



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**DESARROLLO DE MATERIALES A BASE DE
HIERRO Y MANGANESO DOPADOS CON
NÍQUEL Y VANADIO, PARA EL
MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES
ELECTROQUÍMICAS DE CÁTODOS EN
BATERÍAS DE ION-LITIO**

Ferley Alejandro Vásquez Arroyave

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales
Medellín, Colombia
2020



Desarrollo de materiales a base de hierro y manganeso dopados con níquel y vanadio, para el mejoramiento de las propiedades electroquímicas de cátodos en baterías de ion-litio

Ferley Alejandro Vásquez Arroyave

Tesis de doctorado para optar al título de:
Doctor en Ingeniería de Materiales

Asesor:

Jorge Andrés Calderón Gutiérrez

Línea de Investigación:

Electroquímica

Grupo de Investigación:

Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales – CIDEMAT

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2020

Agradecimientos

Agradecimientos especiales a mi esposa Clara, por su acompañamiento incondicional durante mis años de doctorado, por hacer parte activa de todas mis luchas, dificultades y logros. A mis padres muchas gracias por su entrega, formación, buenos consejos y la confianza que me han transmitido, para seguir avanzando en mi proceso de formación. A mis hermanos y familiares muchas gracias, por el apoyo que me han brindado en mi proceso de formación.

Agradecimientos especiales a mi tutor, Jorge Calderón por los aportes tan valiosos que ha hecho a mi proceso de formación, por la confianza que ha depositado en mí, por su comprensión en los momentos difíciles y por estar siempre dispuesto a dar mucho más de lo que su posición de tutor le demanda.

Agradecimiento especial al profesor Jorge Thomas, por todos los conocimientos que me aportó para el desarrollo de mi proyecto de doctorado, durante la pasantía realizada en la Universidad de La Plata- Argentina, en el instituto de investigaciones fisicoquímicas aplicadas (INIFTA), y su acompañamiento permanente durante mi proceso de formación. De igual manera, muchas gracias a los profesores Miguel Sanservino y Aldo Vicentini, por el tiempo y los conocimientos compartidos durante mi estancia.

Agradecimiento especial a los profesores Kiyoharu Tadanaga, Carolina Rosero y Akira Miura, por los conocimientos y todos los recursos puestos a disposición para la culminación y mejoramiento de mi trabajo de doctorado, durante la pasantía realizada en la Universidad de Hokkaido - Japón, en el laboratorio de química inorgánica de la facultad de ingeniería. Adicionalmente, a todos los integrantes del laboratorio, muchas gracias por todo el tiempo y buenas experiencias compartidas. Gracias a la escuela de verano de la universidad de Hokkaido y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Hokkaido, por el soporte económico brindado durante mi estancia en Japón.

Muchas gracias al grupo de investigación CIDEMAT, al director del grupo Félix Echeverría y demás profesores; por el apoyo y aportes en conocimientos que me brindaron durante mi proceso de formación.

Agradecimientos a Colciencias, por el apoyo financiero brindado través de la beca de formación Doctoral 727 del 2015, y los recursos económicos aportados para la compra de equipos e insumos a través del proyecto 1115-745-58653. De igual manera, muchas gracias a la agencia de educación superior de la alcaldía de Medellín-Sapiencia, por el apoyo económico brindado para la realización de la pasantía, en la Universidad de Hokkaido.

A mi Universidad de Antioquia, muchas gracias por ser parte fundamental en mi proceso de formación profesional y Doctoral.

Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales

CIDEMAT

Sede de Investigación Universitaria – SIU

Universidad de Antioquia

Cr 53 # 61 – 30

Medellín, Colombia

Varios apartes de esta tesis son recopilación de artículos publicados y en proceso de publicación:

1. LiMn_{1.8}Ni_{0.2}O₄ nanorods obtained from a novel route using α -MnOOH precursor as cathode material for lithium-ion batteries.
F. A. Vásquez, J. E. Thomas, A. Visintin, and J. A. Calderón. *Solid State Ionics journal*, vol. 320, pp. 339–346 Contents, 2018.
2. Evaluation of the effect of the synthesis method on the performance of manganese spinel as cathode material in lithium-ion batteries.
L. M. Uribe-Grajales, F. A. Vásquez-Arroyave, J. E. Thomas, and J. A. Calderón-Gutiérrez, *Revista Facultad de Ingeniería*, no. 87, pp. 41–49, 2018.
3. Vanadium Doping of LiMnPO₄ Cathode Material: Correlation between changes in the material lattice and the enhancement of the electrochemical performance.
F. A. Vásquez and J. A. Calderón. *Electrochimica Acta*, vol 325, 2019.
4. Enhanced Rate Capability of Lithium Deficient Spinel via Controlling Cooling Rate
F.A. Vásquez, J.E. Thomas, J.A. Calderón. *Solid State Ionics*, vol 345, 2020.

5. Kinetic control of $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ spinel structure with enhanced electrochemical performance.

F.A. Vásquez, N.C. Rosero-Navarro, A. Miura, Y. Goto, J. Calderón, K. Tadanaga.
CheSUSChem. En evaluación

Publicaciones en preparación

Novel microwave synthesis of coating-type $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ - LiFePO_4/C composite for
Li-ion batteries with superior electrochemical properties

En redacción

F.A. Vásquez, N.C. Rosero-Navarro, A. Miura, J. Calderón, K. Tadanaga

Derechos de autor de F. Alejandro Vásquez 2019. Todos los derechos reservados

El trabajo experimental realizado en el centro de investigación, innovación y desarrollo de materiales-CIDEMAT hace parte del proyecto de investigación financiado por Colciencias llamado “Desarrollo de cátodos híbridos para baterías de ion litio aplicables a sistemas de generación intermitente y sistemas no integrados” del Programa Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación en Energía y Minería.

Parte de los resultados obtenidos hacen parte del trabajo de pasantía realizado en el grupo de conversión y almacenamiento de energía del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)- Universidad de la Plata- Argentina bajo la supervisión del profesor Jorge Thomas y la pasantía realizada en el laboratorio de química inorgánica de la facultad de Ingeniería de la Universidad de Hokkaido-Japón bajo la supervisión de los profesores Kiyoharu Tadanaga, Carolina Rosero y Akira Miura.

RESUMEN DEL PROYECTO

Actualmente el desempeño de las baterías de ion-litio es limitado por el material activo del cátodo en cuanto a capacidad de almacenamiento de energía, vida útil y retención de la capacidad a altas velocidades de ciclado. El desempeño electroquímico de los materiales activos del cátodo con estructuras tipo olivina y espinela, está directamente relacionado la morfología, tamaños de partículas, composición y la adición de elementos dopantes. Éste trabajo presenta un estudio de dichas variables y su modificación con el fin de incrementar la estabilidad, conductividad y la capacidad de carga. La morfología, tamaños de partícula, parámetros de red y orden cristalográfico, se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). La composición, distribución local de los elementos y estados de oxidación de los cationes, se caracterizó mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia electrónica Auger. Las fases formadas y parámetros de red de los materiales activos se caracterizaron mediante espectroscopia RAMAN, difracción de rayos X (DRX) y difracción de rayos X en sincrotrón. El desempeño electroquímico de los materiales activos del cátodo, se evaluó mediante ciclado de semiceldas, ensayos de retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga (desde 0.1 hasta 20C), voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se estudia el efecto de la morfología, mediante la obtención de espinelas de manganeso-níquel $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ con morfología de nanobarras, a partir de las fases intermedias de $\alpha\text{-MOOH}$ y $\alpha\text{-MnO}_2$. La espinela obtenida mediante la fase intermedia de $\alpha\text{-MOOH}$, además de generar un menor impacto ambiental durante la síntesis, presenta una capacidad de descarga de 125 mAh g^{-1} , la cual es mayor a materiales similares ya reportados, y una retención de la capacidad mayor al 80% a una

velocidad de descarga de 5C. Se estudia el efecto de la composición y el tratamiento térmico, mediante la síntesis por co-precipitación de espinelas de manganeso-níquel $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ ($x = 1.05, 0.9$) con morfologías ortorrómbicas, controlando la velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico. De las cuales, la espinela deficiente de litio enfriada a 2.2 °C por minuto, presenta una capacidad de descarga superior a 123 mAh g⁻¹, alta vida en ciclado (93.5% después de 100 ciclos) y una retención de la capacidad del 83% a una velocidad de descarga de 10C, debido a los altos parámetros de red y al mayor orden cristalográfico. Se sintetizaron olivinas de hierro con morfología de nanoplacas, por métodos solvotérmicos, las cuales presentan capacidades de descarga superiores a 130 mAhg⁻¹ y una retención de la capacidad superior al 99% después de 25 ciclos. Siguiendo la misma ruta de síntesis, se obtienen olivinas de manganeso-vanadio con morfología de nanoplacas, en las cuales el vanadio se inserta preferencialmente en los sitios del manganeso, en estado de oxidación 3+, presentando una capacidad de descarga de hasta 126 mAh g⁻¹ a 0.2C, una retención de la capacidad del 74.4 % después de 50 ciclos y del 60% de la capacidad a una velocidad de descarga de 10C. Se obtienen materiales compuestos de olivina-espinela mediante síntesis por microondas, usando como fase interna la espinela de manganeso dopada con níquel (LMNO) y como fase externa un recubrimiento de olivina LiFePO_4 recubierta con carbono (LFP/C). Se estudia el efecto de la potencia de microondas aplicada y del porcentaje de la fase de olivina en el material compuesto, obteniendo una retención de la capacidad del 97% después de 100 ciclos, en el material calentado en microondas a 10W. De igual manera, se muestra que con un exceso del 17% en peso de la olivina, con respecto a la relación entre las áreas superficiales de olivina/espinela, se logra mejorar la estabilidad del material activo, sin que el recubrimiento de olivina genere un efecto barrera para la difusión de los iones litio.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	12
Definición del problema.....	30
OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	32
General.....	32
Específicos.....	32
1 Capítulo 1.....	34
Síntesis de $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ con morfología de nanobarras como material de cátodo en baterías de ion-litio usando como precursor $\alpha\text{-MnOOH}$ obtenido por una nueva ruta ambientalmente amigable	
1.1 Introducción:.....	34
1.2 Condiciones experimentales.....	36
1.2.1 Síntesis de materiales.....	36
1.2.2 Caracterización de materiales.....	37
1.2.3 Caracterización electroquímica.....	38
1.3 Resultados y discusiones.....	39
1.3.1 Caracterización de los precursores con morfología de nano-barras.....	40
1.3.2 Análisis térmico.....	41
1.3.3 Caracterización estructural de la espinela.....	43
1.3.4 Evaluación del desempeño electroquímico.....	48
1.4 Conclusiones parciales de la síntesis y evaluación del desempeño de espinelas del tipo $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$	58
2 Capítulo 2.....	60
Síntesis y caracterización de la espinela $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ bajo control de la velocidad de enfriamiento y contenido de Li	
2.1 Introducción:.....	60
2.2 Condiciones experimentales.....	63
2.2.1 Síntesis de materiales.....	63
2.2.2 Caracterización de materiales.....	64
2.2.3 Caracterización electroquímica.....	65

2.3	Resultados y discusiones	66
2.3.1	Estudio termogravimétrico del tratamiento térmico.....	66
2.3.2	Caracterización del material activo	67
2.3.3	Estudio de la variación local de los parámetros de red.....	74
2.3.4	Desempeño electroquímico	79
2.4	Conclusiones parciales del efecto del control de la velocidad de enfriamiento y contenido de Li en la espinela $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$	92
3	Capítulo 3	94
	Desarrollo de materiales con estructura tipo olivina, efecto de la morfología y la adición de dopantes sobre la estabilidad y capacidad de almacenamiento de energía	
3.1	Introducción	95
3.2	Procedimiento experimental	99
3.2.1	Síntesis de materiales	99
3.2.2	Tratamiento térmico	101
3.2.3	Caracterización de materiales.....	101
3.2.4	Caracterización electroquímica	102
3.3	Control de la morfología de la olivina de hierro mediante la ruta de síntesis ..	103
3.3.1	Caracterización de materiales.....	103
3.3.2	Desempeño electroquímico	106
3.4	Síntesis de la olivina de manganeso dopada con vanadio para incrementar el desempeño electroquímico del material activo.....	110
3.4.1	Caracterización de materiales.....	110
3.4.2	Desempeño electroquímico de los materiales activos	120
3.5	Conclusiones parciales del efecto del control de la morfología y la adición vanadio como dopante a la olivina de manganeso sobre el desempeño electroquímico como material activo del cátodo.....	132
4	Capítulo 4	134
	Obtención de materiales compuestos de espinela-olivina mediante la fusión por microondas para mejorar la estabilidad del material activo	
4.1	Introducción	135
4.2	Procedimiento experimental	137
4.2.1	Síntesis de materiales	137
4.2.2	Caracterización de los materiales activos LMNO-XLFP/C	139
4.2.3	Caracterización electroquímica	140

4.3	Efecto de la potencia aplicada durante la fusión por microondas del material compuesto $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4\text{-2LFP/C}$	141
4.3.1	Caracterización del material compuesto.....	141
4.3.2	Desempeño electroquímico de los materiales activos	146
4.4	Efecto del porcentaje de la fase de LFP/C adicionada al material compuesto L0.9LMNO-xLFP/C	156
4.4.1	Caracterización estructural	156
4.4.2	Caracterización electroquímica	162
4.5	Conclusiones parciales de la obtención de materiales compuestos de espinela-olivina mediante la fusión por microondas.....	164
5	Conclusiones generales	166
6	Trabajos futuros	166

INTRODUCCIÓN

En creciente mercado de dispositivos electrónicos, la mayor producción de energía a partir de fuentes renovables e intermitentes como lo son la eólica y solar, y el uso masivo de vehículos eléctricos; demanda de dispositivos de almacenamiento de energía con un mejor desempeño en cuanto a densidad de almacenamiento, vida útil en ciclado y capacidad de almacenar la energía en tiempos más cortos [1], [2]. Entre los diferentes sistemas de almacenamiento de energía, las baterías como medio electroquímico para la conversión de la energía, presentan mayores ventajas por su alta capacidad de almacenamiento de energía por unidad de peso, alta eficiencia y costo moderado [3]. Las baterías a su vez se pueden dividir en baterías primarias (no recargables) o baterías secundarias (recargables), estas últimas han ganado gran participación en el mercado debido a que tienen una mayor vida útil. Entre las baterías secundarias se encuentran las de plomo ácido, níquel- metal hidruro, níquel cadmio, ion-litio, entre otras [4]. De este gran grupo las baterías secundarias (recargables) las de ion-litio son las que tecnológicamente presentan mayores ventajas por su alta capacidad de almacenar energía, bajo peso, mayor vida útil, alto voltaje de descarga, tiempos más cortos de carga-descarga, eficiencia coulombica alta y por ser ambientalmente más amigables[5] [6].

Una batería se define como un dispositivo electroquímico capaz de almacenar energía química y transformarla posteriormente, en energía eléctrica. Una batería está constituida por dos electrodos con potenciales químicos diferentes, colectores de corriente encargados de transportar la corriente de los electrodos a dispositivos externos y el electrolito encargado de transportar los iones entre ambos electrodos. La conversión de la energía química en eléctrica en una batería, se produce por un cambio de estado de oxidación de

forma espontánea, con cambios de energías libres de Gibbs menores a cero ($\Delta G < 0$) en las especies activas, los cuales tienen lugar a un valor de potencial determinado, generando un flujo de electrones. Durante la transformación de la energía química en energía eléctrica en las celdas galvánicas, los electrones fluyen del electrodo más negativo al electrodo más positivo, presentándose la oxidación de especies en el ánodo y la reducción de especies en el cátodo, lo cual genera a su vez un flujo de iones en el electrolito para compensar el balance de cargas de los electrodos [7]. La diferencia de potencial entre ánodo y cátodo define el voltaje de la batería, y el flujo de electrones producen una corriente eléctrica en la batería, convirtiendo de esta manera la energía. Por otro lado, en una celda electrolítica las reacciones no son espontáneas, lo cual hace que sea necesario suministrar energía al sistema para que las reacciones tengan lugar ($\Delta G > 0$). Una celda de ion-litio secundaria (recargable) está constituida por un electrodo negativo (ánodo) depositado sobre un colector de corriente de cobre un electrodo positivo (cátodo) depositado sobre un colector de corriente de aluminio, el electrolito y un separador el cual evita el contacto eléctrico entre el ánodo y el cátodo [8].

Materiales de ánodo

Algunos de los materiales de ánodo con alta capacidad específica son el grafito (372 mAhg^{-1}) y el silicio (4200 mAhg^{-1}). El silicio presenta más de 10 veces la capacidad nominal del grafito; sin embargo, debido a los altos cambios volumétricos del silicio durante el ciclado, se generan micro-grietas en el material anódico haciendo que la capacidad caiga en gran medida durante los primeros ciclos [9]. Adicionalmente, algunos óxidos como NiO, Co_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , entre otros; pueden ser utilizados como materiales de ánodo [9], [10]. En la actualidad, el grafito sigue siendo uno de los más empleados en baterías de ion-

litio comerciales debido a su buena capacidad específica, baja expansión volumétrica durante el ciclado y bajo costo [10], [11].

Materiales de cátodo

Los materiales activos del cátodo se pueden dividir en materiales de intercalación, materiales de aleación y materiales de conversión, dependiendo del mecanismo de almacenamiento de energía. En los materiales de conversión ocurre una transición de un compuesto binario a un metal como se describe en la reacción.



Donde “M” puede ser metales de transición Fe, Mn, Ni, Co, Cu; los cuales tienen estados de oxidación iguales o mayores a dos, incrementando la capacidad teórica, y presentan una estabilidad química con el electrolito intermedia, “X” puede ser O, S, P y “n” es el estado de oxidación del anión. Normalmente después de la descarga quedan partículas de Li_nX embebidas en la matriz metálica [4].

Los materiales de aleación, consisten en la formación de una aleación entre el litio y un metal como se describe en la reacción.



Donde “M” puede ser Al, Sb, Si, Sn, entre otros y “a” es la fracción molar de litio en la aleación y el metal “M” no debe reaccionar con el electrolito, presentar buena estabilidad estructural y química, y tener una adecuada conductividad [4], [12], [13].

En algunos casos se usan compuestos intermetálicos $M^{\prime}M^{\prime\prime}$, en los cuales durante la reacción electroquímica se desplaza uno de los metales por el litio para formar $Li_xM^{\prime\prime}$ [4].

Aunque tanto los materiales de conversión como los de aleación presentan una alta capacidad energética ($>300\text{mA h g}^{-1}$), los altos cambios volumétricos (25-300%) generan una pobre estabilidad en ciclado, debido a la formación de microgrietas [10], [14]. En este aspecto, los materiales de cátodo de intercalación presentan una mayor estabilidad, debido al bajo cambio volumétrico durante la litación y deslitación de la estructura. En los materiales de intercalación, los iones litio se pueden desintercalar e intercalar en la estructura de forma reversible, durante el proceso de deslitación y litación. La estructura conserva la neutralidad en cargas, con el cambio del estado de oxidación del metal de transición. La capacidad específica de los materiales de intercalación depende de la cantidad de sitios activos en la estructura, donde se pueden intercalar y desintercalar iones litio de forma reversible, así como de los múltiples estados de oxidación que pueda tener el metal de transición. El potencial de carga-descarga, depende del potencial de óxido-reducción del metal de transición y del ambiente químico cercano al metal de transición en la estructura [4], [10].

Materiales de cátodo de intercalación

Los materiales de cátodo de intercalación se clasifican de acuerdo a su estructura en espinelas, olivinos, materiales tipo capa y tavoritas [10].

La fórmula general de los materiales con estructura tipo capa es $LiMO_2$ ($M=Co, Ni, Mn$). Estructuralmente están conformados por octaedros de MO_6 , que conforman una estructura bidimensional de capas, la cual aloja los iones litio en los espacios de las intercapas, los iones litio ingresan a la estructura por dos de las direcciones cristalográficas. Entre las

principales ventajas de los materiales tipo capa, como el LiCoO_2 , se encuentra el alto voltaje durante la descarga y la alta capacidad de carga. Sin embargo, presentan algunas desventajas como el alto decaimiento de la capacidad durante el ciclado, alto costo, alta toxicidad asociada al cobalto y la baja retención de la capacidad a velocidades de carga intermedias [15]–[18].

La fórmula general de los materiales con estructura tipo espinelas es LiMO_4 ($M=\text{Mn, Co, Ni}$), están conformadas por estructuras tridimensionales de octaedros de MO_6 , en los espacios tetraédrico al interior de los octaedros se intercalan los iones litio, estos difunden por las tres direcciones cristalográficas [19]. Entre las principales ventajas de las espinelas se encuentra el alto voltaje de descarga (4.0-4.7V) y la buena capacidad de carga (146 mAhg^{-1}) [20]. Sin embargo, la capacidad de carga decae rápidamente durante el ciclado debido a la disolución del manganeso [21], [22].

Los materiales de cátodo con estructura tipo olivinos están conformados por LiMPO_4 ($M=\text{Mn, Fe, Ni, Co}$), formado por octaedros de MO_6 y tetraedros de aniones PO_4^{3-} unidos a las esquinas a los octaedros, en los sitios octaédricos que quedan libres se alojan los iones litio, estos presentan baja conductividad iónica debido a que la difusión se da preferencialmente a través de la dirección cristalográfica (010). Los materiales de cátodo con estructura tipo olivinos presentan una alta capacidad (170 mAhg^{-1}), son estables durante el ciclado, ambientalmente amigables y presentan baja toxicidad. [23]–[25].

Las tavoritas conformadas por LiMPO_4F (Fe, V), el PO_4 puede ser sustituido por el SO_4 , con una distribución estructural similar a los olivinos pero con un mayor desacoplamiento de los octaedros, la conductividad electrónica es mejorada por la presencia de los iones flúor los cuales ocupan uno de los extremos de los octaedros, la intercalación de los iones litio se da en las tres direcciones cristalográficas favoreciendo la conductividad iónica [10],

[26]. Las tavoritas presentan alta estabilidad durante el ciclado, alta estabilidad térmica y altos voltajes de descarga (LiVPO_4F - 4.2V) [27]–[29].

Operación de una celda de ion-litio

La batería ion-litio es una celda secundaria (reversible) conformada por un cátodo, un ánodo, un separador y el electrolito. El ánodo y cátodo son depositados sobre placas colectoras de corriente de cobre y aluminio, respectivamente. La membrana separadora evita el contacto eléctrico entre el cátodo y el ánodo, el electrolito transporta los iones litio entre ambos electrodos durante los procesos de carga-descarga. Los colectores de corriente se encargan de transportar la corriente desde los materiales activos de ánodo y cátodo, hasta el sistema de gestión de carga de la batería (BMS) [14]. Durante la carga, los iones litio se desintecalan del material activo del cátodo, migran a través del electrolito y se intercalan en el material activo del ánodo (ver Figura 1); durante la descarga el proceso se revierte de forma espontánea [30]. El cambio en las cargas de la estructura durante la litiación y deslitiación del cátodo, es compensado por un cambio en el estado de oxidación metal de transición, el potencial en el cual se genera el cambio en el estado de oxidación define el voltaje de celda [4]. Actualmente, el desempeño de una batería ion-litio es limitado por el material activo del cátodo en cuanto a capacidad de carga, estabilidad en ciclado y conductividad, con respecto al ánodo convencional de grafito el cual presenta una mayor capacidad (372 mAhg^{-1}), estabilidad y conductividad [10].

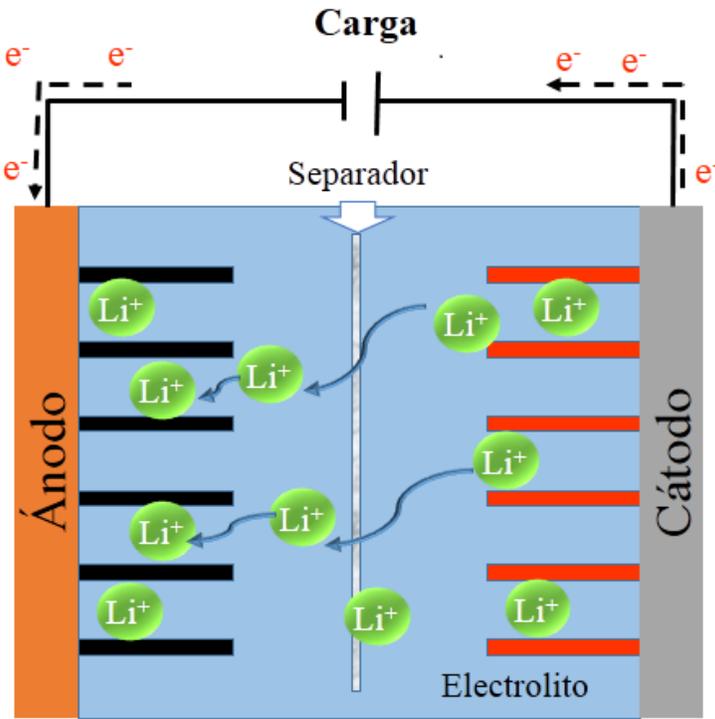


Figura 1. Esquema del proceso de carga de una celda de ion-litio.

La capacidad teórica de un material de cátodo puede ser determinada a partir de la ecuación de Faraday y la cantidad de iones litios que se pueden extraer de forma reversible de la estructura (x). Normalmente la capacidad teórica es superior a la real, debido a los diferentes defectos estructurales que se pueden presentar o a la presencia de impurezas. A continuación se describe el cálculo de la capacidad teórica para un olivino de hierro [14].



Suponiendo que se extraen todos los iones litio durante la carga ($x=1$)

$$C_{\text{especifica}} = \frac{x * F}{M} = \frac{1 * 96485 (\text{A} * \text{s} * \text{mol}^{-1}) * h}{3600 \text{s} * 157.7 (\text{g} * \text{mol}^{-1})} = 170 \text{mAhg}^{-1} \quad (4)$$

Donde F es la constante de Faraday, x es el número de electrones involucrados en el proceso de reducción metal de transición, que tiene lugar durante la intercalación de un ion de litio en la estructura del material del cátodo y M es la masa molecular del material activo del cátodo [4].

Estructura cristalina de espinelas y olivinas comúnmente utilizados como materiales activos para cátodos en baterías de ion litio

Como se muestra en la Figura 2, de acuerdo a su ordenamiento atómico la espinela $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ se puede clasificar en: (i) cúbica centrada en las caras (FCC, face center cubic) con grupos distribución espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ y (ii) cúbica simple (SC) con distribución espacial $\text{P4}_3\text{32}$. Por lo general, la estructura FCC se denomina fase desordenada de cationes y la estructura SC se denomina fase ordenada de cationes [31].

En la espinela con distribución espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ los iones de litio ocupan los sitios espaciales 8a, el manganeso y/o el níquel se distribuyen aleatoriamente en sitios 16d y los iones de oxígeno ocupan los sitios espaciales 32e. En la espinela con distribución espacial $\text{P4}_3\text{32}$, los iones de litio ocupan los sitios espaciales 8c, los iones de manganeso ocupan los sitios 12d, los iones de níquel ocupa los sitios 4a y el oxígeno ocupa las posiciones 8c y 24e [15].

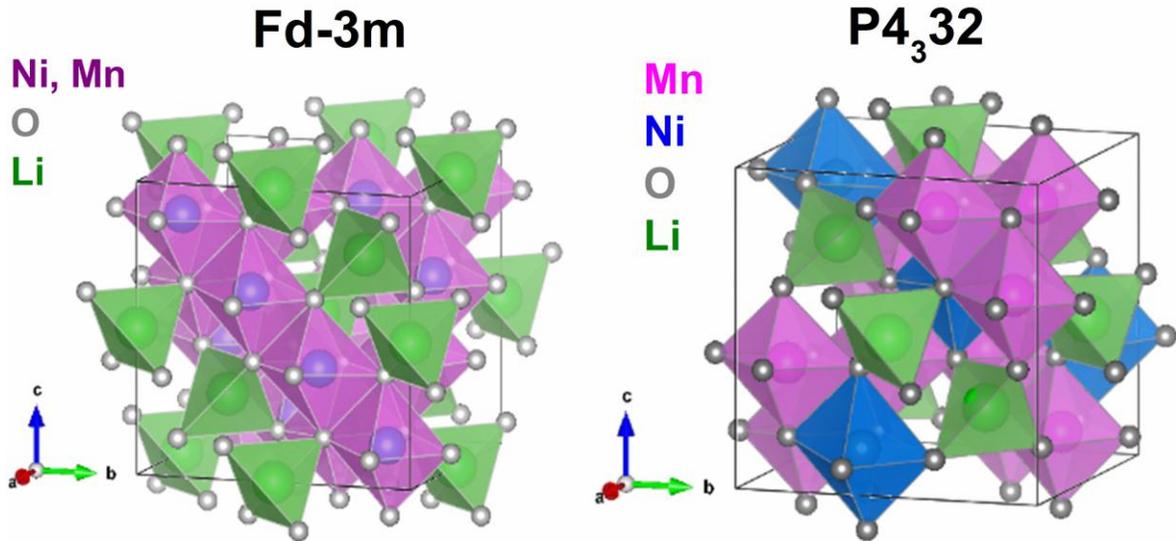


Figura 2. Estructura de las espinelas con distribuciones espaciales $Fd-3m$ y $P4_32$. [32].

Los fosfatos $LiMPO_4$ ($M= Fe, Mn, Ni, Co$, entre otros) con estructura tipo olivina pertenecen al sistema ortorrómbico con grupos espaciales $Pnma$ en los cuales el Li ocupa los sitios 4a, el M (Fe, Mn) los sitios 4c, el P ocupa los sitios 4c y el O1, O2, O3 ocupan los sitios espaciales 4c, 4c y 8d, respectivamente. Como se muestra en la Figura 3, la estructura de la olivina consiste de hexágonos distorsionados de oxígenos que contienen Li y M en la mitad de los sitios octaédricos y iones P en uno de los ocho sitios tetraédricos. Los octaedros de FeO_6 están unidos una de sus esquinas en el plano bc. Los octaedros de LiO_6 están unidos en uno de sus bordes formando una cadena a lo largo del eje b. Los espacios tetraédricos formados por los aniones PO_4^{3-} se unen a los octaedros de FeO_6 compartiendo un borde común y a los octaedros de LiO_6 compartiendo dos bordes comunes [4].

Pnma

Fe, Mn

O

Li

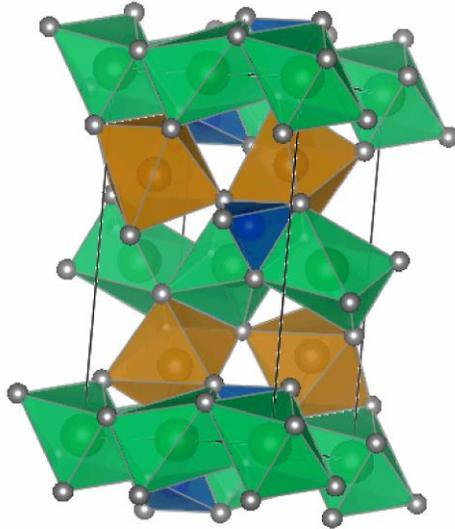
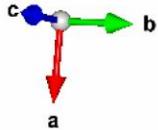


Figura 3. Estructura de las olivinas con distribución espacial Pnma [32].

Mejoramiento del desempeño electroquímico de los cátodos de intercalación

El desempeño de los materiales activos del cátodo de intercalación, depende básicamente del número de sitios activos para la intercalación y desintercalación de iones litio de forma reversible, el potencial de óxido-reducción del metal de transición, la estabilidad química y estructural, la conductividad iónica y la conductividad electrónica [19]. La cantidad de sitios activos, el potencial de celda y la estabilidad estructural, están definidos por la estructura y la composición química. La estabilidad química, está definida por la composición química del material activo y del electrolito. La conductividad iónica y electrónica, dependen de la estructura, orden estructural, parámetros de red, estado de carga, tamaños de partícula y la adición de elementos dopantes [33], [34].

El desarrollo de materiales de cátodo con un mayor orden estructural, morfologías y tamaños de partícula controlados, permiten reducir los sitios de difícil acceso de los iones litio, haciendo que la capacidad experimental del material del cátodo se aproxime en mayor

medida a la capacidad teórica [35]. La adición de elementos dopantes a los materiales del cátodo, incrementa la conductividad electrónica, capacidad de disipar tensiones durante el ciclado y el voltaje de trabajo de las baterías, dependiendo de los potenciales de óxido-reducción del metal de transición que se adicione como dopante [36], [37].

La degradación de los materiales del cátodo se da por el ataque químico del electrolito, o por los esfuerzos residuales que se generan durante el ciclado. Durante el ciclado, los materiales con estructura tipo capa se transforman superficialmente en espinela y ante ciclos posteriores la expansión de la estructura hace se fracture y corroa [17]. Las espinelas de LiMn_2O_4 tienen un alto decaimiento durante el ciclado, debido a la transición de la estructura cubica a tetragonal, causada por la distorsión de Jahn-Teller, la cual tiene lugar cuando hay gran cantidad de Mn^{3+} en la estructura, el Mn^{3+} pasa de forma espontánea a Mn^{2+} , generando un ensanchamiento de la estructura en la dirección “c” [38]. Para controlar la distorsión de Jahn-Teller, se adicionan elementos dopantes como el níquel, el cual incrementa la cantidad de manganeso en estado de oxidación Mn^{4+} , favoreciendo la estabilidad estructural de la espinela [39]. Los mayores cambios volumétricos en los materiales de cátodo de intercalación durante los procesos de carga-descarga, se generan en los materiales tipo capa, seguido por las espinelas, tavoritas (7.8%), y finalmente por los olivinos (6.81%); en los cuales los tetraedros conformados por los aniones PO_4^{3-} le brindan estabilidad a la estructura [15], [40].

La retención de la capacidad a altas velocidades de ciclado, es controlada por la conductividad iónica y electrónica de los materiales activos del cátodo: Algunos materiales de cátodo como son LiFePO_4 (LFP) y $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) presentan una baja conductividad electrónica, inconveniente que es solucionado con recubrimientos de carbono, la adición de nanopartículas de carbono o por formación de materiales compuestos

con materiales de cátodo de mayor conductividad electrónica. [41]–[43] [44], [45]. En los materiales con estructura tipo espinela, la conductividad electrónica depende de los elementos dopantes adicionados y las condiciones de tratamiento térmico [46]–[48]. Encontrándose que la adición de níquel, favorece la formación de espinela de cationes ordenados, la cual presenta una menor conductividad electrónica [46]. La espinela $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, puede cambiar de una espinela ordenada de cationes a una espinela desordenada de cationes dependiendo de temperatura de tratamiento térmico, obteniendo espinela desordenada de cationes con grupos espaciales $Fd-3m$ a altas temperaturas ($>800^\circ\text{C}$) y altas velocidades de enfriamiento, y espinela ordenada de cationes con grupos espaciales $P4_332$, a bajas a temperaturas ($<700^\circ\text{C}$) y/o bajas velocidades de enfriamiento [47], [48].

La conductividad iónica varía dependiendo del tipo de estructura y del grado de litación de la estructura [49]. Las tavoritas de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ y espinelas (LiM_2O_4) tienen una estructura tridimensional, lo cual permite una difusión de los iones litio de forma isotrópica (3D) [39]. En los olivinos LiMPO_4 , los iones litio se intercalan en la estructura preferencialmente a través de la dirección (010), en contraste con la dirección (100) y (001), donde se requiere una mayor energía para la intercalación iones litio [25]. En los materiales tipo capa, los iones litio pueden difundir a través de dos de sus direcciones cristalográficas [10]. La conductividad iónica puede ser mejorada incrementando el orden estructural, parámetros de red, controlando la morfología o reduciendo los tamaños de partícula [50], [51]. El control del tamaño y morfología de partícula se puede realizar por métodos solvotérmicos, con la adición de surfactantes que hagan crecer las partículas en direcciones cristalográficas preferenciales, con lo cual se puede incrementar el área efectiva en las direcciones

crystalográficas que requieren una menor energía para la intercalación de los iones litio y de esa manera reducir la distancia efectiva de intercalación [52].

Los materiales de cátodo con grupo fosfato (LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), presentan una mayor estabilidad con respecto a los materiales tipo capa de LiCoO_2 . El desarrollo de materiales de cátodo con grupos fluorofosfato (tavoritas), han mostrado tanto un voltaje de descarga superior a 4V vs. Li/Li^+ , como un alto desempeño en cuanto a capacidad de carga, conductividad y estabilidad durante la vida útil en ciclado. [28], [53], [54].

Para incrementar el voltaje de descarga de los olivinos de hierro (3.5 V vs. Li/Li), se sustituye parcial o totalmente el hierro por otros metales de transición como Mn, Co, Ni; los cuales no solo incrementan el voltaje de descarga sino que pueden mejorar la conductividad del material del cátodo [55], [56]. Sin embargo, debido al alto voltaje de carga-descarga (5.2V vs. Li/Li^+) de los olivinos de cobalto y níquel, estos no son viables para ser ensamblados en celdas con electrolitos líquidos [39].

En las espinelas de manganeso se puede aumentar el voltaje de descarga e incrementar la estabilidad durante el ciclado, mediante el dopaje de las espinelas con: níquel, cromo, cobre, aluminio, magnesio, sodio, cobalto, entre otros [19]. Con la sustitución parcial del manganeso con metales de transición como Fe, Co, Cr y Ni se puede incrementar la formación de espinela ordenada de cationes, la cual puede reducir la conductividad iónica y electrónica [57].

Las estructuras de espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ y olivina LiFePO_4 son afectadas en gran medida por el mecanismo de intercalación y desintercalación de los iones litio. Ohzuku et al [58], propone que durante la intercalación de los iones litio a 4.7 V tiene lugar dos transiciones de fases topotácticas (cúbicas / cúbicas), es decir, $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($a = 8.00 \text{ \AA}$) se reduce a $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($a = 8.17 \text{ \AA}$) a través de la formación de la fase intermedia de

$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($a = 8.09 \text{ \AA}$). Mostrando que las dos transiciones topotáticas son responsables de la formación de las dos semiplateas de carga a 4.718 y 4.739 V vs. Li/Li⁺. Observándose que a medida que incrementa el porcentaje de carga el parámetro de red de la celda cúbica se reduce de 8.17 Å a 8.09 Å para la primera transformación topotática y de 8.09 Å a 8.00 Å para la segunda transformación topotática. La primera y segunda transformación topotática, corresponden a la oxidación de Ni²⁺ a Ni³⁺, seguida por Ni³⁺ a Ni⁴⁺, respectivamente. Zheng et al. [59], corroboró mediante XRD in situ la existencia de patrones de superceldas causados por el orden de los cationes Ni²⁺ y Mn⁴⁺, lo que indica que tanto las fases ordenadas como desordenadas coexisten en la estructura de la espinela. Se ha demostrado que la cantidad relativa de fases ordenadas/desordenadas en la espinela, puede variar de acuerdo a la velocidad de enfriamiento durante la síntesis del material o a los procesos de envejecimiento posteriores [47][59]. La cantidad de fase desordenada en la espinela está directamente relacionada con la concentración de Mn³⁺, que a su vez está directamente relacionada con la deficiencia de oxígeno en la red; como lo describe Goodenough et. al. [47]. Encontrando que a temperaturas de tratamiento térmico >750 °C y altas velocidades de enfriamiento la estructura es deficiente de oxígeno obteniéndose principalmente espinela desordenada de cationes, la cual, además de tener una mayor conductividad electrónica por la presencia de Mn³⁺, presenta un mayor parámetro de red en la estructura. De igual manera, las transiciones de fase durante la intercalación de Li en diferentes estados de carga están afectadas por la cantidad de fase desordenada de cationes. La cantidad de la fase desordenada genera un incremento la primera transición de fase en la solución sólida. Cuanto más rápido se enfría, mayor es el contenido de la fase desordenada y más amplio es el rango de la primera transición en solución sólida durante la carga, pasando de un inicio de la primera transición a un 30% de carga para la espinela ordenada

de cationes, a un inicio de la primera transición a un 75% de carga para la espinela desordenada de cationes [59]. El incremento del rango de la primera transición en la reacción de solución sólida es conveniente para el transporte de Li^+ porque se incrementa la difusividad de los iones de Li^+ en la estructura de la espinela. La constante de reacción para la transición de fase Li_1 y $\text{Li}_{0.5}$ es mayor que para la transición fase $\text{Li}_{0.5}$ y Li_0 [60]. Con lo cual, estabilizando la primera transición de fase durante la carga, en una reacción de solución sólida, se puede mejorar el desempeño electroquímico del material activo a un alto nivel de carga. Mediante TEM y DRX se muestra que a bajas velocidades de ciclado (1C) la transición de fase ocurre de forma simultánea en todas las partículas y que a altas velocidades de ciclado (5C) la transición de fase se da preferencialmente partícula a partícula, de igual manera a lo reportado para la olivina de hierro (LFP) [61]. Mediante ensayos de RT-DRX en celdas en operación, se muestra que durante la transición en solución sólida de las fases Li_1 a $\text{Li}_{0.5}$, los cambios en la red observados a una tasa de 5 C son similares a los observados a una tasa de 1 C. Sin embargo, la transición a la fase Li_0 muestra mayores cambios de los parámetros red a una velocidad de 5 C y es invariante a una velocidad de 1 C, confirmando que la transición de Li_1 a $\text{Li}_{0.5}$ es más rápida que de $\text{Li}_{0.5}$ a Li_0 [61]. En la olivina de hierro (LFP) mediante ensayos de DRX en celdas en operación, se muestra que durante la transición de LiFePO_4 a FePO_4 , presenta una transformación unidireccional-topotáctica durante la deslitiación [62], observándose la formación de una fase intermedia metaestable de Li_xFePO_4 en solución sólida [63]. El crecimiento de la fase de FePO_4 muestra un mayor control difusional a altos niveles de carga y la fase intermedia puede descomponerse en LiFePO_4 y FePO_4 después de un proceso de relajación [63][64].

La síntesis de partículas con morfologías y dimensiones, que reducen el camino efectivo de difusión de los iones litio en la estructura y disipan con una mayor facilidad los esfuerzos generados en la estructura durante los ciclos de carga-descarga; permiten retención de la capacidad de descarga a altas velocidades de ciclado del material del cátodo e incrementan la vida útil en ciclado de las baterías ion-litio. Entre las técnicas empleadas para obtener morfologías controladas, se encuentra el electrospinning para la formación óxidos de litio acoplados a nanohilos de carbono, mejorando de esta manera la conductividad electrónica y la estabilidad en ciclado del material activo [65], [66]. Las morfologías de nanobarras se pueden obtener mediante síntesis hidrotérmica; reduciendo así, el camino efectivo de difusión de los iones litio en el material activo [21]. Las morfologías de nanoplacas con crecimiento preferencial en la dirección cristalográfica (001) se puede obtener mediante la síntesis solvotérmica con la adición surfactantes [23]. Las síntesis hidro y solvotérmica, permiten la obtención de tamaños menores de partícula con morfologías controladas, dependiendo de las condiciones de pH del medio, solvente, surfactantes, temperatura, precursores químicos, entre otras condiciones de síntesis. En la síntesis hidrotérmica el solvente es de naturaleza acuosa, mientras en la solvotérmica se usan solventes orgánicos del tipo: Etilenglicol, dimetoxietano, etanol, tetraetilenglicol, entre otros [67]–[69].

Para mejorar la conductividad electrónica y/o estabilidad química de los materiales activos del cátodo, se forman compuestos del material activo con estructuras de carbono en forma de: Nanofibras, nanoplacas o capas delgadas [19], [70]. Las capas de carbono son formadas mediante la pirólisis a alta temperatura y en atmósfera reductora, de moléculas orgánicas adsorbidas sobre el material del cátodo, reduciendo al máximo los espesores de capa para compensar la baja difusividad de los iones litio en las mismas [71] [23]. La adición de carbono en forma de fibras o placas de carbono, son llevados a cabo después de la síntesis

del material del cátodo, realizando un tratamiento térmico para obtener un buen acoplamiento entre las partículas del material activo del cátodo con las fibras o placas de carbono [72], [73].

Para mejorar el desempeño de los materiales de cátodo, se obtienen materiales nanocompuestos a dos materiales de cátodo diferentes en su composición o estructura, para combinar las mejores propiedades de ambas fases en cuanto a capacidad de descarga, vida en ciclado, voltaje, estabilidad térmica y conductividad. En la conformación del material compuesto, se debe ubicar superficialmente una fase de alta estabilidad química con el electrolito, para que aisle la fase interna altamente inestable en el electrolito [41], [42], [45]. En la consolidación del material compuesto, se deben tener presente la expansión de las dos fases durante el ciclado y la estabilidad química de las fases. Generalmente la fase que presenta una mayor estabilidad química y menor expansión durante el ciclado, se ubica en la parte externa del material compuesto, para proteger químicamente la fase interna y facilitar la disipación de esfuerzos [50], [74].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la síntesis y caracterización de los materiales activos para electrodos positivos en baterías de ion litio de acuerdo a la siguiente organización por capítulos:

Capítulo 1. Se presentan resultados de la síntesis hidrotérmica, de las fases preforma de α -MnO₂ y α -MnOOH, con morfología de nanobarras. Seguido por la síntesis en estado sólido, para obtener materiales activos de cátodo con estructura tipo espinela dopados con níquel. En los resultados se muestra que la ruta de obtención de α -MnOOH, el cual además de ser ambientalmente amigable, permite un mejor control de la morfología, tamaños de

partícula y pureza de la fase. En la evaluación electroquímica, la espinela obtenida mediante la fase intermedia de α -MnOOH, presenta una capacidad de descarga superior e incrementa la retención de la capacidad a altas velocidades de ciclado.

Capítulo 2. Se presentan el estudio del efecto de la deficiencia de litio y la velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico de la espinela de manganeso-níquel obtenida por co-precipitación, sobre de los parámetros de red y el orden cristalográfico, buscando incrementar la conductividad iónica y electrónica del material activo. Los resultados muestran mayores parámetros de red, para la espinela deficiente de litio enfriada a altas velocidades y a velocidades intermedias. Adicionalmente, a velocidades intermedias se obtiene baja variación de los parámetros de red locales, lo que indica un mayor orden cristalográfico. En la evaluación electroquímica, la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias, muestra una alta capacidad de descarga, superior vida en ciclado y buena retención de la capacidad a altas velocidades de ciclado.

Capítulo 3. Mediante la síntesis solvotérmica de la olivina de hierro, se estudia el efecto de la ruta de síntesis sobre pureza de la olivina, la morfología y el orden cristalográfico, así como su efecto sobre el desempeño electroquímico. A partir de la ruta de síntesis, en la cual la olivina de hierro presenta una mayor capacidad de descarga, se sintetiza la olivina de manganeso, estudiando el efecto del dopaje con vanadio. Las partículas se recubren con carbono, mediante la pirolisis en atmosfera reductora del material impregnado con sacarosa. En la caracterización de la olivina de manganeso, se muestran partículas morfologías de nanoplacas en las cuales el vanadio se inserta en los sitios del manganeso, incrementando levemente los parámetros de red. En la evaluación electroquímica, a medida

que se incrementa el porcentaje de vanadio adicionado, mejora la capacidad de descarga a velocidades de 0.2C, la vida en ciclado y la retención de la capacidad de descarga a altas velocidades de ciclado.

Capítulo 4. Se obtienen materiales compuestos usando la fase de olivina recubierta con carbono (LFP/C), como recubrimiento protector sobre la espinela, realizando una fusión de ambas fases mediante tratamiento térmico por microondas. Para la conformación del material compuesto, se usa la espinela obtenida por co-precipitación enfriada a velocidades intermedias, que se describe en el capítulo 2. Debido a que la olivina de manganeso dopada con vanadio, no alcanza una estabilidad en ciclado superior a la espinela, se decide usar como fase protectora la olivina de hierro obtenida por métodos solvotérmicos. En el estudio del material compuesto se evalúa el efecto de la potencia aplicada durante el tratamiento térmico por microondas, y la cantidad de la olivina LFP/C adicionada. En la caracterización de los materiales compuestos, se muestra que es necesario un buen control de la potencia de microondas durante el tratamiento térmico, para lograr una buena fusión de ambas fases sin generar cambios estructurales. En la caracterización electroquímica, se encuentra que controlando la potencia aplicada durante el tratamiento por microondas y el porcentaje de la fase LFP/C adicionada, se puede incrementar la capacidad de descarga y vida en ciclado del material compuesto.

Definición del problema

El mercado de baterías exige el desarrollo de dispositivos de almacenamiento con una mayor densidad de almacenamiento de energía que puedan ser cargados en tiempos

menores y tengan una vida útil prolongada. En este aspecto las baterías ion-litio presentan una mayor densidad energética con respecto a otros tipos de baterías, pero esta tecnología es limitada actualmente por el desempeño del material activo del cátodo en cuanto a capacidad de descarga ($120\text{-}170\text{ mAhg}^{-1}$) con respecto a la capacidad del material activo del ánodo (hasta 372 mAhg^{-1}), conductividad iónica y electrónica, y vida en ciclado, debido a que al material activo del cátodo se degrada con mayor rapidez que el material activo del ánodo, tanto por la solubilización del metal de transición en el electrolito como por las tensiones residuales generadas en el material durante el ciclado. El desempeño electroquímico, la estabilidad estructural y química del material activo del cátodo están directamente ligados al tamaño de partícula, la morfología y la composición química. Los materiales activos de cátodo con estructura tipo espinela tienen la característica de ser de alto voltaje de descarga ($4.0\text{ - }4.7\text{V vs. Li/Li}^+$), pero menor vida útil (< 500 ciclos) y los materiales activos de cátodo con estructura tipo olivina presentan un voltaje de descarga inferior ($3.2\text{ - }3.5\text{V vs. Li/Li}^+$), pero son de vida útil prolongada (> 1000 ciclos). Para obtener materiales activos con propiedades combinadas de alta densidad energética, alta conductividad y larga vida útil, actualmente se trabaja en el desarrollo de materiales compuestos que presentan un desempeño superior a las fases que lo conforman. De igual manera, la comprensión de los mecanismos de intercalación de los iones litio y de degradación de la estructura, ha permitido definir los parámetros de control en cuanto a composición, estructura y morfología; para la obtención de materiales de cátodo de mejor desempeño electroquímico en cuanto a capacidad de carga, conductividad y la vida útil en ciclado.

