P. Prosini, M. Lisi, S. Scaccia, M. Carewska, F. Cardellini, M. Pasquali, *J. Electrochem. Soc.* 149 (3) (2002) A297–A301.
- [28]. Y. Song, S. Yang, M.S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1249.
- [29]. C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. Dupont, D. Larcher, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1037.
- [30]. M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085.
- [31]. C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe, *J. Power Sourc.* 68 (1997) 301.
- [32]. X. L. Wu, L.Y. Jiang, F.F. Cao, Y.G. Guo, L.J. Wan, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2710.
- [33]. M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1801.
- [34]. F. Yu, J. Zhang, Y. Yang, G. Song, *J. Power Sourc.* 189 (2009) 794.
- [35]. W.J. Cui, H.J. Liu, C.X. Wang, Y.Y. Xia, *Electrochem. Comm.* 10 (2008) 1587.



# Capitulo 6

## Resumen Global



## Resumen Español.

El  $\text{LiFePO}_4$  es sin duda uno de los materiales más prometedores para sustituir al  $\text{LiCoO}_2$ , material catódico utilizado en las baterías comerciales de ion litio, debido a su bajo coste, alta estabilidad, buena capacidad volumétrica y baja toxicidad. Aunque existe una abundante literatura sobre el comportamiento electroquímico de este compuesto (la mayoría referida a su respuesta electroquímica frente al electrodo de Li) todavía hay un amplio campo de trabajo para conocer con más profundidad múltiples aspectos de este comportamiento: por ejemplo, el papel desempeñado por diversos aditivos para mejorar la conductividad, como afecta la modificación de la textura o la naturaleza del electrólito en su respuesta electroquímica, el cambio en la fuente de iones Li etc. Estas y otras cuestiones se han abordado en la presente memoria. Un paso adicional es estudiar su actividad electroquímica frente a electrodos diferentes al Li, las denominadas baterías ión-litio. Este objetivo, como hemos señalado poco estudiado en la mayoría de las publicaciones aparecidas hasta la fecha, también se ha planteado en la memoria. Para este estudio se ha elegido electrodo de  $\text{LiFePO}_4$  optimizado frente a Li metal. Como material anódico se ha seleccionado la espinela  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Los datos obtenidos se han comparado con una fuente alternativa de iones litio, una aleación de Li-Al, que aunque conduce a una celda de mayor voltaje, su rendimiento electroquímico al ciclar es notablemente inferior.

Los primeros estudios sobre el  $\text{LiFePO}_4$  en nuestro laboratorio se realizaron un poco antes del inicio del presente trabajo. En estos trabajos se encontró una forma sencilla de sintetizar el compuesto con tamaño de partícula nanométrico. Es bien conocido que el  $\text{LiFePO}_4$  posee una pobre conductividad electrónica y para mejorarla es necesario el empleo de aditivos conductores. Este fue el primer objetivo de nuestro trabajo. Además de seleccionar el C como aditivo común en este sistema, optamos por recubrirlo con Au (muestra  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$ ) teniendo en cuenta que este procedimiento es relativamente simple de aplicar ya que es la base para obtener buenas imágenes de SEM. Un procedimiento parecido se utilizó para la adición de carbón (muestra  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$ ). El comportamiento de estos electrodos se comparó con el obtenido para el compuesto añadiendo carbón de una fuente más convencional como la sacarosa y posterior calentamiento en vacío a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (muestra  $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$ ). Los resultados



obtenidos aparecen recogidos en el artículo “Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized LiFePO<sub>4</sub>”, capítulo 4.1 de la memoria.

La presencia y el entorno químico de los aditivos conductores (C y Au) en los materiales LiFePO<sub>4</sub>, Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> y C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> se comprobó mediante la técnica XPS. El contenido de carbón se midió mediante análisis elemental; fue insignificante como era de esperar en las muestras LiFePO<sub>4</sub>, Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, y 0.15 y 5% para las muestras C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> y C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, respectivamente.

El estudio potencioestático reveló la mejora en la transferencia electrónica de los materiales Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> (reflejado en una disminución de  $\Delta E_p$ , definido por la diferencia en el potencial del pico de carga/descarga) y una mayor dificultad en extracción/inserción del litio en la estructura (reflejada en una disminución de la intensidad del pico anódico y catódico,  $I_a$  y  $I_c$ ). Las mejores propiedades electroquímicas se observaron para el sistema C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> (valores elevados de  $I_a$  y  $I_c$ , relación  $I_a/I_c \approx 1$  y los picos bien definidos). La secuencia encontrada en los valores de las capacidades de descarga fue C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> > LiFePO<sub>4</sub> > C<sub>Au</sub>-LiFePO<sub>4</sub> > C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> (véase Fig. 4 pag. 135).

Dos medidas de diferente naturaleza, espectros de impedancia compleja y perfiles de profundidad de XPS suministraron información adicional para interpretar mejor el comportamiento electroquímico observado. Las curvas de impedancia de los electrodos Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> y C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> mostraron el típico comportamiento de electrodos de inserción, descritos mediante un circuito equivalente tipo Randles. En cambio, en las muestras C<sub>c</sub>-LiFePO<sub>4</sub> y LiFePO<sub>4</sub> fué necesaria la incorporación de un circuito eléctrico equivalente formado por una combinación en serie de una resistencia y un condensador. En buen acuerdo con el  $\Delta E_p$  exhibido por C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, su correspondiente  $R_{tc}$  para el primer ciclo es la menor (66 $\Omega$ ). La adición de carbón por evaporación fué efectiva para disminuir la  $R_{tc}$  a OCV del LiFePO<sub>4</sub> desde 22  $\Omega$  hasta 18  $\Omega$ . El sistema Au<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub> exhibe una mayor  $R_{tc}$  (28 $\Omega$ ), pero también un menor  $\Delta E_p$ , debido a la resistencia adicional asociada a una película de adsorción presente en los sistemas LiFePO<sub>4</sub> y C<sub>v</sub>-LiFePO<sub>4</sub>. El estudio a bajas frecuencias muestra una mayor velocidad de difusión del litio en el sistema C<sub>mc</sub>-LiFePO<sub>4</sub> debido al recubrimiento con

carbón no solo en la superficie, como ocurre en el material  $C_v\text{-LiFePO}_4$ , sino también entre granos permitiendo una eficaz percolación electrónica entre partículas. Tras un ciclo, todos los diagramas excepto,  $C_{mc}\text{-LiFePO}_4$ , exhiben una importante contribución en la región de altas-medias frecuencias. El modelo que describe este comportamiento incluye una combinación paralela de resistencia y condensador que sugiere la presencia de un aislante electrónico basado en una interfase sólida de electrolito.

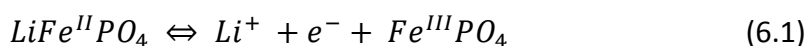
Estos resultados apoyan las importantes diferencias existentes tanto en el contenido de carbón como su distribución. En el composite  $C_{mc}\text{-LiFePO}_4$ , el carbón forma una lámina gruesa y homogénea, fuertemente unida al compuesto (impidiendo la formación de una SEI y facilitando la penetración de los iones litio). En cambio, en el composite  $C_v\text{-LiFePO}_4$ , la lámina es muy delgada y heterogénea; se encuentra débilmente unida y cuya pérdida con el ciclado es la responsable de la continua disminución de capacidad.

No solo el procedimiento de cómo se añade el aditivo sino también su naturaleza influyen de manera significativa en el comportamiento electroquímico de los composites. Las pobres propiedades electroquímicas presentadas por el sistema  $A_{uv}\text{-LiFePO}_4$  no pueden ser explicadas exclusivamente debido a la combinación de su inicial  $R_{tc}$  y la presencia de una SEI (Solid Electrolyte Interface) aislante, el origen de este comportamiento no está claro pues el oro es muy buen conductor electrónico. En la vaporización utilizada para la incorporación del aditivo el recubrimiento debe interponerse a los iones litio durante el proceso de inserción/desinserción. Esta barrera puede impedir la reacción electroquímica, reflejado en la disminución de la capacidad de descarga desarrollada por la semicelda.

Las medidas de perfiles de profundidad confirmaron este modelo. La intensidad de los picos de oro disminuye al incrementar el tiempo de exposición al bombardeo con iones argón. Sin embargo más de 100 minutos fueron necesarios para disminuir el contenido superficial relativo desde 1.2% a 0.18%. El bajo contenido en oro y la dificultad en su eliminación revelan un incompleto recubrimiento de las partículas de fosfato y la posible existencia de nanoclusters de Au. Este oro existente en la muestra impide la formación de una película adsorbente sobre las partículas de fosfato y pueden dificultar el acceso de los iones litio disminuyendo la difusión de estos iones en la estructura olivina.

