

SÍNTESIS DE ESPINELAS $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ PARA MATERIALES CATÓDICOS PARA BATERÍAS ION LITIO.

Y. Bava*, N. Martiarena, A. M. Rodriguez Carrillo, M. G. Ortiz, L. J. Giovanetti.

INIFTA, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Argentina.

**ybava@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras claves: LITIO, SÍNTESIS, ESTADO SÓLIDO, SOL-GEL, BATERÍAS

RESUMEN

Las baterías de ion litio (LIB) son reconocidas como uno de los sistemas de almacenamiento de energía más adecuados y auspiciosos, actualmente en investigación y desarrollo. Sin embargo, las actuales LIBs no satisfacen completamente los requisitos de rendimiento, estabilidad y seguridad para un uso generalizado. Estas limitaciones técnicas son atribuidas en gran medida al material catódico, que determina el rendimiento general de la celda. [1-3].

Una de las estrategias para atender dichas demandas consiste en explorar, entre otros aspectos, los materiales de los electrodos con mejor rendimiento electroquímico y estabilidad. En este trabajo se sintetizaron óxidos con estructuras de tipo espinela $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO) en estado sólido y por el método sol-gel. Los materiales catódicos preparados se caracterizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y se realizó la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica y una primera etapa de ciclados galvanostáticos, mostrando la incorporación favorable de Ni en la estructura de la espinela.

Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías innovadoras que permitan la transición energética despierta un gran interés en el ambiente público y privado. Las LIBs son reconocidas como uno de los sistemas de almacenamiento de energía más adecuados y auspiciosos y se están investigando intensamente para la aplicación en dispositivos electrónicos portátiles, aplicaciones de transporte y almacenamiento estacionario de fuentes de energía renovables [1-3]. Sin embargo, las actuales LIBs no satisfacen los requisitos de rendimiento, estabilidad y seguridad para un uso generalizado. El interés actual se centra en el desarrollo de una nueva generación de LIBs más confiables y duraderas, de alto rendimiento con las características de bajo costo, seguridad superior, alta capacidad específica, alto voltaje de operación y larga vida útil dentro de

una amplia gama de temperaturas de trabajo. Estas limitaciones técnicas son atribuidas en gran medida al material catódico, que determina el rendimiento general de la celda [4].

Una de las estrategias para atender dichas demandas consiste en explorar, entre otros aspectos, los materiales de los electrodos con mejor rendimiento electroquímico y estabilidad. Óxidos con estructuras tipo espinelas LiMn_2O_4 (LMO) se utilizan comúnmente como material activo para el cátodo en LIBs. Esto es debido al bajo costo, producción amigable con el medioambiente y el alto nivel de seguridad durante la intercalación de iones de litio en su estructura. La incorporación de metales de transición, más comúnmente Ni, como dopantes o sustituyentes del manganeso, mejora la capacidad e incrementa el potencial de carga [5].

En este trabajo se presenta la síntesis de óxidos con estructuras de tipo espinela $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO) por diferentes métodos, en estado sólido y sol-gel. Las muestras se caracterizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). Luego se armaron celdas y se realizó la evaluación electroquímica de los materiales catódicos.

Experimental

Se prepararon óxidos con estructuras de tipo espinela $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ empleando diferentes métodos de síntesis, en estado sólido (SS) y por el método sol-gel con diferentes agentes de gelificación, ácido ascórbico (SG-AA) y resorcinol en formol (SG-RF). Para ello, se partió de los carbonatos metálicos, Li_2CO_3 , MnCO_3 y NiCO_3 , en las relaciones estequiométricas buscadas.

La síntesis SS se realizó mediante la mezcla de los reactivos y molienda en mortero, y luego se calcinó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 hs. Por otra parte, la síntesis SG-AA se realizó por mezcla de los reactivos en cantidades estequiométricas en una solución de ácido ascórbico (0,01M). La solución se llevó a un volumen final de 25ml, se ajustó el pH a 8 y se secó a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 hs. A continuación, se calcinó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 hs. Por último, en la síntesis SG-RF, se mezclaron los reactivos en cantidades estequiométricas en 25ml de agua Milli-Q. Por otra parte, se preparó una solución de resorcinol (13,75g) en formol (15 ml). Luego se adicionó esta solución de resorcinol sobre la mezcla de reacción y se dejó secando a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 hs. Finalmente, se calcinó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 hs.

Las muestras se caracterizaron por FTIR. Luego, con estos materiales se prepararon películas del material catódico sobre aluminio, a partir de pinturas en difluoruro de polivinilo con un 80% del material activo LMNO y 10 % de carbón super P. Para la evaluación electroquímica de estos materiales se ensamblaron celdas en una caja de guantes de atmósfera controlada, empleando Litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia y utilizando como electrolito LiPF_6 (1M). Se realizó sobre cada material una voltamperometría cíclica entre 2,5 y 5,2 V a una

velocidad de barrido de $0,1\text{mV s}^{-1}$, y luego ciclados galvanostáticos de carga y descarga con una corriente continua de $C/5$ ($1C = 146\text{ mA g}^{-1}$).

Resultados y discusión

El material LMNO preparado por el método síntesis en estado sólido (LMNO-SS) se obtuvo con un rendimiento del 95%, mientras que los dos métodos sol-gel mostraron rendimientos más bajos, SG-AA del 47% y SG-RF del 46%.