Por tal motivo es necesario centrar el estudio en el incremento de la densidad energética, conductividad y estabilidad en ciclado de los materiales activos del cátodo, mediante la

modificando la composición, tamaños de partícula, parámetros de red y formación de materiales híbridos, combinando las mejores propiedades de las espinelas y las olivinas, con el fin de hacer más rápida y eficiente la intercalación de iones litio, e incrementar la estabilidad química y estructural del material activo del cátodo.

OBJETIVOS DEL PROYECTO

General

Desarrollar materiales de cátodo para baterías ion-litio a base de espinelas y olivinos de hierro y manganeso dopados con níquel y vanadio; mediante métodos de síntesis de bajo costo para obtener baterías de alto desempeño en vida útil, capacidad y velocidad de descarga.

Específicos

- Sintetizar estructuras tipo olivino y espinela mediante métodos de síntesis solvotérmicos, hidrotérmicos y sol-gel.
- Controlar la morfología y tamaños de partícula en estructuras tipo olivino y espinela, para obtener materiales de cátodo de alta resistencia al ciclado.
- Evaluar la conformación materiales compuestos a base de olivinos y espinelas, para aumentar la capacidad y velocidad de carga del cátodo.
- Obtener materiales compuestos de olivinos y espinelas incorporando material conductor a base de carbono, para incrementar la velocidad de respuesta eléctrica del cátodo.

- Desarrollar materiales de cátodo a base de olivinos y espinelas dopados con níquel y vanadio, para incrementar la estabilidad química y la capacidad del material del cátodo.
- Establecer las condiciones de tratamientos térmicos y superficiales, para mejorar la capacidad y velocidad de carga de los materiales de cátodo.

1 Capítulo 1

Síntesis de $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ con morfología de nanobarras como material de cátodo en baterías de ion-litio usando como precursor $\alpha\text{-MnOOH}$ obtenido por una nueva ruta ambientalmente amigable

Resumen:

El material activo de cátodo para baterías de ion-litio $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ con morfología de nanobarras es sintetizado mediante las fases intermedias de $\alpha\text{-MnOOH}$ y $\alpha\text{-MnO}_2$. La espinela $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ con morfología de nanobarras obtenida mediante $\alpha\text{-MnOOH}$ usando una nueva ruta ecológicamente amigable mostró una mayor pureza que la espinela convencional obtenida mediante $\alpha\text{-MnO}_2$. La espinela sintetizada mediante la fase intermedia de $\alpha\text{-MnOOH}$, mostró una capacidad de 125 mAhg^{-1} , la cual es superior a materiales similares reportados en estudios previos y este material era capaz de retener más del 80% de la capacidad a una velocidad de descarga de 5C.

1.1 Introducción:

Las baterías de ion-litio presentan características que la convierten en una tecnología prometedora, pero se necesita más investigación para mejorar su capacidad de carga y su velocidad de respuesta electroquímica durante los procesos de carga-descarga [10]. La velocidad de respuesta electroquímica durante la carga y la capacidad de carga, están directamente relacionadas con la estructura, la morfología y los tamaños de partícula del material activo [50]. La espinela de manganeso tiene una alta capacidad de carga y también

tiene una red intersticial tridimensional (3D) que incrementa la movilidad iónica durante el proceso de intercalación de iones litio dentro de los sitios estructurales 8a [49]. Esto hace que este material sea una buena opción para el desarrollo de cátodos para baterías de iones de litio con las características necesarias para el uso en equipos que requieran una alta velocidad de carga y mayor tiempo de autonomía después del proceso de carga. En los últimos años se han publicado varios trabajos sobre materiales de cátodos con morfología de nano-barras y otros tipos de nano-arquitecturas, con el objetivo de encontrar nuevas formas de mejorar la intercalación de los iones litio y la disipación de tensiones residuales durante el proceso de carga-descarga [50], [75]. Además, se han estudiado diferentes procesos de síntesis con el objetivo de aumentar la capacidad de carga y velocidad de respuesta electroquímica, mediante el incremento de la pureza de la fase intercaladora de iones litio y la reducción de la distancia efectiva de difusión, controlando la morfología mediante fases intermedias de óxido de manganeso (α -MnO₂) [21] y oxihidróxido de manganeso (α -MnOOH) [76], [77]. De igual manera, se ha estudiado la adición de elementos de transición diferentes al manganeso, para aumentar el potencial del cátodo y mejorar la estabilidad estructural.

Se han implementado varias rutas de síntesis para obtener espinelas con morfología de nanobarras, utilizando diferentes precursores con iones de sulfato y potasio. En estos casos, los procesos de lavado fueron difíciles y se encontraron impurezas [77]–[79]. Dichos inconvenientes limitan el rendimiento del cátodo. Se han utilizado varias técnicas para sintetizar cátodos LiMn₂O₄ nanoestructurados, como la síntesis hidrotérmica de α -MnO₂ [77] y α -MnOOH [77], [80] mediante el precursor de KMnO₄. Mientras tanto, en otros trabajos, el α -MOOH fue sintetizado mediante los precursores de KMnO₄ y MnSO₄, siendo necesario eliminar los iones de sulfato y potasio por un proceso de lavado [78]. Aunque

KMnO_4 permitió la obtención de estructuras de nanobarras, este proceso requirió otros precursores químicos altamente contaminantes. Además, se formaron algunas impurezas y presentando una capacidad de carga baja [81].

En este trabajo, se presenta una ruta alternativa para la síntesis de la fase intermedia de α - MnOOH , con el objetivo de obtener a su vez una espinela de manganeso LMNO nanoestructurada. Durante la síntesis, los subproductos se extraen por combustión durante el proceso de alta temperatura (tratamiento en estado sólido). Esta ruta alternativa disminuye el número de ciclos de lavado y mantiene alta la pureza del producto final. Además, las nano-barras de α - MnOOH exhiben un diámetro homogéneo que es más pequeño que las barras obtenidas en la literatura [77], [78], mejorando el rendimiento del material activo del cátodo.

1.2 Condiciones experimentales

1.2.1 Síntesis de materiales

Todos los reactivos para la síntesis eran grado analíticos o grado batería (Sigma Aldrich). En la primera etapa de la síntesis de los materiales activos del cátodo se sintetizaron el α - MnOOH y el α - MnO_2 (con fines comparativos), las nano-barras se sintetizaron por métodos hidrotérmicos de acuerdo con los siguientes procedimientos:

Síntesis de α - MnOOH : se disolvieron 0.04 moles de acetato de manganeso en 100 ml de agua destilada y se agregaron 6.24 ml de NH_4OH (25% v/v). Luego, se agregaron 12 ml de H_2O_2 , mientras se mantenía una agitación vigorosa. La solución se transfirió a un autoclave de acero con vaso interno de teflón y se calentó a 140 °C durante 15 h. Después de enfriar a

temperatura ambiente, el precipitado se lavó con agua y etanol seis veces. Finalmente, el producto se secó a 60°C.

Síntesis de α -MnO₂: se disolvieron 0.08 mol de HCl (37%) en 100 ml de agua destilada y se agregaron 0.02 mol de KMnO₄ mientras se agitaba. La solución se transfirió luego a una autoclave de teflón y acero y se calentó a 140 ° C durante 15 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, el precipitado se lavó con agua y etanol ocho veces. Finalmente, el precipitado se secó a 60°C [79].

Una vez que se obtuvieron los materiales de las fases α -MnOOH y α -MnO₂, el proceso continuó hasta la siguiente etapa para la incorporación de litio y níquel. En esta etapa, se prepararon mezclas estequiométricas de las fases α -MnOOH y α -MnO₂ con acetato de litio y acetato de níquel con una relación molar de: 1.8, 1.05, 0.2 mol, respectivamente; en una solución de etanol-agua. Luego se agregó NH₄OH a la solución hasta alcanzar un pH de 8.8 para precipitar el óxido de níquel en la superficie de las nano-barras. La solución se agitó a 80°C para obtener una suspensión, que se secó en horno a 60°C. Finalmente, la mezcla se recoció a 300°C durante 10 h para quemar todos los componentes orgánicos, seguido de un tratamiento térmico a 650 ° C durante 10 h en atmósfera de aire, incrementando la inserción de litio y níquel durante la formación de la estructura de espinela.

1.2.2 Caracterización de materiales

La identificación de la fase de los materiales se realiza a través de espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los espectros Raman se tomaron en un microscopio Horiba Jobin Yvon (Labram HR) Nikon (BX41), utilizando una longitud de onda láser de

632 nm, un filtro de 0.6 D y un objetivo de 50X. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se realizaron con un equipo de referencia PANalytical, con un barrido de 2θ entre $10-80^\circ$. El ángulo de descarga entre el porta-muestras y el detector se ajustó a 5° . El patrón de DRX fue analizado mediante el software High Score Plus. La morfología y el tamaño de las partículas se analizarán mediante microscopios SEM y TEM. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en un microscopio electrónico JEOL JSM2490 CV y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en el equipo Tecnai F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campo y una cámara 1000XP-P. Las imágenes de HRTEM se analizarán utilizando el software de micrografía digital Gatan ®. La composición química se determinó mediante espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS).

El análisis térmico (TGA) se realizó en la mezcla de nano-barras, acetato de litio y acetato de níquel. Las curvas TGA se realizan en un equipo modelo Q500, bajo atmosfera de aire. La velocidad de calentamiento fue de 10°Cmin^{-1} y el rango de barrido fue de $25-900^\circ\text{C}$.

1.2.3 Caracterización electroquímica

Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en celdas de tres electrodos (celdas T), con lámina metálica de litio como contra-electrodo y electrodo de referencia. Los electrodos de trabajo se prepararon recubriendo una lámina de aluminio con una suspensión de 80% en peso de material activo, 10% en peso de carbón super P® y 10% en peso de fluoruro de vinilideno en el disolvente N-metilpirrolidona, y el recubrimiento se seca en un horno de vacío a 80°C durante 4 h, obteniéndose electrodos 12 mm de diámetro y con una masa de material activo de aproximadamente 2 mg cm^{-2} . El electrolito utilizado fue LiPF_6

(1.5 M), en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) con una relación de volumen de solución (1: 2). Todas las celdas se ensamblaron bajo una atmósfera de argón en una caja de guantes MBraun con concentraciones de oxígeno y humedad menores a 1 ppm.

Se realiza la siguiente secuencia de caracterización sobre una misma celda, partiendo de las técnicas electroquímicas menos destructivas a las más destructivas, y garantizando que la EIS se realiza después de que la capacidad en ciclado es estable. En la evaluación los primeros 25 ciclos de carga-descarga se realizaron a 0.5C. Después se llevaron a cabo la espectroscopia de impedancia electroquímica, la voltametría cíclica y la retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga, en la cual las semiceldas se cargan a 0.5C para todos los ciclos y se descarga a diferentes velocidades (0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C). Luego, las muestras se sometieron a un ciclado a 1C hasta alcanzar los 100 ciclos. La espectroscopia de impedancia se midió a un voltaje de circuito abierto (OCP) para diferentes estados de carga (SOC), específicamente 0, 50 y 100% de SOC, en un rango de frecuencia de 20 kHz a 1 mHz con una onda de voltaje con una amplitud de 10 mV. En el tercer paso, se realizó voltametría cíclica a velocidades de barrido de 0.1, 0.2, 0.5 y 1 mVs⁻¹ entre 3 y 5.2 V. La capacidad de velocidad de descarga, se repitió dos veces a 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 y 10C para todas las muestras. Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potenciostato multicanal MSTAT4 de Arbin y un potenciostato Pgstat302N de Metrohm Autolab.

1.3 Resultados y discusiones

1.3.1 Caracterización de los precursores con morfología de nano-barras

Las imágenes SEM y los espectros Raman de los materiales con fases α -MnO₂ y α -MnOOH preparados en la primera etapa de la síntesis son mostrados en la Figura 1. Los espectros de Raman de los materiales con morfología de nano-barras α -MnO₂ y α -MnOOH se muestran en las Figuras 1a y 1c, respectivamente. Esta técnica permite diferenciar claramente las fases de óxido de manganeso y oxihidróxido de manganeso. El espectro de Raman en la Figura 1a muestra bandas de vibración a 180, 379, 502, 573 y 630 cm⁻¹, características de α -MnO₂. La banda principal del α -MnO₂ a 573 cm⁻¹ se atribuye a la vibración Mn-O [79], [82]. En la Figura 1c, el espectro de Raman presenta bandas de vibración a 145, 356, 386, 529, 566 y 619 cm⁻¹, relacionadas con la fase α -MnOOH [83]. Las vibraciones en 566 y 619 cm⁻¹ se atribuyen a los modos de estiramiento de los sitios octaédricos de MnO₆ [84]. Las bandas en 552 y 148 cm⁻¹ están relacionadas con la presencia de H⁺ dentro de la estructura en la fase de Groutita [83], [85]. Las Figuras 1b y 1d muestran las imágenes SEM de las nano-barras de las fases de α -MnO₂ y α -MnOOH, respectivamente. En la Figura 1b se observan las nano-barras de α -MnO₂ con diámetros de 50-180 nm. Estos exhiben una morfología de barras huecas, y la longitud puede alcanzar unos pocos micrones. La Figura 1d muestra la imagen SEM de α -MnOOH. Se puede observar que este material también presenta una morfología de nano-barras con diámetros entre 32-64 nm y una longitud de unos pocos micrones.

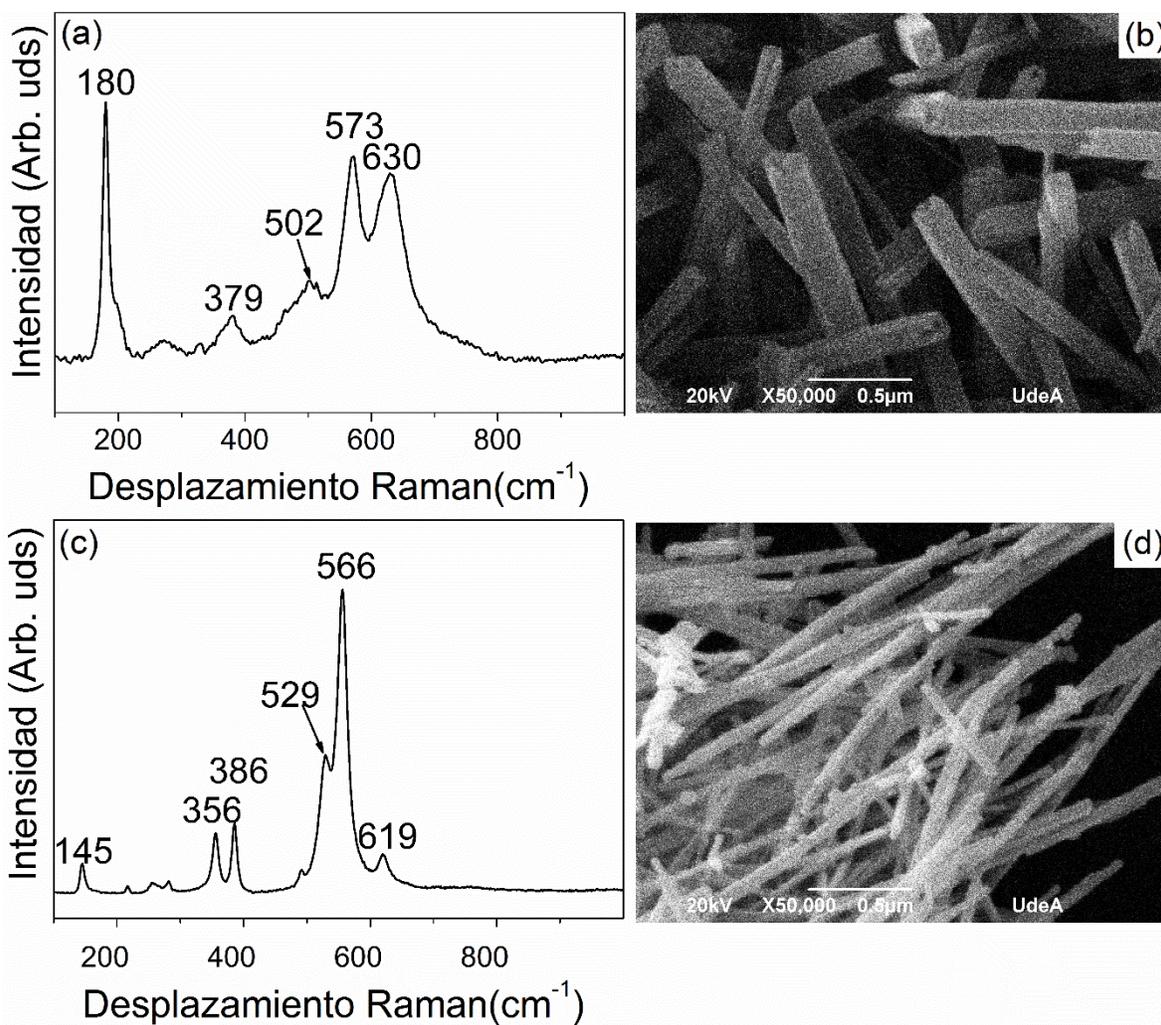


Figura 1. Espectro Raman e imágenes SEM de las estructuras nano-barras de los precursores de óxido y oxihidróxido de manganeso sintetizados por el método hidrotermal. (a) y (b) α - MnO_2 . (c) y (d) α - MnOOH .

1.3.2 Análisis térmico

Con el fin de establecer un tratamiento térmico adecuado para lograr la estructura de espinela deseada, se llevó a cabo un análisis térmico gravimétrico (TGA) sobre los materiales precursores sintetizados después de las incorporaciones de litio y níquel, según el procedimiento explicado en la sección experimental. Para diferenciar las espinelas

obtenidas, las muestras se nombraron como sigue: espinela S1-LMNO obtenida del precursor α -MnO₂ y espinela S2-LMNO obtenida del precursor α -MnOOH. La Figura 2 muestra las curvas TGA realizadas en el α -MnOOH y α -MnO₂ después de las incorporaciones de litio y níquel. Como puede verse, cuatro regiones importantes se distinguen en las curvas TGA de los dos materiales. La primera región entre 80-150°C está asociada con la vaporización del agua presente en las muestras. La segunda región, entre 200-278°C para α -MnOOH y entre 200-301°C para α -MnO₂, está asociada con la descomposición de la parte orgánica de los precursores utilizados en la síntesis. La región de meseta a temperaturas intermedias entre 300-650°C, es donde tiene lugar la formación de espinela y la incorporación de litio y níquel [86]. En la última región, a altas temperaturas (> 650°C), se observa un ligero descenso de la masa con el aumento de la temperatura, que se asocia con la descomposición de la espinela y la formación de fases impuras [87]. La temperatura de descomposición de la espinela S1 obtenida del precursor de las nano-barras α -MnO₂ fue inferior (570°C) que la espinela S2 obtenida del precursor de las nano-barras α -MnOOH (815°C). Este comportamiento también fue reportado en otro trabajo [88]. De acuerdo con estos resultados, se esperan más impurezas en la espinela S1 que en la S2, que se corroborarán más adelante.

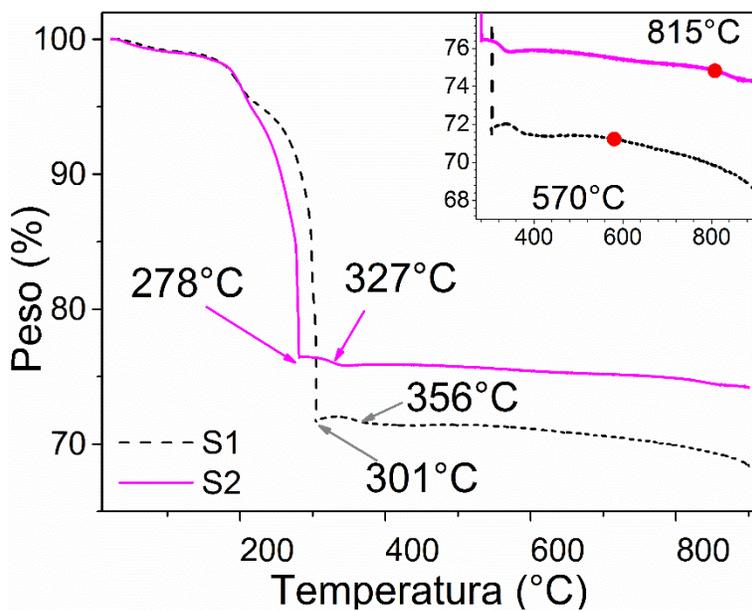


Figura 2. Curvas TGA realizadas a las nano-barras de α -MnO₂ y α -MnOOH después de las incorporaciones de litio y níquel.

1.3.3 Caracterización estructural de la espinela

La morfología, la pureza de fase y el orden cristalográfico de las espinelas obtenidas se caracterizaron por TEM, espectroscopia Raman y difracción de rayos X. La Figura 3 muestra las imágenes TEM y los espectros Raman de las nano-barras de espinelas LiMn_{1.8}Ni_{0.2}O₄, S1 y S2, obtenidas de las fases precursoras α -MnO₂ y α -MnOOH, respectivamente. Los diámetros observados de las nano-barras fueron de 69.6(22.8) y 28.7(3.4) nm para las espinelas S1 y S2, respectivamente. Además, las imágenes TEM muestran precipitados tetragonales de espinela rica en níquel y óxidos de níquel. La composición química realizada por EDS (Tabla 1) evidenció la presencia de níquel, manganeso y oxígeno. Las estructuras de nano-barras estaban constituidas principalmente por manganeso y oxígeno, con poco contenido de níquel y probablemente litio (no calculado por esta técnica). Por otro lado, la fase de precipitado muestra un alto contenido

de níquel para la espinela S2 y un bajo contenido de níquel para la espinela S1. Las nanobarras de la espinela S1 muestran una variación radial en la densidad, probablemente debido a la mala formación de la estructura de la espinela dentro de las nano-barras. Por otro lado, la espinela S2 mostró una densidad uniforme en todo su diámetro. El diámetro inferior de la espinela S2 reduciría el tiempo de intercalación de litio dentro de la estructura [89].

El espectro Raman de la espinela S1 exhibió bandas de vibración a 161, 401, 496 y 637 cm^{-1} asociadas con la fase de espinela de cationes ordenados (P4332) [51]. La banda del hombro a 596 cm^{-1} se atribuye al modo de vibración de estiramiento dentro de los grupos MnO_6 de $\alpha\text{-MnO}_2$ con grupos espaciales $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (espinela desordenada) [90]. Las vibraciones Raman a 401 y 496 cm^{-1} están asociadas al estiramiento de Ni-O y la banda a 637 cm^{-1} se asigna a la vibración Mn-O [51]. La espinela S2 exhibió bandas de vibración ubicadas en 157, 400, 498 y 630 cm^{-1} con una banda de hombro a 580 o 588 cm^{-1} debido al modo de vibración F_{2g} dentro de los grupos de MnO_6 deficientes de oxígeno (espinela desordenada) [48], [90]. La banda asimétrica a 630 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento Mn-O dentro de los grupos MnO_6 . Además, la vibración Raman a 157 o 161 cm^{-1} se relacionó con sitios de Ni y Mn separados dentro de la estructura de espinela [47]. Este modo vibracional indica que hay una segregación de fase de las espinelas. Los espectros de Raman fueron consistentes con la composición química caracterizada por el análisis EDS, que se muestra en la Tabla 1. Según esto, las nano-barras y los precipitados de partículas tetragonales exhiben una composición química similar. Además, el contenido de la relación manganeso/oxígeno fue consistente con la composición esperada para una espinela de manganeso. Sin embargo, se encontraron algunas impurezas en ambas espinelas. La espinela S1 mostró porcentajes atómicos de potasio cercanos a 4% dentro de

las nano-barras; mientras que la espinela S2 presentaba algunas partículas de óxido de níquel.

Las imágenes TEM de las nano-barras de espinela también se utilizaron para calcular el espaciado interplanar de los cristales de espinela y para verificar la estructura cristalina de las nanobarras. Se usó el software GATAN inc. Para medir la distancia interplanar a varias distancias radiales. Los valores calculados del plano (111) fueron $4.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$ y $4.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ para las espinelas S1 y S2 respectivamente. Teniendo en cuenta la desviación estándar de esos valores, se puede inferir que se obtiene la misma distancia interplanar para las estructuras de espinela S1 y S2. Los valores de la distancia interplanar entre los planos fueron similares a los valores reportados para la espinela de manganeso [91], [92].

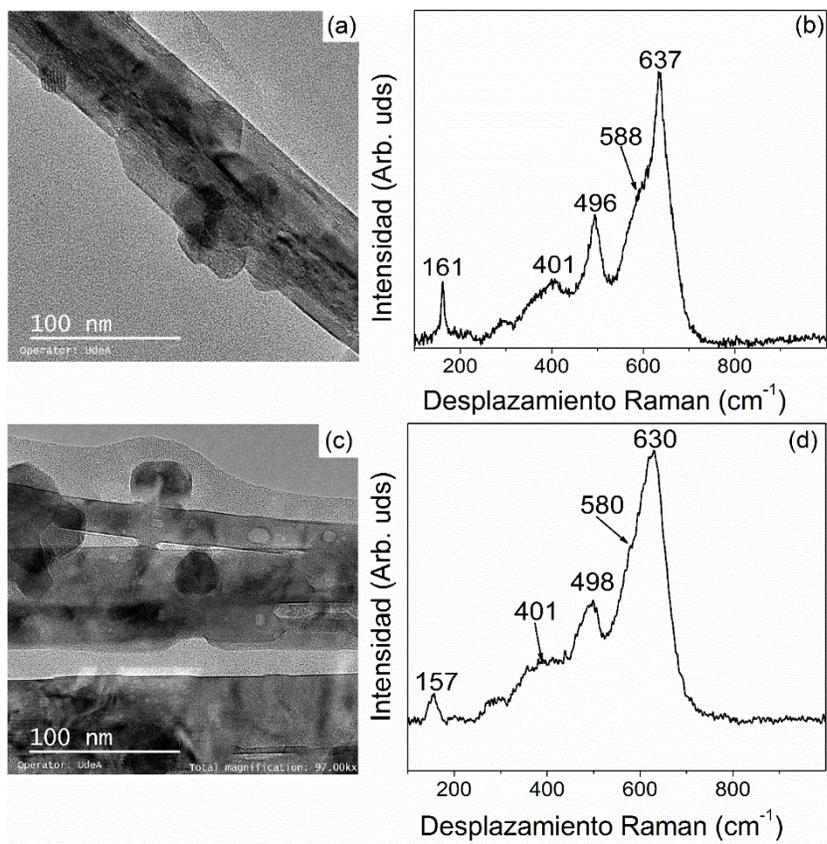


Figura 3. Imágenes TEM y espectros Raman de la espinela $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ con morfología de nano-barras. (a) y (b) espinela S1. (c) y (d) espinela S2.

Tabla 1. Composición química mediante análisis de EDS sobre las espinelas con morfología de nano-barras.

Elemento	S1-LMNO (% atómico)		S2-LMNO (% atómico)	
	Precipitado	nano-barras	Precipitado	nano-barras
Mn	27.1	26.5	25.4	24.1
Ni	0.8	1.1	0.94	0.58
O	71.2	68.7	73.7	75.3
K	0.93	3.7	--	--

La Figura 4 muestra los difractogramas de las espinelas S1 y S2. La bondad del ajuste de los refinamientos fue de 0.95 y 0.88 para las espinelas S1 y S2, respectivamente. El patrón de difracción de la muestra S1, Figura 4a, corresponde a espinela de níquel-manganeso con una estructura cúbica, con distribución espacial $P43_32$ (39%), y espinela de manganeso con distribución espacial $Fd\bar{3}m$ (18%). Además, se observaron algunas impurezas de MnO_2 (24%) y $Li_xNi_yO_2$ (19%) en el material activo. El patrón de difracción de la muestra S2, Figura 4b, corresponde a la fase de espinela de níquel-manganeso con estructura cúbica, con distribución espacial $P43_32$ (66%) y espinela de manganeso con distribución espacial $Fd\bar{3}m$ (26%) en los cuales los iones de litio ocupan los sitios 8a, el manganeso se distribuye aleatoriamente en sitios 16d y los iones de oxígeno ocupan los sitios 32e [15]. Para la distribución espacial $P43_32$, los iones de litio ocupan los sitios 8c, los iones de manganeso ocupan los sitios 12d, el níquel ocupa los sitios 4a y el oxígeno ocupa las posiciones 8c y 24e [15]. En el material activo S2, también se observaron impurezas de NiO (8%) en la fase de precipitado.

De acuerdo con los resultados de la TGA (Figura 4), se encontró que la temperatura óptima del tratamiento térmico para promover la formación de la estructura de la espinela y la incorporación de metales de transición, sin comprometer la estabilidad de la estructura, fue de 650°C. Sin embargo, a esta temperatura es posible que se formen algunas impurezas. Esta es una situación normal de acuerdo con la ruta de síntesis seguida. La formación de fases impuras junto con la estructura de la espinela se ha reportado en trabajos previos [19], [93]–[95]. Lo más importante a considerar es que la cantidad de impurezas sea lo más baja posible, para no comprometer la densidad de carga del material activo del cátodo, porque las impurezas contribuyen a la masa del cátodo pero no contribuyen a la carga. (No hay intercalación de litio en estos materiales).

Los diámetros de cristalita de las espinelas se estimaron mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 1).

$$d = \frac{K * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Donde K es el factor de forma 0.9, λ es la longitud de onda de rayos X incidente (0.1541874 nm) y β es el ancho a la altura media de pico [48], [96].

Los tamaños medios de cristalita calculados para las espinelas S1 y S2 fueron 29.0 nm y 28.9 nm, respectivamente. El diámetro de cristalito inferior en la espinela LMNO-MnO₂ podría estar relacionado con la presencia de varios cristalitos dentro de las nano-barras. Para la espinela S2, el tamaño del cristalito fue aproximadamente igual al diámetro de las nano-barras. Por lo tanto, se puede decir que las nano-barras S2 estaban constituidos principalmente por mono-cristalitos agregados en dirección axial. Además, la distancia interplanar de los cristales de espinela, calculada a través del pico con mayor intensidad, mostró valores de 4.6972 Å y 4.7169 Å para las espinelas S1 y S2, respectivamente. Estos

resultados son consistentes con los valores reportados de análisis TEM realizados en espinelas con morfología de nanobarras, en trabajos previos [97]. Además, algunos autores han relacionado la distancia interplanar superior con la presencia de una espinela de cationes desordenados [98].

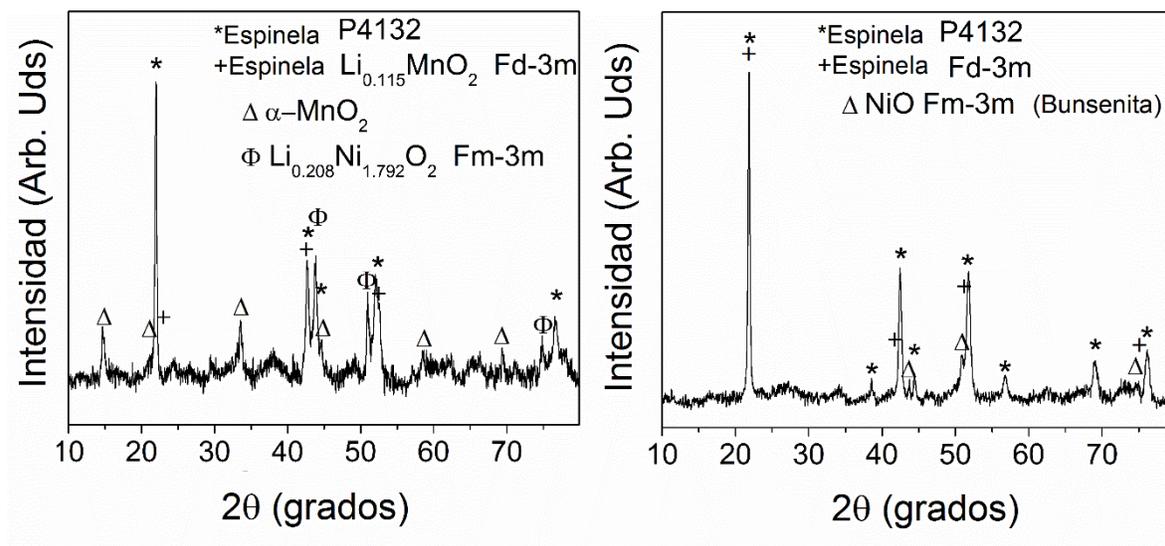


Figura 4. Difractogramas de las espinelas $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ (a) S1 and (b) S2.

1.3.4 Evaluación del desempeño electroquímico

La Figura 5 muestra los perfiles iniciales de descarga galvanostática y el desempeño en ciclado de las espinelas S1 y S2. Los valores de las capacidades específicas de las espinelas S1 y S2 fueron 80 mAhg^{-1} y 125 mAhg^{-1} , respectivamente. Las capacidades de descarga iniciales de la espinela S1 y S2 realizadas a una velocidad de 0.5 C se muestran y comparan en la Figura 5a. Ambos materiales muestran dos mesetas de descarga a aproximadamente 4.7 V y 4.0 V respecto a Li/Li^+ , asociadas con los potenciales de reducción de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ y $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, respectivamente [99]. Es importante destacar que la espinela S2 exhibió mayor capacidad de descarga (125 mAhg^{-1}) que la S1 (80 mAhg^{-1}) y la meseta a 4.0 V de la espinela S2 tendió a ser constante durante más tiempo. Además, la contribución de Ni^{2+} a la

capacidad total en la espinela S2 fue del 28% en comparación con el 17% en la espinela S1. Este resultado es común para una espinela con bajo contenido de níquel [95], Ni de 0.2 mol para el presente estudio. Además, la alta capacidad de carga exhibida por S2 indica que en esta espinela los cationes de níquel están mejor insertados dentro de la estructura. Aunque, como se reporta en varios artículos, el níquel disminuye la capacidad de carga de la espinela de manganeso (capacidad teórica de 147.6 mAhg^{-1} para LMNO en comparación con 148.2 mAhg^{-1} para LMO) [10], [97], las espinelas $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ obtenidas en este trabajo mostraron una mayor capacidad que las espinelas LiMnO_4 reportadas en otros trabajos [77].

Comparando el porcentaje de impurezas totales para S1 (43%) y S2 (8%) y sabiendo que las impurezas reducen la cantidad de sitios activos para la intercalación de iones litio dentro del material activo, se espera que la capacidad de descarga inicial con respecto a la capacidad teórica (147.6 mAhg^{-1}) será como máximo 57% (84.1 mAhg^{-1}) para S1 y 92% (132.8 mAhg^{-1}) para S2. Estos resultados son consistentes con la capacidad inicial obtenida experimentalmente para ambas espinelas.

Además, la espinela S2 muestra una capacidad superior a otras espinelas con una morfología nanobarras sintetizada por otras rutas (120 mAhg^{-1}). La Tabla 2 muestra una comparación de los valores de capacidad de carga de los materiales de espinela de manganeso con diferentes morfologías reportadas en la literatura y los valores en el presente trabajo. Como puede verse, la espinela S2 obtenida en el presente trabajo exhibe una capacidad de carga superior a la de otros materiales similares.

Tabla 2. Comparativo de la capacidad específica con respecto a trabajos previos

Composición- Morfología	Velocidad descarga	Capacidad de descarga (mAhg⁻¹)	Referencia
LiMn _{1.8} Ni _{0.2} O ₄ -esferica	0.2 C	110	[100]
LiMn ₂ O ₄ - nanobarras	1 C	120	[77]
LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ - nanobarras	1 C	71	[98]
LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ - ortorombica	1 C	122	[98]
S2- nanobarras	0.5 C	125	Este trabajo

El desempeño en el ciclado de la espinela S1 fue bastante diferente al exhibido por la espinela S2. Como puede verse en la Fig. 5b, la espinela S2 fue siempre superior en la retención de la capacidad con respecto a la de la espinela S1. Se observa una disminución rápida de la capacidad de descarga a velocidades de C/2 y C para la espinela S1. De forma distinta, la espinela S2 exhibió una disminución lenta en la capacidad de descarga a las mismas condiciones de ciclado. Después del ciclo 25, se interrumpió la prueba de descarga para realizar pruebas de impedancia electroquímica, voltametría cíclica y capacidad a diferentes velocidades de ciclado. El ciclado continuó luego a una velocidad de 1 C. Como se puede observar en la Figura 5b, al final de la prueba de descarga (ciclo 120) la capacidad exhibida por la espinela S1 era inferior a 20 mAhg⁻¹. En contraste, la espinela S2 mostró una capacidad cercana a 60 mAhg⁻¹. Este resultado indica que la espinela S1 presenta una vida útil más baja que la espinela S2, probablemente debido a una menor estabilidad estructural y superior disolución de la espinela S1 en el electrolito [4] [19]. La estabilidad

en ciclado de la espinela S2 podría verse afectada por la vida calendario de la semicelda; sin embargo, al comparar la estabilidad de la espinela con respecto trabajos previos, en el ciclo 25, la estabilidad es similar a la de otros materiales evaluados a una alta velocidad de ciclado [77], [80].

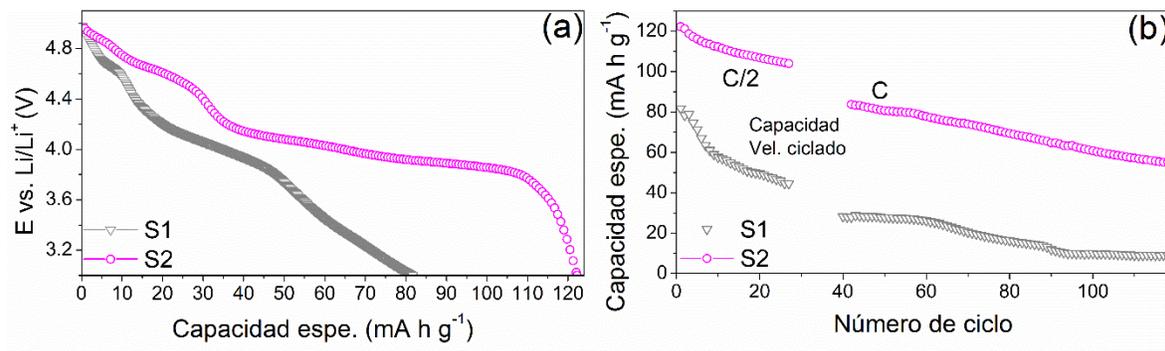


Figura 5. (a) perfiles iniciales de la descarga galvanostática de las espinelas S1 and S2 realizadas a una velocidad de 0.5C. (b) Desempeño en ciclado a velocidades de 0.5C hasta el ciclo 25 y 1C desde el ciclo 40 hasta el ciclo 100. Del ciclo 25 al 40, se evalúa la retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga, como se muestra en la Figura 6.

En la literatura se reporta comúnmente que la retención de capacidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de ciclado “C”, principalmente debido al aumento de la resistencia interna y la existencia de una limitación de difusión del ion Li⁺. La Figura 6 muestra el desempeño de la capacidad de velocidad de descarga de las espinelas S1 y S2. Como puede verse, la espinela S2 mostró una alta retención de la capacidad cuando se incrementó la tasa de C y fue capaz de retener más del 80% (ver Fig. 6a) de la capacidad inicial a 5 C. Este resultado podría estar relacionado con la corta longitud de difusión de los iones de litio dentro de las nanobarras S2 [101]. A tasas de C superiores a 5 C, la capacidad

disminuyó rápidamente debido a la restricción del proceso de transferencia de carga por la conductividad electrónica de la estructura [4]. Sin embargo, la retención de capacidad evaluada a diferentes tasas de C de la espinela S2 siempre fue mayor que la exhibida por la espinela S1. La Figura 6b muestra los perfiles de descarga galvanostática de la espinela S2 a diferentes tasas de C. Dos pseudomesetas se diferencian claramente entre 4.8-4.5V y 4.2-4.0V vs. Li/Li⁺, correspondientes a los procesos de óxido/reducción Ni²⁺/Ni⁴⁺ y Mn³⁺/Mn⁴⁺, respectivamente. Se observó que a tasas de C por debajo de 2 C, el potencial de descarga de la espinela S2 se mantuvo en un valor potencial aproximadamente constante, lo que indica una baja variación de la resistencia interna y una alta movilidad del iones Li⁺ durante la descarga de la espinela.

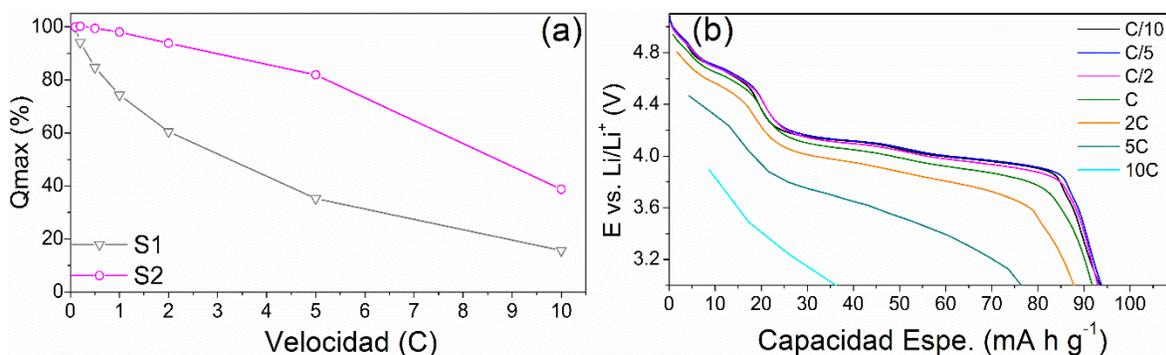


Figura 6. (a) Capacidad de velocidad de descarga de las espinelas S1 and S2 a temperatura ambiente después del ciclo 25, con una velocidad de carga de 0.5C. (b) Perfiles de descarga galvanostática para la espinela S2 a diferentes velocidades de descarga.

Para comprender la velocidad respuesta electroquímica durante la descarga a diferentes valores de C, los parámetros cinéticos se evaluaron mediante voltametría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica. La voltametría cíclica es una técnica muy útil para evaluar la difusión de litio dentro de la estructura del material activo. Esto se debe a

que durante la prueba de VC existe una relación entre la corriente de pico y la velocidad de exploración de las curvas de VC causadas por el proceso de difusión [102]. El coeficiente de difusión aparente se puede estimar utilizando las curvas VC. La Figura 7a muestra las curvas VC de las espinelas S1 y S2 realizadas a una velocidad de barrido de 0.2 mV s^{-1} . En el rango de bajo voltaje, la espinela S1 presenta dos picos de corriente anódica a 4.1 y 4.2 V y dos picos de corriente catódica a 3.9 y 4.1 V, relacionados con el par redox de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. De manera similar, para la espinela S2, los picos anódico y catódico en el rango de bajo voltaje relacionado con el par redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ se identifican más claramente a 4.2 y 4.3 V vs. Li/Li^+ y a 4.0 y 3.8 V vs. Li/Li^+ , respectivamente. La presencia de dos pares de picos redox en el rango de bajo voltaje indica que estas espinelas también contienen fase de espinela con catión distribuido de forma desordenada [98]. En el rango de alto voltaje, la espinela S1 exhibe un pico de corriente anódica y un pico de corriente catódica a 4.8 y 4.7 V respectivamente, relacionado con el par de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redox. Mientras tanto, la espinela S2 exhibe el par de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redox a 4.8 y 4.6 V. El pico de corriente catódico entre 4.9 y 5.0 V vs. Li/Li^+ , es asociado a procesos de intercalación de los iones PF_6^- al interior del grafito del carbón conductor presente en los electrodos, como es reportado por A. Caballero et al [103]. Los picos de corriente exhibidos por la espinela S2 son siempre más altos que los exhibidos por la espinela S1. Este resultado está asociado con el mayor número de sitios de intercalación de litio dentro de la estructura de espinela S2. Se encontró una relación lineal entre el primer pico de corriente anódica (I_p) en el rango de bajo voltaje y la raíz cuadrada de la tasa de barrido para ambas muestras de espinela, como se muestra en la Figura 7b. Esto podría estar relacionado con el proceso de difusión del ion Li^+ [92]. El coeficiente de difusión aparente de Li^+ puede estimarse para

finde de comparación entre las espinelas S1 y S2 mediante la ecuación (2) [92], [104], [105].

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A * D^{1/2} C_{Li} v^{1/2} \quad (2)$$

Donde I_p es la corriente del pico anódico (A), la constante inicial asume que las medidas se realizaron a una temperatura de 293K, n es el número de electrones transferidos durante la oxidación de la estructura (1); A es el área efectiva de electrodos 1.13 cm^2 ; C_{Li} es la concentración de litio dentro del electrodo del material activo ($0.0238 \text{ mol cm}^{-3}$); es la velocidad de barrido (V s^{-1}); y D es la difusividad aparente ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [92], [104], [105]. Los coeficientes de difusión aparentes calculados para las espinelas S2 y S1 fueron 2.85×10^{-14} y $1.55 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente [102]. La difusividad aparente de la espinela S2 es mayor que la de la espinela S1. Por lo tanto, se espera un menor tiempo de intercalación de litio y una mayor capacidad de intercalación de iones litio a altas velocidades de carga para la espinela S2 que para la espinela S1.

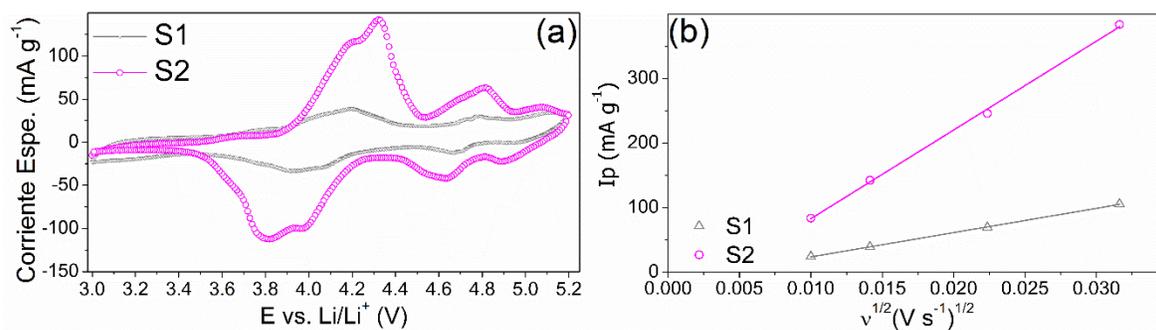


Figura 7. (a) Voltametría cíclica de las espinelas S1 y S2 realizadas a velocidades de barrido de 0.2 mV s^{-1} . (b) Variación de la densidad de corriente con el primer pico anódico (I_p) en el rango de bajos potenciales con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido durante las voltametrías cíclicas.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) realizada al 50% de la carga en las espinelas S1 y S2 se muestra en los diagramas de Nyquist de la Figura 8a. Dos bucles capacitivos y una región lineal se observan en los diagramas EIS para ambas espinelas. El primer bucle capacitivo a altas frecuencias (0.1-1 kHz) está asociado con la capacitancia de la película de productos de reacción entre el electrolito y el material activo (C_l) en paralelo con la resistencia de la capa pasiva (R_l). El segundo bucle capacitivo, a frecuencias intermedias (<1 Hz), está asociado con la resistencia de transferencia de carga en paralelo con la capacitancia de doble capa eléctrica del material activo. La región lineal a bajas frecuencias se debe al proceso de difusión de los iones de litio dentro de los cristalitas de espinela y se ajusta mediante un CPE como lo describe el modelo de Bisquert [106], [107].

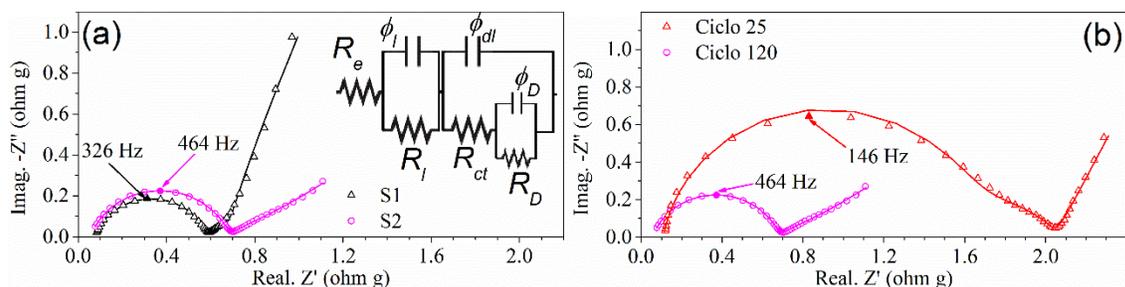


Figura 8. (a) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para las espinelas S1 y S2 realizadas a 50% de carga. (b) EIS comparativa para la espinela S2 después del ciclo 25 y 120. Valores experimentales (puntos), ajuste (línea).