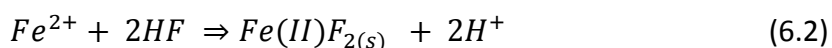
Una forma alternativa de mejorar el rendimiento de los electrodos en las baterías de litio consiste en modificar la composición del electrolito. Es conocido que el  $\text{LiPF}_6$  como consecuencia de su facilidad de hidrólisis se descompone en presencia de trazas de humedad. El HF liberado ataca con facilidad al electrodo contribuyendo a una pérdida de capacidad de la celda. En esta memoria se abordó como afecta la naturaleza del electrolito en la actividad electroquímica del  $\text{LiFePO}_4$ , estudiando también su comportamiento con  $\text{LiClO}_4$  como componente del electrolito. Como electrodos se utilizaron composite de  $\text{Cu/LiFePO}_4$ , caracterizados en trabajos previos de nuestro grupo. La composición en peso  $\text{Cu:LiFePO}_4$  fue 5:95 ( $\text{Cu}_{\text{mic5-LiFePO}_4}$ ) y 10:90 ( $\text{Cu}_{\text{mic10-LiFePO}_4}$ ). Se obtuvieron por molienda de mezclas de Cu y  $\text{nanoLiFePO}_4$ . Como electrolitos se utilizaron disoluciones 1 M  $\text{LiPF}_6$  y 1M  $\text{LiClO}_4$  en ED:DMC (1:2).

En la primera etapa de este estudio se investigó la estabilidad de los electrolitos en el rango de voltaje 3.0 – 4.0 frente al par  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , intervalo en el que tiene lugar la reacción de inserción/extracción (1) de litio :



En el perfil de la curva de voltametría cíclica del  $\text{LiPF}_6$  no se detectó ningún pico, indicativo de la estabilidad de la sal en este intervalo de potencial. En cambio, la curva del  $\text{LiClO}_4$  mostró un aumento de intensidad de 0.8  $\mu\text{A}$  entre 3.8 y 4.0 V (a diferencia de los descrito por otros autores) que asociamos a la degradación que sufre el electrólito.

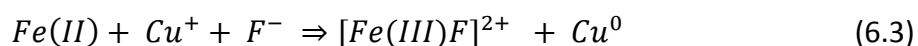
Las propiedades electroquímicas de los electrodos son dependientes de la sal utilizada (valores de  $\Delta E_p$  40 y 90 mV para  $\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiClO}_4$ , respectivamente) y están en buen acuerdo con la degradación sufrida por el electrolito  $\text{LiClO}_4$ . Resultó llamativo que esté último sistema liberara una capacidad inicial de 26  $\text{mAhg}^{-1}$  superior a la semicelda con  $\text{LiPF}_6$  como electrólito. No obstante, la continua degradación sufrida por el  $\text{LiClO}_4$  originó un rápido deterioro de la capacidad suministrada. La menor capacidad inicial del sistema basado en  $\text{LiPF}_6$  debe ser atribuido a la presencia de trazas de agua en el material que pueden conducir a la formación de HF, que ataca al fosfato de acuerdo a la siguiente reacción irreversible:



originando una pérdida inicial de material activo. Debido al bajo contenido en humedad (la caja seca tenía 2 ppm), la reacción (2) solo se produce durante los primeros ciclos estabilizándose la capacidad en unos 105 mAhg<sup>-1</sup>.

Cuando utilizamos LiPF<sub>6</sub>, las curvas de capacidad diferencial del primer ciclo muestran picos adicionales a los asociados a la carga/descarga del LiFePO<sub>4</sub>. En la etapa de carga los nuevos picos son atribuidos a la oxidación del Cu<sup>0</sup> a Cu<sup>I</sup> y Cu<sup>II</sup> (3.56 y 3.62 V frente al par Li<sup>+</sup>/Li), y a reacciones catalizadas por la presencia del cobre metal restante. No obstante, una vez todo el cobre es oxidado (originando una capacidad adicional) y eliminado del electrodo en mayor o menor extensión su influencia debería desaparecer. Así, en las medidas del quinto ciclo solo aparece el pico asociado a la oxidación del Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. La adición de un mayor contenido en cobre no se corresponde con una mayor capacidad suministrada por la celda. De hecho, los valores de capacidad de descarga desarrollados por las pseudomesetas para el sistema Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> fueron menores que para el material LiFePO<sub>4</sub> puro (70 mAhg<sup>-1</sup> y 89 mAhg<sup>-1</sup> respectivamente). El material con mejores prestaciones electroquímicas es el composite Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> suministrando una capacidad que permanece virtualmente constante a un valor de 100 mAhg<sup>-1</sup> durante al menos 25 ciclos (Fig. 4, pag. 157).

Medidas de absorción atómica confirmaron la disolución del cobre durante la etapa de carga siendo las cantidades de cobre transferido dependientes de la cantidad inicial: 50% y 37 % para Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> y Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> respectivamente. Estos resultados indican que las capacidades derivadas de la reacción de oxidación de Cu<sup>0</sup> a Cu<sup>2+</sup> son solo similares a los valores experimentales para el composite Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub>, indicativo de la presencia de otros procesos faradaicos a altos contenidos de cobre. Así, medidas de EIS sugieren que a altos contenidos de cobre éste es oxidado a estado monovalente de tal forma que durante el proceso de carga la presencia simultánea de este ión y ácido fluorhídrico puedan producir la siguiente reacción redox:



El Fe(II) procedente del composite Cu/LiFePO<sub>4</sub> es oxidado por acción del Cu<sup>+</sup>, posteriormente reacciona con los iones fluoruro y es eliminado del electrodo. Así, la segunda pseudomeseta obtenida durante la primera carga del material contiene una

contribución del Fe(II) oxidado en la reacción (2) seguido de una contribución del cobre (0) que posteriormente es reoxidado (de ahí el nuevo pico que se observa en la curva diferencial del  $\text{Cu}_{\text{mic}10}\text{—LiFePO}_4$ ). Un aumento del contenido de cobre facilita la reacción (2) produciendo una mayor extracción irreversible de hierro y en consecuencia un peor comportamiento electroquímico del material con 10 % de Cu.

Las nuevas etapas observadas en la carga del composite  $\text{Cu}_{\text{mic}5}\text{—LiFePO}_4$  en una celda basada en  $\text{LiClO}_4$  como electrólito aparecen a voltajes muy similares a los observados con  $\text{LiPF}_6$ . No obstante el perfil de carga para el  $\text{Cu}_{\text{mic}10}\text{—LiFePO}_4$  es bastante más complejo y aparentemente contiene dos pseudomesetas mal definidas a 3.48 y 3.55-3.61 V respectivamente.

La espectroscopía de absorción atómica se utilizó de nuevo para confirmar la disolución de los composites, midiendo disoluciones cercanas al 50 % de cobre independiente del composite empleado. El origen de las nuevas pseudomesetas está claramente relacionado con esta disolución. Así, parte del cobre presente es oxidado dando origen a la primera de estas pseudomesetas y el cobre metálico restante, capaz de catalizar la oxidación de electrólitos alquilcarbonatos es el causante de la segunda pseudomeseta. Esta degradación sufrida por el electrólito debido a la presencia de cobre metálico origina una fuerte pérdida de capacidad con el número de ciclos (Fig. 4, pag. 157).

En ambos electrolitos,  $\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiClO}_4$ , no podemos descartar un efecto del cobre metal formado por interacción entre los iones cobre y el electrodo de litio durante el ciclado. De hecho, cuantos más iones cobre están presentes en el electrolito, más cobre elemental se forma sobre el electrodo negativo y más probablemente la celda sufra un cortocircuito.

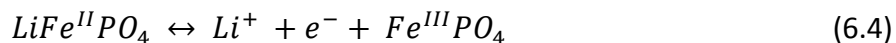
El bajo valor del coeficiente de difusión del litio en el sistema  $\text{LiFePO}_4$  (del orden de  $10^{-14}$ ) es el segundo gran inconveniente presentado por este material para su utilización en celdas comerciales. En esta tesis desarrollamos  $\text{LiFePO}_4$  con carácter mesoporoso que en principio debería facilitar la movilidad del  $\text{Li}^+$  en la estructura y mejorar así su coeficiente de difusión. La obtención del material está descrita en el capítulo 3.a.4. Aquí comentaremos sus propiedades texturales, estructurales y

electroquímica. El precursor de las diferentes muestras estudiadas fue  $\text{FePO}_4$  (FP). Para de este compuesto con un sistema de mesoporos ordenados se utilizó bromuro de cetiltriethyltetraammonio (CTAB). A esta muestra la denominaremos m-FT. En idénticas condiciones de síntesis, pero en ausencia del agente plantilla, se preparó un fosfato amorfo (a-FT). Ambas muestras se convirtieron en fases litiadas tratándolas con LiI. Las muestras resultantes las llamaremos m-LFP y a-LFP. Para mejorar la cristalinidad del sólido mesoporoso se calcinó a una temperatura moderada, 550. Esta muestra se denominó m-LFP550. El mismo tratamiento sufrió el fosfato amorfo, muestra que llamaremos a-LFP550 por su procedencia.