Se pudieron caracterizar las muestras por FTIR evidenciando las bandas características del LMNO en la región entre 400 y 800 cm^{-1} (Figura 1a). Para el material LMNO-SS se pudo observar una banda localizada a 509 cm^{-1} y dos hombros a 588 y 455 cm^{-1} asignadas a vibraciones de los grupos $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ y las vibraciones a 561 y 627 cm^{-1} asignadas a los grupos Mn-O . Pudiendo descartar la presencia de impurezas de óxidos de manganeso y níquel, por la ausencia de sus bandas vibracionales. Excepto en el espectro FTIR del material LMNO-SG-RF, donde se observa una banda adicional localizada a 531 cm^{-1} , la cual podría asignarse a impurezas de Mn_2O_3 .

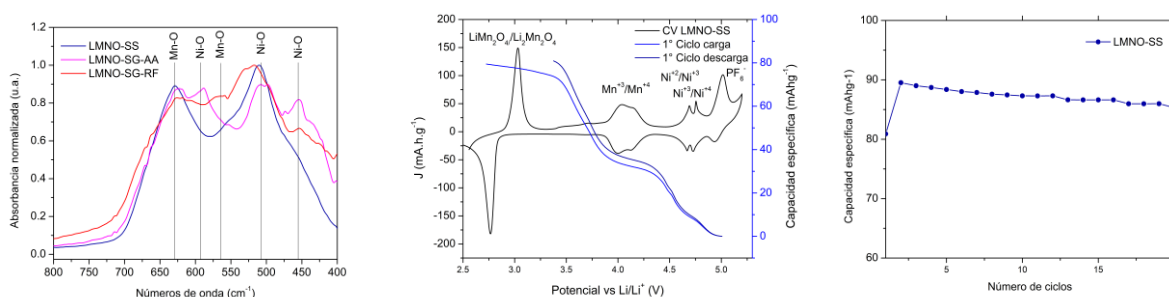


Figura 1: a) Comparación de los espectros FTIR para las muestras de LMNO obtenidas por diferentes métodos de síntesis; b) Voltamperometría cíclica y primeros ciclados galvanostáticos de carga y descarga para el material LMNO-SS y c) capacidad de descarga en los primeros 20 ciclos para el material LMNO-SS.

Luego se realizó la caracterización electroquímica del material. Para ello se preparó el cátodo con el material activo LMNO-SS como se describió y se caracterizó por voltamperometría cíclica y ciclados galvanostático de carga y descarga. En la Figura 1b, se muestra la voltamperometría cíclica, donde se observa una buena reversibilidad del material en el intercalado de iones Li^+ . Allí se asignaron los picos correspondientes a los pares redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ y $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, un cambio de fase $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ y una pequeña señal debida al intercalado del ion PF_6^- dentro de la estructura de grafito del carbono conductor presente en el material activo [6]. Del cociente de las intensidades de pico determinadas en los voltamperogramas para las semi-cuplas redox se puede estimar la relación de las especies electroactivas Mn/Ni, obteniéndose un valor de 3:1 para

los materiales preparados, coincidente con la estequiometría de la reacción proyectada. Se midieron, además, los primeros ciclos de carga y descarga donde se puede observar un escalón de potencial correspondiente a la oxidación de Mn^{+3} a Mn^{+4} a 4,03 V y un pequeño escalón de potencial correspondiente a la oxidación de Ni^{+2} a Ni^{+4} a 4,7 V. En la Figura 1c se muestra la capacidad de descarga a lo largo de los primeros 20 ciclos para el mismo material. La capacidad de descarga obtenida de 87 mAhg^{-1} se encuentra dentro de los valores reportados para este tipo de materiales catódicos, pero es inferior a los materiales comerciales de $LiMn_2O_4$ empleados en la actualidad ($\sim 120 \text{ mAhg}^{-1}$) [7]. Sin embargo, se espera alcanzar mejoras en el rendimiento de las baterías con mejoras en los métodos de síntesis e incorporación de níquel en la estructura de la espinela.

Conclusiones

Se prepararon materiales LMNO por diferentes métodos, obteniéndose rendimientos notablemente mejores para la síntesis en estado sólido. Las caracterizaciones evidencian la absorción en el rango del IR característica del LMNO. Se realizó la evaluación electroquímica del material LMNO-SS observando la efectiva incorporación de Ni en la estructura de la espinela, tanto en el FTIR como en la respuesta electroquímica. Mostrando resultados prometedores, debiendo aumentar aún más la capacidad de carga del material con el fin de obtener mejoras con respecto a los materiales comerciales actualmente empleados.

Agradecimientos

Se agradece a la Agencia I+D+i (PICT 2019-00784 y PCIT-2021-I-A-00903) y a las instituciones UNLP y CONICET, que financian este proyecto.

Referencias

- [1] D. Larcher and J. M. Tarascon; Nature Chemistry, 7(1) (2014) 19–29.
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>
- [3] L. Matthew, J. Lu, Z. Chen, K. Amine; Advanced Materials 30(33) (2018) 1800561.
- [4] W. Lee, S. Muhammad, C. Sergey, H. Lee, J. Yoon, Y. Kang, W; Angewandte Chemie International Edition, 59 (7) (2020) 2578-2605.
- [5] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, S.J. Malode, N.P. Shetti, S.S. Shukla, M.N. Nadagouda, T.M. Aminabhavi; Materials Science for Energy Technologies, 1(2) (2018) 182-187.
- [6] L. M. Uribe-Grajales et al., Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, 87 (2018) 41-49.
- [7] Lee, W., Muhammad, S., Sergey, C., Lee, H., Yoon, J., Kang, Y. M., & Yoon, W.-S.; Angew.Chem. Int. Ed. 59 (2020), 2578 –2605.