Se realizó un ajuste de los resultados de la EIS experimental (líneas en los gráficos de Nyquist) utilizando el circuito eléctrico equivalente que se muestra en el recuadro de la Figura 8a. Los valores de los parámetros eléctricos de las espinelas se calcularon utilizando el software Gamry y se muestran en la Tabla 3. La capacitancia efectiva de la doble capa se calculó utilizando la ecuación (3). La capacitancia efectiva de la capa pasiva se calculó

utilizando la ecuación (4). Para la espina S2, la capacitancia de doble capa fue mayor que el valor respectivo para la espina S1. Esto se asocia con el área de superficie más alta exhibida para la espina S2. En esta estructura, la resistencia de la capa pasiva aumenta con el número de ciclos a medida que el electrolito degrada el material activo. El espesor de la capa pasiva disminuyó a medida que se disolvió en el electrolito. Además, la resistencia de transferencia de carga en el material activo aumenta con el número de ciclos en un factor de 3. Los cambios en los parámetros eléctricos de la espina S2 con el número de ciclos inducen cambios en las constantes de tiempo de los procesos electroquímicos que ocurren en la capa pasiva y el material activo. Esto produce un acoplamiento entre los bucles capacitivos en frecuencias altas e intermedias en los diagramas de impedancia obtenidos después del ciclado.

La difusividad se calculó utilizando la ecuación (5), donde "t" es el tiempo de intercalación (t_D), obtenido directamente de la frecuencia en la cual empieza la región lineal a bajas frecuencias y $L_{1/2}$ es distancia media de intercalación [108]. Los valores de $L_{1/2}$ se calcularon utilizando las imágenes TEM, obteniendo valores de $4.47E^{-06}$ cm y $2.59E^{-06}$ cm para las espinas S1 y S2, respectivamente. La espina S2 muestra un tiempo de difusión menor que la espina S1. Esto se asocia con el menor diámetro de las nanobarras exhibido por la espina S2, lo que reduce la distancia de difusión para el transporte de iones Li^+ . Además, los coeficientes de difusión fueron $9.81E^{-14}$ y $1.40E^{-13}$ $cm^2 s^{-1}$ para las espinas S1 y S2, respectivamente. Estos valores se encuentran en el mismo rango de valores de difusividad reportados en la literatura ($10E^{-10}$ - $10E^{-16}$ $cm^2 s^{-1}$) [15]. Las nanobarras de la espina S2 presentan un coeficiente de difusión más alto que la espina S1, lo que puede deberse a que la espina S2 estaba constituida principalmente por monocristalitos. Estos resultados son coherentes con la retención de la capacidad a las altas velocidades de

descarga, como se observa para la espinela S2 en comparación con S1. En la Tala 3 se muestran altos valores de capacitancia en la doble capa eléctrica (0.1-18 F g⁻¹), los cuales se deben a la alta área superficial de los materiales activos 10⁺⁵ cm² g⁻¹. Con lo cual, calculando la capacitancia por unidad de área superficial se obtienen valores del orden de 1-100 μF cm⁻².

$$C_{ef} = \left[Q \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_p} \right)^{(\alpha-1)} \right]^{1/\alpha} \quad (3)$$

$$C_{ef} \cdot I = Q^{\frac{1}{\alpha}} R_i^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (4)$$

Donde, "Rs" es la resistencia en serie, "Rp" es resistencia en paralelo, R_i es la resistencia de la capa pasiva, "α" es el factor exponencial y "Q" es la pseudocapacitancia [108].

$$D = L_{1/2}^2 / t_D \quad (5)$$

Tabla 3. Parámetros eléctricos para las espinelas S1 y S2 obtenidos por el ajuste de los valores experimentales de las EIS en los materiales activos cargados al 50% , usando el circuito equivalente (insertado en la Figura 8).

Parámetros	Espinela S1	Espinela S2	Espinela S2
	ciclo 25	ciclo 25	ciclo 120
Re(ohm g)	7.44×10^{-02}	5.46×10^{-02}	10.80×10^{-2}
Cef. l ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$11.10 \times 10^{+02}$	$5.46 \times 10^{+02}$	$7.93 \times 10^{+02}$
δ_l (cm)	5.46×10^{-12}	6.42×10^{-12}	4.41×10^{-12}
R_l (ohm g)	5.11×10^{-01}	6.26×10^{-01}	15.2×10^{-01}
T_l (s)	5.67×10^{-04}	3.42×10^{-04}	12.10×10^{-04}
Cef.dl ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$13.98 \times 10^{+06}$	$17.85 \times 10^{+06}$	$0.10 \times 10^{+06}$
Rct (ohm g)	17.42×10^{-02}	29.24×10^{-02}	41.90×10^{-02}
T_{Rct} (s)	24.36×10^{-01}	52.20×10^{-01}	0.40×10^{-01}
CPE _D ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$6.35 \times 10^{+07}$	$11.20 \times 10^{+07}$	$22.90 \times 10^{+07}$
t_D (s)	68.12	47.80	30.01
Difusividad ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	9.81×10^{-14}	1.40×10^{-13}	2.16×10^{-13}
Bondad del ajuste	2.22×10^{-04}	2.74×10^{-05}	2.22×10^{-04}

1.4 Conclusiones parciales de la síntesis y evaluación del desempeño de espinelas del tipo $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$

En esta parte del trabajo, se desarrolló una ruta alternativa ecológicamente amigable para sintetizar $\alpha\text{-MnOOH}$ como fase intermedia para la obtención de la espinela $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$. Estos resultados muestran como aumenta la capacidad de descarga y la velocidad de

respuesta electroquímica en comparación con la espinela obtenida por la fase intermedia de $\alpha\text{-MnO}_2$. El uso de la fase intermedia para sintetizar los materiales de espinela garantizó la morfología y el control del tamaño de las partículas, dado que los productos finales conservaron la estructura y morfología de la fase intermedia.

La fase intermedia de $\alpha\text{-MnOOH}$ permitió obtener espinelas con mayor calidad que la fase intermedia de $\alpha\text{-MnO}_2$, ya que los productos residuales en la síntesis de $\alpha\text{-MnOOH}$ se quemaron durante el tratamiento térmico. Además, las nanobarras de $\alpha\text{-MnOOH}$ estaban constituidos por policristales de tamaños nanométricos y el diámetro de las nanobarras era más pequeño y más homogéneo que el diámetro de las nano-barras de $\alpha\text{-MnO}_2$, lo que reduce el tiempo de intercalación de litio durante la descarga e incrementa la inserción de níquel durante la etapa de síntesis en estado sólido.

La ruta de síntesis $\alpha\text{-MnOOH}$ es una opción prometedora para obtener materiales de cátodo para baterías de alta velocidad que se pueden usar para automóviles eléctricos, dado que este material puede ceder toda su carga en un tiempo de 12 minutos y reteniendo más del 80% de la capacidad de carga inicial. Con una densidad de energía de 488 mWhg^{-1} .

2 Capítulo 2

Síntesis y caracterización de la espinela $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ bajo control de la velocidad de enfriamiento y contenido de Li

Resumen:

Las espinelas con exceso y deficiencia de litio de $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ ($x = 1.05, 0.9$) se sintetizaron mediante el método de co-precipitación con etilenglicol-ácido oxálico. El control de las velocidades de enfriamiento se realizó para mejorar el orden cristalográfico, los parámetros de red y evitar la precipitación de impurezas. Las muestras se caracterizaron física y electroquímicamente. Los mejores rendimientos electroquímicos se obtuvieron en las espinelas deficientes de litio enfriadas a tasas intermedias. Para este material, la capacidad de descarga fue de 122 mAhg^{-1} a 0.5C , reteniendo más del 83% de la capacidad a 10C y teniendo una buena estabilidad reteniendo más del 93.5% de la capacidad inicial después de 100 ciclos.

2.1 Introducción:

Entre los diferentes materiales activos de cátodo ensamblados en baterías de iones de litio, la espinela dopada con níquel es un material prometedor debido a su alta capacidad teórica (146.7 mAhg^{-1}), alto voltaje de operación (4.7V vs. Li/Li^+) y estabilidad superior [48]. El níquel reduce la distorsión de la estructura durante la descarga (efecto Jahn Teller) dado que se retiene una mayor proporción de Mn^{4+} [4]. Sin embargo, algunos inconvenientes

deben tenerse en cuenta como el alto potencial de par redox de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ (4.7V vs. Li/Li^+), cercano al límite del potencial de estabilidad del electrolito líquido (4.8V vs. Li/Li^+), y La formación de fase ordenada con grupos espaciales P4_332 promovidos por níquel, lo cual disminuye la conductividad electrónica de los materiales activos [15] [48]. En ese sentido, el electrolito líquido se ha modificado para mejorar la estabilidad a un alto potencial y evitar la oxidación del electrolito durante el ciclado [109]. La formación de los grupos espaciales P4_332 o $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ en la estructura de la espinela depende en gran medida de la temperatura del tratamiento térmico; por consiguiente, podrían obtenerse espinelas desordenadas en cationes ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) en materiales tratados a altas temperaturas y espinelas ordenadas por cationes (P4_332) en materiales tratados a bajas temperaturas [110]. El proceso de recocido y la velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico se estudiaron en trabajos previos para verificar su efecto sobre las propiedades electroquímicas de los materiales activos. Se observaron estructuras con cationes ordenados para materiales recocidos y enfriados lentamente; a la inversa, se obtuvo una estructura de cationes desordenados para los materiales de enfriamiento rápidamente [111]. Otro parámetro que afecta la capacidad en cuanto a velocidad de ciclado de los materiales activos es la conductividad iónica, que está directamente relacionada con la difusividad de los iones de litio dentro de la estructura y la distancia de difusión efectiva. La difusividad puede cambiar con el orden cristalográfico, los parámetros de red y los grupos espaciales en la estructura (P4_332 o $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Los parámetros de la red aumentan al aumentar las temperaturas del tratamiento térmico, lo que resulta en una mayor cantidad de Mn^{3+} en la estructura. Como consecuencia, la ampliación de la red se logra debido al mayor radio iónico de Mn^{3+} en comparación con el Mn^{4+} [92]. De la misma manera, las estructuras de espinela deficientes en litio se han estudiado en trabajos anteriores [112], [113]. Se ha

encontrado que los parámetros de red aumentan con la deficiencia de litio, debido a la falta de oxígeno en la estructura. Choi et al. [112] sugieren que los sitios 8a no solo estaban ocupados por los átomos de Li, sino también por los átomos de Mn y Ni; sin embargo, se obtuvo bajo rendimiento electroquímico. Las estructuras con parámetros de red más grandes exhiben vías más convenientes para la intercalación de iones litio y, en consecuencia, se podría esperar una difusividad superior en esas estructuras.

Los materiales tipo espinela se sintetizan mediante diferentes rutas de síntesis, como la hidrotérmica, estado sólido, sol-gel [114], [115] o la combinación de métodos anteriores, como los métodos hidrotérmicos, para obtener una fase intermedia seguida por una etapa de estado sólido. Para controlar la morfología y el tamaño de partícula [34]. Fang et al. [116] realizó la síntesis de espinela con exceso de litio y una relación manganeso: níquel de (3: 1) utilizando el método de co-precipitación con ácido oxálico en etilenglicol para obtener un alto rendimiento electroquímico. Sin embargo, no se realizaron estudios adicionales con respecto a las velocidades de enfriamiento o la proporción estequiométrica de litio. La adición de litio extra fue estudiada por Qian et al. [117], obteniendo un mejor rendimiento con 2% o 5% de exceso de litio y con un recocido posterior. Se ha estudiado la espinela $\text{LiMn}_{1.65}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_4$ para obtener la fase desordenada y una mejor conductividad del material activo. Para esto, se utilizaron altas temperaturas durante el tratamiento térmico y no se especificó ningún control de las velocidades de enfriamiento [47], [59].

Por otro lado, se ha reportado que la espinela deficiente en litio con parámetros de red más grandes muestra un rendimiento más bajo que la espinela con exceso de litio [118]. Sin embargo, no se han realizado más estudios para comprender mejor la evolución de la estructura durante el enfriamiento de las espinelas, buscando mejorar el rendimiento electroquímico del material activo, como la capacidad en velocidad de ciclado y la

estabilidad durante el ciclado. De la misma manera, se podría realizar un recocido simple si se controla la velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico [117].

En este trabajo se reporta la síntesis y la evaluación de la espinela $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ como un excepcional material de cátodo activo con parámetros de red más grandes y sin formación de precipitados. La estructura de espinela sintetizada retiene la fase desordenada por el control de la velocidad de enfriamiento y la proporción de litio. Estas características aumentan la conductividad iónica y eléctrica del material activo y, en consecuencia, se logran una mayor capacidad en la velocidad de ciclado y estabilidad durante el ciclado.

2.2 Condiciones experimentales

2.2.1 Síntesis de materiales

Todos los reactivos (Sigma-Aldrich) utilizados en la síntesis fueron analíticos y de grado de batería. En la primera etapa de la síntesis, se disolvieron 0.025 moles de ácido oxálico (OA) y 4.2 ml de etilenglicol (EG) en 20 ml de agua a 90°C , una solución denominada "Sol. 1". Las soluciones denominadas "Sol. 2" se prepararon disolviendo 0.016 mol de acetato de manganeso, 0.004 mol de oxalato de níquel y X mol de acetato de litio di-hidratado en 10 ml de agua a 90°C y se agitó durante 10 min. Siendo $X = 0.0105$ y $X = 0.009$ para espinela con exceso de litio (L1.05) y espinela deficiente en litio (L0.9), respectivamente.

En la siguiente etapa, la solución Sol. 2 se añadió gota a gota a la solución Sol. 1, con agitación continua. La agitación se mantuvo durante 3 h para obtener una suspensión homogénea y viscosa. La suspensión se transfirió al horno a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 76h en condiciones de vacío. Finalmente, el sólido obtenido se

transfirió al horno en atmósfera de aire y se trató térmicamente a 850°C durante 12h a una velocidad de calentamiento de 7°C min⁻¹. Después del tratamiento térmico, se evaluaron tres velocidades de enfriamiento diferentes (CR): 5.5°C min⁻¹, 2.2°C min⁻¹ y 1.0°C min⁻¹, es decir, la tasa de enfriamiento más alta (5.5 CR), la tasa de enfriamiento intermedia (2.2 CR) y la tasa de enfriamiento más baja (1.0 CR), respectivamente. Las muestras enfriadas a las velocidades más altas e intermedias se enfriaron de manera controlada de 850 °C a 520 °C durante 1h y 2.5h, respectivamente. Después de eso, estas muestras se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente. Por otro lado, las muestras enfriadas a la velocidad de enfriamiento más baja se enfriaron dentro del horno desde 850°C hasta la temperatura ambiente en 12h. La Figura 1 muestra el esquema de los diferentes pasos de la síntesis de las muestras.

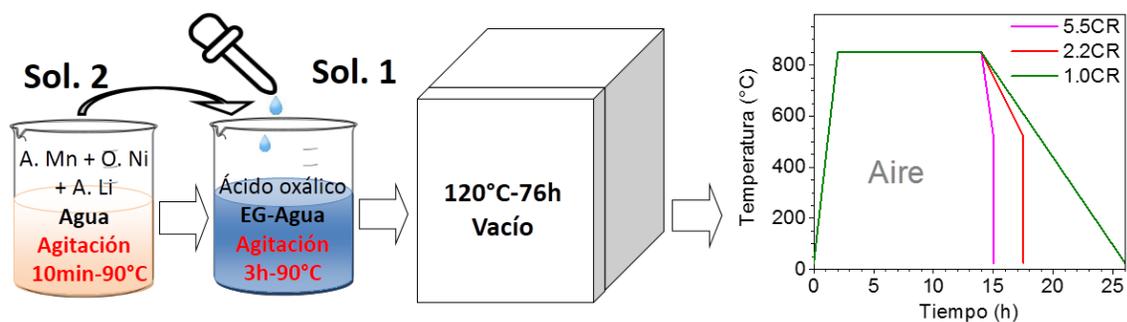


Figura 1. Proceso síntesis de los materiales tipo espinela.

2.2.2 Caracterización de materiales

EL TGA se realizó en un equipo RIGAKU TG8120, en atmósfera oxidante. La espectroscopía Raman se realizó con un microscopio micro-Raman Horiba Jobin Yvon (Labram HR) Nikon (BX41), con una longitud de onda de láser de 632 nm, filtro 0.6D y objetivo 50X. La difracción de rayos X (DRX) se realizaron utilizando el equipo de referencia PANalytical, con un escaneo de 2θ entre 10 y 70°. El ángulo de descarga entre el

portamuestras y el detector se ajustó a 5°. La fuente de rayos fue Co K α . El patrón de DRX se analizó con el software High Score Plus: se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el equipo FEI Tecnai F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campo y una cámara GATAN US 1000XP-P, y se analizaron con el software CrystBox [119]. La difracción en sincrotrón se realizó con una longitud de onda de 0.496202 Å. Las muestras fueron encapsuladas en un capilar de borosilicato Mark-Rohrchen (WJM), diámetro exterior 0.2 mm, espesor de pared 0.01 mm. La espectroscopia de electrones (Auger) (AES) realizó en un equipo JAMP-9500F JEOL® sobre partículas montadas en un portamuestras de carbono pulido transversalmente mediante bombardeo iónico en el equipo SM-09010.

2.2.3 *Caracterización electroquímica*

Las pruebas electroquímicas se realizaron en celdas tipo T. Los electrodos de referencia y contra electrodo fueron láminas de litio. Se utilizó como separador filtros de fibra de vidrio Whatman®. El electrolito utilizado era LiPF₆ 1.2 M en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) con una relación en peso de 1:2. Los electrodos de trabajo se prepararon recubriendo láminas de aluminio (colectores de corriente) con una suspensión de 80% en peso de material activo, 10% en peso de carbón super P® y 10% en peso de fluoruro de vinilideno en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente, obteniéndose electrodos 12 mm de diámetro, con una masa de material activo de aproximadamente 2 mg cm⁻². Las semiceldas se ensamblaron en la cámara inerte con atmósfera de argón con contenidos de oxígeno y humedad inferiores a 1 ppm. El perfil de descarga inicial y los experimentos de ciclabilidad se realizaron a 0.5 C en el rango de voltaje de 3V a 5.2 V vs.

Li/Li⁺ (1 C = 125 mA g⁻¹); después de los primeros 25 ciclos, se llevaron a cabo espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), voltametría cíclica (VC) y capacidad en velocidad de ciclado. Las mediciones de EIS se realizaron al 0%, 50%, 100% del estado de carga (SOC) en el rango de frecuencia de 20 kHz a 5 mHz. La amplitud de la señal fue de 10 mV. La voltametría cíclica se llevó a cabo en el rango de 3 a 5.2 V vs. Li/Li⁺ a varias velocidades de exploración de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mVs⁻¹. Para obtener la capacidad en velocidad de ciclado, la celda se cargó a velocidades constantes (0.5C) y luego se descargó a varias velocidades entre 0.1 y 10C.

2.3 Resultados y discusiones

2.3.1 Estudio termogravimétrico del tratamiento térmico

Para conocer todo el proceso que tiene lugar durante el tratamiento térmico (calentamiento, tiempo de mantenimiento y proceso de enfriamiento), se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) en los precursores antes de ser tratado térmicamente, bajo varias condiciones de velocidad de enfriamiento. TGA se realizó como se describe el esquema en el cuadro insertado en la Figura 2a. El proceso de calentamiento se muestra en la Figura 2a y el proceso de enfriamiento en la Figura 2b. Durante el proceso de calentamiento a bajas temperaturas (150-250°C) se observa alrededor del 14% debido a la desorción de las moléculas de agua incorporadas en los sólidos [120]. La segunda pérdida de masa entre 250°C y 400°C de aproximadamente 42%, asociada a la pirolisis de los compuestos orgánicos [120]. A 650°C se observa un ligero aumento de masa debido a la formación de la fase de fase de espinela [121]. A temperaturas superiores a 700°C, la masa disminuye

debido a la pérdida de oxígeno y la transición de la espinela de catión ordenada a la espinela de catión desordenada. Durante el enfriamiento se muestra que la masa aumenta debido a la ganancia de oxígeno por parte de la estructura, con lo cual tiene lugar la transición entre espinela de catión desordenada a espinela de catión ordenada [47]. A velocidades de enfriamiento bajas se observa que la masa aumenta abruptamente a 300°C, asociado probablemente a una ganancia adicional de oxígeno.

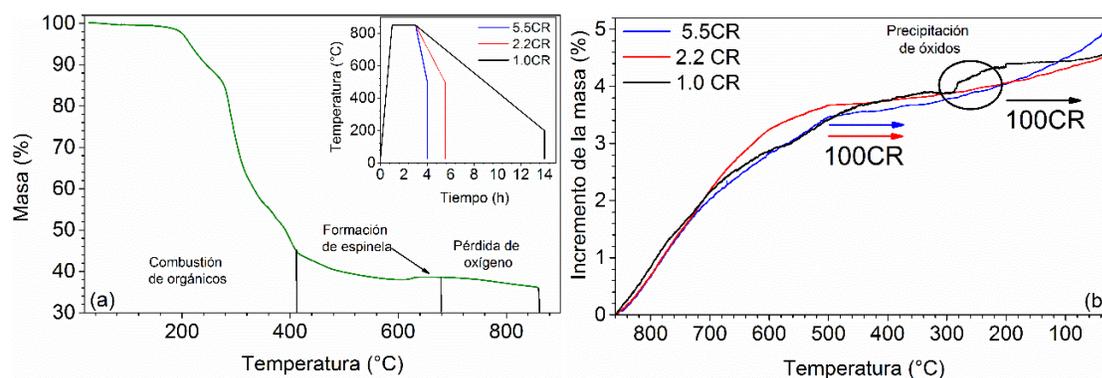


Figura 2. TGA bajo las condiciones de tratamiento térmico de la espinela deficiente de litio. (a) Calentamiento y sostenimiento de la temperatura. (b) Enfriamiento a diferentes velocidades.

2.3.2 Caracterización del material activo

La Figura 3 muestra los espectros Raman de espinelas $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ ($X = 1.05, 0.9$) con exceso y deficiencia de litio enfriado a varias velocidades. En el espectro de Raman, las bandas de 407 y 497 cm^{-1} están relacionadas con los modos de vibración de estiramiento de Ni-O dentro de la estructura de la espinela. La banda a 636 cm^{-1} está relacionada con la vibración simétrica de Mn-O en los espacios octaédricos. La banda débil que aparece a 612 cm^{-1} está relacionada con la formación de una estructura con cationes ordenados (P4_332) [47], [92]. La intensidad de la banda a 220, 107, 407 y 592 cm^{-1} aumenta a medida que

disminuye la velocidad de enfriamiento, lo que podrían estar asociado con la formación de espinela con catión ordenado ($P4_332$) y los sitios separados para níquel y manganeso dentro de la estructura [114], [122]–[124]. Estos resultados mostraron una mayor presencia de la fase con cationes ordenados para las muestras con enfriamiento lento y deficientes de litio. A velocidades de enfriamiento intermedias se obtuvieron estructuras de espinela con catión ordenado y desordenado. Por el contrario, en las muestras enfriadas más rápidas se obtuvieron principalmente estructuras con cationes desordenados ($Fd\bar{3}m$) [125].

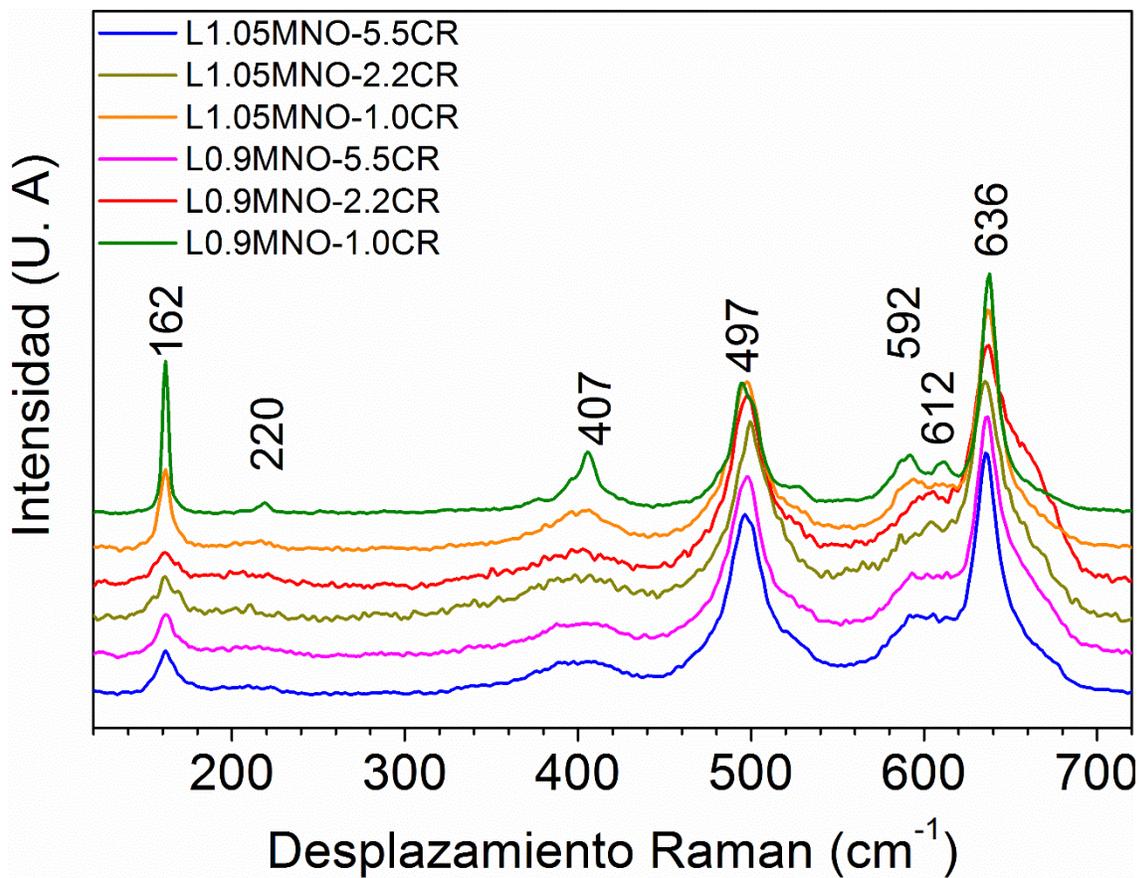


Figura 3. Espectro Raman del material activo enfriado a diferentes velocidades después del tratamiento térmico.

La Figura 4 muestra los de DRX para las espinelas dopadas con níquel. La evolución de la estructura depende de las velocidades de enfriamiento y la relación de litio en la estructura de la espinela. En las muestras con bajas velocidades de enfriamiento (después del tratamiento térmico), se obtuvo una espinela con un grupo espacial $P4_332$, en el que Mn^{4+} ocupa los sitios 12d y el Ni^{2+} ocupa los sitios 4a. Por el contrario, a velocidades de enfriamiento más rápidas, se obtuvo una espinela con grupos espaciales $Fd\bar{3}m$, en la que Mn^{4+} y Ni^{2+} se distribuyeron aleatoriamente en los sitios 16d dentro de los espacios octaédricos [47], [126]. Sin embargo, en las muestras con exceso de litio, los parámetros de la red aumentaron proporcionalmente con el tiempo de enfriamiento. Se obtuvieron parámetros de red más grandes para las espinelas deficientes de litio, como se reportó en estudios previos [112]. Además, en los tiempos de enfriamiento intermedios se observaron ambos grupos espaciales para las espinelas deficientes de litio [47], [126]. Como se muestra en la Tabla 1, el parámetro de red aumenta con la deficiencia de litio y la velocidad de enfriamiento, lo que sugiere que la proporción de fase de espinela de catión desordenada aumenta [92], [112]. Además, como se muestra en el cuadro de la Figura 4, la espinela deficiente de litio enfriada a $2.2^\circ C \text{ min}^{-1}$ presenta un pico entre 21 y 22 grados 2θ que está formado por dos picos más pequeños, uno de ellos relacionado con la fase catión ordenado y el otro relacionado con la fase de catión desordenado. Como resultado, la espinela con catión desordenado ($Fd\bar{3}m$) retenida en el material activo mejora el rendimiento electroquímico porque tiene una conductividad electrónica más alta que la espinela de catión ordenado ($P4_332$) [92], [127]. En la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades lentas, se obtuvieron parámetros de red más pequeños, probablemente debido a una mayor cantidad de Mn^{4+} , como se reporta en estudios previos [92]. Por otro lado, se obtuvieron parámetros de red más grandes en las espinelas deficientes de litio enfriadas a

velocidades de enfriamiento más altas. Aunque se observaron algunas impurezas de MnO_2 y MnNi_6O_8 en el material activo enfriado a bajas velocidades, no aparecen picos relacionados con las impurezas en el patrón de DRX de la espinela deficiente de litio enfriada a $2.2^\circ\text{C min}^{-1}$. Con estos resultados, se espera una mayor difusividad y un bajo tiempo de intercalación para la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias debido a la vía más grande para la difusión de iones de litio, menor distancia de difusión y conductividad electrónica superior de la fase de espinela con cationes desordenados.

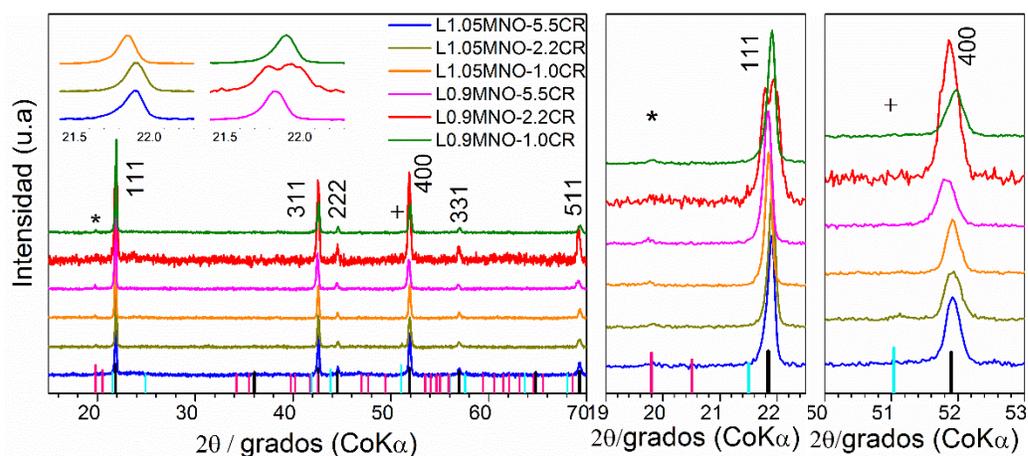


Figura 4. DRX de las espinelas sintetizadas bajo diferentes velocidades de enfriamiento después del tratamiento térmico y con diferentes contenidos de litio. (*) MnO_2 . (+) MnNi_6O_8 .

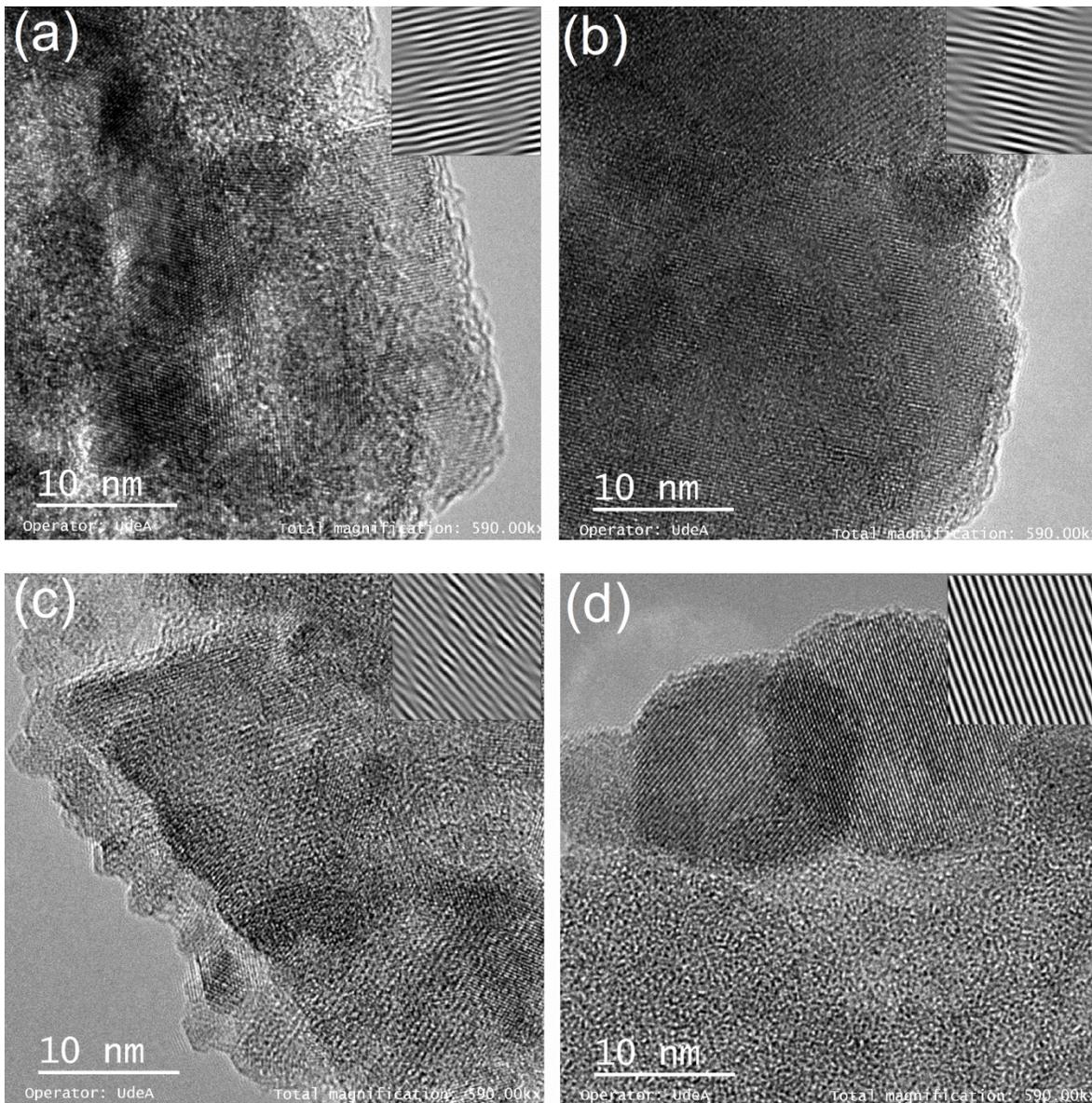
Tabla 1. Refinamiento patrones de DRX de la espinela $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ ($X= 1.05, 0.9$).

Material activo	MnO_2 (%)	MnNi_6O_8 (%)	Grupos espaciales	Tamaño de cristalito (nm)	a (Å)	V (Å ³)	Bondad de ajuste
L _{1.05} MNO-5.5CR	1		Fd-3m	90.60	8.1800	547.27	0.83

L _{1.05} MNO-	1	1	Fd-3m	105.66	8.1810	547.45	0.85
2.2CR							
L _{1.05} MNO-	2		P4 ₃ 32	138.56	8.1760	546.55	1.03
1.0CR							
L _{0.9} MNO-	2		Fd-3m	87.53	8.1942	550.20	0.81
5.5CR							
L _{0.9} MNO-	0		Fd-3m	74.61	8.1880	548.93	0.86
2.2CR							
L _{0.9} MNO-	2	3	P4 ₃ 32	93.61	8.1750	546.34	0.85
1.0CR							

La Figura 5 muestra imágenes TEM de los materiales activos y en el recuadro el ajuste de los planos realizado con el programa CrysTbox [119]. Los materiales activos estaban compuestos de agrupaciones de cristalitas, y a mayores aumentos se observaron los planos cristalográficos [128]. El orden cristalográfico aumenta con la deficiencia de litio y con la reducción de las velocidades de enfriamiento. A velocidades de enfriamiento rápidas, los planos cristalográficos muestran una alta distorsión, a velocidades de enfriamiento intermedias el orden de los planos cristalográficos ajustados aumenta; mientras que a velocidades de enfriamiento lentas, la distorsión de los planos ajustados aumenta probablemente debido a la precipitación de impurezas. Se observó una amplia gama de tamaños de cristalitas para los materiales activos, aunque disminuyen con el aumento de la velocidad de enfriamiento y el exceso de litio. Los parámetros de red calculados a partir de una distancia interplanar muestran valores más altos para las espinelas deficientes de litio y la misma tendencia que los parámetros calculados por el refinamiento Rietveld del DRX.

Los parámetros de red mayores para las espinelas deficientes de litio enfriadas a velocidades intermedias pueden mejorar la conductividad iónica del material activo y con ello la capacidad de respuesta a la velocidad de ciclado. Además, a pesar del volumen de celda mayor que exhiben los materiales activos de enfriamiento rápido, su distorsión cristalográfica podría dificultar la difusión de litio dentro de las estructuras.



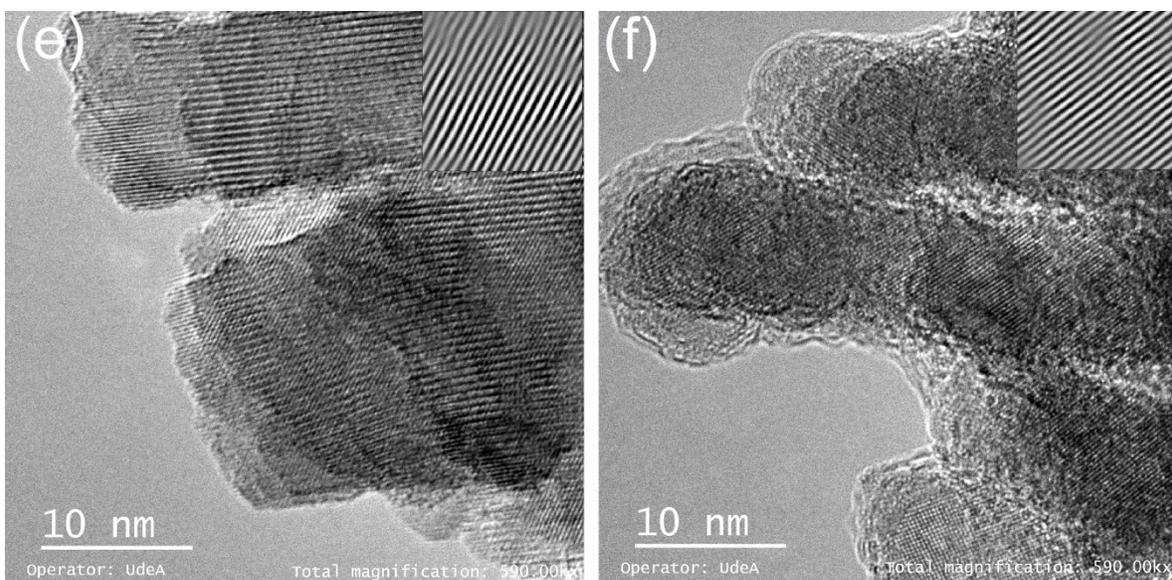


Figura 5. Imágenes TEM de los materiales activos. (a, c, e) $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ con velocidades de enfriamiento de 5.5, 2.2, 1.0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivamente. (b, d, f) $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ con velocidades de enfriamiento de 5.5, 2.2, 1.0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivamente.

Tabla 2. Tamaño de cristalito y parámetros de red Calculado de las imágenes TEM de la Figura 5.

Material	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetros de red (\AA)	V (\AA^3)
$\text{Li}_{1.05}\text{MNO-5.5 CR}$	7.8200 - 44.8225	8.1634	544.0219
$\text{Li}_{1.05}\text{MNO-2.2CR}$	8.6657 - 151.6300	8.1900	549.3533
$\text{Li}_{1.05}\text{MNO-1.0CR}$	8.8914 - 94.7450	8.1496	541.2712
$\text{Li}_{0.9}\text{MNO-5.5CR}$	7.6400 - 42.0933	8.2986	571.4988
$\text{Li}_{0.9}\text{MNO-2.2CR}$	9.7786 - 54.5050	8.3050	572.8199
$\text{Li}_{0.9}\text{MNO-1.0CR}$	9.1714 - 56.5450	8.2266	556.7535

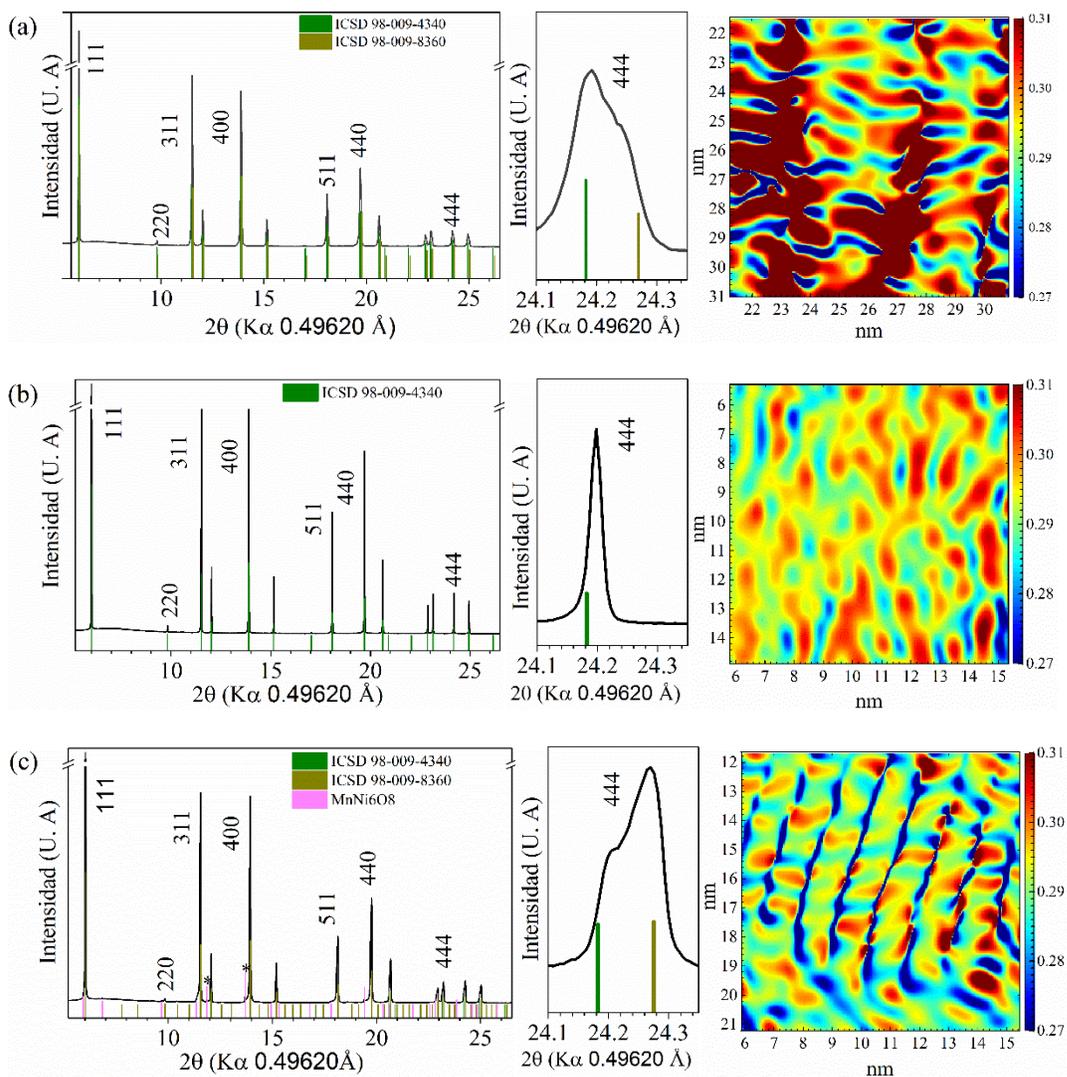
2.3.3 Estudio de la variación local de los parámetros de red

La difracción del sincrotrón en la Figura 6 muestra el efecto de la velocidad de enfriamiento en el orden cristalográfico, las fases obtenidas en estas condiciones y el efecto de la deficiencia de litio a velocidades de enfriamiento intermedias. La Figura 6a muestra los patrones de difracción para la espinela deficiente de litio enfriada a 5.5 CR la cual presenta la formación de espinela con grupos espaciales $Fd\bar{3}m$, en la que Mn^{4+} y Ni^{2+} ocupan los sitios 16d al azar dentro de los sitios espaciales octaédricos [47], [126]. En la dirección (444) del patrón de difracción se observa el pico dividido debido a la distorsión parcial de la estructura, el vector de distancia interplanar local en el recuadro de la derecha muestra una alta variación probablemente debido a las tensiones residuales retenidas en la estructura de espinela enfriada a altas velocidades. Como se observa en la Figura 6b en la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias se obtiene la estructura de la espinela con grupos espaciales $Fd\bar{3}m$ y un pico estrecho en el plano (444) debido al alto orden cristalográfico. En consecuencia, se observa una baja variación en el espacio d local (recuadro derecho en la Figura 6b) y no se observó precipitación de impurezas bajo esta condición de enfriamiento. En la espinela deficiente en litio enfriada a bajas velocidades que se muestra en la Figura 6c, el pico en el plano (444) se desplaza a ángulos 2θ superiores, probablemente debido a la transición a la estructura de la espinela con los grupos espaciales $P4332$ en los que el Mn^{4+} ocupa los sitios 12d y el Ni^{2+} ocupa los sitios 4a [47], [126]. Aunque en este material se mejora el orden cristalográfico debido al alto tiempo de enfriamiento, se obtuvieron algunas impurezas como el óxido de níquel de manganeso ($MnNi_6O_8$). Debido a ello, en el recuadro a la derecha en la Figura 6c se muestran cambios altos en el vector local de distancia interplanar “ d ”. En la Figura 6d se observa el patrón de difracción de la espinela con exceso de litio enfriada a velocidades

intermedias (2.2CR). En el plano (444) del patrón de difracción se observaron cinco picos debido a la alta distorsión cristalográfica y tensiones residuales retenidas en la estructura. En el recuadro de la derecha en la Figura 6d se muestra una alta distorsión local del vector de la distancia interplanar debido a la precipitación de impurezas MnNi_6O_8 y tensiones residuales de la estructura.

La Tabla 3 muestra los valores de refinamiento de los patrones de difracción para la espinela deficiente de litio enfriada a varias velocidades y la espinela con exceso del litio enfriada a 2.2CR. La fase de espinela con deficiencia de litio muestra parámetros de red superiores para los materiales enfriados a alta velocidad (5.5CR). A tasas intermedias (2.2CR) se retuvieron los altos parámetros de red y no aparecen fases adicionales. La espinela deficiente en litio enfriada a velocidades bajas (1.0CR) muestra parámetros de red más bajos y precipitación de impurezas. En la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias (2.2CR) disminuye la variación de los parámetros de la red y la precipitación de impurezas. Los tamaños de cristalitos calculados muestran tamaños similares para todos los materiales. En la caracterización estructural se puede observar el efecto sinérgico de la deficiencia de litio y la velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico en la estructura de la espinela. En espinela deficiente en litio enfriada a velocidades intermedias (2.2CR) se obtuvo un alto orden cristalográfico, parámetros de red altos ($a = 8.009 \text{ \AA}$) sin precipitación de impurezas. Bajo las mismas velocidades de enfriamiento, la espinela con exceso de litio muestra precipitación de impurezas y bajo orden cristalográfico. Este efecto muestra que la deficiencia de litio compensa las vacantes de oxígeno en la estructura durante el tratamiento térmico a alta temperatura y no se producen transiciones de fase por el cambio de los estados de oxidación de manganeso y níquel [48]. En los materiales activos enfriados a velocidades de 5.5CR y 2.2CR, los altos

parámetros de red muestran que hay una mayor cantidad de iones Mn^{3+} debido a la compensación de la carga interna del material al tener mayor número de vacancias de oxígeno. Este hecho afectaría favorablemente la conductividad del material y el mecanismo de intercalación de los iones litio, de acuerdo a los trabajos de Ohzuku [58] y Zheng [59]. A altas velocidades de enfriamiento, la estructura tiene un alto estrés residual y a bajas velocidades de enfriamiento precipitaron algunas impurezas. El patrón de difracción de rayos X muestra que el incremento de masa en el perfil TGA para la espínela deficiente de litio enfriada a bajas velocidades se debe a la precipitación de impurezas de $MnNi_6O_8$.



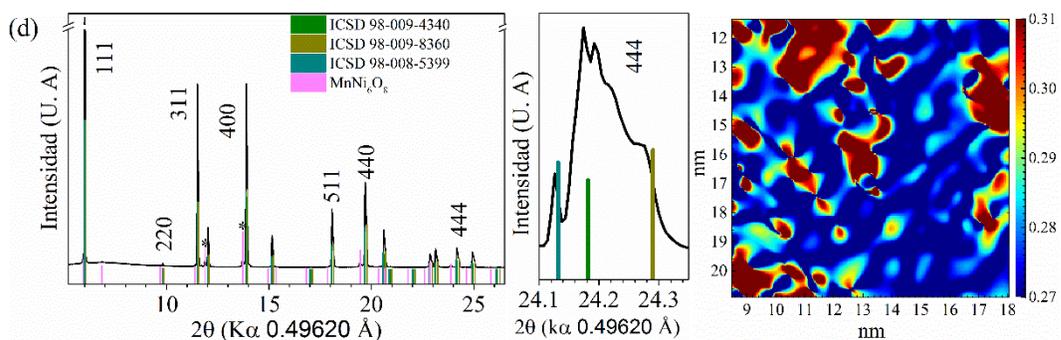
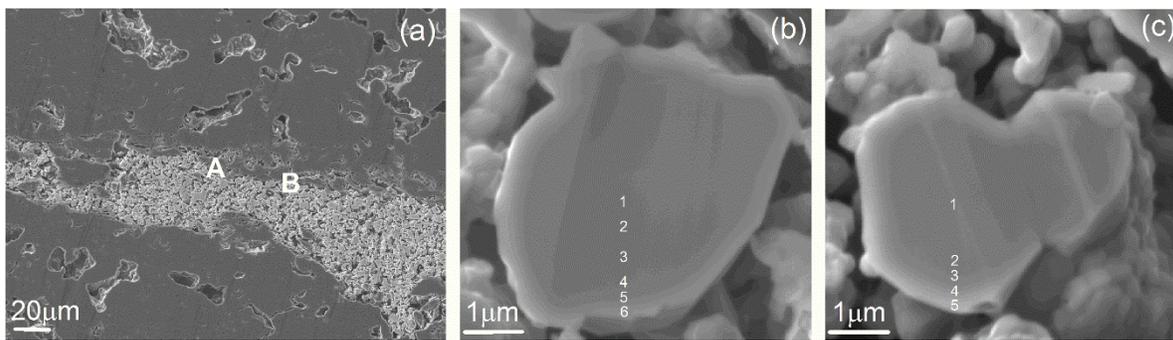


Figura 6. Difracción de rayos X con luz sincrotrón y vector local de distancia interplanar obtenido de imágenes TEM de alta resolución en el recuadro a derecha (escala de colores en nanómetros). (a, b, c) Espinela deficiente de litio ($L_{0.9}Mn_{1.6}Ni_{0.4}O_4$) enfriada a 5.5, 2.2 and 1.0 CR respectivamente. (d) Espinela con exceso de litio ($L_{1.05}Mn_{1.6}Ni_{0.4}O_4$) enfriada a 2.2 CR.