El sistema de mesoporos ordenados de la muestra m-FP se identificó por difracción de rayos X, Fig. 1 pag. 216. Al insertar Li se produjo una contracción de la celda desde 4.1 hasta 3.88 nm. Esta contracción está acompañada por un aumento del desorden de los poros, deducido del ensanchamiento de los pico [h00]. También se detectaron picos atribuibles a impurezas de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno mostraron un bucle de histéresis, comportamiento típico de sistemas mesoporosos. En los espectros de FTIR se detectaron trazas del compuesto orgánico lo que indica que el lavado con la disolución de acetato de Li en etanol no eliminó todo el agente plantilla. Además, la debilidad de la banda asociada a la tensión simétrica P-O,  $\nu_1 = 990 \text{ cm}^{-1}$ , observada para la muestra m-FP, sugiere que el grupo fosfato se encuentra débilmente unido a los átomo de hierro debido a su especial arquitectura. En los espectros de las fases litiadas, a-LFP y m-LFP, aparecen dos nuevas bandas por debajo de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la reducción de Fe(III) a Fe(II) y a la presencia de litio en los canales definidos por la red  $[\text{FePO}_4]$ . A partir de datos termogravimétricos registrados en atmósfera de nitrógeno, la composición obtenida para la muestra m-FP fue  $\text{FePO}_4 \cdot (\text{CTAB})_{0.032} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ . En estas condiciones el C formado de la descomposición del componente orgánico es capaz de reducir el Fe(III) a Fe(0) (detectado en el difractograma de rayos X de la fase m-LFP550).

Las curvas potenciostáticas de las muestras a-LFP y m-LFP se muestran en la Fig. 6 de la pag. 227. La principal observación es la falta de respuesta electroquímica de ambos electrodos entre 3 y 4 V (frente al par  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), resultados que indican la falta de movilidad de los iones litio en estas estructuras debido a la ausencia de un camino bien

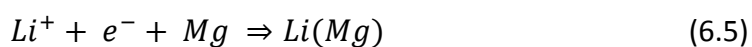
definido para su extracción e inserción en la estructura del  $\text{LiFePO}_4$ . Las medidas potencioestáticas de la celda basada en la muestra m-LFP550 mostraron un fuerte pico de oxidación a 3.55 V asociado a la reacción (4):



y un pico a 3.35 V en el proceso de reducción, correspondiente a la reacción inversa de (4). La diferencia de voltaje entre estos dos picos ( $\Delta E_p$ ) fue 200 mV. Para el sistema a-LFP550, el primer ciclo actúa como etapa que activa la respuesta electroquímica del electrodo. El pico de carga, centrado a 3.65 V, es muy ancho y no muy definido. El pico de la descarga, centrado a 3.3 V, es también ancho pero mejor definido. La diferencia entre estos potenciales,  $\Delta E_p = 350$  mV, es un 75 % superior al mostrado por el sistema m-LFP550 e indica que la reacción (4), desde un punto de vista cinético, es más impedida. Este dato, junto con la menor intensidad de los picos evidencia la menor electroactividad de este electrodo frente al sintetizado con mesoporos ordenados, m-LFP. Creemos que la presencia de nanopartículas de Fe metal en este último sistema, con la consiguiente mejora de su conductividad, es la principal causa de su mejor comportamiento electroquímico más que la diferencia en la textura de los sistemas.

Completado el estudio de la influencia de la naturaleza y forma de añadir aditivos conductores al  $\text{LiFePO}_4$ , demostrar las mejores propiedades del  $\text{LiPF}_6$  frente al  $\text{LiClO}_4$  y también el papel poco significativo desempeñado por su textura, la segunda parte de la memoria se centró en el estudio del  $\text{LiFePO}_4$  como cátodo en celdas con  $\text{Li}_x(\text{Mg})$ , MCMB,  $\text{LiAl}$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  como ánodos. La síntesis y caracterización de estos materiales están recogidas en el capítulo 3.

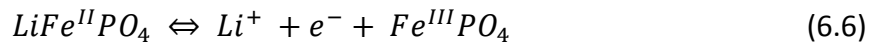
La electrodeposición se realizó en una celda tipo swagelock Li/Mg (lámina de Mg pulida) a un régimen de C/20 equivalente a  $1.67 \text{ mA cm}^{-2}$ . El plateau observado a -50 mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  se asocia a la reducción de ión litio y su deposición sobre el electrodo de Mg:



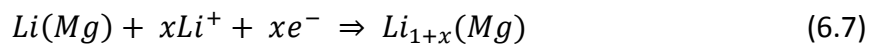
Mediante difracción de rayos X se confirmó la deposición del Li metal sobre la superficie del Mg. Estas medidas también descartaron la formación de una aleación

entre Li y el Mg. Las imágenes de SEM mostraron que la morfología de la lámina de magnesio se altera con la deposición de litio. La superficie se vuelve esponjosa y aparecen islas de forma cuadrada/romboédrica constituidas por microgranos que asignamos al litio depositado. Las regiones libres de estas islas se asemejan a la superficie del Mg de partida.

En la siguiente etapa del trabajo se estudiaron las propiedades de la celda formada el sistema Li(Mg) como ánodo y LiFePO<sub>4</sub> nanoparticulado como cátodo. La meseta observada a 3.46 V al cargar la celda se asocia a la extracción de litio de la estructura olivina de acuerdo con el proceso bifásico:



Al cortar la celda a 4 V, el litio del fosfato se extrajo en su totalidad, equivalente a una capacidad específica de 170 mAhg<sup>-1</sup> (referida al fosfato). Teniendo en cuenta la relación en peso de Li(Mg)/LiFePO<sub>4</sub>, la reacción que debería tener lugar en el electrodo negativo sería la siguiente:



Este modelo fue confirmado por difracción de rayos X ya que la intensidad de los picos de difracción asociados al litio claramente aumentó tras la carga de la celda. En la descarga de la celda, el electrodo de fosfato recuperó su estructura inicial en buen acuerdo con la reversibilidad de la reacción (6). Los cambios sufridos por el electrodo de Li(Mg) también apoyaron estas observaciones.

El Li también se electrodepositó en polvo de Mg prensado sobre una rejilla de acero inoxidable. Con este ánodo, la primera carga de la celda también dio una capacidad de 170 mAhg<sup>-1</sup>. Sin embargo, al descargar la celda solo liberó 85 mAhg<sup>-1</sup>, un 45 % menor que la obtenida para el Li electrodepositado en láminas de Mg. Además la capacidad de la celda disminuyó de manera acusada en los primeros ciclos como consecuencia de la formación de la lámina SEI sobre el electrodo.

El rendimiento de las celdas Li(Mg)/LiFePO<sub>4</sub> se estudió a dos regímenes diferentes de velocidad de carga/descarga C/10 y C/5. En la figura 6, página 181 se muestra la variación de la capacidad de descarga de las celdas (referidas al fosfato) en



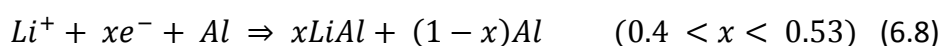
función del número de ciclos. La celda constituida por Li(Mg) en lámina suministró una capacidad de descarga de  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  a un régimen C/10. Al duplicar la intensidad de corriente la capacidad generada ( $140 \text{ mAhg}^{-1}$ ) se mantuvo durante al menos 50 ciclos. El valor de la capacidad de la semicelda basada en litio metal electrodo fue notablemente inferior al igual que frente a carbón grafitizado MCMB. También como se ha comentado el uso del depósito Li(Mg) en polvo dio un rendimiento muy pobre ( $20 \text{ mAhg}^{-1}$  en el ciclo 15).

Las imágenes de SEM de los electrodos tras someterlos a 50 ciclos de carga/descarga suministraron información útil para explicar la diferencia de comportamiento observado en las diferentes celdas estudiadas. La morfología del sistema  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  fué muy diferente de la encontrada en el material recién electroplateado. La superficie sufrió modificaciones importantes: las islas fueron sustituidas por microcristales débilmente unidos y por la formación de grandes poros e incluso grietas. Además, la forma de los poros es característica de procesos donde se liberan gases y la asociamos a la formación de la capa SEI al ciclar. Finalmente, la imagen de la sección transversal de la lámina de  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  mostró una excelente conexión entre el electrodepositado de litio y el colector de magnesio, sin duda una propiedad que puede explicar el buen comportamiento electroquímico del electrodo. Por otra parte, la mayor porosidad de la textura aumentaría también la reactividad debida a la mayor facilidad del electrodo a ser empapado por el electrolito, aumentando la superficie activa y por tanto la interface electrodo/electrólito.

Un estudio con el mismo objetivo, confirmar el buen comportamiento electroquímico del  $\text{LiFePO}_4$  nanométrico frente a electrodos diferentes a una lámina de Li, se realizó como trabajo final de la memoria. Los ánodos seleccionados fueron: Al, la aleación LiAl y la espinela  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

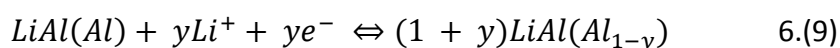
El sistema Li-Al se preparó por métodos galvanostáticos en una celda Li/Al tipo swagelock utilizando una densidad de corriente equivalente a C/20. La curva de descarga, Fig. 4 pag 194, mostró tres regiones. Tras una abrupta caída de voltaje (región I), se observó una meseta en torno a 170 mV, voltaje similar al asociado a la formación electroquímica de aleaciones LiAl (región II). La tercera región esta

constituida por una ligera caída de potencial hasta valores de 0 V. La naturaleza de la fase Li-Al formada sobre la lámina de aluminio se examinó mediante difracción de rayos X tras la descarga completa de la celda. La aleación LiAl se identificó por la presencia de sus picos característicos (220), (311), (400),(331), (422) y (511). No se detectaron picos asignables al Li u otras aleaciones como por ejemplo  $\text{Li}_3\text{Al}_2$  o  $\text{Li}_9\text{Al}_4$ . Por lo tanto la reacción que tiene lugar sobre la lámina de aluminio puede escribirse como:



Las imágenes SEM de la lámina de aluminio litiada mostraron una superficie esponjosa y porosa como consecuencia del aumento de volumen que tiene lugar en la transformación  $\text{Al} \Rightarrow \text{LiAl}$  (95%).

El sistema LiAl depositado, denominado LiAl(Al) se utilizó como electrodo negativo frente a nanopartículas de  $\text{LiFePO}_4$ . Diferentes relaciones en peso cátodo/ánodo y límites de voltaje fueron examinadas, alcanzándose las mejores prestaciones para una ventana de potencial entre 2.0- 4.1 V y relaciones 2:1 y 4:1 para los sistemas LiAl(Al)/ $\text{LiFePO}_4$  y Al/ $\text{LiFePO}_4$  respectivamente. Para la primera celda se observó una pseudomeseta a 3.2 V en la etapa de carga, presumiblemente asociada al proceso de extracción de litio de la estructura olivina y la reacción de éste con la lámina de aluminio de acuerdo a la reacción siguiente:

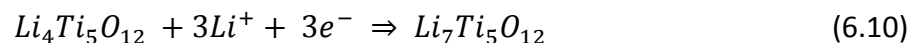


La celda desarrolla una capacidad de  $160 \text{ mAhg}^{-1}$  al alcanzar el límite superior de voltaje.

En la Figura 8 pag. 200 se muestra la variación de la capacidad (referida al fosfato) a un régimen C/10. El valor de  $140 \text{ mAhg}^{-1}$  se mantuvo durante varios, pero a partir del ciclo 12 sufrió una caída significativa. En esta figura también se han incluido las propiedades de ciclaje  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$ . El rendimiento de esta celda es notablemente inferior a basada en LiAl(Al). De hecho, en el ciclo décimo su capacidad apenas a  $44 \text{ mAhg}^{-1}$  frente a los  $144 \text{ mAhg}^{-1}$  medida para el LiAl(Al).

Las diferencias de comportamiento entre uno y otro electrodo pueden ser atribuidas a los cambios de volumen sufrido. Cuando el LiAl se forma electroquímicamente, el electrodo puede soportar una importante expansión. En cambio, el electrodo de aluminio se ve fuertemente afectado por la acusada expansión durante la primera etapa de carga causando el desmoronamiento y dando lugar a una continua pérdida de capacidad. Las imágenes de SEM, registradas tras 5 y 20 ciclos, fueron muy útiles para clarificar las causas de esta diferencia. Así, la superficie del aluminio apareció recubierta con partículas en forma de escamas orientadas a lo largo de surcos. Después de sucesivas reacciones con litio estas escamas tienden a despegarse de la superficie del aluminio con el consiguiente aumento de la resistencia del electrodo. En cambio, el electrodo LiAl(Al) aunque mantuvo el aspecto de polvo después de 5 ciclos, mostró con claridad un aumento del grado de compactación entre las partículas. Esta morfología permaneció básicamente inalterada y el contacto entre sustrato y el material activo así como entre partículas se conservó durante los 20 ciclos. La evolución de los electrodos sugiere que la inserción y desinserción de litio se facilita si el aluminio previamente se alea con litio, etapa en la que tiene lugar el gran cambio de volumen.

En contraste con el sistema LiAl, el electrodo  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  es un material con nula deformación. La introducción de litio puede ser descrita como:



Y la expansión del volumen de la celda unidad del compuesto se estima en 0.36 %, consecuencia del radio parecido de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Ti}^{4+}$ .

Las curvas galvanostáticas de semiceldas con  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  como material catódico y un disco de litio como material anódico mostraron mesetas a 1.52 y 1.59 V correspondiente a proceso de descarga y carga, respectivamente. La capacidad de descarga inicial alcanza los  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  estabilizándose a un valor de  $135 \text{ mAhg}^{-1}$  después del quinto ciclo. Los perfiles de carga y descarga de una celda basada en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  como material anódico y  $\text{LiFePO}_4$  como catódico mostraron una amplia meseta a 1.85 V y la generación en la primera descarga de una capacidad cercana a los  $160 \text{ mAhg}^{-1}$ . Para confirmar la buena ciclabilidad de estas baterías se testaron bajo

varias condiciones de ciclado, usando regímenes de relativa baja (C/10) y muy alta (4C o 8C) intensidad (Figura 11, pag. 205). La capacidad liberada se mantuvo en  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  para un valor de 1C y dió valores de  $125 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $110 \text{ mAhg}^{-1}$  para condiciones más severas, 4C y 8C, respectivamente. La elevada estabilidad de la capacidad, indicada por la baja pendiente de la curva capacidad frente al número de ciclos, menor de 0.01%, indica, mediante extrapolación, que tras 2500 ciclos carga/descarga (cada uno en una hora), nuestro sistema electroquímico debería recuperar el 80 % de su capacidad específica inicial,  $120 \text{ mAhg}^{-1}$ , valores indicativos de un buen rendimiento.

**Resumen Ingles.**

$\text{LiFePO}_4$  is one of the most promising materials for substituting  $\text{LiCoO}_2$  as cathode material for lithium ion batteries. Its low cost, high stability, good volumetric capacity and low toxicity account for this feature. Despite a wide literature on the electrochemical behaviour of this compound in lithium batteries, there exists yet a broad field of research focussed on the role played by the conductive additives, the material textural properties, the electrolyte nature and the lithium reservoir on the  $\text{LiFePO}_4$  electrode performance. This is the goal of this work, that has also considered the design of lithium ion batteries. For this purpose, an optimized  $\text{LiFePO}_4$  was prior tested versus lithium metallic,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel (that yields high cycling efficiency) and a Li-Al alloy (that in spite of a bad cycling provides a higher voltage than the spinel).

Recently, and prior to the current Ph. D. Thesis, our group developed an easy way of synthesis of nanometric  $\text{LiFePO}_4$ . However, the phosphate suffers from a low electronic conductivity and it is necessary to introduce conductive additives in the electrodic mixture for obtaining a good electrochemical answer. Our original approach was to use simple coaters used in a traditional SEM laboratory for obtaining a coating of gold (sample  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$ ) or carbon (sample  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$ ). The electrode electrochemical behaviour was compared with that of a pyrolytic carbon coated sample (so called  $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$ ).

XPS was used for determining the presence and chemical environment of the conductive additives (C and Au) in the  $\text{LiFePO}_4$  (pristine nanometric material),  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$ ,  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$  and  $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$  materials. As expected, the content in carbon was negligible in  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$ , whereas it was 0.15 and 5% for  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$  and  $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$ , respectively.