Tabla 3. Refinamiento de la difracción de rayos X en sincrotrón mediante el software HighScore plus.

Material	MnNi ₆ O ₈ (%)	Grupos espaciales	Tamaño de cristalitos (nm)	Parámetros de red (Å)	V (Å ³)
L _{0.9} MNO-		Fd $\bar{3}m$	44.0	8.2051	552.39
5.5CR				8.1871	548.76
L _{0.9} MNO-		Fd $\bar{3}m$	40.5	8.2009	551.55
2.2CR					
L _{0.9} MNO-	1	P4 ₃ 32	44.95	8.1947	550.30
1.0CR		Fd $\bar{3}m$		8.1767	546.67
L _{1.05} MNO-	1	Fd $\bar{3}m$	36.78	8.2245	556.32
2.2CR				8.2051	552.39
				8.1767	546.67

Durante el proceso de enfriamiento, el contenido de oxígeno aumenta en la estructura de la espinela y puede mostrar variación local debido a la difusión de oxígeno a través de partículas. Para evidenciar esto, se realizaron medidas de espectroscopia de electrones (Auger) en la sección transversal de las partículas, para calcular las variaciones locales en la composición de la espinela deficiente en litio enfriada a velocidades intermedias. En la Figura 7b y 7c se muestran los puntos específicos donde la composición se calculó para dos partículas diferentes. El contenido local de oxígeno y níquel en las partículas de la Figura 7b y 7c se muestran en la Figura 7d y 7e, respectivamente. Ambas partículas muestran que el contenido de oxígeno incrementa en un 3% en la superficie con respecto al centro. Con este efecto se espera una cantidad superior de Mn^{4+} en la superficie de las partículas, aumentando la cantidad de espinela de catión ordenado. Por otro lado, en la Figura 7d y 7e se mostró una menor cantidad de níquel en la superficie de la partícula. Éste resultado es diferente al encontrado por J. Kim et al., para la espinela con proceso de recocido posterior al tratamiento térmico. En dicho trabajo, los autores encontraron nanodominios de espinela ordenada-desordenada de cationes en la mayor parte de las partículas de espinela y una mayor presencia de espinela desordenada de cationes en la superficie de las partículas [129].



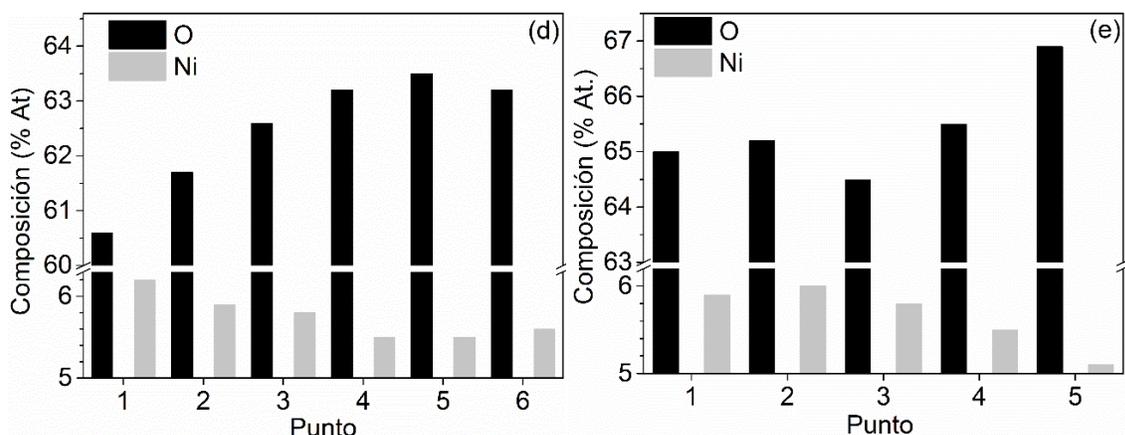


Figura 7. Caracterización mediante espectroscopia de electrones Auger de la espinela deficiente de litio enfriada a 2.2CR (a) Imágenes SEM del montaje de partículas en el portamuestras y ubicación de las partículas caracterizadas. (b) Partícula punto A. (c) Partícula punto B. (d) Porcentaje de oxígeno y níquel en la partícula de la Figura 7b. (e) Porcentaje de oxígeno y níquel en la partícula de la Figura 7c.

2.3.4 Desempeño electroquímico

La Figura 8a muestra el perfil de descarga inicial de materiales activos a 0.5C ($1C = 125\text{mAhg}^{-1}$). Durante las descargas es posible observar dos mesetas: la primera meseta a potenciales altos, 4.7V vs. Li/Li^+ , corresponde al proceso de reducción de $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$, y la segunda meseta a potenciales más bajos entre 4.2 y 4.0V vs. Li/Li^+ corresponde al proceso de reducción $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Alrededor del 75% de la capacidad de descarga corresponde la reducción $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$. En las muestras enfriadas rápidamente, la meseta de descarga a 4.7 V frente a Li/Li^+ se dividió en dos mesetas de descarga debido a la formación de estructura con catión desordenado en la que se observaron los dos procesos de reducción de níquel $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ y $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (ver Figura 8b) [114], [130]. Las eficiencias coulombicas calculadas fueron entre 98.6% y 99.1% para los materiales activos enfriados a altas velocidades e

intermedias, 5.5 CR y 2.2 CR, y de 96.3% a 96.7% para el material activo enfriado a una velocidad baja ,1.0°C min⁻¹. La eficiencia superior está directamente relacionada con una alta reversibilidad de las reacciones de oxidación/reducción en los materiales activos enfriados a velocidades intermedias y altas. El potencial de descarga es mayor para las espinelas deficientes de litio enfriadas a velocidades intermedias. Este desempeño se puede relacionar con una mejor conductividad de los materiales activos enfriados a 2.2°C min⁻¹. Los resultados indican que se requiere menos trabajo para la intercalación de iones litio en la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias, debido a que los altos parámetros de la red incrementan la difusividad de los iones litio en la estructura. La Figura 8c muestra la capacidad de descarga de los primeros 100 ciclos realizados a 0.5C. Se observó buena estabilidad en los materiales activos con deficiencia de litio y CR de 2.2 y 1.0. Estos materiales retuvieron el 93.5% y el 95.0% de la capacidad inicial en el ciclo 100, respectivamente.

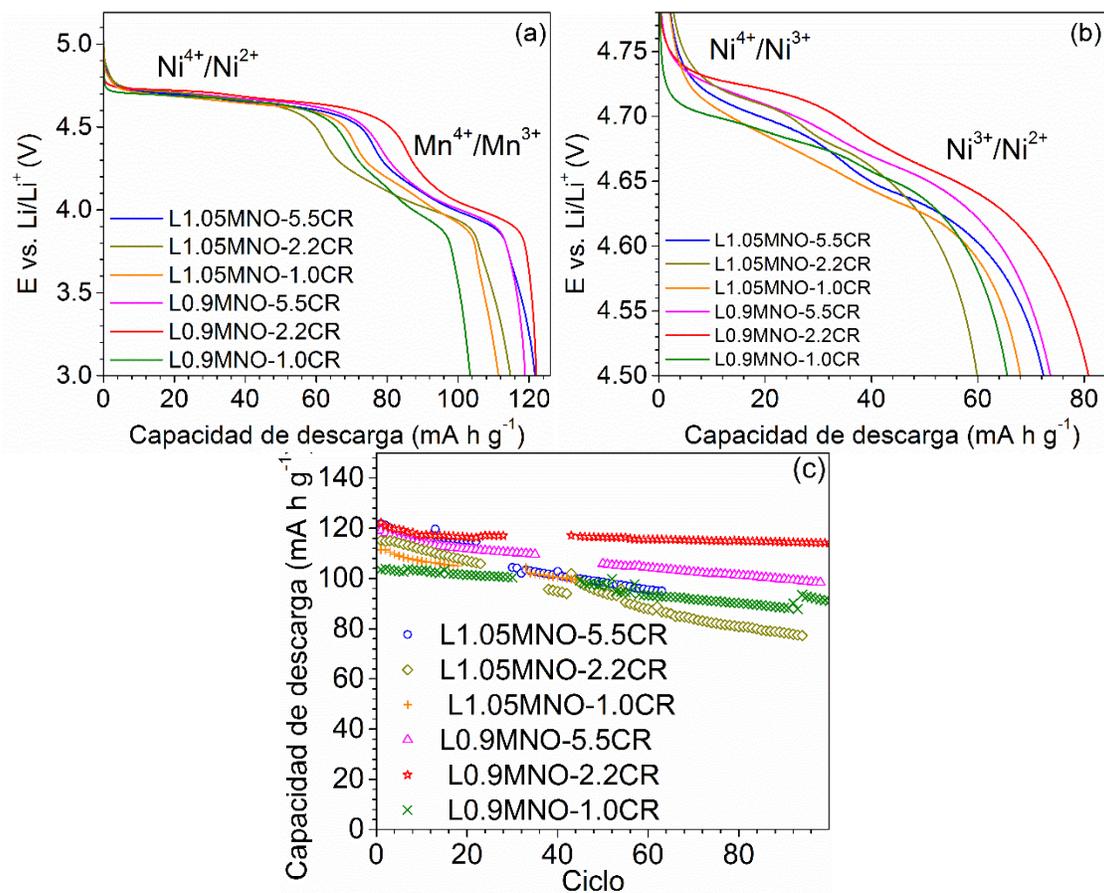


Figura 8. Desempeño electroquímico de la espinela LMNO. (a, b) Perfil de descarga en el primer ciclo a 0.5C. (c) desempeño en ciclado a 0.5C. Entre el ciclo 25 y 40, se evalúa la retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga.

La deficiencia de oxígeno aumenta la cantidad de Mn³⁺ en la estructura. Una cantidad superior de Mn³⁺ está asociada con la formación de espinela desordenada de cationes [19], [47]. Adicionalmente, las transiciones de fase durante la intercalación de Li en diferentes SOC están afectadas por la cantidad de fase desordenada. Una cantidad apropiada de fase desordenada induce la primera transición de fase en una reacción de solución sólida [58], [59]. El cambio de la primera transición de fase en una reacción de solución sólida es

conveniente para el transporte de Li^+ porque reduce el número de límites de fase que los iones de Li^+ tienen que cruzar [59]. Para cuantificar la cantidad de Mn^{3+} disponible en la estructura de la espinela para ser oxidado durante el proceso de carga y establecer el grado de desorden de orden de los cationes, el perfil de descarga se normaliza en el eje "x" y se obtiene la segunda derivada como se muestra en la Figura 9. En la segunda derivada del perfil de descarga, se observó que el porcentaje de la capacidad de descarga asociada a la reducción del manganeso para la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias (2.2CR), disminuye 3.3% con respecto a la espinela enfriada a altas velocidades (5.5CR) como resultado de una cantidad inferior de Mn^{3+} , generado por una mayor presencia de espinela con cationes desordenados en el material enfriado a 5.5CR (69% de espinela con grupos espaciales Fd-3m) con respecto a la espinela enfriada a 1.0CR (30% de espinela con grupos espaciales Fd-3m). A una velocidad de enfriamiento de 1.0CR, la precipitación de impurezas de MnNi_8O_6 genera una reducción de los sitios activos del níquel, con lo cual disminuye el porcentaje de descarga asociado a la reducción de níquel. En la espinela con exceso de litio, decae en gran medida el porcentaje de reducción de níquel, lo cual puede estar asociado a una precipitación superior de impurezas de MnNi_8O_6 , generando una reducción del contenido de níquel en la fase de espinela. A altas temperaturas, la liberación de oxígeno en la espinela con exceso de litio puede facilitar la transición de fases como lo reporta T. Nakamura et al. [131]. Según H. W. Choi et al., la deficiencia de litio en la estructura de la espinela genera deficiencia de oxígeno, con lo cual se espera una formación superior de la espinela desordenada de cationes [112].

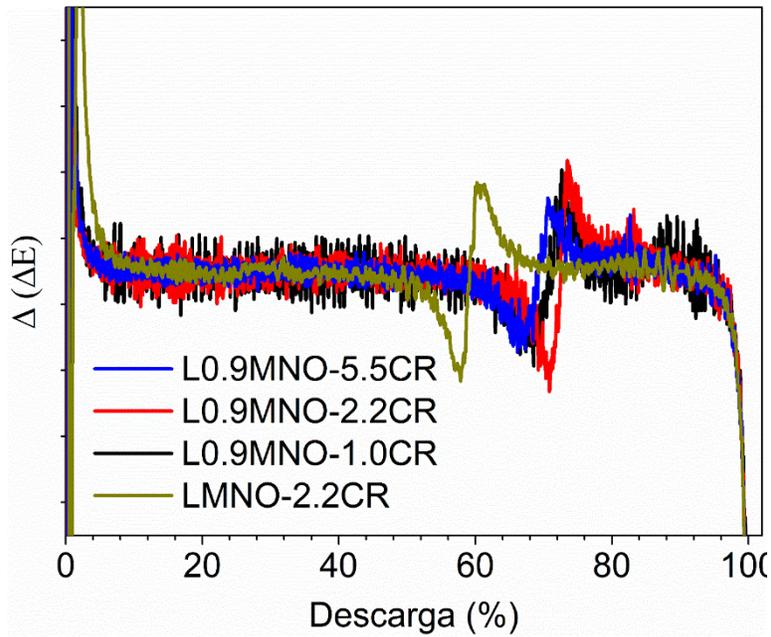


Figura 9. Segunda derivada del perfil de descarga del ciclo 1 normalizado en el eje “x”.

La Figura 10 muestra la respuesta de capacidad de velocidad de descarga de los materiales sintetizados. El mejor comportamiento se observó en los materiales activos enfriados a velocidades intermedias. La muestra deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias (2.2CR) tiene una capacidad de velocidad de ciclado alta, reteniendo más del 83% de la capacidad inicial a 10C. Este desempeño podría estar relacionado con la mayor conductividad iónica y electrónica de las fases de espinela con catión desordenado retenidas en el material activo [132], [133]. Además, como se muestra en el refinamiento DRX y las imágenes TEM, los parámetros de red más grandes y el orden cristalográfico más alto se obtuvieron en la espinela deficiente de litio enfriada a 2.2CR. Lo cual podría mejorar la difusión de iones de litio en la estructura.

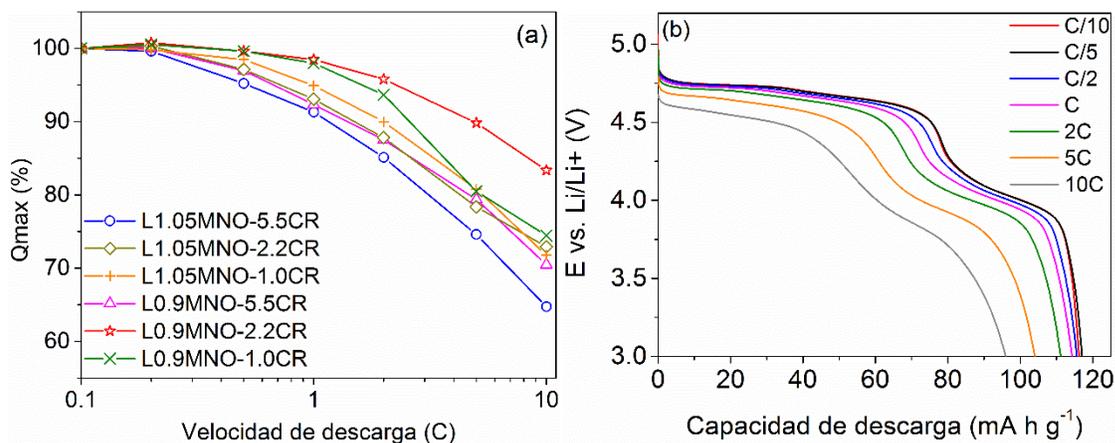


Figura 10. (a) Retención de la capacidad del material activo a varias velocidades de descarga. (b) Perfil de descarga a las diferentes velocidades para L_{0.9}MNO-2.2CR.

Para una mejor comprensión del desempeño electroquímico de los materiales activos, se realizaron voltametrías cíclicas (VC) y espectroscopias de impedancia electroquímica. La Figura 11 muestra la respuesta en voltametría para el material activo después del ciclo 25. Las curvas VC muestran una buena relación entre los picos de corriente anódica y catódica alrededor de 4.7 V frente a Li/Li⁺, lo que indica una buena reversibilidad de los procesos de óxido/reducción en los materiales. Las muestras deficientes de litio enfriadas a 5.5°C min⁻¹ mostraron dos picos de oxidación de 4.6 a 4.8 V frente a Li/Li⁺ debido a la presencia de una estructura desordenada. La diferencia de los potenciales de los pares de oxidación / reducción de los cationes de níquel presentes en la estructura (Ni²⁺/Ni³⁺ y Ni³⁺/Ni⁴⁺) muestran una alta dependencia de la velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico. Para la muestra L0.9MNO-5.5CR, la brecha potencial para la pareja redox Ni²⁺/Ni³⁺ (llamada C) se estableció en 29 mV y la brecha potencial de la pareja redox Ni³⁺/Ni⁴⁺ (llamada B) fue 138 mV. Por otro lado, en el material activo enfriado a velocidades intermedias, L0.9MNO-2.2CR, la brecha para el par redox Ni²⁺/Ni³⁺ fue de 57

mV y la brecha para el par redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ fue de 99 mV [130]. La menor diferencia entre la pareja de $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ de oxidación y reducción (proceso B) se relaciona directamente con la mejor reversibilidad del proceso electroquímico de óxido-reducción, lo que indica que el material activo enfriado a velocidades intermedias ($2.2^\circ\text{C min}^{-1}$) requirió menos trabajo para intercalar iones litio [133]. Los materiales activos enfriados a velocidades más bajas mostraron un solo par de picos redox de corriente de óxido-reducción. Esto se debe a que en dicho material ocurrió a la formación de la fase de espinela de cationes ordenados solamente. Además, la brecha entre los picos de oxidación y reducción fue la más grande (150mV). Esos resultados pueden asociarse con un mayor trabajo requerido para intercalar o desintercalar los iones litio en dicho material. El mejor rendimiento electroquímico, en relación con la conductividad, se relacionó directamente con los parámetros de red más grandes y el mayor orden cristalográfico para espinelas deficientes de litio enfriadas a velocidades intermedias. Los materiales activos mostraron una transición de la estructura, de catión desordenada en las muestras enfriadas rápidamente a una estructura catión ordenada en las muestras enfriadas lentamente. El par de óxido-reducción $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ observado alrededor de 4.0V frente a Li/Li^+ mostró una mayor densidad de corriente en los materiales activos enfriados a $2.2^\circ\text{C min}^{-1}$.

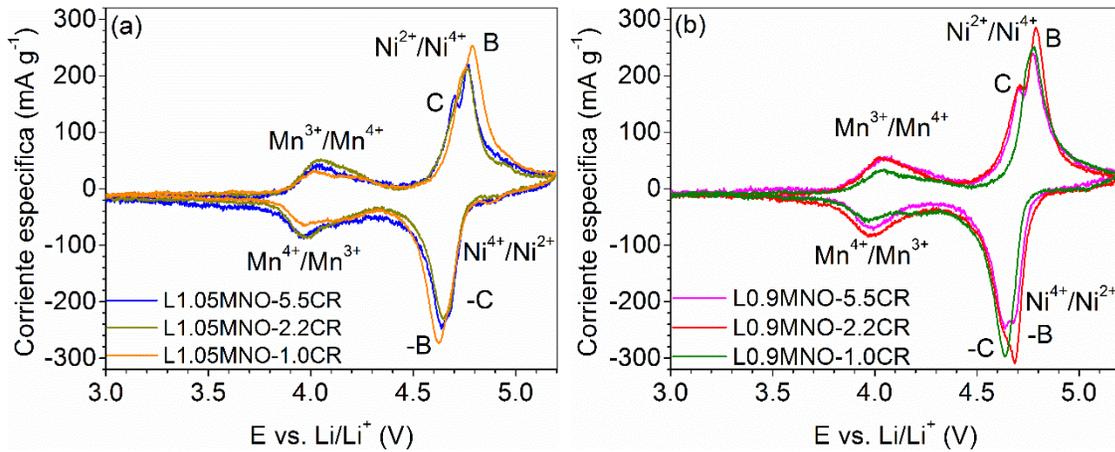


Figura 11. Voltametría cíclica de los materiales activos realizadas a 0.2 mVs^{-1} . (a) Con un 5% de exceso de litio. (b) Con un 10% de deficiencia de litio.

A partir de los resultados de voltametría cíclica, es posible encontrar una correlación lineal entre los picos de corriente anódica y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, como se muestra en la Figura 12. Al usar la relación expresada en la ecuación (1), es posible calcular el coeficiente de difusión aparente de iones de litio en los materiales activos. La pendiente extraída de las líneas está relacionada con el coeficiente de difusión aparente de los iones de litio en a estructura, como se describe en la ecuación modificada de Randles-Sevcik [92], [105].

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} C_{\text{Li}} A D_{\text{Li}}^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Donde I_p es el valor de la corriente del pico anódico "B" (A), n es el número de electrones transferidos durante la reacción (1); A es el área efectiva del electrodo de trabajo (1.13 cm^2); C_{Li} es la concentración de litio en el material activo ($0.0238 \text{ mol cm}^{-3}$); v es la velocidad de barrido (V s^{-1}); y D_{Li} es la difusividad aparente ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [92], [134]. La espina con un 5% en exceso de litio muestra una difusividad aparente superior en el

material activo enfriado a una alta velocidad, los valores calculados fueron 2.1×10^{-11} , 5.1×10^{-11} y $5.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para muestras enfriadas a 5.5 , 2.2 y $1.0^\circ\text{C min}^{-1}$, respectivamente.

Además, la espinela deficiente en litio en un 10% muestra una difusividad aparente superior para las muestras enfriadas a velocidades intermedias ($2.2^\circ\text{C min}^{-1}$). Los valores calculados para estas muestras fueron 3.8×10^{-11} , 5.5×10^{-11} y $4.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para los materiales activos enfriados a 5.5 , 2.2 y $1.0^\circ\text{C min}^{-1}$, respectivamente. La difusividad aparente muestra la misma tendencia que los parámetros de red calculados por DRX, aumentando la difusividad en los materiales activos con parámetros de red superiores. De acuerdo con esos resultados, la mayor difusividad de los iones litio se puede lograr en un material deficiente de litio enfriado a velocidades de enfriamiento intermedias.

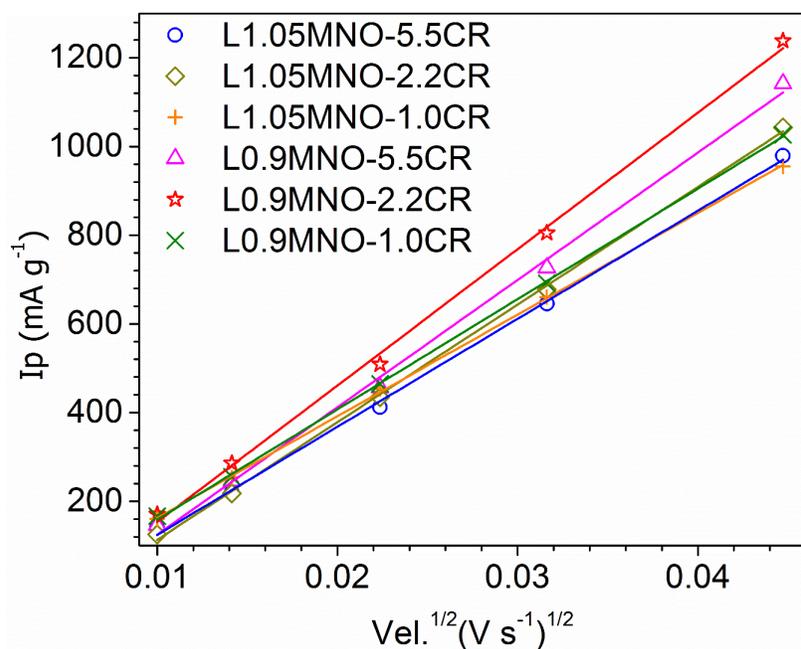


Figura 12 Corriente específica del pico de oxidación a 4.7 V respecto a Li/Li^+ en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica en la celda con un 50% de carga se muestran en la Figura 13. En los gráficos de Nyquist es posible observar tres bucles a frecuencias altas e intermedias y una respuesta lineal a bajas frecuencias. El bucle a altas frecuencias podría estar relacionado con la resistencia de la capa pasiva formada en la interfase electrolito-material activo (R_1) en paralelo con la capacitancia de la capa (C_1) [135]. Los bucles segundo y tercero a frecuencias intermedias están relacionados con la resistencia de las dos fases con diferentes actividades catalíticas (R_1 , R_2), cada una en paralelo con su respectiva capacitancia de doble capa eléctrica (C_1 , C_2) y donde R_2 corresponde a la resistencia de la fase interna 2, cubierta por una fase externa 1, como describieron Barsoukov et al. [136]. Para estos materiales, la fase 2 corresponde a la fase desordenada por cationes y la fase 1 corresponde a la fase ordenada por cationes. En este caso, una mayor proporción de la fase ordenada por cationes en la superficie de la partícula mejora la estabilidad del material activo enfriado a velocidades intermedias y más bajas. La respuesta lineal a frecuencias más bajas está relacionada con el proceso de difusión de iones de litio dentro de los cristalitos y se ajustó utilizando un elemento de CPE, como se describe en el modelo de Bisquert [106], [107].

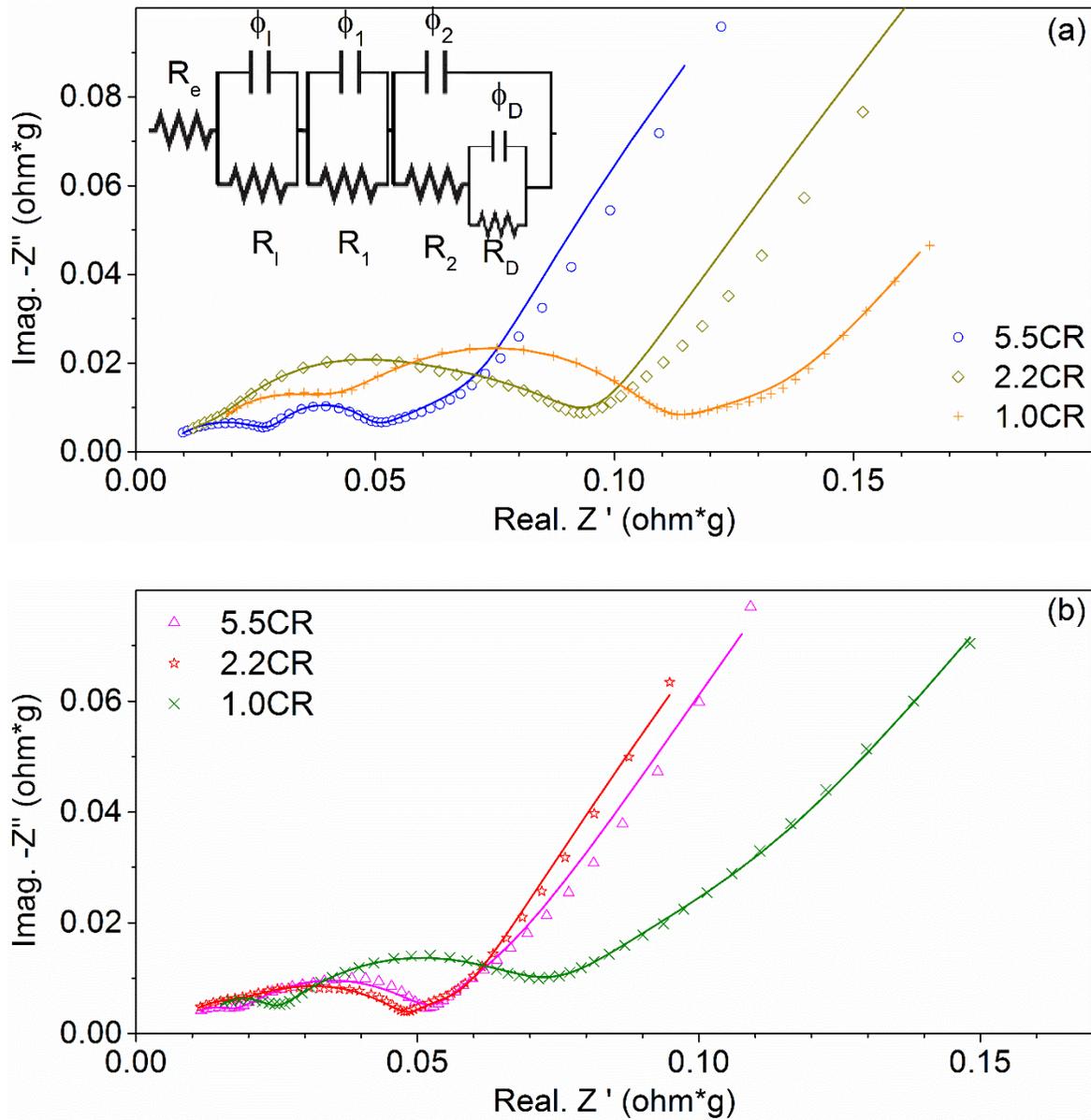


Figura 13. Espectroscopia de impedancia electroquímica después de 28 ciclos en los materiales activos con 50% de carga (a) espinela con 5% de exceso de litio, circuito equivalente insertado. (b) espinela 10% deficiente de litio.

El ajuste de los resultados del EIS se realizó utilizando el circuito equivalente insertado en la Figura 13a. Los parámetros del circuito equivalente se calcularon utilizando las herramientas del software Gamry y se muestran en la Tabla 4. Las capacitancias efectivas

se calcularon según lo descrito por Hirschorn et al. [108]. El tiempo de difusión “ t_D ” es obtenido a partir de los resultados experimentales de EIS, “ t_D ” es el inverso de la frecuencia en la cual empieza la región lineal en los diagramas tipo Nyquist de las medidas de impedancia. Los coeficientes de difusividad ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) se calcularon utilizando la ecuación $D = L^2/t_D$, donde L es la distancia media de difusión de iones de litio, que corresponde al tamaño medio del cristalino de las partículas enumerado en la Tabla 1, y “ t_D ” es el tiempo de difusión listado en la Tabla 4 [107]. Para las espinelas con exceso de litio, la resistencia a la transferencia de carga de la fase externa (R_1) muestra un ligero aumento al disminuir la velocidad de enfriamiento. Esto podría estar relacionado con la baja conductividad electrónica de la fase de espinela con catión ordenado ($P4_332$) formada en materiales activos enfriados a bajas velocidades. Por otro lado, en la espinela deficiente en litio, la resistencia a la transferencia de carga mostró una ligera disminución a velocidades de enfriamiento intermedias debido a la presencia de la fase de espinela con cationes desordenados ($Fd\bar{3}m$) y sin gran precipitación de impurezas. Aunque se obtuvieron menores diferencias en la resistencia de transferencia de carga de la fase externa (R_1), se observó una mayor variación de la resistencia de transferencia de carga para la fase interna (R_2) en la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias. Para este material activo, la fase interna muestra la menor resistencia de transferencia de carga, lo que sugiere que la segunda fase tiene una conductividad electrónica superior debido a la movilidad electrónica superior en la fase desordenada de cationes presente en este material activo [137].

La difusividad de los iones litio fue superior para las muestras enfriadas a velocidades intermedias. Esto podría estar relacionado con el orden cristalográfico superior y los mayores parámetros de red, como se mostró en el filtro de los planos cristalográficos de las

imágenes TEM y en el refinamiento de los patrones de difracción de la Tabla 1. Para este material la tortuosidad para la difusión de iones de litio disminuye y los espacios de difusión aumentan. Los valores de difusividad encontrados por EIS son similares a los valores anteriores reportados, entre 10^{-10} y 10^{-16} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [15]. La capacidad de respuesta a la velocidad de ciclado, superior para la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias puede relacionarse con la baja resistencia de transferencia de carga y la alta difusividad. Además, las propiedades del material activo pueden mejorarse realizando un tratamiento térmico adecuado y utilizando velocidades de enfriamiento intermedias, para obtener un orden de plano cristalográfico elevado, reteniendo la estructura desordenada de cationes sin precipitación de impurezas.

Tabla 4 Parámetros eléctricos obtenidos del ajuste de la EIS.

Parámetro	L_{1.05}MNO- 5.5CR	L_{1.05}MNO- 2.2CR	L_{1.05}MNO- 1.0CR	L_{0.9}MNO- 5.5CR	L_{0.9}MNO- 2.2CR	L_{0.9}MNO- 1.0CR
Re (ohm g)	5.25×10^{-03}	4.63×10^{-03}	8.09×10^{-03}	6.73×10^{-03}	5.31×10^{-03}	8.11×10^{-03}

R ₁ (ohm g)	25.00x10 ⁻⁰³	7.30x10 ⁻⁰³	15.80x10 ⁻⁰³	6.86x10 ⁻⁰³	5.75x10 ⁻⁰³	7.40x10 ⁻⁰³
C _{1ef} (μFg ⁻¹)	2.50x10 ⁺⁰³	1.34x10 ⁺⁰³	1.62x10 ⁺⁰³	1.66x10 ⁺⁰³	2.22x10 ⁺⁰³	2.00x10 ⁺⁰³
t ₁ (s)	6.23x10 ⁻⁰⁵	0.98x10 ⁻⁰⁵	2.55x10 ⁻⁰⁵	1.14x10 ⁻⁰⁵	1.28x10 ⁻⁰⁵	1.48x10 ⁻⁰⁵
R ₁ (ohm g)	1.65x10 ⁻⁰²	2.80x10 ⁻⁰²	4.27x10 ⁻⁰²	3.37x10 ⁻⁰²	2.85x10 ⁻⁰²	3.57x10 ⁻⁰²
C _{1ef} .(μFg ⁻¹)	4.44x10 ⁺⁰⁵	1.06x10 ⁺⁰⁴	2.91x10 ⁺⁰⁴	1.99x10 ⁺⁰⁴	59.70x10 ⁺⁰⁴	4.66x10 ⁺⁰⁴
t ₁ (s)	7.30x10 ⁻⁰³	0.30x10 ⁻⁰³	1.24x10 ⁻⁰³	0.67x10 ⁻⁰³	0.17x10 ⁻⁰³	1.66x10 ⁻⁰³
R ₂ (ohm g)	5.33x10 ⁻⁰²	2.81x10 ⁻⁰²	2.43x10 ⁻⁰²	2.36x10 ⁻⁰²	0.72x10 ⁻⁰²	5.81x10 ⁻⁰²
C _{2ef} .(μFg ⁻¹)	1.54x10 ⁺⁰⁷	1.24x10 ⁺⁰⁵	5.69x10 ⁺⁰⁷	7.86x10 ⁺⁰⁷	4.28x10 ⁺⁰⁷	8.37x10 ⁺⁰⁷
t ₂ (s)	8.20x10 ⁻⁰¹	3.49x10 ⁻⁰³	1.39	1.86	0.31	4.86
R _D (ohm g)	2.32	2.06	2.02	2.57	1.20	1.63
C _{Def} (μFg ⁻¹)	1.46x10 ⁺⁰⁸	0.51x10 ⁺⁰⁸	6.67x10 ⁺⁰⁸	1.56x10 ⁺⁰⁸	2.10x10 ⁺⁰⁸	3.43x10 ⁺⁰⁸
t _D (s)	51.10	36.10	71.10	36.70	5.05	37.30
Difusividad (cm ² s ⁻¹)	4.02x10 ⁻¹³	7.74x10 ⁻¹³	7.11x10 ⁻¹³	5.22x10 ⁻¹³	13.00x10 ⁻¹³	5.95x10 ⁻¹³
Bondad del ajuste	5.68x10 ⁻⁰⁴	1.06x10 ⁻⁰²	6.26x10 ⁻⁰⁵	2.78x10 ⁻⁰⁴	7.95x10 ⁻⁰⁵	9.19x10 ⁻⁰⁵

2.4 Conclusiones parciales del efecto del control de la velocidad de enfriamiento y contenido de Li en la espinela Li_xMn_{1.6}Ni_{0.4}O₄

La espinela deficiente de litio enfriada a 2.2CR muestra un mejor desempeño electroquímico reteniendo el 83% de la capacidad a 10C en velocidad de descarga y reteniendo el 93.5% de la capacidad después de 100 ciclos a 0.5C. Este desempeño puede relacionarse con los parámetros de red más grandes, el alto orden cristalográfico y la retención de la estructura desordenada de cationes, sin precipitación de impurezas. En este estudio intentamos demostrar que se podría realizar un proceso de recocido estructural

adecuado y simple si se controla la velocidad de enfriamiento y cómo estos parámetros pueden influir en la respuesta electroquímica de las muestras. Además, a diferencia de los informes anteriores, encontramos que los materiales de espinela deficientes en litio pueden exhibir un mejor desempeño que los materiales en exceso de litio si la velocidad de enfriamiento se optimiza para conservar los altos parámetros de la red sin la precipitación de impurezas.

Debido a los tamaños de partícula en el orden de las micras y el buen desempeño en capacidad y conductividad, se considera usar las espinelas enfriadas a velocidades intermedias para la conformación del material compuesto.

3 Capítulo 3

Desarrollo de materiales con estructura tipo olivina, efecto de la morfología y la adición de dopantes sobre la estabilidad y capacidad de almacenamiento de energía

Resumen

Se controla la morfología de la olivina de hierro mediante la síntesis solvotérmica, explorando dos rutas diferentes. En la síntesis mediante la fase preforma de Li_3PO_4 , se obtiene una olivina LiFePO_4 con morfología de nanoplacas bien definida y crecimiento preferencial en el plano bc, la cual presenta un incremento en el potencial de descarga en 0.2V, con respecto a la olivina sintetizada en una sola etapa. En la síntesis de una sola etapa, se obtienen nanoplacas con crecimiento preferencial en el plano ac y una mayor capacidad de descarga (155 mAhg^{-1}). Por ambos métodos de síntesis se obtiene una retención de la capacidad superior al 99% después de 25 ciclos.

La olivina de manganeso dopada con vanadio se sintetizó en una sola etapa, debido a que se presenta una menor formación de impurezas, obteniendo mayor capacidad de descarga. Diferentes materiales de la estructura de tipo olivino de $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ y 0.15) se sintetizaron exitosamente mediante métodos solvotérmicos en etilenglicol. El efecto de la incorporación de vanadio en el desempeño de LiMnPO_4 se investigó sistemáticamente mediante difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, mediciones de carga/descarga, voltametría cíclica y pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica. El control de la inserción de vanadio en sitios 4c dentro de los sitios octaédricos, el tamaño de las partículas, la morfología y la

conductividad deseada, se logró mediante un tratamiento térmico adecuado. Las imágenes de TEM mostraron tamaños de partículas de 100 nm y un espesor de recubrimiento de carbono de entre 3-4 nm. La inserción de vanadio aumenta el tamaño de las vías de difusión de iones de litio y las cargas libres en la estructura LiMnPO_4 . Por esta razón, los materiales dopados exhiben una conductividad iónica y electrónica superior al material no dopado. En consecuencia, el material del cátodo $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ puede retener más del 60% de su capacidad cuando se descarga a una velocidad de 5C. El olivino dopado con vanadio exhibió una capacidad de 126 mAhg^{-1} a 0.2C y una buena estabilidad en ciclado.

3.1 Introducción

Con el fin de mejorar el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de energía, se han realizado investigaciones para aumentar la densidad de energía, la estabilidad y la capacidad en velocidad de ciclado de las baterías de iones de litio. Se han implementado estrategias como el control de la morfología, la reducción del tamaño de partícula, la modificación estructural y la sustitución parcial del metal de transición con elementos dopantes, con el fin de obtener materiales activos con un desempeño superior en aspectos que incluyen la estabilidad, la conductividad iónica y conductividad electrónica [34], [50]. Debido a la alta estabilidad estructural y la densidad de energía (170 mAhg^{-1}) de las olivinas del tipo LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$), los materiales de olivino se han estudiado ampliamente [10], [138]. Actualmente, LiFePO_4 con estructura tipo olivina ha ganado gran interés debido a su alta capacidad teórica, baja toxicidad, estabilidad superior, bajo costo y eficiencia coulombica alta [23]. Sin embargo, la olivina LiFePO_4 presenta algunos inconvenientes, como la difusión preferencial en una de sus direcciones cristalográficas y el bajo voltaje de descarga (3.2-3.4 V vs. Li / Li^+) en comparación con otros materiales del

cátodo, como es el caso de las espinelas [23]. Los materiales activos con estructura tipo espinela presentan una difusión en 3D y potenciales de 4.0 y 4.7 V vs. Li / Li⁺ [10], [139]. Por lo tanto, se han realizado estudios para controlar el tamaño de las partículas, la morfología y el crecimiento con orientación cristalográfica, de los cristales del tipo de olivino LiFePO₄ para reducir la distancia de difusión y con ello el tiempo de intercalación de los iones de litio [23], [52].

El material con estructura tipo olivina LiMnPO₄, es de los más prometedores debido a su voltaje de descarga superior (4.0-4.1V vs. Li / Li⁺) y mayor capacidad teórica (171 mAhg⁻¹) con respecto a LiFePO₄ (170 mAhg⁻¹) [140]. De igual manera, para controlar el tamaño de partícula y la dirección de crecimiento del LiFePO₄, con estructura tipo olivina, se han desarrollado procesos de síntesis solvotérmicos, obteniendo materiales con alta estabilidad y capacidades en velocidad de ciclado 10 C sin perder más del 80% de la capacidad [23]. En consecuencia, este tipo de síntesis también se ha implementado para las olivinas de LiMnPO₄, para reducir el tamaño de partícula y la distancia de difusión de los iones de litio [140]. Sin embargo, sigue habiendo inconvenientes a pesar del alto potencial de descarga de LiMnPO₄. Estos incluyen una alta resistencia electrónica y una baja conductividad iónica, que restringen el rendimiento de este material activo, especialmente en términos de velocidad de ciclado [141]. Además, en el olivino de manganeso, la estabilidad estructural se ve fuertemente afectada por la deformación de cizallamiento generada por el alargamiento de la distancia de enlace, durante el proceso de desintercalación e intercalación de los iones litio [142]. Para resolver estas desventajas, se ha propuesto la sustitución parcial de manganeso con iones metálicos. Esto podría mejorar la estabilidad y la conductividad de los materiales activos [143]. Esta estrategia se ha implementado con

éxito para el olivino LiFePO_4 . Por ejemplo, Liu et al. [144] encontró que el dopaje con un heteroátomo como Ti, Zr, V, Nb y W podría mejorar el rendimiento de LiFePO_4 a alta corriente, debido a la ampliación del volumen de la red que proporciona más espacio para la transferencia de iones de litio. Resultados similares fueron encontrados por Zhang et al. [145] durante el dopaje de olivina LiFePO_4 con vanadio. Wu et al. [146] sintetizó un LiFePO_4/C multidopado con iones Mn, V y Cr. Encontrando que esos materiales exhibían una respuesta en velocidad de ciclado mejor que el olivino de LiFePO_4/C sin dopaje, debido a la mejora de la reactividad de los electrodos mediante el multidopaje, particularmente a altas velocidades de ciclado. Jin et al. [23], [50] y Ma et al. [147] también encontraron que la introducción de vanadio en partículas de LiFePO_4 recubiertas de carbono condujo a una mejora significativa en la respuesta en velocidad de ciclado, lo cual se atribuyó a la formación de otras fases de vanadio como V_2O_3 o $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [147], [148].

Para el caso del olivino de manganeso, pocos trabajos informan la sustitución parcial de manganeso por vanadio, para mejorar el rendimiento electroquímico del material activo. Kellerman y colaboradores [149], [150] realizaron la inserción del vanadio en estado pentavalente dentro de los espacios tetraédricos, sustituyendo principalmente los aniones fosfato. Sin embargo, bajo el estado de oxidación pentavalente, el vanadio sustituye al anión fosfato y la capacidad del material activo disminuye, dado que no tiene lugar ninguna reacción de reducción de óxido de vanadio, durante la intercalación o desintercalación de los iones litio. Mientras tanto, Qin et al. [151] demostraron que cantidades más bajas de vanadio con estados de oxidación de V^{4+} y V^{3+} podrían insertarse en los sitios octaédricos siguiendo una ruta de síntesis adecuada. Su et al. [152] sintetizó la olivina $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ dopada con vanadio, usando un método de reacción en estado sólido convencional.

Encontrando que el dopaje con vanadio mejoró significativamente las propiedades electroquímicas de LiMnPO_4 , y que los materiales estaban en una sola fase cuando el contenido de vanadio (x) era inferior a 0.05. Cuando ese contenido era superior a 0.1, se mostró que los materiales contenían una fase conductora adicional de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. El nivel óptimo de dopaje de vanadio era del 0.1%. Gutierrez et al. [153] sintetizaron la olivina LiMnPO_4 dopada con vanadio mediante un proceso solvotérmico asistido por microondas (MW-ST). Encontrando que V^{3+} substituyó a los iones Mn^{2+} en los espacios octaédricos, mejorando la cinética general del material al disminuir la resistencia de transferencia de carga y aumentar el coeficiente de difusión de los iones litio. Aunque ese trabajo demostró la mejora de la capacidad del material mediante la incorporación de vanadio, desafortunadamente no mostró el papel del dopaje del vanadio en la estabilidad en ciclado y la capacidad de velocidad de ciclado del LiMnPO_4 dopado con vanadio. De forma general, la información publicada sobre el desempeño electroquímico del material activo LiMnPO_4 dopado con vanadio se realiza a velocidades de C muy bajas. Por ejemplo, Dai et al. [154] informaron que el material activo LiMnPO_4 dopado con vanadio puede mantener el 80% de su capacidad hasta el ciclo 50, a velocidades de 0.2C. Sin embargo, cuando el material se evalúa a velocidades de C más altas, la retención de capacidad disminuye drásticamente. Además, los trabajos publicados con respecto al material activo de LiMnPO_4 , no muestran correlación entre los cambios en la red del material inducidos por la incorporación de vanadio y la mejora del desempeño electroquímico.

En este trabajo, la inserción de iones de vanadio en el material activo de olivina de LiMnPO_4 se realizó con el fin de obtener una sustitución parcial de los iones de manganeso presentes en la estructura de olivina. Esta estrategia se propone como una opción prometedora para mejorar el desempeño electroquímico del material activo, dado que la

presencia de vanadio aumenta la conductividad del material y reduce los esfuerzos durante el proceso de ciclado, sin un impacto apreciable en la densidad de energía. Además, la síntesis solvotérmica de LiMnPO_4 permite obtener partículas con una distancia de difusión baja y mejorar la inserción del vanadio dentro de la estructura. Siguiendo esta ruta de síntesis, se puede obtener un material activo de cátodo para baterías de ion-litio con mejor capacidad en velocidad de ciclado y estabilidad. Además, se propone que existe una correlación entre los cambios en los parámetros de red del material, inducidos por la incorporación de vanadio y la mejora del desempeño electroquímico.

3.2 Procedimiento experimental

3.2.1 Síntesis de materiales

La olivina de hierro se sintetizó por métodos solvotérmicos en una sola etapa (llamada LFP/C-1S). Como lo describe L. Wang et al., se parte del acetato de litio dihidratado (Alfa Aesar) y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), en la cual se adiciona de forma consecutiva, el acetato de litio, H_3PO_4 (Panreac Applichem, 85% p/p) y sulfato de hierro, al etilenglicol [52]. La síntesis solvotérmica con morfología controlada en dos etapas, se realizó como lo describe Z. Li et al., sintetizando primero la fase de Li_3PO_4 , la cual se obtiene adicionando gota a gota cantidades estequiométricas de H_3PO_4 (Panreac Applichem, 85% p/p) al $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) pre-disuelto en agua destilada, y luego de extraer la humedad se adiciona $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) en una solución de etilenglicol, para formar la olivina LiFePO_4 (llamada LFP/C-2S) [23]. En ambos casos las soluciones se transfieren a una autoclave precalentada a 180°C , se purga con nitrógeno y se sostiene la temperatura a

180°C por 16 horas, después del calentamiento las partículas se lavan con etanol-agua y se secan en un horno de vacío a 80°C.

$\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.15) con estructura tipo olivina se sintetizó mediante el método solvotérmico de una etapa. Los reactivos fueron de calidad analítica y el agua se destiló dos veces. V_2O_5 (Sigma Aldrich) se usó como fuente de vanadio y se disolvió a 60°C en una solución de agua-ácido oxálico a una relación V_2O_5 : ácido oxálico de (1:3) para obtener oxalato de vanadio (solución azul) [155]. Los productos sintetizados se secaron en horno de vacío a 80°C durante 12h. Para la síntesis de 14.7 mM de $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$, se añadieron gota a gota cantidades estequiométricas de H_3PO_4 (Panreac Applichem, 85%) a $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) pre-disuelto en 50 ml de etilenglicol (EG) a obtener Li_3PO_4 . Posteriormente, se disolvieron secuencialmente $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) y oxalato de vanadio en la solución. La solución se agitó durante 3h y se transfirió a una autoclave precalentada a 180°C. Después de sellar y purgar con nitrógeno, la autoclave se mantuvo a 180°C durante 16 horas. El polvo sintetizado se lavó varias veces en etanol grado absoluto y agua destilada. Finalmente, las partículas se secaron en el horno de vacío a 80°C durante 12 horas para obtener los materiales de síntesis. Aunque algunos materiales activos adicionales se sintetizaron en un disolvente de EG-agua, estos no se presentan en este trabajo, dado que se obtuvo un bajo desempeño del material sintetizado.