Potentiostatic tests revealed an improvement in the electronic transfer in  $\text{Au}_v\text{-LiFePO}_4$  and  $\text{C}_v\text{-LiFePO}_4$ , as shown by the oxidation/reduction peak voltage difference,  $\Delta E_p$ . However, the low intensities of these peaks ( $I_a$  and  $I_c$  for anodic and cathodic peaks, respectively) indicate a hindering of lithium extraction/insertion in these structures. Best electrochemical properties are observed in  $\text{C}_{mc}\text{-LiFePO}_4$  (high  $I_a$  and  $I_c$

values,  $I_a/I_c \approx 1$  and well defined peaks). The capacities provided by the materials follow the sequence  $C_{mc}\text{-LiFePO}_4 > \text{LiFePO}_4 > C_{Au}\text{-LiFePO}_4 > C_v\text{-LiFePO}_4$  (please see Fig. 4, p. 135).

Impedance electrochemical spectra (IES) for  $A_{uv}\text{-LiFePO}_4$  and  $C_{mc}\text{-LiFePO}_4$  are indicative of typical insertion electrode behaviour, easily described by a Randles equivalent circuit. However, the Nyquist plots interpretation for  $C_c\text{-LiFePO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$  required the addition of a R/C element to the equivalent circuit. Carbon evaporated is effective for decreasing the charge transfer resistance ( $R_{tc}$ ) at OCV of pristine  $\text{LiFePO}_4$  from  $22 \Omega$  to  $18 \Omega$ , whereas  $A_{uv}\text{-LiFePO}_4$  shows a bigger  $R_{tc}$  ( $28\Omega$ ). Unexpectedly, the  $R_{tc}$  for  $C_{mc}\text{-LiFePO}_4$  is the highest ( $66\Omega$ ) of all the composites. However, a faster lithium diffusion in this composite is evidenced from the medium-low frequency region in the plots and ascribed to a carbon coating that surround efficiently the phosphate particles. After one cycle, and except from  $C_{mc}\text{-LiFePO}_4$ , the impedance spectra reveal the formation of an adsorption film onto the particles surface of  $\text{LiFePO}_4$  and  $C_v\text{-LiFePO}_4$  either of a SEI onto the  $A_{uv}\text{-LiFePO}_4$  particles. These results are in line with the consideration that not only carbon content but also carbon distributions affect the electrochemical behaviour of the C/ $\text{LiFePO}_4$  composites. Whereas in  $C_{mc}\text{-LiFePO}_4$ , carbon is present as a thick and homogeneous coating, strongly bound to the phosphate (preventing the formation of the SEI and improving the lithium ions insertion), the coating of  $C_v\text{-LiFePO}_4$  is very thin, heterogeneous and weakly bound. For this reason, it disconnects from the phosphate upon cycling and capacity decays.

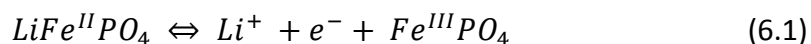
The influence of the additive nature is shown by studying the gold/phosphate composite. Its poor electrochemical properties cannot be explained on the basis of a higher initial  $R_{tc}$  and the presence of an insulating SEI onto the composite particles. This is more worrying considering the high conductivity of gold, which indicates that evaporation method used for introducing the additive is responsible of this poor performance. Actually, gold could be acting as a barrier for the lithium ions access to the particles, and, thus, leading to the observed discharge capacity fade upon cycling.

XPS depth profile spectra confirmed this model. As etching of the composite surface with  $\text{Ar}^+$  ions was more prolonged, the Au  $4f$  peaks decreased. However, more

than 100 min were required to decrease the pristine surface content (1.2%) to a value of 0.18%. The low content in gold and its difficult removal reveal that the coating with gold is incomplete and that Au nanoclusters are present in the composite. Both gold forms, film and nanocluster, prevent the formation of an adsorbed film onto the phosphate particles but hinder the lithium ions access to the olivine structure.

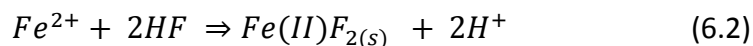
An alternative way for improving the LiFePO<sub>4</sub> electrode performance is tuning the electrolyte composition. For example it is known that LiPF<sub>6</sub> is decomposed into HF in the presence of moieties. This HF formed easily attacks the electrode inducing a cell capacity loss. In this work, the influence of the electrolyte nature on the electroactivity of LiFePO<sub>4</sub> was examined by comparing LiPF<sub>6</sub> and LiClO<sub>4</sub> as lithium salts dissolved in the same solvent. The study was carried out with Cu/LiFePO<sub>4</sub> composites prior prepared in our laboratory by grinding Cu and nanometric LiFePO<sub>4</sub>. Cu:LiFePO<sub>4</sub> composites contained a weight ratio of 5:95 (sample Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub>) or 10:90 (sample Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub>). Electrolytes were 1 M LiPF<sub>6</sub> and 1M LiClO<sub>4</sub> solutions in EC:DMC (1:2 V:V).

In a first step of this study, electrolyte stability in the voltage range of 3.0-4.0V vs Li<sup>+</sup>/Li was examined. This range was chosen because of the voltage domain where the lithium insertion/extraction (1) takes place in the phosphate according to:



The lack of peaks in the potentiostatic tests of LiPF<sub>6</sub> testifies for its stability in this voltage range. Unlikely, LiClO<sub>4</sub> based curves showed an anodic wave, slightly intense (0.8 μA) that was associated to the electrolyte degradation.

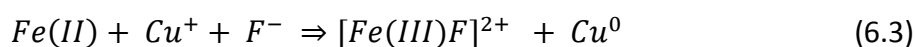
Electrochemical properties in lithium batteries of the Cu/LiFePO<sub>4</sub> composites were found to depend on the electrolyte salt. For example, in the first cycle, ΔE<sub>p</sub> was 40 and 90 mV for LiPF<sub>6</sub> and LiClO<sub>4</sub>, respectively, in good agreement with the LiClO<sub>4</sub> degradation above mentioned. It is also noteworthy that this electrolyte provides 26 mAhg<sup>-1</sup> more of first charge capacity than LiPF<sub>6</sub>. However, by virtue of the continuous degradation of LiClO<sub>4</sub>, capacity quickly fades upon cycling. Besides, the lower first charge capacity when using LiPF<sub>6</sub> can be attributed to the presence of water traces in the composite that forms HF. This acid attacks irreversibly to the phosphate according to:



leading to an initial loss of electroactive material. A low content in water prevents the reaction (6.2) to occur beyond the first cycles and the charge capacity levels off 105 mAhg<sup>-1</sup>.

An examination of the differential capacity curves recorded for LiPF<sub>6</sub> during the first charge indicates the appearance of additional peaks to those corresponding to the reaction (6.1). These new peaks are attributed to Cu<sup>0</sup> oxidation to Cu<sup>I</sup> y Cu<sup>II</sup> (located at 3.56 and 3.62 V versus Li<sup>+</sup>/Li) and to remaining metallic copper catalysed reactions. Nevertheless, once all the copper is oxidised (providing an additional capacity) and removed from the electrode in a higher or lesser extension, its influence should be negligible. In fact, after five cycles only the peak corresponding to the Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup> is observed. Furthermore, an increase in the copper content from 5 to 10% in weight did not lead to a increase in the cell capacity, but the opposite (Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and LiFePO<sub>4</sub> based cells provide 70 mAhg<sup>-1</sup> and 89 mAhg<sup>-1</sup> respectively). The most performing electrode is Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> that furnishes a virtually constant capacity of 100 mAhg<sup>-1</sup> at least for 25 cycles (see Fig. 4, p. 157).

Atomic absorption (AA) measurements confirmed the copper dissolution during the first charge, the amounts of copper removed depending on the initial content in the composite: 50% and 37 % for Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub> and Cu<sub>mic10</sub>-LiFePO<sub>4</sub> respectively. Taking into account these data, a calculation of the capacities theoretically expected for the Cu<sup>0</sup> to Cu<sup>2+</sup> oxidation was done being found that they match well with that experimentally observed in the case of Cu<sub>mic5</sub>-LiFePO<sub>4</sub>. As for higher contents in copper, the occurrence of other faradaic process must be taken into consideration. IES experiments suggest that at these high copper contents, this is oxidised to Cu<sup>+</sup>, and then, during the charge, the following reaction involving this species, the iron phosphate and the above mentioned HF takes place:



As a result, some Fe<sup>2+</sup> is removed from the electrode. This redox reaction and the reoxidation of as formed Cu<sup>0</sup> (from reaction 6.3) account for the second pseudoplateau



observed during the first charge. The higher the copper content the more the reaction (6.3) is facilitated, the more extended is the irreversible removal of iron from the composite and the worse is the electrochemical behaviour. This explains the poor performance of the  $\text{Cu}_{\text{mic}10}\text{—LiFePO}_4$  composite.