3.2.2 *Tratamiento térmico*

Para mejorar la conductividad electrónica del material del activo de cátodo, se generó una capa de carbono en la superficie de las partículas. Para la olivina de hierro, se disolvieron 0.1 g de sacarosa de grado farmacéutico (Panreac Applichem) en 1 ml de agua destilada y 4 ml de acetona. Para la olivina de manganeso se adiciona un 0.2 g de sacarosa a la solución. Después de una homogeneización vigorosa, se añadieron a la solución 0.5 g del material sintetizado. La dispersión se agitó durante 2 horas hasta que se obtuvo una pasta viscosa. La suspensión se mantuvo luego a 80°C durante 2h en un horno de vacío. Finalmente, el polvo se trató térmicamente a 650°C durante 8 horas en atmósfera de argón, con una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹. Aunque se probaron otras temperaturas de tratamiento térmico (600°C y 700°C), los resultados de estos no se muestran en este trabajo, ya que los mejores resultados se obtuvieron en el material tratado térmicamente a 650°C.

3.2.3 *Caracterización de materiales*

La identificación de la fase de olivina se realizó mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X. La espectroscopia Raman se realizó en los materiales sintetizados antes y después del tratamiento térmico, en un microscopio Horiba Jobin Yvon (Labram HR) Nikon (BX41) con un objetivo de 50X, equipado con un láser de longitud de onda de 632nm y filtro 0.3D. Los patrones de difracción de rayos X (DRX), se obtuvieron en el material activo después del tratamiento térmico, utilizando un equipo PANalytical en un rango de 2θ de 10-70°. El ángulo de descarga entre el portamuestras y el detector se ajustó a 5°. El patrón de DRX fue analizado por el software High Score Plus. La espectroscopia

fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó en el electrodo del cátodo utilizando un dispositivo (NAP-XPS)-Spects equipado con una fuente monocromática de Al-K α (1486.7eV, 13kV, 100W), La corrección por carga de las energías de enlace se realizó a partir del pico del carbono 1s (284.6 eV). La morfología, el tamaño de las partículas, la distancia interplanar y el espesor de la capa de carbono se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), realizadas con el equipo Tecnai F20 Super Twin TMP equipado con una fuente de emisión de campo y una cámara GATAN US 1000XP-P. Las imágenes TEM se interpretaron utilizando el software de micrografía digital Gatan®. La composición química se determinó mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). El análisis térmico (TGA) se realizó en el material activo después del tratamiento térmico para determinar el contenido de carbono presente en la superficie de la partícula. Las curvas TGA se obtuvieron utilizando un dispositivo TA Instruments modelo Q500, calentando entre 25 y 800°C bajo atmósfera de aire, a una velocidad de barrido de 10°C min⁻¹.

3.2.4 *Caracterización electroquímica*

Los electrodos de cátodo (electrodos de trabajo) se fabricaron mediante el método de Doctor blade, en una lámina de aluminio con una suspensión que contiene 2mg de material activo (80%, incluida la capa de carbono), carbón super P® (10%) y poli (fluoruro de vinilideno) (10%) mezclado en disolvente N-metil-pirrolidona. El revestimiento se secó a 80°C en el horno de vacío durante 12 horas, obteniéndose electrodos 12 mm de diámetro, con una masa de material activo de aproximadamente 2 mg cm⁻². Las semiceldas se ensamblaron en "celdas tipo T" con un área de 1.13 cm², utilizando una lámina de litio

como electrodos de referencia y contra electrodo, y microfibras de vidrio (Whatman GF/D) como separador. El electrolito se preparó utilizando LiPF_6 1M, disuelto en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) con una relación en peso de (1:1). Todas las semiceldas se ensamblaron en una cámara de atmosfera inerte MBraun en atmósfera de argón, con contenidos de oxígeno y humedad menores a 1ppm. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 302N y un potenciostato Gamry 600. La prueba de ciclado se realizó a 0.5C (80mA g^{-1}) para la olivina de hierro, y a 0.2C (30mA g^{-1}) para la olivina de manganeso, y en la olivina de manganeso se realizó una espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) después del ciclo 15 en estados de carga de 0, 50 y 100%, en el rango de frecuencia de 20 kHz a 100 mHz, utilizando una amplitud sinusoidal de 10mV. Las curvas de voltametría cíclica (VC) se realizaron a tasas de barrido de 0.1, 0.2, 0.5 y 1mVs^{-1} en un rango de voltaje de 2 V a 4.5 V para la olivina de hierro y de 2.2 V a 5V para la olivina de manganeso. Finalmente, la retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga se realizó a velocidades de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 y 10 C. Las medidas EIS se ajustaron utilizando el software Gamry Echem Analyst.

3.3 Control de la morfología de la olivina de hierro LFP mediante la ruta de síntesis

3.3.1 Caracterización de materiales

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las olivinas de hierro con recubrimiento de carbono. Los patrones de difracción muestran la formación de olivinas de LiFePO_4 (ICSD 98-018-1341), con estructura ortorrómbica y grupos espaciales Pnma [156]. A valores de 2θ de 34.13 y 35.32 se observan dos picos adicionales relacionados con

la formación impurezas de $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (ICSD 98-001-7062). La Tabla 1 muestra que las variaciones en los parámetros de red para la olivinas sintetizadas en una y dos etapas, no son significativas y presentan valores similares a los reportados por Y. Dong et al. [156]. La menor intensidad del pico de difracción del plano (020) con respecto al (311) para la olivina sintetizada en dos etapas, es asociado a obtención de una morfología de nanoplacas orientadas en los planos bc [157]. La olivina sintetizada en una etapa muestra una mayor intensidad en el pico de difracción del plano (020) con respecto al plano (311), lo que indica que se obtiene una morfología de nanoplacas orientada en los planos ac [157]. Por otro lado, para la olivina sintetizada en dos etapas se observan picos de difracción más delgados lo cual indica un mayor orden cristalográfico.

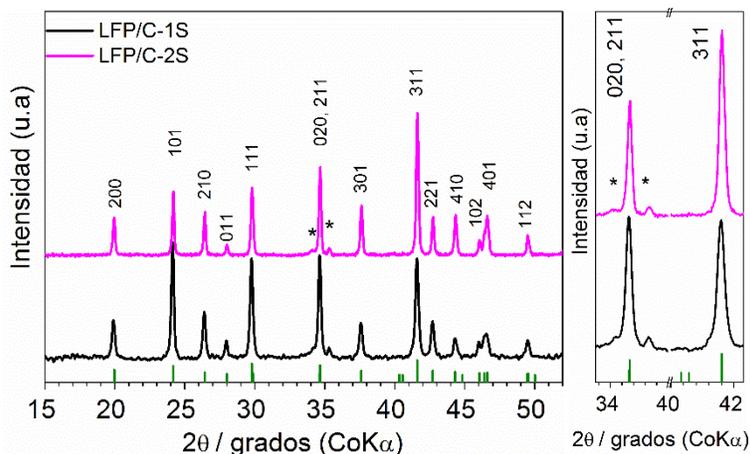


Figura 1. Patrones de DRX de los olivinos de hierro recubiertos con carbono obtenidos por diferentes rutas de síntesis, impurezas (*).

Tabla 1. Parámetros de red de las olivinas recubiertas con carbono, calculados a partir del refinamiento de los patrones de DRX que se muestran en la Figura 1.

Material	Parámetro de red a (Å)	Parámetro de red b (Å)	Parámetro de red c (Å)	Volumen de celda V	Bondad del ajuste
----------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	----------------------	-------------------

	(\AA^3)				
LFP/C-1S	10.32	6.00	4.70	291.21	0.90
LFP/C-2S	10.33	6.00	4.69	290.74	1.05

La Figura 2 muestra las imágenes TEM de las olivinas de hierro recubiertas con carbono, sintetizadas en una etapa y dos etapas. La olivina sintetizada en una sola etapa muestra una morfología de nanoplacas similar la obtenida en trabajo previos, las cuales tienen crecimiento preferencial en el plano ac [52]. Con la síntesis en dos etapas, partiendo de la fase preforma de Li_3PO_4 se obtiene una morfología de nanoplacas similar a la reportada por Z. Li et al., las cuales presentan crecimiento preferencial en el plano bc [23]. Para la olivina sintetizada en dos etapas se obtiene nanoplacas con dimensiones alrededor de 125 nm - 98 nm (largo – ancho). En la olivina sintetizada en una etapa se obtienen nanoplacas con dimensiones alrededor de 100 nm – 70 nm (largo - ancho). Los espesores de la capa de carbono para ambas olivinas se encuentra en el rango de 2-3nm, el cual es el ideal para mejorar la conductividad electrónica sin limitar en gran medida la difusión de los iones litio al interior de las partículas [23]. El porcentaje de carbono calculado mediante TGA es alrededor de un 2.8%. Aunque la dirección de crecimiento de las nanoplacas cambia con la ruta de síntesis, por ambas rutas de síntesis se logra un buen control de la morfología. De igual manera, el bajo porcentaje de carbono de la capa superficial, permite incrementar la conductividad electrónica del material activo sin reducir en gran medida el porcentaje de la fase intercaladora de iones litio.

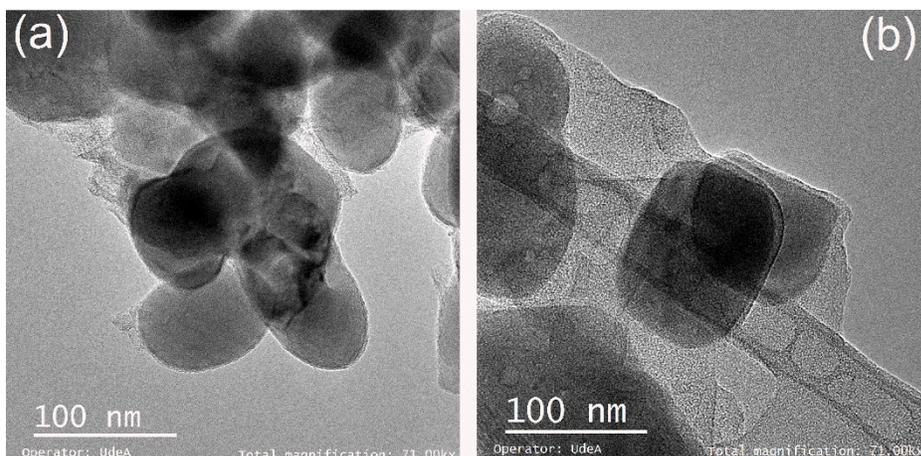


Figura 2. Imágenes TEM de los materiales activos. (a) Imagen TEM LFP/C-1S y (b) Imagen TEM LFP/C-2S.

3.3.2 *Desempeño electroquímico*

La Figura 3 muestra el desempeño electroquímico de las olivinas sintetizadas en una y dos etapas. El perfil de descarga de la Figura 3a muestra una platea para las olivinas sintetizadas en una y dos etapas es de 3.2 y 3.4 V vs Li/Li⁺, respectivamente. La olivina sintetizada en una etapa, presenta una mayor capacidad de descarga con respecto a la olivina sintetizada en dos etapas. En la Figura 3b se muestra una retención de la capacidad superior al 99% después de 25 ciclos para las olivinas sintetizadas por ambas rutas. El mayor potencial de descarga para la olivina sintetizada en dos etapas, mediante la fase preforma de Li₃PO₄, se debe al mayor control de la morfología de las nanoplacas y el orden cristalográfico superior, reduciendo de esta manera el trabajo requerido para la intercalación y desintercalación de los iones litio [23]. La mayor capacidad de descarga de la olivina LFP/C-1S, se debe a la menor formación de impurezas durante la síntesis, obteniendo un material con un mayor número de sitios activos para la intercalación de los iones litio. La alta retención de la capacidad durante el ciclado, indica que para ambas

olivinas se obtiene una buena estabilidad de la fase de olivina durante litiación y deslitiación.

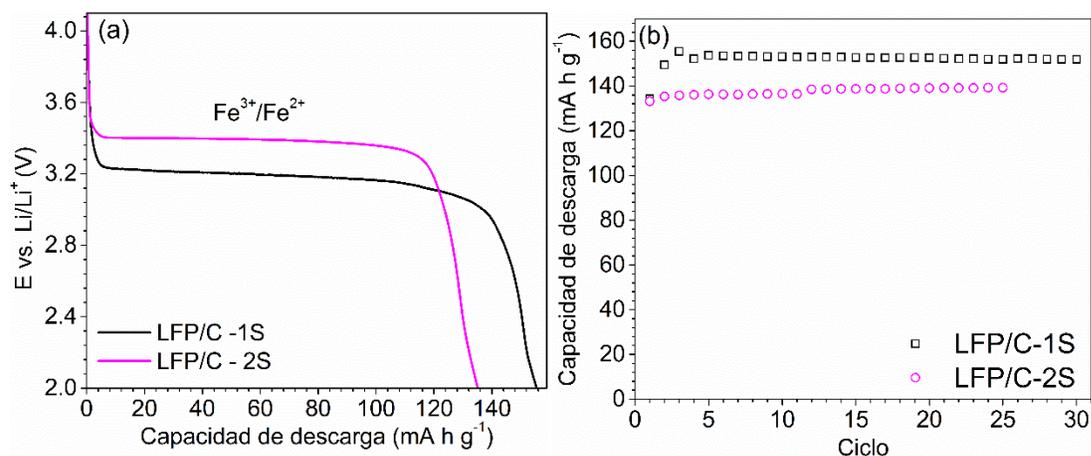


Figura 3. Desempeño electroquímico de los olivinos de hierro (a) Perfil de descarga en el primer ciclo a 0.5C. (b) Estabilidad en ciclado a una velocidad de 0.5C.

Para una mejor comprensión del cambio en el potencial de descarga con la ruta de síntesis y ver el cambio de la cinética y reversibilidad de los procesos durante la litiación y deslitiación de la estructura de la olivina, se realizaron voltametrías cíclicas (VC) a diferentes velocidades de barrido, después del ciclo 25. Las curvas VC de los materiales activos realizados a una velocidad de barrido de 0.2mVs^{-1} se presentan en la Figura 4a. Se observan picos de óxido-reducción, alrededor de 3.5 V vs. Li/Li^+ . Los picos observados están relacionados con procesos de óxido-reducción del hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) en el material activo [158]. La diferencia de los potenciales de los picos de corriente de oxidación y reducción son de 0.92 y 0.23 para las olivinas sintetizadas en una etapa y en dos etapas, respectivamente. Los menores delta de potencial para la olivina LFP/C-2S, están directamente relacionados con un menor trabajo y una mayor reversibilidad de los procesos de óxido-reducción [102][158]. Por otro lado, los picos de óxido-reducción más anchos

para la olivina LFP/C-1S, indican una alta polarización del electrodo y mayor variación del trabajo requerido para la intercalación y des-intercalación de los iones litio [158] [159]. A pesar de que la olivina obtenida en 2 etapas presenta una menor capacidad de descarga con respecto a la olivina obtenida en una etapa, posiblemente debido a la menor pureza de la fase intercaladora de iones, el mejor control de la morfología permite reducir el trabajo para la intercalación de los iones litio incrementando el voltaje de descarga del material activo del cátodo. La Figura 4b muestra un diagrama de Randles-Sevcik para las muestras analizadas en la VC. Existe una relación lineal entre las corrientes pico anódicas y la raíz cuadrada de las velocidades de barrido. La pendiente extraída de las líneas está relacionada con el coeficiente de difusión aparente de los iones de litio, como se describe en la ecuación (1) [102].

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} C_{Li} A D_{Li}^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Donde, I_p es el valor de corriente pico anódico (A), n es el número de electrones transferidos durante la reacción de oxidación (1); A es el área del electrodo de trabajo (1.13 cm^2); C_{Li} es la concentración de litio dentro del material activo; v es la velocidad de exploración (V s^{-1}); y D es la difusividad aparente ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) [36, 43, 44]. El coeficiente de difusión es directamente proporcional a la pendiente de la línea recta. La Figura 4a muestra que la olivina de hierro sintetizada en dos etapas tiene un coeficiente de difusión mayor ($10.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) la olivina sintetizada en una sola etapa ($2.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), lo cual puede estar relacionado con un mayor orden cristalográfico y control de la morfología de la olivina obtenida por esta ruta de síntesis [160].

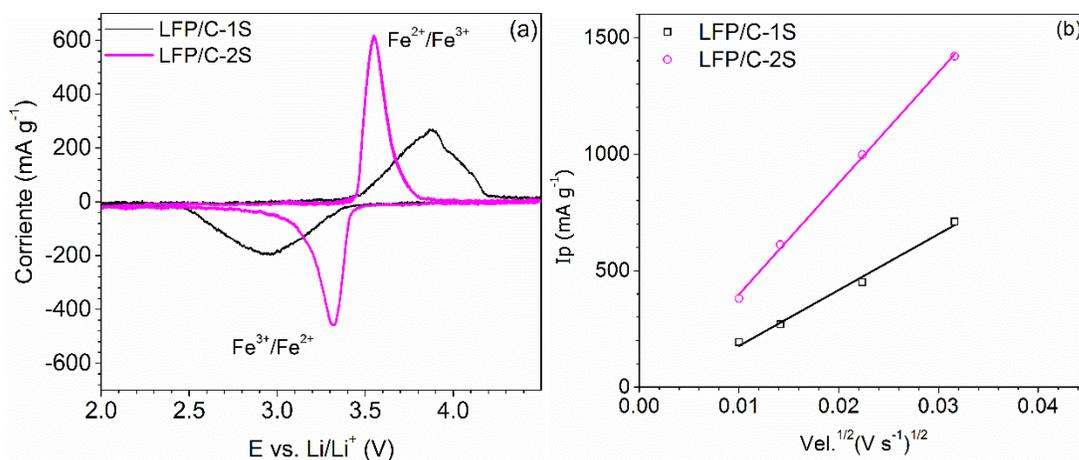


Figura 4. (a) Voltametría cíclica realizadas a 0.2 mV s^{-1} después del ciclo 25. (b) Relación lineal (diagram Randles-Sevcik) pico anódico vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

La caracterización electroquímica muestra que la olivina LFP/C-2S sintetizada en dos etapas, mediante la fase preforma de Li_3PO_4 , presenta un mayor potencial de descarga que la olivina sintetizada en una sola etapa (LFP/C-1S); lo cual está directamente relacionado con un mejor control de la morfología y un mayor orden cristalográfico. Sin embargo, la olivina LFP/C-1S sintetizada en una etapa, presenta una mayor capacidad de descarga, lo cual se asocia a una menor formación de impurezas que puedan disminuir los sitios activos para la intercalación de iones litio. Las olivinas sintetizadas por ambas rutas de síntesis presentan una alta estabilidad en ciclado, reteniendo más del 99% de la capacidad inicial después de 25 ciclos.

3.4 Síntesis de la olivina de manganeso dopada con vanadio para incrementar el desempeño electroquímico del material activo.

3.4.1 Caracterización de materiales

La capa de carbono en la superficie de los materiales activos, se generó mediante la adición de sacarosa y el tratamiento térmico, como se explica en la sección experimental. Esto se hizo para mejorar la conductividad electrónica y proteger las partículas del ataque de electrolitos. Las pruebas de TGA de los materiales activos recubiertos con carbono, realizadas en atmósfera oxidante, mostraron una pérdida de peso relacionada con la combustión del carbono. El porcentaje cuantificado de carbono presente en los materiales fue de $9.04 \pm 0.69\%$ en peso. El contenido de carbono obtenido en el material activo es deseable para asegurar una alta conductividad, dado el bajo tamaño de las partículas de olivino de manganeso [162].

La Figura 5, muestra los espectros de Raman para del olivino de manganeso dopado con vanadio. Las Figuras 5(a) y 1(b), corresponden a muestras sin y con recubrimiento de carbono, respectivamente. La banda más importante a 948 cm^{-1} , presente en todas las muestras, está relacionada con el estiramiento simétrico de los aniones PO_4^{3-} [140]. La frecuencia de oscilación de los grupos fosfato es prácticamente idéntica en los diferentes compuestos, y no hay una diferencia apreciable de la de la molécula AB_4 tetraédrica libre. Esto se debe a que el enlace químico entre el oxígeno y el fósforo es mucho más fuerte que el de otros iones [149]. En la Figura 5a, no se observaron señales adicionales ni hombros en la banda a 948 cm^{-1} , lo que indica una mayor pureza del material de olivino [163]. En los materiales con recubrimiento de carbono, Figura 5b, las bandas a 1323 cm^{-1} y 1596 cm^{-1} están asociadas con carbono desordenado (banda D) y grafítico (banda G). Existe una

relación entre la conductividad electrónica del recubrimiento de carbono y la proporción de bandas D y G (I_D/I_G) [4], [164]. Se espera que la muestra con el recubrimiento de carbono con la relación I_D/I_G más baja exhiba una conductividad electrónica más alta, debido al mayor contenido de carbono grafítico [165]. La Tabla 2 muestra la relación de bandas D y G calculada a partir de los espectros de Raman. Como se puede ver, la relación (I_D/I_G) de las muestras es menor a la unidad lo que indica un buen grado de grafitización y por ende una buena conductividad electrónica.

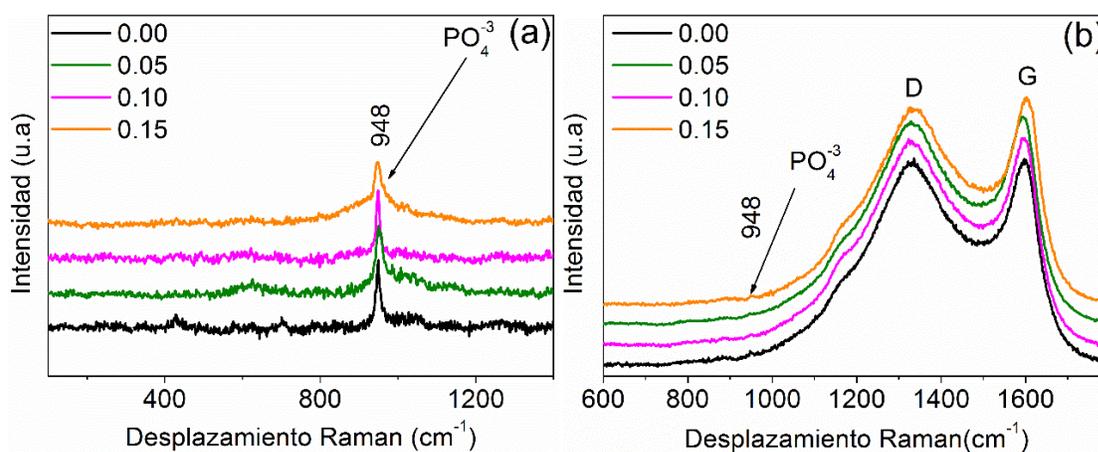


Figura 5. Espectro Raman del olivino de manganeso con diferentes fracciones de vanadio (0.00-0.15). (a) y (b) sin y con capa de carbono, respectivamente.

Tabla 2. Relación de las bandas D y G del espectro Raman de los materiales recubiertos con carbono, mostrados en la Figura 5b.

Vanadio (fracción molar)	I_D/I_G	Desviación estándar
0.00	0.9904	0.0033
0.05	0.9715	0.0039
0.10	0.9278	0.0331
0.15	0.9502	0.0025

La Figura 6 muestra los patrones de DRX de los olivinos recubiertos con carbono. Como se muestra en el patrón, el material se puede indexar a LiMnPO_4 con estructura ortorrómbica y grupos espaciales $Pnma$ (ICSD No. 97763), donde el manganeso y el vanadio ocupan los sitios 4c en espacios octaédricos [140]. Algunos picos adicionales etiquetados con el símbolo "*", que no corresponden a la estructura de olivina deseada, aparecen en los materiales con inserción de vanadio a valores de 2θ de 27.0° y 28.9° . Esos picos están relacionados con la presencia de la fase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD No. 96962.) [152]. La Tabla 3 muestra los parámetros de red de las muestras de olivino recubiertas de carbono, calculadas a partir del refinamiento de los patrones de DRX con el software High Score Plus. Como se puede ver, cuando se agrega vanadio, las distancias de la red a, b, c se agrandan con respecto a la fase de LiMnPO_4 . Además, el zoom en los DRX para los planos (111) y (311) se muestran en la Figura 6, lo que evidencia el cambio en los parámetros de la red. El mayor cambio se observó para la dirección c de la celda unitaria. Sin embargo, con un dopaje de vanadio superior al 10%, la distancia c se reduce ligeramente debido probablemente al incremento de la tensión de la red y por la precipitación de la fase $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; Mientras que las distancias a y b permanecen casi constantes. Un efecto similar para el material activo LiMnPO_4/C dopado con V fue obtenido por Su et al. [20]. Los cambios en los parámetros de red demuestran que la estructura se dopó con vanadio. Además, no se producen cambios adicionales en el volumen de la celda unitaria con adiciones de vanadio superiores al 10%. Como resultado, se obtiene una distorsión de la red y un aumento en el volumen total con la inserción de vanadio. La distorsión de la red en el material dopado se debe probablemente a la sustitución parcial de los iones Mn^{2+} por V^{2+} y V^{3+} . El radio iónico de los iones V^{2+} y V^{3+} es de 0.93 \AA y 0.78 \AA respectivamente. Al

compararlos con los radios iónicos de Mn^{2+} (0.81 Å), pueden ocurrir algunos cambios en las distancias de la red normal, debido al dopaje [152], [154]. En consecuencia, la incorporación de V^{2+} y V^{3+} puede inducir, respectivamente, la ampliación y el encogimiento de los parámetros de la red, y se pudo observar experimentalmente un aumento en el volumen total de la celda unitaria. De acuerdo con esos resultados, se espera un proceso de intercalación más fácil de iones litio en la red, y como consecuencia, el material puede exhibir un mejor desempeño electroquímico al aumentar el dopaje con vanadio. Es importante tener en cuenta que no se detectaron picos de difracción relacionados con el carbono, lo que se debe posiblemente a que el carbono residual es amorfo o que la capa de carbono de las partículas es muy delgada. El tamaño de la cristalita de todas las muestras de olivino sintetizado, determinado mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico (020), estuvo entre 17 y 33 nm. Este valor está de acuerdo con el esperado para esta ruta de síntesis [166].

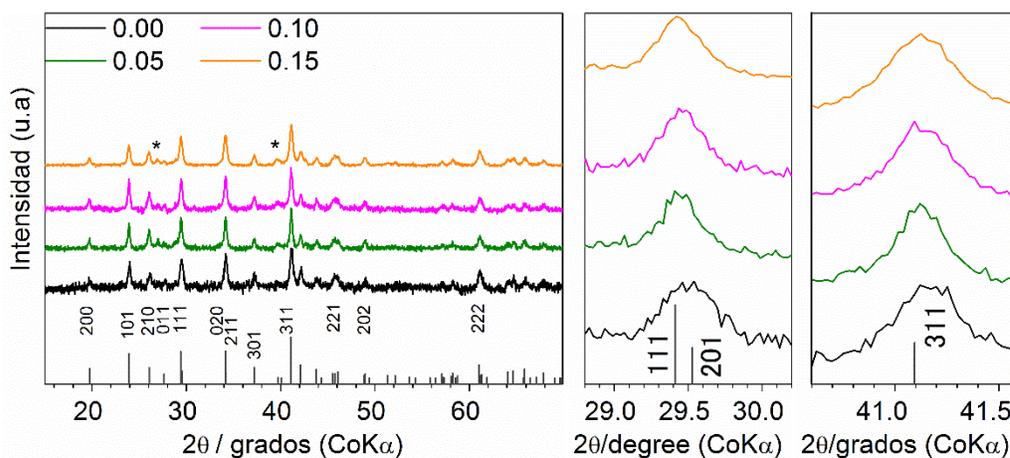


Figura 6. Patrones de DRX de los olivinos de manganeso recubiertos con carbono y dopados con diferentes fracciones molares de vanadio ($x = 0.00-0.15$).

Tabla 3. Parámetros de red de las olivinas recubiertas con carbono, $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x=0.0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.15$), Calculados a partir del refinamiento de los patrones de DRX que se muestran en la Figura 6.

Vanadio (fracción molar)	Tamaño de cristal (nm) (020)	Parámetro de red <i>a</i> (Å)	Parámetro de red <i>b</i> (Å)	Parámetro de red <i>c</i> (Å)	Volumen de celda V (Å ³)	Bondad del ajuste
0.00	25.4	10.432	6.094	4.736	301.080	0.85
0.05	29.9	10.431	6.100	4.744	301.850	0.78
0.10	26.6	10.434	6.100	4.743	301.860	0.65
0.15	24.1	10.434	6.099	4.740	301.640	0.97

El estado de valencia del manganeso y el vanadio en la estructura se determina mediante XPS. Como muestra representativa, para este análisis se eligió material activo con la mayor fracción molar vanadio (0.15), ver Figura 7a. La Figura 7b muestra el espectro XPS de alta resolución en la región Mn2p para el manganeso. Esta medición implica la determinación y ajuste de las energías de enlace para Mn2p_{3/2} ubicado a 641.5 eV, y para Mn2p_{1/2} ubicado a 653.5 eV [167]. Como puede verse, el pico de Mn2p coincide satisfactoriamente con el manganeso en el estado de oxidación de 2⁺. También se puede observar un pico a 646.3 eV, relacionado con una función satelital de Mn²⁺ [167], [168]. Además, la presencia únicamente de Mn²⁺ en la estructura de la olivina se ve corroborada por la diferencia entre los dos componentes del pico de Mn3s, calculada como $\Delta E=5.9$ eV [168].

La Figura 7c, muestra el espectro XPS de alta resolución en la región del pico V2p. De manera similar al manganeso, este pico exhibe un doblete, V2p_{3/2} y V2p_{1/2}, localizados a

516.6 eV y 524.3 eV, respectivamente [152], [169]. El ajuste del pico V2p coincide adecuadamente con el estado de oxidación de vanadio de 3^+ . Por consiguiente, se espera que, de acuerdo con la inserción de vanadio como V^{3+} , el vanadio sustituya los iones de manganeso en los espacios octaédricos. Este resultado difiere del informe de Kellerman y colaboradores [149], donde el vanadio se insertó como un V^{5+} en los espacios tetraédricos, sustituyendo los aniones de fosfato en la estructura de olivino [152], [154]. Además, se observa cierta dispersión en los valores de energía de unión alrededor de 513 y 521 eV en el espectro. Esta característica podría estar relacionada con la presencia de una pequeña cantidad de vanadio en el estado de oxidación 2^+ ; Lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX. Los valores residuales de STD para el refinamiento de alta resolución fueron 1.99 y 1.43 para manganeso y vanadio, respectivamente. La fracción molar de manganeso sustituido por el vanadio calculada a partir del espectro XPS en la Figura 7a fue de 0.17. Este valor concuerda con la adición de vanadio esperada durante el proceso de síntesis. Esta es la razón por la que se observó una estructura de celosía más abierta y un mayor volumen de celdas unitarias en el análisis DRX, dado que V^{2+} tiene un radio iónico mayor (0.93 Å) que Mn^{2+} (0.81 Å) en los espacios estructurales donde se inserta. De igual manera, hay que tener en cuenta que el XPS es una técnica superficial que da información de las primeras capas atómicas de las partículas, a diferencia del DRX que da información promedio de todas las partículas.

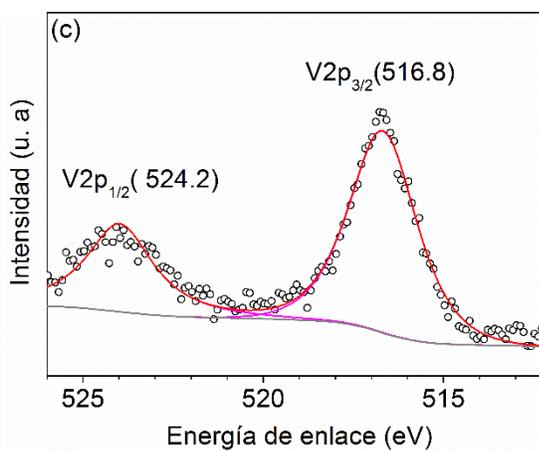
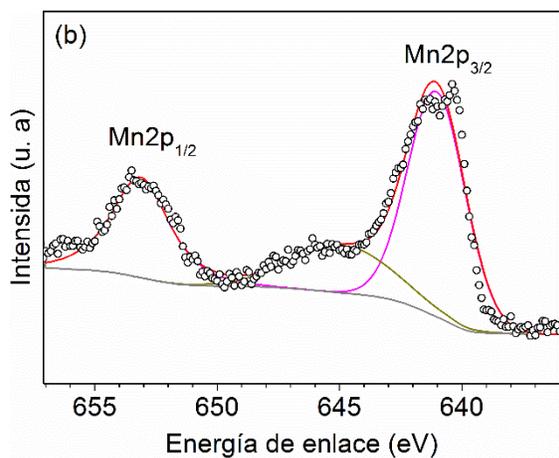
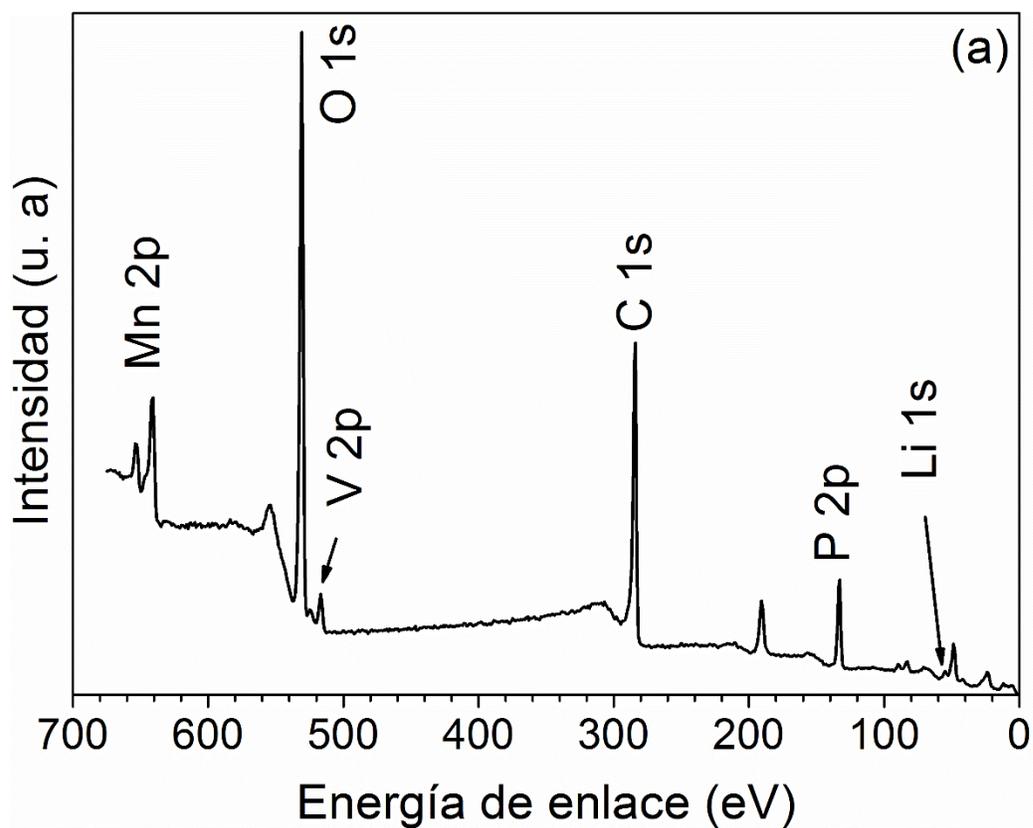
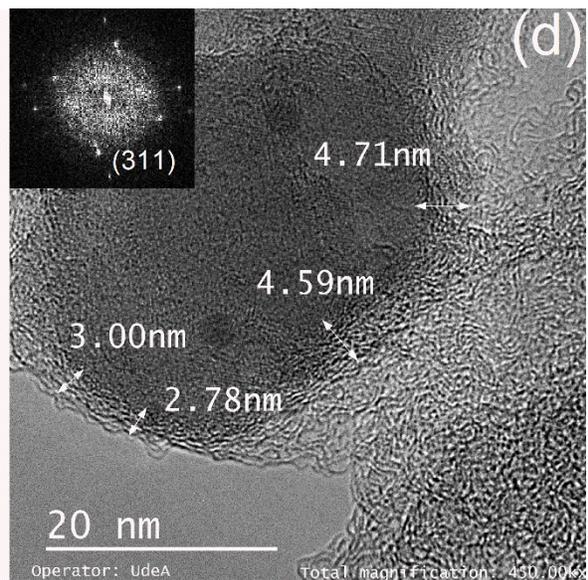
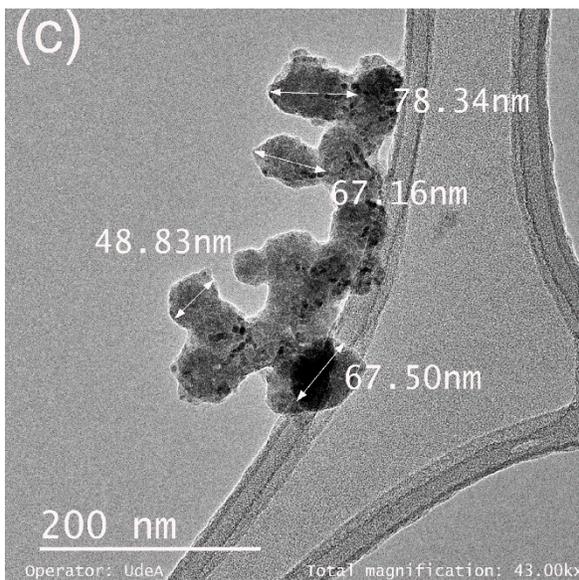
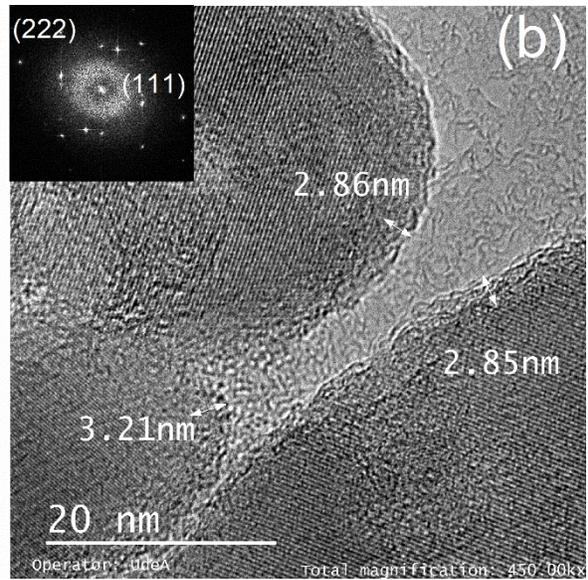
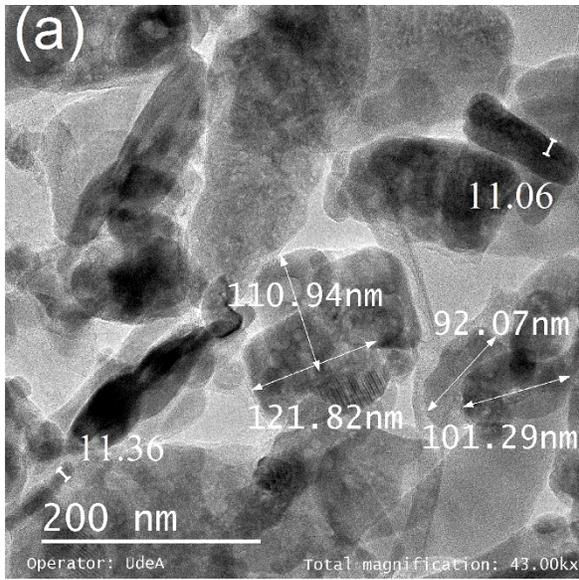


Figura 7. Espectros de XPS para el material activo $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x=0.15$). (a) Espectro de XPS de toda la región. (b) XPS de alta resolución para el pico de manganeso en la región del pico Mn2p (c) XPS de alta resolución para el vanadio en la región del pico V2p.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó para evaluar la morfología, el tamaño de las partículas y el espesor de la capa de carbono en los materiales activos. Las imágenes de TEM se muestran en la Figura 8. Se observó una morfología de nanoplacas con longitud de partícula en el rango nanométrico y una orientación plana de (100), características esperadas para partículas de olivina sintetizadas por métodos solvotérmicos [23]. La Tabla 4 muestra los principales datos extraídos del análisis TEM. Como se puede observar, la longitud de las partículas fue de 60 a 70 nm para el olivino de manganeso dopado con vanadio y entre 90 y 110 nm para el olivino de manganeso sin vanadio. Este resultado indica que la incorporación de vanadio induce una reducción en el tamaño de partícula del material del cátodo activo. El bajo tamaño de partícula exhibido podría compensar la pobre difusividad iónica, de los iones litio en el olivino de manganeso. Esto se debe a que una baja distancia de difusión reduce el tiempo de intercalación de los iones de litio en la estructura, de acuerdo con la ecuación $t_{diff}=l^2/D$ [107], [170]. En las imágenes de TEM también se observa una capa de carbono homogénea con un espesor entre 3 y 4 nm en contacto íntimo con las partículas. Un análisis adicional de las imágenes TEM de alta resolución (Fig. 4b, d, f, j) muestra que las nanoplacas de olivino crecen preferiblemente en las direcciones a y c. La separación d en los planos (311) fue 2.609 y 2.618, 2.619, 2.618 Å para los materiales con 0.0, 0.05, 0.1, 0.15 fracción molar de vanadio, respectivamente. De acuerdo con los resultados de DRX, la inserción de vanadio amplía algunos parámetros de la red y aumenta el volumen total de la red cristalina, y no se producen cambios significativos en los parámetros de la red para dopajes de vanadio superiores al 10%. Estos resultados son consistentes con los informes de la literatura sobre materiales olivinos dopados [24], [171], [172].



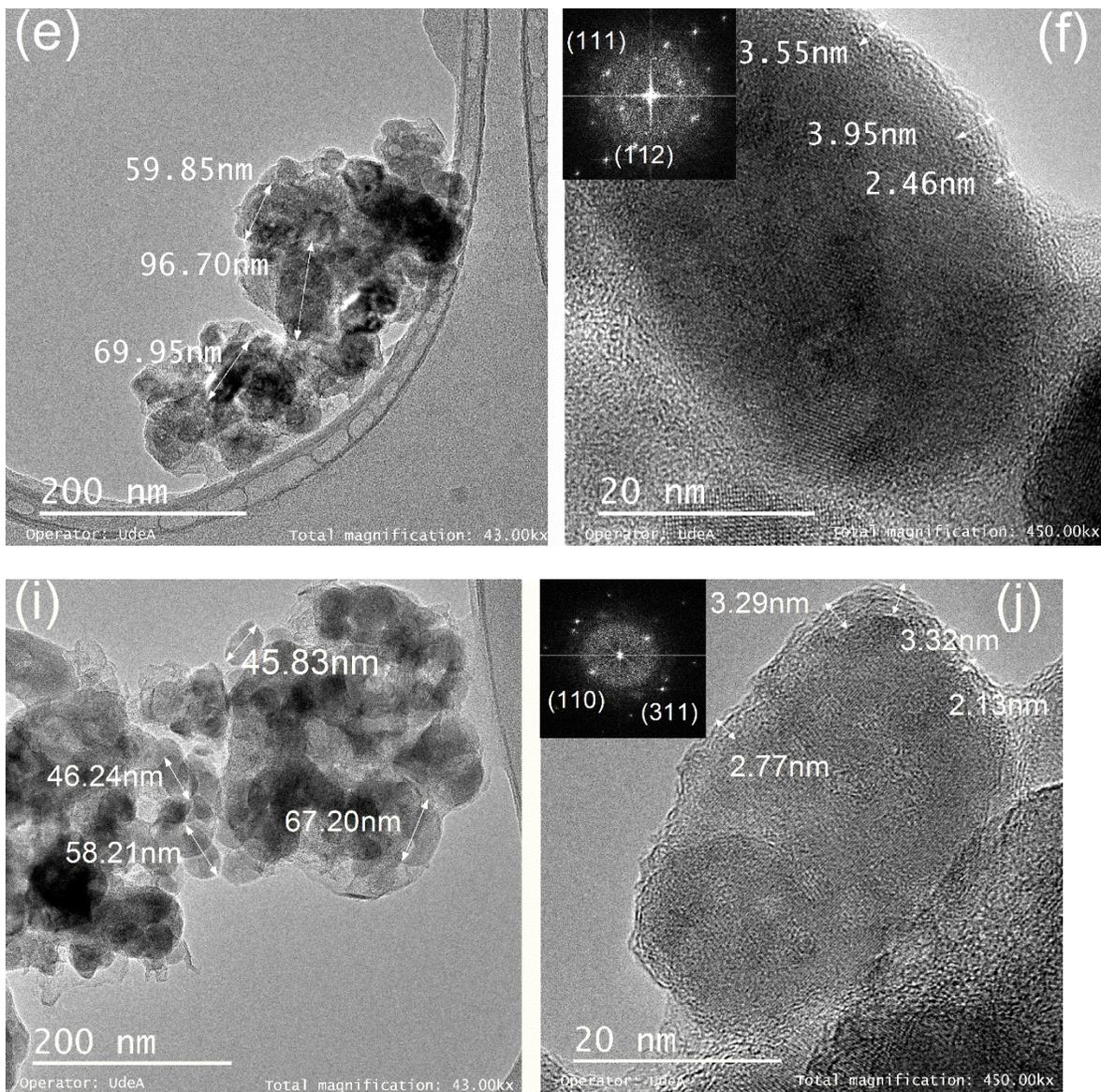


Figura 8. Imágenes TEM de los materiales activos. (a) Imagen TEM y (b) Imagen TEM de alta resolución del material activo sin adición de vanadio. (c) Imagen TEM y (d) Imagen TEM de alta resolución del material activo con una fracción molar de vanadio de 0.05. (e) TEM y (f) Imagen TEM de alta resolución del material activo con una fracción molar de vanadio de 0.1. (i) TEM y (j) Imagen TEM de alta resolución del material activo con una fracción molar de vanadio de 0.15.

Con el fin de obtener una determinación semi-cualitativa del dopaje de vanadio en los materiales de olivino con manganeso, la composición química de las partículas se evaluó mediante EDS. En estos materiales activos, el porcentaje atómico de vanadio encontrado fue 0.55, 0.74 y 1.07 para los materiales activos con 0.5, 0.10 y 0.15 fracciones molares de vanadio, respectivamente, ver Tabla 4. El resultado concuerda con la adición de vanadio durante la síntesis. Logrando una inserción superior de vanadio, en los materiales activos preparados con una alta adición de vanadio durante el proceso de síntesis.

Tabla 4. Tamaño de partícula y espesor de la capa de carbono de los materiales activos. Resultados obtenidos de las imágenes TEM en la Figure 8. Porcentaje atómico de vanadio (V) y fracción de dopaje de vanadio en la olivina $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ calculada por EDS.

X (F. Ad)	X fracción	Separación d (311) (Å)	Longitud (nm)	Espesor (nm)	Espesor de la capa de carbono (nm)
0.00	----	2.6085±0.0035	107.88±10.61	11.16 ± 0.78	3.13±0.55
0.05	0.036	2.6180±0.0020	66.90±5.21	8.60±1.60	3.42±0.57
0.10	0.045	2.6187±0.0033	70.15±18.90	10.13±1.63	3.28±0.36
0.15	0.070	2.6180±0.0020	54.37 ±10.30	----	3.32±0.56

3.4.2 Desempeño electroquímico de los materiales activos

El comportamiento electroquímico general de los materiales activos se presenta en la Figura 9, que muestra los perfiles de carga y descarga y la ciclabilidad de los materiales

activos sintetizados. La Figura 9a muestra el perfil de carga inicial para el material dopado con vanadio 0.15 (la muestra dopada con vanadio 0.15 se tomó como muestra representativa, se obtuvo un perfil de carga similar para las otras muestras) y el perfil de descarga (realizado a 0.2C) de muestras olivino de manganeso con y sin adición de vanadio. Como se puede ver, la curva de carga muestra inicialmente dos mesetas pequeñas a 3.6 V frente a Li/Li^+ y 4.1 V frente a Li/Li^+ , relacionadas con los dos procesos de oxidación de vanadio $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ y $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$, respectivamente [152], [153]. Estos resultados electroquímicos corroboran la inserción del vanadio en el estado de bajo de oxidación (V^{2+}) en los materiales activos dopados, como se sugería previamente mediante los análisis de DRX y XPS. La meseta principal observada en la curva de carga a 4.2 V vs. Li/Li^+ corresponde a la oxidación de manganeso $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Las curvas de descarga exhibieron una meseta principal a aproximadamente 4.0 V vs. Li/Li^+ , correspondiente a la reducción de manganeso $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. Sin embargo, los procesos de reducción de vanadio no se observaron claramente (a excepción de algunas inflexiones detectadas por debajo de 3.6 V vs. Li/Li^+) debido a que estos procesos tienen lugar en el mismo rango potencial que la reducción de iones de manganeso [24], [153]. Además, la capacidad del material aumentó a medida que aumentaba el dopaje con vanadio. Por ejemplo, la capacidad de descarga de los materiales de olivino con adiciones de vanadio de 0, 0.05, 0.1, 0.15 fracciones molares fue de 91.5, 119.5, 126 y 123 mAhg^{-1} , respectivamente. Estos resultados ciertamente muestran que la capacidad aumenta con la adición de vanadio, aunque no hay un aumento en la capacidad cuando la adición de vanadio aumenta de 0.1 a 0.15. Esto podría estar relacionado con la existencia de un límite de sustitución de vanadio en el material, ya que otras fases podrían precipitar durante el proceso de síntesis para adiciones superiores de vanadio [152]. El incremento observado en la capacidad del material activo con la adición

de vanadio puede estar relacionado tanto con la mejora de la conductividad electrónica con respecto a la olivina LiMnPO_4 , como con la migración más rápida de Li^+ por la expansión tridimensional (3D) de la red cristalina de la olivina de LiMnPO_4 , con la inserción de vanadio en la estructura [145], [152], [153].

La Figura 9b, muestra el desempeño en ciclado de los materiales activos a una velocidad de 0.2C. En la literatura, el ciclado de los materiales activos de cátodo de olivina de manganeso se reportan a velocidades muy bajas, como 0.05C [24], [141], [173]. Sin embargo, en el trabajo actual, las pruebas de ciclado se realizaron en condiciones más exigentes y las medias celdas se llevan a cabo a velocidades de 0.2C. Esto se hizo para evaluar el desempeño del material activo del cátodo, en condiciones de uso más reales. Por esta razón, la retención de carga decae rápidamente durante los ciclos de carga/descarga, particularmente para el material de olivina no dopado. Los materiales de olivina de manganeso dopado con vanadio exhibieron una mayor capacidad de descarga que el material sin dopaje. La capacidad de descarga disminuye considerablemente durante los ciclos iniciales para el material activo sin vanadio, es decir, 50% de retención en el ciclo 17. Por otro lado, cuando se agrega vanadio al material activo, retiene la capacidad por encima de ese valor, lo que demuestra que el vanadio mejora la estabilidad de la estructura. Por ejemplo, la muestra con 0.15 de vanadio retiene hasta el 74.4% de la capacidad inicial después del ciclo 50. Las eficiencias coulombicas calculadas a partir de los perfiles de carga/descarga se muestran en el recuadro de la Figura 9b. A pesar de la baja eficiencia coulombica observada en el primer ciclo (aproximadamente 50%), debido a la formación de la película pasiva sobre los materiales activos [174], la eficiencia coulombica aumentó y se volvió casi estable después del ciclo 5. Se obtuvieron eficiencias coulombicas similares para el material sin dopar y dopado con vanadio (aproximadamente 94%).

La degradación de la olivina LiMnPO_4 durante el proceso de carga-descarga, se debe principalmente a la alta deformación anisotrópica, en los enlaces de oxígeno de manganeso (alrededor del 19%) que genera esfuerzos de cizallamiento [142]. En consecuencia, la recombinación de enlaces puede tener lugar y por esta razón, se puede presentar la transformación de fase y la disolución de manganeso podría ocurrir más fácilmente [24], [175]. La rápida disminución de la carga observada en todos los materiales probados en el trabajo actual, podría estar relacionada con la velocidad de ciclado relativamente alta utilizada durante las pruebas, buscando evaluar el desempeño del material activo en condiciones más críticas. En este caso, con una prueba de altas velocidades de C (0.2C), los esfuerzos de corte aumentan debido a la deformación de la anisotropía del enlace manganeso-oxígeno, se produce más transición de fase y disolución de manganeso, perdiendo los lugares activos para la intercalación o desintercalación del litio. Sin embargo, los resultados del trabajo actual muestran que la inserción de vanadio mejora la estabilidad en ciclado y la eficiencia coulombica de la olivina, debido a la mejora de la estabilidad estructural lograda cuando el manganeso fue parcialmente sustituido por el vanadio en la estructura.

La participación de la disolución de manganeso y la degradación de electrolitos durante el ciclo como responsable, en menor medida, de la descomposición de la carga no puede descartarse. Estos problemas han sido reportados en varios trabajos [176]–[179]. Sin embargo, en el trabajo actual esos procesos ocurrirían de manera similar para todos los materiales activos, porque todas los materiales activos se analizaron en las mismas condiciones. Aurbach y sus colegas investigaron la posible disolución de Li, Mn y P del material de C- LiMnPO_4 durante el envejecimiento en EC-DMC 1:2/ LiPF_6 1.5M, la cantidad total de iones disueltos Li, Mn y P después de 7 semanas es inferior al 0.015%.

Encontraron que la reactividad de C-LiMnPO₄ es mucho menor que el material activo LiFePO₄ [176], [177]. También encontraron poca cantidad de LiF y PF₅, que comúnmente se forman por descomposición de los electrolitos. En consecuencia, concluyen que las partículas de C-LiMnPO₄ son notablemente menos reactivas hacia las especies de solución en el electrolito compuesto por solventes de carbonato de alquilo/LiPF₆ [178].

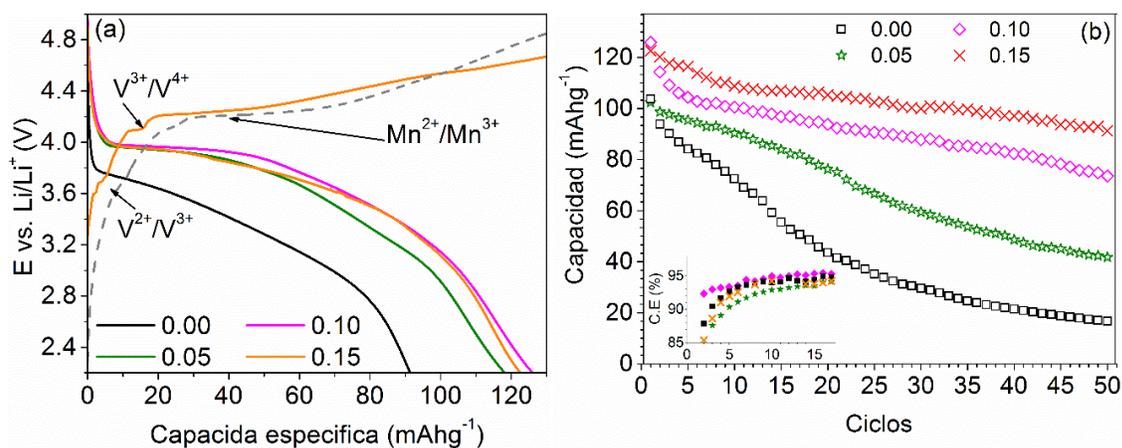


Figura 9. Comportamiento electroquímico de los olivinos de manganeso dopados con vanadio. (a) Primer (línea) y Segundo (línea punteada) perfil de carga Para la olivina de manganeso dopada con vanadio 0.15 fracción molar y primer perfil de descarga para el olivino de manganeso sin y con varios niveles de dopaje con vanadio, realizados a una velocidad de 0.2C. (b) Ciclabilidad del material activo $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x=0.0, 0.05, 0.1,$ and 0.15) realizado a una velocidad de 0.2C. En el cuadro insertado se observa la eficiencia coulombica.

La Figura 10 muestra la capacidad de velocidad de descarga de los materiales activos de olivina de manganeso dopados con vanadio. Como se puede observar en la Figura 10 (a), el aumento en el contenido de vanadio mejora claramente la capacidad de velocidad de descarga del material activo. Los materiales con 0.1 y 0.15 de vanadio exhiben capacidad

superior a altas velocidades de C, reteniendo alrededor del 80% de capacidad a 2C. La capacidad de velocidad de descarga de los materiales, es directamente proporcional a la relación molar de vanadio en el olivino. El material dopado con 0.15 de vanadio, exhibe un mejor desempeño en la capacidad de velocidad de ciclado. El incremento de la capacidad de velocidad de ciclado de los materiales dopados con vanadio, está directamente relacionada con la inserción de vanadio en la estructura olivina, lo que induce una mejor conductividad electrónica, un tamaño de partícula bajo del material activo, reduce el tiempo de intercalación de Li^+ , como se muestra previamente por análisis TEM y DRX. Además, la olivina dopada con 0.15 de vanadio evaluada a alta tasa de C mostró un potencial de descarga superior a la muestra dopada con 0.1 de vanadio (ver Figuras 10 (b) y (c)), lo que parece indicar que se requiere una energía más baja para intercalar y desintercalar los iones Li^+ [23].

Se encontró que aunque la muestra de dopaje al 10% tiene la mejor capacidad, esa muestra no exhibió la mejor estabilidad en el ciclado. Por otro lado, se obtuvo un desempeño electroquímico superior (estabilidad del ciclo y retención de carga) para el material activo con 15% de vanadio, aunque se observó cierta pérdida de capacidad inicial. No se recomienda una adición superior de vanadio al 15%, dado que no se logra un aumento adicional de los parámetros de la red y la capacidad disminuye debido a la precipitación de fases de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)$.

Considerando trabajos anteriores sobre el material olivino de manganeso dopado con vanadio, en la Tabla 5 se presentan datos comparativos sobre el desempeño del material del cátodo activo obtenido en el trabajo actual y otros similares reportados en la literatura. Como se puede ver, el mejor rendimiento electroquímico en términos de capacidad energética, estabilidad en ciclado y capacidad de velocidad de ciclado, se obtuvo en los

materiales activos desarrollados en el trabajo actual. Esto es consecuencia de la correcta aplicación de la secuencia de síntesis solvotérmica y del tratamiento térmico adecuado para el control de la pureza de fase, la estequiometría y el tamaño de partícula del material activo.

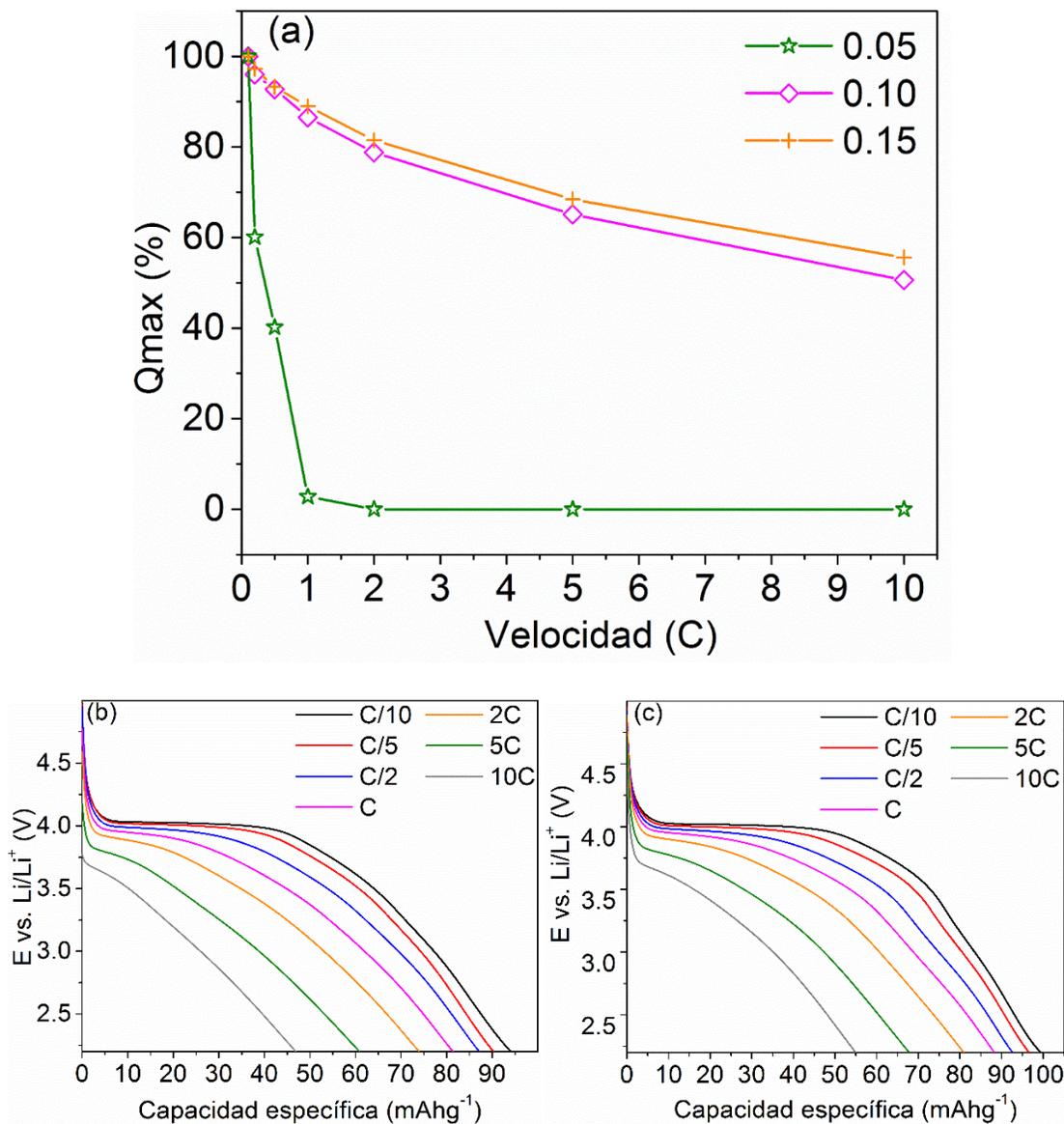


Figura 10. (a) Retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga, del olivino de manganeso dopado con vanadio $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x= 0.05, 0.1, 0.15$) sintetizado por métodos solvotérmicos. (b) y (c) perfiles de descarga de los olivinos de manganeso dopados

con vanadio, muestras con contenidos de vanadio de $x = 0.1$ y $x = 0.15$, respectivamente a varias velocidades de descarga.

Tabla 5. Comparativo del desempeño del olivino de manganeso dopado con vanadio desarrollado en este trabajo y resultados previos reportados.

Material	Ruta de síntesis	Capacidad (0.2C) mAhg ⁻¹	Estabilidad (ciclo 15)	Retención %Q _{máx}	Referencia
LiMn _{0.9} V _{0.1} PO ₄	Solvotérmica	126.2	76.3	59.0 (5C)	Este trabajo
LiMn _{0.85} V _{0.15} PO ₄	Solvotérmica	122.64	85.81	68.4 (5C)	Este trabajo
LiMnPO ₄	Solvotérmica	110	97.0	25.8 (1C)	[180]
LiMn _{0.975} V _{0.025} PO ₄	Estado Sólido	110	90.0	41.2 (5C)	[154]
LiMn _{0.9} V _{0.1} PO ₄	Hidrotérmica	46	--	45.5 (5C)	[37]
LiMn _{0.70} V _{0.30} PO ₄	Solvotérmica	120 (C/20)	--	--	[153]

Para una mejor comprensión de la cinética involucrada en el proceso de intercalación y desintercalación de iones de litio en las olivinas de manganeso dopadas con vanadio, se llevaron a cabo pruebas de voltametría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) después del ciclo 15. Las curvas VC de los materiales activos realizados a una velocidad de exploración de 1mVs⁻¹ se presentan en la Figura 11a. Se observan picos amplios de oxidación y reducción, respectivamente, ubicados alrededor de

4.2-4.5V vs. Li/Li⁺ y 4.0- 3.8V vs. Li/Li⁺. Los picos amplios de oxidación y reducción relacionados con procesos de óxido-reducción del manganeso y vanadio en el material activo. No fue posible distinguir o separar los picos de óxido-reducción del vanadio y el manganeso por el bajo dopaje de vanadio y la proximidad del potencial de óxido-reducción de ambos. La Figura 11 (b), muestra un diagrama de Randles-Sevcik para las muestras analizadas en el VC. Existe una relación lineal entre las corrientes pico anódicas y la raíz cuadrada de las velocidades de barrido. La pendiente extraída de las líneas podría estar relacionada con el coeficiente de difusión aparente de los iones de litio, como se describe en la ecuación (1) [102].

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} C_{Li} A D_{Li}^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Donde, I_p es el valor de corriente pico anódico (A), n es el número de electrones transferidos durante la reacción de oxidación (1); A es el área efectiva de trabajo del electrodo (1.13 cm²); C_{Li} es la concentración de litio dentro del material activo (0.02196 mol cm⁻³); v es la velocidad de barrido (V s⁻¹); y D es la difusividad aparente (cm² s⁻¹) [24], [160], [161]. Los coeficientes de difusividad aparente calculados a partir de la pendiente de las líneas observadas en la Figura 11b fueron 1.27x10⁻¹², 6.57x10⁻¹² y 9.81x10⁻¹² cm² s⁻¹, para las muestras con 0.05, 0.10 y 0.15 mol de vanadio, respectivamente. Como se puede ver, la difusividad aumenta a medida que aumenta el dopaje con vanadio. Se obtuvo una difusividad superior para el material activo con 0.15 mol de vanadio. Este resultado se espera para el material con el desempeño más alto en velocidad de ciclado, y está relacionado con la conductividad iónica y electrónica mejorada conferida por una inserción superior de vanadio ($x = 0.15$). Además, el bajo tamaño de partícula de los materiales

sintetizados, también contribuye a disminuir el tiempo de difusión y mejorar la difusividad de los iones Li^+ [23].

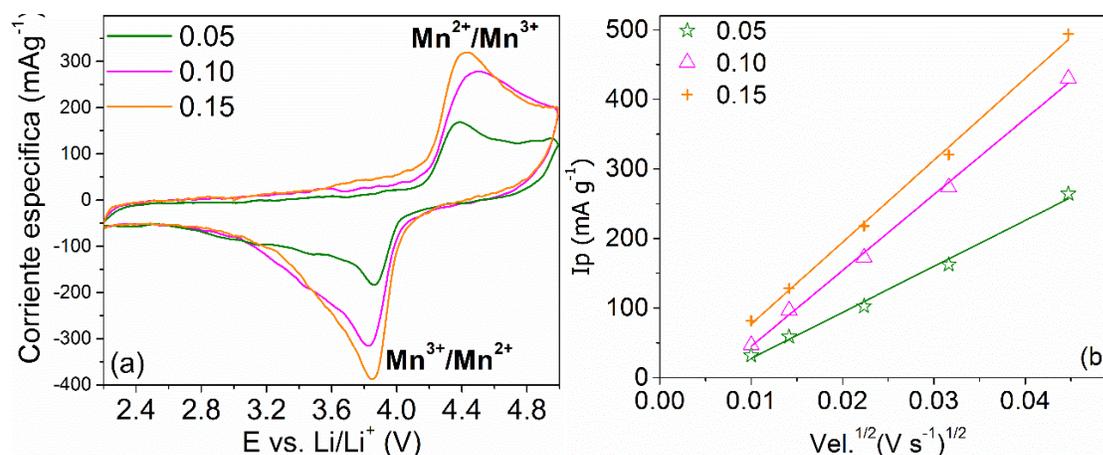


Figura 11. (a) Voltametría ciclica de las olivinas de manganeso dopadas con vanadio $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) realizadas a 1 mV s^{-1} después del ciclo 15. (b) Relación lineal (diagram Randles-Sevcik) pico anódico vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

La Figura 12 muestra los gráficos de Nyquist de las mediciones de EIS, para el olivino dopado con vanadio después del ciclo 15 (50% de carga). En el gráfico EIS, la resistencia a altas frecuencias está asociada con la resistencia a los electrolitos (R_e). En los diagramas EIS, se pueden observar tres arcos capacitivos. Inicialmente, se observaron dos semicírculos parcialmente acoplados a frecuencias altas e intermedias. El bucle a altas frecuencias está relacionado con la capacitancia de la capa pasiva formada en superficie (ϕ_i) en paralelo con la resistencia de la capa pasiva (R_i). El bucle a frecuencias intermedias está relacionado con la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) en paralelo con la capacitancia de doble capa eléctrica (ϕ_{dl}) de las partículas de material activo. El semicírculo a bajas frecuencias está relacionado con la difusión de litio dentro de la estructura de la

olivina (Z_D). De acuerdo con trabajos previos en celdas de ion-litio, los datos experimentales de EIS se ajustaron utilizando el modelo de circuito eléctrico equivalente (insertado en la Figura 12) [34]. El Z_D fue ajustado con un elemento de fase constante (CPE) en paralelo con resistencia a la difusión (R_D), de acuerdo con el modelo descrito por Bisquert y colaboradores [34]. Los coeficientes de difusividad ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) se calcularon utilizando la ecuación (2), y las capacitancias efectivas (C_{eff}) fue calculada para todas la pseudocapacitancias [108].

$$\text{Difusividad} = L^2 / T_{\text{Diff}} \quad (2)$$

Donde L es la distancia media de la difusión de iones de litio, teniendo en cuenta el tamaño del cristal de las partículas de material activo que figuran en la Tabla 3, y T_{Diff} es el tiempo de difusión de la Tabla 6 [55].

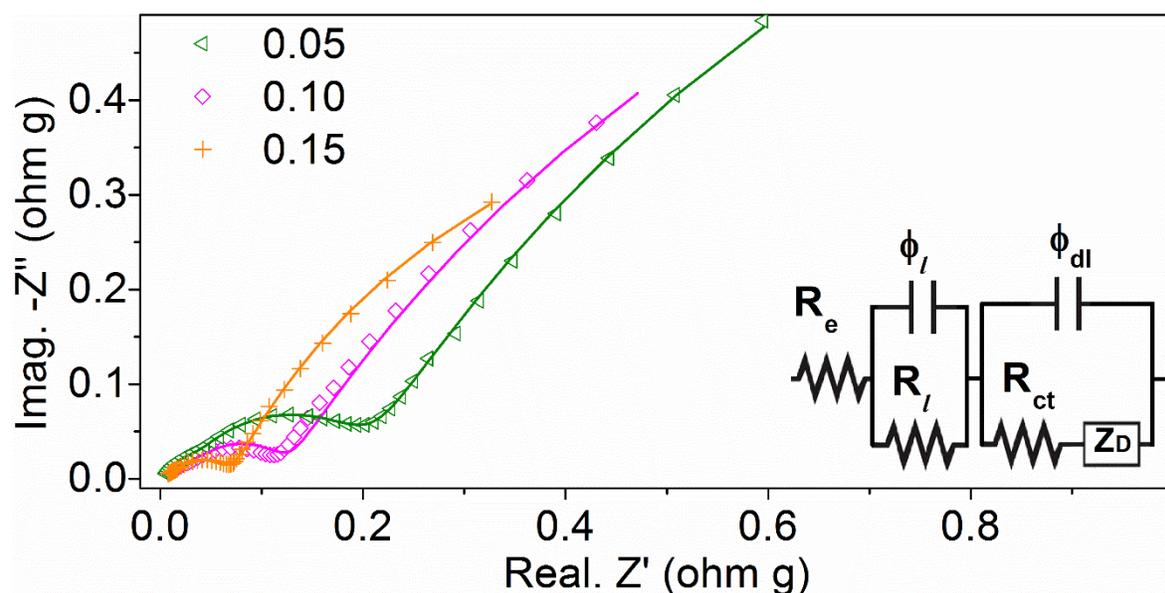


Figura 12. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en la semicelda realizada al 50% de carga, después del ciclo 15. Valores experimentales (puntos), ajuste (líneas).

La Tabla 6 muestra los parámetros calculados a partir del ajuste de las EIS experimentales, utilizando el circuito eléctrico equivalente insertado en la Figura 12. Los valores de los parámetros eléctricos, están directamente relacionados con el rendimiento de la capacidad de velocidad de ciclado de los materiales del cátodo. Como se puede ver, la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) disminuye con la adición de vanadio. Estos resultados demuestran que el dopaje con vanadio mejora la conductividad electrónica del material olivino de manganeso. Además, la presencia de vanadio disminuye la resistencia a la difusión (R_D), lo que indica que la conductividad iónica también se ve reforzada por la presencia de vanadio. De manera consistente con las pruebas electroquímicas anteriores, se puede esperar una capacidad energética superior, estabilidad en ciclado y capacidad de velocidad de ciclado superior para el material con mayor incorporación de vanadio [180].

Tabla 6. Parámetros eléctricos calculados a partir del ajuste de los datos experimentales de la EIS de los materiales activos con 50% de carga, usando el circuito equivalente insertado en la Figura 12.

Parámetros	V = 0.05	V = 0.10	V = 0.15
Re (ohm g)	3.45×10^{-3}	4.09×10^{-3}	3.85×10^{-3}
Cef. l ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$2.74 \times 10^{+3}$	$1.49 \times 10^{+3}$	$1.83 \times 10^{+3}$
R l (ohm g)	3.63×10^{-2}	3.44×10^{-2}	7.31×10^{-3}
T l (s)	9.94×10^{-5}	5.11×10^{-5}	1.34×10^{-5}
Cef.dl ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$1.04 \times 10^{+4}$	$9.62 \times 10^{+3}$	$3.95 \times 10^{+3}$
R_{ct} (ohm g)	1.69×10^{-1}	9.07×10^{-2}	6.20×10^{-2}
$T_{R_{ct}}$ (s)	1.76×10^{-3}	8.73×10^{-4}	2.45×10^{-4}

R_D (ohm g)	3.92	2.44	1.20
$C_{ef,ZD}$ ($\mu F g^{-1}$)	$1.13 \times 10^{+6}$	$1.34 \times 10^{+6}$	$1.47 \times 10^{+6}$
T_{ZD} (s)	4.44	3.28	1.76
Difusividad ($cm^2 s^{-1}$)	5.35×10^{-13}	5.40×10^{-13}	8.25×10^{-13}
Bondad del ajuste	2.46×10^{-04}	5.04×10^{-05}	1.16×10^{-4}

3.5 Conclusiones parciales del efecto del control de la morfología y la adición vanadio como dopante a la olivina de manganeso sobre el desempeño electroquímico como material activo del cátodo

En la síntesis del olivino de manganeso dopado con vanadio utilizado como material de cátodo en baterías de ion-litio, el análisis DRX y Raman mostraron que se puede lograr una alta pureza de los materiales activos mediante síntesis solvotérmica en EG. Las técnicas XPS de alta resolución y DRX mostraron que el vanadio sustituye al manganeso en los sitios 4c dentro de los espacios octaédricos, mientras que la distorsión de la red y un aumento en el volumen total de la celda unitaria, se presenta con la inserción de vanadio en los estados de oxidación V^{3+} y V^{2+} . La carga inicial de $LiMn_{0.9}V_{0.1}PO_4$ exhibió mesetas de oxidación a 3.6V y 4.1V vs. Li/Li^+ , asociada con la oxidación de vanadio de V^{2+} a V^{3+} y de V^{3+} a V^{4+} , respectivamente. Se encontró que la inserción de vanadio mejora la capacidad, la estabilidad en ciclado y la capacidad de velocidad de ciclado del material activo. La capacidad de velocidad de ciclado de los materiales es directamente proporcional a la relación molar de vanadio en el olivino. Los materiales con 0.1 y 0.15 de vanadio exhiben una capacidad superior a altas velocidades de descarga, reteniendo alrededor del 80% de capacidad a 2C, mientras que el material dopado con vanadio de 0.15 retiene más del 60%

de capacidad a 5C. La mejora del desempeño electroquímico de los materiales dopados con vanadio, está directamente relacionada con la inserción de vanadio en la estructura de olivina, lo que induce una mejor conductividad electrónica, un tamaño de partícula de material activo bajo y un aumento de los parámetros de la red, reduce los tiempos de intercalación de Li^+ en la estructura.

A pesar de que se logró incrementar la estabilidad en ciclado de la olivina de manganeso (<80% después 20 ciclos) con adiciones de vanadio del 15%, este valor es inferior a la estabilidad a la obtenida con la espinelas deficiente de litio enfriada a 2.2CR, obtenidas en el capítulo 2 (>90%). Siendo en este caso más adecuado usar capa protectora la olivina de hierro sintetizada en dos etapas (LFP/C-2S, debido a la mayor retención de la capacidad durante el ciclado (>99% después de 25 ciclos) con respecto a la olivina de manganeso y el mayor potencial de descarga (3.4V vs. Li/Li^+) con respecto a la olivina LFP/C-1S sintetizada en una etapa (3.2V vs. Li/Li^+).

4 Capítulo 4

Obtención de materiales compuestos de espinela-olivina mediante la fusión por microondas para mejorar la estabilidad del material activo

Resumen

Se obtienen materiales compuestos de $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ (LMNO, estructura tipo espinela) recubierto con la fase de LiFePO_4/C (LFP/C, estructura tipo olivina/recubierta con carbono) para mejorar la estabilidad, sin reducir los sitios activos para la intercalación de los iones litio. La fusión de las fases de espinela-olivina, se logra mediante el tratamiento térmico por microondas a 100W y 10W. El material compuesto preparado a 10 W, mostró un orden cristalográfico superior sin precipitación de impurezas. El material compuesto con 2% de LFP/C (LMNO-2LFP/C) tratados a 10W, muestra una alta estabilidad en ciclado reteniendo el 97%, después de 100 ciclos. En la evaluación del efecto del porcentaje de LFP/C adicionado al material compuesto $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}-\text{XLFP}/\text{C}$, con la espinela deficiente en litio, se encuentra que, con un 4% de LFP/C se obtiene un mejor desempeño tanto en capacidad, como en retención de la capacidad de descarga en el ciclado. En los materiales tratados térmicamente a 100 W, la fase olivina es inestable y se observan cambios en la estructura de la espinela. En el material compuesto LMNO-2LFP/C tratados a 10W, después de 60 ciclos la estructura de la espinela retiene los mismos parámetros de red, por el contrario en la fase olivina se observaron cambios en los parámetros de la red.

4.1 Introducción

Las baterías de ion-litio son los dispositivos de almacenamiento de energía con un alto potencial para su uso en sistemas de transporte eléctrico y en los sistemas de almacenamiento en la generación de energía fotovoltaica, debido a su alta capacidad, mejor respuesta electroquímica a altas velocidades de ciclado y vida útil en ciclado [6], [181], [182]. El desempeño de las baterías de ion-litio está limitado principalmente por el material del cátodo, en cuanto a estabilidad química y conductividad [10], [183]. Entre los diferentes materiales de cátodo, la espinela de $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ (LMNO), presenta un alto potencial de descarga (4.7V vs. Li/Li^+), capacidad intermedia (147 mAhg^{-1}), y alta conductividad iónica. Sin embargo, algunos inconvenientes como los altos cambios volumétricos durante el ciclado y la baja estabilidad química, reducen la vida útil de las baterías de ion-litio conformadas con espinelas de LMNO, como material catódico [19], [184]. Para evitar la degradación de la espinela por el ataque químico del electrolito, se han desarrollado algunos recubrimientos como, óxidos y capas de carbono en los materiales activos [50], [185]–[187]. En algunos casos el recubrimiento puede intercalar iones litio, reteniendo la capacidad específica del material activo. El LiFePO_4 recubierto de carbono (LFP/C) con estructura olivina, es una fase promisorio como recubrimiento para mejorar la estabilidad química en la fase de espinela LMNO, debido a la alta estabilidad química y la morfología de la nano-placa con un área superficial alta [23], [52]. En estos materiales compuestos, el recubrimiento de carbono en la fase olivina puede mejorar la conductividad electrónica y la estabilidad ciclado del material activo. En trabajos previos se estudió el compuesto de LMNO-LFP/C (80:20 p/p), obtenido por el proceso de fusión mecánica por molienda en seco, sin cambios significativos en la estructura durante la conformación del material compuesto, aumentando la retención de la capacidad a altas velocidades de ciclado y la

vida en ciclado. Sin embargo, la gran cantidad de fase LFP/C en el material compuesto, disminuye las regiones de descarga de alto voltaje (4.7 y 4.0V), relacionadas con los procesos de reducción de $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ [188]. La principal dificultad para obtener la fusión entre las fases LFP/C y LMNO, es la inestabilidad a alta temperatura de las fases en aire y atmósfera de argón, respectivamente. A alta temperatura, LFP/C es estable en atmósfera de argón y LMNO es estable en atmósfera de aire. Por lo tanto, es necesario un método de calentamiento rápido para obtener la fusión del material compuesto, reteniendo los parámetros de red de la estructura sin precipitación de impurezas. En éste aspecto, el proceso de calentamiento por microondas tiene una alta resolución y permite cambios rápidos en la temperatura local de las partículas, por la absorción de energía de las ondas electromagnéticas directamente en las mismas. En el calentamiento en microondas, el grafito es uno de los materiales con mayor capacidad de absorber microondas, generando puntos calientes y la fusión local de la fase de carbono [189], [190]. Lo anterior nos indica que la fusión del compuesto LMNO-LFP/C, podría realizarse mediante un método de microondas, aumentando la temperatura en el recubrimiento de carbono de la fase de LFP, sin que se presenten cambios en la estructura de la espinela.

En este trabajo se estudia la fusión del material compuesto de LMNO-XLFP/C, mediante calentamiento por microondas, reteniendo la estructura de la espinela y la olivina, y obteniendo una espinela recubierta con una cantidad mínima de LFP/C, para incrementar la vida en ciclado y la conductividad del material activo del cátodo.

Como se muestra en el capítulo 3, a pesar de que se logró incrementar la estabilidad en ciclado de la olivina de manganeso (<80% después 20 ciclos) con adiciones de vanadio del 15%, este valor es inferior a la estabilidad a la obtenida con la espinelas deficiente de litio enfriada a 2.2CR, obtenidas en el capítulo 2 (>90%). Siendo en este caso más adecuado

usar capa protectora la olivina de hierro sintetizada en dos etapas (LFP/C-2S, debido a la mayor retención de la capacidad durante el ciclado (>99% después de 25 ciclos) con respecto a la olivina de manganeso y el mayor potencial de descarga (3.4V vs. Li/Li⁺) con respecto a la olivina LFP/C-1S sintetizada en una etapa (3.2V vs. Li/Li⁺).

4.2 Procedimiento experimental

4.2.1 Síntesis de materiales

Debido a que se necesita una fase externa de mayor estabilidad, se decide utilizar una olivina de hierro sintetizada en dos etapas que se reporta en el capítulo 3 (LFP/C-2S). Este material, presenta una mayor estabilidad que la olivina de manganeso dopada con vanadio. El LiFePO₄ (LFP/C), se sintetiza en dos etapas y recubre con carbono como se describió en el capítulo 3 y como lo reporta Z. Li et al. [23]. El área superficial de LMNO_{2.2}CR, L_{0.9}MNO_{2.2}CR y LFP/C, se midió mediante absorción de nitrógeno (método BET) en el Belsorp II mini Microtrac Bel, para calcular la cantidad de LFP/C necesaria para cubrir la fase de LMNO. Las áreas superficiales calculadas fueron de 0.83, 1.82 y 53.3 m²g⁻¹ para LMNO_{2.2}CR, L_{0.9}MNO_{2.2}CR y LFP/C, respectivamente. La cantidad mínima de olivina LFP/C, requerida para recubrir la espinela de LMNO_{2.2}CR y L_{0.9}MNO_{2.2}CR es 1.56% y 3.41%, respectivamente. Para el estudio del efecto de la potencia de microondas aplicada para la fusión del material compuesto se utilizó el 2% de olivina LFP/C, para obtener una capa homogénea de olivina sobre la espinela LMNO_{2.2}CR. Para obtener el compuesto LMNO-2LFP/C, se dispersaron 98 mg de LMNO y 2 mg de LFP/C en 2 ml de N-metilpirrolidona (grado de reactivo de wako). Para el estudio del efecto de la cantidad de

olivina LFP/C, adicionada al material compuesto, se dispersaron diferentes porcentajes de espinela $100-x$ mg de $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_2.2\text{CR}$ y " x " mg de LFP/C de 2, 4, 6 mg, en 2 ml de N-metilpirrolidona. Después de 18 horas de agitación de la mezcla, se aplicó una potencia de 100 W hasta 300°C o 10 W hasta 200°C , con tiempo de mantenimiento de 5 minutos. El proceso se lleva a cabo en el microondas utilizando un equipo 400 Anton Paar (sensor de temperatura IR) y de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 1. Después del calentamiento por microondas, el material compuesto se lavó y centrifugó 6 veces con etanol y agua. Finalmente, el material compuesto se secó durante 24 horas a 80°C .

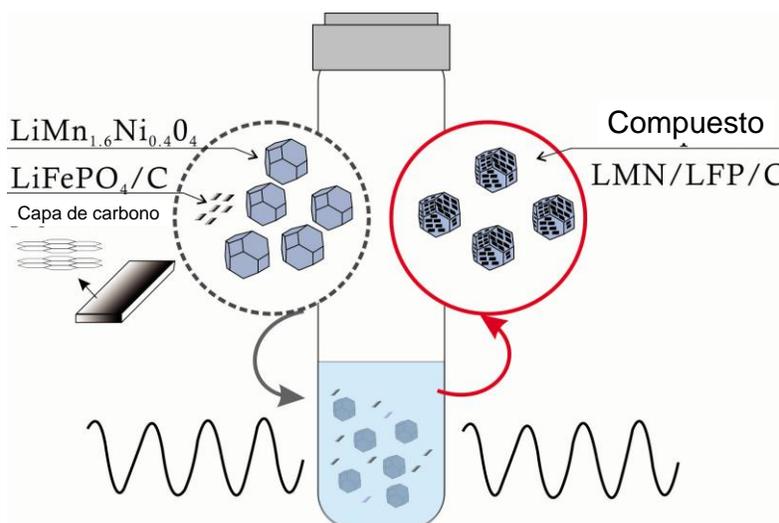


Figura 1. Esquema de la fusión del material compuesto por microondas.

En la Figura 2, se muestra el perfil de temperatura de la solución durante el tratamiento térmico por microondas a 10W, con diferentes adiciones de LFP/C. Como se puede observar, una adición superior de la fase olivina al sistema, demanda más tiempo para alcanzar la temperatura de sostenimiento. Este efecto está asociado a una absorción superior de energía por de la fase de LFP/C, lo que conlleva a una menor absorción de energía por parte del solvente. En la zona de sostenimiento de temperatura a 200°C , se

observa una leve fluctuación en la temperatura, debido a que el microondas ajusta continuamente la potencia para sostener la temperatura.

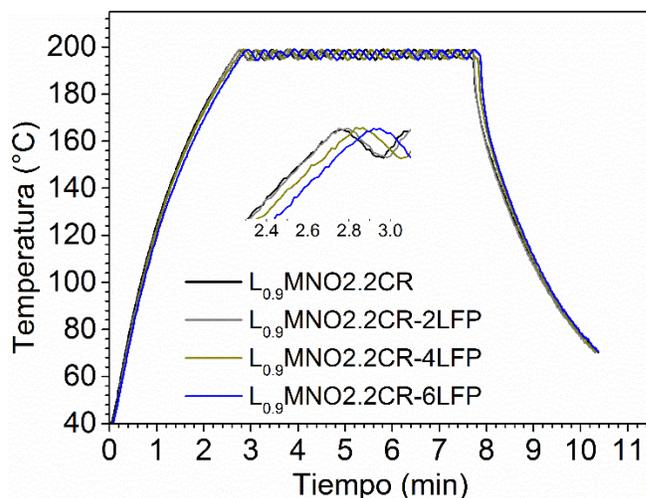


Figura 2. Perfil de temperatura durante el tratamiento térmico por microondas a 10W.

4.2.2 Caracterización de los materiales activos $LMNO-XLFP/C$

El material compuesto se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) en el Miniflex 600 Rigaku, con una fuente de cobre ($K\alpha$ 1.5406Å). La morfología y la composición, se caracterizaron en el SEM TM3030 Plus Miniscope Kitachi, la morfología se obtuvo con una fuente de 15kV y la composición con una fuente de 5kV en el software Quantax 70.

La difracción en sincrotrón se realizó con una longitud de onda de 0.496202 Å. Las muestras fueron encapsuladas en un capilar de vidrio de borosilicato Mark-Rohrchen (WJM), diámetro exterior 0.2 mm, espesor de pared 0.01 mm. Los patrones de difracción en sincrotrón y DRX fueron analizados mediante el software HighScore plus.

4.2.3 Caracterización electroquímica

Para preparar el cátodo, se agitó en el disolvente N-metilpirrolidona el material activo, Carbon Black ®, fluoruro de polivinilo, en proporciones de 70%, 20% y 10% p/p, respectivamente. La suspensión se aplicó sobre papel de aluminio por el método de Doctor blade; con un espesor de 25 μm , se secó al vacío a 100°C, luego se aplicó una presión de 10Mpa durante 5 min, y finalmente se cortaron electrodos de 12 mm de diámetro, con una masa de material activo de aproximadamente 2 mg cm^{-2} . Las semiceldas se ensamblaron en atmosfera de argón (<1ppm), utilizando lamina de litio como contraelectrodo y electrodo de referencia, el electrodo del cátodo con el material activo como electrodo de trabajo, microfibras de polipropileno ($t=0.6$ mm, poro = 44 μm), Tonen Tapyrus® como separador y el electrolito líquido 1M de LiFP_6 en EC: DMC (3:7) V/V, Chameleon reagent®.

Se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y ciclado en el sistema multicanal Solartron 1470E, con el software Multistat®.

Después de ensamblar la semicelda, se monitorizó el Potencial de circuito abierto (OCP) durante 4 horas. La semicelda se cicló 100 veces en el rango de potencial de 3-5 V vs. Li/Li^+ , aplicando una corriente de 55 μAg^{-1} . Las medidas de EIS se realizaron aplicando un voltaje alterno de 10mV a estados de carga de 0, 25, 50, 100%, el barrido de frecuencia fue de 100KHz a 5mHz Finalmente para la caracterización física, del material del cátodo LMNO-2LFP/C tratado térmicamente a 10W y después de 60 ciclos de carga-descarga, la batería se abrió bajo atmósfera de argón, el electrodo del cátodo se lavó 6 veces en etanol anhidro y se secó a 100°C en condiciones de vacío. El desempeño en velocidad de descarga se realiza después de 10 ciclos a 0.5C, la velocidad de carga para todas las condiciones fue de 0.5C (1C= 110 mA g^{-1}) y la descarga fue de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20C.

4.3 Efecto de la potencia aplicada durante la fusión por microondas del material compuesto $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4\text{-2LFP/C}$

4.3.1 Caracterización del material compuesto

La Figura 3, muestra los patrones de difracción de rayos X para materiales compuestos tratados térmicamente a 10W y 100W. El DRX de la espinela LMNO también se incluye como referencia. Los patrones de difracción muestran la fase espinela con grupos espaciales $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, en los que, Mn^{4+} y Ni^{2+} ocupan al azar los sitios espaciales 16d, dentro de los espacios octaédricos [47], [126]. Por otro lado, en el material compuesto LMNO-2LFP/C tratados a 100W, se observa un desplazamiento de los picos en las direcciones (311) y (400), a valores de 2θ superiores con respecto a la espinela LNMO, pasando de 2θ de 36.32 a 36.38 sobre el plano de difracción (311) y de 2θ de 44.15 a 44.22 sobre el plano de difracción (400); mostrando una reducción de los parámetros de la red durante el la fusión por microondas. El pico a 2θ de 37.4, se debe a las impurezas de MnNi_8O_6 . Aunque todos los materiales mostraron este pico, el material compuesto tratado térmicamente a 100W presenta una intensidad superior, debido a la precipitación de impurezas, generada por la alta energía aplicada durante la fusión por microondas. En el compuesto LMNO-2LFP/C tratado a 10W, no se observan cambios estructurales o la precipitación adicional impurezas de MnNi_8O_6 . Debido a la baja adición de LFP/C, no se observaron picos de difracción relacionados con la olivina de LFP/C.

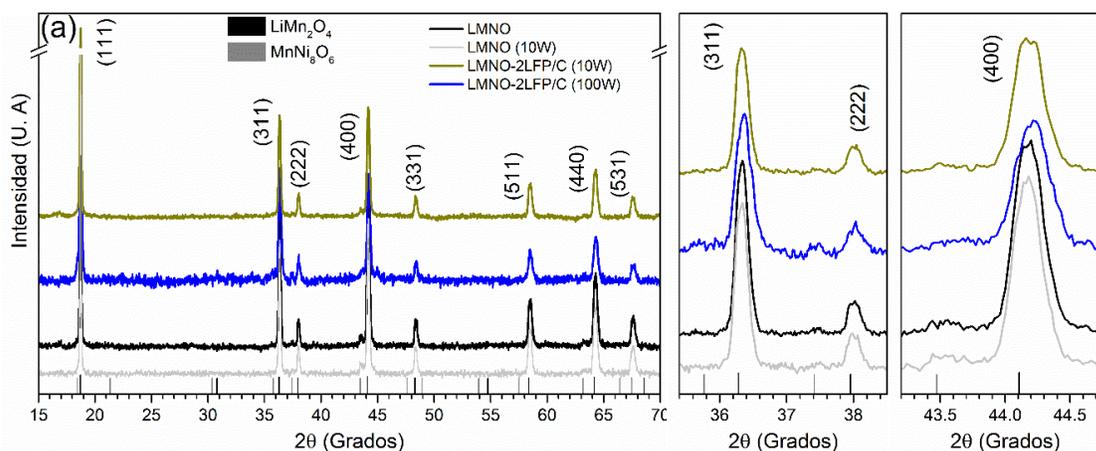


Figura 3. Difracción de rayos X de la espinela de LMNO y los materiales compuestos de LMNO-2LFP/C, tratados térmicamente por microondas a 10 y 100W.

La Tabla 1, muestra los parámetros de red calculados a partir de la difracción de rayos X. No se observan cambios significativos en los parámetros de la red, de la espinela LMNO tratado térmicamente a 10W y el material compuesto LMNO-2LFP/C tratado a 10W. El material compuesto LMNO-2LFP/C tratado 100W muestra menores parámetros de red lo cual puede comprometer el desempeño electroquímico del material al reducir las vías para la difusión de iones litio [47], [48], [126].

Tabla 1. Refinamiento de los patrones de difracción de rayos-X y parámetros de red, calculados mediante el software HighScore plus.

Materiales activos	Parámetros de red (Å)	V (Å³)	Bondad del ajuste
Estructura			
LMNO (Fd $\bar{3}$ m)	8.1957	550.22	0.94
LMNO (10W) (Fd $\bar{3}$ m)	8.1932	550.01	0.95

LMNO-2LFP/C (10W) ($Fd\bar{3}m$)	8.1957	550.22	0.85
LMNO-2LFP/C (100W) ($Fd\bar{3}m$)	8.1853	548.40	0.87

Para obtener una mayor detección de las fases presentes y lograr una caracterización adecuada de las estructuras de la espinela de LMNO y la olivina de LFP/C, se realizaron medidas de difracción de rayos X en luz sincrotrón de la espinela y el materia compuesto LMNO-2LFP/C. En dichas medidas se usó una menor longitud de onda para identificar tensiones residuales en la estructura. En la Figura 4 se muestra el patrón de difracción de luz sincrotrón de la espinela con grupos espaciales $Fd\bar{3}m$ [47], [126]. La espinela LMNO en la dirección cristalográfica (444), muestra varios picos de difracción, debido a las tensiones retenidas en la estructura después del tratamiento térmico. Después del tratamiento térmico por microondas, solo se observan dos picos de difracción, lo cual indica que con la energía aplicada se liberan las tensiones residuales de la estructura de la espinela, mejorando el orden cristalográfico. Adicionalmente, el patrón de difracción muestra los picos de difracción para la olivina LFP/C, con grupos espaciales $Pnma$ (ICSD 98-015-5580), donde Fe y Li se ubican en sitios octaédricos y P se ubica en sitios tetraédricos [142].

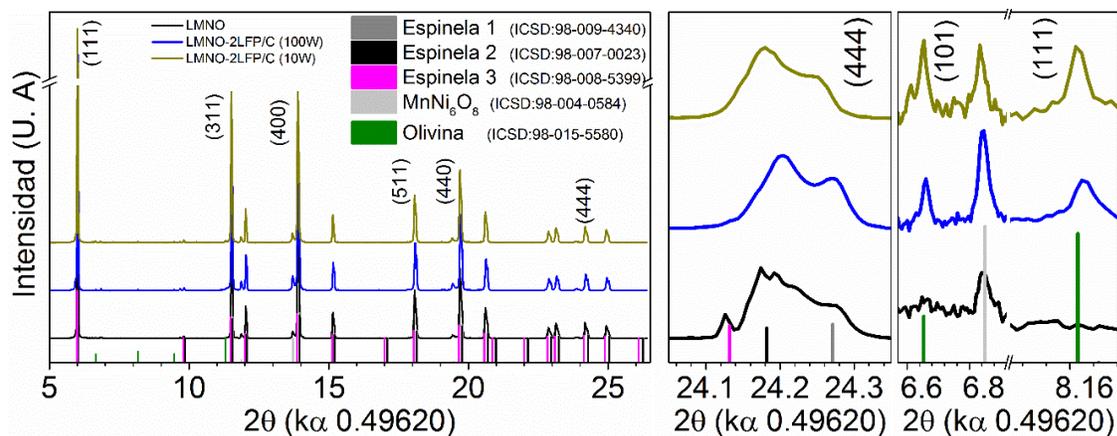


Figura 4. Difracción en sincrotrón de la espinela LMNO y el material compuesto LMNO-2LFP/C, Efecto de la potencia del microondas.

La Tabla 2, muestra los parámetros de red calculados a partir de patrones de difracción de rayos X en sincrotrón, para la espinela LMNO, la olivina LFP/C y el material compuesto LMNO-2LFP/C, sin calentamiento y calentado a 10 y 100W. La fase de espinela en el material compuesto tratado térmicamente a 10W retiene los mismos parámetros de red después de la fusión por microondas. En el material compuesto tratado a 100 W, se observó la reducción de los parámetros de la red en la fase de espinela, cuyo efecto puede reducir las vías para la intercalación de los iones litio. La estructura olivina, retiene los mismos parámetros de red después de la fusión por microondas a 10 y 100W. No se observaron cambios en el tamaño del cristal, calculado a partir de la difracción de rayos X en el sincrotrón, obteniendo valores de alrededor de 40 nm, para todos los materiales.