With regard to the  $\text{LiClO}_4$  based cells, the new peaks present during the first charge for the  $\text{Cu}_{\text{mic}5}\text{—LiFePO}_4$  composite appear at voltages similar to that observed in the  $\text{LiPF}_6$  based cells. However, the first charge profile for the  $\text{Cu}_{\text{mic}10}\text{—LiFePO}_4$  is rather complex and in appearance, it contains two ill-defined pseudoplateaux located at 3.48 and 3.55-3.61 V respectively.

AA measurements for cells measured with the  $\text{LiClO}_4$  configuration showed the partial dissolution of the composites. It is specially remarkable that, independently of the composite, close to 50 % of the copper is removed in the first charge as copper ions. Thus the new pseudoplateaux are the result of the copper oxidation (first pseudoplateau) and alkylcarbonate solvent oxidation assisted by the remaining metallic copper (second pseudoplateau). The capacity fade upon cycling can be easily explained on the basis of this electrolyte degradation and the removal of the copper conductive additive (see Fig. 4, p. 157).

Finally, it is reasonable to consider that copper ions can migrate to the lithium surface and to form a copper deposit onto it, which modifies the usefulness of the lithium electrode and upon prolonged cycling could lead to cell short-circuit. This feature should occur for both,  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiClO}_4$ , electrolyte configurations, and be more accused for a higher concentration of copper ions in the electrolyte.

The second drawback for the commercial application of  $\text{LiFePO}_4$  is the slow diffusion of lithium inside this network (Average  $D_{\text{Li}^+} \approx 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ). In this Ph.D. Thesis we approached the synthesis of mesoporous  $\text{LiFePO}_4$  with the aim of facilitate the mobility of the  $\text{Li}^+$  ions in this structure and increase the diffusion coefficient. The preparation of this material is described in the section a.4 of the chapter 3. The precursor of the different samples subjected to study was  $\text{FePO}_4$  obtained by precipitation and with an amorphous nature (a-FP). From the treatment of a solution

of this compound with HF and a director or templating agent (CTAB), it was possible to obtain an ordered mesoporous structure (t-FP), which was then extracted with LiAc to yield the mesoporous m-FP sample. Lithiation of a-FP and m-FP was carried out by treatment with LiI, yielding the materials m-LFP y a-LFP. These two solids were subsequently heated at 550°C in order to crystallize them and thus, crystalline lithium iron phosphates m-LFP550 and a-LFP550 were obtained.

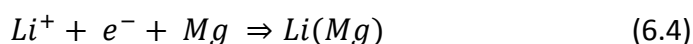
X-rays diffraction (XRD) were useful for describing the ordered mesoporous structure shown for both, m-FP and m-LFP samples (see Fig. 1, p 216). Lithium insertion shrinks the cell from 4.1 to 3.88 nm and increases the pores disorder as inferred from the [100], [110] and [200] planes. The adsorption/desorption isotherms show the typical profile of mesoporous materials. Fourier-transformed infrared (FTIR) were useful to detect traces of the organic compound in m-FP indicating that the extraction with LiAc is not efficient enough. Furthermore, the lack of the phosphate symmetric tension,  $\nu_1$ , in m-FP, suggests the influence of the mesoporous structure in a weak binding between the iron atoms and the phosphate groups. The spectra of the lithiated samples, a-LFP y m-LFP, contain also new peaks below  $500\text{ cm}^{-1}$ , associated to the reduction of Fe(III) to Fe(II) and the presence of lithium in the network. A compositional formula of  $\text{FePO}_4 \cdot (\text{CTAB})_{0.032} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$  was estimated for m-FP from thermogravimetric results. This remaining template is very important as it can provide C during the incomplete pyrolysis under a nitrogen atmosphere, and, then, the carbon formed can reduce Fe(III) to Fe(0) (as detected in the XRD patterns of the m-LFP550 sample). XRD patterns also showed that upon heating at 550°C, all the materials were at least biphasic (impurities of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  accompanied the  $\text{LiFePO}_4$ ).

Potentiostatic tests were recorded for the samples a-LFP y m-LFP, as shown in Fig. 6, p.227. Any of these electrodes were active in the 3-4 V range (versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), which agrees with the hindered lithium ions mobility in these structures, where well-defined pathways for extracting/inserting are not available. However, the two crystallized samples show electroactivity. For example, the m-LFP550 based cell develops a strong oxidation peak at 3.55 V corresponding to the reaction (6.1): Conversely, a reduction peak at 3.35 V corresponding to the reversal of (6.1) appears in

the cathodic wave. The  $\Delta E_p$  is 200 mV, in the order of that found for other  $\text{LiFePO}_4$  in the literature. The electrode based on a-LFP550 shows a first conditioning cycle, with an oxidation peak, very broad and ill-defined, centred at 3.65 V. However, the first reduction peak, centred at 3.3 V, is better defined. For this electrode,  $\Delta E_p = 350$  mV, it means, 75 % higher than for m-LFP550. Therefore, reaction (6.1) from a kinetic view is more impeded for the a-LFP550 sample. This feature and the lower peaks intensity account for claiming a poorer electroactivity for this electrode than for the m-LFP550. In our opinion, the best behaviour of m-LFP550 is rather ascribed to the presence of iron nanoparticles, inducing conductivity to the system, that the presumed, not demonstrated, porosity.

At this point, we have studied the effect of the nature and introduction procedure of the conductive additives, demonstrated the best properties of  $\text{LiPF}_6$  versus  $\text{LiClO}_4$  as electrolyte and claimed the little important role of the texture on the electrochemical properties of these particular  $\text{LiFePO}_4$ , we approached the second block of this Ph.D. Thesis focussing in the study of commercial, optimised nanometric  $\text{LiFePO}_4$  as positive electrode in lithium ion batteries with  $\text{Li}_x(\text{Mg})$ , MCMB, Al,  $\text{LiAl}$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as negative electrodes. Synthesis and characterisation of all these materials is described in the Chapter 3.

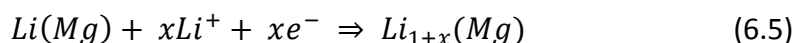
The first negative electrode was prepared by electrodeposition of lithium onto a polished magnesium foil, under a regime C/20 (galvanostatic discharge with  $j=1.67$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ). A plateau is developed at 50 mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  according to the lithium ions reduction according to:



XRD measurements confirmed the deposition of lithium and the lack of Li-Mg alloys in this material. SEM images evidenced a drastic change in the magnesium foil morphology after lithium deposition. The magnesium surface becomes spongy and contains several islands, square/rombohedral shaped, composed of lithium.

The electrochemical properties of the  $\text{Li}(\text{Mg})/\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC})/\text{LiFePO}_4$  were studied after these examinations. A 3.46V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  plateau is developed during the first

charge, which is once again ascribable to reaction (6.1). At the end of the charge, at 4V, the capacity provided was the theoretical for a full delithiation of the phosphate, 170 mAhg<sup>-1</sup> (referred to LiFePO<sub>4</sub>). Considering the Li(Mg)/LiFePO<sub>4</sub> weight ratio, the reaction that must take place in the negative electrode should be as follows:



XRD patterns of the negative electrode at the end of the charge confirmed this reaction, as inferred from an increase in the lithium peaks intensity referred to the pristine electrode at OCV. In the first cell discharge, the FePO<sub>4</sub> reinserts part of the lithium, evidencing the reversibility of reactions (6.1) and (6.5). The morphological changes in the Li(Mg) electrode surface support these observations.

For comparison, lithium was also electrodeposited onto magnesium powder, previously pressed on a stainless steel grid and this Li(Mg) was tested as negative electrode versus LiFePO<sub>4</sub>. Although the first charge of this cell provided a capacity of 170 mAhg<sup>-1</sup>, it only furnish 85 mAhg<sup>-1</sup> in the first discharge, much lower than that provided when Mg foil was used for the electrodeposition. Moreover, cell capacity of the Li(Mg) powder-based electrodes faded very fast by virtue of the formation of a SEI onto its particles.