Estos resultados indicaron que el tratamiento térmico por microondas, afecta principalmente a la espinela durante la fusión del material compuesto. El tratamiento térmico por microondas 10W, aumenta el orden cristalográfico reteniendo los altos parámetros de la red, por lo tanto se espera un mejor desempeño electroquímico para el material compuesto tratado térmicamente en micro ondas a 10W que el tratado a 100W.

Tabla 2. Parámetros de red calculados mediante el software HighScore plus, a partir del refinamiento de los patrones de difracción en sincrotrón.

Material activo (Estructura)	Parámetros de red (Å)			V (Å ³)	Bondad del ajuste
	a	b	c		

LMNO	8.2032			552.01	0.99
Fd $\bar{3}m$	8.1780			546.95	
	8.2237			556.18	
LFP/C (Pnma)	10.322	6.0038	4.6906	290.69	1.29
LMNO-2LFP/C (10W)	8.2002			551.41	0.80
Fd $\bar{3}m$	8.1781			546.95	
Olivina	10.26	6.0210	4.6900	290.00	
LMNO-2LFP/C (100W)	8.1988			551.13	0.74
Fd-3m	8.1767			546.67	
Olivina	10.313	6.004	4.7010	291.05	

En la Figura 5, se observa la imagen TEM de la olivina LFP/C, y las imágenes SEM para la espinela LMNO y el material compuesto LMNO-2LFP/C, tratado térmicamente a 10W. Como se muestra en la Figura 5a, la espinela presenta diferentes tamaños de partícula, algunos pequeños del orden de 1-2 micras y otros aglomerados porosos del orden de 30 micras. La Figura 5b, muestra la morfología de nanoplacas de la fase de olivina LFP. Las dimensiones calculadas a partir de imágenes TEM son alrededor de 130x90x10 nm (longitud x ancho x espesor), y el grosor de la capa de carbono en la fase de LFP/C es alrededor de 3 nm, obteniendo resultados similares para la síntesis de LFP/C, obtenida por Z. Li et al. [23]. En la Figura 5c, se muestra la morfología del material compuesto LMNO-2LFP/C tratado a 10 W, lo que demuestra que el material compuesto conserva la morfología de la fase de espinela. En la Figura 5d, se observa la distribución del fósforo en el material compuesto tratado a 10W. La distribución del fosforo, indica que se obtuvo una capa homogénea de LFP/C en sobre la espinela LMNO, con el tratamiento térmico a 10W.

Las imágenes SEM, muestran que las nanoplacas de LFP/C cubrieron homogéneamente la fase de espinela, y no se observan cambios en la morfología de la espinela.

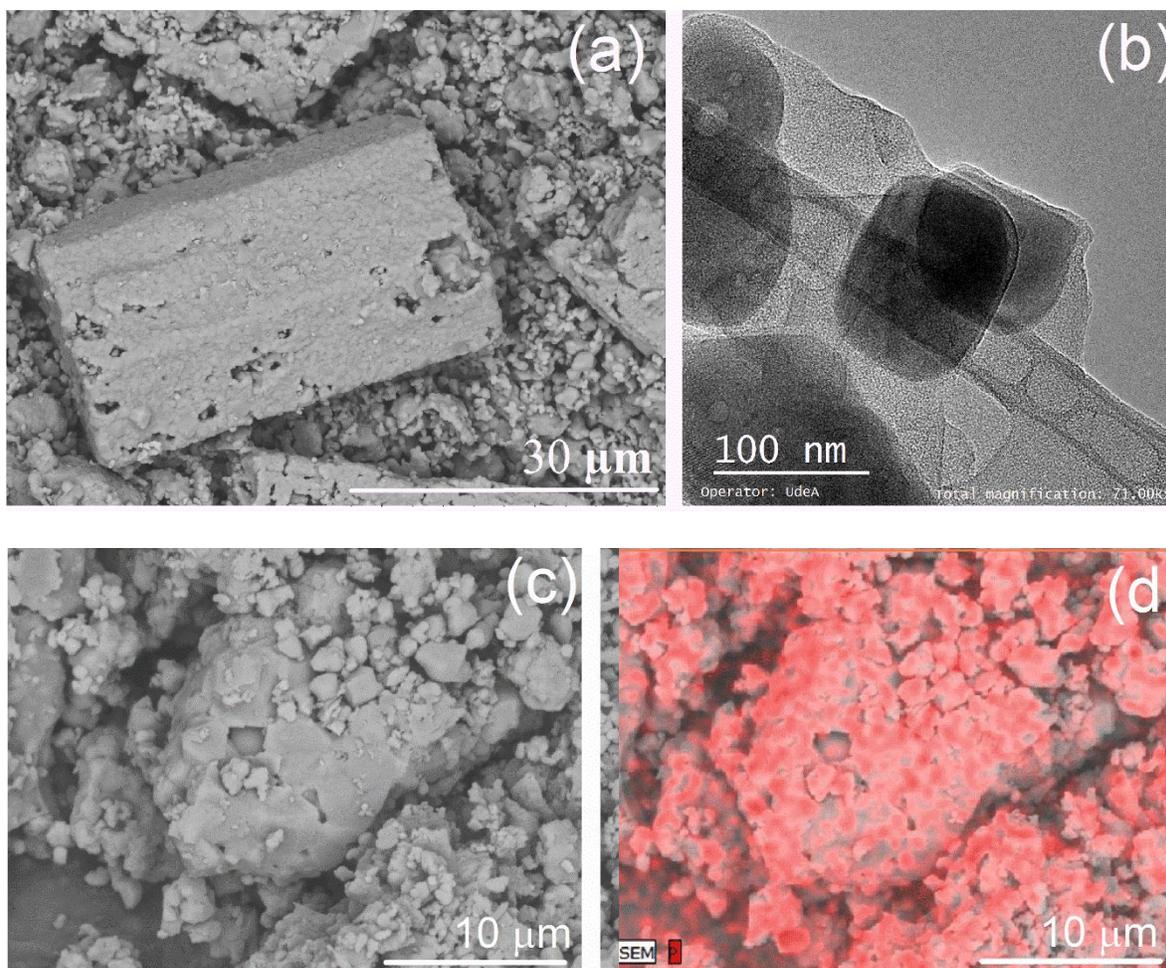


Figura 5. (a) Microscopia SEM, Morfología de la espinela LMNO. (b) Imagen TEM de la olivina de LiFePO₄/C. (c, d) Imágenes SEM de la morfología y la distribución de fósforo (color rosa) en el material compuesto LMNO-2LFP/C, tratado a 10W.

4.3.2 Desempeño electroquímico de los materiales activos

La Figura 6a, muestra el perfil de descarga en el segundo ciclo, a una velocidad de 0.5C. En el material compuesto, se observan tres mesetas en el perfil de descarga. El primero a 4.7V vs. Li/Li⁺, corresponde al proceso de reducción de Ni⁴⁺/Ni²⁺, el segundo a 4.2-3.8V vs.

Li/Li⁺, corresponde al proceso de reducción de Mn⁴⁺/Mn³⁺ y la pequeña meseta entre 3.2-3.4V vs. Li/Li⁺, corresponden al proceso de reducción de Fe³⁺/Fe²⁺ de la fase de olivina presente superficialmente en el material compuesto [23], [110]. En la espinela LMNO, se observan dos mesetas en el perfil de descarga, relacionadas con el proceso de reducción de níquel y manganeso. El compuesto LMNO-2LFP/C tratado térmicamente a 100W, disminuye fuertemente en la capacidad de descarga. Esta baja capacidad, podría estar asociada con la reducción de parámetros de red y una cantidad superior de impurezas, como se puede observar en las difracciones de rayos X y los parámetros de red calculados en la Tabla 2. La espinela con menores parámetros de red, presenta una baja conductividad iónica y las impurezas reducen el número de sitios activos para la intercalación de iones litio [129]. El material compuesto LMNO-2LFP/C tratado a 10W, muestra una capacidad de descarga superior, lo cual se puede asociar al incremento del orden cristalográfico y la adición de la olivina LFP/C. Adicionalmente, se observa que solo el tratamiento térmico por microondas o la adición de LFP/C, mejoran la capacidad de descarga inicial. Esto debido al mejoramiento del orden cristalográfico obtenido con el tratamiento con microondas y la mejoramiento de la transferencia de cargas entre las partículas otorgado por la capa de carbono presente en la olivina [132].

El porcentaje de capacidad de descarga, para el proceso de reducción de Ni⁴⁺/Ni²⁺, en la espinela LMNO sin tratamiento térmico por microondas, la espinela LMNO tratada térmicamente a 10 W y el material compuesto LMNO-2LFP/C sin tratamiento térmico es de 62.5%. En el material compuesto LMNO-2LFP/C tratado térmicamente a 10W y 100W, el porcentaje de reducción de Ni⁴⁺/Ni²⁺, disminuye a 58.3% y 48.7%, respectivamente. El menor porcentaje de reducción de níquel, está asociado con una mayor cantidad de Mn³⁺ disponible en la estructura, cuyo efecto está asociado con el aumento de la fase espinela de

cación desordenado tratado térmicamente [110]. El porcentaje en la capacidad de descarga, proporcionada por el proceso de reducción de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en el material compuesto LMNO-2LFP/C sin y con tratamiento por microondas a 10 W, es del 2.0%. En el material compuesto LMNO-2LFP/C tratado a 100 W, es del 4.2%. Este aumento en la participación de la fase olivina en la capacidad de dicho material es debido a la menor capacidad de descarga proporcionada por la fase de espinela. En la Figura 6b se muestra el comportamiento de la capacidad durante el ciclado para LMNO-2LFP/C sin tratamiento térmico y el material compuesto tratado a 10W. Igualmente se grafica el comportamiento de la espinela LMNO como referencia. El material compuesto LMNO-LFP/C sin tratamiento por microondas y la espinela LMNO, mostraron una menor retención de la capacidad después de 100 ciclos, reteniendo el 89 y 94% respectivamente. El material compuesto LMNO-LFP/C tratado a 10W, retiene más del 97% de la capacidad inicial después de 100 ciclos, lo cual demuestra que el recubrimiento de la espinela con la fase LFP/C tiene un efecto positivo en la estabilidad y ciclabilidad del material activo, esto debido probablemente a que el recubrimiento evita el contacto directo entre la fase de LMNO y el electrolito, incrementando la estabilidad química del material activo.

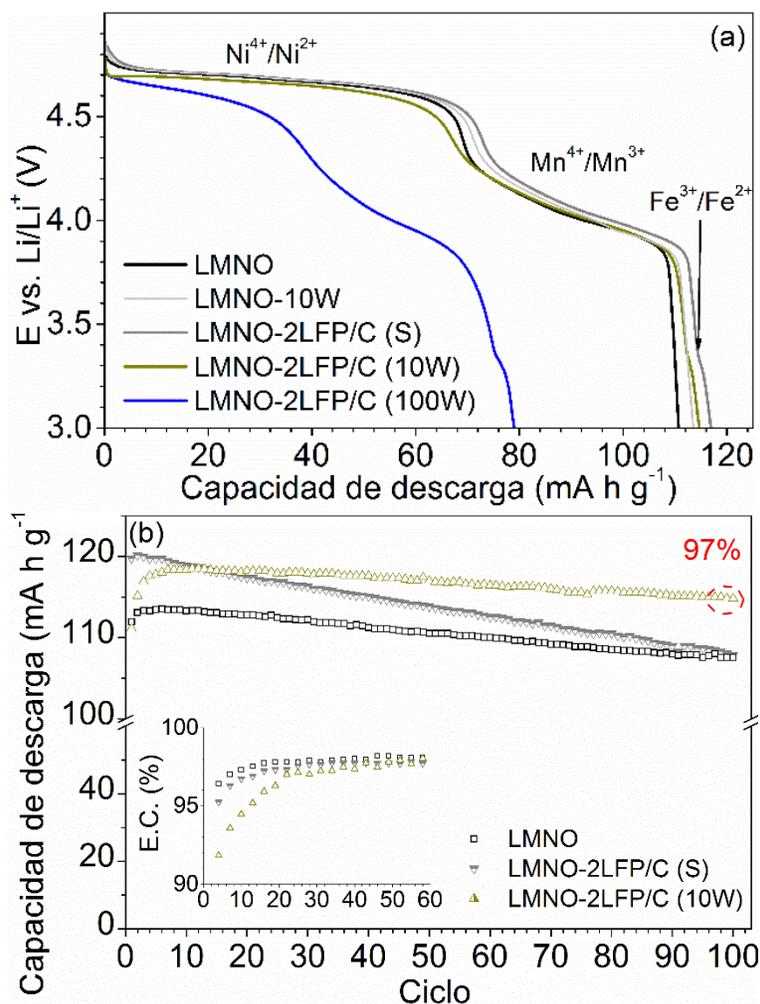


Figura 6. Desempeño electroquímico del material activo. (a) Perfil de descarga en el Segundo ciclo a 0.5C. (b) Estabilidad en ciclado a 0.5C.

La retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga se muestra en la Figura 7. A una velocidad de descarga de 20C la espinela LMNO, el material compuesto LMNO-LFP/C sin tratamiento térmico y el material compuesto tratado a 10W, presentan retenciones de la capacidad de 86.4, 78.0 y 72.6%, respectivamente. Sin embargo, a velocidades de descarga intermedias desde 0.5C hasta 5C, el material compuesto tratado a 10W, presenta una mayor retención de la capacidad que el material compuesto sin

tratamiento térmico. Después del ensayo de desempeño electroquímico a altas velocidades de ciclado, los materiales LMNO, LMNO-LFP/C sin tratamiento térmico y LMNO-2LFP/C tratado a 10W, muestran retenciones de capacidad de 98.2, 95.2 y 98.2% (de la capacidad inicial a 0.1 C), respectivamente. El decaimiento en la capacidad a altas velocidades de ciclado (10C – 20C) observado en el material compuesto tratado térmicamente a 10W se puede asociar a un posible efecto barrera en la difusión de iones litio generado por la fase de LFP/C superficial cuando el material es exigido a altas tasas de descarga. Es sabido que el coeficiente de difusión de litio en la fase de olivina recubierta con carbono presenta valores del orden de 10^{-13} - 10^{-16} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [191]; mientras que en la fase de espinela es del orden de 10^{-11} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [105]. A velocidades intermedias se muestra como el tratamiento térmico por microondas mejora el desempeño electroquímico del material compuesto, posiblemente debido al mejoramiento del contacto entre las partículas logrando una distribución de cargas más homogénea en el material activo, como fue reportado por D. Liu et. al [188]. En el material compuesto sin tratamiento térmico por microondas hay un menor efecto barrera de la capa de olivina sobre la espinela, presentando un menor decaimiento de la capacidad a altas velocidades de ciclado que el material tratado a 10W. Ello debido posiblemente a que en dichas condiciones el electrolito tiene acceso directo a la fase de espinela durante el proceso de intercalación.

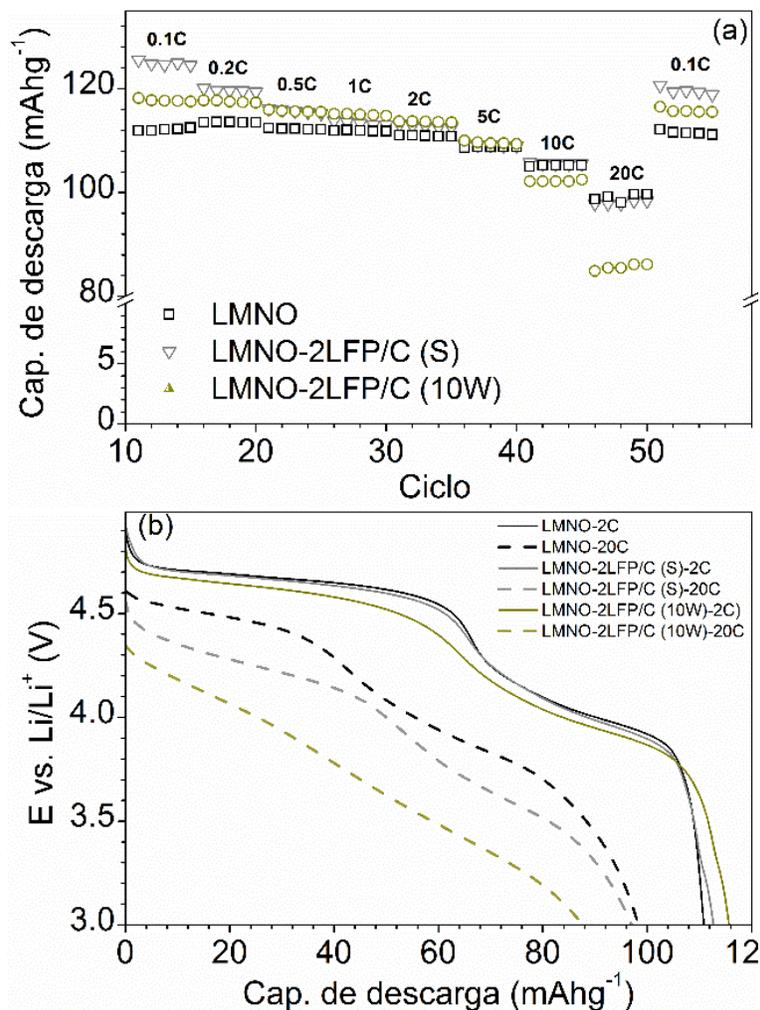


Figura 7. (a) Retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga para la espinela LMNO y el material compuesto LMNO-LFP/C tratado a 10W. (b) Perfiles de descarga a velocidades de descarga de 2 y 20C

Para una mejor comprensión del desempeño de los materiales en vida en ciclado y retención de la capacidad a diferentes velocidades de ciclado, se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica al 50% de carga después de 100 ciclos de carga-descarga. Los gráficos de Nyquist en la Figura 8 muestran la existencia de cuatro constantes de tiempo durante los procesos de carga-descarga. El arco a altas frecuencias se

asocia la capacitancia de la capa pasiva sobre el material activo, en paralelo con la resistencia de la misma capa (C_l, R_l). El segundo arco a frecuencias intermedias asociado a la capacidad de doble capa eléctrica, en paralelo a la resistencia de transferencia de carga de la capa LFP/C fusionadas sobre las partículas de espinela (C_{1dl}, R_{1ct}) o a la fase de espinela estequiométrica en oxígeno para el material LMNO [136]. El arco a frecuencias intermedias es asociado a la capacitancia de doble capa eléctrica, en paralelo con la resistencia de transferencia de carga de la fase interna de LMNO (C_{2dl}, R_{2ct}). [105] La línea inclinada a bajas frecuencias se asocia al proceso de difusión de iones Li^+ dentro de la estructura del material activo y se ajusta como se describe en el modelo Bisquert [106][107].

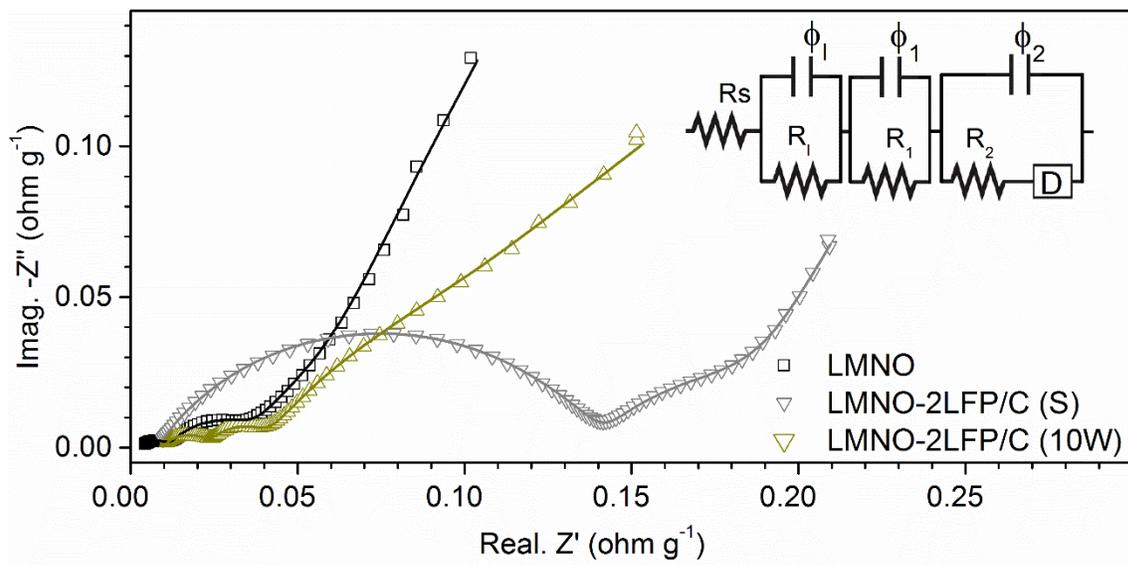


Figura 8. Espectroscopia de impedancia electroquímica, en la semiceldas con 50% de carga después del ciclo 100, experimentales (puntos), Ajuste (líneas).

Los resultados de EIS realizados en la Fig. 8 ajustaron con el circuito equivalente en la Figura 8. Las capacitancias efectivas (C_{ef}) se calculan según lo descrito por B. Hirschorn et al. [108] y la difusividad se calcula con la ecuación (1).

$$Dif = l^2/T_D \quad (1)$$

Donde "l" es la distancia efectiva de difusión-tamaño medio de cristalito, calculado por XRD (115 nm) y " T_D " es el tiempo de difusión, obtenido de la región lineal a bajas frecuencias en las espectroscopias de impedancia electroquímica [106]. En los resultados de ajuste mostrados de la Tabla 3, se observa una resistencia superior de la capa pasiva (R_f) del material compuesto sin tratamiento térmico. Las constantes de tiempo asociadas a los procesos de transferencia de carga, son menores para los materiales compuestos con y sin tratamiento térmico. La difusividad de iones Li^+ es menor en el material compuesto tratado a 10W, con respecto a la espinela LMNO. La mayor resistencia de la capa pasiva (R_f) del material compuesto sin tratamiento térmico, indica una mayor degradación de la fase espinela debido posiblemente a una deficiente protección química que le podría conferir la fase de LFP/C. Esto explica lo observado durante las pruebas de ciclabilidad del material, donde se evidenció menor estabilidad de este material compuesto sin tratamiento térmico. El material compuesto tratado térmicamente mostró menor resistencia a la transferencia de carga que el material no tratado. La menor resistencia a la transferencia de generada por carga de la capa LFP/C en el compuesto tratado a 10W, muestra que la fase olivina recubierta de carbono incrementa la conductividad electrónica del material compuesto. De igual manera la capa de LFP/C, puede mejorar la distribución de cargas en la fase de espinela, lo cual puede explicar la mayor capacidad de descarga en los materiales compuestos que en la espinela LMNO. Por otro lado, el material compuesto muestra una menor difusividad, corroborando que existe un efecto barrera generado por la fase de

LFP/C. Aunque la fase de LFP/C mejora la conductividad electrónica del material activo, la cinética de intercalación de los iones litio durante la descarga puede ser afectada por la menor difusividad de los iones Li^+ en el material compuesto.

Tabla 3. Parámetros cinéticos calculados del ajuste de las EIS

Parámetro	LMNO	LMNO-2LFP/C	LMNO-2LFP/C (10W)
R_s (ohm g)	2.99×10^{-03}	7.87×10^{-03}	9.36×10^{-03}
R_l (ohm g)	0.89×10^{-02}	13.25×10^{-02}	1.52×10^{-02}
C_{ef} ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$1.91 \times 10^{+03}$	$3.22 \times 10^{+03}$	$1.72 \times 10^{+03}$
T_l (s)	1.70×10^{-05}	42.65×10^{-05}	2.62×10^{-05}
R_1 (ohm g)	2.78×10^{-02}	0.11×10^{-02}	1.54×10^{-02}
C_{1ef} ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$7.04 \times 10^{+05}$	$64.41 \times 10^{+05}$	$5.18 \times 10^{+05}$
T_1 (s)	19.55×10^{-03}	7.35×10^{-03}	7.97×10^{-03}
R_2 (ohm g)	6.58×10^{-02}	7.14×10^{-02}	16.26×10^{-02}
C_{2ef} ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$6.79 \times 10^{+07}$	$60.61 \times 10^{+07}$	$2.32 \times 10^{+07}$
T_2 (s)	4.47	0.43	3.78
$C_{D.ef}$ ($\mu\text{F g}^{-1}$)	$0.91 \times 10^{+08}$	$3.33 \times 10^{+08}$	$1.72 \times 10^{+08}$
T_D (s)	31.47	50.99	62.85
Difusividad ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	10.51×10^{-13}	6.48×10^{-13}	5.26×10^{-13}
Bondad del ajuste	11.17×10^{-05}	3.97×10^{-05}	4.25×10^{-05}

La Figura 9, muestra la difracción de rayos X en sincrotrón para el material compuesto LMNO-LFP/C tratado térmicamente a 10 W, antes y después de 61 ciclos con 0% de carga.

Fue observado que en el material compuesto obtenido a 10 W, no se producen cambios en la fase de espinela después de 61 ciclos. Como se muestra en la Tabla 4, en la fase LFP/C se presenta la reducción de los parámetros de la red en la dirección cristalográfica "b". Los parámetros de red más bajos en la fase LFP/C, podrían asociarse a la estructura olivina parcialmente deslitiada. Además, después del último proceso de descarga, el potencial de la semicelda aumenta espontáneamente de 3.0V a 3.4V vs. Li/Li⁺, lo que se debe al proceso de relajación en el material compuesto [23]. Después de 61 ciclos en el estado de 0% de carga, la estructura olivina puede estar parcialmente litiada, debido al corto tiempo para el proceso de reducción de Fe³⁺/Fe²⁺. Este comportamiento, es diferente a los reportados por G. Chen et al. En el cual, los parámetros de red en la estructura de olivina, disminuyen en las direcciones b, c y d durante el proceso de carga [192].

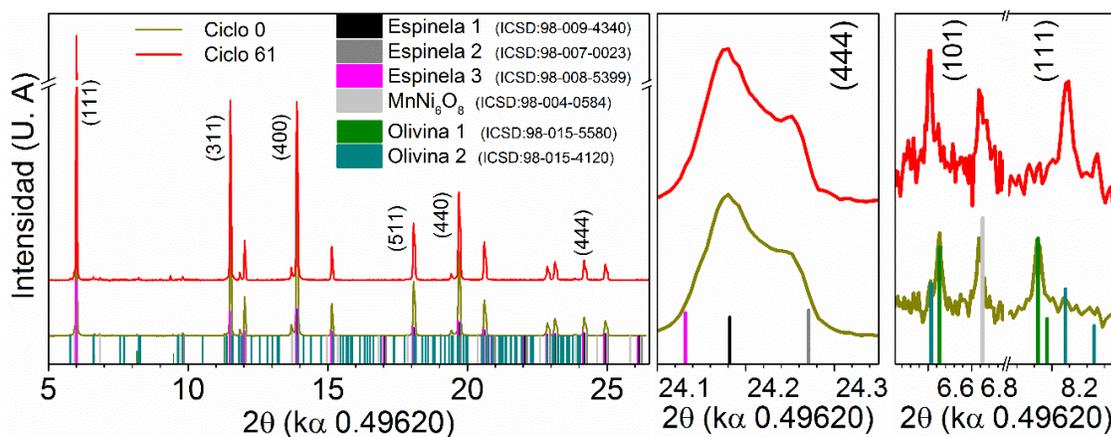


Figura 9. Difracción de rayos X en sincrotrón en el material compuesto LMNO-2LFP/C tratado a 10W, antes y después de 61 ciclos.

Tabla 4. Refinamiento de la difracción de rayos X en sincrotrón y cálculo de los parámetros de red, mediante el software HighScore, para el material compuesto LMNO-LFP/C (10W) antes y después de 61 ciclos.

Ciclo (Estructura)	Parámetros de red (Å)			V (Å ³)	Bondad del ajuste
	a	b	c		
Ciclo 0	8.200			551.34	0.80
Fd $\bar{3}m$	8.1783			546.99	
Olivina	10.26	6.0210	4.6900	290.00	
Ciclo 61	8.2008			551.52	0.76
Fd $\bar{3}m$	8.1750			546.31	
Olivina	10.10	5.8000	4.71	275.58	

4.4 Efecto del porcentaje de la fase de LFP/C adicionada al material compuesto L_{0.9}LMNO-xLFP/C.

4.4.1 Caracterización estructural

La Figura 10, muestra los patrones de difracción de rayos X para el compuesto L_{0.9}MNO-2LFP, tratados térmicamente a 10 y 100W y los materiales compuestos con adiciones de LFP/C de 0, 2, 4, 6%, obtenidos a 10W. Los patrones de difracción, muestran la formación de espinela con grupos espaciales Fd $\bar{3}m$, en el que Mn⁴⁺ y Ni²⁺ ocupan al azar los sitios 16d, dentro de los espacios octaédricos aleatoriamente [47], [126]. El material compuesto tratado a 100 W en microondas, mostró picos anchos, lo cual se asocia a una menor cristalinidad y a la precipitación de impurezas de MnNi₆O₈. En el material compuesto tratado a 10W se observó una retención superior del orden cristalográfico y no se

evidenciaron impurezas. Los picos asociados a la fase de la olivina, se observaron en las concentraciones de LFP/C de 4 y 6%.

La Tabla 5 presenta el refinamiento de los patrones de difracción de los materiales compuestos. Los materiales compuestos obtenidos a 10W muestran que el tratamiento térmico por microondas no cambia significativamente los parámetros de la red en la fase de espinela. El material compuesto tratado a 100W, muestra menores parámetros de red, lo que se puede asociar a una transición parcial de la espinela con grupos espaciales $Fd\bar{3}m$, a la espinela con grupos espaciales P4332, en los que el Mn^{4+} ocupa los sitios 12d y el Ni^{2+} ocupa los sitios 4a [47], [126]. Por esta razón, se considera que el tratamiento térmico adecuado para la obtención del material compuesto en microondas con diferentes adiciones de fase LFP/C es el efectuado a 10W.

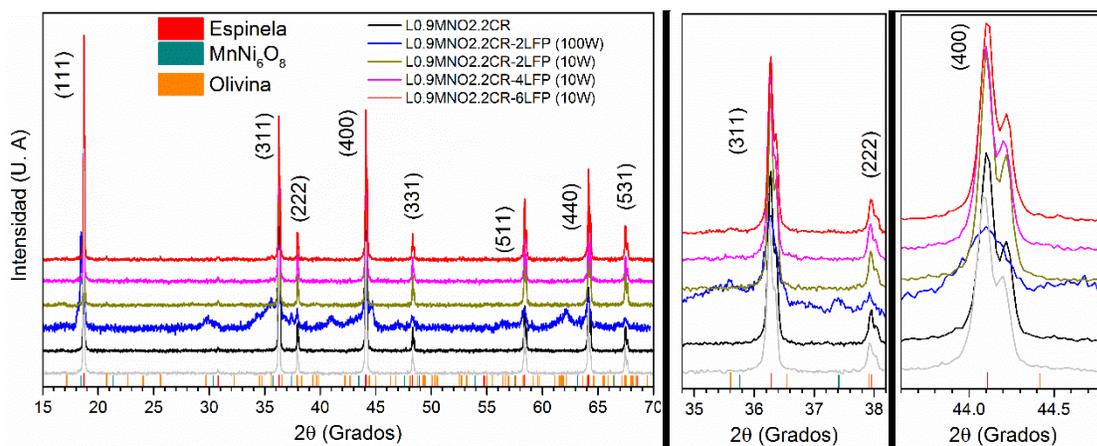


Figura 10. Difracción de rayos X, efecto de la potencia del microondas y el porcentaje de LFP/C adicionado.

Tabla 5. Refinamiento de los patrones de difracción y cálculo de los parámetros de red.

Material	Impurezas	Grupos espaciales	Parámetros de red (Å)	V (Å ³)	Bondad del ajuste
----------	-----------	-------------------	-----------------------	---------------------	-------------------

L0.9MNO2.2CR		Fd-3m	8.2061	552.59	0.91
L0.9MNO2.2CR-		Fd-3m	8.2089	553.16	0.98
10W					
LFP/C		Pnma		290.69	1.29
L0.9MNO2.2CR-	MnNi6O8	P4 ₃ 2	8.2021	551.79	0.94
2LFP (100W)	(12%)				
L0.9MNO2.2CR-		Fd-3m	8.2064	552.66	0.99
2LFP (10W)					
L0.9MNO2.2CR-		Fd-3m	8.2070	552.79	0.89
4LFP (10W)					
L0.9MNO2.2CR-		Fd-3m	8.2062	552.62	0.95
6LFP (10W)					
LFP				290.10	

Para una mejor comprensión de los cambios en la estructura de la olivina y la espinela, durante el tratamiento térmico por microondas a 10 W, se realizaron difracciones de sincrotrón en la espinela L_{0.9}MNO_{2.2}CR y el material compuesto L_{0.9}MNO_{2.2}CR-2LFP/C. Los patrones de difracción para la espinela deficiente de litio enfriada a 2.2CR de la Figura 11, muestran la formación de espinela con grupos espaciales Fd $\bar{3}$ m [47], [126]. En el material compuesto, se observan un leve incremento en los parámetros de red de la estructura de la espinela (ver Tabla 6) y se conservan los picos estrechos, lo cual indica una retención del orden cristalográfico. Sin embargo, en la estructura de la olivina aparecen dos

picos adicionales, lo cual muestra la deformación de la estructura inducida por el tratamiento térmico por microondas a 10W.

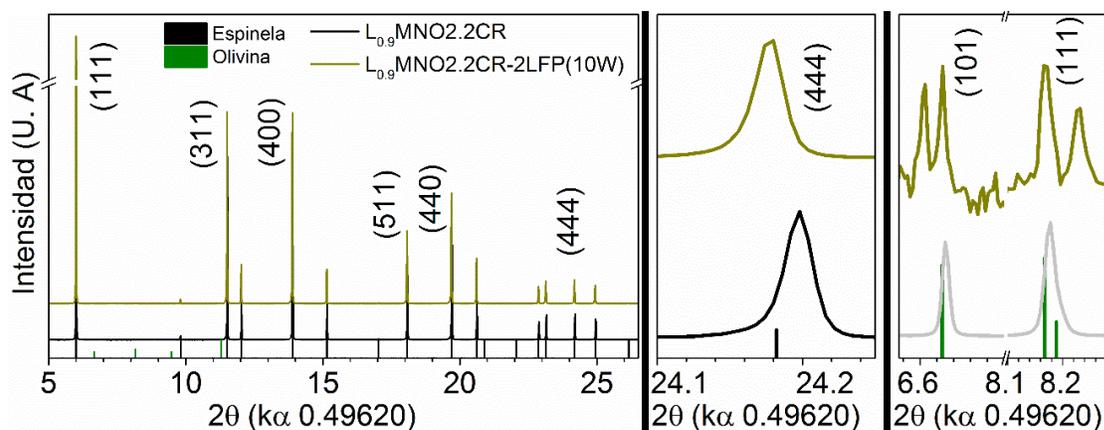


Figura 11. Difracción de rayos X por sincrotrón de la espinela $L_{0.9}MNO_{2.2}CR$ y el material compuesto $L_{0.9}MNO_{2.2}CR-2LFP/C$.

Tabla 6. Refinamiento de los patrones de difracción de rayos X en sincrotrón y parámetros de red calculados, mediante el software HighScore plus.

Materiales (Grupos espaciales)	Parámetros de red (Å)			V (Å ³)	Bondad del ajuste
	a	b	c		
$L_{0.9}MNO_{2.2}CR$ Fd $\bar{3}m$	8.2012			551.62	0.93
LFP/C (Pnma)	10.322	6.0038	4.6906	290.69	1.29

L _{0.9} MNO _{2.2} CR-2LFP (10W)	8.2017			551.70	0.86
(Fd $\bar{3}m$)					
Olivina	10.29	6.04	4.68	291.04	

La Figura 12, muestra la imagen SEM de la espinela L_{0.9}MNO_{2.2}CR, la imagen TEM de la olivina LFP/C y las imágenes SEM de la morfología y la distribución de fosforo, en los materiales compuestos tratados a 10W, con diferentes porcentajes de LFP/C. En las imágenes TEM, se observa la morfología de nanoplacas para la olivina LFP/C. En la espinela, se observa la morfología romboédrica de las partículas, con tamaños de partícula en el rango de 1-10 μ m. El material compuesto conserva las morfologías y tamaños de partícula. De igual manera, en las Figuras 12d-h se observa como a medida que se incrementa el porcentaje de la olivina LFP/C, mejora la distribución del fosforo, formando una capa más homogénea y compacta. Las imágenes SEM no muestran cambios significativos en la morfología, durante la conformación del material compuesto. De igual manera, las áreas superficiales de 1.82 para la espinela L_{0.9}MNO_{2.2}CR y de 53.3 m²g⁻¹ para la olivina LFP/C calculadas, permite determinar la cantidad adecuada de LFP/C que se debe adicionar al material compuesto, para garantizar la formación de una capa homogénea y compacta.

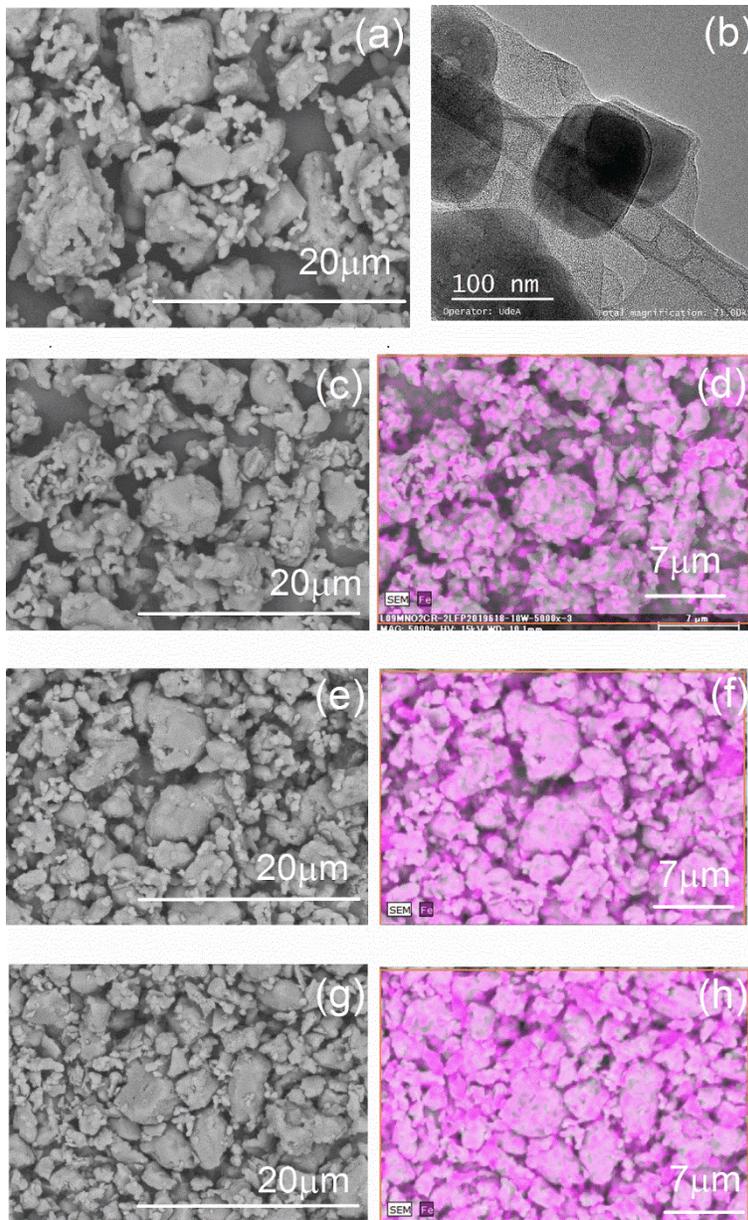


Figura 12. Microscopia SEM para las espinelas y los materiales compuestos, imágenes TEM del olivino LFP/C. (a) Imagen SEM de la espinela $L_{0.9}MNO_{2.2}CR$. (b) Imagen TEM de la olivina LFP/C. (c, e, g) Imagen SEM del material compuesto tratado a 10W con porcentajes de LFP/C de 2, 4 y 6%, respectivamente. (d, f, h) Distribución del fosforo en el material compuesto con porcentajes de LFP/C de 2, 4 y 6%, respectivamente.

4.4.2 Caracterización electroquímica

La Figura 13, muestra el desempeño electroquímico en capacidad de descarga y retención de la capacidad en ciclado, para la espinela $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_2$ y los materiales compuestos obtenidos con tratamiento térmico en microondas a 10W, con diferentes porcentajes de LFP/C. En la Figura 13a, se muestra el perfil de descarga a 0.5C, en el cual se observan tres plateas. La platea de descarga a 4.7V vs. Li/Li^+ , corresponde al proceso de reducción de níquel de Ni^{4+} a Ni^{2+} [34]. La platea alrededor de 4.0V vs. Li/Li^+ , corresponde al proceso de reducción de manganeso de Mn^{4+} a Mn^{3+} . La platea pequeña alrededor de 3.4V vs. Li/Li^+ , corresponde al proceso de reducción de hierro de Fe^{3+} a Fe^{2+} de la fase olivina presente en la superficie de las partículas [23]. La capacidad de descarga asociada al proceso de reducción de níquel para la espinela, es de 70.12 y para los materiales compuestos, es de 70.12, 68.89, 66.02% con adiciones de LFP/C de 2%, 4%, 6%, respectivamente. La capacidad de descarga asociada al proceso de reducción del hierro, es de 2.11, 3.26 y 4.49, para adiciones de LFP/C del 2, 4, 6%, respectivamente. La capacidad de descarga cae levemente con la adiciones de 2 y 4% de LFP/C, obteniéndose una mayor capacidad en el material compuesto con 4% de LFP/C. En la Figura 13b se muestra la estabilidad en ciclado. Después de 100 ciclos se observan retenciones de la capacidad de 92, 95, 96% para los materiales compuestos con adiciones de LFP/C del 0, 2, 4%, respectivamente. Los anteriores resultados, indican que un mejor desempeño en capacidad de descarga y estabilidad en ciclado, se obtiene con adiciones de LFP/C del 4%, cantidad que corresponde a un 17% de exceso con respecto al valor necesario de LFP/C, determinado mediante el cálculo del área superficial que se presenta en la sección experimental. Para adiciones inferiores al 4% de LFP/C, la estabilidad en el ciclado decae y para adiciones superiores al 4% de LFP/C, la capacidad de descarga decae en gran medida. Lo anterior muestra que el

cálculo del área superficial y la optimización de la cantidad de olivina necesaria para recubrir las partículas de espinela son indispensables para obtener un material compuesto con un buen desempeño, tanto en estabilidad en ciclado, como en capacidad de descarga. Adicionalmente, debido a la menor conductividad iónica de la fase de olivina, altas adiciones de LFP/C limitan la intercalación de los iones litio en el material compuesto, haciendo que decaiga la capacidad de descarga. El menor porcentaje de descarga aportado por el níquel a medida que se incrementa cantidad de LFP/C, está asociado a mayor presencia de manganeso en estado de oxidación Mn^{3+} , aumentando de esta manera el grado de desorden de los cationes, en la estructura de la espinela [129]. Aunque los porcentajes de descarga asociados al proceso de reducción de hierro, son levemente inferiores a lo esperado, debido a que la olivina no se litia o deslita completamente para los tiempos de descarga establecidos, la capacidad aportada incrementa proporcionalmente con la adición de LFP/C al material compuesto.

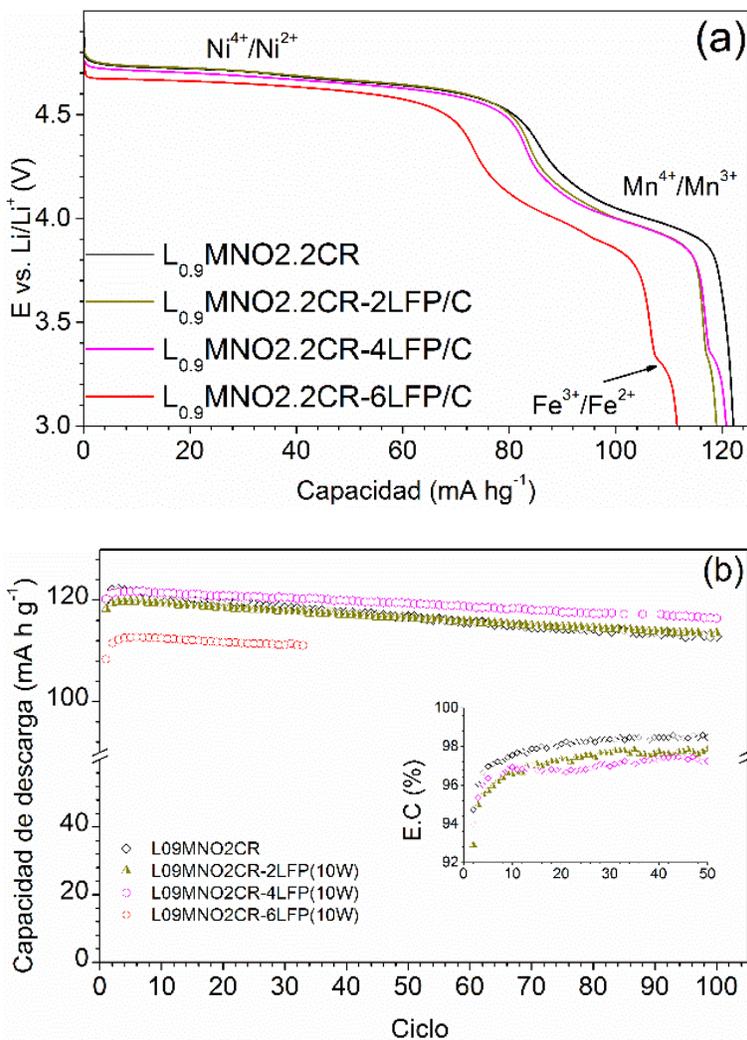


Figura 13. Desempeño electroquímicos de la espinela $L_{0.9}MNO-2.2CR$ y los materiales compuestos con diferentes porcentajes de LFP/C, tratado a 10W. (a) Perfil de descarga a 0.5C en el ciclo 2. (b) Retención de la capacidad de descarga durante el ciclado a 0.5C.

4.5 Conclusiones parciales de la obtención de materiales compuestos de espinela-olivina mediante la fusión por microondas

La caracterización electroquímica muestra un mejor desempeño para el material compuesto LMNO-2LFP/C, tratado térmicamente en microondas a 10W. La capacidad de descarga superior y la alta retención de la capacidad en el ciclado no solo se asociaron a la adición de

la fase LFP/C, sino al incremento del orden cristalográfico durante el tratamiento por microondas. Por otro lado, el control adecuado de la potencia de microondas permite la fusión de las fases olivina-espínela, sin precipitación de impurezas o cambios en los parámetros de la red. El material compuesto LMNO-LFP/C (10W) muestra una mayor estabilidad durante el ciclado, reteniendo más del 97% de la capacidad inicial después de 100 ciclos de carga-descarga, comparado con un 93% para la espínela.

La medida del área superficial de la espínela y la olivina, permite determinar la cantidad necesaria de LFP/C a ser adicionada, para obtener un buen balance entre capacidad de descarga y estabilidad en ciclado. Mostrando que para la espínela deficiente de litio, con un porcentaje del 4% de LFP/C (17% en exceso de LFP/C) se obtiene una mayor estabilidad en ciclado, sin comprometer la capacidad de descarga.

5 Conclusiones generales

El desempeño electroquímico del material activo del cátodo limita en gran medida la capacidad de almacenamiento de energía y vida útil de las baterías de ion litio. Es por ello que en este trabajo de tesis doctoral se buscaron las mejores condiciones de síntesis de dos de los materiales activos catódicos más utilizados en la fabricación y uso comercial de baterías de ion litio, espinelas LMNO y olivinas LMP (M= Mn o Fe), con y sin elementos dopantes, con el fin de fabricar un material compuesto constituido por ambos materiales que reuniera las mejores características de cada uno de ellos y así obtener un material activo catódico con las mejores propiedades de capacidad de almacenamiento y durabilidad en el ciclado. En el capítulo IV de este trabajo se muestra como este objetivo fue logrado.

Seguidamente se presentan los principales hallazgos y logros de este trabajo de manera más específica:

- Se logró demostrar cómo es posible mejorar el desempeño electroquímico de materiales con estructura tipo espinela mediante el control de la morfología y tamaños de partícula. En el capítulo 1, se logra la síntesis de la espinela LMNO con morfología de nanobarras de diámetros de 28.7(3.4) nm, con distribuciones espaciales de $P4_332$ y $Fd\bar{3}m$. Se obtiene mediante síntesis hidrotérmica, la fase preforma de oxihidróxido de manganeso (α -MnOOH), reduciendo el impacto ambiental y la formación de impurezas por el uso precursores tales como, acetato de manganeso, hidróxido de amonio y peróxido de hidrogeno. Logrando de esta manera, una capacidad inicial de descarga de 125 mAhg⁻¹ a 0.5C y una retención del 80% de la capacidad a una velocidad de descarga de 10C. Sin

embargo, durante la incorporación del níquel y litio, se presenta la precipitación de algunas impurezas de NiO, cuantificadas en un 8%.

- Se logra la síntesis por co-precipitación de la espinela deficiente de litio L0.9NMO, la cual presenta altos parámetros de red y alto desempeño electroquímico, con un adecuado control de la velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico. Demostrando de esta manera que se puede controlar la liberación de esfuerzos residuales en la estructura, la transición de la espinela con grupos espaciales $Fd\bar{3}m$ a espinela con grupos espaciales $P4_332$ y la formación de impurezas durante la síntesis.

- Para la espinela deficiente de litio L0.9MNO enfriada a $2.2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, se obtiene estructura con una distribución espacial $Fd\bar{3}m$, mayor orden cristalográfico y altos parámetros de red, mostrando una capacidad inicial 122 mAh g^{-1} a 0.5C, una retención de la capacidad del 83% a una velocidad de descarga de 10C y retención 93.5% de la capacidad inicial después de 100 ciclos a 0.5C. El alto desempeño electroquímico de esta espinela, se asocia a la mayor conductividad electrónica y constante de difusión de los iones litio en la estructura del material activo. De igual manera, mediante el estudio de las variaciones locales de los parámetros de red y del contenido de oxígeno desde el borde hasta el centro de las partículas, se muestra que se puede obtener un material activo de composición y estructura mixta, que mejore la estabilidad y retención de la capacidad a altas velocidades de descarga.

- En la evaluación de la ruta de síntesis más adecuada para la obtención de la olivina LFP, se encuentra que la síntesis solvotérmica mediante la fase preforma de Li_3PO_4 , llamada

síntesis en dos etapas (LFP/C-2S), se da un mejor control de la morfología, presentando un mayor voltaje de descarga (3.4V vs. Li/Li⁺), sin embargo, la capacidad de descarga decae debido a la presencia de impurezas. En la olivina sintetizada en una sola etapa (LFP/C-1S), el voltaje de descarga decae a 3.2V vs. Li/Li⁺, debido al menor control de la morfología, sin embargo, se obtiene una mayor capacidad de descarga, debido a la menor formación de impurezas. Es por tal motivo que mediante la síntesis solvotérmica en una sola etapa, se obtiene la olivina de manganeso dopada con vanadio con morfología de nanoplacas. Los ensayos de XPS y los procesos de oxidación de V²⁺ a V³⁺ y de V³⁺ a V⁴⁺, en el perfil de carga del primer ciclo, muestran que el vanadio se inserta en los sitios octaédricos del manganeso, principalmente en el estado de oxidación V³⁺, incrementado de esta manera la conductividad del material activo. La capacidad de descarga, estabilidad en ciclado y la retención de la capacidad a altas velocidades de descarga, incrementa con dopajes de vanadio del 0.1 y 0.15 en fracción molar, reteniendo alrededor del 80% de capacidad a 2C, mientras que el material dopado con vanadio de 0.15 retiene más del 60% de capacidad a 5C.

- En la obtención del material compuesto LMNO-LFP/C, mediante calentamiento localizado por microondas, se desarrolla una ruta de síntesis que permite reducir los costos energéticos y controlar la transformación de las fases durante el proceso, en comparación a la síntesis por molienda de alta energía o precipitación superficial con tratamiento térmico. Mediante el cálculo del área superficial, se encuentra que con un exceso de un 17% de LFP/C con respecto a la relación de las áreas superficiales olivina/espinela, se puede obtener un material compuesto de alta estabilidad en ciclado, sin afectar en gran medida la capacidad de descarga. Para adiciones mayores de LFP/C, decae la capacidad inicial y la

retención de la capacidad a altas velocidades de descarga. Para adiciones menores de LFP/C, no se observa un efecto significativo sobre la estabilidad en ciclado. De igual manera, se muestra que para la síntesis de 100 mg del material compuesto 98%LMNO-2%LFP/C, cuando se aplica una potencia constante de 10W hasta alcanzar 200 °C, se incrementa la capacidad de descarga y estabilidad en ciclado (97% después de 100 ciclos), sin reducir en gran medida la retención de la capacidad a altas velocidades de descarga. Cuando se aplica una potencia de 100W, se presentan cambios estructurales y la capacidad de descarga decae. Cuando se mezclan las dos fases sin aplicar calentamiento por microondas, la estabilidad en ciclado decae.

6 Trabajos futuros

- Realizar ciclos de carga/descarga de larga duración (500 - 1000 ciclos) del material compuesto como cátodo en baterías completas tipo botón, para verificar el desempeño del material catódico activo en condiciones más cercanas a las reales de uso y establecer las posibilidades de uso comercial de este tipo de materiales.
- En el material activo con estructura tipo espinela y morfología de nanobarras del capítulo 1, es necesario estudiar más a fondo el efecto de la variación de la temperatura y el tiempo durante el tratamiento térmico. De igual manera, estudiar el efecto del control de la morfología, sobre la disipación de esfuerzos durante los procesos litación y deslitación del material activo, mediante ensayos de difracción de rayos X en semi-celdas en operación.
- En la espinela deficiente de litio enfriada a velocidades intermedias que se obtiene en el capítulo 2, es necesario estudiar las transformaciones topotácticas durante la litación y la deslitación de la estructura mediante ensayos de difracción de rayos X en celdas en

operación. Adicionalmente, estudiar el efecto del co-dopaje con vanadio o titanio de la espinela LMNO, para compensar la contracción estructural que genera el dopaje con níquel.

- En la olivina de manganeso dopada con vanadio que se obtiene en el capítulo 3, es necesario evaluar el efecto del vanadio sobre la disipación de tensiones durante los ciclos de carga-descarga, mediante ensayos de difracción de rayos X en las celdas en operación. Adicionalmente, se puede estudiar el efecto del uso de fuentes de calentamiento más eficientes durante la síntesis, como es el caso de microondas. De igual manera, explorar el uso de diferentes surfactantes para mejorar el control de la morfología y los tamaños de partícula. En cuanto al incremento de la estabilidad en ciclado y la conductividad electrónica, se puede explorar el uso de diferentes surfactantes como fuentes de carbono, para la formación de capas conductoras de carbono más homogéneas y compactas.

- En la conformación del material compuesto LMNO-LFP/C que se muestra en el capítulo 4, se deben explorar potencias intermedias entre 10W y 100W. Adicionalmente, partiendo de espinelas LMNO con enfriamiento rápido después del tratamiento térmico, estudiar la liberación de las tensiones durante el calentamiento por microondas, para desarrollar materiales compuestos, donde se realice la fusión del material compuesto y el envejecido de la espinela, al mismo tiempo. Finalmente, después de lograr mejorar la estabilidad en ciclado y conductividad de la olivina de manganeso dopada con vanadio, se pueden desarrollar materiales compuestos con esta olivina, reteniendo un voltaje de descarga similar a la espinela LMNO.

Referencias

- [1] R. Kempener and E. Borden, “Battery Storage for Renewables : Market Status and Technology Outlook,” *Irena*, 2015. [Online]. Available: http://www.irena.org/documentdownloads/publications/irena_battery_storage_report_2015.pdf.
- [2] L. Kumar and S. Jain, “Electric propulsion system for electric vehicular technology: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29, pp. 924–940, 2014.
- [3] M. Aneke and M. Wang, “Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review,” *Applied Energy*, vol. 179, pp. 350–377, 2016.
- [4] C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, and K. Zaghib, *Lithium Batteries science and technology*. New York, 2016.
- [5] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation,” *Applied Energy*, vol. 137, pp. 511–536, 2015.
- [6] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, “30 Years of Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, pp. 1–24, 2018.
- [7] A. J. Bard and L. R. Faulkener, *Electrochemical methods fundNanomagnetism: Fundamentals and Applicationsamentals and applications*, Second edi., vol. 2. New York, 2001.
- [8] M. A. Hannan, M. S. H. Lipu, A. Hussain, and A. Mohamed, “A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, pp. 834–854, 2017.
- [9] Y. Zhao, X. Li, B. Yan, D. Li, S. Lawes, and X. Sun, “Significant impact of 2D

- graphene nanosheets on large volume change tin-based anodes in lithium-ion batteries: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 869–884, 2015.
- [10] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and future,” *Materials Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [11] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, 2014.
- [12] Y. X. Yin, S. Xin, and Y. G. Guo, “Nanoparticles engineering for lithium-ion batteries,” *Particle and Particle Systems Characterization*, vol. 30, pp. 737–753, 2013.
- [13] D. Li, “Preparation and electrochemical properties of nanostructured electrode materials for lithium ion,” *Angewandte Chemie*, vol. 46, pp. 750–753, 2007.
- [14] D. Deng, “Li-ion batteries: basics, progress, and challenges,” *Energy Science & Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 385–418, 2015.
- [15] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, “Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries,” *Materials Science and Engineering*, vol. 73, pp. 51–65, 2012.
- [16] N. Wu, Y. Zhang, Y. Guo, S. Liu, H. Liu, and H. Wu, “Flakelike LiCoO₂ with Exposed {010} Facets As a Stable Cathode Material for Highly Reversible Lithium Storage,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, pp. 2723–2731, 2016.
- [17] J. Zheng, M. Gu, J. Xiao, P. Zuo, C. Wang, and J.-G. Zhang, “Corrosion/Fragmentation of Layered Composite Cathode and Related Capacity/Voltage Fading during Cycling Process,” *Nano Letters*, vol. 13, p. 3824, 2013.

- [18] D. Mohanty, S. Kalnaus, R. a. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood, and C. Daniel, "Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction," *Journal of Power Sources*, vol. 229, pp. 239–248, 2013.
- [19] T.-F. Yi, J. Mei, and Y.-R. Zhu, "Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 316, pp. 85–105, 2016.
- [20] U. Boesenberg, M. Falk, C. G. Ryan, R. Kirkham, M. Menzel, J. Janek, M. Fröba, G. Falkenberg, and U. E. a. Fittschen, "Correlation between Chemical and Morphological Heterogeneities in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries Determined by Micro-X-ray," *Chemistry of Materials*, vol. 27, pp. 2525–2531, 2015.
- [21] W. Xiao, W. Liu, X. Mao, H. Zhu, and D. Wang, "Chemical mixing in molten-salt for preparation of high-performance spinel lithium manganese oxides: Duplication of morphology from nanostructured MnO_2 precursors to targeting materials," *Electrochimica Acta*, vol. 88, pp. 756–765, 2013.
- [22] E. Y. Kim, B. R. Lee, G. Yun, E. S. Oh, and H. Lee, "Effects of binder content on manganese dissolution and electrochemical performances of spinel lithium manganese oxide cathodes for lithium ion batteries," *Current Applied Physics*, vol. 15, pp. 429–434, 2015.
- [23] Z. Li, Z. Peng, H. Zhang, T. Hu, M. Hu, K. Zhu, and X. Wang, "[100]-Oriented LiFePO_4 Nanoflakes toward High Rate Li-Ion Battery Cathode," *Nano Letters*, vol. 16, pp. 795–799, 2016.
- [24] X. Fu, Z. Chang, K. Chang, B. Li, H. Tang, E. Shangguan, X. Yuan, and H. Wang,

- “Glucose assisted synthesis of hollow spindle LiMnPO₄/C nanocomposites for high performance Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 178, pp. 420–428, 2015.
- [25] M. S. Islam and C. A. J. Fisher, “Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 185–204, 2014.
- [26] C. Daniel, D. Mohanty, J. Li, and D. L. Wood, “Cathode materials review,” in *AIP conference proceedings*, 2014, vol. 1597, pp. 26–43.
- [27] Z. Guo, D. Zhang, H. Qiu, T. Zhang, Q. Fu, L. Zhang, X. Yan, X. Meng, G. Chen, and Y. Wei, “Improved Cycle Stability and Rate Capability of Graphene Oxide Wrapped Tavorite LiFeSO₄F as Cathode Material for Lithium Ion Batteries,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 13972–13979, 2015.
- [28] P. F. Xiao, M. O. Lai, and L. Lu, “Transport and electrochemical properties of high potential tavorite LiVPO₄F,” vol. 242, pp. 10–19, 2013.
- [29] Y. Wang, H. Zhao, Y. Ji, L. Wang, and Z. Wei, “Long-life and high-rate LiVPO₄F/C nanocrystals modified with graphene as cathode material for lithium-ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 268, pp. 169–173, 2014.
- [30] J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, and S. Park, “A review of lithium and non-lithium based solid state batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 299–322, 2015.
- [31] G. Oh, M. Hirayama, O. Kwon, K. Suzuki, and R. Kanno, “Effect of surface modification and oxygen deficiency on intercalation property of lithium nickel manganese oxide in an all-solid-state battery,” *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 244–247, 2016.
- [32] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal,

- volumetric and morphology data,” *Journal of applied crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, 2011.
- [33] H. Li, Y. Luo, J. Xie, Q. Zhang, and L. Yan, “Effect of lithium and fluorine doping on the electrochemical and thermal stability of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, pp. 346–351, 2015.
- [34] F. A. Vásquez, J. E. Thomas, A. Visintin, and J. A. Calderón, “ $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ nanorods obtained from a novel route using $\alpha\text{-MnOOH}$ precursor as cathode material for lithium-ion batteries,” *Solid State Ionics journal*, vol. 320, pp. 339–346 Contents, 2018.
- [35] R. T. Jiménez, “Preparación y Estudio de Fosfato de Hierro y Litio con Diferentes Morfologías y su Aplicación en Baterías de Ion-litio,” Universidad de Córdoba, 2012.
- [36] S. Yang, D. O. Schmidt, A. Khetan, F. Schrader, S. Jakobi, M. Homberger, M. Noyong, A. Paulus, H. Kungl, R. A. Eichel, H. Pitsch, and U. Simon, “Electrochemical and electronic charge transport properties of Ni-doped LiMn_2O_4 spinel obtained from polyol-mediated synthesis,” *Materials*, vol. 11, no. 5, pp. 1–19, 2018.
- [37] I. D. Johnson, M. Loveridge, R. Bhagat, and J. A. Darr, “Mapping Structure-Composition-Property Relationships in V- and Fe- Doped LiMnPO_4 Cathodes for Lithium-Ion Batteries,” *ACS Combinatorial Science*, vol. 18, pp. 665–672, 2016.
- [38] J. Lu, Y. L. Chang, B. Song, H. Xia, J. R. Yang, K. S. Lee, and L. Lu, “High energy spinel-structured cathode stabilized by layered materials for advanced lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 271, pp. 604–613, 2014.
- [39] M. Hu, X. Pang, and Z. Zhou, “Recent progress in high-voltage lithium ion

- batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 237, pp. 229–242, 2013.
- [40] Y. Zeng, “Role of PO₄ Tetrahedron in LiFePO₄ and FePO₄ System,” *microscopy research and technique*, vol. 78, pp. 462–471, 2015.
- [41] Y. Guo, Y. Huang, D. Jia, X. Wang, N. Sharma, Z. Guo, and X. Tang, “Preparation and electrochemical properties of high-capacity LiFePO₄/Li₃V₂(PO₄)₃/C composite for lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 912–917, 2014.
- [42] Y. Luo, X. Xu, Y. Zhang, Y. Pi, M. Yan, Q. Wei, X. Tian, and L. Mai, “Three-Dimensional LiMnPO₄·Li₃V₂(PO₄)₃/C Nanocomposite as a Bicontinuous Cathode for High-Rate and Long-Life Lithium-Ion Batteries,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 17527–17534, 2015.
- [43] F. Teng, Z.-H. Hu, X.-H. Ma, L.-C. Zhang, C.-X. Ding, Y. Yu, and C.-H. Chen, “Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ and its low temperature performance for high power lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 91, pp. 43–49, 2013.
- [44] C. Miao, P. Bai, Q. Jiang, S. Sun, and X. Wang, “A novel synthesis and characterization of LiFePO₄ and LiFePO₄/C as a cathode material for lithium-ion battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 232–238, 2014.
- [45] X. Guo, B. Zhong, H. Liu, Y. Song, J. Wen, and Y. Tang, “Electrochemical performance of LiFePO₄-Li₃V₂(PO₄)₃ composite material prepared by solid-hydrothermal method,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, pp. 1761–1766, 2011.
- [46] A. Bhaskar, D. Mikhailova, N. Kiziltas-yavuz, K. Nikolowski, S. Oswald, N. N. Bramnik, and H. Ehrenberg, “3d-Transition metal doped spinels as high-voltage

- cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 42, pp. 128–148, 2014.
- [47] J. Song, D. W. Shin, Y. Lu, C. D. Amos, A. Manthiram, and J. B. Goodenough, “Role of Oxygen Vacancies on the Performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}]\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, \text{ and } 0.08$) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 3101–3109, 2012.
- [48] D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C. M. Julien, J. B. Goodenough, and K. Zaghib, “Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries,” *RSC Advances*, vol. 4, pp. 154–167, 2014.
- [49] A. VAN DER VEN, J. BHATTACHARYA, and A. A. BELAK, “Understanding Li Diffusion in Li-Intercalation Compounds,” *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, vol. 46, no. 05, pp. 1216–1225, 2011.
- [50] R. Chen, T. Zhao, X. Zhang, L. Li, and F. Wu, “Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics,” *Nanoscale Horizons*, vol. 1, pp. 423–444, 2016.
- [51] X. Zhang, F. Cheng, J. Yang, and J. Chen, “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Porous Nanorods as High-Rate and Long-Life Cathodes for Li-Ion Batteries,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 2822–2825, 2013.
- [52] L. Wang, X. He, W. Sun, J. Wang, Y. Li, and S. Fan, “Crystal Orientation Tuning of LiFePO_4 Nanoplates for High Rate Lithium Battery Cathode Materials,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 5632–5636, 2012.
- [53] J. WANG, Z. WANG, L. SHEN, X. LI, H. GUO, W. TANG, and Z. ZHU, “Synthesis and performance of $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ -based cathode material for lithium ion battery,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, pp. 1718–

1722, 2013.

- [54] T. N. Ramesh, K. T. Lee, B. L. Ellis, and L. F. Nazar, "Favorite Lithium Iron Fluorophosphate Cathode Materials: Phase Transition and Electrochemistry of LiFePO_4F - $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, no. 4, pp. A43–A47, 2010.
- [55] S. Aono, K. Urita, H. Yamada, and I. Moriguchi, "Electrochemical property of LiMnPO_4 nanocrystallite-embedded porous carbons as a cathode material of Li-ion battery," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 556–559, 2012.
- [56] S. Kandhasamy, K. Nallathamby, and M. Minakshi, "Role of structural defects in olivine cathodes," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 40, pp. 1–5, 2012.
- [57] G. B. Zhong, Y. Y. Wang, Y. Q. Yu, and C. H. Chen, "Electrochemical investigations of the $\text{LiNi}_{0.45}\text{M}_{0.10}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$ (M = Fe, Co, Cr) 5V cathode materials for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 205, pp. 385–393, 2012.
- [58] K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, and T. Ohzuku, "Topotactic Two-Phase Reactions of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (P4332) in Nonaqueous Lithium Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 2, pp. A296–3A03, 2004.
- [59] J. Zheng, J. Xiao, X. Yu, L. Kovarik, M. Gu, F. Omenya, X. Chen, X.-Q. Yang, J. Liu, G. L. Graf, M. S. Whittingham, and J.-G. Zhang, "Enhanced Li^+ ion transport in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ through control of site disorder," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 13515–13521, 2012.
- [60] H. Arai, K. Sato, Y. Oriyasa, H. Murayama, I. Takahashi, Y. Koyama, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, "Phase transition kinetics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes studied by in situ X-ray absorption near-edge structure and X-ray diffraction analysis," *Journal of*

Materials Chemistry A, vol. 1, no. 35, pp. 10442–10449, 2013.

- [61] H. Komatsu, H. Arai, Y. Koyama, K. Sato, T. Kato, R. Yoshida, H. Murayama, I. Takahashi, Y. Orihara, K. Fukuda, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, “Solid Solution Domains at Phase Transition Front of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 17, pp. 1–7, 2015.
- [62] J. L. Allen, T. R. Jow, and J. Wolfenstine, “Kinetic study of the electrochemical FePO_4 to LiFePO_4 phase transition,” *che*, vol. 19, pp. 2108–2111, 2007.
- [63] Y. Orihara, T. Maeda, Y. Koyama, T. Minato, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, “Phase transition analysis between LiFePO_4 and FePO_4 by in-situ time-resolved X-ray absorption and X-ray diffraction,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 5, pp. A3061–A3065, 2013.
- [64] Y. Orihara, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, “Direct observation of a metastable crystal phase of Li_xFePO_4 under electrochemical phase transition,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 15, pp. 5497–5500, 2013.
- [65] Q. Chen, T. Zhang, X. Qiao, D. Li, and J. Yang, “ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nano fibers composite as a high performance cathode material for lithium-ion battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 234, pp. 197–200, 2013.
- [66] L. Chen, B. Yan, J. Xu, C. Wang, Y. Chao, X. Jiang, and G. Yang, “Bicontinuous Structure of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Clustered via Carbon Nanofiber as High-Performance Cathode Material of Li-Ion Batteries,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 13934–13943, 2015.
- [67] H.-K. Song, K. T. Lee, M. G. Kim, L. F. Nazar, and J. Cho, “Recent Progress in

- Nanostructured Cathode Materials for Lithium Secondary Batteries,” *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 22, pp. 3818–3834, 2010.
- [68] L. Chen, Y. Su, S. Chen, N. Li, L. Bao, W. Li, Z. Wang, M. Wang, and F. Wu, “Hierarchical $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ Nanoplates with Exposed $\{010\}$ Planes as High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries.,” *Advanced materials*, vol. 26, pp. 6756–6760, 2014.
- [69] J. Zheng, M. Gu, A. Genc, J. Xiao, P. Xu, X. Chen, Z. Zhu, W. Zhao, L. Pullan, C. Wang, and J.-G. Zhang, “Mitigating Voltage Fade in Cathode Materials by Improving the Atomic Level Uniformity of Elemental Distribution,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 2628–2635, 2014.
- [70] C. Gong, Z. Xue, S. Wen, Y. Ye, and X. Xie, “Advanced carbon materials/olivine LiFePO_4 composites cathode for lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 318, pp. 93–112, 2016.
- [71] R. Zhang, X. Yang, Y. Gao, Y. Ju, H. Qiu, X. Meng, G. Chen, and Y. Wei, “In-situ preparation of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ and carbon nanofibers hierarchical cathode by the chemical vapor deposition reaction,” *Electrochimica Acta*, vol. 188, pp. 254–261, 2016.
- [72] G. Xu, F. Li, Z. Tao, X. Wei, Y. Liu, X. Li, Z. Ren, G. Shen, and G. Han, “Monodispersed $\text{LiFePO}_4@C$ core-shell nanostructures for a high power Li-ion battery cathode,” *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 696–702, 2014.
- [73] K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, Y. Sato, M. Shinoda, N. Okita, and W. Naoi, “Ultrafast Cathode Characteristics of Nanocrystalline- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon Nanofiber Composites}$,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 6, pp. A827–A833, 2015.

- [74] C. Liu, Z. Wang, C. Shi, E. Liu, C. He, and N. Zhao, "Nanostructured hybrid layered-spinel cathode material synthesized by hydrothermal method for lithium-ion batteries.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 8363–8368, 2014.
- [75] E. S. Pampal, E. Stojanovska, B. Simon, and A. Kilic, "A review of nanofibrous structures in lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 300, pp. 199–215, 2015.
- [76] J. Shu, T.-F. Yi, M. Shui, Y. Wang, R.-S. Zhu, X.-F. Chu, F. Huang, D. Xu, and L. Hou, "Comparison of electronic property and structural stability of LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ as cathode materials for lithium-ion batteries," *Computational Materials Science*, vol. 50, pp. 776–779, 2010.
- [77] Z. Bai, N. Fan, Z. Ju, C. Sun, and Y. Qian, " LiMn_2O_4 nanorods synthesized by MnOOH template for lithium-ion batteries with good performance," *Materials Letters*, vol. 76, pp. 124–126, 2012.
- [78] L. He, S. Zhang, X. Wei, Z. Du, G. Liu, and Y. Xing, "Synthesis and electrochemical performance of spinel-type LiMn_2O_4 using $\gamma\text{-MnOOH}$ rods as self-template for lithium ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 220, pp. 228–235, 2012.
- [79] J. Luo, H. T. Zhu, H. M. Fan, J. K. Liang, H. L. Shi, G. H. Rao, J. B. Li, Z. M. Du, and Z. X. Shen, "Synthesis of Single-Crystal Tetragonal MnO_2 Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 112, pp. 12594–12598, 2008.
- [80] D. Zhan, F. Yang, Q. Zhang, X. Hu, and T. Peng, "Effect of solid-state reaction temperature on electrochemical performance of LiMn_2O_4 submicro-rods as cathode material for Li-ion battery by using $\gamma\text{-MnOOH}$ submicro-rods as self-template," *Electrochimica Acta*, vol. 129, pp. 364–372, 2014.

- [81] K. Abdelazez and M. Ahmed, "Exploitation of KMnO_4 material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 10, pp. 412–429, 2016.
- [82] T. Gao, H. Fjellvåg, and P. Norby, "A comparison study on Raman scattering properties of α and β - MnO_2 ," *Analytica Chimica Acta*, vol. 648, pp. 235–239, 2009.
- [83] S. Cheng, L. Yang, D. Chen, X. Ji, Z. Jiang, D. Ding, and M. Liu, "Phase evolution of an α MnO_2 -based electrode for pseudo-capacitors probed by in operando Raman spectroscopy," *Nano Energy*, vol. 9, pp. 161–167, 2014.
- [84] C. M. Julien, M. Massot, and C. Poinسیون, "Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures," *Spectrochimica Acta*, vol. 60, pp. 689–700, 2004.
- [85] L. Lan, Q. Li, Guangrui Gu, H. Zhang, and B. Liu, "Hydrothermal synthesis of MnOOH nanorods and their conversion to MnO_2 , Mn_2O_3 , and Mn_3O_4 nanorods," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 664, pp. 430–437, 2015.
- [86] H. Liang, X. Zhao, Z. Yu, M. Cao, and H. Liu, "Effect of ultrasonic irradiation on structure and electrochemical properties of LiMn_2O_4 thin films cathode material for Li-ion micro-batteries," *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 339–342, 2011.
- [87] A. Choi, K. Palanisamy, Y. Kim, J. Yoon, J. Park, S. Woo, W. Yoon, and K. Kim, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of electrochemically active nano-sized Li_2MnO_3 dispersed on carbon nanotube network for lithium ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 591, pp. 356–361, 2014.
- [88] Xin Yi, X. Wang, B. Ju, Q. Wei, X. Yang, G. Zou, H. Shu, and L. H. Key, "Elevated temperature cyclic performance of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ microspheres synthesized via co-precipitation route," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 604, pp. 50–56, 2014.

- [89] T. V. S. L. Satyavani, B. Ramya Kiran, V. Rajesh Kumar, A. Srinivas Kumar, and S. V. Naidu, "Effect of particle size on dc conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 19, pp. 40–44, 2016.
- [90] C. M. Julien and M. Massot, "Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 97, no. 3, pp. 217–230, 2003.
- [91] J. S. Kim, K. Kim, W. Cho, W. H. Shin, R. Kanno, and J. W. Choi, "A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 6358–6365, 2012.
- [92] H. Liu, J. Wang, X. Zhang, D. Zhou, X. Qi, B. Qiu, J. Fang, R. Kloepsch, G. Schumacher, Z. Liu, and J. Li, "Morphological Evolution of High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: the Critical Effects of Surface Orientations and Particle Size," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, pp. 4661–4675, 2016.
- [93] J.-W. Lee, J.-I. Kim, and K. C. Roh, "Lithium manganese oxide with excellent electrochemical performance prepared from chemical manganese dioxide for lithium ion batteries," *Solid State Sciences*, vol. 14, no. 9, pp. 1251–1255, 2012.
- [94] Y. Qian, Y. Deng, Z. Shi, Y. Zhou, Q. Zhuang, and Guohua Chen, "Sub-micrometer-sized $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spheres as high rate cathode materials for long-life lithium ion batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 27, pp. 92–95, 2013.
- [95] I. M. Hung, Y. C. Yang, H. J. Su, and J. Zhang, "Influences of the surfactant on the performance of nano- LiMn_2O_4 cathode material for lithium-ion battery," *Ceramics International*, vol. 41, pp. S779–S786, 2015.

- [96] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 02, pp. 154–160, 2012.
- [97] X. Zhang, H. Zheng, V. Battaglia, and R. L. Axelbaum, "Flame synthesis of 5 v spinel-LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode-materials for lithium-ion rechargeable-batteries," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, pp. 1867–1874, 2011.
- [98] S. Hong, S. Mho, I. Yeo, Y. Kang, and D. Kim, "Structural and electrochemical characteristics of morphology-controlled Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄ cathodes," *Electrochimica Acta*, vol. 156, pp. 29–37, 2015.
- [99] Z.-G. Gao, K. Sun, L.-N. Cong, Y.-H. Zhang, Q. Zhao, R.-S. Wang, H.-M. Xie, L.-Q. Sun, and Z.-M. Su, "High performance 5 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode materials synthesized by an improved solid-state method," *Electrochimica Acta*, vol. 654, pp. 257–263, 2016.
- [100] M. A. Kebede, N. Kunjuzwa, C. J. Jafta, M. K. Mathe, and K. I. Ozoemena, "Solution-combustion synthesized nickel-substituted spinel cathode materials (LiNi_xMn_{2-x}O₄ ; 0 ≤ x ≤ 0.2) for lithium ion battery : enhancing energy storage , capacity retention , and lithium ion transport," *Electrochimica Acta*, vol. 128, pp. 172–177, 2014.
- [101] Y. Chen, K. Xie, Y. Pan, and C. Zheng, "Nano-sized LiMn₂O₄ spinel cathode materials exhibiting high rate discharge capability for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6493–6497, 2011.
- [102] R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, *INSTRUMENTAL METHODS IN ELECTROCHEMISTRY*. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [103] A. Caballero, L. Hernán, M. Melero, J. Morales, R. Moreno, and B. Ferrari,

- “LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thick-film electrodes prepared by electrophoretic deposition for use in high voltage lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 583–590, 2006.
- [104] S.-R. Li, Y. Qiao, Y. Sun, S.-Y. Ge, Y.-M. Chen, I. Lieberwirth, Y. Yu, and C.-H. Chen, “Facile synthesis of micrometer Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄ and its low temperature performance for high power lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 81, pp. 191–196, 2012.
- [105] T. Yang, N. Zhang, Y. Lang, and K. Sun, “Enhanced rate performance of carbon-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material for lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 4058–4064, 2011.
- [106] J. Bisquert, G. Garcia-belmonte, P. Bueno, E. Longo, and L. O. . Bulhoes, “Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 452, pp. 229–234, 1998.
- [107] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, and P. R. Bueno, “Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, pp. 152–163, 1999.
- [108] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, “Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, 2010.
- [109] D. Guyomard and J. M. Tarascon, “High voltage stable liquid electrolytes for Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon rocking-chair lithium batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 54, pp. 92–98, 1995.
- [110] J.-W. Wena, D.-W. Zhang, Y. Zang, X. Sun, B. Cheng, C.-X. Ding, Y. Yu, and C.-

- H. Chen, "One-step synthesis and effect of heat-treatment on the structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 515–521, 2014.
- [111] P. Axmann, G. Gabrielli, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Tailoring high-voltage and high-performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for high energy lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 301, pp. 151–159, 2016.
- [112] H. W. Choi, S. J. Kim, Y. H. Rim, and Y. S. Yang, "Effect of Lithium Deficiency on Lithium-Ion Battery Cathode $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 27192–27199, 2015.
- [113] W. H. Kan, S. Kuppan, L. Cheng, M. Doeff, J. Nanda, A. Huq, and G. Chen, "Crystal Chemistry and Electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Solid Solution Cathode Materials," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 16, pp. 6818–6828, 2017.
- [114] L. M. Uribe-Grajales, F. A. Vásquez-Arroyave, J. E. Thomas, and J. A. Calderón-Gutiérrez, "Evaluation of the effect of the synthesis method on the performance of manganese spinel as cathode material in lithium-ion batteries," *Revista Facultad de Ingeniería*, no. 87, pp. 41–49, 2018.
- [115] P. Ragupathy, H. N. Vasan, and N. Munichandraiah, "Microwave driven hydrothermal synthesis of LiMn_2O_4 nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, no. 1, pp. 870–875, 2010.
- [116] T. Yi, Z. Fang, Y. Xie, Y. Zhu, and L. Zang, "Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode with excellent fast charge- discharge performance for lithium-ion battery," *Electrochimica acta*, vol. 147, pp. 250–256, 2014.
- [117] Y. Qian, Y. Deng, L. Wan, H. Xu, X. Qin, and G. Chen, "Investigation of the Effect of Extra Lithium Addition and Postannealing on the Electrochemical Performance of

- High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 15581–15589, 2014.
- [118] S.-H. Su, K.-F. Chiu, and H.-J. Leu, “Structural evolution of bias sputtered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film cathodes for lithium ion batteries,” *Thin Solid Films*, vol. 572, pp. 15–19, 2014.
- [119] M. Klinger, “More features, more tools, more CrysTBox,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 50, 2017.
- [120] Z. Liu, Y. Jiang, X. Zeng, G. Xiao, H. Song, and S. Liao, “Two-step oxalate approach for the preparation of high performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material with high voltage,” *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 437–443, 2014.
- [121] Z. Zhi, Qilu, D. Zhang, and H. Yu, “Preparation of spherical hierarchical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with high electrochemical performances by a novel composite co-precipitation method for 5V lithium ion secondary batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 290–296, 2014.
- [122] C. M. Julien, F. Gendron, A. Amdouni, and M. Massot, “Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries . VI : Ordered spinels,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 130, pp. 41–48, 2006.
- [123] P. B. Samarasingha, N. H. Andersen, M. H. Sørby, S. Kumar, O. Nilsen, and H. Fjellvåg, “Neutron diffraction and Raman analysis of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel type oxides for use as lithium ion battery cathode and their capacity enhancements,” *Solid State Ionics*, vol. 284, pp. 28–36, 2016.
- [124] H. Wang, Z. Shi, J. Li, S. Yang, R. Ren, J. Cui, J. Xiao, and B. Zhang, “Direct carbon coating at high temperature on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode: Unexpected influence on crystal structure and electrochemical performances,” *Journal of Power*

- Sources*, vol. 288, pp. 206–213, 2015.
- [125] M. L. P. Le, P. Strobel, F. Alloin, and T. Pagnier, “Influence of the tetravalent cation on the high-voltage electrochemical activity of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ spinel cathode materials,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 592–599, 2010.
- [126] K. R. Chemelewski, E. S. Lee, W. Li, and A. Manthiram, “Factors influencing the electrochemical properties of high-voltage spinel cathodes: Relative impact of morphology and cation ordering,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 14, pp. 2890–2897, 2013.
- [127] C. Y. Lin, J. G. Duh, C. H. Hsu, and J. M. Chen, “ $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ cathode material by low-temperature solid-state method with excellent cycleability in lithium ion battery,” *Materials Letters*, vol. 64, no. 21, pp. 2328–2330, 2010.
- [128] M. Tang, A. Yuan, and J. Xu, “Synthesis of highly crystalline LiMn_2O_4 /multiwalled carbon nanotube composite material with high performance as lithium-ion battery cathode via an improved two-step approach,” *Electrochimica Acta*, vol. 166, pp. 244–252, 2015.
- [129] J. Kim, A. Huq, M. Chi, N. P. W. Pieczonka, E. Lee, C. A. Bridges, M. M. Tessema, A. Manthiram, K. A. Persson, and B. R. Powell, “Integrated Nano-Domains of Disordered and Ordered Spinel Phases in $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ for Li-Ion Batteries,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, pp. 4377–4386, 2014.
- [130] C. J. Jafta, M. K. Mathe, N. Manyala, W. D. Roos, and K. I. Ozoemena, “Microwave-Assisted Synthesis of High-Voltage Nanostructured $\text{LiMn}_1.5\text{Ni}_0.5\text{O}_4$ Spinel: Tuning the Mn^{3+} Content and Electrochemical Performance,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7592–7598, 2013.
- [131] T. Nakamura, H. Gao, K. Ohta, Y. Kimura, Y. Tamenori, K. Nitta, T. Ina, M. Oishi,

- and K. Amezawa, "Defect chemical studies on oxygen release from the Li-rich cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 9, pp. 5009–5019, 2019.
- [132] S. Niketic, M. C. D. MacNeil, and Y. Abu-Lebdeh, "Improving the performance of high voltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode material by carbon coating," *Journal of Power Sources*, vol. 271, pp. 285–290, 2014.
- [133] Y. Jin, C.-Y. Lin, and J.-G. Duh, "Improving rate capability of high potential $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$ cathode materials via increasing oxygen non-stoichiometries," *Electrochimica Acta*, vol. 69, pp. 45–50, 2012.
- [134] J. Deng, J. Pan, Q. Yao, Z. Wang, and H. Zhou, "Porous core e shell LiMn_2O_4 microellipsoids as high-performance cathode materials for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources journal*, vol. 278, pp. 370–374, 2015.
- [135] C. Wang, S. Meng, and K. Xu, "Fluorinating Interphases," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 3, pp. 5184–5186, 2019.
- [136] E. Barsoukov, J. H. Kim, D. H. Kim, K. S. Hwang, C. O. Yoon, and H. Lee, "Parametric analysis using impedance spectroscopy : relationship between material properties and battery performance," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 3, pp. 303–310, 2000.
- [137] M. Kunduraci, J. F. Al-sharab, and G. G. Amatucci, "High-Power Nanostructured $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ High-Voltage Lithium-Ion Battery Electrode Materials : Electrochemical Impact of Electronic Conductivity and Morphology," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 3585–3592, 2006.
- [138] G. E. Blomgren, "The Development and Future of Lithium Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 1, pp. 5019–5025, 2017.

- [139] J. Zhu, T. Wierzbicki, and W. Li, "A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 378, no. November 2017, pp. 153–168, 2018.
- [140] W. Zhang, Z. Shan, K. Zhu, S. Liu, X. Liu, and J. Tian, "LiMnPO₄ nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 153, pp. 385–392, 2015.
- [141] D. Choi, D. Wang, I. T. Bae, J. Xiao, Z. Nie, W. Wang, V. V. Viswanathan, Y. J. Lee, J. G. Zhang, G. L. Graff, Z. Yang, and J. Liu, "LiMnPO₄ nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode," *Nano Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 2799–2805, 2010.
- [142] Y. Xie, H. Yu, T. Yi, and Y. Zhu, "Understanding the thermal and mechanical stabilities of olivine-type LiMPO₄ (M =Fe, Mn) as cathode materials for rechargeable lithium batteries from first principles.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 4033–4042, 2014.
- [143] M. S. Chen, S. H. Wu, and W. K. Pang, "Effects of vanadium substitution on the cycling performance of olivine cathode materials," *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 690–695, 2013.
- [144] H. Liu, C. Li, Q. Cao, Y. P. Wu, and R. Holze, "Effects of heteroatoms on doped LiFePO₄/C composites," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, pp. 1017–1020, 2008.
- [145] L. L. Zhang, G. Liang, A. Ignatov, M. C. Croft, X. Q. Xiong, I. M. Hung, and Y. L. Peng, "Effect of vanadium incorporation on electrochemical performance of LiFePO₄ for lithium-ion batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 13520–13527, 2011.

- [146] W. ZJ, Y. HF, L. LS, J. BF, W. XR, and W. P, "Synthesis and electrochemical properties of multi-doped LiFePO₄/C prepared from the steel slag," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2888–2893, 2010.
- [147] Y. Jin, C. P. Yang, X. H. Rui, T. Cheng, and C. H. Chen, "V₂O₃ modified LiFePO₄/C composite with improved electrochemical performance," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5623–5630, 2011.
- [148] J. Ma, B. Li, H. Du, C. Xu, and F. Kang, "The effect of vanadium on physicochemical and electrochemical performances of LiFePO₄ cathode for lithium battery," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, pp. A26–A32, 2011.
- [149] D. Kellerman, N. Medvedeva, N. Mukhina, A. Semenova, I. Baklanova, L. Perelyaeva, and V. Gorshkov, "Vanadium doping of LiMnPO₄: Vibrational spectroscopy and first-principle studies," *Chemical Physics Letters*, vol. 591, pp. 21–24, 2014.
- [150] D. G. Kellerman, Y. G. Chukalkin, N. I. Medvedeva, V. S. Gorshkov, and A. S. Semenova, "Effect of vanadium doping on the magnetic properties of LiMnPO₄," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 253, no. 5, pp. 965–975, 2016.
- [151] L. Qin, Y. Xia, H. Cao, L. Yang, and Z. Liu, "Synthesis and electrochemical performance of LiM_xFe_y(V)_{1-x-y}PO₄ cathode materials for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 222, pp. 1660–1667, 2016.
- [152] L. Su, X. Li, H. Ming, J. Adkins, M. Liu, Q. Zhou, and J. Zheng, "Effect of Vanadium substitution on electrochemical performance of LiMnPO₄ for lithium-ion batteries," *J Solid State Electrochem*, vol. 18, pp. 755–762, 2014.
- [153] A. Gutierrez, R. Qiao, L. Wang, W. Yang, F. Wang, and A. Manthiram, "High-Capacity, Aliovalently Doped Olivine LiMn_{1-3x}V_x/2PO₄ Cathodes without

- Carbon Coating,” *Chem. Mater.*, vol. 26, p. 3018–3026, 2014.
- [154] E. Dai, H. Fang, B. Yang, W. Ma, and Y. Dai, “Synthesis of vanadium doped LiMnPO₄ by an improved solid-state method,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 6, pp. 8171–8176, 2015.
- [155] V. I. E. Bruyère, L. A. García Rodenas, P. J. Morando, and M. A. Blesa, “Reduction of vanadium(v) by oxalic acid in aqueous acid solutions,” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 24, pp. 3593–3597, 2001.
- [156] Y. Z. Dong, Y. M. Zhao, and H. Duan, “Crystal structure and lithium electrochemical extraction properties of olivine type LiFePO₄,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 129, no. 3, pp. 756–760, 2011.
- [157] X. Huang, X. He, C. Jiang, and G. Tian, “Morphology evolution and impurity analysis of LiFePO₄ nanoparticles via a solvothermal synthesis process,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 99, pp. 56074–56083, 2014.
- [158] N. Bai, K. Xiang, W. Zhou, H. Lu, X. Zhao, and H. Chen, “LiFePO₄/carbon nanowires with 3D nano-network structure as potential high performance cathode for lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 23–28, 2016.
- [159] Y. Lin, Y. Yang, Y. Lin, B. Zeng, G. Zhao, and Z. Huang, “Improvement of electrochemical and thermal stability of LiFePO₄@C batteries by depositing amorphous silicon film,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 14, pp. 4937–4941, 2011.
- [160] K. Bazzi, M. Nazri, V. M. Naik, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. P. Vaishnava, G. A. Nazri, and R. Naik, “Enhancement of electrochemical behavior of nanostructured LiFePO₄/Carbon cathode material with excess Li,” *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 17–23, 2016.
- [161] S. Yang, M. Hu, L. Xi, R. Ma, Y. Dong, and C. Y. Chung, “Solvothermal Synthesis

- of Monodisperse LiFePO₄ Micro Hollow Spheres as High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 8961–8967, 2013.
- [162] J. Fan, Y. Yu, Y. Wang, Q.-H. Wu, M. Zheng, and Q. Dong, “Nonaqueous synthesis of nano-sized LiMnPO₄@C as a cathode material for high performance lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 194, pp. 52–58, 2016.
- [163] D. Prakash, Y. Masuda, and C. Sanjeeviraja, “Structural and electrical studies of LiMnVO₄ cathode material for rechargeable lithium batteries,” *Ionics*, vol. 18, pp. 31–37, 2012.
- [164] H. Liu, C. Miao, Y. Meng, Y. B. He, Q. Xu, X. Zhang, and Z. Tang, “Optimized synthesis of nano-sized LiFePO₄/C particles with excellent rate capability for lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 130, pp. 322–328, 2014.
- [165] H. Liu, C. Miao, Y. Meng, Q. Xu, X. Zhang, and Z. Tang, “Effect of graphene nanosheets content on the morphology and electrochemical performance of LiFePO₄ particles in lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 135, pp. 311–318, 2014.
- [166] L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, F. Veronesi, and M. Mastragostino, “Synthesis and characterization of carbon-coated LiMnPO₄ and LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ (x=0.2, 0.3) materials for lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 218, pp. 250–253, 2012.
- [167] M. C. Biesingera, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 2717–2730, 2011.
- [168] M. Oku and K. Hirokawa, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy Of Manganese-

- Oxygen Systems,” *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom*, vol. 7, p. 465, 1975.
- [169] L. Chen, C. Wang, H. Wang, E. Qiao, S. Wang, X. Jiang, and G. Yang, “Enhanced high-rate electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_1.8\text{Mn}_0.2(\text{PO}_4)_3$ by atomic doping of Mn(III),” *Electrochimica Acta*, vol. 125, pp. 338–346, 2014.
- [170] Z. Dai, L. Wang, X. He, F. Ye, C. Huang, J. Li, J. Gao, J. Wang, G. Tian, and M. Ouyang, “Morphology regulation of nano $\text{LiMn}_0.9\text{Fe}_0.1\text{PO}_4$ by solvothermal synthesis for lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 144–148, 2013.
- [171] X. Wang, Z. Su, and S. Li, “Synthesis and Electrochemical Properties of $0.7\text{LiMn}_0.71\text{Fe}_0.29\text{PO}_4 \cdot 0.3\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite as High- Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries XinYu,” *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, vol. 12, pp. 386–395, 2017.
- [172] K. Harrison, C. Bridges, M. Paranthaman, C. Segre, J. Katsoudas, V. Maroni, J. Idrobo, J. Goodenough, and A. Manthiram, “Temperature dependence of aliovalent-vanadium doping in LiFePO_4 cathodes,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 768–781, 2013.
- [173] J. Yoshida, M. Stark, J. Holzbock, N. Hüsing, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, and M. Naito, “Analysis of the size effect of LiMnPO_4 particles on the battery properties by using STEM-EELS,” *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 122–126, 2013.
- [174] A. J. Smith, J. C. Burns, S. Trussler, and J. R. Dahn, “Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 2, pp. A196–A202, 2010.
- [175] S. Zhong, Y. Wang, J. Liu, and J. Wang, “Synthesis of LiMnPO_4/C composite

- material for lithium ion batteries by sol-gel method,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, no. 10, pp. 2535–2540, 2012.
- [176] B. Kolytyn, M., Aurbach, D., Nazar, L., Ellis, “On the stability of LiFePO₄ olivine cathodes under various conditions (electrolyte solutions, temperatures),” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, pp. A40–A44, 2007.
- [177] S. K. Martha, B. Markovsky, J. Grinblat, Y. Gofer, O. Haik, E. Zinigrad, D. Aurbach, T. Drezen, D. Wang, G. Deghenghi, and I. Exnar, “LiMnPO₄ as an Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 7, p. A541, 2009.
- [178] D. Zinigrad, E., Larush-Asraf, L., Gnanaraj, J. S., Sprecher, M., Aurbach, “On the thermal stability of LiPF₆,” *Thermochimica acta*, vol. 438(1–2), pp. 184–191, 2005.
- [179] J. O. Edström, K., Gustafsson, T. Thomas, “The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery,” *Electrochimica Acta*, vol. 50 (2–3), pp. 397–403, 2004.
- [180] Y. Zhang, W. Wang, P. Li, Y. Fu, and X. Ma, “A simple solvothermal route to synthesize graphene-modified LiFePO₄ cathode for high power lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 210, pp. 47–53, 2012.
- [181] M. Lowe, S. Tokuoka, T. Trigg, and G. Gereffi, “Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles,” *Center on Globalization: Governance and Competitiveness*, pp. 1–76, 2010.
- [182] F. Golzar, J. L. Bernal-Agustín, M. Astaneh, R. Roshandel, and R. Dufo-López, “A computationally efficient Li-ion electrochemical battery model for long-term analysis of stand-alone renewable energy systems,” *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 93–101, 2018.
- [183] J. Meng, H. Guo, C. Niu, Y. Zhao, L. Xu, Q. Li, and L. Mai, “Advances in Structure

- and Property Optimizations of Battery Electrode Materials,” *Joule*, vol. 1, no. 3, pp. 522–547, 2017.
- [184] E. Bulut, M. Can, M. Özacar, and H. Akbulut, “Synthesis and characterization of advanced high capacity cathode active nanomaterials with three integrated spinel-layered phases for Li-ion batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 670, pp. 25–34, 2016.
- [185] F. Cheng, Y. Xin, Y. Huang, J. Chen, H. Zhou, and X. Zhang, “Enhanced electrochemical performances of 5 V spinel $\text{LiMn}_{1.58}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_4$ cathode materials by coating with LiAlO_2 ,” *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 181–188, 2013.
- [186] Y. Chen, K. Xie, C. Zheng, Z. Ma, and Z. Chen, “Enhanced Li storage performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Coated $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, pp. 16888–16894, 2014.
- [187] Q. Wu, K. Xue, X. Zhang, X. Xie, H. Wang, J. Zhang, and Q. Li, “Enhanced cyclic stability at elevated temperature of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating as cathode material for high voltage lithium ion batteries,” *Ceramics International*, vol. 45, pp. 5072–5079, 2019.
- [188] D. Liu, J. Trottier, P. Charest, J. Fréchette, a. Guerfi, a. Mauger, C. M. Julien, and K. Zaghib, “Effect of nano LiFePO_4 coating on $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 5V cathode for lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 204, pp. 127–132, 2012.
- [189] D. F. STEIN, R. H. EDGAR, M. F. ISKANDER, D. L. JOHNSON, S. M. JOHNSON, C. G. LOB, J. M. SHAW, W. H. SUTTON, and P. K. TIEN, *Microwave processing of material: An emerging industrial technology national materials advisory borad commission on engineering and technical systems*. Washington,

1994.

- [190] Rezania, Jafar, and H. Rahimi, "Microwave Absorption and Its Effects on the Mechanical and Physical Properties of Carbon Fiber and Carbon Black/Polypropylene Composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 16, pp. 2263–2276, 2017.
- [191] Z. Mao, Y. Sun, and K. Scott, "Evaluation of apparent lithium-ion diffusion coefficients in FePO₄/LiFePO₄ cathode material particles from linear non-equilibrium thermodynamics and principle of electroneutrality," *Journal of Electroanalytical Chemistry journal*, vol. 766, pp. 107–119, 2016.
- [192] G. Chen, X. Song, and T. J. Richardson, "Electron Microscopy Study of the LiFePO₄ to FePO₄ Phase Transition," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, no. 6, pp. A295–A298, 2006.