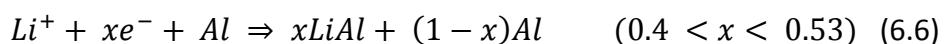
Two charge/discharge regimes, namely C/10 and C/5, were used to study the performance of the Li(Mg)/LiFePO<sub>4</sub> based cells. Fig 6, p. 181 shows the discharge capacity evolution referred to the phosphate as a function of the cycle number. Under C/10 and C/5, the cell with Li(Mg)<sub>foil</sub> provided stable capacities of 150 mAhg<sup>-1</sup> and 140 mAhg<sup>-1</sup>, respectively, for at least 50 cycles. These values are particularly interesting when compared to the poor performance of graphitised MCMB and Li(Mg)<sub>powder</sub> or the worse performance of lithium foil electrodes.

We were assisted of the SEM measurements in order to explain the different electrochemical behaviour of these electrodes. For this purpose, they were submitted to 50 charge/discharge cycles. The surface of the Li<sub>1+x</sub>(Mg) is dramatically different from the freshly lithium electrodeposited material. The former islands were substituted for loosely bound microcrystals. Unlikely, a lithium foil contains large pores

and even cracks. Moreover, the shape of the pores is characteristic of those proceeding from gas release, and associated with the formation of an SEI upon cycling. Finally, the cross-section image of the  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  showed an excellent connection between electrodeposited lithium and magnesium collector that can also explain the good performance of these cells. Besides, the more porous texture of the  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mg})$  electrode should result in an increase reactivity by facilitating soaking of the electrode by the electrolyte and expanding the available surface and hence the electrode/electrolyte interface

Motivated by these interesting results, our final work was focussed on the study of Al, LiAl alloy and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel as alternative negative electrodes to build lithium ion batteries with  $\text{LiFePO}_4$  as positive electrode.

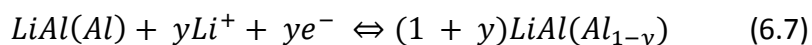
The Li-Al was galvanostatically prepared in a  $\text{Li}/\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC})/\text{Al}$  cell under a regime of C/20. The discharge curve, (Fig. 4, p.194) showed three regions. After an abrupt voltage fall (region I), a plateau is developed close to 170 mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , where it has been reported the electrochemical alloying of Li and Al (region II). The thirds regions is defined by a slow voltage fade until 0V. The XRD patterns of an aluminium foil after a complete discharge revealed the formation of LiAl, according to the presence of characteristic peaks (220), (311), (400),(331), (422) and (511). Furthermore, the XRD patterns exclude the presence of Li or other Li-Al alloys as  $\text{Li}_3\text{Al}_2$  o  $\text{Li}_9\text{Al}_4$ . Thus, the reaction taking place onto the aluminium foil is described as :



SEM images revealed that after reaction (6.6) the aluminium surface acquired a spongy, porous aspect, consistent with the expected volume increase for the  $\text{Al} \Rightarrow \text{LiAl}$  transformation (95%).

Following to its preparation, this material, named LiAl(Al), was tested as negative electrode versus  $\text{LiFePO}_4$ , and for comparison, a clean Al foil was also tested. Both systems required different cathode/anode weight ratios in order to provide adequate performances (2:1 and 4:1 for LiAl(Al)/ $\text{LiFePO}_4$  and Al/ $\text{LiFePO}_4$  respectively). The first

cell shows a charge pseudoplateau at 3.2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, associated to the reaction (6.1). The reaction that must take place in the negative electrode should be as follows:

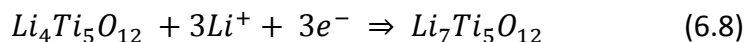


At the end of the charge, this cell provides a capacity of 160 mAhg<sup>-1</sup>.

Fig. 8, p. 200 shows the discharge capacity evolution (referred to the phosphate) under a regime of C/10. An interesting value of 140 mAhg<sup>-1</sup> is levelled off for several cycles but a significant fade takes place at the 12<sup>th</sup> cycle. By contrast, the LiFePO<sub>4</sub>/Al cell performance is remarkably poorer, as, for example, it provides only 44 mAhg<sup>-1</sup> (100 mAhg<sup>-1</sup> less than LiAl(Al)) at the 10<sup>th</sup> cycle.

The expected volume changes relative to the pristine electrode (Al or LiAl) account for the disparate electrochemical behaviour of the two systems. Thus, when LiAl is electrochemically formed, the electrode must undergo substantial expansion, but as this electrode increasingly absorbs lithium during the charging process, expansion becomes less marked. Nevertheless, an Al pristine electrode will strongly be affected by the vast expansion during the first charge and cause the electrode to crumble and the capacity to continuously fade. SEM examinations of the electrodes after 5 and 20 cycles shed some light on their disparate electrochemical performance. After five cycles, the Al surface was coated with a crust of flake-like particles oriented along the grooves. After successive reaction with Li, these flakes can detach from the Al surface and increase the electrode resistance. After five cycles, the LiAl electrode surface morphology is rather different. After five cycles, the fresh alloyed surface maintained the powdered appearance, but exhibited increased particle compactness. Thus, the morphology remained essentially unaltered and contact between the substrate and active material, and also between the particles themselves, was preserved over 20 cycles. From the electrodes evolution, it is suggested that Li insertion and extraction is facilitated if Al is previously alloyed with Li..

The last negative electrode studied in this work was Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, an spinel where the insertion of lithium follows the schema:



As this reaction is a topotactic process, as the  $\text{Li}^+$  and  $\text{Ti}^{4+}$  radii are quite similar, the expected cell volume expansion is only 0.36%. This value contrast with the huge expansions observed for the above studied Al and LiAl systems.

Prior to its use as negative electrode versus  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  was tested in lithium half cells, showing discharge and charge plateaux at 1.52 and 1.59 V, respectively. Discharge capacity was initially close to  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  although it faded in the second cycle and then levelled off at  $135 \text{ mAhg}^{-1}$ .

The charge/discharge profiles of a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiPF}_6(\text{EC,DMC})/\text{LiFePO}_4$  exhibited a flat plateau around 1.85V and the capacity delivered during the first discharge was about  $160 \text{ mAhg}^{-1}$ . In order to confirm the good capability of this battery, we tested it under various cycling conditions, using rates from relatively low (C/10) to very high rates (4C o 8C) (Fig. 11, p. 205). The capacity stood at  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  at 1C rate and, subjected to more severe conditions, it still remained at  $125 \text{ mAhg}^{-1}$  and  $110 \text{ mAhg}^{-1}$  at 4C and 8C, respectively. Moreover, the capacities were seemingly stable upon cycling since the slope of the capacity versus number of cycles curve is less than -0.01% per cycle. Extrapolation of this result reveals that, after 2500 cycles under C, our electrochemical system would recover 80% of its initial specific capacity (i.e.  $120 \text{ mAhg}^{-1}$ ).

# Capitulo 7

## Informes.





## 7.1. INFORME DEL FACTOR DE IMPACTO Y CUARTIL DEL JOURNAL

### CITATION REPORTS

- Título: Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized  $\text{LiFePO}_4$ .
  - Autores: Julian Morales, Rafael Trócoli, Enrique Rodríguez-Castellón, Sylvain Franger, Jesús Santos-Peña.
  - Revista: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2009) 631 29-35.
  - Área temática en la Base de Datos de referencia: Electrochemistry
  - Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo: 2.338
  - Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 9/24
  
- Título: A  $\text{LiFePO}_4$ -Based Cell with  $\text{Li}_x(\text{Mg})$  as Lithium Storage Negative Electrode.
  - Autores: J. Morales, R. Trócoli and Jesús Santos-Peña.
  - Revista: *Electrochemical and Solid-State Letters* (2009)12 (7) A145-A149.
  - Área temática en la Base de Datos de referencia: Material Science, Multidisciplinary
  - Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo: 1.837
  - Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 58/214
  
- Título: Cycling-induced stress in lithium ion negative electrodes:  $\text{LiAl/LiFePO}_4$ 
  - Autores: J. Morales, R. Trócoli, S Franger and Jesús Santos-peña.
  - Revista (año, vol., pág.): *Electrochemical and Solid-State Letters* (2010)55 3075-3082.
  - Área temática en la Base de Datos de referencia: Electrochemistry
  - Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo: 3.650
  - Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 5/26



## **7.2.INFORME APORTACIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS**

### **DIRECTAMENTE DE LA TESIS DOCTORAL**

#### **Publicaciones en Congresos.**

- 1. Autores:** R. Trócoli, J. Morales, C. Benoît, S. Franger, J. Santos-Peña  
**Título:** Rocking Chair Cells based on Lithium Iron Phosphate  
**Tipo participación:** Póster  
**Congreso:** International society of electrochemistry 59<sup>TH</sup> anual meeting  
**Lugar de celebración:** Sevilla, España Año: 7/12 septiembre, 2008
- 2. Autores:** Santos Peña, J. ; Trócoli, R.; Morales, J.; Benoît, C.; Franger, S.  
**Título:** Batteries lithium ion à la base de LiFePO<sub>4</sub> nanométrique  
**Tipo participación:** Póster  
**Congreso:** 20<sup>ème</sup> Reunion de la GFECI  
**Lugar de celebración:** Biarritz Año: 10/13 Marzo, 2009.
- 3. Autores:** Santos Peña, J. ; Trócoli, R.; Morales, J.; Benoît, C.; Franger, S.  
**Título:** Baterías de ión basadas en fosfato de hierro litio  
**Tipo participación:** Póster  
**Congreso:** Nanouno: I encuentro sobre nanociencia y nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba  
**Lugar de celebración:** Córdoba: 12 Diciembre, 2009.
- 4. Autores:** Santos Peña, J. ; Trócoli, R.; Morales, J.; Benoît, C.; Franger, S.  
**Título:** Baterías de ión basadas en fosfato de hierro litio  
**Tipo participación:** Oral  
**Congreso:** Electrocerámica IX Reunión Nacional  
**Lugar de celebración:** Madrid, España, 28-30Junio, 2009.
- 5. Autores:** J. Santos Peña, J. Morales y R. Trócoli  
**Título:** Preparación y caracterización de precursores mesoporosos de LiFePO<sub>4</sub>  
**Tipo participación:** Póster  
**Congreso:** XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química  
**Lugar de celebración:** Oviedo, España, 13 – 18 Septiembre 2009.
- 6. Autores:** J. Santos Peña, R. Trócoli, O. Crosnier y T. Brousse  
**Título:** Supercapacitor Behaviour of Nanosized  
**Tipo participación:** Póster  
**Congreso:** XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química  
**Lugar de celebración:** Oviedo, España, 13 – 18 Septiembre 2009.
- 7. Autores:** J. Santos Peña, J. Morales, R. Trócoli y S. Franger  
**Título:** Étude, par spectroscopie d'impédance électrochimique, de nouvelles électrodes négatives pour Batteries á ions lithium

Tipo participación: Póster

Congreso: GFECI 2010 (Journées annuelles du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion)

Lugar de celebración: Nantes, Francia, 15 – 18 Mars 2010.

- 8.** Autores: Santos Peña, J. ; Trócoli, R.; Morales, J.; Benoît, C.; Franger, S.

Título: Baterías de ión basadas en fosfato de hierro litio

Tipo participación: Póster

Congreso: Nanouno: II encuentro sobre nanociencia y nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba: 14 Enero, 2010.

- 9.** Autores: R. Trócoli, J. Santos Peña y J. Morales

Título: Efecto de la adición de Boro en  $\text{LiFePO}_4$

Tipo participación: Póster

Congreso: Nanouno: III encuentro sobre nanociencia y nanotecnología de investigadores y tecnólogos de la Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba: 10 y 11 Febrero, 2011.

- 9.** Autores: R Trócoli, M. Cruz, J. Morales, S. Franger, J. Santos-Peña

Título: Effect of boron doping on the electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  in lithium batteries

Tipo participación: Presentación Oral

Congreso: III Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries.

Lugar de celebración: Zaragoza: 27 – 30 Junio, 2011.

# Capitulo 8

## Conclusiones.



1. Hemos sintetizado un primer  $\text{LiFePO}_4$  nanométrico que muestra un modesto comportamiento electroquímico, principalmente debido a la falta de una matriz conductora que mantenga la conductividad electrónica durante los ciclos de carga/descarga. Carbón evaporado, oro dispersado y carbón obtenido in-situ mediante pirolisis de sacarosa fueron investigados en la publicación "Effect of C and Au additives produced by simple coaters on the surface and the electrochemical properties of nanosized  $\text{LiFePO}_4$ " como aditivos desde la óptica de la mejora de la conductividad electrónica del compuesto.
2. La voltamperometría cíclica revela la mejoría de la cinética en la transferencia electrónica en los sistemas con aditivos, sin embargo, las medidas galvanostáticas muestran un incremento de la capacidad de la celda y su retención únicamente mediante la adición mecanoquímica/pirolítica de C.
3. Este dispar comportamiento es asociado mediante IES al procedimiento de adición utilizado y la naturaleza química del aditivo. Así, para el oro no se obtiene un buen recubrimiento sobre las partículas de fosfato y si la dispersión de nanoclusters. La vaporización de carbón origina un incompleto recubrimiento de las partículas de fosfato, las mejoras en su conectividad electrónica son suprimidas por la baja percolación del electrón. La pirolisis de sacarosa en cambio produce un recubrimiento suave, poroso y fuertemente unido a las partículas que se mantiene con el ciclado.
4. Se ha estudiado el comportamiento de composites  $\text{Cu/LiFePO}_4$  de proporciones en peso de 5 y 10 % examinando la influencia del electrolito utilizado,  $\text{LiClO}_4$  y  $\text{LiPF}_6$ , en su actividad electroquímica en la publicación "Influence of the lithium salt electrolyte on the electrochemical performance of copper/ $\text{LiFePO}_4$  composites".
5. Examinamos los diferentes procesos que acontecen durante los primeros ciclos de carga/descarga. La etapa de carga incluye reacciones que implican la desinserción de litio de la estructura olivina y la oxidación de cobre.



Procesos adicionales acontecen a voltajes intermedios, para el  $\text{LiClO}_4$ , o cercanos a 3.9 V, para  $\text{LiPF}_6$ , relacionados con la oxidación del electrolito asistida por el cobre.

6. La estabilidad electroquímica es alcanzada tras la primera carga cuando usamos  $\text{LiPF}_6$  como electrolito, en cambio con el uso de  $\text{LiClO}_4$  la capacidad cae de manera continua debido a la degradación del electrolito.
7. Mediante absorbancia atómica corroboramos la disolución del cobre y hierro. Un potencial corto circuito de la celda debido a la deposición de cobre sobre el electrodo negativo puede originar la abrupta caída de capacidad observada
8. Sintetizamos electrodeósitos de litio sobre magnesio en diferentes estados, lámina y polvo, y estudiamos su comportamiento como electrodo negativo en baterías de ión litio en la publicación “A  $\text{LiFePO}_4$ -Based Cell with  $\text{Li}_x(\text{Mg})$  as Lithium Storage Negative Electrode”.
9. El uso de  $\text{Li}(\text{Mg})$  como electrodo almacenador de litio frente a  $\text{LiFePO}_4$  produce una celda capaz de suministrar una capacidad cercana a los 170  $\text{mAhg}^{-1}$ , correspondiente al máximo valor teórico y a la total deslitiación de la fosfolivina.
10. La celda cicla mucho mejor que una celda convencional constituida por una lámina de litio. Este mejor comportamiento es atribuido a diferentes parámetros asociados con la superficie del electrodeósito  $\text{Li}(\text{Mg})$  y una mejor conexión con el colector
11. En la publicación “Cycling-induced stress in lithium ion negative electrodes:  $\text{LiAl}/\text{LiFePO}_4$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  cells” Se han preparado dos tipos de celdas ión litio donde fosfato de hierro y litio nanométrico actuaron como material positivo con  $\text{LiAl}$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  como electrodo negativo.
12. Inicialmente las celdas constituidas por  $\text{LiAl}$  producen capacidades de 140  $\text{mAhg}^{-1}$  y energías específicas de 438  $\text{Whkg}^{-1}$  referidas al fosfato. Sin embargo, el desmoronamiento del electrodo con el ciclado impide después de 12 ciclos.

- 13.** La espinela de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  permite obtener capacidades superiores a  $150\text{mAhg}^{-1}$  a régimen 1C, pero con energías inferiores debido al bajo voltaje de la meseta obtenida. Puede ser interesante su utilización en aplicaciones microelectrónicas donde bajos voltajes son necesarios.
- 14.** En el estudio titulado "Preparation and characterization of mesoporous precursors of  $\text{LiFePO}_4$  for lithium ion electrodes" se prepararon ordenados y amorfos mesoporosos  $\text{LiFePO}_4$  partiendo de  $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y una disolución de  $\text{LiI}$  en acetonitrilo, seguido de una cristalización del material a  $550^\circ\text{C}$  en atmósfera de vacío.
- 15.** Los compuestos amorfos conducen a una pobre respuesta electroquímica, en cambio los sistemas cristalinos mejoran estas capacidades. Estas mejoras son atribuidas a esta naturaleza cristalina y a la presencia de nanopartículas de hierro. La estructura mesoporosa origina una mejor impregnación del electrolito potenciando el transporte de los iones litio.